

研究解説

光ビート分光を用いた超高分解能ブリュアン散乱

Hyper-resolution Optical Beating Brillouin Spectroscopy

酒井啓司*・松岡辰郎**・服部浩一郎*・高木堅志郎*

Keiji SAKAI, Tatsuro MATSUOKA, Koichiro HATTORI and Kenshiro TAKAGI

ブリュアン散乱法は MHz~GHz 域のフォノン物性を調べる重要な手段である。我々は、ブリュアン散乱光の分光に、従来のファブリペロ干渉計に替えて光ビート分光技術を導入することにより、これまでの周波数分解能を 1000 倍以上向上させることに成功した。本解説では、新しいブリュアン散乱法と、そのソフトマテリアルの分子物性研究への応用例について紹介する。

1. はじめに

媒質中の屈折率が空間的に不均一な場合、伝搬する光は反射・屈折・偏光面の回転といった作用を受ける。この結果、入射した光と伝搬方向や周波数の異なる光が生まれるが、これらの現象をおおざっぱにまとめて光の散乱と呼ぶ。波の散乱測定はその波長程度の構造を探るのに適している。光散乱においてはたいいていの場合、散乱によって光の波長は変化しない（あるいはほとんど変化しない）ので、入射光と散乱光の波数と伝搬方向を示す波数ベクトルを空間に描くことによって、散乱の原因となった構造の周期性を表すベクトル（散乱ベクトル）を容易に求めることができる。

この光の散乱は媒質内の温度や密度のゆらぎなど時間的に変化しない屈折率不均一によっても起こる。この場合、その不均一は熱伝導や緩和などの機構を通して減衰してゆく。散乱光は散乱体積内全体の局所的な屈折率ゆらぎの積分値を反映しているのだから、その強度が時間的にゆらいで光の周波数スペクトルが変調を受ける（準弾性散乱）。あるいは励起された密度ゆらぎが弾性波となって伝搬する場合など、その波の特徴的周波数で光のスペクトルに変調がかかる（非弾性散乱）。このように散乱されてくる光のパワースペクトルが、入射光のそれに比べてどれくらい変化したかを調べることによって、光を散乱させた様々な要因の運動状態を知ることができる。このような測定手法を動的散乱とよんでいる。空間波動という光の性質からゆらぎの構造を、時間的波動という側面からそのダイナミクスを知るのである。この技術は、スペクトルの質が極めて高いレーザーという光源の出現によって飛躍的に進歩した。

特にレーザーの時間的コヒーレンシーの高さが重要な役割を果たしている。

しかしこれまでの動的散乱にはまだまだ解決されるべき問題が多く残されている。それは、光のスペクトルを測定する際の分光器の性能が十分でないことに起因している。入射させる光の質はレーザーによって保証されているにもかかわらず、見る側の能力が不十分なためにあたら有効な情報を捨ててしまっているのが現状である。とりわけ深刻なのは MHz~GHz の領域で、これはちょうど可視光によって検出可能なフォノンの周波数領域と一致している。熱フォノンによる光散乱はブリュアン散乱と呼ばれ、長きにわたって物質の分子レベルのダイナミクスを研究する重要な手段であった。しかしその精度は、光源であるレーザーの高品質が泣くほどに低い。この「いかにももったいない」これまでのやりかたをはるかに凌ぐものとして今回開発されたのが、本解説で紹介する光ビート分光ブリュアン散乱法である。

2. 従来のブリュアン散乱

光の分光計のもっとも簡単な例はプリズムと目の組み合わせであろう。ご存じのように、太陽光をスリットを通してプリズムに入射させると分散によりそのスペクトルが現れる。俗に虹は七色であり、これが一般人の波長の絶対測定の分解能であるとする、可視域 (450~700 nm) を 7 つに分解しているからその分解能は 30~40 nm ということになる。さてもう少し精度の必要な分光測定では回折格子が使われる。回折格子を用いるときのスペクトルの横軸は伝統的に cm^{-1} (カイザー) で、 1 cm^{-1} は 30 GHz に対応する。使用する単位から分解能を議論するのも乱暴な話であるが、実際回折格子を用いた分光の分解能は数 cm^{-1} 、

