

光ビート分光法による超高分解能
フォノン・スペクトロスコピー

順部 浩一郎

①

博士論文

光ビート分光法による超高分解能
フォノン・スペクトロスコピー

指導教官 高木 堅志郎 教授

1995年12月20日

東京大学大学院工学系研究科物理工学専攻

学籍番号 37128 服部 浩一郎

目次

一章 序論	1
1.1 はじめに	1
1.2 研究の目的	2
1.3 論文の構成	4
1.4 光散乱の一般論	5
1.5 流体力学的モードによるスペクトル	7
1.6 ブリュアン散乱測定装置	11
1.7 光ビート分光法	14
二章 光ビート分光ブリュアン散乱測定装置の改良	16
2.1 はじめに	16
2.2 光ビート分光ブリュアン散乱測定装置	17
2.3 液体二硫化炭素の測定	22
2.4 PMMAのブリュアン散乱測定	24
2.5 二章のまとめ	28
三章 熱的非平衡系でのブリュアン散乱	29
3.1 はじめに	29
3.2 熱的非平衡系の光散乱スペクトル	30
3.3 熱的非平衡系のブリュアン散乱測定系	35
3.4 エタノールの温度勾配下のブリュアンスペクトル測定	40
3.5 水の温度勾配下のブリュアンスペクトル測定	43
3.5.1 水のブリュアン非対称の測定の結果と議論	43
3.5.2 壁の影響を排除した非対称ブリュアンスペクトルの測定	48
3.6 三章のまとめ	53

四章 熱フォノン共鳴	54
4.1 はじめに	54
4.2 偏光変調ロックイン方式の開発	56
4.3 平行平板キャビティでの熱フォノン共鳴	61
4.3.1 実験系	61
4.3.2 平行平板キャビティ内のフォノンモード	62
4.3.3 平行平板キャビティの結果と議論	64
4.4 円筒キャビティでの熱フォノン共鳴	69
4.4.1 円筒キャビティ内のフォノンモード	69
4.4.2 キャピラリー中の熱フォノン共鳴の結果と議論	71
4.4.3 熱フォノン共鳴を用いた高精度音速測定	76
4.5 四章のまとめ	78
五章 結論	79
謝辞	81
参考文献	82

第一章

序論

1.1 はじめに

物質に光が入射するとき、内部が光学的に完全に均一な場合には光は影響を受けずに物質を透過する。有限温度にある物質は必ず内部に屈折率の不均一さ「ゆらぎ」を持つ。熱平衡状態にある物質でも各点における密度や温度のわずかなゆらぎを介して物質中に屈折率の不均一を作り出す。この屈折率の不均一さによって光は全方向に散乱される。このとき散乱光はゆらぎによって変調をうけ、入射光と異なった周波数スペクトルを持つ。この散乱光のスペクトルから物質内部のゆらぎに関する情報が得られる。ブリュアン散乱は、このゆらぎの中でも音波モードとして伝搬するサーマルフォノンによって散乱されたものをいう。フォノン・スペクトロスコピーとは、物質固有のゆらぎダイナミクスを光の散乱現象を利用して取り出す方法である。

1.2 研究の目的

これまで音波測定から様々な現象のダイナミクスを知る分野として音波物性があつた^{1,2)}。音波物性では知りたい現象のサイズや速さによって共鳴法、パルス法といった、様々な測定法を使い各周波数における物質の応答を音速(弾性率)、吸収(粘性)といった形で取り出している。これらの測定法のほとんどは「音波を励振しその応答を調べる」方法である。

ブリュアン散乱法はこれらの測定法のなかで、高周波側を調べる方法である。音波の周波数がGHzになると音波の減衰が大きく、また励起すること自体も難しくなってくるため物質中に存在するサーマルフォノンによる光の散乱現象を利用して測定を行う。このブリュアン散乱法は周波数分解能が悪く絶対精度も低いなど測定精度が他の方法に比べて劣っていたため「音波の励起を必要としない」といった利点を有しているにも関わらず、汎用の音波物性測定装置とはなっていなかった。

近年になって光ビート分光法を利用したブリュアン散乱測定装置が開発され、ブリュアン散乱測定の分解能、精度を飛躍的に向上させた³⁾。

本研究ではこの光ビート分光法によるブリュアン散乱測定法を改良し、より広い周波数域を測定することのできるフォノン・スペクトロスコーピー技術の開発と、このフォノン・スペクトロスコーピーによりサーマルフォノンでしか見ることのできない現象の観察を目的とする。

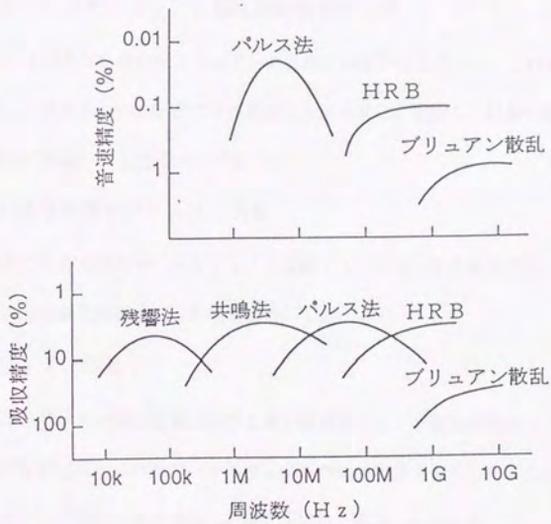


図 1.1 音波物性測定手法の有効周波数領域と絶対精度¹⁾.

1.3 論文の構成

第一章 序論

- ・研究の目的と光散乱の一般論について述べる。

第二章 光ビート分光ブリュアン散乱測定装置の改良

- ・光ビート分光法を用いたブリュアン散乱測定装置の改良を行い、これまで1 GHzであった帯域を1.8 GHzまでの高周波化と高感度化に成功し、分解能の高い固体の測定に成功したことについて述べる。

第三章 熱的非平衡系のブリュアン散乱

- ・熱流中での非対称なサーマルフォノン伝搬によって生じる非対称ブリュアンスペクトルの実験的検証を行った結果について述べる。

第四章 熱フォノン共鳴

- ・サブミリサイズの微小領域における高分解能ブリュアン散乱測定から、キャビティの中に閉じこめられたサーマルフォノンの共鳴現象を発見した。この現象が散乱角が小さな領域における新しい波数決定法となることを示す。

第五章 結論

- 本研究において得られた結果についてまとめる。

1.4 光散乱の一般論⁴⁾

非磁性、非伝導性、非吸収性で平均の誘電率が ϵ_0 の媒質を考える。

直線偏光かつ単色の平面波が媒質中に入射したとき、その位置 \mathbf{r} 、時刻 t における入射光の電場を、

$$E_i(\mathbf{r}, t) = \mathbf{n}_i E_0 \exp i(\mathbf{K}_i \cdot \mathbf{r} - \omega_i t) \quad (1.1)$$

とおく。 E_0 、 \mathbf{n}_i 、 \mathbf{K}_i 、 ω_i はそれぞれ入射光の電場の振幅、偏光方向の単位ベクトル、波数ベクトル、角周波数である。このとき媒質内部の局所的な誘電率テンソルを

$$\epsilon(\mathbf{r}, t) = \epsilon_0 I + \delta\epsilon(\mathbf{r}, t) \quad (1.2)$$

とおく。このとき ϵ_0 は媒質の平均の誘電率、 I は2階の単位テンソル、 $\delta\epsilon(\mathbf{r}, t)$ はその誘電率のゆらぎを表すテンソルである。このようにローカルな誘電率のゆらぎを持つ媒体によって散乱された光を、散乱体積 V より十分な距離はなれた点 R で観測する。散乱光の偏光面の方向ベクトルを \mathbf{n}_s 、波数ベクトル \mathbf{K}_s とする。散乱光の電場は、

$$E_s(\mathbf{R}, t) = \frac{E_0}{4\pi R \epsilon_0} \exp(i\mathbf{K}_s \cdot \mathbf{R}) \int_V d^3r \exp i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - i\omega_s t) [n_s \cdot [\mathbf{K}_s \times [\mathbf{K}_s \times (\delta\epsilon(\mathbf{r}, t) \cdot \mathbf{n}_i)]]] \quad (1.3)$$

ここで、添字 V は散乱体積 V についての積分を表す。ここで、 $\mathbf{k} = \mathbf{K}_i - \mathbf{K}_s$ である。

散乱光の波数と入射光の波数の差は無視できるとして、 $|\mathbf{K}_i| \approx |\mathbf{K}_s|$ より、波数と散乱角 θ には次の関係があることがわかる。

$$\begin{aligned} k^2 &= |\mathbf{K}_i - \mathbf{K}_s|^2 = K_i^2 + K_s^2 - 2\mathbf{K}_i \cdot \mathbf{K}_s \\ &= 2K_i^2 + 2K_s^2 \cos\theta = 4K_i^2 \sin^2 \frac{\theta}{2} \end{aligned} \quad (1.4)$$

$$k = 2|\mathbf{K}_i| \sin \frac{\theta}{2} = \frac{4\pi m}{\lambda_i} \sin \frac{\theta}{2} \quad (1.5)$$

ここで n は媒質の屈折率、式 (1.5) はブラッグ条件を示している。

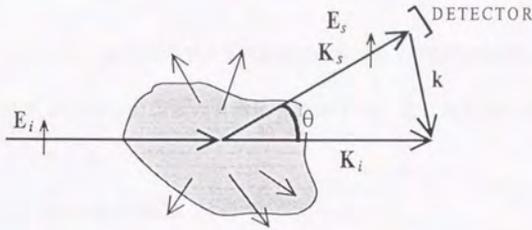


図 1.2 光散乱の概念図。

さらに誘電率のゆらぎ $\delta\epsilon$ の空間フーリエ変換

$$\delta\epsilon(\mathbf{k}, t) = \int_V d^3r \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) \delta\epsilon(\mathbf{r}, t) \quad (1.6)$$

を導入すると、散乱光の電場 E_s は、

$$E_s(R, t) = \frac{E_0}{4\pi R \epsilon_0} \exp[i(K_s R - \omega_s t)] \{ \mathbf{n}_s \cdot [\mathbf{K}_s \times \mathbf{K}_i \times (\delta\epsilon(\mathbf{k}, t) \cdot \mathbf{n}_i)] \} \quad (1.7)$$

と表せる。入射光および散乱光の偏光方向における誘電率のゆらぎを

$\delta\epsilon_{is}(\mathbf{k}, t) \equiv \mathbf{n}_s \cdot \delta\epsilon(\mathbf{k}, t) \cdot \mathbf{n}_i$ とおくと、上式は簡単になり、

$$E_s(R, t) = \frac{-K_s^2 E_0}{4\pi R \epsilon_0} \exp[i(K_s R - \omega_s t)] \delta\epsilon_{is}(\mathbf{k}, t) \quad (1.8)$$

これより散乱光電場 E_s の時間相関関数は

$$\langle E_s^*(R, 0) E_s(R, t) \rangle = \left(\frac{K_s^2 E_0}{4\pi R \epsilon_0} \right)^2 \langle \delta\epsilon_{is}(\mathbf{k}, 0) \delta\epsilon_{is}(\mathbf{k}, t) \rangle \exp(-i\omega_s t) \quad (1.9)$$

ディテクタに入る散乱光のパワースペクトルは $(\mathbf{n}_i, \mathbf{K}_i, \omega_i) \rightarrow (\mathbf{n}_s, \mathbf{K}_s, \omega_s)$ として、

$$I_{is}(\mathbf{k}, \omega_s, R) = \frac{I_0 K_s^4}{16\pi^2 R^2 \varepsilon_0^2} \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dt \langle \delta \varepsilon_{is}(\mathbf{k}, 0) \delta \varepsilon_{is}(\mathbf{k}, t) \rangle \exp i(\omega_s - \omega_i)t \quad (1.10)$$

ここで $I_0 = |E_0|^2$ であり、 ω_s は散乱光の角周波数である。よって散乱光強度は波長の4乗に逆比例し、散乱体積からの距離の自乗に逆比例する。また散乱光の周波数シフト $\omega \equiv \omega_i - \omega_s$ に依存する。

ここで $I_{is}(\mathbf{k}, \omega, R)$ は誘電率のゆらぎのパワースペクトル

$$I_{is}^e(\mathbf{k}, \omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{-i\omega t} \langle \delta \varepsilon_{is}^*(\mathbf{k}, 0) \delta \varepsilon_{is}(\mathbf{k}, t) \rangle \quad (1.11)$$

に比例する。またここで波数 \mathbf{k} における散乱光の全強度は、誘電率のゆらぎの自己相関

$$I_{is}^e(\mathbf{k}, t) = \langle \delta \varepsilon_{is}^*(\mathbf{k}, 0) \delta \varepsilon_{is}(\mathbf{k}, t) \rangle \quad (1.12)$$

の積分

$$I_{is}^e(\mathbf{k}) = \int_{-\infty}^{\infty} d\omega I_{is}^e(\mathbf{k}, \omega) = \int_{-\infty}^{\infty} dt \delta(t) \langle \delta \varepsilon_{is}^*(\mathbf{k}, 0) \delta \varepsilon_{is}(\mathbf{k}, t) \rangle \quad (1.13)$$

であり、散乱光の積分強度は誘電率の自乗平均

$$I_{is}^e(\mathbf{k}) = \langle |\delta \varepsilon_{is}(\mathbf{k})|^2 \rangle \quad (1.14)$$

を与える。

1.5 流体力学的モードによるスペクトル⁵⁻⁷⁾

局所的な誘電率のゆらぎを密度、及び温度のゆらぎ $\delta(\rho_0, T_0)$ を用いて、

$\delta \varepsilon(\mathbf{r}, t) = \varepsilon(\mathbf{r}, t) - \delta(\rho_0, T_0)$ とする。このとき一次近似で、

$$\delta \varepsilon(\mathbf{r}, t) = \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial \rho} \right)_{\tau} \delta \rho(\mathbf{r}, t) + \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial T} \right)_{\rho} \delta T(\mathbf{r}, t) \quad (1.15)$$

と表せる。このとき右辺第2項は、一般の液体では非常に小さいため散乱光強度は

$$I_s^e(\mathbf{k}, \omega) = (n_i \cdot n_s)^2 \left(\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial \rho} \right)_T^2 S(\mathbf{k}, \omega) \quad (1.16)$$

で表すことができる。このとき $S(\mathbf{k}, \omega)$ は動的構造因子と呼ばれ、式(1.11)から

$$S(\mathbf{k}, \omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dt \exp(-i\omega t) \langle \delta \rho(\mathbf{k}, 0) \delta \rho(\mathbf{k}, t) \rangle \quad (1.17)$$

つまり、散乱光強度は密度ゆらぎ $\delta \rho(\mathbf{k}, t)$ の自己相関関数のフーリエ変換である。

またここで散乱光の積分強度を表す静的構造因子は、

$$S(\mathbf{k}, \omega) = \langle (\delta \rho(\mathbf{k}))^2 \rangle \quad (1.18)$$

であり、密度ゆらぎの2乗平均を表す。この静的構造因子は熱力学的に

$$S(\mathbf{k}) = V \rho^2 k_B T \chi_T \quad (1.19)$$

で表される。ここで V : 散乱体積, k_B : ボルツマン定数, T : 媒質の温度, χ_T は等温圧縮率で、 $\chi_T = 1/\rho [\partial \rho / \partial P]_T$ である。これからの計算の便宜のため、次式で表されるスペクトル密度関数を導入する。

$$\sigma(\mathbf{k}, \omega) = S(\mathbf{k}, \omega) / S(\mathbf{k}) \quad (1.20)$$

これから流体力学の基礎方程式である3つの式から密度-密度相関関数を求める。

連続の式

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \rho_0 \nabla \cdot \mathbf{v} = 0 \quad (1.21)$$

運動量保存(Navier-Stokes)

$$\rho_0 \frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t} + \frac{C_0^2}{\gamma} \nabla \rho_1 + \frac{C_0^2 \beta \rho_0}{\gamma} \nabla T_1 - \left(\frac{4}{3} \eta + \zeta \right) \nabla (\nabla \cdot \mathbf{v}) = 0 \quad (1.22)$$

エネルギー保存

$$\rho_0 C_v \frac{\partial T_1}{\partial t} - \frac{(\gamma-1)}{\beta} \frac{\partial \delta \rho}{\partial t} - \lambda \nabla^2 T_1 = 0 \quad (1.23)$$

式の中で、密度は $\rho = \rho_0 + \delta\rho$ 、温度は $T = T_0 + \delta T$ で表され、添え字 0 は平衡状態の値を、また δ は平衡値からのゆらぎを表す。また η はずり粘性、 ζ は体積粘性、 λ は熱伝導率、 β は熱膨張率、 c_0 は低周波極限における音速をそれぞれ表す。 $\gamma = C_p/C_v$ は比熱比である。

これらの式に対してフーリエラプラス変換し整理すると

$$\begin{aligned}\sigma(k, s) &= \frac{\langle \delta\rho(k, s)\delta\rho(k, 0) \rangle}{\langle \delta\rho(k, 0)^2 \rangle} \\ &= \frac{s^2 + (a+b)ks + abk^4 + c_0(1-1/\gamma)k^2}{s^3 + (a+b)k^2s^2(c_0k^2 + abk^4)s + ac_0^2k^4/\gamma}\end{aligned}\quad (1.24)$$

が得られる。ただし、

$$a = \lambda/\rho_0 C_v, \quad b = \left(\frac{4}{3}\eta + \zeta\right)/\rho_0 \quad (1.25)$$

