

あるセレンディピティーについて

理学部 栗田 厚 (内線 2332)
E-mail : kurita@phys.sci.osaka-u.ac.jp

セレンディピティー (serendipity) とは、偶然によって予想外の発見をする幸運、またはそのような幸運をつかまえる才能のことを言う [1, 2]。歴史上の重要な発見の多くは、セレンディピティーによる、とされている。人間の知恵であらかじめ予測できる範囲にあるものは、所詮大きな発見とはならないということなのだろう。小文は、そのような大発見とは比べるべくもないが、私たちがいくつかの幸運に恵まれた結果至った、ある予想外の発見 [3] の物語である。

発端は、今から 2 年半ほど前の、1997 年の秋であった。当時修士 2 年の W 君は、Mn イオンを添加した ZnS ナノ結晶の光学的性質の研究を行っていた。その数年前に、ナノ結晶中の Mn イオンがバルク結晶中のものとは大きく異なる光学的性質を示すという報告があったため、ナノ結晶試料を作製してその追試を行ない、現象が確認されたらその機構を解明しよう、というのが彼のテーマであった。しかし、それまでの実験で、少なくとも我々の試料ではナノ結晶特有の特性は見られず、以前の報告も、実験結果の解釈に問題があったために出た結果であった可能性が高い、という結論になってしまった。そこで困ったのは、W 君の研究の進め方である。今までの結果だけで修論をまとめられないことはないが、それでは少し物足りないし、卒業まではまだ少し時間がある。そこで、同僚の K さんが提案したのは、ナノ結晶に Mn のかわりに Sm や Eu の希土類イオンを入れた試料をやってみよう、ということであった。とりあえずの狙いとしては、Sm や Eu を含む結晶やガラスで永続的ホールバーニング* が観測されているので、ナノ結晶中でもそれが起きるかどうかを見ることを考えた。私は以前、フッ化物ガラス中の Sm^{2+} で、室温でもホールがあく現象を調べていた [4] が、その機構などについてはあまりすっきりした結論が得られないままだったので、今回ナノ結晶でもホールバーニングをやってみることにしたのは、実はあまり乗り気ではなかった。しかし、試料は金属イオンを変えるだけですぐのできたので、ともかくを実験してみることにした。

永続的ホールバーニングは、一般に低温ほど起きやすいので、まず液体ヘリウム温度で試みるのが、常套的な方法である。我々の用いた作製法では、ナノ結晶はエタノールなどの有機溶媒中に溶けた状態で得られる。室温の実験ならばこのままで構わないが、低温にして溶媒が凍ってしまっただけでは測定しにくいので、溶媒を飛ばして粉末状にした試料を用いた。ホールバーニングの実験では、通常は吸収スペクトルを測定するが、粉末試料の場合は、吸収のかわりに蛍光の励起スペクトルを測定する。ホールバーニングの実験のためには、励起光源として狭帯域の波長可変レーザーを用いる。図 1 に、こうして測定した、2 K におけるホールバーニング実験の結果を示す。まず最初にホールバーニング前にレーザー光を十分に弱めて測定した励起スペクトルが (a) で、次いで同じビームを 1000 倍以上強くして矢印の波長で数秒間照射し、その後で測定した励起スペクトルが (b) である。発光強度が減少していることから、光

照射によって何らかの反応が起きていることは確かで、永続的ホールバーニングのための第一条件(「用語説明」参照)は満たしている。しかし、スペクトル形状は照射光の波長を中心にほぼ三角形に広くへこみ、低温でのホールバーニングで期待される、幅 1 cm^{-1} 以下の細いホールは残念ながら見られなかった。これは、2 Kにおいても、観測している遷移の均一幅が非常に広いためだと思われる。ただ、照射光の波長の位置に、ごくわずかだが細い凹みがあるようなので、ひょっとしたら狭い均一幅を持つ遷移もあるのかもしれない、とも思っていた。

2 K でこんなものでは、高温ではこれ以上のものは期待できない。たいていのホールバーニング研究者だったら、室温でもホールバーニングを試みるという、ほとんど無駄と思われるような実験はしないだろうが、私はガラス中の Sm で室温ホールバーニングをやっていた縁があるので、一応、液体ヘリウムが飛んだ後のクライオスタットにつり下げたままの試料を使って、室温で同じ実験を行なってみた。その結果が図2である。室温では、照射によってスペクトル全体が一様に減少している。均一幅は温度に強く依存し、室温では2 K のときよりもずっと広がるはずであるので、一様な減少は、2 K において幅広い三角形状に見えていたスペクトル変化がさらに広がったものとする、納得できる結果である。しかしここでも、照射波長の位置にあるかないかの細い凹みがあることを、W 君は見落とさなかった。この細い凹みの起源は何であろうか。広い変化を与える遷移とは別に、均一幅の非常に狭い遷移が同じ波長領域に重なっているのかもしれない。 Sm などの希土類イオンの $4f^n$ 配置内の遷移ならば、室温でも均一幅はかなり狭いが、この凹みの幅は、それと比べても細すぎる。また、もし2 K で観測された細い凹みも同じ起源によるとすると、幅の温度変化がほとんど無いことも、おかしい。まったく不思議な結果であるが、実験を繰り返すと、ノイズに隠れるほど浅いものの、この凹みは再現するようであった。