*東京大学生産技術研究所 第1部

**名古屋大学工学部

周波数にして 100 GHz のオーダーである。

前にも述べたとおり、光と相互作用（ブラック反射）しうるフォノンの周波数は MHz~GHz である。（短波長側の限界は光の波長の $1/2$ 、長波長側は制限はないが、実際にはレーザーのビーム幅などで制約される。）この領域では回折格子はもはや役に立たず、これまでほとんどすべてのブリュアン散乱測定はファブリペロー干渉計を使って行われてきた。これは光の共振器である。反射率の大きい 2 枚のミラーを平行に向き合わせて置く。波長の半整数倍が共振器長と一致する光はこの共振器を透過する。圧電素子によって共振器長を変化させたり、あるいは共振器内部の空気の気圧を下げて屈折率を変えることにより、透過する光の周波数を掃引する。本解説では、「光ビート分光を用いた新しい」測定法の宣伝をするので、この立場にたつてファブリペロー干渉計の欠点をここに列挙させていただく。

1. まず第一に分解能が不十分である。透過スペクトル幅は共振器長やミラーの反射率で決まるが、GHz 域の測定においてその分解能は高々数 10 MHz にすぎない。フォノンの位相測定の精度は 1% 程度であり、これは高周波音波緩和の研究には決して十分な精度とはいえない。
2. 透過する波長が一つでなく、 $c/2L$ (c : 光速, L : 共振器長) で表されるインターオーダー毎に透過ピークが現れる。これがゴーストを生んだり、あるいは多くのフォノンモードが存在する場合など、ピークの分離を困難にする。
3. 圧電掃引などによって共振器長を変化させるが、その線形性が保証されていない。

ファブリペロー干渉計は、結局のところ光の波長の絶対値を測定していることに注意されたい。従って、測定には光源としてのレーザー周波数の絶対値が十分に安定している必要がある。

このような欠点を補うために、共振器を何度も往復伝搬させてコントラストを改善するマルチパス法、長さの異なる二つの共振器をならべてゴーストを消すタンデム法など、様々な改良・工夫がなされてきた。しかしこれらの努力によっても分解能の大幅な向上は実現されていない。ブリュアン散乱測定における分解能の飛躍的向上を目指して、我々は光ビート分光ブリュアン散乱法の開発に着手した。

3. 光ビート分光ブリュアン散乱法¹⁾

光ビート分光の原理についてはすでに広く知られており、技術的にもコヒーレント光通信といった分野ですでに実用化されつつある。さてブリュアン散乱測定における問題は 6×10^{14} Hz という極めて高い光のキャリア周波数にかけられた、高々 $10^7 \sim 10^{10}$ Hz の変調成分をいかに検出するか、ということである。6 ケタ以上の精度が要求されるこの測定を、ファブリペロー干渉計はその絶対値で比較して

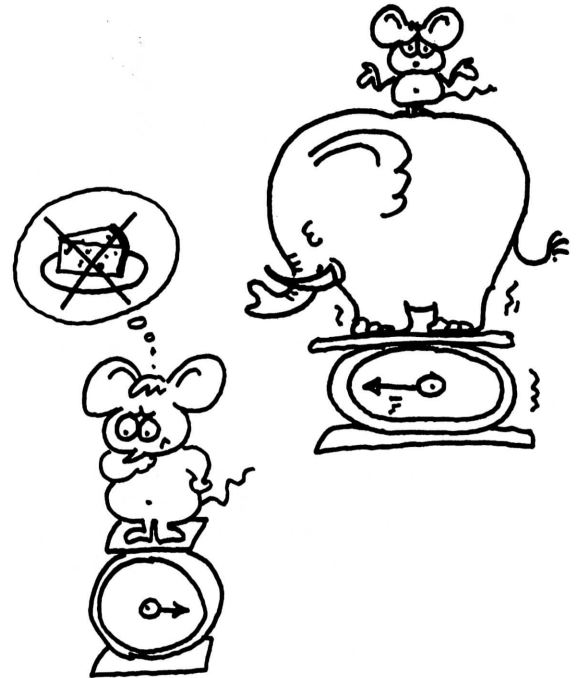


Fig. 1 たった数 10 g しか体重がない小さなネズミでも、ダイエットともなれば何 100 mg やせたとか増えたとかで一喜一憂するそうだ。もちろん精度のよい体重計を使えばそのような測定はできる。ところがそのネズミがまず象の背中に乗り、それごと秤の台に上がって自分の体重変化を知ろうとしたらうまくいだろうか。象の体重は変わらないとし、1 トン以上の秤量がありかつ 0.1 g の精度を持つ高性能の秤があれば、原理的には測定できるはずである。しかしかなるネズミも、そういう愚かなことはしないだろう。可視光の周波数は約 10^{14} Hz、一方フォノンは 10^9 Hz でその比は象とネズミの体重比と同じくらいである。光のキャリアに乗ったフォノンの周波数をファブリペロー分光することは、ちょうど象の背の上のネズミの体重をそのまま測ろうとすることと同じである。