とおいた。

これから部分分数分解を行い逆ラプラス変換を施す。式 (1.24) の分母は熱伝導と音波のモードの結合が非常に弱いとき次のように近似できる。

$$D(s) = (s + \lambda k^2/\rho C_p)(s^2 + 2bk^2s + c_0^2k^2) \quad (1.26)$$

よって、 $\sigma(k, s)$ を

$$\begin{aligned}\sigma(k, s) &= \left(1 - \frac{1}{\gamma}\right) \frac{1}{s + (\lambda k^2/\rho_0 C_p)} + \left(\frac{1}{\gamma}\right) \frac{s + bk^2}{s^2 + 2bk^2s + c_0^2k^2} \\ &= \left(1 - \frac{1}{\gamma}\right) \frac{1}{s + (\lambda k^2/\rho_0 C_p)} + \left(\frac{1}{2\gamma}\right) \left(\frac{1 + i\Gamma/\omega_B}{s + \Gamma + i\omega_B} + \frac{1 - i\Gamma/\omega_B}{s + \Gamma - i\omega_B}\right)\end{aligned}\quad (1.27)$$

と分解できる。ここで $\Gamma = bk^2$ 、 $\omega_B = (c_0^2k^2 - bk^4)^{1/2}$ とした。 $s = i\omega$ とおきスペクトル密度関数は

$$\sigma(k, \omega) = \left(1 - \frac{1}{\gamma} \right) \frac{2(\lambda k^2 / \rho_0 C_p)}{\omega^2 + (\lambda k^2 / \rho_0 C_p)^2} + \frac{1}{\gamma} \left\{ \frac{\Gamma}{\Gamma^2 + (\omega - \omega_B)^2} + \frac{\Gamma}{\Gamma^2 + (\omega + \omega_B)^2} - \frac{\Gamma}{\omega_B} \frac{\omega - \omega_B}{\Gamma^2 + (\omega - \omega_B)^2} + \frac{\Gamma}{\omega_B} \frac{\omega + \omega_B}{\Gamma^2 + (\omega + \omega_B)^2} \right\}$$

(1.28)

この式の第1項はレイリー成分で拡散のモードを表し散乱光は入射光と同一の周波数をもつ。第2項はブリュアン成分であり ω_B だけ周波数シフトしている。ブリュアン成分は単純なローレンツ曲線で表されるのではなく、 ω_B に対して対称な成分と非対称な成分との和になるが、吸収 Γ が小さい場合には、非対称成分の寄与は小さく、実際の測定ではピーク周波数から音速が、幅から音波吸収に関する情報が得られる。

そのスペクトルの概略図を、図 1.3 に示した。散乱光のスペクトルには、入射光の周波数 ω_i を中心として周波数がずれないレイリー成分、及び $\pm\omega_B$ だけ周波数のシフトしたブリュアン成分がある。ここでは、レイリー成分の幅を説明のため広く描いてあるが、実際のスペクトルでは、ほとんど見えないほど細い。

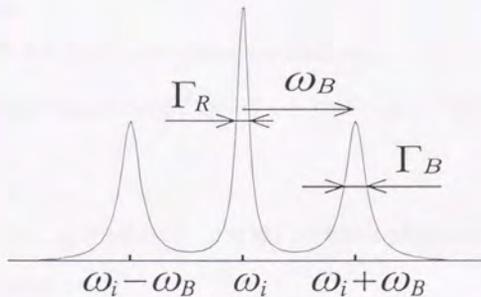


図 1.3 散乱光のパワースペクトル。

1.6 ブリュアン散乱測定装置

前節で述べたような散乱光のスペクトルを測定するためには、散乱光を分光する必要がある。有機液体のブリュアン散乱では、周波数シフトが 10^8 Hz 程度の場合、ピークの幅は 10^5 Hz 程度のことが多く、光の周波数 500 THz に比べて非常に小さい。このため非常に高い周波数分解能が必要とされる。このような小さな周波数変化の測定は回折格子などの分光器では不可能であり、これまでもっとも一般的にブリュアン散乱に用いられている分光器は Fabry-Pérot 分光器(FPI)である。これは2枚の鏡を対向させておき、光学的な共振器を作ることによって特定周波数の光のみが透過できるようにしたものである。共振器中の光路長をわずかに変化させることによって通過できる光の周波数を変化させることで掃引を行う。光路長を変化させるために共振器内部の温度や密度を変化させて屈折率をわずかに変える方法と、ピエゾスタックによって共振器の長さを変化させる方法がある。

ブリュアン散乱を測定する上で重要となる共振器の分解能は、フィネス(finesse)と呼ばれる次の量で表される²⁾。

$$F = \frac{\nu_{10}}{\Delta\nu} \quad (1.29)$$

ここで、図 1.4 に示すように $\Delta\nu$ は、透過域の全半値幅であり、 ν_{10} はフリースペクトラルレンジ(free spectral range)あるいはインターオーダー(interorder)と呼ばれ

$$\nu_{10} = \frac{c_L}{2d} \quad (1.30)$$

で表される量である。 c_L は光速であり、 d は FPI の 2 枚の鏡の間隔を決めるスペーサーの長さで、FPI の基本長である。

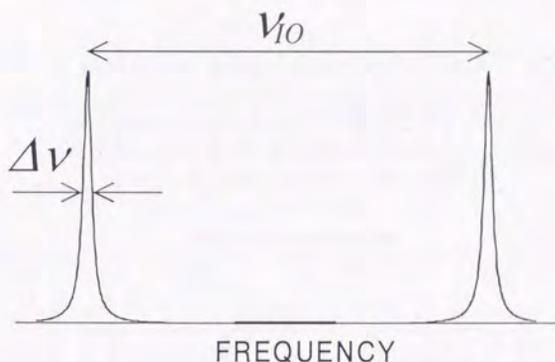


図 1.4 FPI の透過関数.

フィネスは共振器内で光を何回往復させることができるかということによって決まる量であるから、共振器を構成する鏡の面精度、反射率などで決まる。実際に反射鏡を凹面鏡にしてフィネスを上げる工夫がなされている FPI もあるが、周波数掃引するために共振器長を変えると、フィネスが大きく変わるため、ブリュアン散乱測定にはあまり用いられていない。

また、S/N 比を高めるため、透過光をプリズムで反射させて複数回同じ FPI を通す方法が用いられている。このような FPI によって得られたブリュアン散乱の例を図 1.5 に示す。

1 pass および 5 pass 型の FPI によって得られた SbSI のブリュアン散乱スペクトルである。5 Pass の測定では非常にコントラストのよいスペクトルが観測されているが、同じ FPI を複数回通しても分解能はそれほど向上しない。

このような光学的な共振器による分光法に対して、電気的な分光により飛躍的に分解能を向上させた分光法が近年になってブリュアン散乱測定に応用された。

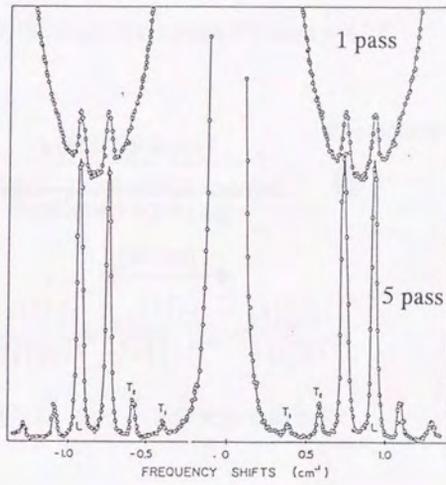
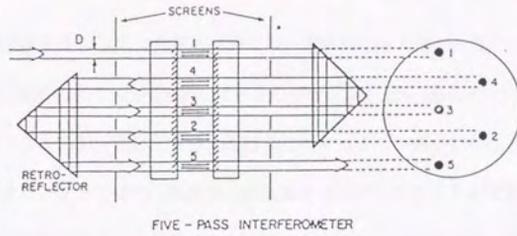


図 1.5 マルチパス方式の FPI によるスペクトル例⁸⁾.

1.7 光ビート分光法

光ビート分光法は FPI による分光法とは異なり、電気的な分光法である。これまでの分光法では、光の周波数である 500 THz に対する周波数シフト 100 MHz のピークの変化を測定しなくてはならないが、光ビート分光法は光でヘテロダイン系を組むことによって、光の周波数に対するシフトではなく散乱光の周波数変化だけを見ることができる。周波数がわずかに異なる光を干渉させると図 1.6 のようにそれぞれの光の差の周波数をもつ光ビートが生じる。このような光のビートを光検出器で測定すると、光検出器は光の周波数には追従できないため、その強度に比例した電気信号を発生する^{9,10)}。

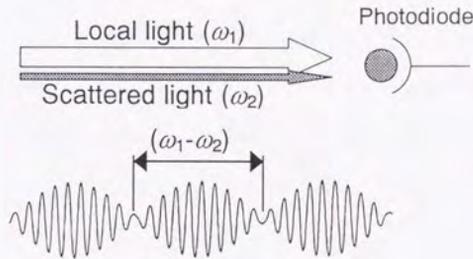


図 1.6 光ビート分光法の概念図。

光検出器から得られる電流は、

$$\begin{aligned}
 i &\propto \{E_1 \cos \omega_1 t + E_2 \cos \omega_2 t\}^2 \\
 &= \frac{1}{2} \{E_1^2 (1 + \cos 2\omega_1 t) + E_2^2 (1 + \cos 2\omega_2 t)\} \\
 &\quad + E_1 E_2 \{\cos(\omega_1 + \omega_2)t + \cos(\omega_1 - \omega_2)t\} \\
 &\rightarrow \text{DC} + E_1 E_2 \cos(\omega_1 - \omega_2)t
 \end{aligned}
 \tag{1.31}$$

光検出器の応答時間は高速なものでも 10 ps 程度であり、 $2\omega_1, \omega_2, \omega_1 + \omega_2$ の周波数の成分は

すべて平均化され DC 成分として観測される。しかし $|\omega_1 - \omega_2|$ の周波数成分のみは、光検出器の応答速度より十分遅ければ、その周波数で振動する電気信号へと変換される。このようにして、散乱光を電気信号へと変換し分光することができる。光ビート分光法では、散乱光とともに入射させ干渉させる光を参照光もしくは局発光（ローカル光）と呼ぶ。電気信号に変換された光ビート信号は、スペクトラムアナライザのような周波数解析器によって周波数分析することができるため、非常に高い \sim kHz の分解能で、周波数読みとり精度の高い測定が可能となる。ブリュアン散乱法をフォノン・スペクトロスコープとして広い周波数範囲を精度よく測定するために、この光ビート分光法を採用した。

第二章

光ビート分光ブリュアン散乱測定装置の改良

2.1 はじめに

光ビート分光法の特徴は、ローカル光と散乱光の干渉によって作り出される光ビートを検出する点にある。このため実際に測定システムを作製したとき、光路中の光学的ゆらぎや不安定が散乱光とローカル光の波数ベクトルの不安定を生み、電氣的に検出される光ビート信号の強度を大きく変える原因となる。このような波面の乱れを最小に押さえるため光学系の簡略化を図り、これまでの光ビート分光ブリュアン散乱法の高周波限界である 1 GHz^3 以上の帯域での測定をめざした。

改良点は具体的に

- ・波面の乱れを最小限に押さえるため、光学系のミラーの数を減らす。入射光とローカル光の光路差を少なくした。
- ・光源強度を上げることによって、散乱光強度を増やした。

の2点である。

2.2 光ビート分光ブリュアン散乱測定装置

光源にはシングルモードのアルゴンイオンレーザー(Spectra Physics 2060)を用いた。光源出力は波長 $\lambda = 5145$ nmのシングルモードで ~ 1 Wであるが、通常 400 mWの出力で用いた。レーザー光はビームサンプラーで透過光(95%)と表面反射光(5%)に分ける。透過光を入射光、反射光をローカル光とした。ストークス成分とアンチストークス成分とを分離して測定したいときのみ、AO変調器(Acoust-Optical modulator)の-1次回折光を利用してローカル光を-80 MHz周波数をシフトして用いる。ローカル光の強度はフォトダイオードの感度が最適となるように、NDフィルタまたはAO変調器に入力する電気信号の強度を加減して1 mW以下になるようにする。

入射光とローカル光のミキシングにはクロスビーム法を用いた。入射光とローカル光は試料セル中で交差し、この2つの光が交差している体積が散乱体積となる。散乱角が小さいときには2つのビームが交差している長さが光軸方向に長くなるため、散乱体積はセルの長さで制限される。

試料セルの後方にローカル光のビーム幅程度の直径を持つピンホールを配置し、ローカル光および散乱光以外の迷光をカットする。このミキシングされた2つの光をフォトダイオード上で光ビート信号として検出するが、使用したフォトダイオードの光電面の直径は200 μm と小さいため焦点距離30 mmのレンズを使って集光した。

使用したフォトダイオードはアバランシェ型のフォトダイオード(HAMAMATU S2381)である。このフォトダイオードは-3 dBで1 GHzまでの帯域があり、内部に光電流の増倍機構を有しているため高感度である。フォトダイオードからの出力信号は同一シャーシ内に入れたローノイズアンプ(総合電子 SAU 3018)に接続される。

アバランシェ型フォトダイオードは入射光強度に対する線形性はあまりよくないが、ロ

ローカル光の強度に比べて、散乱光強度は 10^6 程度しかなく、散乱光の微小な強度変化に対するフォトダイオードの応答は十分な線形性を持つ。

入射光とローカル光とをレンズで試料セル内の交差点に集光することによって光のエネルギー密度が上がり、スペクトルの S/N 比は改善される。しかし、ビーム径を小さくすることによって生ずる散乱角のあいまいさによって装置幅が増加し、スペクトルの幅が減衰による広がり幅より広く観測される。収束による装置幅が吸収による幅を超えないようにレンズの焦点距離を選び、線幅はこの装置幅を差し引いて求めた。

散乱角は試料の屈折率のため空気中と試料内部では異なる。このため屈折率の値が必要となる。しかしこの装置では以下の理由でそれを必要としない。

窓の面とフォノンの伝搬方向が平行になるようにする。この配置ではセル外の空気中で散乱角 θ_A は

$$\sin \frac{\theta_A}{2} = n \sin \frac{\theta}{2} \quad (2.1)$$

となる。一方、フォノン波数を決める式(1.5)は

$$k = \frac{2\pi m}{\lambda} \sin \frac{\theta}{2} = \frac{2\pi}{\lambda_A} \sin \frac{\theta_A}{2} \quad (2.2)$$

となる。つまり空気中の光の波長 λ_A と空気中の散乱角を使うことでこの効果をキャンセルする。すなわち屈折率測定は必要でない。具体的には、入射光のセル表面での反射光がローカル光の入射方向に戻るように試料セルをおき、セル表面の法線方向と入射光とローカル光がなす角の 2 等分線を一致させることでこの配置を実現した。

光ビート分光ブリュアン散乱装置の配置は散乱角によって 2 通りのものを用いる。散乱角が大きいとき ($\theta \geq 2^\circ$) にはミラーを 2 枚のみ使用する簡単な装置となる (図 2.1)。散乱角を決定するためにミラーを精密回転テーブルにのせ、角度を変化させることによって散乱角を変えることができる。試料セルは、ローカル光と入射光の交差点におく。

散乱角が小さいときには、入射光とローカル光を2枚のミラーを用いて平行にしておき、単一のレンズで収束および交差を同時に行う(図2.2)。このとき試料セルはこのレンズの焦点に置く。散乱角は入射光側のミラーを直線性の良いXステージにのせ、ローカル光との距離をマイクロメータによって変化させることで散乱角を変えた。散乱角はレンズの直径によって制限されるが、サーマルフォノンの周波数 150 MHz 以下では、散乱角を自由に選べる。

