

## 顕微ブリルアン散乱法によるギガヘルツ帯音波物性 Gigahertz Acoustic Spectroscopy by Micro-Brillouin Scattering

小島誠治<sup>†</sup>, (筑波大 数理)  
Seiji Kojima<sup>†</sup>, PAS, Univ. Tsukuba

The application of micro-Brillouin scattering spectroscopy (MBSS) to condensed matter physics is reviewed. The combination of tandem multipass Fabry-Perot interferometer and optical microscopy enables the observation of elementary excitation in the gigahertz range between 1 and 1000 GHz. Using MBSS, the elastic properties and relaxation processes have been studied in ferroelectric materials, glass-forming materials and protein crystals.

### 1. はじめに

ブリルアン散乱は、音響フォノンによる光の非弾性散乱として知られているが、最近では磁氣的励起状態や局在振動モード、緩和モードなど 1-1000GHz のダイナミクスを調べる分光が広くブリルアン散乱分光法と呼ばれている。この 1-1000GHz の領域は一般に他の周波数帯に比べて公表されている物性データの量が極めて少ない。誘電分光法は最も広帯域の分光法として知られているが、この周波数帯を 1 台の測定器でカバーすることはできない。電氣的測定の上限は 100GHz 程度、電磁波分光の下限はテラヘルツ時間領域分光法 (THz-TDS) により従来の遠赤外分光法よりかなり伸びたが 100GHz あたりが下限であり、どちらを用いてもこの周波数帯はカバーできず、同一試料を用いた同時測定も原理的に不可能である[1]。

一方、ブリルアン散乱法では、単一周波数のレーザー光の非弾性散乱を測ることにより 1 台の分光測定系でこのギガヘルツ帯をカバーできる。さらに、光学顕微鏡を用いた顕微分光法と組み合わせると、微小な試料や微小領域の分光も可能となる[2]。本講演では、この顕微ブリルアン散乱法 (Micro-Brillouin scattering Spectroscopy, MBSS) を用いて調べた強誘電体の構造相転移、液体・ガラス転移、蛋白質結晶の物性について、弾性的性質ならびにギガヘルツ帯のダイナミクスに関する研究を紹介する。

### 2. 顕微ブリルアン散乱法

ブリルアン散乱はギガヘルツ帯の分光をするために、分光器には回折格子ではなく干渉計を用いる。1-1000GHz の広い周波数帯で高い分解能を得るために Fabry-Perot 干渉計をタンデムに配置しそれぞれを 3 回透過させるマルチパス型干渉計と光学顕微鏡を組み合わせた装置の概要を Fig. 1 に示す。レーザーは発振線幅が狭い単一モードが必要で、エタロンを入れたアルゴンイオンレーザーかグリーン YAG レーザーを用いている。検出は高感度の光電子増倍管により光子計数法により行う[2]。測定例として溶液中の微小な蛋白質結晶のブリルアンスペクトルを Fig. 2 に示す。

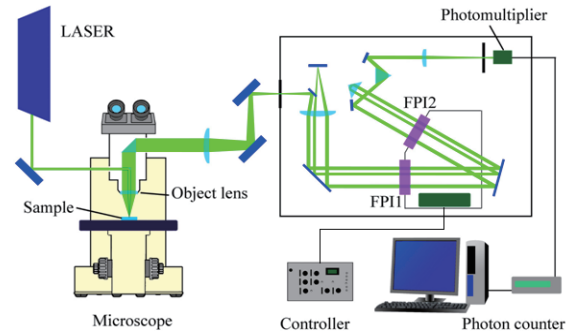


Fig. 1 Schematic diagram of micro-Brillouin scattering setup.

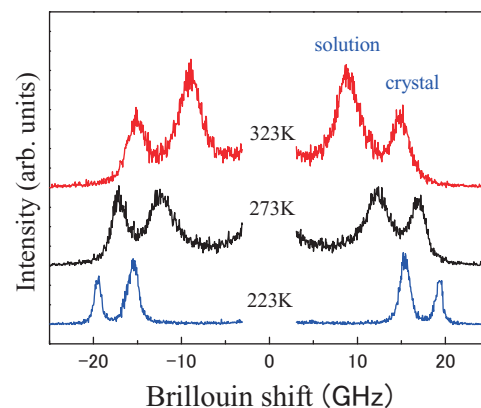


Fig. 2 Brillouin scattering spectra of a protein crystal and solution.

