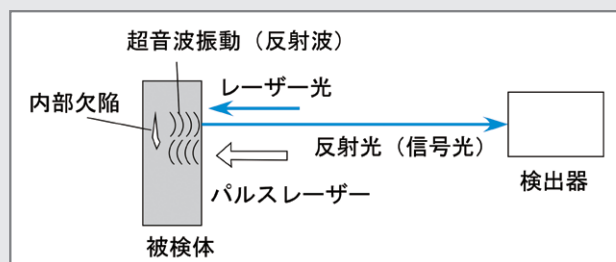


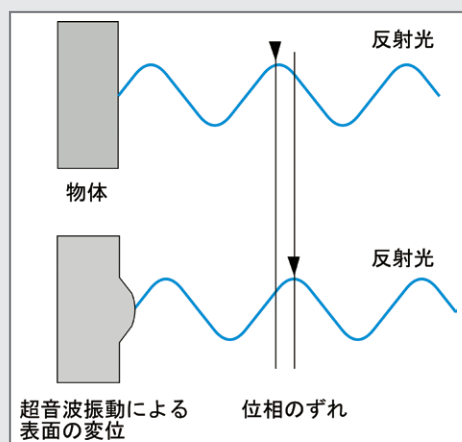
フォトリフラクティブ液晶を用いた レーザー超音波非接触計測システム

東京理科大学 理学部第二部 化学科 教授 ^{さ さ き} 佐々木 ^{たけ お} 健夫

レーザー超音波法は、非接触で物体の形状や内部構造を調べるための優れた方法の一つである。物体にパルスレーザーを照射したときに生じる超音波振動を別のレーザー光で読み出し、超音波が物体中を伝わる時間を計測する【図1】。その時間を音速とかけ算することによって物体の厚さや、内部に存在する反射面（空洞や割れ目、界面など）の大きさなどを知ることができる。物体に接触することなく測定ができるので、用途が広い。戦後すぐに建設された鉄橋やトンネルなど、多くの構造物が老朽化しており、検査と修復が必要である。これらを検査するには、まず足場を組み、作業員が登って調査をしなければならない。ここでレーザー超音波探傷検査を用いれば、足場を組まなくても遠方からレーザーを照射することで検査ができる。また、この手法は医療分野での非接触診断への応用も可能である。レーザー超音波法では、光を用いて超音波振動を正確に検出することが重要である。物体からの反射光で振動を読み出す場合、反射光の強弱ではな



【図1】レーザー超音波計測器

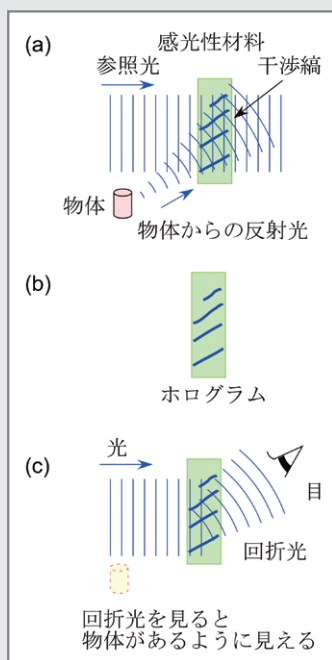


【図2】超音波振動によって生じる反射光の位相のずれ

く位相が変化するだけなので検出が難しい【図2】。光の位相変化の新しい検出方法として、フォトリフラクティブ効果を利用することが期待されている。ほとんどの人には聞きなれない名前の効果だと思われるが、これは瞬間的にホログラムを形成する現象である。ホログラムは光の干渉によって形成されるものなので、光の位相が大きく影響する。筆者らは液晶の特性を利用することで高速かつ大きなフォトリフラクティブ効果を示す材料を開発した。このフォトリフラクティブ液晶は、精密なレーザー超音波計測システムに応用できる。

■ フォトリフラクティブ効果

物体に反射された光をもう一つの光と干渉させ、その干渉縞を感光性高分子などに記録したものはホログラムと呼ばれる【図3】。ホログラムは回折格子として働くので、別の光を回折することができる。ホログラムは光の強さや角度だけでなく光の位相（距離の情報）も記録しているため、立体的に見える画像ができる。DVDやCDのパッケージに貼られているシールや、高額紙幣の偽造防止シールなどに利用されている（千円札には無い）。光の干渉縞は細かいので、レーザーだけでなく除振台を備えた設備がなければ作ることができず偽造しにくいのである。フォトリフラクティブ効果とは、ホログラムを形成する現象の一つである。ただし、フォトリフラクティブ効果によるものは、身のまわりでよく見かけるホログラム、つまり光化学反応や光熱効果によって作られるものとは形成のメカニズムが大きく異なる。フォトリフラクティブ効果によるホログラム形成は、光吸収によって物質内部に電界が発生し、その電界で電気光学効果が生じて屈折率が変わるといふメカニズムで生じる。光導電性と電気光学効果を示す透明物質だけで見られる現象である。光化学反応ではないので光を切れば消失する書き換え可能なホログラムである。高分子を基材とする有機系のフォトリフラクティブ材料は、大面積のフィルムにすることができるため、立体ディスプレイ材料を目指