これらの光学系の最適化によって、これまでの光ビート分光ブリュアン散乱法をより広帯域化、高感度化する事が可能となった。

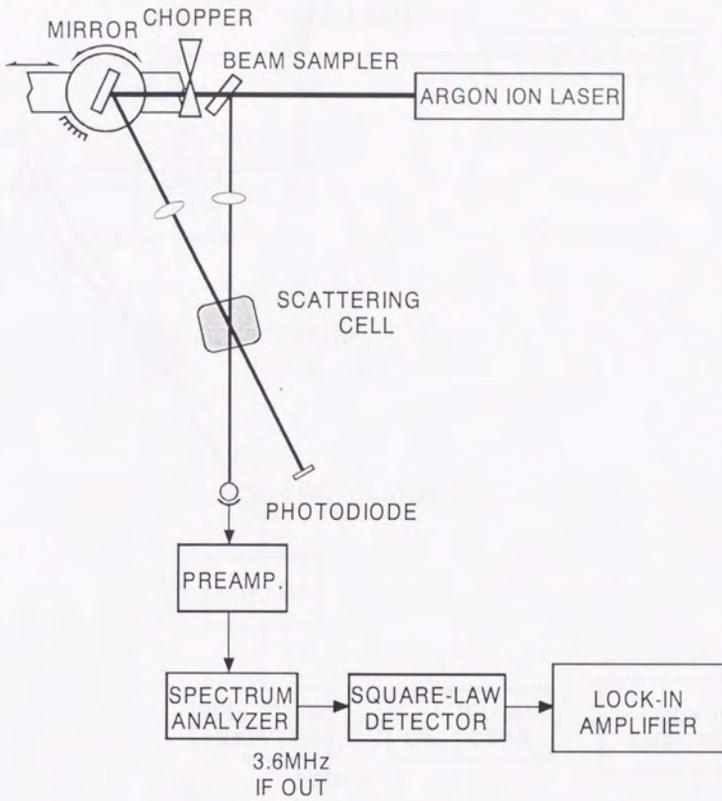


図 2.1 光ビート分光ブリュアン散乱装置の配置図。
 $\theta \geq 2^\circ$

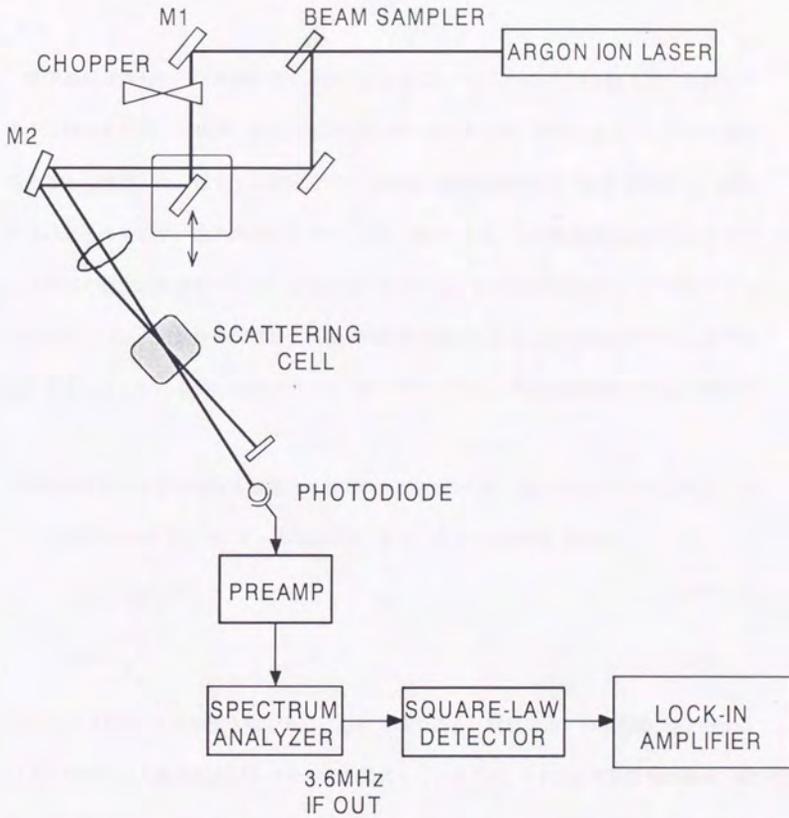


図 2.2 光ビート分光ブリュアン散乱装置の配置図.
 $\theta \leq 2^\circ$

2.3 液体二硫化炭素の測定

光学系の最適化を行い光源強度をあげたことによって、これまで1 GHz までしか測定することのできなかつた液体二硫化炭素(CS_2)において1.8 GHz のブリュアンスペクトルを得ることに成功した。図 2.3 に温度 25 °C の液体二硫化炭素の 1.7 GHz および 1.8 GHz のスペクトルを示す。散乱角はそれぞれ、41°, 44°である。この周波数領域ではフォトダイオードの感度が周波数とともに急激に低下するため、1.7 GHz のスペクトルではブリュアン成分のピーク周波数の測定および幅の測定が可能であるが1.8 GHz のスペクトルでは幅の測定は難しい。このため現在のフォトダイオードではこれが測定限界であると判断した。

散乱角とピーク周波数から音速はそれぞれ 1252 m/s, 1251 m/s であると求められた。また 1.7 GHz のスペクトルのピーク幅から式 (2.4) によって吸収を求めた。

$$c_s = 2\pi f / k \quad (2.3)$$

$$\alpha = \frac{\pi \Gamma}{c_s} \quad (2.4)$$

ここで、 Γ はピークの半値全幅であり、 c_s は音速である。実験では、焦点距離 500 mm のレンズを用いて入射光およびローカル光を集光しているため、7 MHz の装置幅がある。吸収はこの値を引いて求めた。得られた吸収は $\alpha / f^2 = 15.9 \times 10^{-17} \text{ (s}^2/\text{cm)}$ である。音速の測定精度はおもに散乱角決定精度に依存し 0.3 % 程度である。また吸収の測定精度はブリュアン線の幅の測定精度によって決まり 10 % 程度である。

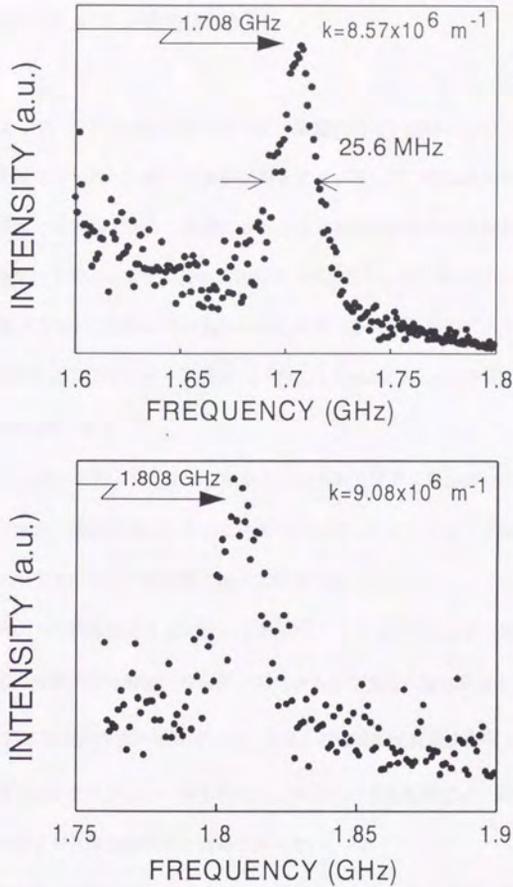


図 2.3 液体二硫化炭素のブリュアンスペクトル。
 上：散乱角 41° ，下：散乱角 44°
 測定温度 25°C

2.4 PMMA のブリュアン散乱測定¹¹⁾

高感度化によって、これまで光ビート分光法で実験例のない固体のブリュアン散乱実験を行うことが可能になった。一般に固体を試料とするブリュアン散乱測定は散乱能が小さく散乱光が微弱なため困難である。実際にガラスなどの固体試料は光を試料中に通したときに、散乱能の高いトルエンなどの液体試料に比べて、横から見て光のパスが見えにくい。

このため、ガラスなどの固体試料と液体試料の中間の散乱能を持つであろうと期待される高分子固体を試料として用いた。試料は Poly(methyl metacrylate) (PMMA) で光軸方向の長さが 1 cm のものである。

測定は 25 °C において行った。また PMMA は柔らかく表面に傷が付いてしまうため表面からの迷光が多い。迷光を減らすために表面にインデックスマッチング材としてグリセリンを塗布し、ガラスの平行平面基板で挟んで測定を行った。

得られたスペクトル例を図 2.4 に示す。これは光ビート分光ブリュアン散乱法によって得られた初めての固体の高分解能ブリュアンスペクトルである。散乱角は 1.00°, 2.78°, 4.97° である。測定周波数は 90~470 MHz である。PMMA は高周波数域で音波の減衰が大きく高周波数の測定例は少ない。本実験でもこれ以上の周波数域では、S/N 比が悪く、ブリュアン成分のピーク周波数測定が困難であった。

これらの測定で得られた音速および吸収の周波数分散を図 2.5 に示す。黒丸は、光ビート分光ブリュアン散乱法によって得られた測定点で、白丸は超音波パルス法で得られた値である。1 MHz 付近では音速は 2740 m/s であるが、500 MHz 付近では、2770 m/s と増加し、吸収も 0.1 から 0.01 程度に小さくなっている。

この音速及び吸収に見られる周波数変化を、緩和強度を比較し、それぞれが同じ緩和に

よって引き起こされたものであるかを調べる。

複素音速を

$$u^* = (M^* / \rho)^{1/2} \quad (2.5)$$

とおく。 ρ は密度である。ここで M^* は複素弾性率で

$$M^*(i\omega) = M^0 + (M^\infty - M^0) \frac{i\omega\tau}{1+i\omega\tau} \quad (2.6)$$

である。このようにおくことで τ を緩和時間にもつ単一緩和挙動を考える。ここで

M^∞, M^0 はそれぞれ瞬間弾性率、平衡弾性率である。また

$$r = \frac{(M^\infty - M^0)}{M^\infty} = \frac{\delta M}{M^\infty} \quad (2.7)$$

は緩和強度と呼ばれる。ここで吸収には $r \ll 1$ のとき次の関係がある¹⁾。

$$\alpha\lambda = \pi r \frac{\omega\tau}{1+\omega^2\tau^2} \quad (2.8)$$

この式と吸収の分散 $\alpha\lambda = 0.08$ (1 MHz), $\alpha\lambda = 0.02$ (100 MHz) から $\omega\tau \sim 0.2$ (1 MHz), 緩和強度 $r \sim 0.06$ と見積もられる。また音速の分散は式 (2.5) を利用して、 c_s^∞, c_s^0 をそれぞれ高周波数極限音速、低周波数極限音速とおくと

$$r = \frac{(c_s^2 - c_s^0)}{c_s^2} = 1 - \frac{c_s^0}{c_s^2} \quad (2.9)$$

これから見積もられる音速分散は、90 m/s 程度である。また実験で得られている音速分散は 30 m/s である。高分子試料であり緩和の周波数域が広いことから単一緩和でなく種々の緩和がこの周波数付近に分散していると考えられ、数桁の周波数域にわたる高分子特有の緩和現象の高周波数側が見えているものと考えられる。

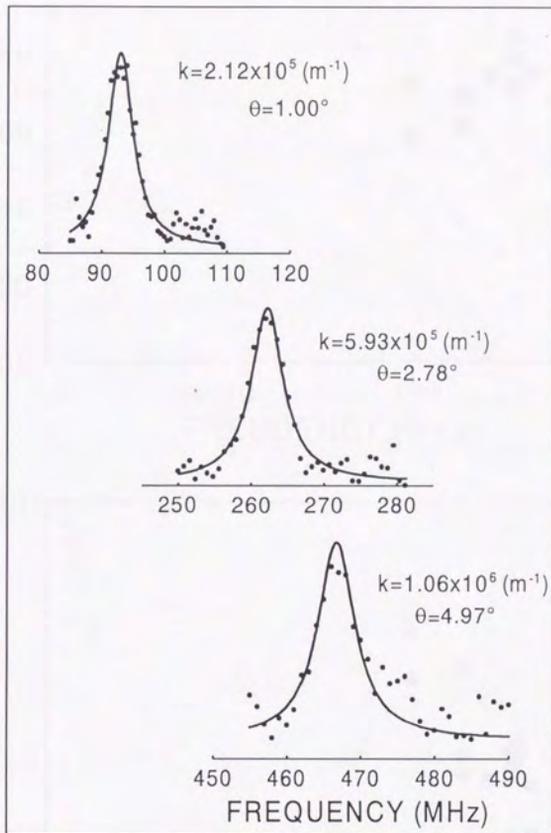


図 2.4 PMMA の高分解能ブリュアンスペクトル.

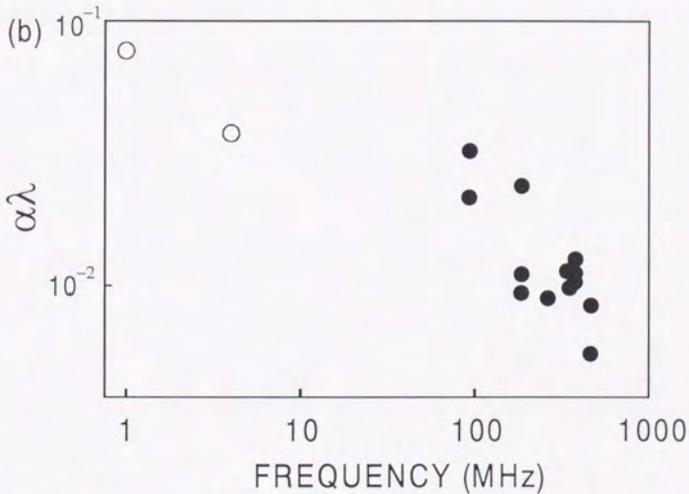
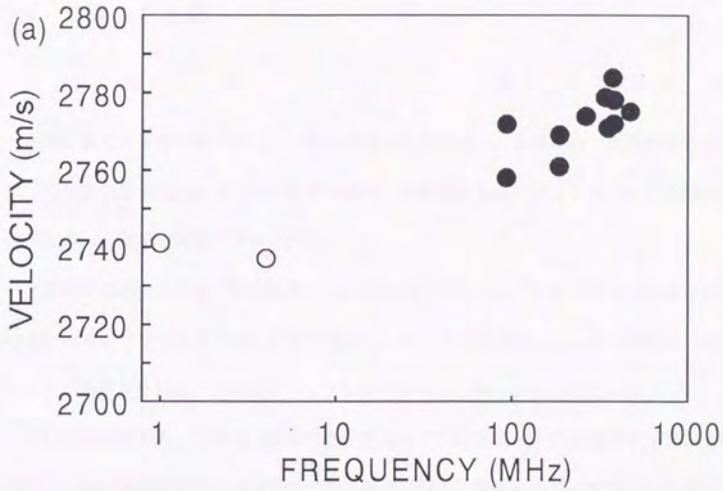


図 2.5 PMMA の音速(a)および吸収(b)の周波数分散.

- ブリュアン散乱による測定点
- 超音波パルス法による測定点

2.5 二章のまとめ

従来の光ビート分光法ブリュアン散乱装置の改良を行い、広帯域化、高感度化をはかった。光学系の最適化によるビート効率の向上、光源強度を強くすることによる散乱光強度増加によって装置の特性が改善された。

広帯域化によって液体二硫化炭素の 1.8 GHz までのブリュアンスペクトルが高分解能かつ高い周波数精度で測定することが可能となった。また高感度化によって光ビート分光ブリュアン散乱法で初めて固体のブリュアンスペクトルを得ることに成功した。

これらの結果から、これまで液体などに限られていた光ビート分光法ブリュアン散乱装置による高分解能測定がより汎用性の高い装置になり、様々な試料に応用される可能性が高められた。

第三章

熱的非平衡系でのブリュアン散乱

3.1 はじめに

これまでのブリュアン散乱実験は試料の温度が一定という、いわゆる平衡状態において行われてきた。またブリュアンスペクトルの理論的導出も系の熱平衡状態が仮定されている。ところが近年、定常ずり場下や定常温度勾配下といった簡単な非平衡状態におけるゆらぎのふるまいを観測することを目的としたいくつかの理論的研究¹²⁻¹⁹⁾や実験²⁰⁻²⁴⁾が行われてきている。特に定常温度勾配下のブリュアン散乱測定についてはいくつかの理論が提出され¹²⁻¹⁹⁾、また実験的検証²⁰⁻²²⁾も試みられている。

これらの理論によれば、熱流方向のフォノンに対するブリュアン散乱の測定が小角で行われるほど温度勾配の影響は大きく観測されることが予想されている。散乱角の小さい領域のブリュアン散乱測定はブリュアン成分が中心成分に近くなり、ちょっとした迷光による中心成分の広がりかブリュアン成分に影響を及ぼすため非常に困難である。

光ビート分光法はその高い周波数分解能ゆえに特に小角散乱で迷光の影響を受けにくいといった特徴がある。このような利点を活かし音波モードのゆらぎが熱的非平衡状態においてどのような振る舞いを示すのかを実験で検証した。

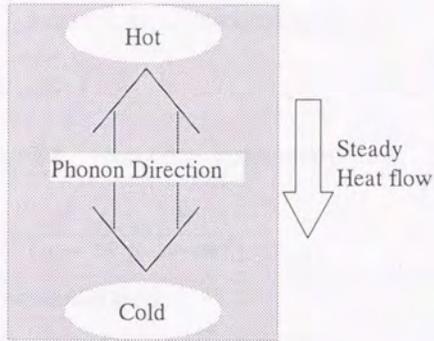


図 3.1 温度勾配下でのフォノン測定.

3.2 熱的非平衡系の光散乱スペクトル

非平衡系における動的構造因子の導出にはいくつかの理論がある^{20,21)}. これらは異なった手法をとっているものの最終的に同じ結果を与える. このうちランジュバン方程式から出発した理論¹⁹⁾について述べる.

ここで扱う熱的非平衡系は十分大きい長さ L の試料中に一定の温度勾配があり, その中に定常熱流があると仮定したものである.