また、測定する試料の温度は、クライオスタット、IR イメージ炉により 10K から 1700K の広い温度領域をカバーしている。

### 3. 強誘電体のギガヘルツ帯音波物性

強誘電体(ferroelectrics)とは、自発的に電氣的分極(自発分極)を持ち、その符号が外部電場により反転する物質である。その履歴特性はメモリーとして使われ、キャパシター、圧電材料、電気光学材料、非線形光学材料など多岐に及ぶ

<sup>†</sup>kojima@bk.tsukuba.ac.jp

[3]。また、常誘電相から強誘電相への相転移が強誘電相転移で、ノーマルな強誘電体では誘電率はキュリー・ワイス則に従いキュリー温度  $T_C$  で発散する。それに対して、相転移温度付近で大きな誘電分散を示しブロードな誘電率の極大を示すのがリラクサー強誘電体 (relaxor ferroelectrics) であり、巨大圧電効果や巨大誘電応答などにより最近注目されている。

一般に、分極と歪が強く結合している強誘電相転移[4]では、相転移の秩序変数や分極の揺らぎについて弾性異常を通して新しい知見が得られる。以下に、代表的なペロブスカイト構造化合物の強誘電体から、最近調べた2次相転移を示すノーマルな強誘電体である KF 添加 BaTiO<sub>3</sub>(BT) 結晶とリラクサー強誘電体 0.93Pb(Zn<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>-0.07PbTiO<sub>3</sub>(PZN-0.07PT) 結晶の研究について紹介する。

### 3.1 ノーマルな強誘電体の強誘電相転移

BaTiO<sub>3</sub>の強誘電体相転移は一次であるが、KF 添加により二次転移に近づく。KF 添加チタン酸バリウム(Ba<sub>0.88</sub>K<sub>0.12</sub>TiO<sub>2.88</sub>F<sub>0.12</sub>, KF-BT/0.12)[5]について、 Brillouin 散乱シフトより求めた緩和時間の臨界緩和を Fig. 3 に示す。キュリー温度  $T_C$  よりも 100 K 以上高温で弾性定数が線形の温度依存性からはずれるところは鉛系リラクサー強誘電体に類似しており、動的な極性ナノ領域 (polar nanoregion, PNR) が常誘電相で存在することを示唆している。BT ではテラヘルツ帯の赤外活性光学モードのソフト化が知られているが、ギガヘルツ帯の Brillouin 散乱から求めた分極の緩和時間は  $T_C$  付近で臨界緩和を示した。同様の臨界緩和は新強誘電体 BaTi<sub>2</sub>O<sub>5</sub> でも見出されている。[7]。これらの結果は、局所対称性の乱れを伴う強誘電相転移における秩序・無秩序型と変位型の共存についての Bussmann の新しい理論を支持している。

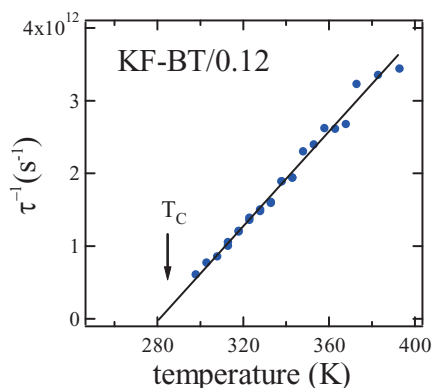


Fig. 3 Temperature dependence of relaxation time in KF-BT/0.12.

