共鳴超音波スペクトロスコピー
—音色で探る固体材料の力学と物性—

垂　水　竜　一*

1. はじめに

漢書の趙充国伝に「百聞不如一見」(百聞は一見に如かず)という記述がある．これは将軍としての力を問われた趙充国の返答の件で[1]，通常は「何度も聞くより一度実際に自分の目で見る方がまさる」という意味で引用される故事である．さて，いま仮に“一見”を“観察”として捉えるならば，これは「対象の直接観察を重視する」といった意味になるだろう．このような物事の考え方や捉え方は，材料科学の研究分野では広く受け入れられ，また浸透していると言える．材料の組織や構造の観察結果を収録した美しい写真集の巻頭に，しばしばこの句の英訳に相当する「Seeing is Believing」と記載されていることはその格好の証左である．ノイマンの原理に従えば，材料の示す巨視的な物性はその構造の持つ点群対称性により支配される．そのため，微視的な構造や組織の観察・解析が，材料科学の発展に不可欠な研究手段であることに議論の余地は無い．それでは，“一見”の比較対象として取り上げられた“百聞”は，この場合には一体何を指すのだろうか？　少し穿った見方をするならば，「対象が発する音を聞き取ること」と捉えられないこともない．それならば音色，すなわち固体材料中で生じる振動を利用した研究から，我々はどこまでその特性を聞き分けることができるのだろうか？　故事に倣い，構造や組織の直接観察には遠く及ばないのだろうか？

本稿で主題として取り上げるのは，共鳴超音波スペクトロスコピー(Resonance Ultrasound Spectroscopy: RUS)と呼ばれる音響計測手法である．RUS 法は，自由振動状態における固体の共鳴周波数(固有振動数)を超音波の周波数帯域で計測し，その逆解析から弾性定数 C_{ijkl} や圧電定数 e_{ijk} といった基礎物性値を決定する．固体材料が奏でる音色の精密なスペクトロスコピーは，ときに最新鋭の電子顕微鏡でも捉えられない固体の微視的な振る舞いを描き出す．本稿では，RUS 法の原理と計測方法について説明するとともに，圧電性酸化物に対する計測結果とその解析例について簡単に紹介したい．

2. 共鳴超音波スペクトロスコピー

(1) 変分原理による共鳴現象の解析

3 次元ユークリッド空間 $\mathcal{R}^3$ 内の有限領域 Ω を考える．時刻 t における座標 $x_i\in\Omega$ の変位 $u_i(t, x_i)$ を $u_i:\Omega\to\mathcal{R}^3$，速度を $\dot{u}_i(t, x_i)=\partial u_i/\partial t$，変形勾配を $u_{i,j}=\partial u_i/\partial x_j$ とすれば，Ω の作用積分 $I(u_i)$ は変位 u_i の汎関数として次のように書くことができる．

$$I(u_i)=\int_{t_0}^{t_1}\int_{\Omega}\mathcal{L}(t, x_i, \dot{u}_i, u_{i,j})\,dxdt \tag{1}$$

$\mathcal{L}(t, x_i, \dot{u}_i, u_{i,j})$ はラグランジアン密度と呼ばれ，Ω が線形弾性体のときには次式で与えられる．

$$\mathcal{L}=\frac{1}{2}(\rho\delta_{ij}\dot{u}_i\dot{u}_j-C_{ijkl}u_{i,j}u_{k,l}) \tag{2}$$

ここで δ_{ij} はクロネッカーデルタ，C_{ijkl} は弾性定数を表す．この系は Hamilton の原理に従っており，共鳴状態は停留条件 $\delta I(u_i)=0$ として与えられる．これを少し別の角度から見ると，系の Euler-Lagrange 方程式

$$\frac{d}{dt}\frac{\partial\mathcal{L}}{\partial\dot{u}_i}+\frac{d}{dx_j}\frac{\partial\mathcal{L}}{\partial u_{i,j}}=0 \tag{3}$$

は，波動方程式

$$\rho\frac{\partial^2u_i}{\partial t^2}-C_{ijkl}\frac{\partial^2u_k}{\partial x_j\partial x_l}=0 \tag{4}$$