連続の式は

$$\frac{\partial n}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot \vec{j}_n = 0. \quad (3.1)$$

で与えられる. ここで n は数密度である. また \vec{j}_n は流れを表し

$$\vec{j}_n = -\lambda \vec{\nabla} (\chi_n^{-1} n) + \vec{f} \quad (3.2)$$

で表される. ここで λ は熱伝導率, χ_n は感受率である. f はランジュバン力と呼ばれるラン

ダムな力を表す。 \vec{j}_n を式(3.1)に代入し、時間的な密度の変化は

$$\frac{\partial n}{\partial t} = D\nabla^2 n + \vec{\nabla} \cdot \vec{f} \quad (3.3)$$

ここで $D \equiv \chi_n^{-1} \lambda$ である。これから密度-密度相関関数は

$$\langle n_{\vec{k}\omega} n_{\vec{k}'\omega'} \rangle = \frac{-i\vec{k} \cdot \langle f_{\vec{k}\omega} f_{\vec{k}'\omega'} \rangle \cdot \vec{k}' i(-)}{(-i\omega + Dk^2)(-i\omega' + Dk'^2)} \quad (3.4)$$

となる。ここで f の時間相関関数は

$$\langle f^i(\vec{r}, t) f^j(\vec{r}', t') \rangle = 2k_B T D \chi_n \delta_{ij} \delta^3(\vec{r} - \vec{r}') \delta(t - t') \quad (3.5)$$

であり、よって式(3.4)は

$$\langle n_{\vec{k}\omega} n_{\vec{k}'\omega'} \rangle = k_B T_{k+k'} \chi_n \frac{2D(2\pi)^4 \delta^3(\vec{k} + \vec{k}') \delta(\omega + \omega') k^2}{\omega^2 + (Dk^2)^2} \quad (3.6)$$

と書き表せる。ここで $T_{k+k'}$ は次式で与えられる均一な勾配をもつ温度分布

$$T(\vec{r}) = T_0 + \delta\vec{T} \cdot \vec{r} \quad (3.7)$$

のフーリエ変換である。ここで $\delta\vec{T}$ は温度勾配を表す。熱平衡状態であれば温度のフーリエ変換 $T_{k+k'}$ は定数となる。ところが温度勾配下では勾配による影響を考慮に入れるため、実際に与える温度勾配をフーリエ成分で扱わなければならない。計算をやすくするため一定温度勾配下の温度分布を系より十分長い波長を持つ、十分小さい波数 q で次のようにおく。

$$T(\vec{r}) = T_0 + \delta\vec{T} \sin(\vec{q} \cdot \vec{r}) \quad (3.8)$$

この温度分布のフーリエ変換は

$$T_{\vec{p}} = T_0 (2\pi)^3 \delta^3(\vec{p}) + \frac{\delta\vec{T}}{2i} [\delta^3(\vec{p} - \vec{q}) - \delta^3(\vec{p} + \vec{q})] (2\pi)^3 \quad (3.9)$$

$$\vec{\nabla} T \equiv (\vec{r} = 0) = \vec{q} \delta\vec{T} \quad (3.10)$$

と表せる.

温度勾配のないときは, 熱フォノンを生むランジュバン力が完全にランダムなのでその結果, 異なる波数をもつ密度ゆらぎの間には相関はない, つまり $\langle n_k n_{-k} \rangle_{k \neq k'} = 0$ である.

しかし温度勾配によりランジュバン力に波数 q の構造が与えられ, その結果, 例えば波数 k と $k \pm q$ の密度ゆらぎの間に相関が生まれる.

実験的には異なる波数モード間の相互相関 $\langle n_k n_{-k} \rangle_{k \neq k'}$ を測定するために, プローブである光の波数ベクトルに幅が必要となる. この幅が q より大きければよい. より具体的には光のビーム径が温度勾配の特征的長さより十分小さいという条件が必要になる.

さて, 光散乱スペクトルに現れる 0 でない相関関数は $\langle n_{\vec{k}\omega} n_{-\vec{k}-\omega} \rangle$, $\langle n_{\vec{k}+\vec{q}/2,\omega} n_{-\vec{k}-\vec{q}/2,\omega} \rangle$, $\langle n_{\vec{k}-\vec{q}/2,\omega} n_{-\vec{k}-\vec{q}/2,-\omega} \rangle$ の 3 つであり, スペクトルはこの和で表される.

計算の便宜上導入した温度勾配の特征的波数 q は計算の結果 $q\Delta T = \nabla T$ の関係から数式上に現れない. 結局, 温度勾配下での数密度の動的構造因子は q の一次までの近似で次のように与えられる.

$$\begin{aligned} & \left[\langle n_{\vec{k}\omega} n_{-\vec{k}-\omega} \rangle + \langle n_{\vec{k}+\vec{q}/2,\omega} n_{-\vec{k}-\vec{q}/2,\omega} \rangle + \langle n_{\vec{k}-\vec{q}/2,\omega} n_{-\vec{k}-\vec{q}/2,-\omega} \rangle \right] \\ &= (2\pi)^4 \delta^4(0) k_B T_0 \chi_n \left(\frac{2Dk^2}{\omega^2 + (Dk^2)^2} - \frac{4\omega Dk^2}{[\omega^2 + (Dk^2)^2]^2} D\vec{k} \cdot \vec{\nabla} \ln T \right) \end{aligned} \quad (3.11)$$

同様にしてサーマルフォノンのスペクトルを求める.

密度のゆらぎの相関について次のように表せる.

$$\langle \delta n_{\vec{k}\omega} \delta n_{-\vec{k}\omega'} \rangle = \frac{1}{m^2} \frac{\langle \vec{k} \cdot \vec{S}_k \cdot \vec{k} \vec{k}' \cdot \vec{S}_k' \vec{k}' \rangle}{(-\omega^2 + c^2 k^2 - iD_1 k^2)(-\omega'^2 + c^2 k'^2 - iD_1 k'^2)} \quad (3.12)$$

である. ここで c は音速, m は質量で密度 $\rho = mn$ である. また D_1 はサーマルフォノンの時

間減衰定数であり $D_1 k^2$ は平衡状態におけるブリュアン線の幅を表す。また \vec{S}_k はストレステンソルのゆらぎであり、その相関は、

$$\langle S_{ij}(r_1, t_1) S_{lm}(r_2, t_2) \rangle = 2T \left[\eta (\delta_{ij} \delta_{lm} + \delta_{im} \delta_{jl}) + \left(\zeta - \frac{2}{3} \right) \delta_{ij} \delta_{lm} \right] \delta^3(r_1 - r_2) \delta(t_1 - t_2) \quad (3.13)$$

で表される量である。ここで式(3.12)の分子は、式(3.9)より

$$\begin{aligned} \langle \vec{k} \cdot \vec{S}_k \cdot \vec{k} \vec{k}' \cdot \vec{S}_k \vec{k}' \rangle &= 2\pi \delta(\omega - \omega') (2\pi)^3 \left[2T_0 \delta(\vec{k} - \vec{k}') + \frac{2\delta T}{2i} \left(\delta^3(\vec{k} - \vec{k}' - \vec{q}) - \delta^3(\vec{k} - \vec{k}' + \vec{q}) \right) \right] \\ &\quad \times \left[2\eta (\vec{k} \cdot \vec{k}')^2 + \left(\zeta - \frac{2}{3} \right) \eta k^2 k'^2 \right] \end{aligned} \quad (3.14)$$

である。観測されるスペクトルは先ほどと同様に3つの相関関数の足し合わせで表され、

$$\begin{aligned} &\langle \dot{\delta n}_{k\omega} \dot{\delta n}_{k\omega} \rangle + \langle \dot{\delta n}_{k+q/2,\omega} \dot{\delta n}_{k-q/2,\omega} \rangle + \langle \dot{\delta n}_{k-q/2,\omega} \dot{\delta n}_{k+q/2,\omega} \rangle \\ &= \left(\frac{Tn}{mc^2} \right) \left(\frac{2D_1 k^2}{(\omega^2 - c^2 k^2)^2 + (\omega D_1 k^2)^2} \right) - \frac{4\omega^2 (\omega D_1 k^2) D_1 \vec{k} \cdot (\vec{\nabla} \ln T)_{r=0}}{[(\omega^2 - c^2 k^2)^2 + (\omega D_1 k^2)^2]^2} \end{aligned} \quad (3.15)$$

$$\equiv \left(\frac{Tn}{mc^2} \right) \left(\frac{(D_1 k^2 / 2) [1 - \varepsilon(\vec{k}\omega)]}{(\omega - ck)^2 + (1/2 D_1 k^2)^2} + \frac{(D_1 k^2 / 2) [1 + \varepsilon(\vec{k}\omega)]}{(\omega + ck)^2 + (1/2 D_1 k^2)^2} \right) \quad (3.16)$$

ここで

$$\varepsilon(\vec{k}\omega) = \frac{c}{D_1 k^2} \hat{k} \cdot \vec{\nabla} \ln T \left(\frac{2(\omega D_1 k^2)^2}{(\omega^2 - c^2 k^2)^2 + (\omega D_1 k^2)^2} \right) \quad (3.17)$$

であり、式(3.16)の二つのブリュアン成分の強度の非対称性を表す。ここでストークス、アンチストークス成分のそれぞれの強度を I_{st}, I_{as} とおく。このそれぞれの成分の強度を用いて実験的な非対称性を

$$\varepsilon = \frac{I_{st} - I_{as}}{I_{st} + I_{as}} \quad (3.18)$$

とする。この値 ε をこれから非対称パラメータと呼ぶ。この非対称パラメータは式(3.16)、(3.17)から、

$$\varepsilon = \frac{c\hat{k} \cdot \vec{\nabla} \ln T}{2D_l k^2} \quad (3.19)$$

である。ここで \hat{k} はフォノンの波数 k の単位ベクトルである。このときブリュアン散乱の2つの成分強度比は、ブリュアン線幅を表す $D_l k^2$ と音速 c および温度勾配の傾きで表される。このような非対称パラメータを導入することによって、ブリュアン成分それぞれの強度を比較することで理論との比較が容易にできる。

またこのときフォノンの寿命、つまり時間的減衰から求められる $D_l k^2$ と、空間的減衰を表す α とは緩和がけない場合には

$$\alpha = \frac{D_l k^2}{c} \quad (3.20)$$

の関係があり²⁾、さらに常に音波の波数ベクトルと温度勾配ベクトルが同じ向きであるとすると、式(3.19)は

$$\varepsilon = \frac{1}{2\alpha} \frac{\Delta T}{T_0} = \frac{1}{2D_{sp}} \frac{\Delta T}{T_0} \frac{1}{f^2} \quad (3.21)$$

と空間減衰定数 $D_{sp} = \alpha / f^2$ を使い表すことができる。

以後、実験と理論との比較は非対称パラメータ ε を使って行う。

3.3 熱的非平衡系のブリュアン散乱測定系

安定した温度勾配を作り出すために、これまでの報告例^{20,21)}でも用いられているセルを製作した。図 3.2 にそのセルの概略図を示す。セルの内部形状は熱流方向に 16 mm、光軸方向に 35 mm である。熱流の方向は対流をさけるため、重力方向に対して上方が常に下方より温度が高いようにして用いる。温度を制御するために上下に真鍮板をとりつけている。この真鍮板にペルチェ素子を取り付け、上下の真鍮板の温度を電氣的に制御する。実験中の温度計測は上下の真鍮板に穴を開け、その中通した白金抵抗線式温度計により行った。温度の安定性は ± 0.1 K である。また試料の内部の温度勾配が一様であることを確かめるためにセル中にレーザー光を通す。このときレーザー光は温度による屈折率の勾配によって光路が曲がる。セルから 50 cm 離れたところでレーザー光をピンホールに通しておき、セルを上下させてもピンホールの位置からレーザー光がずれないことを確認して、温度勾配が空間的に一定であることを確かめる。また、測定の間にもローカル光を通したピンホールを見ることによって、内部の温度勾配が時間的に変化していないかを確かめることができる。

またシュリーレン法によってセル中の温度勾配の様子を可視化した。シュリーレン法は試料の屈折率変化に比例して光の強度が変わる。この温度域では温度変化による試料の屈折率の変化がほぼ一定であるため温度勾配はセル中で分布を持たないことが確かめられた。温度制御を初めてから安定するまでに 10 分程を要した(図 3.3)。

光学系を図 3.4 に示す。温度勾配方向が光学定盤に対して垂直であるため、入射光とローカル光のつくる散乱面が垂直になるようにした。このときレーザー出射光は光学定盤に対して垂直な偏光となっている。これを 2 枚のミラーを組み合わせると散乱面に対して垂直な偏光とし、VV(Vertical-to-Vertical)散乱の状態を保つようにした。またローカル光を-80

MHz シフトすることによって、ビート信号は 80 MHz を中心に、周波数が低いほうがストークス成分、周波数が高いほうがアンチストークス成分として観測されるようにした。

また散乱体積を小さくするため焦点距離 500 mm のレンズを用いて入射光およびローカル光を収束している。このため周波数軸上で見るとおよそ 6 MHz ほどの周波数広がりがある。今回測定に用いた液体試料においては測定周波数域での音波の減衰から見積もられる本来のブリュアンスペクトルの幅は数 10 kHz であり、波数のあいまいさによるスペクトルの広がり比べて十分狭い。このような条件ではデルタ関数的に細いスペクトルをそれより十分幅の広いフィルターで周波数掃引をしているのと同じであり、本来のブリュアン成分のもつ積分強度は、実験で得られる幅の広いスペクトルのピーク強度にほぼ比例する。このためストークス光およびアンチストークス光のピーク強度を測定し、式(3.18)によって非対称パラメータを求めれば良いことになる。

80 MHz を中心とするストークスとアンチストークスとのビート周波数の違いはわずかではあるが、フォトダイオードの感度の違いは完全には無視できない。そこで微弱光をフォトダイオードに入れ、そのショットノイズのスペクトルを測定して感度特性とし、それで見かけの非対称を補正する。また各測定ごとに温度勾配のない平衡状態でのブリュアンスペクトルの両成分の強度を測定し、これからの差として非対称パラメータを決めることも行った。2つのやり方で得られる結果は良く一致している。

実験ではあらかじめ1時間ほど温度勾配かけておき、十分に熱流が安定したことを確認してから測定を行った。測定では一度全体のブリュアンスペクトルをとったあと、そのピーク付近のみを掃引して平均化したものをデータとした。

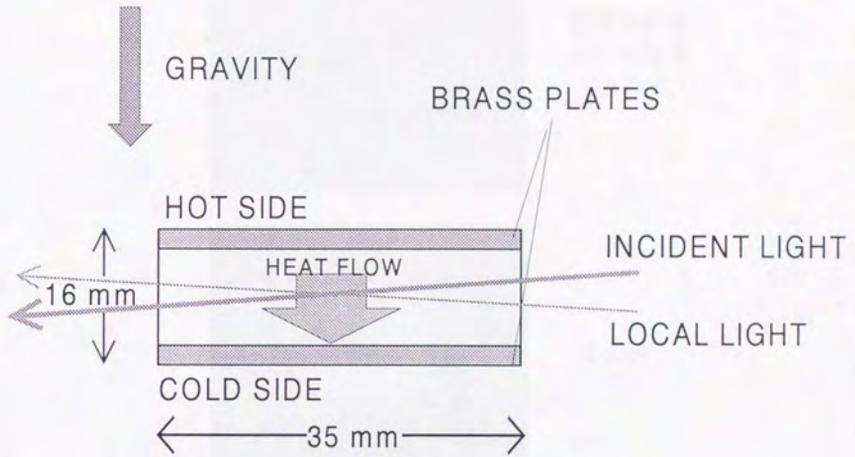
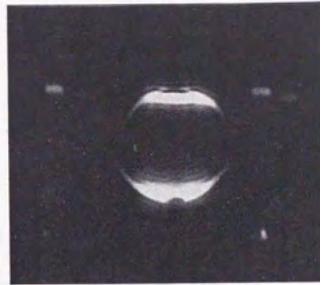
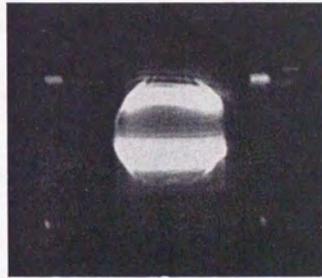


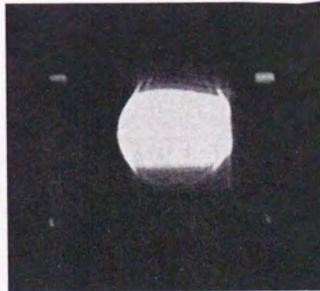
図 3.2 温度勾配セル.



温度勾配を
かけた直後
(30 秒後)



4 分後



8 分後

図 3.3 シュリーレン法による温度勾配の可視化.

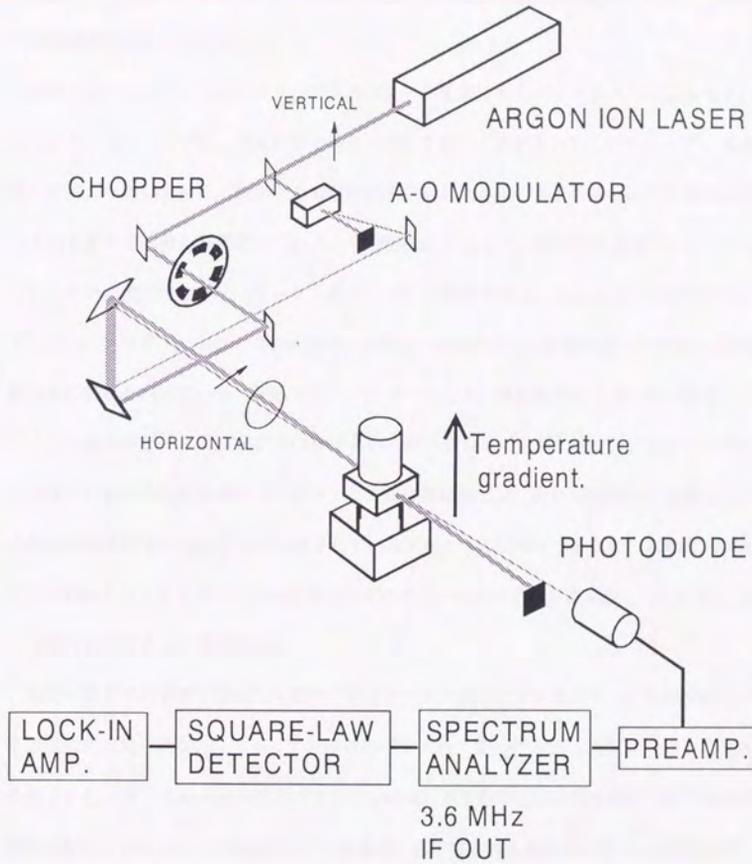


図 3.4 温度勾配下のブリュアンスペクトル測定系.