W 君は、この再現性を確認したところまでで、卒業してしまった。後を継ぐ学生はいなかったが、細い凹みのことが気になっていたので、もう少し調べてみることにした。実験室の都合で、色素レーザーは、W 君の実験で使ったものとは違うものを使うことにした。ところが、実験システムをそちらに移し、測定を始めてみたら、困ったことに励起スペクトルに干渉による周期的変動が乗ってしまった。コピーレンスの良いレーザーの波長を掃引するときには、ちょっとしたガラス板の裏表の反射光などが干渉してしまい、その除去にはしばしば苦勞する。特に今回は、非常に浅い細い凹みを見るのが目的なので、干渉が出ると致命的である。レーザーの光路の中から干渉の原因になりそうなものを徹底的に取り除き、ついには試料を入れていたガラスセルも無くすために、試料粉末を水平なガラス板の上に盛り、上から直に光を当てるようにした。こうして何とか干渉を抑え、測定を再開した。細い凹みは確かに再現し、図3のように、前よりはっきりしたスペクトルを得ることができた。全体的な減少があることを除けば、スペクトルの細い凹みは孔のようで、低温における永続的ホールバーニングで見られるスペクトル変化とよく似ている。機構はともかく、形状は孔のようなので、以後、この凹みのことをホールと呼ぶ。ホールの幅は約 2.3 cm^{-1} であった。色素レーザーの波長をいろいろ変えて実験を繰り返してみたが、このホールは、測定を行なった幅約 40 nm (約 1000 cm^{-1}) の領域のどこでもあけられることがわかった。これまた驚くべき結果である。希土類の $4f^n$ 配置内の遷移ならば室温でもかなり狭い均一幅を持っていると、上に書いたが、一方、その遷移のエネルギーが 1000 cm^{-1} 以上の広い分布(不均一幅)を持っているとは考えられない。つまり、室温で 1 cm^{-1} 前後の均一幅と 1000 cm^{-1} 以上の不均一幅を持つ遷移は、現

在の光物性の常識からしたら、あり得ないということになる。ここまでの実験から、ここで観測しているホールは、従来の永続的ホールバーニングとは全く別の機構でできているのではないかと考えるようになった。

別の機構としてまず考えたのは、光の干渉である。これまで干渉の除去と格闘して、干渉が容易に生じることを実感していたので、このホールもレーザー光路上の何らかの干渉による単なる artifact ではないかということも考えた。しかし、干渉の原因となりそうなものは既に完全に除いてあるので、干渉が起きるとしたら、試料内でしかあり得ない。そこで描いたイメージは、光が粉末の粒子間で散乱され、干渉し合っている様子である。ホールが干渉によって生じていることを示すためには、どんな実験をしたらよいであろうか。試料に対する光の当て方を変えれば、試料内の光路が変わって干渉の様子が変わり、ホールにも何らかの変化が出るだろう。通常のホールバーニングなら、吸収強度の変化であるから、光の当て方を変えても何も変化しないはずである。試料上で光の当たる位置が変わるのは好ましくないので、光の当て方を変える具体的な方法としては、試料に対する入射点が変わらないようにして試料をわずかに傾け、試料に対するレーザー光の入射角を変えることにした。手元にあったゴニオメーターを使って、さっそく測ってみた結果が図 4 である。まずホールを作ってスペクトルを測定し、もう一度確認のために測定する。次に入射角を 2° だけ変えて、スペクトルを測定してみた。この程度の小さな角度ではまだ変化はないだろうと思っていたのだが、驚いたことにホールは全く見えなくなった。しかしそれは消えたわけではなく、入射角を元に戻すと、また見えるようになった。角度の変化を少しずつ小さくしていった、同様の実験を繰り返したが、ついに、ゴニオメーターで読み取れる最小の角度である 0.2° でもホールは見えなくなり、角度に対して非常に敏感であることがわかった。この測定のおかげで、このホールは永続的ホールバーニングとは全く異なる効果によって生じていることが決定的に示されたので、従来のホールバーニングの機構やその少々の変形によって解釈しようとする束縛からは自由になることができた。それにしても、わずか 0.2° でもホールが見えなくなることは予想外の結果であった。