### 3.2 リラクサー強誘電体の強誘電相転移

リラクサー強誘電体は、ノーマルな強誘電体とは異なる相転移を示す。その常誘電相では、静的並びに動的な PNR が存在する。立方晶系の常誘電相において存在する動的 PNR は菱面体晶系の対称性であるために局所分極と応力の揺らぎに圧電結合があり、 Brillouin 散乱の測定結果から分極の緩和時間  $\tau$  の温度依存性を導出できる[8]。ペロブスカイト構造のリラクサー強誘電体 PZN-0.07PT 結晶の緩和時間の温度依存性を Fig. 4 に示す。PNR は Burns 温度  $T_B \sim 710\text{K}$  で発生し、温度降下とともに成長するが AE が観測される温度  $T^* \sim 500\text{K}$  付近からその成長が押さえられ緩和が引き伸ばされる (Stretched slowing down)。

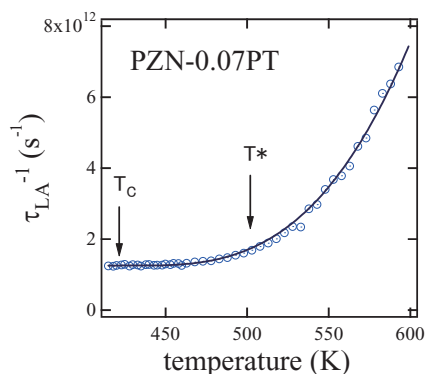


Fig. 4 Temperature dependence of inverse relaxation time.

また、PNR のサイズは  $S$  を形状因子として  $SV\tau$  で与えられ、その温度依存性は、 Fig. 5 のようになる。図中の 500K での値 22Å は、中性子非弾性散乱によるフォノン分散異常で決めた値 20-25Å にほぼ一致している。

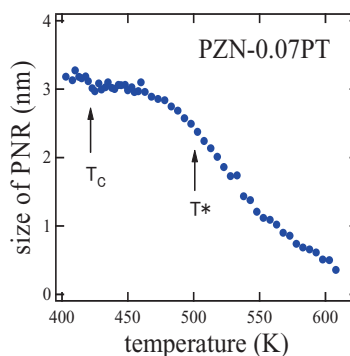


Fig. 5 Temperature dependence of size of dynamic PNR.

#### 4. ガラスのギガヘルツ帯音波物性

結晶とは異なり並進対称性を持たない非晶質物質の中で、ガラス転移を起こしてガラスになる物質をガラスという。ガラスは構造材料から機能材料まで広く使われている。その中から組成変化により構造単位が変化して物性が大きく変わる2成分ガラスのホウ酸異常現象と、液体・ガラス転移の階層的ダイナミクスについて紹介する。

##### 4.1 ガラスの中距離構造と物性

ホウ酸ガラスはホウ素が3配位のボロクソール環を基本単位とする共有結合によるネットワークガラスの一つである。アルカリ金属やアルカリ土類金属を添加することにより音速、密度、膨張係数等の物理量は添加量に対して極大、極小を示し、ホウ酸異常現象 (borate anomaly) と呼ばれている[9]。アルカリ金属ホウ酸塩ガラス  $xM_2O \cdot (1-x)B_2O_3$  ( $M=Li, Na, K, Rb, Cs$ ) は、結晶状態では圧電結晶  $Li_2B_4O_7$ 、非線形光学結晶  $Li_2BO_5$  (LBO),  $CsLiB_6O_{10}$  (CLBO) 等が知られており、ガラス状態においても適当なポーリング処理による非線形光学効果の発現が可能な代表的な酸化物ガラスである。

その中で物理量が顕著に変化するものがナトリウムホウ酸塩ガラス  $xNa_2O \cdot (1-x)B_2O_3$  である。密度はナトリウムの組成  $x$  が0から30mol%までの変化で20%も増加し、ガラスとしての fragility が顕著に増加する[10]。また、試料は溶液反応法により均一性の高いガラスを作製することが可能である。その弾性定数の組成依存性を Fig. 6 に示す。この図で35mol%まではバルクガラスが得られるがそれより高濃度では、クエンチした薄片試料となるため、ブリルアン散乱によってのみ測ることができる。いずれの弾性定数も34%付近に極大を示しており、中距離構造の変化に対応している[11]。

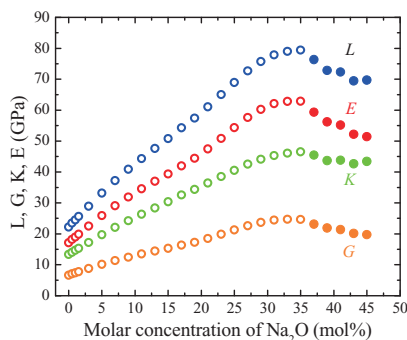


Fig. 6 The composition dependence of elastic constants in  $xNa_2O \cdot (1-x)B_2O_3$  glass.