3.4 エタノールの温度勾配下のブリュアンスペクトル測定²⁵⁾

試料としてエタノールを用いた。このとき得られた温度勾配は 24 K/cm である。また散乱点の温度は 302.2 K である。

温度勾配下のエタノールのブリュアンスペクトルを図 3.5 に示す。上は Beysens らが、これまで水について行った測定例であり、FPI を用いて測定されたものである²⁰⁾。散乱角が非常に小さいために、試料セルの窓や試料中のわずかなごみからのわずかな迷光によって大きな中心成分が観測されており、その影響はブリュアン成分にも及んでいる。このときこの中心成分の強度はブリュアン成分の 10^5 倍程度であり、ちょっとした迷光のノイズによってスペクトルの形がゆがむおそれがある。またノイズの影響を減らすために 10 時間以上の積算を行っている。下は光ビート分光ブリュアン散乱装置によるものである。ブリュアン成分のピーク周波数が 30 MHz という超小角散乱にも関わらず、ブリュアンピークには中心成分の影響が現れていない。この周波数領域では、音波の減衰から見積もられる周波数幅は数 10 kHz であり測定されているスペクトルの幅は十分広い。このためストークス成分とアンチストークス成分のそれぞれについてピーク強度を測定し、式(3.18)によって非対称パラメータを算出した。

温度勾配下での測定であるにも関わらずストークス成分とアンチストークス成分のピーク強度に差が見られない。ブリュアン非対称パラメータを $1/f^2$ に対してプロットしたものを図 3.6 に示す。このとき $\epsilon=0$ がブリュアン成分に非対称がない状態を表す。図中実線は温度勾配から計算された理論値である。理論値から予想される非対称パラメータに比べて、実験では実験誤差の範囲で非対称は現れていない。以上の結果から実際にスペクトルに非対称が現れるのかを疑問に思い、これまで観測例のある水について測定を行うことにした。

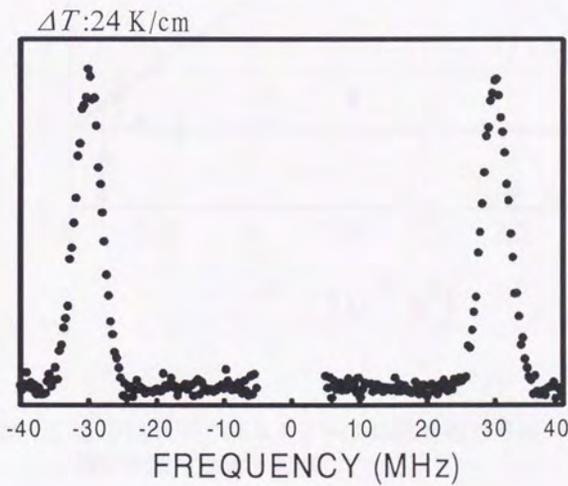
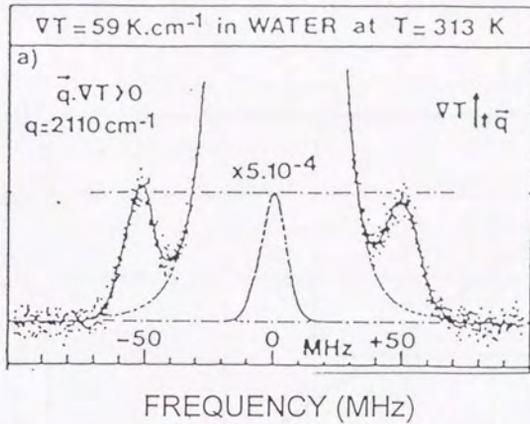


図 3.5 温度勾配下のスペクトル.

上: FPI による水のスペクトルの測定例²⁰⁾

下: エタノールの高分解能スペクトル例

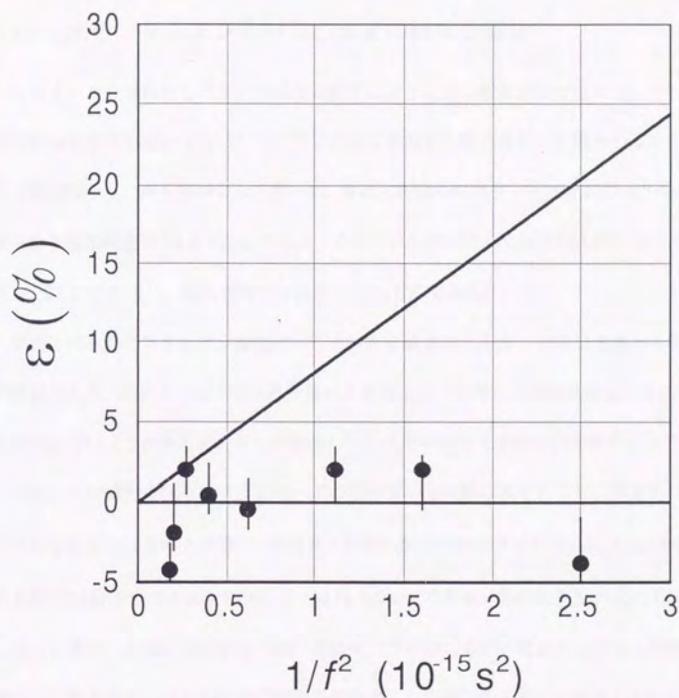


図 3.6 温度勾配下でのエタノールの非対称パラメータ。
 図中実線は理論予想値

3.5 水の温度勾配下のブリュアンスペクトル測定

3.5.1 水のブリュアン非対称の測定の結果と議論

エタノールを試料として用いた温度勾配下のブリュアン散乱測定ではブリュアン成分の非対称は観測されなかった。ブリュアン散乱に非対称が起こるのかを確かめるため、これまで観測例の多い水を試料として用いた。温度勾配セルはエタノールと同じセルを用いた。得られた温度勾配は 21.3 K/cm である。それぞれの測定された温度は上部で 323.7 K、下部で 291.2 K であり、散乱領域での温度は 323.7 K である。

実際に得られたブリュアン非対称パラメータを図 3.7 に示す。実線は理論から得られた予想値である。エタノールの結果と同様に予想値に比べて得られた実験値は非常に小さく、非対称がないように見える。そこで使用しているセルの大きさについて考えてみる。

ブリュアン成分を作り出す音波モードのゆらぎの特徴的な長さとして、空間的コヒーレンス長を表す $1/\alpha$ を導入する。この長さと温度勾配の系の長さである $L=1.6$ cm を比べる。例えば 30 MHz のフォノンに対して $1/\alpha$ は 4.5 cm であり、系の長さ L に比べて 3 倍程度の長さを持つ。このような条件では、音波モードのゆらぎが一度起こったあと空間的に伝播すると考えると、セルの壁面で数回反射を起し温度勾配をキャンセルしている可能性がある。また以前に行われた実験でもセルの大きさと測っている周波数帯域は

D.Beysens et al.²⁰⁾

- ・試料：水
- ・セルサイズ：0.5 cm
- ・測定周波数：50-80 MHz

H. Kifte et al.²¹⁾

- ・試料：水、熔融石英
- ・セルサイズ：1 cm
- ・測定周波数：70-100 MHz

とセルの大きさが無視できない。

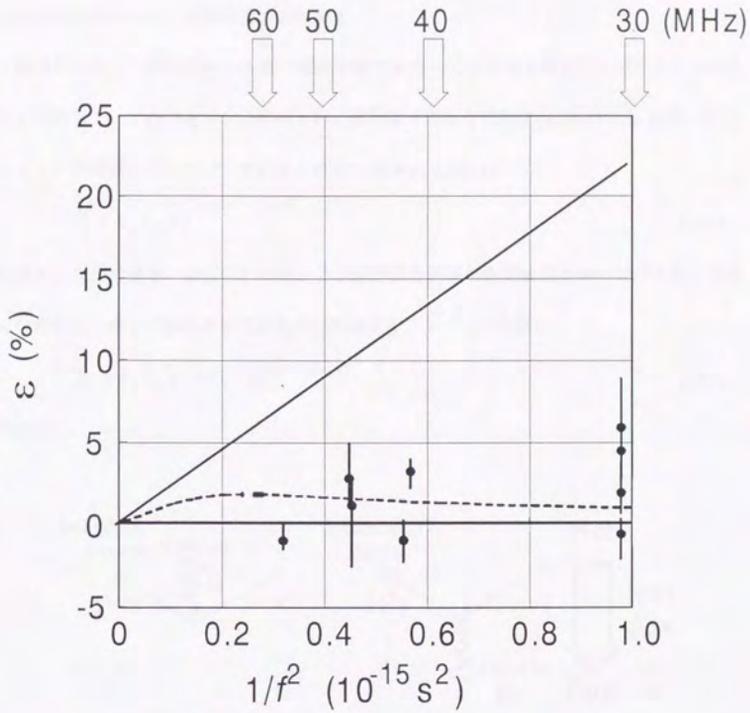


図 3.7 水の非対称パラメータ.

実線：無限系における理論予想値

破線：フォノンの反射の影響を考慮に入れた予想値

セルの壁面におけるサーマルフォノンの反射の影響を見積もるためにブリュアンスペクトルの非対称について波動論的に解釈する。

熱流中において散乱点から r だけ離れた場でのローカルな熱平衡状態を考える。このときこの場でサーマルフォノンが励起される確率はその場の温度 $T(r)$ に比例する。励起されるフォノンの個数はボルツマン定数 k_B 、断熱圧縮率 χ_S を用いて

$$P_r \propto k_B T(r) \chi_S \quad (3.22)$$

と表すことができる。励起されたフォノンは音波と同様に空間減衰を伴いながら散乱点まで伝搬する。点 r で励起されて散乱点に到達するフォノンの個数は

$$P_S \propto k_B T(r) \chi_S \exp(-\alpha|r|). \quad (3.23)$$

である。

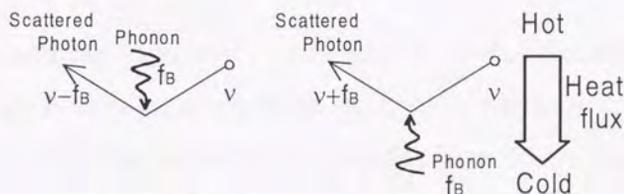


図 3.8 温度勾配下でのブリュアン散乱の概念図。

ブリュアン散乱測定に図 3.8 のような構成をとると、散乱光の周波数が下がるストークス成分は散乱点より熱い方向から来るフォノンの情報を持っていることになる。周波数が上がるアンチストークス成分は冷たい方向から来るフォノンの情報を持つ。このように考えて、散乱点にそれぞれの方向からやってくるフォノンの個数をそれぞれ算出する。このとき散乱を受ける光の強度はこの散乱点でのフォノンの強度に比例しているはずである。

それぞれのフォノンはインコヒーレントであるとして振幅の自乗について積算する。また散乱体積内にあるフォノンはすべて同じ割合 χ で散乱に寄与すると考える。この結果、ストークス光強度 I_{st} 、アンチストークス光強度 I_{as} について、それぞれ

$$I_{st} = \chi \int_{V_{hot}} k_B T(r) \chi_s \exp(-2\alpha|r|) dr \quad (3.24)$$

$$I_{as} = \chi \int_{V_{cold}} k_B T(r) \chi_s \exp(-2\alpha|r|) dr \quad (3.25)$$

と表すことができる。これを非対称パラメータの定義式である式(3.18)に代入してブリュアン非対称の理論値、実験値とを比較することができる。

一定の温度勾配 $T(r) = T_0 + \Delta T \cdot r$ が無限に広がっていると仮定すると、非対称パラメータは次のようになる。

$$\varepsilon_w = \frac{I_{st} - I_{as}}{I_{st} + I_{as}} = \frac{1}{2\alpha} \frac{\Delta T}{T_0} \quad (3.26)$$

この式は以前に算出した非対称パラメータの式(3.21)とまったく同じである。波動論的に解釈した非対称パラメータ ε_w はこれまでの結果と変わらないことを示しており、このように考えることで温度分布がわかれば式(3.24)、(3.25)からそれぞれのブリュアン線の強度を求め、式(3.18)から非対称パラメータを求めることができる。

壁による反射の影響を、次のように見積もる。フォノンが感じている温度分布はセルの壁面がある距離 $r=r_B$ を境にして、折れ曲がっているとして考えられる(図 3.9)。このフォノンが感じている温度分布を先ほどの $T(r)$ にいれて計算を行った。この計算では壁のところでフォノンは 100% 反射すると考えた。 r がコヒーレント長の 2 倍になったところで生成するフォノンの散乱点における強度は減衰によって $1/e^4$ になる。そこで $r=2/\alpha$ で計算を打ち切った。

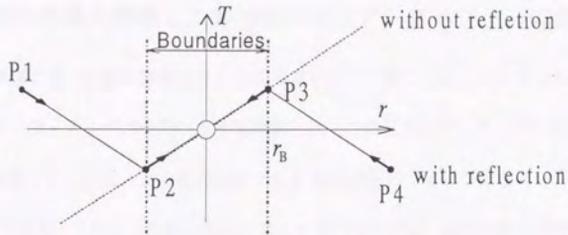


図 3.9 セル壁面でのフォノン反射の影響.

この計算から得られた予想値が図 3.7 の破線で表してある。実験値と非常に一致がみられた。ただし、実験で得られている非対称自体が非常に小さく、誤差の範囲と非対称とが重なってしまう。これまでの予想値と壁の影響を考慮に入れた予想値とでは大きな差が見られたため、純粋に熱流によるブリュアンスペクトルの非対称の測定にはこの壁の影響をなくして実験を行う必要がある。

3.5.2 壁の影響を排除した非対称ブリュアンスペクトルの測定

前節で問題になった壁の影響をなくした測定を行うために、フォノンのコヒーレント長より十分長いフォノンパスを持つセルを作製した。このセルのフォノンパスは24 cmであり、今回実験で行ったもっとも低周波数である25 MHzのフォノンでもコヒーレント長は6 cm程度である。このような熱流方向に対して長いセルでは、温度勾配を長時間一定に保つことが難しい。これまでに報告例のあったFPIによる測定のように中心のノイズの影響を数10時間積算して取り去るといった方式では実験することが不可能である²⁰⁾。光ビート分光法では20分程度で測定が可能であるため、このようなセルを用いた測定が可能となる。

作製したセルの形状および温度分布を図3.10に示す。セルは上部はコイル状のヒーターを用いて温度制御をしている。コイルは散乱点に近づくほど疎になるように巻いてある。セルの下部は、ほぼ0°Cの恒温水を循環したジャケットで冷却した。温度分布の横軸は散乱点を $r=0$ とし上に向かって正の向きにとった。温度は散乱点では293.1 Kであり、-1~-11 cmでは275 Kである。また+11 cmでは360 Kを越えており、試料が水であることを考えるとほとんど最大の温度勾配が得られている。このセルでは理論導出時に仮定したような一定の温度勾配とはならない。だが一定の温度勾配はブリュアン非対称現象の観察に必ずしも必要でない。また先ほどの波動論的解釈によってこのような条件であっても理論値との比較が可能である。

フォノンパスの長いセルで得られたスペクトルを図3.11に示した。平衡状態ではストークス成分とアンチストークス成分のピーク強度は同じであるが、熱流中では明らかにストークス成分のピーク強度がアンチストークス成分の強度より大きく、ブリュアンスペクトルに非対称が現れていることが分かる。このセルを使った測定を各周波数について行った

結果を図 3.12 にまとめた。測定で得られた非対称パラメータは 2~8% である。また図中 ■ で表された点は、ローカル光のシフト周波数を +80 MHz に変えて測定を行ったものである。これからフォトダイオードの感度特性の影響は出ていないことが分かる。実線は散乱点付近の温度勾配が無限に続くものとして計算を行った予想値である。破線は実際の温度分布を考慮に入れて計算を行った結果であり、実験値と理論値でよい一致がみられた。

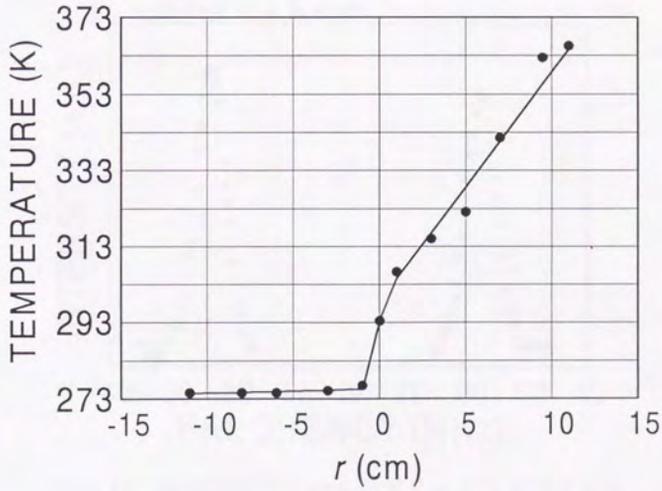
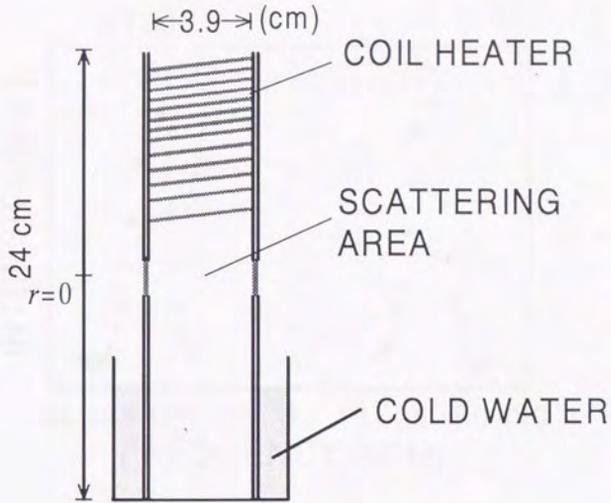


図 3.10 フォノンパスを長くしたセルの外形とその温度分布.