では干渉によって、どのようにして照射光の波長の位置にホール状のスペクトル変化が生じるのであろうか。レーザーで、ある波長を強く発振させようとする、レーザー共振器内に立った定在波によって増幅媒体中に反転分布の空間的変調が作られ、発振させている波長とは別の波長で発振しやすくなり、発振波長の狭帯域化が妨げられる、空間的ホールバーニングと呼ばれる効果がある。それと同様に、記録媒体自体が波長を記憶する機能を持たなくても、入射光が記録媒体中に干渉縞を作り、その空間的強度変化を記録媒体が記憶できるなら、その系は入射光の波長を記録することができるはずである。記録媒体の後ろに反射鏡を置き、記録媒体を透過して来た光を折り返して定在波を生じさせ、記録媒体中に干渉縞を作った場合を考える。記録媒体中の記録用の光の波数を k_w 、進行方向を z 方向とすると、干渉縞は $1 - \cos(2k_w z)$ と書ける。この光が記録媒体中に何らかの光反応を引き起こし、光強度に比例した吸収強度の減少が起きるとする。すると吸収強度の変化は、 $-(1 - \cos(2k_w z))$ に比例する。読み出し用の光が波数 k_r を持っているとする、長さ L の記録媒体中が吸収する光エネルギーのうちの、照射しなかった場合と比較した変化分は、 k_r が k_w に近く、 $Lk_r \gg 1$ のとき、

$$I(k_r) = - \int_0^L (1 - \cos(2k_w z)) \cdot (1 - \cos(2k_r z)) dz \quad (1)$$

$$\simeq -L \left(1 + \frac{\sin(2(k_w - k_r)L)}{4(k_w - k_r)L} \right) \quad (2)$$

で与えられる。もし記録媒体が蛍光を発するものであったら、 k_r の関数としての蛍光強度 —即ち励起スペクトル— の変化分も $I(k_r)$ に比例する。(2) 式の第 1 項が図 3 の励起スペクトルの全体的な減少に対応し、第 2 項がホールに対応する。

上のモデルで、スペクトル変化は説明できた。干渉による効果であれば、ホールの幅が温度によらないという実験結果とも符合する。幅に関して、記録媒体の屈折率として ZnS の値 2.37 を用いると、半値幅 2.3 cm^{-1} のホールを与えるための光路長 L は約 0.6 mm となる。ところが、用いている粉末状態の試料の粉末粒子の大きさは $200 \mu\text{m}$ 以下であるから、そのような長さの直線的な光路は無く、もちろん反射鏡も無い。粉末粒子の数を十分に減らし、ガラス板上に疎らに置いて散乱光が粒子間を渡り歩かないようにして実験してもホールは観測されたので、干渉は各粒子内で独立に起きていることがわかった。では、実際はどのような光路が干渉を作っているのだろうか。試料は空間的に不均一であるから、試料内で光は何度も散乱(多重散乱)されるだろう。そこで思い出したのは、図 5 のようなコヒーレント後方散乱* の説明図である。ここで互いに反対方向に進む波は、定在波の場合と同じように干渉し合い、光路上に干渉縞を作るだろう。この場合、ホールの幅から決まる光路長 L は、試料に入ってから出までの折り曲げられた光路全体の長さであるから、多重散乱が起きているときは、試料粒子自体の大きさよりも十分に長くなり得る。試料内での 2 つの波の位相差は入射角によっても変化するので、干渉パターン、したがってホールが入射角に依存することも説明できる。この場合、角度変化に対する感度は、コヒーレント後方散乱ピークの幅 [5] と同様に、入射点と出射点の間の距離で決まるはずである。そこで、ホールを測定した試料について、コヒーレント後方散乱を測定してみたところ、ホールの角度依存性と後方散乱ピークの幅はほぼ一致した [3]。この測定によって、ホールが、コヒーレント後方散乱と同様の、多重散乱された光の干渉によってできているという予想が裏づけられた。(なお、最初はこのように考えたが、このイメージはあまり正確ではない。試料内で多重散乱されてどこかで出会う光はすべて干渉するので、コヒーレント後方散乱の場合とは異なり、ホールに寄与する干渉は、互いに反対方向に進む光によるものだけではないだろう。実際、ホールの角度依存性とコヒーレント後方散乱ピークをより精密に比較したところ、後者の方が 2 倍ほど広く、両者の起源となる干渉は完全に同じものではないことがわかった [6]。この修正で思い出したのは、W.Heisenberg の、「新しい現象の理解にまず必要なのは適切な概念の導入である。しかし、しばしばその最初の形の概念は明確でなく、後に捨て去られて、より進んだもので置き換えられる [7]」という意味の言葉であった。)