#### 4.2 低分子液体のガラス転移

単純液体では高温の液体状態から温度を下げると融点で結晶となるのに対して、何らかの複雑さをもつ液体は、過冷却液体状態を経てガラス状態へと変化するのがガラス転移である。この現象は平衡状態における相転移ではなく、その非平衡状態における転移であり、そのダイナミクスは統計力学の重要なトピックスである。最近ではモード結合理論 (MCT) の適用により注目されてそのダイナミクスについての研究は発展し、ガラスに特有のケージ自体の遅い $\alpha$ -緩和とケージ内の速い $\beta$ -緩和についての理解が進んだ。

また実験では、広帯域非弾性光散乱[12,13]、中性子非弾性散乱、広帯域誘電分光測定、NMR 測定等により広い周波数帯にわたるガラス転移のダイナミクスが明らかにされた。中間液体プロピレングリコール(PG) について広帯域光散乱により調べた緩和マップを Fig. 7 に示す。ブリルアン散乱は、 $\alpha$ -緩和の高振動数側テイル、音響モード、速い緩和、ボソンピークの低振動数側テイルをカバーしている。

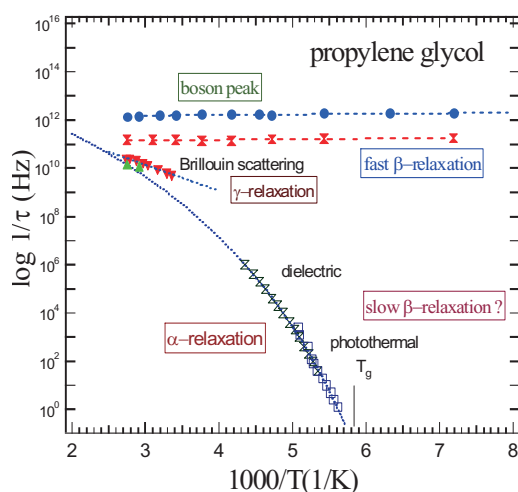


Fig. 7 Broadband spectroscopy of a liquid-glass transition of propylene glycol.

#### 5. 蛋白質結晶のギガヘルツ帯音波物性

水溶液中で弱い相互作用により並進対称性のある三次元構造をとる蛋白質結晶は、非常に揺らぎの大きい系として知られ、温度や圧力に対して顕著な変化を示す。代表的な蛋白質である卵白リゾチーム(HEWL)を取り上げ、異なる結晶構造の単結晶の育成、並びにその結晶の温度、湿度などの外部環境による変性や脱水に関連した構造の変化に起因するダイナミクスを

MBSS により調べた。結晶成長は、リゾチーム水溶液と反応性が低く高密度のフロリナートとの界面を利用した二液界面法により、結晶性の高い正方晶系、斜方晶系、単斜晶系の3種類の結晶成長を行った[14]。非弾性散乱スペクトル中のブリルアン成分より音響フォノンの位相速度、音波吸収係数を温度、蛋白質濃度の関数として正確に決めた。これらのタンパク質結晶、並びにタンパク質水溶液中のフォールディング状態からアンフォールディング状態へと転移し、さらに高温では会合が進んでゲル状態へと転移する過程を調べた[15]。また水和水の影響を調べるために等温条件下における脱水過程も調べ、Avrami の式によりその過程の2次元から3次元への次元性の変化を見出した。

また、低温において細胞中の水は結晶化し、その氷晶が細胞やタンパク質を破壊する。これが凍結保存における問題点であり、高いガラス化傾向を持つ生体凍結保護物質が不可欠である。凍結保護物質は低温でガラス状態となり、氷晶の生成を抑制する働きを持っている。一方、生体内で活性となるためにはタンパク質分子が三次元構造をとることが必要であるが、その溶液内部あるいは結晶内部では、三次元構造を維持するために水和機構が中心的な役割を担う。様々な低級アルコール水溶液の中で HEWL 正方晶系単結晶のブリルアン散乱を行い、溶液の凍結保護効果及びタンパク質分子挙動について調べた[16]。さらに、蛋白質結晶のギガヘルツ帯の緩和を調べた結果、緩和時間の温度依存性は Arrhenius 則  $\tau = \tau_0 \exp(\Delta E/k_B T)$  に従い、溶液の種類によりパラメータにも系統的な変化が見られた。Arrhenius 則における活性化エネルギー  $\Delta E$  と  $\tau_0$  について、Fig. 8 に示す Meyer-Neldel Rule に従う相関が見られた。