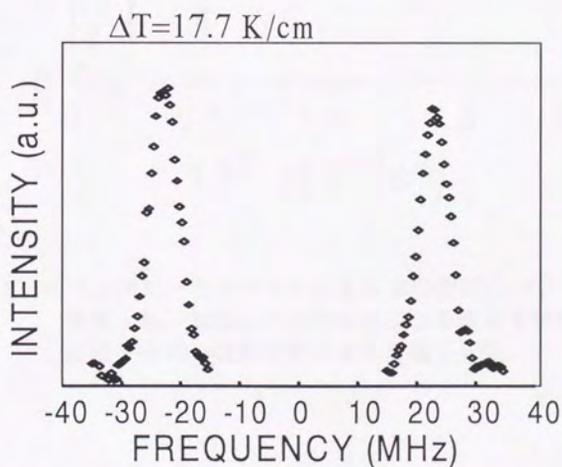
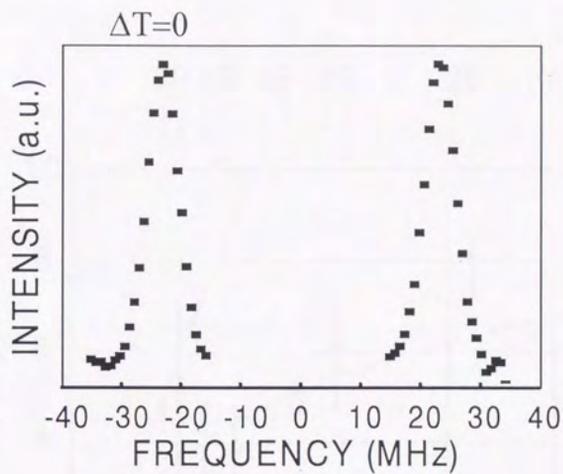


図 3.11 温度勾配下での水のブリュアンスペクトル.
上：温度勾配無し
下：温度勾配 17.7 K/cm

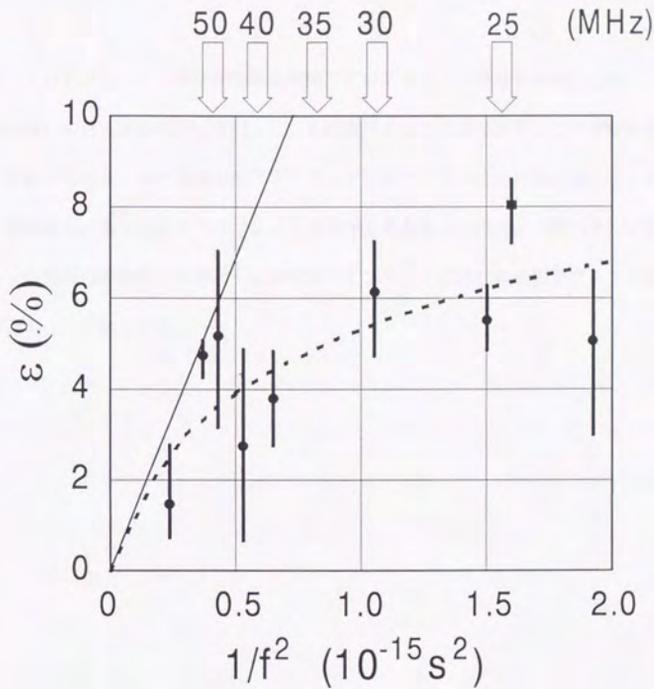


図 3.12 バウンダリーフリーセルによる水の非対称パラメータ.
 実線：単一無限温度勾配仮定による理論予想値
 破線：非単一温度勾配による理論予想値

3.6 三章のまとめ

光ビート分光ブリュアン散乱法を温度勾配下でのブリュアン非対称測定に応用し、熱的非平衡状態における理論の検証を行った。その結果として迷光を排除して非対称の高精度測定が可能となった。また温度勾配下でブリュアンスペクトルに非対称が現れることを確認し、波動論的に温度勾配下でのフォノンの伝搬を考えることによって狭いセルの中でのフォノンの反射の影響および非単一温度勾配下でブリュアン非対称を定義することができ、実験値とのよい一致を見た。

第四章

熱フォノン共鳴

4.1 はじめに

これまでのブリュアン散乱は一般に理論的にも、実験でも、試料が無限に大きい条件において行われてきた。液晶などの試料は狭い領域に閉じこめると境界の影響で層状の構造を作る。このような物質の動的性質を光散乱法で調べようとすると小さな領域で測定を行う必要がある。前章でも問題になったようにブリュアン散乱測定ではフォノンがコヒーレント長より小さな領域に閉じこめられたときに系によって影響を受ける。

つまり、フォノンのコヒーレント長より十分狭い領域でブリュアン散乱の測定を行うとフォノンが干渉を起し、フォノンの共鳴現象が起り得る。これが本章で述べる熱フォノン共鳴である。これまでサーマルなゆらぎの共鳴現象が起りうるものがシングルモード光ファイバー中の損失の研究²⁶⁻³¹⁾や薄膜のブリュアン散乱測定^{32,33)}といった特殊な条件下で見いだされた。

一般の液体試料でこの共鳴現象が起り得る領域の大きさを考える。数 10 MHz の周波数をもつフォノンのコヒーレント長は数 cm 程度であり、熱フォノンの共鳴現象を観察するためにはフォノンの伝搬方向の長さが 1 mm 以下の試料セル中での光散乱実験が必要となる。このような小さなセル中で実験を行うと、セル表面からの迷光は非常に強いため

リュアンスペクトルに悪影響を与える。液体などの音波減衰の大きい試料内でフォノン共鳴実験を行うためには、観測されるフォノンのコヒーレント長を長くする必要があり、散乱角の小さい測定を行わなくてはならない。ところが散乱角を小さくすると迷光の影響が大きくなる。

このような微小領域でのブリュアン散乱測定では、迷光の影響を排除してスペクトルを得るために高い周波数分解能と新しい光散乱測定技術とが必要とされる。

4.2 偏光変調ロックイン方式の開発³⁴⁾

ごく一般的な液体試料中でのフォノンのコヒーレント長は数 10 MHz では、数 cm である。フォノンが共鳴器内で数 10 回反射をするようにするためには 1 mm 程度のセル中で光散乱実験を行う必要がある。

光散乱に用いる試料セルの大きさが mm 程度に小さくなってくるとセル表面の反射による迷光の影響がさけられなくなる。通常、迷光は入射光と同じ周波数であり、周波数シフトしない中心成分にブリュアン成分が近づくほどその影響は大きくなる。光ビート分光ブリュアン散乱法は装置の周波数分解能が非常に高いのでこの迷光の影響はさけることができる。

もともと光ビート分光法は暗室でなくても光散乱の実験ができるほど外来の光ノイズに強い測定法である。これは散乱光と同時に 1 mW 程度の強いローカル光をフォトダイオードに入れており、さらに微弱な光ビート信号検出のためロックイン検出を行うことによって、光ビート信号に同期していないノイズを落とすことができるためである。ところがフォトダイオード上に入る迷光強度がローカル光に比べて無視できないほどの強さになると、スペクトルに影響を与え始める。これまでの光ビート分光法では、ロックイン検出を行うために入射光にチョッパーを使った強度変調をかけている。セルからの迷光で問題になるのは散乱光と同じ強度変調を受けている入射光からの迷光である。フォトダイオードに入射した光は光ビート信号の他に広帯域のショットノイズ成分を生む。ローカル光によるショットノイズ成分はロックインアンプで簡単に落とすことができるが、ロックインに同期したノイズは落とすことができない。フォトダイオードに集められた迷光とローカル光の強度を比べると、迷光がローカル光より十分弱ければ問題にはならないが、小さいセルからの迷光はローカル光と同程度の強度となる。このように迷光が強い場合にはブリュアンスペクトルはゆがんだ形となり、正確なスペクトル形状を観測することは不可能となる。

そしてこの影響は暗室で実験を行っても取り去ることはできない。

これらは入射光に強度変調をかけることによる弊害であり、微小領域でブリュアン散乱測定を行うためには、別の変調方式を開発する必要がある。光ビート分光法はローカル光と散乱光の干渉で光ビートを作り出し検出する方法である。一般に液体からのブリュアン散乱光は偏光保存散乱であり、垂直(Vertical)偏光で散乱実験を行うと、散乱光は垂直偏光になる。また水平(Horizontal)偏光でも同様に散乱光は水平偏光である。さて垂直偏光と水平偏光の間には干渉性がなく、垂直-垂直偏光間、水平-水平偏光間には干渉性がある。また迷光によって作られるショットノイズ強度はフォトダイオード上に当たっている光の強度に比例し、偏光状態には依存しない。従って、ローカル光の偏光方向を固定して入射光の偏光方向を縦-横偏光にスイッチングすることでフォトダイオード上の光強度を変え、ことなく光ビート信号に変調をかけることができる。

このような変調方式を偏光変調方式と呼ぶ。この偏光変調方式を利用して作製した偏光変調ロックイン検出システムを図 4.1 に示す。レーザーの出力光はレーザー内のブリュースター窓によって垂直偏光になっている。光をビームサンプラーで二つに分け表面反射による弱い光をローカル光として用いる。ビームサンプラーを透過した光は、ポッケルス効果を利用して時間的に垂直-水平偏光に変調される。ポッケルスセルの後ろにビームサンプラーを置き常に偏光状態をモニターしてロックインのリファレンス信号とする。セル周りからの反射光は偏光方向によって反射率が変わり、迷光強度が変化する。これを防ぐために試料の前に $\lambda/4$ 板をいれて垂直-水平偏光を右回り-左回り円偏光にし反射率の変化によってフォトダイオードに入る光の強度変化がないようにする。

円偏光を用いることで、散乱光とローカル光によるビート信号は VV (Vertical-to-Vertical)散乱と HH (Horizontal-to-Horizontal)散乱が混ざったものとなる。我々が測定しようとしている熱フォノン共鳴では、フォノンのコヒーレント長が長いほうが有利である

ため散乱角は $\sim 0.5^\circ$ と小さい。このとき HH 散乱光強度 I_{HH} は、VV 散乱光強度 I_{VV} と散乱角 θ によって $I_{HH} = I_{VV} \cdot \cos\theta$ の関係にある。 I_{HH} は散乱角が 8° であっても I_{VV} の 99% であり、本実験のような小角散乱実験においては無視することができる。

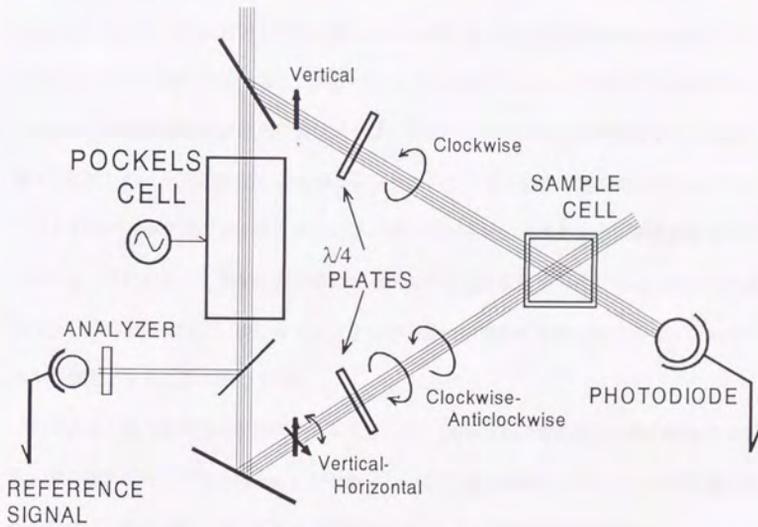


図 4.1 偏光変調ロックインシステムの原理図。

新しく開発した偏光変調ロックインシステムがどの程度の迷光除去能力があるのかを調べるために、セル中に金線を置くことで故意に迷光を作り出した系において測定を行った。この評価実験は 10×10 mmの通常ブリュアン散乱に用いるセルを用い、試料としてトルエンを用いた。また強い迷光を作り出すために散乱体積内に太さ $50 \mu\text{m}$ の金線をつり下げて行った。

金線を入れたときと入れないときのセル後方で光の様子を図 4.2 に示す。金線がないときにはローカル光と入射光が円形に見えるのに対して、その散乱体積内に金線をおいたときには入射光が横方向に大きく広がりローカル光を隠している。このような条件下で、これまでの強度変調方式と偏光変調方式でブリュアンスペクトルの比較測定を行った例を図 4.3 に示した。焦点距離 500 mmのレンズを用いている。強度変調方式のブリュアンスペクトルはバックグラウンドが大きく、また傾いているためスペクトルの形状自体もゆがんでいる。それに対して偏光変調方式のスペクトルでは強度変調方式で見られたバックグラウンドのゆがみはなく、強い迷光がある中でも迷光の影響を排除してブリュアンスペクトルを測定できることを示している。

このように偏光変調方式を採用することにより、迷光の影響を排除して微小領域でのブリュアン散乱測定が可能となることがわかった。この微小領域内でのフォノンの伝播を調べるために、平行平板とキャピラリーの2種のキャビティについて実験を行った。

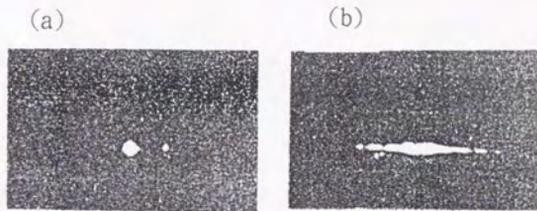


図 4.2 散乱体積内に作り出された迷光.

(a) 迷光なし

(b) 散乱体積内に金線挿入

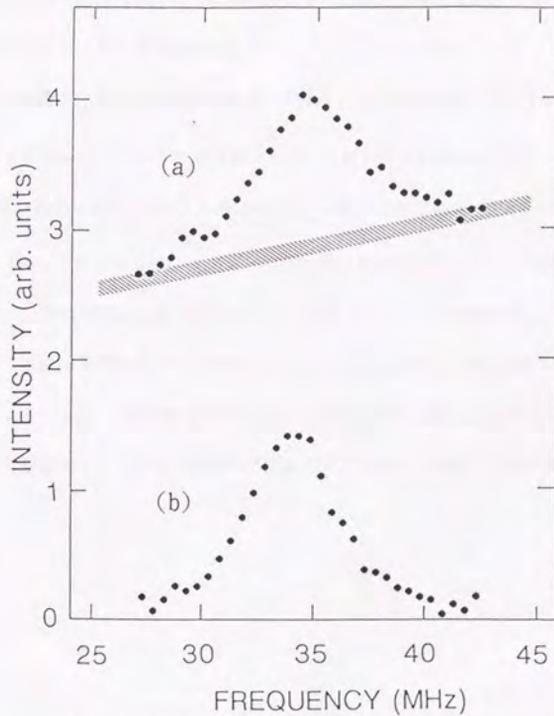


図 4.3 迷光の強い系でのブリュアンスペクトル.

(a) 強度変調方式

(b) 偏光変調方式

4.3 平行平板キャビティでの熱フォノン共鳴³⁵⁾

4.3.1 実験系

実験に用いた平行平板キャビティおよび光学系を図 4.4 に示す。フォノンの反射板として厚み $d = 150 \mu\text{m}$ のガラス板を用いた。この反射板の間に厚さ $L = 880 \mu\text{m}$ の光学ガラス板を挟んでキャビティを作成した。このキャビティを試料液体であるトルエン中に浸してこの共鳴器中のブリュアン散乱測定を行う。

共鳴板であるガラス板は、測定周波数域 f でフォノンの反射膜の条件 $2df = (m+1/2)v_g$ を満たすように選んだ。ここで m は次数であり、 v_g は共鳴板に使用したガラス板の音速である。共鳴板の音速は超音波測定から求められ $v_g = 5640 \text{ m/s}$ である。観測する 30, 60 MHz 付近の $\pm 5 \text{ MHz}$ ではガラス板のフォノンの反射率は 98% 以上である。このキャビティの中でのフォノンの共鳴現象を観測するが、この実験でフォノンの伝搬方向は、キャビティの面に対して垂直方向であるため入射光とローカル光のなす角の 2 等分線がキャビティと平行になるようにした。入射光およびローカル光は焦点距離 500 mm のレンズで集光しキャビティ内で交差させた。また共鳴セルは回転テーブルの上に載せ、角度の微調整をおこなった。

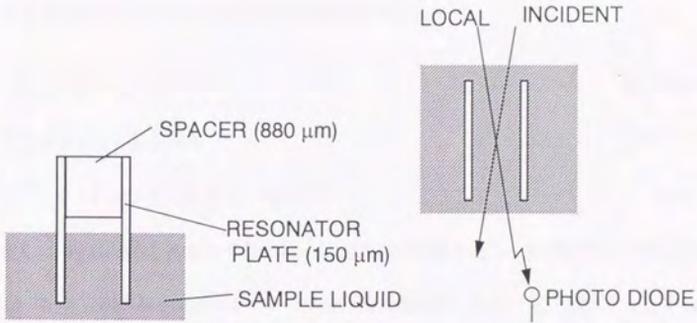


図 4.4 平行平板キャビティおよび光学系.