* 大阪大学准教授；大学院工学研究科機械工学専攻(〒565-0871 吹田市山田丘 2-1)
Resonance Ultrasound Spectroscopy—Mechanics and Physics of Condensed Matters Studied by Acoustic Spectroscopy—; Ryuichi Tarumi (Osaka University, Suita)
Keywords: *acoustic resonance, elastic constants, piezoelectric coefficients, variational principle, group theory, lattice dynamics*
2009 年 3 月 30 日受理

を導くことから，停留値解は常に波動方程式を満足することが確認される．

さて，式(4)は双曲型の線形偏微分方程式であることから，解の存在と一意性の保証には境界条件と初期条件の双方が必要となるが，次の変数分離解(定在解)を用いた基準モードの解析ならば初期条件は不要である．

$$u_i(t,x_i)=e^{i\omega t}\times u_i^*(x_i) \tag{5}$$

ここで ω は角振動数を表す．式(1)，(2)の運動量項を部分積分後，時間に対する固定境界条件 $u_i(t_0,x)=u_i(t_1,x)=0$ $(\forall x\in\Omega)$ を課し，変数分離解を代入すれば，時間に対して独立な次の汎関数，

$$I'(u_i^*)=-\frac{1}{2}\int_\Omega(C_{ijkl}u_{i,j}^*u_{k,l}^*-\lambda\delta_{ij}u_i^*u_j^*)dx \tag{6}$$

の停留条件 $\delta I'(u_i^*)=0$ は，$\delta I(u_i)=0$ に対して必要十分となる．式(6)は拘束条件 $\int_\Omega\delta_{ij}u_i^*u_j^*dx=const.$ を付帯した変分問題であり，$\lambda=\rho\omega^2$ は Lagrange の未定係数を表す．通常，この問題の解析解は存在しないため，Rayleigh-Ritz 法を用いて解析を進める．この手法では，Ω 内の未知変位 $u_i^*(x_i)$ を完備な基底関数 $\phi_{(p)i}(x_i)$ の線形結合として次のように展開する．

$$u_i^*(x_i)=\sum_{p=1}^{N}a_{(p,i)}\phi_{(p)i}(x_i) \tag{7}$$

ここで $\phi_{(p)i}$ は正規化された直交基底であり，$a_{(p,i)}$ はその未定係数である．Ω が直方体のとき $\phi_{(p)i}$ には次の Legendre 多項式 $\bar{P}_n(x)$ が用いられる[2][3]．

$$\bar{P}_n(x)=\sqrt{\frac{2}{2n+1}}\times\frac{1}{2^n n!}\frac{d^n}{dx^n}\{(x^2-1)^n\} \tag{8}$$

Ritz による $I(u_i^*)$ の停留条件は次式で与えられる．

$$\frac{\partial I'(u_i^*)}{\partial a_{(p,i)}}=0 \qquad (i=1,2,3) \tag{9}$$

式(9)は $3N$ 個の未定係数 $a_{(p,i)}$ に対する $3N$ 個の連立微積分方程式を与える．そのためこの問題は原理的に解くことができ，結果は次の固有値問題へと帰着する．

$$\sum_{q=0}^{N}[\Gamma_{pq}-\lambda\delta_{pq}]a_{(q,k)}=0 \tag{10}$$

ここで $\delta_{pq}=\mathbf{I}_{n\times n}$ は単位行列を表す．上式の固有値から Ω の共鳴周波数が，また固有ベクトルから共鳴状態における変位 $u_i^*(x_i)$ が得られる．そのため仮定した弾性定数 C_{ijkl} から計算される共鳴周波数と，次節で述べる超音波計測から得られる共鳴周波数を比較し，両者の差が十分小さくなるまで Newton 法による収束計算を行い，真の弾性定数を決定する．一般に，基底関数の次数は14次程度であり，収束値における共鳴周波数の r.m.s. エラーは0.1%程度となる．原理的には，一つの単結晶に対する一度の計測で，すべての独立な弾性・圧電定数を決定することができる．実際の解析では Γ_{pq} を既約表現の直和にブロック対角化して計算を進める[3][4]．これにより計算時間は短縮化され，振動モードの分類も容易となる．