いる。これに対し光ビート法は周波数の近い二つの光をミキシングすることによって、そのキャリア周波数成分をはずしてしまう方法である (Fig. 1)。光の場合、ローカル信号としてはもとのレーザーをビームスプリッターで分割したものをいれればよい。加えるに、ほとんどの受光素子は光のパワーに比例した（すなわち電場の振幅の 2 乗に比例した）出力を与えるので、二つの光を同一の受光面に入射させるだけで受光素子自体がミキサーの役割を果たす。信号光の電場を

$$E_S(t) = E_S \exp(i\omega_S t).$$

ローカル光の電場を

$$E_L(t) = E_L \exp(i\omega_L t).$$

と表すと、光電流Iは、

$$I(\omega) \propto |E_S + E_L|^2 = E_S^2 + E_L^2 + 2E_S E_L \cos\{(\omega_S - \omega_L)t\}$$

となる。このうち周波数が $(\omega_S - \omega_L)$ となる第3項の成分は散乱光振幅に比例する。すなわちブリュアン散乱光の振幅を与える。ここで第3項が E_L に比例するので、原理的にはローカル光は強い程よい。しかし実際には検出器の入射光量は制限される。この事情により、光検出器としては高い絶対感度を有する光電子増倍管より広いダイナミックレンジを持つフォトダイオードの方が優れている。

ローカル光として非常にスペクトルの質の良いレーザーをつかうと、その周波数ゆらぎの幅は kHz 以下で、深刻な装置幅となる原因はなにもない。GHz 程度のビート信号ならスペクトラムアナライザなどの汎用機器を用いて十分電気分光が可能である。現実の問題として、フォノンが減衰しながら伝搬して消えるまでの間、光ビームの中にいる必要がある。装置分解能はこれで決まる。数 mm 程度のビーム幅を持つレーザー光を用いれば数 10 MHz 域での測定も可能である。

Fig. 2 に装置のブロック図を示す。アルゴンイオンレーザーの光はビームスプリッターによって入射光とローカル光に分けられ、それらはふたたび試料中で交差する。この交差角が散乱角を決める。ブリュアン散乱光のうちローカル光と同一経路を進む光がローカル光とともにフォトダイオードの光電面に集光されて光ビート信号をつくる。入射光とローカル光を分ける段階で音響光学変調素子を用いると、二つの光の周波数をずらすことができ、ストークス成分とアンチストークス成分を独立に観察することができる。ストークス光、アンチストークス光はそれぞれフォノンの消滅、生成過程にともなう散乱光である。

また検出感度を向上させるためにロックイン検出を行っている。本測定装置の現在の課題は、測定周波数領域の特

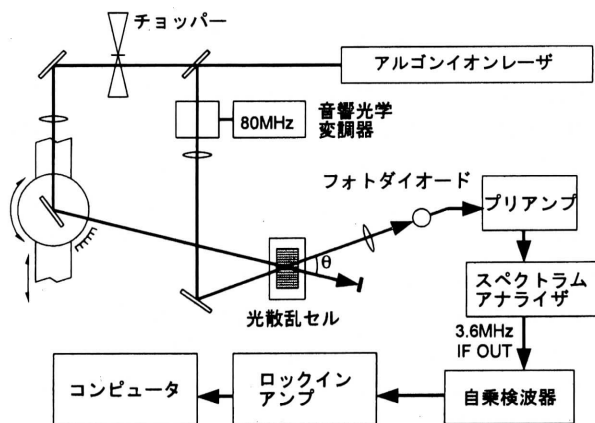


Fig. 2 光ビート分光ブリュアン散乱法のブロック図。

に高周波側への拡大である。現在の高周波限界である 2GHz は、フォトダイオードのスピードで決まっており、今後より高速高感度の受光素子の開発が望まれる。

4. 真のブリュアンスペクトル

Fig. 3 に光ビート分光ブリュアン散乱法によって測定された二硫化炭素のブリュアンスペクトルを示す。比較のためファブリーペロ干渉計を使って得られたスペクトルをその右上に示す。ブリュアン散乱屋の常識では、この3つのピークが仲良く並んだ形こそがブリュアントリプレットである。両側の二つのピークがフォノンによって散乱された成分で、そのピーク位置がフォノン周波数を、またピーク幅がフォノンの寿命の逆数を与える。真ん中のピークはレイリーモードと呼ばれ媒質中のエントロピーゆらぎによって散乱された成分である。しかし本当のブリュアントリプレットの姿は左下に示されるものであり、これはトリプレットと呼ぶには若干問題がある。