4.3.2 平行平板キャビティ内のフォノンモード

キャビティを構成する共振板は、フォノンを 100% 反射する剛体と考える。Y, Z 方向には、無限に広がる媒体中に、 $x = \pm b$ の位置に反射板がある。

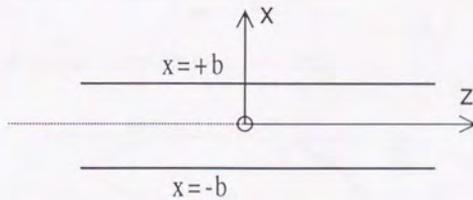


図 4.5 平行平板キャビティの座標.

このとき速度ポテンシャル ϕ に対する波動方程式は

$$\nabla^2 \phi = \frac{1}{v^2} \frac{\partial^2 \phi}{\partial t^2} \quad (4.1)$$

ここで速度ポテンシャルを

$$\phi = \phi_x(x) \cdot \phi_y(y) \cdot \phi_z(z) \exp(i\omega t) \quad (4.2)$$

とおく。 $\phi_x(x)$, $\phi_y(y)$, $\phi_z(z)$ はそれぞれ, x, y, z のみの関数である。束縛条件は共鳴板の位置 $x = \pm b$ で, x 方向の粒子速度が 0 という条件 (固定端反射) から, 粒子変位を u とすると

$$[\dot{u}]_{x=\pm b} = \left[\frac{\partial^2 \phi}{\partial x \partial t} \right]_{x=\pm b} = 0 \quad (4.3)$$

ここで x 方向に伝わるフォノンの波数を k_x とすると

$$\phi_x = A \exp(i\omega t - ik_x x) \quad (4.4)$$

であり, x 方向に伝わるフォノンは

$$[\dot{u}]_{x=\pm b} = [\omega k_x A \exp(i\omega t - ik_x x)]_{x=\pm b} = 0 \quad (4.5)$$

を満たさなくてはならない。よって平行平板キャビティの中の x 方向に伝わるフォノンモードの波数の条件は, キャビティの間隔 $L=2b$ と置き直して, よく見慣れた共鳴の条件

$$k_x L = m\pi \quad (m=1, 2, 3, \dots) \quad (4.6)$$

となる。平行平板中には図 4.6 に示すようなモードがたつ。

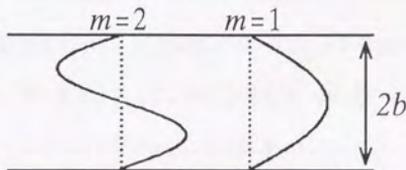


図 4.6 平行平板キャビティ中のフォノンモード。

4.3.3 平行平板キャビティの結果と議論

平行平板キャビティ内およびキャビティ外でのスペクトルを図4.7に示す。散乱角は 0.5° である。760 kHz 間隔でフォノンピークが見えている。キャビティの長さが $L=880 \mu\text{m}$ であるから、フォノンの共鳴ピークの間隔を Δf とすると

$$\Delta f = c/2L \quad (4.7)$$

から求められた値と一致した。音速 c は1130 m/sである。またキャビティがないときには共鳴ピークは見られない。

どうしてキャビティがあることによってこのような共鳴スペクトルが見えるようになるのだろうか？ 熱フォノンのエネルギーは各周波数に等分配されるはずであり、本来このような周波数依存性は見られないはずである。この現象を理解するためには、これまでのブリュアン散乱現象では現れてこないフォノンの位相について考える必要がある。

熱ゆらぎによって励起されたフォノンは励起された後は音波として伝わり減衰する。キャビティ内の一点で観測を行っているとする、そこでのフォノンの位相はフォノンの波数が式(4.6)を満たすとき、1回目にビームを横切る時の位相とキャビティ内を一往復して2回目に横切る時の位相差は0である。また波長が

$$k_x b = (2m-1)\pi/4 \quad (4.8)$$

を満たしているとき、逆に位相差が π になり互いに打ち消しあいその波長での振幅は0である。その模式図を図4.8に示す。光と横切っているフォノンの位相は波数によって変わり、波数によって強く見えるところ(図4.8a)と見えないところ(図4.8b)がでてくる。本来インコヒーレントであるはずのフォノン強度にキャビティによって位相条件が導入されるため、ゆらぎを振幅の足し合わせで考える必要がある。

この現象を観察するためには、様々な波数があらかじめ見えるようにしておく必要があ

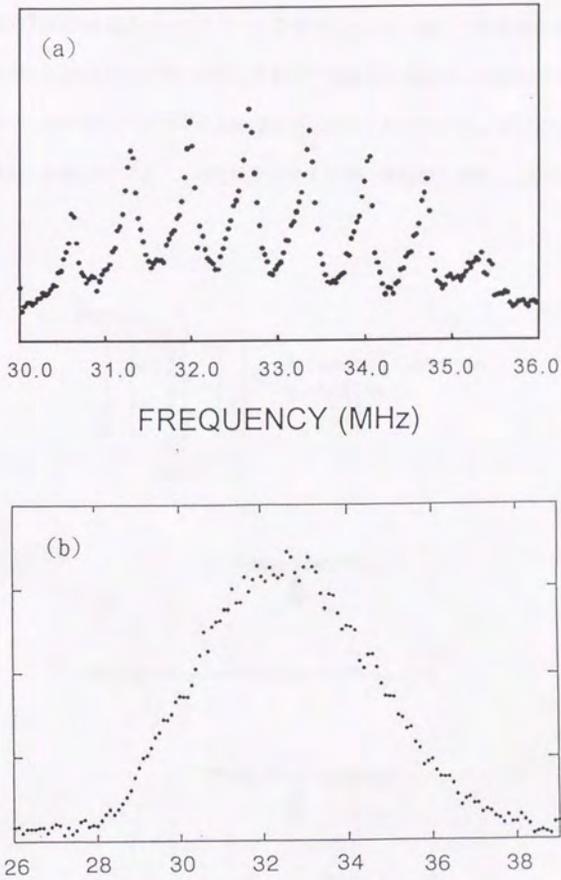


図 4.7 平行平板キャビティ内のフォノン共鳴スペクトル.
(a)フォノン共鳴スペクトル
(b)キャビティ外のブリュアンスペクトル

る。この測定の周波数帯域はレンズでビームを集光したときに起こる散乱角のあいまいさによって決まり、これはキャビティがない状態での装置幅に当たる。共鳴スペクトルをみてわかるように、各共鳴スペクトルの包絡線はキャビティ外でのブリュアンスペクトルの装置幅に一致し、装置幅がフォノン共鳴現象が見える周波数範囲と感度とを示している。

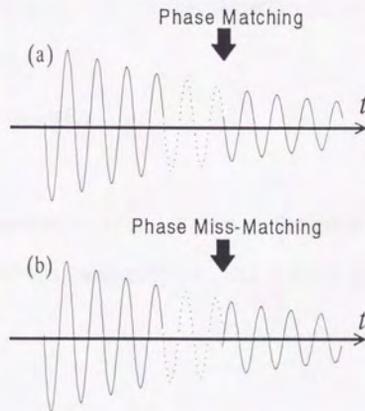
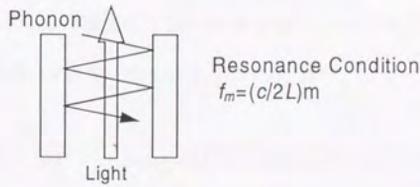


図 4.8 キャビティ内のフォノンの位相.

さらにフォノンの位相と減衰のことを考慮に入れると、キャビティを一往復する間に波数 k のフォノンについて位相は $2kL$ 変わり、 $2L\Gamma/c$ だけ減衰する。これからキャビティ内のフォノンのパワースペクトルは

$$S(k, \omega) \propto \frac{1}{i(\omega - ck) + \Gamma} \times \frac{\exp[2i(ck - \omega)L/c - 2L\Gamma/c] - 1}{\exp(2ikL)\exp[2i(ck - \omega)L/c - 2L\Gamma/c] - 1} \Big|^2 \quad (4.9)$$

と表せる。このとき、フォノン減衰によるスペクトル幅がフォノン周波数に比べて小さく、 $2(ck - \omega)L/c \ll 1$ を満たすとき、式(4.9)は

$$S(k, \omega) \propto \frac{1}{(\omega - ck)^2} \times \frac{1}{1 - 2\exp(-2kL\Gamma/c)\cos(2kL) + \exp(-4L\Gamma/c)} \quad (4.10)$$

と簡単になる。測定されるスペクトルは式(4.10)に波数のあいまいさによる装置幅の関数 $I(\omega)$ がかけられ

$$P(\omega) \propto \int dk I(\omega) S(k, \omega) \quad (4.11)$$

で表される。

図 4.9 により高い周波数域でのスペクトルを示した。図中の実線は式(4.11)の計算結果である。音速および減衰の値は文献値を使用した。図からわかる通り理論と実験はよく一致する。

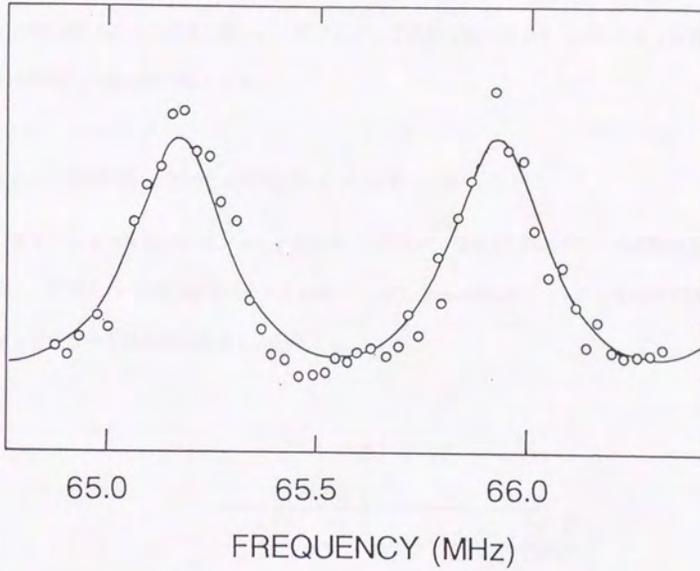


図 4.9 熱フォノン共鳴スペクトル.
実線：フォノンの位相から算出した理論値

4.4 円筒キャビティでの熱フォノン共鳴

この共鳴現象をより広い音波物性測定に応用する基礎とするため、次に円筒形状のキャビティ内の熱フォノン共鳴現象の観測を試みた。ある種の脂質膜はキャピラリー中に拘束されることによって円筒状の構造をもつことが期待される。このような系で音波を励起して測定を行うことは非常に難しい。熱フォノンで測定可能であるならば系がもつ固有のゆらぎを使った測定が可能となる。

4.4.1 円筒キャビティ内のフォノンモード

キャピラリー中のフォノンモードを計算するために、図 4.10 のような円筒座標系を考える。z 方向は、r 方向に散乱ベクトルが向いており、 $r=a$ の位置にフォノンを完全反射するキャピラリーの剛体壁があるものとする。

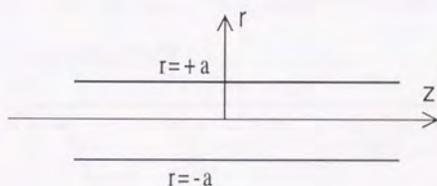


図 4.10 円筒キャビティと円筒座標.

速度ポテンシャルを ϕ とし、円筒座標系の波動方程式は

$$\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial \phi}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 \phi}{\partial \theta^2} + \frac{\partial^2 \phi}{\partial z^2} = -k_0^2 \phi \quad (4.12)$$

で表される。ここで

$$\phi = \phi_r(r) e^{im\theta} \phi_z(z) \exp(i\omega t) \quad (4.13)$$

とおく。 $\phi_r(r)$, $\phi_z(z)$ はそれぞれ、 r , z のみの関数である。 このようにおくと、式(4.12)は容易に分離できて

$$\begin{cases} \frac{\partial^2 \phi_r(r)}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial \phi_r(r)}{\partial r} = -\left(k_r^2 - \frac{m^2}{r^2}\right) \phi_r(r) \\ \frac{\partial^2 \phi_z(z)}{\partial z^2} = -k_z^2 \phi_z(z) \end{cases} \quad (4.14)$$

となり、これから $\phi_r(r)$ の解は m 次のベッセル関数 $J_m(r)$ になる。前節と同様に固定端反射による束縛条件 $r=a$ で r 方向の速度が 0 という条件から

$$\left[\dot{u}_r \right]_{r=a} = \left[\frac{\partial^2 \phi}{\partial r \partial t} \right]_{r=a} = J'_m(k, a) = 0 \quad (4.14)$$

を満たすような波数 k , をもつフォノンが円筒キャビティ中に観測される共鳴スペクトルのピークとなる。図示するとベッセル関数 $J_0(r)$ の r 微分 $J_1(r)$ が 0 と交わっている点 (図中矢印) を r の小さい方から j_{01} , j_{02} , j_{03} , ... とし, m 次のベッセル関数に対して j_{mn} と表すと $k, a = j_{mn}$ を満たすような波数 k , が定まる。

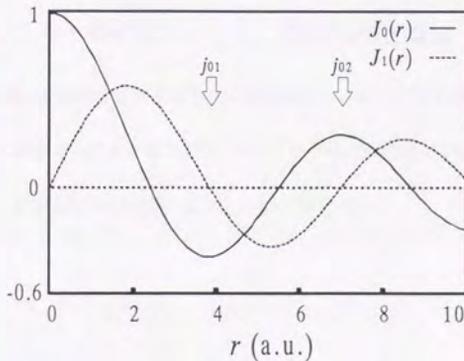


図 4.11 ベッセル関数 J_0 および $J'_0 = J_1$.

このようにして定めた波数 k_r について、それぞれ図示すると図 4.12 のモードがキャピラリー中のフォノンモードである。 J_{0n} のモードは軸対称のモードであり、それ以外の J_{mn} のモードは全て軸に対して非対称なモードである。以前に報告例のあるシングルモードファイバー中の光散乱では光が中心部のみを通るため、偏光保存散乱では J_{0n} 以外のモードは観測されない。

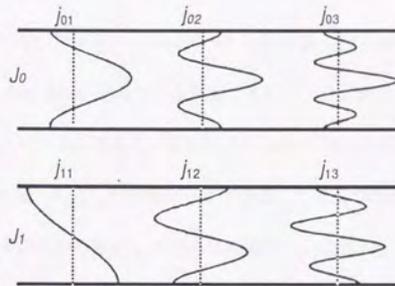


図 4.12 キャピラリー中の J_0 および J_1 のフォノンモード。

4.4.2 キャピラリー中の熱フォノン共鳴の結果と議論

定量測定用 (50 μl) のガラスキャピラリーを円筒キャビティとして用いた。このガラスキャピラリー中に試料として水を満たした。キャピラリーの径は内径 1450 μm 、外径 1800 μm である。また実験は図 4.13 に示した系について行った。



図 4.13 キャピラリー共鳴器.

キャピラリー中で得られたフォノン共鳴スペクトルを図 4.14 に示す. 得られた共鳴スペクトルの周波数域は 5~9 MHz であり, これまで光ビート分光法ブリュアン散乱装置で得られた最低周波数のスペクトルである. 電気系のフィルター幅は 30 kHz である.

図中矢印で示したのは, J_{0n}, J_{1n} の共鳴ピークである. この二つのモードは 500 kHz 間隔で観測された. 先ほどの式から波数 k , を求め水の音速 $v_w=1503$ (m/s) (温度: 27.0 °C) を入れて計算すると J_{0n}, J_{1n} それぞれのモードに対して周波数間隔 $\Delta f=1.036$ MHz である. このスペクトルではモード J_{0n} では $n=6,7,8$, J_{1n} では $n=5,6,7,8$ が観測された.

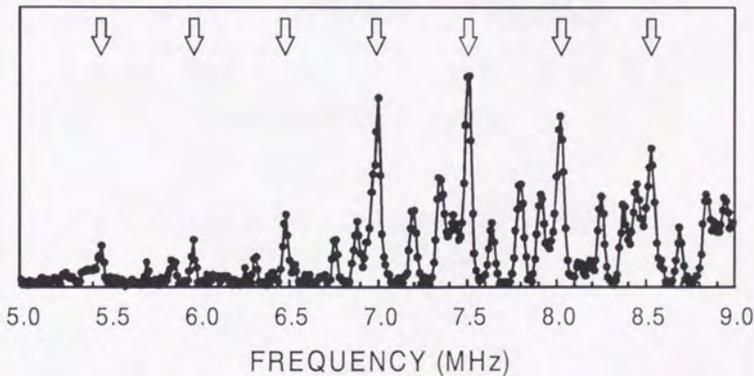


図 4.14 円筒キャビティ内の熱フォノン共鳴スペクトル.
図中矢印は J_{0n}, J_{1n} のモードを表す.

