

## 移動干渉縞による動的光散乱のモード選択分光

東大生研 ○高木 晋作・田中 肇

試料中に存在する微弱な熱励起ゆらぎによる散乱光を分光する動的光散乱は、拡散や音波伝播などの、ゆらぎのダイナミクスを研究するための有力な手法の 1 つである。ところが複雑流体においては、豊富な内部自由度に起因するさまざまなモードからの動的散乱スペクトルが同一周波数域に重畳するが、これらを分離してある特定のモードを独立に測定することは従来の方法では不可能である。これは全てのモードを遍く励起する熱ゆらぎの振幅を外部から人工的に制御することができないためである。例えばサーモトロピック液晶の等方相における偏光保存散乱においては、熱拡散、配向緩和、および音響フォノンの 3 つのモードが混在するため、従来測定法ではこれら 3 つのモードからの散乱スペクトルが重なってしまい、個々のモードを選択的に分光することは不可能である。このようなモード混在現象は、熱励起ゆらぎを分光する従来法の測定原理そのものに由来している。

われわれは、全く新しい原理に基づいた動的散乱測定技術（位相コヒーレント散乱法<sup>1,2)</sup>を開発した。この測定法では、熱励起ゆらぎではなく、光によって位相のそろった（コヒーレントな）モードを媒質中に人工励起し、それによる散乱光を分光するため、自由にモードの強度を制御することが可能となる。また、熱励起ゆらぎによる散乱光の位相はランダムであるが、光励起モードの位相は入射光とコヒーレントであるため、散乱光のうち入射光と完全にコヒーレントな成分だけを分光すれば、混在するモードの中からある特定のモードのスペクトルだけを選択的に分光できる、という従来法では決して実現できない利点を持つ。さらに、散乱光のスペクトルは従来のパワースペクトル（位相のランダムな散乱光の強度平均）ではなく、実部と虚部からなる複素スペクトルとして観測される。

コヒーレントなモードの光励起法は、次のとおりである。Fig.1のように、試料中で 2 本の CW レーザー光を交差させると、交差部分に干渉縞が形成される。2 本の光の周波数がわずかに異なれば、交差角と差周波数に応じた位相速度で移動する。光を吸収する媒質では、静止した干渉縞に対してはコヒーレントな温度分布が形成されるが、熱拡散が干渉縞の移動する速さに追従できなくなると温度縞は励起されなくなる。また、干渉縞の移動速度が媒質の音速と一致すると、共鳴効果で媒質中には干渉縞と位相の揃った音波が励起される。さらに、液晶分子のような異方性分子からなる液体では、分子が光電場に揃おうとする（光 Kerr 効果）ので、静止干渉縞に対してコヒーレントな配向分布が生じるが、干渉縞の移動に追従できなくなると緩和する。このように光と媒質の相互作用を介して、移動干渉縞とコヒーレントなモードが励起される。各モードを励起する機構や特徴的な周波数帯が異なるので、人為的に励起モードの取捨選択が可能である。

Fig.2 は 7CB の等方相で観測された熱拡

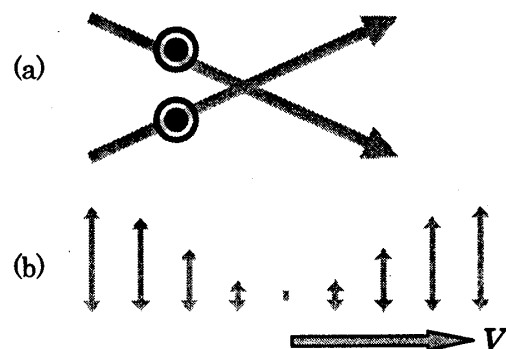


Fig.1 移動干渉縞生成の原理。周波数の異なる光を媒質中で交差させると(a)、交差部分には電場強度の格子（位相速度  $V$ ）が形成される(b)。

散モードのスペクトルであり、実部と虚部からなる複素スペクトルとして光散乱スペクトルが得られること、分光対象が熱ゆらぎではなく光励起モードのため S/N が高いこと、配向緩和モードの影響を受けずに熱拡散モードだけを励起・測定していることが、グラフにはっきりと明示されている。