(2) 共鳴スペクトルとモード同定

図1に共鳴周波数の計測装置を模式的に示す．試験片は下方から針状圧電素子(ピンデューサー)により3点支持され，一方のピンデューサーが連続正弦波で試験片を励振し，他のピンデューサーが試験片の振動を検振する．検出信号は差動アンプで増幅後，バンドパスフィルターを通してノイズを除去し，A/D 変換と離散フーリエ変換を用いて，入力周波数に対応した振動振幅を抽出する．入力周波数を掃引し，各周波数に対する振動振幅をプロットすると，**図2**に示す共鳴スペクトルが得られる．各共鳴ピークにローレンツ関数を最小二乗近似し，その対称軸を共鳴周波数として決定する．共鳴周波数の計測誤差は 10^{-5} オーダーである．なお，この計測装置は He ガスを冷媒としたクライオスタット内に組み込んでおり，4～300 K での計測が可能である．

計測で得られた共鳴周波数を用いて弾性定数を逆解析するためには，個々の振動モードを個別に同定せねばならない．これには，Laser-Doppler 干渉計(LDI)計測を用いる(図1の上部)．共鳴状態にある試験片表面を LDI で走査し，レーザー光のドップラーシフトをもとに変位を計算すれば，共鳴

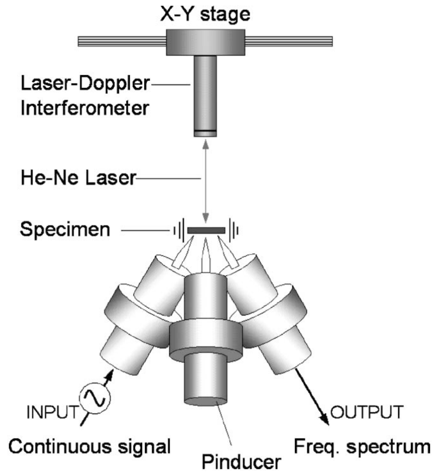

図1　RUS/LDI 計測の模式図．試料には自重以外の外力が働かないため，自由振動状態と見なすことができる．

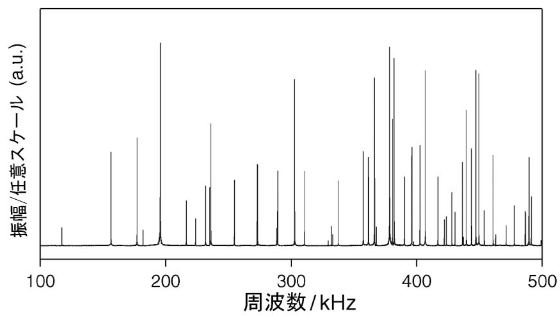

図2　RUS 法により得られた共鳴スペクトル．個々のピークが試料の共鳴周波数を表す．

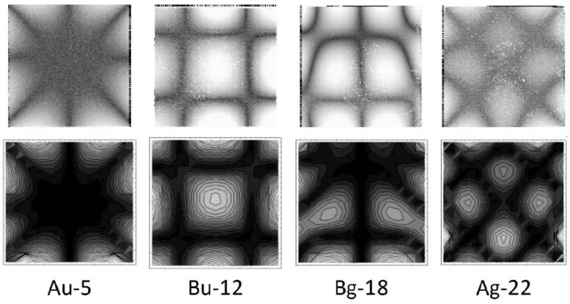

図 3　共鳴状態における試料表面の変位分布(A_u–5, B_g–12, B_g–18, A_g–22)．図上段は RUS/LDI 法による計測結果を，下段は Rayleigh–Ritz 法による計算結果を示す．