ブリュアン散乱測定で得られるスペクトルは、厳密には密度ゆらぎの動的構造因子と呼ばれるもので、これは熱ゆらぎの挙動を記述する揺動散逸定理によって与えられる。

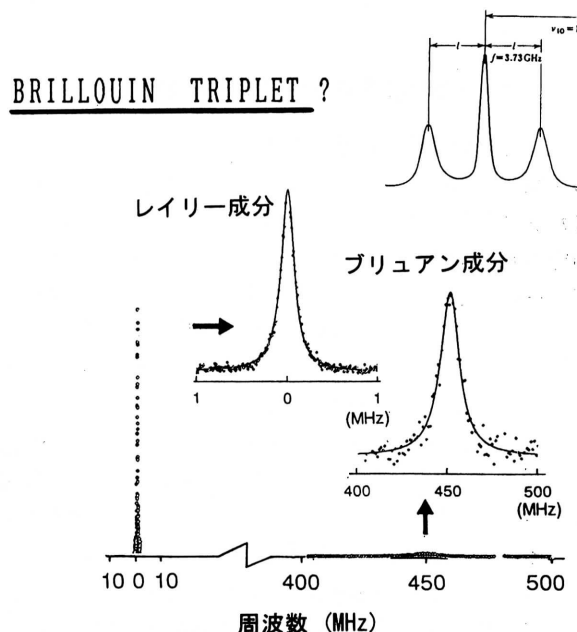


Fig. 3 液体二硫化炭素で得られた光ビート分光ブリュアン散乱スペクトル。右上にファブリーペロ干渉計によって得られたブリュアントリプレットを示す。中央のレイリーモードと両側のブリュアンモードの強度比は LP 比と呼ばれ、等圧・等積の二つの比熱の簡単な関数になっている。分解能が低い従来のブリュアン散乱測定では、LP 比は二つのピークの高さから求められる。光ビート分光法が与える正しいブリュアンスペクトルでは、この比は二つのピークの面積比から正確に決めることができる。

スペクトルが二つのフォノンモードと中心のレイリーモードの重ねあわせであるとする先の説明は、揺動散逸定理と流体力学から厳密に導かれる相当に複雑な形の表式を、物理的直感に沿うようになり手荒に近似して得られるものである。ブリュアンピークの周波数と幅をフォノンの周波数と吸収に直接結び付けるのは、あくまでも近似的解釈である。幸い、これまでのブリュアン散乱測定では、測定の分解能が低いためにこの近似の精度を気にかける必要はなかった。しかし光ビート分光ブリュアン散乱法では、スペクトルの微妙な形の変化を議論の対象にすることができる。実は光散乱スペクトルには、ブリュアンピーク、レイリーピークに代表されるフォノンやエントロピーゆらぎ以外にも、緩和やフォノン-フォノンカップリングに関する情報が含まれており、スペクトルの形を詳しく解析することで、これらを直接調べることができる。(同じ熱的波動である液体表面リプロンの光散乱測定では、表面粘弾性という量を調べるためにすでに散乱光のスペクトルの形を問題にしている²⁾。)

計算機の性能の進歩によって厳密な構造因子の計算も実験室のパソコン程度でも十分扱えるようになっており、今後はブリュアントリプレットという近似的な解釈はなくなるかもしれない。

5. 液晶性分子等方相の偏光解消散乱³⁾

ブリュアン散乱法には非接触測定という利点があり、高温・高圧・極低温などの特殊環境下での測定に適している。またブリュアン散乱で得られる情報には、いわゆる超音波測定では得られないものも多く含まれており、トランスデューサーで励振できる音波モード以外のモードも観察することができる。本節では偏光解消散乱という現象を通して、異方性の大きい形状を有する分子の集団の配向のダイナミクスを研究した例を紹介する。