こうして、偶然見つけたホールバーニング的效果が、実は多重散乱された光の干渉によるものであることが明らかになった。この効果は、見かけは永続的ホールバーニングのようだが機構は全く異なるので、混同されないように、「ホールバーニング」という言葉は使わないようにして、今のところ「多重散乱光の干渉による光記録効果」などと呼んでいるが、もっと良い名前は無いかと思っている。干渉によるという点で、この効果はむしろホログラフィと似ているが、ホログラフィが 2 本の入射光を必要としているのに対し、こちらは 1 本の入射光が試料内で勝手に作る干渉パターンが起源であるということが異なる。

このような機構ならば、蛍光性と光反応性を持つ物質と、光を多重散乱する媒体を組み合わせた試料を用意したら、ZnS ナノ結晶中の Sm とは全く異なる系でも同じ効果が観測できるはずだと考えた。そこで、フォトクロミズム*を示す有機分子フルギドをポリスチレンフィルムに入れ、フィルムをすり潰して微粉末にした試料を作製し、実験をしてみた [8]。フルギドは通常は室温では光らないが、修飾して蛍光を発するようにした誘導体を用いた。図 6 に、入射角を変えて 5 つのホールを順次あけていった結果を示す。この結果で驚いたのは、ホールが非常に深いことである。ZnS ナノ結晶中の Sm の場合はホールは非常に浅かったが、自然にできた干渉パターンによる効果だから、浅いのは当然だと思っていた。ところが、フルギドの結果が出てからよく考えてみたら、実は多重散乱光の干渉によるホールの方が、鏡によって人工的に作った定在波によるホールよりも一般に深くなることを証明することができた。これも予期せぬ結果の一つである。この効果は、入射光の波長と角度を覚えているものであるから、高密度の光メモリーに応用できる可能性がある。高密度になるのは、情報が干渉パターンとして記録媒体の 3 次元空間に書き込まれるからである。基礎的な観点からは、局在状態の光などの、メソスコピック系中の輻射場の状態の新しい研究手段として利用できるのではないかと考えている。

このように、この研究は実に多くの偶然に助けられて進んできた。そもそも、修論に行き詰まっていなければ ZnS ナノ結晶中の Sm は取り上げなかっただろうし、もし最初の実験でスペクトルに干渉が乗ってしまったら、幅広い変化だけを見て終わっていただろう。一方、レーザーを変えた後の実験で干渉に悩まされなかったら、現象の本質に迫るのに、もっと時間がかっただろう。わかってみれば単純な話なので、きっと誰かが既に気づいているだろうと思ったが、1 年以上経ってもそういう話は聞かない。また、学会などで発表しても概念を正しく理解してもらうのに苦労するので、これは理論的に予測することは困難な効果で、実験でしか見つけられないようなものだったのかもしれないと思っている。もし私たちが見つけなかったらどうなっていたかはわからないが、少なくとも言えることは、これだから研究は - 特に実験研究は - おもしろいということと、データのどんな細部も見落としてはならない、ということであろう。

参考文献

- [1] R. M. ロバーツ (安藤喬志 訳) : セレンディピティー — 思いがけない発見・発明のドラマ — (化学同人, 1993) (本書によると、セレンディピティーという言葉の由来は、「セレンディップの三人の王子」というおとぎ話にあり、セレンディップとは、セイロン、つまりスリランカの古称ということである。)
- [2] R. Bray (浜口智尋 訳) : セレンディピティと発見の本質, 固体物理 27 (1992) 163.
- [3] A. Kurita, Y. Kanematsu, M. Watanabe, K. Hirata, T. Kushida, Phys. Rev. Lett. **83** (1999) 1582.
- [4] 栗田 厚 : 低温センターだより No.84 (1993) 6.
- [5] E. Akkermans, P. E. Wolf, R. Maynard, Phys. Rev. Lett. **56** (1986) 1471.
- [6] A. Kurita, Y. Kanematsu, M. Watanabe, K. Hirata, T. Kushida, J. Lumin. (Proceedings of ICL'99) (2000) in press.

- [7] W. Heisenberg, *Encounters with Einstein* (Princeton Univ. Press, Princeton), p.19.
- [8] A. Kurita, Y. Kanematsu, T. Kushida, T. Sagisaka, Y. Yokoyama, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* (2000) in press.
- [9] N. M. Lawandy, R. M. Balachandran, A. S. L. Gomes and E. Sauvain, *Nature* **368** (1994) 436.