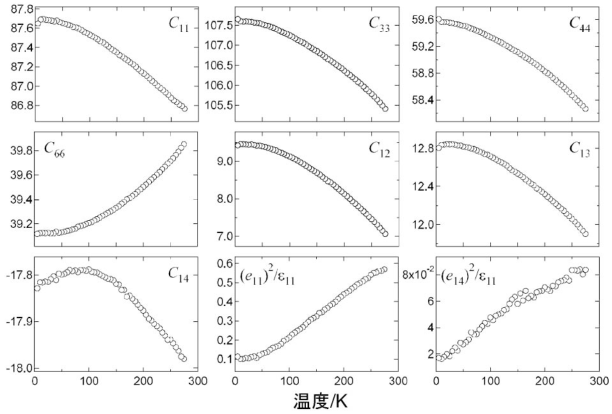

図 4　α–SiO_2 の低温域における弾性・圧電定数計測結果．単位は全て(GPa)．

状態における試験片表面の変位分布を可視化することができる．実際の計測結果を**図 3** の上段に，式(10)の固有ベクトルを用いて計算される変位分布を図 3 の下段に示す．ここで黒い領域は振動の節を，白い領域は振動の腹を表しており，実測と計算が良く対応していることがわかる．この手法は Ogi 等により考案され，完全な振動モードの同定が可能となった[(5)]．

3.　圧電性酸化物に対する実験結果

RUS 法を用いた計測結果の一例として，ここではまず圧電性酸化物 α–SiO_2 に対する計測結果を紹介したい[(6)]．α–SiO_2 は実用上重要な圧電体でありながら，低温域における弾性定数や圧電定数はこれまで満足に計測されていなかった．α–SiO_2 は空間群 $P3_221$(又は $P3_121$)に所属する三方晶系酸化物で，Si を中心に O を頂点とする正四面体が互いに頂点を共有し，結晶を構成している．点群は D_3 であり，3 つの既約表現 A_1，A_2，E を持つ．Voigt 表記を用いた独立な弾性定数は C_{11}, C_{12}, C_{13}, C_{33}, C_{44}, C_{14}，圧電定数は e_{11}, e_{14} であり，これらの基礎物性値を RUS 法を用いて決定する．圧電体を解析する際には，式(2)に圧電項と連成項を追加する[(7)]．

図 4 に RUS 法により求めた α–SiO_2 の弾性・圧電定数とその温度依存性を示す．弾性定数のほぼ全ての成分は温度低下に伴い単調な増加を示すが，剛性率 C_{66} のみこれらとは対称的な振る舞いを示している．一方，圧電定数 e_{11}^2/ϵ_{11} は温度低下に伴う大幅な低下を示し，その挙動は C_{66} と類似していることがわかる．剛性率 C_{66} と圧電定数 e_{11}^2/ϵ_{11} 間の相互相関を Pearson の積率相関係数を用いて評価すると，本来独立であるこれら 2 つの材料定数は，係数 0.98 の強い相関関係を持つことが明らかとなった．

紙面の都合で詳細は割愛するが，α–SiO_2 と同じ点群 D_3 に属する圧電体 $La_3Ga_5SiO_{14}$ の計測結果についても簡単に紹介しておきたい．低温域における RUS 計測の結果，$La_3Ga_5SiO_{14}$ の弾性・圧電定数の温度依存性は次の 3 つのタイプに分類される．(i)温度低下に伴う単調増加：C_{44}，C_{14}．(ii)一度増加後に減少：C_{11}，C_{12}，C_{13}，C_{33}．(iii)室温からの単調減少：C_{66}，e_{11}．このうち，タイプ(iii)は α–SiO_2 と共通した性質であるが，タイプ(ii)の温度依存性は $La_3Ga_5SiO_{14}$ 特有の現象である．これらの特徴的な振舞いは，連続体近似に基づいた非線形弾性理論や準調和近似理論では十分に捉え難い．そこで，次章では格子力学による解析を進める．