われわれは、液晶等方相における光散乱スペクトルの温度変化を位相コヒーレント光散乱法で調べた。等方相-ネマティック相転移は弱い一次転移であり、等方相においては転移

温度の近傍で配向緩和時間が遅くなり、比熱が転移点で不連続になるという、臨界現象と類似の挙動を示す。動的光散乱での配向緩和とスペクトルの線幅は配向緩和周波数に対応するため、転移点に近づくにつれてスペクトルは先鋭化する。このため、従来の光散乱ではネマティック相への転移温度近傍では配向緩和モードが支配的となるが、位相コヒーレント光散乱法ではその影響を受けずに熱拡散モードだけを測定することが可能である。熱拡散モードでは、複素スペクトルの線幅は熱拡散率  $D_T$  を、また振幅は比熱  $C_p$  を反映している。そこでこれらの温度依存性を測定することで、液晶の比熱、熱拡散率の臨界挙動についての知見を同時に得ることが可能である。Fig.3、Fig.4 は 7CB 等方相のスペクトルの測定結果から得られた配向緩和周波数および比熱・熱拡散率の温度依存性であり、転移点近傍でそれぞれ特徴的な曲線を描いていることがわかる。これらは液晶の相転移における臨界的な挙動を反映したものである。特に、比熱と熱拡散率の臨界的な挙動を光散乱により測定した例はこれまでに無く、これらの結果は位相コヒーレント光散乱のモード選択測定の有用性を実証するものと言える。

- 1) Hajime Tanaka and Shinsaku Takagi, J. Chem. Phys., vol.114, No.14, pp.6286-6295 (2001).
- 2) Shinsaku Takagi and Hajime Tanaka, J. Chem. Phys., vol.114, No.14, pp.6296-6302 (2001).

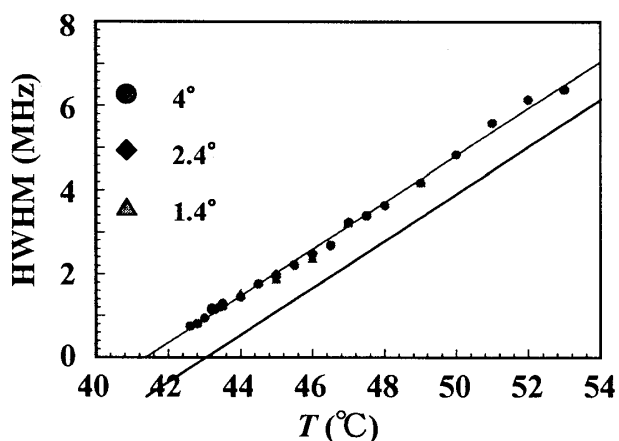


Fig.3 配向緩和スペクトルの線幅の温度依存性。

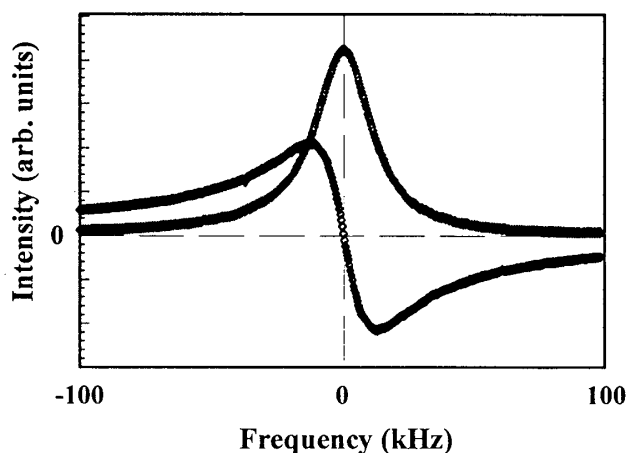


Fig.2 7CB の熱拡散モード複素スペクトル。

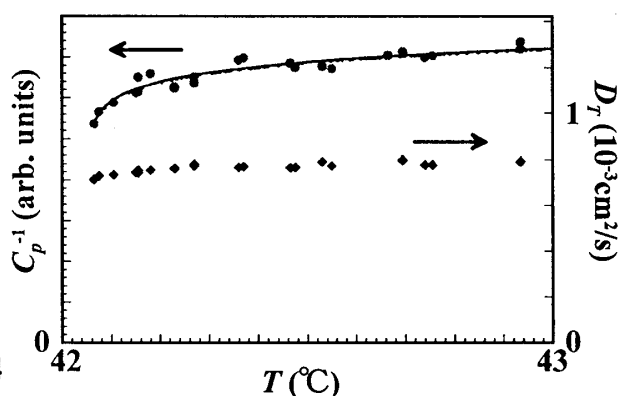


Fig.4 熱拡散スペクトルから得られた比熱・熱拡散率の温度依存性。