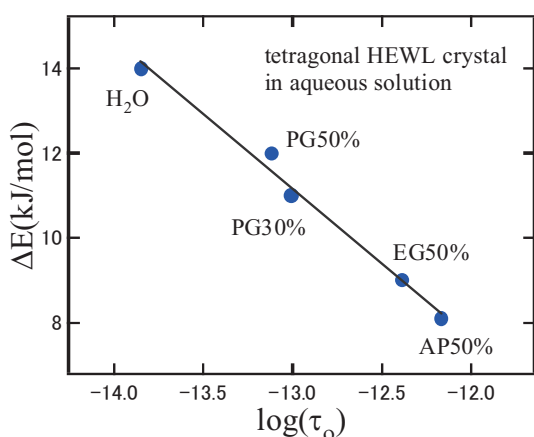


Fig. 8 Correlation between Arrhenius parameters of tetragonal HEWL crystals in aqueous solution.

## 6. おわりに

レーザー光を励起光源としてギガヘルツ帯の非弾性散乱光を高分解能で分光するブリルアン散乱法では、弾性異常とともに準弾性散乱からギガヘルツ帯の緩和現象を調べられる。また、レーザー光は非接触・非破壊で音波物性を調べられる有用なプローブであり、外場(温度・圧力・電場)の変化における物性研究に適している。顕微ブリルアン散乱の応用はここで述べた、強誘電体、ガラス、蛋白質以外にも幅広い応用が可能であり、広く様々な分野で使われることを願っている。

## 謝辞

本研究は筑波大小島研 OB の高在賢(韓国、ハリム大学)、江福明(米国、プリンストン大学)、A. Hushur(米国、ハワイ大学)、G. Shabbir(パキスタン、原子力研究所) A. Muhtar(米国、カーネギー研究所)、S. Sivasbramanian(インド、原子力研究所)、金度漢(韓国、LG 電子)、M. Maczka(ポーランド、ILTS)、塚田真也(島根大)、大学院生との共同研究によるものである。本研究の一部は文科省科研費基盤研究(B)、萌芽研究、特定研究の研究助成を受けて行われた。

## 引用文献

1. 小島誠治: 分光研究 **52** (2003) 69.
2. 池祐治、小島誠治: 音響学会誌, **61** (2005) 461.
3. 小島誠治他編: 固体物理, **35** (2000) 「誘電体物理の新展開」(特集号) .
4. S. Kojima and T. Nakamura: Jpn. J. Appl. Phys. **17** (1978) 947.
5. S. Tsukada, Y. Hiraki, Y. Akishige, and S. Kojima, Phys. Rev. B **80** (2009) 012102.
6. J.-H. Ko, S. Kojima, et al.: Appl. Phys. Lett. **93** (2008) 102905.
7. 秋重邦幸、重松宏武、小島誠治: 結晶学会誌 **48** (2006) 115.
8. S. Tsukada and S. Kojima, Phys. Rev. B **78** (2008) 144106.
9. 小島誠治: 中性子科学会誌「波紋」 **16** (2006) 44.
10. S. Kojima, V. Novikov and M. Kodama, J. Chem. Phys. **113** (2000) 6344.
11. Y. Fukawa, S. Kojima, et al., Jpn. J. Appl. Phys. **47** (2008) 3833.
12. S. Kojima, Phys. Rev. **B47** (1993) 2924.
13. S. Kojima and A. Yoshihara, Jpn. J. Appl. Phys. **36** (1997) 2981.
14. E. Hahsimoto, S. Kojima, et al., Jpn. J. Appl. Phys. **47** (2008) 3839.
15. 橋本英二、青木雄一郎、池祐治、小島誠治: 低温生物工学会誌, **54** (2009) 119.
16. Y. Ike, S. Kojima et al., J. Mol. Struct. **924** (2009) 157.