用語説明

永続的ホールバーニング

ホールバーニングは、結晶中の色中心や不純物中心、ガラス中の遷移金属や希土類イオン、高分子やガラス中の有機色素分子などのような、固体中の局在中心と呼ばれる系で起きる。個々の局在中心の遷移エネルギーは、そのまわりの局所的環境の不均一性を反映して、それぞれ少しずつ異なった値を持つ(不均一広がり)。一方、一個の局在中心の吸収または発光スペクトルは、励起状態の有限の寿命やフォノンとの相互作用の効果によって広がる(均一広がり)。ホールバーニングは、不均一広がり幅(不均一幅)が均一広がり幅(均一幅)に比べて十分に大きい系で起きる。このような系に単色光を照射すると、不均一幅の中で、照射光の波長に共鳴する遷移エネルギーを持つ中心だけが選択的に励起される。ここで、励起が引き金になって局在中心が何らかの不可逆的な変化を起こすとすると、照射光に共鳴していた中心が吸収に寄与しなくなるために、吸収スペクトルに孔(ホール)があくことになる。これが永続的スペクトル・ホールバーニングである。要するに、ホールバーニングは、(i) 光励起によって状態の変化が起こり、それが十分に長い時間保たれること、(ii) 均一幅が不均一幅に比べて十分に狭いこと、の2つの条件が満たされたときに起きる。

コヒーレント後方散乱

不均質な媒体に入射し、多重散乱されて入射光とちょうど逆向きの方向へ返っていく光路を考えると、これに対して時間反転した光路が存在する。両者の光路長は等しいので、強め合うように干渉する。このような干渉は、入射光に対して逆向きに出ていく光に対してだけ起きるので、多重散乱体からの散乱光の角度分布を測定すると、後方への散乱光強度が、他の方向への散乱光よりも強くなる。これがコヒーレント後方散乱ピークである。多重散乱された波と、それを時間反転した波との干渉は、実は不規則固体中の電子におけるアンダーソン局在の原因となっているもので、光におけるコヒーレント後方散乱ピークは、多重散乱体内の光が「光子の局在」状態に近づいている兆候でもある。なお、多重散乱体にレーザー色素を混ぜた系では、あるしきい値以上で光ポンピングすると、共振器が無いのにレーザー発振のような鋭い発光線が観測されるという、「ランダムレーザー」という現象が最近見出され、注目されている [9]。

フォトクロミズム

光照射によって物質の色が可逆的に変化する現象のこと。ここで用いたフルギドは、可視域に吸収を持つ赤色の C 体と、紫外域に吸収帯を持つ透明な E 体の、2種類の異性体を持つ有機分子で、それぞれの吸収する波長の光を照射すると、相互に変換する。光をあてなければ、どちらの状態も安定である。

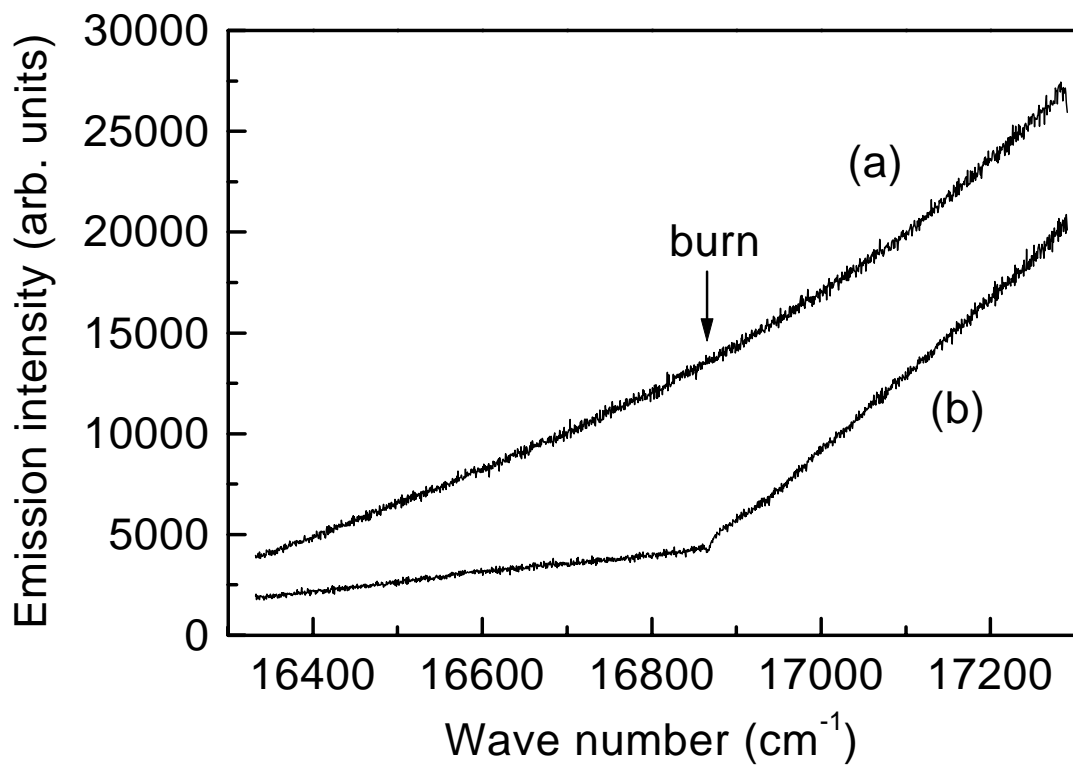


図 1: 2 K における ZnS ナノ結晶中の Sm のホールバーニング実験の結果。励起スペクトル (a) を測定した後、矢印の位置に強いレーザー光を数秒間照射し、その後で (b) を測定した。