4.　格　子　力　学

(1)　基準振動

α–SiO_2 はユニットセル内に 9 個の原子を含むため，振動の自由度 $\chi=3\times9=27$ を持つ．原子の位置ベクトルを 27 次元空間の基底に取ると，対称操作 $\mathcal{G}_i$ の表現行列 $D^{\mathcal{G}_i}$(27×27)が得られる．ここで基底を既約表現の基底へ一次変換すれば，表現行列 $D^{\mathcal{G}_i}$ は同値変換を受け，$D^{\mathcal{G}_i}$ は既約表現の直和へブロック対角化される[(8)]．標語的に言えば，これは既約表現の基底が不変部分空間を張ることによる．この操作は既約分解と呼ばれ，α–SiO_2 の場合には次の結果を得る．

$$\chi=(A_2+E)_A+4(A_1+A_2+2E)_O \qquad (11)$$

ここで添え字の“A”は音響モード，“O”は光学モードを表し，＋記号は表現行列の直和を表す．A_1 と A_2 は 1 次元表現，E は 2 次元表現であるため，上式は $\chi=(1+2)+4\times(1+1+2\times2)=27$ となり，自由度は尽きている．

(2)　格子力学の摂動展開法

α–SiO_2 は正の熱膨張係数を持つため低温で熱収縮するが，この際生じるユニットセル内部の歪み(内部歪み)は，式(11)で示した光学振動モードと等価である．そのため，A_1，A_2，および E タイプの光学振動モードが弾性・圧電定数に与える影響を定式化すれば，前章で得られた α–SiO_2 に対する実験結果を内部歪みの観点から解析することができる．光学振動モードと弾性定数および圧電定数の関係は，格子力学の立場から解析されている[(9)]．この計算は煩雑なため詳細は省略するが，方針としては原子の運動方程式を組み立て，平面波と仮定した変位を波数 0 のまわりで摂動展開すれば，光学振動モードが弾性定数 C_{ijkl} と圧電定数 e_{ijk} へ与える影響

表1　内部歪みモード(A_1, A_2, E)と弾性・圧電定数の関係.

C_{ij}, e_{ij}	C_{ijkl}, e_{ijk}	A_1	A_2	E
C_{11}	C_{1111}	$F_{11}F_{11}$	—	$F_{11}F_{11}$
C_{12}	C_{1122}	$F_{11}F_{11}$	—	$-F_{11}F_{11}$
C_{13}	C_{1133}	$F_{11}F_{33}$	—	—
C_{33}	C_{3333}	$F_{33}F_{33}$	—	—
C_{44}	C_{2323}	—	—	$F_{23}F_{23}$
C_{14}	C_{1123}	—	—	$\pm F_{11}F_{23}$
C_{66}	C_{1212}	—	—	$F_{11}F_{11}$
e_{11}	e_{111}	—	—	$\pm P_1F_{11}$
e_{14}	e_{123}	—	—	$\pm P_1F_{23}$

を次のように表現できる(9)(10).

$$C_{ijkl}=-\sum_{\alpha}F_{ij}(\alpha)F_{kl}(\alpha)/\omega^2(\alpha) \tag{12}$$

$$e_{ijk}=-\sum_{\alpha}P_{i}(\alpha)F_{jk}(\alpha)/\omega^2(\alpha) \tag{13}$$

上式のαは光学振動モードの既約表現を表すが,既約分解からα-SiO_2と$La_3Ga_5SiO_{14}$の場合には3つの既約表現すべてが入り得ることを確認できる.$F_{\alpha\gamma}(\alpha)$および$P_\mu(\alpha)$は振動に関する係数で,それぞれ2階と1階のテンソル量である.射影演算を用いて各既約表現に対する$F_{\alpha\gamma}(\alpha)$と$P_\mu(\alpha)$の基底を計算すれば,ゼロでない$F_{\alpha\gamma}(\alpha)$および$P_\mu(\alpha)$は次のようになる.$A_1: F_{11}(A_1)=F_{22}(A_1)$, $F_{33}(A_1)$.$A_2: P_3(A_2)$.$E: F_{11}(E)=-F_{22}(E)$, $F_{12}(E)$, $F_{23}(E)$, $F_{31}(E)$, $P_1(E)=P_2(E)$.一方,弾性定数の対称性$C_{2323}=C_{3131}$および$2C_{1212}=C_{1111}-C_{1122}$から,$|F_{23}(E)|=|F_{31}(E)|$および$|F_{11}(E)|=|F_{12}(E)|$となる.以上の結果をもとに,弾性・圧電定数と内部歪みモードの関係をまとめると**表1**が得られる.