6CB (p-n-hexyl p'-cyanobiphenyl) という分子は低温域では液晶であるが、29.3°C で等方相に転移して一見透明な普通の液体になる。この等方相においては、平均すると各分子の向きはばらばらに勝手な方向を向いているが、熱ゆらぎによって分子配向が部分的にそろったドメインが出現して光の偏光面を回転させるような光散乱 (偏光解消散乱) をおこす。この散乱光のスペクトルを調べることによって、分子配向が緩和してゆく動的過程を知ることができる。

ところで6CB分子自体は細長い形をしており、その集団が比較的向きがそろっているか、あるいはばらばらに向いているかによってパッキングの様子が異なる。配向状態が変化するとパッキングの都合でドメインの形状が変化する。密度は液晶相と等方相の間ではほとんど変化しないので、配向状態の変化は媒質中のずり流れを誘起したことに

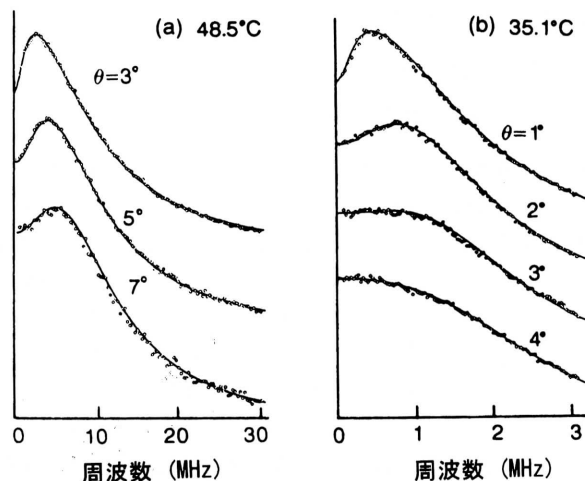


Fig. 4 6CB 等方相における偏光解消散乱スペクトル。実線は分子配向とずり流れのカップリングを考慮することによって導かれたスペクトルの理論曲線。(a)48.5°C, (b)35.1°C。

なる。配向のそろった分子集団が熱ゆらぎによって瞬間的に作られ、ふたたび分子が勝手な方向を向いてゆく過程で媒質中に流れを生じ、その流れが新たな配向状態を生みだす。Fig. 4 に6CB 等方相の偏光解消散乱スペクトルを示す。中央にくぼみが見えるが、これが配向とずり流れのカップリングを示す特徴的スペクトルである。実際にはずり流れも配向の変化も熱ゆらぎとしてランダムに起こっており、どちらが原因でどちらが結果ということはない。de Gennes は、ずり流れと配向の結合の度合を示すたった一つのスカラーパラメータ (本来配向のベクトルとずり流れテンソルを結ぶテンソル量であるべきだが) を導入した理論によって、この不思議な形をしたスペクトルを予言した⁴⁾。Fig. 4 中の実線はこの理論から導かれたものであり、今回の結果が de Gennes の理論をみごとに検証していることがわかる。

6. ま と め

最近になって測定感度のほうも徐々に改善され、固体試料中での測定も可能になりつつある。(固体は一般に液体より固く、ブリュアン散乱光強度は液体に比べ桁小さい。) また本解説ではふれなかったが、分解能を kHz にまで高めることによって実現した熱フォノン共鳴現象の発見や、これまで不可能であった迷光の大きい系における光散乱測定法の開発といった方向に、現在研究は進んでいる⁵⁾。

筆者らはブリュアン散乱測定の世界からファブリーペロ分光器を駆逐することを目標にしているが、残念ながら現在では帯域の点ではまだ従来法には及ばない。しかし最近の光と電子のデバイスの進歩はめざましいものがあり、感

度や帯域の点でもファブリペロー分光器を凌駕する日はそう遠くないと信じる. (1995年5月16日受理)

参 考 文 献

- 1) T. Matsuoka, K. Sakai and K. Takagi: Rev. Sci. Instrum. 64 (1993) 2136.
- 2) 酒井, 高木: 生産研究 45 (1993) 774.
- 3) T. Matsuoka, K. Sakai and K. Takagi: Phys. Rev. Lett. 71 (1993) 1510.
- 4) P. G. de Gennes, Mol. Cryst. Liquid. Cryst. 12 (1971) 193.
- 5) K. Sakai, K. Hattori and K. Takagi: Jpn. J. Appl. Phys. (in press).