より高周波数のスペクトルを図 4.15 に示す。周波数域は 30.3~31.3 MHz である。二つの共鳴ピークが観測され、ピークの幅が 53 kHz のであると見積もられた。しかしこの周波数域ではフォノン吸収による自然幅 10 kHz よりかなり広い、これはより高周波数になってくると、ベッセル関数の高い次数のモードが J_{0n}, J_{1n} のモードに集まってきてこのように分離せずに観測されたものと考えられる。

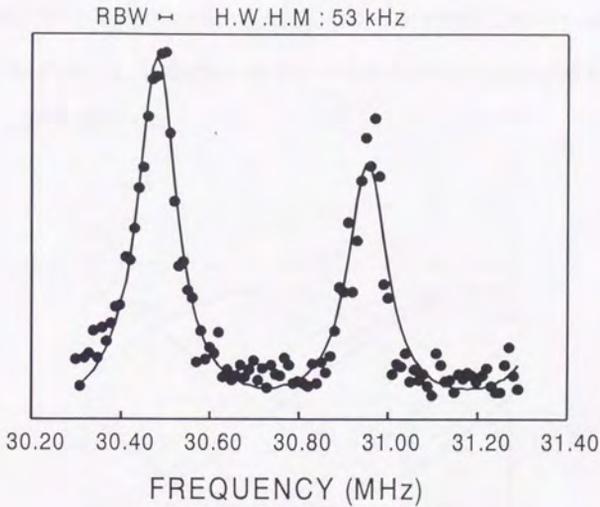


図 4.15 円筒キャビティ中の高周波共鳴スペクトル。
キャピラリーの内径：1.45 mm

ベッセル関数のモードを図 4.16 に示す。図中太線は J_{0n} , J_{1n} のモードであり、それより高次の $m > 2$ モードは低い周波数側から $m = 0, 1$ のモードに近づいている。

これを確かめるためにスペクトラムアナライザの分解能を上げた測定を行った。だがフォノンの減衰による幅が観測されたモード間隔に比べて広いため、各モードを分離して測定することが不可能であった。キャピラリーの径をより小さくすることによって各モード間隔を広げた測定を行い、それぞれのモードを分離して観測することを試みた。

この実験に用いたキャピラリーは内径 $921 \mu\text{m}$ である。周波数域は $30.3 \sim 32.3 \text{ MHz}$ である。783 kHz 間隔で J_{0n}, J_{1n} の共鳴ピークが見えておりその周りに J_{mn} ($m > 2$) のモードが集まっている様子が観測された。

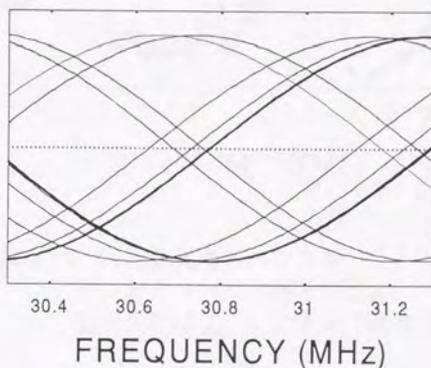


図 4.16 円筒キャビティ中のモード。
太線: J_{0n} , J_{1n} のモード

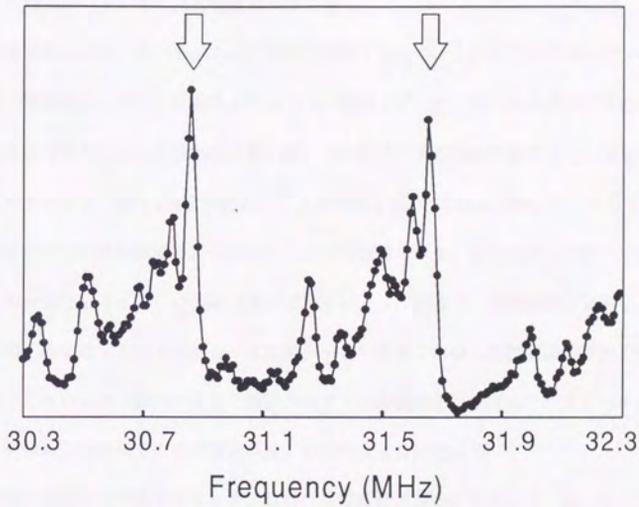


図 4.17 高周波共鳴スペクトル。
 キャピラリーの内径：921 μm
 図中矢印は J_{0n}, J_{1n} のモードを表す。

4.4.3 熱フォノン共鳴を用いた高精度音速測定

これまでに述べた熱フォノン共鳴スペクトルのピーク間隔から音速を求めることができる。またこれまで散乱角の小さな領域における測定時の問題点であった

- ・散乱角決定時の誤差が散乱角に比べて大きく、波数の決定精度が下がる。
- ・散乱角のあいまいさによる装置幅の広がり。

などの波数決定のあいまいさはもはや問題ではなくなった。これまでのブリュアン散乱測定装置の限界はレーザーの回折広がりによって決まっていた。ビームを広げずそのまま用いたときには回折によって散乱角のあいまいさがある。現在実験に使用しているレーザーではスペクトル上で約1 MHzの回折による装置幅があり、これより狭いスペクトルでは減衰によるピーク幅を計測することがほとんど不可能であった。ところがこの熱フォノン共鳴の技術を使うとフォノンの波数はキャビティによって定まり、分解能は電気的なフィルターの幅で決まる。このことから、散乱角が小さい領域における高精度の波数決定法となり得る。これからは回折広がりより細いスペクトルの観測が可能であり、光ビート分光法の高い周波数分解能がそのまま測定精度に結びつくようになった。

この高い波数決定精度をブリュアン散乱の高精度音速測定に利用した。熱フォノン共鳴では、高周波数になり各モードの次数が上がるに従って音速に対して共鳴ピーク周波数が敏感に動く。

$$\Delta F = n \left(\frac{c + \Delta c}{2L} - \frac{c}{2L} \right) \quad (4.15)$$

音速変化 Δc による周波数変化 ΔF は、平行平板キャビティでは次数 n に比例して大きくなる。

図4.17に水の温度に対する共鳴ピーク周波数を示した。温度調節できるようにした試料セルの中に水を入れ、そこにキャピラリーを設置してフォノン共鳴測定を行った。図中実線はそれぞれのピークに線形最小自乗法によってフィッティングした線である。この傾き

とその周波数から水の音速に対する音速変化率を求めた。この温度範囲では水の音速変化率はほとんど一定と見てよい。このとき音速に対する1℃あたりの音速変化率 $\Delta v/v$ は0.0018であり 10^{-3} ほどの小さな音速変化が観察できることがわかった。

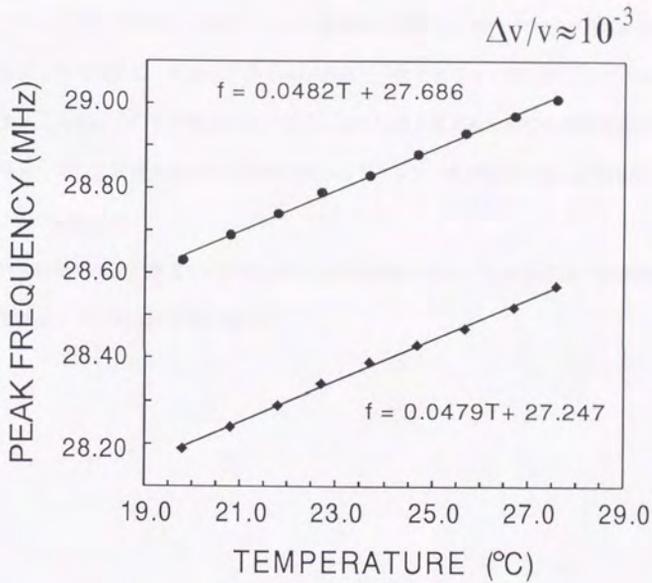


図 4.18 水の温度変化と共鳴ピーク周波数変化。

4.5 四章のまとめ

偏光変調ロックイン方式を開発し、微小領域内の熱フォノンモードの測定に光ビート分光ブリュアン散乱法を応用した。その結果として mm サイズの平行平板キャビティおよび円筒キャビティ中のブリュアン散乱測定が高い分解能で行えるようになった。

またキャビティ内で起こる熱フォノン共鳴現象を観察し、サーマルなゆらぎが共鳴現象を起こすことを説明し、そのスペクトルが理論と一致することを示した。またこの現象を利用することで、これまで散乱角が小さいときに問題となる散乱角の決定精度が向上することを見だし、散乱角が小さい領域におけるブリュアン散乱測定の新しい波数決定法となることを説明した。

これらの結果は微小領域でのブリュアン測定の基礎であり、これから様々な物性測定に低周波フォノンが使われる道を開いた。

第五章 結論

光ビート分光ブリュアン散乱装置を改良し、帯域を広げることによって 5 MHz から 2000 MHz の超高分解能フォノン・スペクトロスコピー技術を確立した。本研究の主な成果は次のように要約される。

- ・光ビート分光ブリュアン散乱装置の最適化によって高周波化、高感度化に成功した。この成功により液体での帯域をこれまでの 2 倍に拡張した。さらに散乱光強度の小さい固体試料のブリュアン散乱スペクトルを高い分解能で測定することに初めて成功し光ビート分光ブリュアン散乱法がより多様な測定に使えることを示した。
- ・この改良された装置で熱的非平衡系における小角ブリュアン散乱スペクトルを高い分解能で計測し、熱的非平衡系においてブリュアンスペクトルに非対称が現れることを確認した。ブリュアンスペクトルに非対称が現れることを波動論的に解釈することにより、これまで考慮されていなかったフォノンの反射の影響および非単一温度勾配の影響を簡単に評価し、実験と理論の検証が行えるようになった。
- ・微小領域におけるブリュアン散乱測定を行い、平行平板キャビティと円筒キャビティ中の熱フォノンの共鳴現象を観測した。この現象が小角散乱領域における新しい波数決定法となることを見だし、光ビート分光ブリュアン散乱法が低い周波数領域にお

いて精度の良い音波物性測定が可能であることを示した。

この超高分解能フォノン・スペクトロスコピー技術は特に高い分解能の必要な、波長の長いゆらぎに対して有効である。系に対して非接触なこと、固有のゆらぎだけで測定が可能であることなどから、ゆらぎの相関長が長くなる臨界現象などの物性測定に今後使われて行くことが期待される。

謝辞

本研究は東京大学生産技術研究所第一部高木研究室において行われたものです。

指導教官の高木 堅志郎 教授には、本研究を行うにあたり、常に貴重なご教示とご助言をいただきました。深く感謝いたします。東京大学生産技術研究所 田中 肇 助教授には研究を進める上でおりにふれて適切なご助言をいただきました。感謝いたします。東京大学生産技術研究所 酒井 啓司 講師には光散乱実験の基礎から、また研究を進めるうえで常に丁寧なご指導、ご助言をいただきました。深く感謝いたします。田中研究室 助手 山本 潤 博士には貴重なご助言をいただきました。感謝いたします。電気回路のことでは小久保 旭 技官に多くのご指導をいただきました。また常に研究、学生生活の中で高木・田中研究室の若尾君、舩田さん、坂本君、上野君、西尾君、荒木君、原君、高木 晋作君やOBの曾根原さん、笹原君など様々な方々に協力をいただきました。特に山本 健君には本論文中、三章のシュリーレン系での撮影、印刷等の協力して頂きました。

みなさん本当にありがとうございました。

最後に筆者が研究に専念できるように支えてくれた家族に感謝いたします。

参考文献

一章

- [1] 和田 八三久, 「音波物性」(共立出版, 1969).
- [2] 根岸 勝雄, 高木 堅志郎, 「超音波技術」(東京大学出版会, 1984).
- [3] T. Matsuoka, K. Sakai, and K. Takagi, *Rev. Sci. Inst.* **64**, 2136 (1993).
- [4] B. J. Berne, and R. Pecora, *Dynamic Light Scattering* (Willy, 1976).
- [5] R. D. Mountain, *Rev. Mod. Phys.* **38**, 205 (1966).
- [6] R. D. Mountain, *J. Res. Natl. Bur. Std.* **70A**, 207 (1966).
- [7] C. J. Montrose, V. A. Solov'yev, and T. A. Litovitz, *J. Acoust. Soc. Am.* **43**, 117 (1967).
- [8] J. R. Sandercock, *Light Scattering in Solid* (Flammarion, 1971) p.9.
- [9] 酒井 啓司, 東京大学博士論文 (1990).
- [10] 松岡 辰郎, 東京大学博士論文 (1992).

二章

- [11] K. Hattori, T. Matsuoka, K. Sakai, and K. Takagi, *Jpn. J. Appl. Phys.* **33**, 3217 (1994).

三章

- [12] I. Procaccia, D. Ronis, and I. Oppenheim, *Phys. Rev. Lett.* **42**, 287 (1979).
- [13] T. R. Kirkpatrick, E. G. D. Cohen, and J. R. Dorfman, *Phys. Rev. Lett.* **42**, 862 (1979).
- [14] D. Ronis, I. Procaccia, and I. Oppenheim, *Phys. Rev.* **A19**, 1324 (1979).
- [15] A. -M. Tremblay, M. Arai, and E. D. Siggia, *Phys. Rev.* **A23**, 1451 (1981).
- [16] G. Satten, and D. Ronis, *Phys. Rev.* **A26**, 940 (1982).

- [17] T. R. Kirkpatrick, E. G. D. Cohen, and J. R. Dorfman, *Phys. Rev.* **A26**, 950 (1982).
- [18] T. R. Kirkpatrick, E. G. D. Cohen, and J. R. Dorfman, *Phys. Rev.* **A26**, 972 (1982).
- [19] T. R. Kirkpatrick, E. G. D. Cohen, and J. R. Dorfman, *Phys. Rev.* **A26**, 995 (1982).
- [20] D. Beysens, Y. Garrabos, and G. Zalczer, *Phys. Rev. Lett.* **45**, 403 (1980).
- [21] H. Kieft, M.J. Clouter, and R. Penny, *Phys. Rev.* **B30**, 4017 (1984).
- [22] E. G. D. Cohen, *Physics Today*, Jan.(1984).
- [23] B. M. Law, R. W. Gammon, and J. V. Sengers, *Phys. Rev. Lett.* **60**, 1554 (1998).
- [24] G. H. Wegdam, N. M. Keulen, and J. C. F Michielsen, *Phys. Rev. Lett.* **55**, 630 (1985).
- [25] K. Hattori, K. Sakai, and K. Takagi, *Physica B* (in press).

四章

- [26] R. N. Thurston, *J. Acoust. Soc. Am.* **64**, 1 (1978).
- [27] P. J. Thomas, N. L. Rowell, H. M. van Driel, and G. I. Stegeman, *Phys. Rev.* **B19**, 4986 (1979).
- [28] J. F. Owen, P. W. Barber, P. B. Dorain, and R. K. Chang, *Phys. Rev. Lett.* **47**, 1075 (1981).
- [29] R. M. Shelby, M. D. Levenson, and P. W. Bayer, *Phys. Rev. Lett.* **54**, 939 (1985).
- [30] R. M. Shelby, M. D. Levenson, and P. W. Bayer, *Phys. Rev.* **B31**, 5244 (1985).
- [31] B. I. Greene, and P. N. Saeta, *Appl. Phys. Lett.* **65**, 2269 (1994).
- [32] J. R. Sandercock, *Phys. Rev. Lett.* **29**, 1735 (1972).
- [33] A. P. Alvarenga, M. Grimsditch, and R. J. Bonder, *J. Chem. Phys.* **98**, 8392 (1993).
- [34] K. Sakai, K. Hattori, and K. Takagi, *Jpn. J. Appl. Phys.* **34**, 2786 (1995).
- [35] K. Sakai, K. Hattori, and K. Takagi, *Phys. Rev.* **B52**, 9402 (1995).
- [36] 実吉 純一, 菊池 喜充, 能本 乙彦, 「超音波技術便覧」(日刊工業新聞社, 1960).

本研究に関してすでに発表されたもの

原著論文

K. Hattori, K. Sakai, and K. Takagi: Light Beating Spectroscopy of Brillouin Scattering in Solid Polymer, Jpn. J. Appl. Phys. **33**,3217(1994).

K. Sakai, K. Hattori, and K. Takagi: Brillouin Scattering Experiment under Strong Background Light, Jpn. J. Appl. Phys. **34**, 2786(1995).

K. Sakai, K. Hattori, and K. Takagi: Thermal-phonon resonance, Phys. Rev. **B52**, 9402(1995).

K. Hattori, K. Sakai, and K. Takagi: Brillouin scattering under temperature gradient, Physica B, (in press).

学会発表

服部 浩一郎, 酒井 啓司, 高木 堅志郎: 過冷却液体のブリュアン散乱, 音波の物性と化学討論会 (1993.11).

服部 浩一郎, 酒井 啓司, 高木 堅志郎: 動的光散乱スペクトルの高分解能測定, 超音波シンポジウム(1993.12).

酒井 啓司, 服部 浩一郎, 高木 堅志郎: 光ビート分光ブリュアン散乱法による熱フォノンのキャビティ内共鳴の観察, 応用物理(1994.3).

服部 浩一郎, 酒井 啓司, 高木 堅志郎: 超高分解能フォノンスペクトロスコピー, 超音波研究会(1994.9).

酒井 啓司, 服部 浩一郎, 高木 堅志郎: キャビティ内における熱フォノン共鳴, 音波の物性と化学討論会 (1994.10).

服部 浩一郎, 酒井 啓司, 高木 堅志郎: 非平衡系のブリュアン散乱測定, 音波の物性と化学討論会 (1994.10).

服部 浩一郎, 酒井 啓司, 高木 堅志郎: 熱的非平衡系のブリュアン散乱, 応用物理 (1995.3).

服部 浩一郎, 酒井 啓司, 高木 堅志郎: 不均質媒体中のブリュアン散乱, 音波の物性と化学討論会 (1995.11).

国際会議

K. Hattori, K. Sakai, and K. Takagi: Brillouin scattering under temperature gradient, Phonons95 (1995.7).

K. Sakai, K. Hattori, and K. Takagi: Thermal Phonon Resonance, Phonons95 (1995.7).



inches 1 2 3 4 5 6 7 8
cm 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16 17 18 19

Kodak Color Control Patches

© Kodak, 2007 TM Kodak



Kodak Gray Scale



© Kodak, 2007 TM Kodak

A 1 2 3 4 5 6 M 8 9 10 11 12 13 14 15 B 17 18 19