(3)　考察

α-SiO_2と$La_3Ga_5SiO_{14}$の剛性率C_{66}と圧電定数e_{11}^2/ϵ_{11}は温度低下に伴い減少したが,表1からこれらの成分に影響を与えるのはE対称性の内部歪みモードのみであり,その寄与$F_{11}(E)F_{11}(E)$と$P_1(E)F_{11}(E)$には$F_{11}(E)$が共通する.したがって,熱収縮により生じたE対称性内部歪みモードの$F_{11}(E)$成分がC_{66}とe_{11}^2/ϵ_{11}を減少させ,かつ両者に強い相関を生んだ原因と考えられる.一方,$La_3Ga_5SiO_{14}$の4つの弾性定数$C_{11}, C_{12}, C_{13}, C_{33}$は,温度低下に伴う単調増加後,200 K以下で減少するという特徴的な変化を示した.表1より,これらの弾性定数に影響を与えるのはA_1対称性内部歪みモードであり,逆にA_1モードが影響を与え得る弾性定数は全て,200 K以下で減少したことになる.したがって,$La_3Ga_5SiO_{14}$ではE対称性とA_1対称性の内部歪みモードが独立に発生し,それぞれがタイプ(iii)とタイプ(ii)の温度変化を発現させたと解釈できる.

5.　お　わ　り　に

本稿では,RUS法の原理と計測法について説明するとともに,2つの圧電体に対する計測結果といくつかの理論解析について紹介した.弾性定数や圧電定数という基礎物性値を比較的広い温度範囲で決定できることは,材料科学研究分野では大変魅力的で,ある意味では必要な計測とも思われる.またその解析には,群論や格子力学を併用した物性物理学の枠組みを自然な形で適用することもできる.これまでに報告例のない基礎物性値を決定し,そこに見られる特徴的な振る舞いを,結晶格子内部の歪みとその対称性にまで遡って聞き分けることができるならば,冒頭の「百聞不如一見」は音響計測にとって少々酷で,もう少し分の良い代弁を使いたいところだが,如何だろうか?　RUS計測に携わって感じることは,その理論的背景となる数理科学の有効性である.数理科学との接点は,今後も材料科学の課題を解決するための大きな糸口になると思われる.

RUS法の基本的な原理や計測法は,筆者が大阪大学・基礎工学研究科在職時に,同研究科の平尾教授と荻准教授に御教授頂いたものである.また,京都大学の市坪准教授には,RUS法を用いた材料科学研究について様々なことを議論して頂き,多くの刺激を頂いた.心からの感謝を申し上げます.

文　　献

(1) 武一如譚注:歴代政治人物傳記譚注趙充国,北京,中華書局出版,(1980).
(2) H. H. Demarest, Jr.: J. Acoust. Soc. Am., **49**(1971), 768–775.
(3) I. Ohno: J. Phys. Earth, **24**(1976), 355–379.
(4) E. Mochizuki: J. Phys. Earth, **35**(1987), 159–170.
(5) H. Ogi, K. Sato, T. Asada and M. Hirao: J. Acoust. Soc. Am., **112**(2002), 2553–2557.
(6) R. Tarumi, K. Nakamura, H. Ogi and M. Hirao: J. Appl. Phys., **102**(2007), 113508 1–6.
(7) I. Ohno: Phys. Chem. Mine., **17**(1990), 371–378.
(8) T. Inui, Y. Tanabe and Y. Onodera: Group Theory and Its Application in Physics, Berlin, Springer-Verlag, (1996).
(9) M. Born and K. Huang: Dynamical Theory of Crystal Lattice, Oxford, Claredon, (2002).
(10) P. B. Miller and J. D. Axe: Phys. Rev., **163**(1967), 924–926.

垂水竜一

★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★
2003年3月　東京工業大学大学院総合理工学研究科博士後期課程修了
2003年4月　大阪大学大学院基礎工学研究科助手
2008年4月　大阪大学大学院工学研究科准教授
2009年4月　オックスフォード大学数理研究所客員研究員
専門分野:固体力学(弾性理論,超音波計測,分子動力学計算など)
★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★