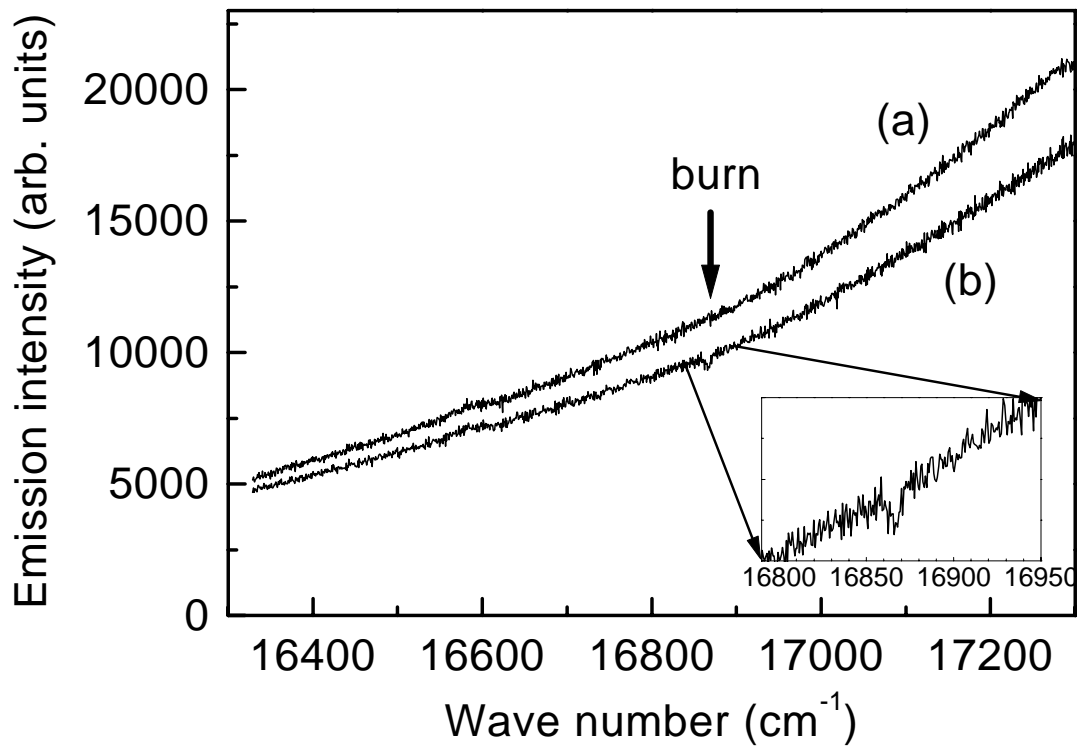


図 2: 室温における ZnS ナノ結晶中の Sm のホールバーニング実験の結果。実験方法は図 1 と同じ。

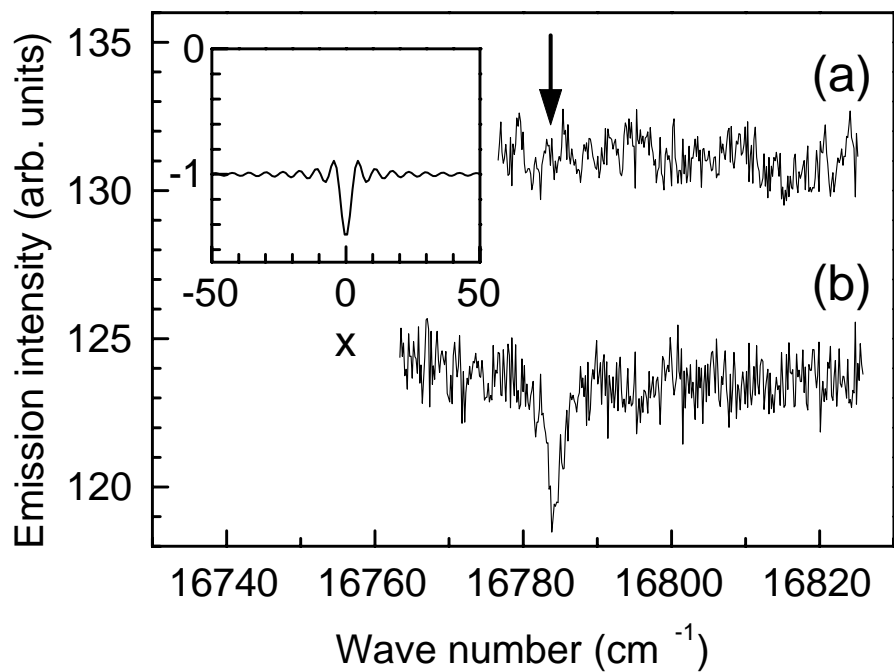


図 3: 室温における ZnS ナノ結晶中の Sm のホールバーニング実験の結果。実験方法は図 1 と同じ。照射光の強度は 1 mW/mm^2 、照射時間は 5 s。挿入図は、式 (2) に対応する $-(1 + \sin(x)/2x)$ をプロットしたもの。

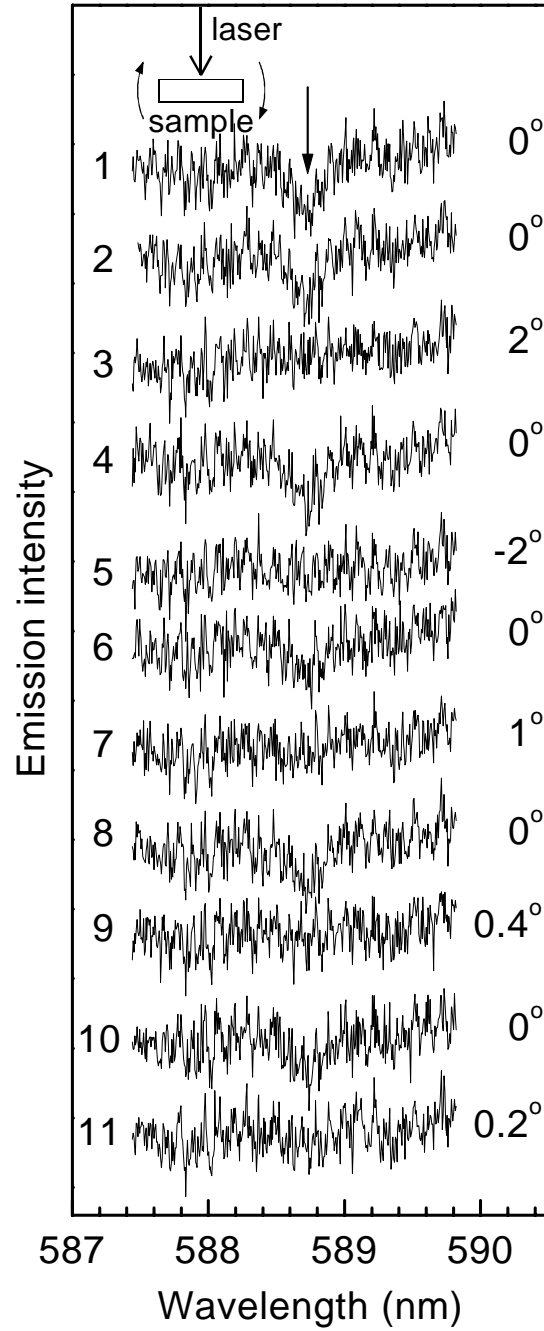


図 4: ホールの角度依存性の実験結果。左側の数字は測定の順番。右側の数字は、入射角の相対値。

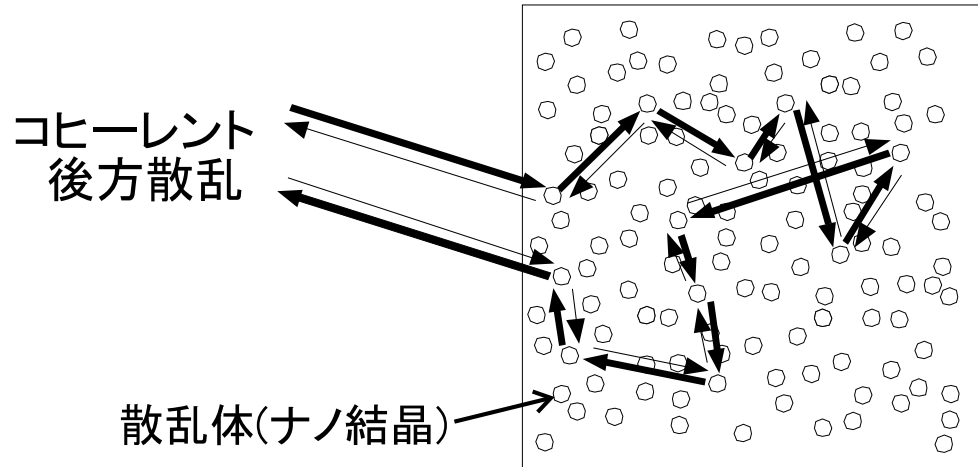


図 5: コヒーレント後方散乱ピークが生じる仕組み。

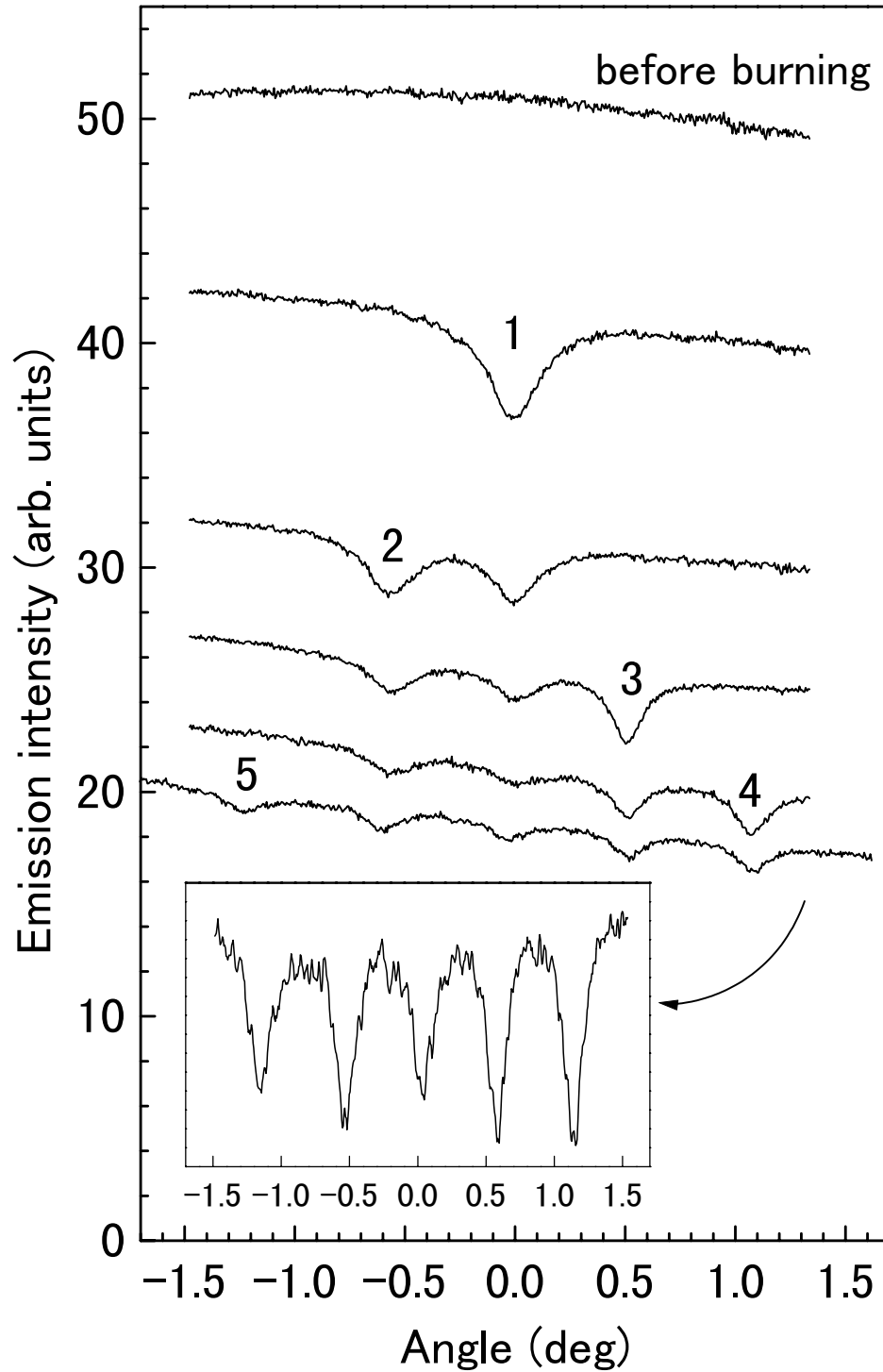


図 6: 順に 5 個のホールを開けたときの、ホール形状の変化。発光強度は、入射角の関数として測定した。数字で示された順番に、それぞれの入射角で光を照射してホールをあけ、その後測定を行なった。(各ホールで、照射光の波長 488 nm、強度 0.5 mW/mm²、照射時間 20 s) 挿入図に、最後の 5 つのホールを拡大して示した。