【図 3】

ホログラムの原理。(a)物体からの反射光と参照光を感光性樹脂中で干渉させる。(b)干渉縞の明るい部分で化学反応が生じて干渉縞が記録される。(c)ホログラムに光を当てて回折光を見ると物体が無いのに物体があるように見える。

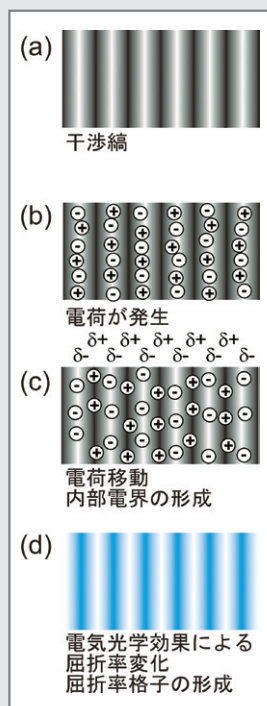
して活発な開発が行われている。また、大きな複屈折性と応答の速さから、液晶性化合物もフォトリフラクティブ材料として注目を集めており、これまでに性能

の高いフォトリフラクティブ液晶が開発されている。

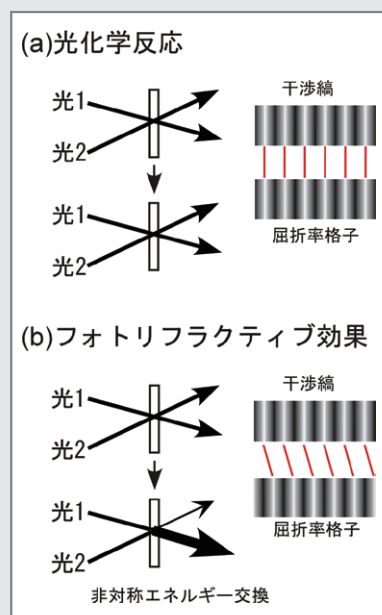
有機系フォトリフラクティブ材料は、光導電性化合物と大きな双極子モーメントを持つ色素から構成される。このような物質中でレーザー光が干渉すると、以下に記す一連の現象が起こる【図 4】。干渉縞の明るい部分で光導電性化合物が光を吸収して正負の電荷が発生する。この電荷は電子とホールの場合もあるし、正イオンと負イオンの場合もある。外部から電界を印加すれば、これらの電荷は材料中で移動することになる。しかし、正電荷と負電荷では固体中での移動度に差があり、たいていの場合、負電荷は動きにくい。そのため、負電荷が明部に留まり、正電荷は全体に熱的に拡散する。すると明部は負に、暗部は正に帯電することになる。その結果、干渉縞の明るい部分と暗い部分との間に、電位差（内部電界）が発生する。この内部電界によって双極子モーメントを持つ色素の向きが変化し、見かけの屈折率が大きく変わる。その結果、【図 4】に示す様に屈折率の高低による格子縞（屈折率格子）が形成される。この屈折率格子はホログラムそのものでありレーザー光を回折することができる。メカニズムから明らかなように、フォトリフラクティブ効果での屈折率の変化は干渉縞の明るい部分と暗い部分の中間のところで生じる。最も明るい部分や最も暗い部分では屈折率は変化しない。そのため、屈折率格子の縞模様は干渉縞からずれることになる。このずれが重要で、干渉条件からずれたホログラムは独特の特性を持つ【図 5】。干渉している 2 本のレーザー光のうち、片方の光はもう一方と同じ方向に回折されるが、もう一方の光は回折されずにそのままホログラムを通

り抜ける。その結果、干渉している 2 本のレーザー光の強度が、屈折率格子の形成に伴って変化してしまう。片方のレーザー光の透過強度が小さくなると同時に、もう一方のレーザー光の透過強度が対称的に大きくなっていく。これを非対称エネルギー交換と呼ぶ。一般のホログラムでは、干渉縞の明るい部分で光化学反応や加熱が生じて屈折率が変化するため、屈折率格子の位相は干渉縞と完全に一致する。その場合はレーザー光の透過強度は変化しない。したがって、ある試料中でレーザー光を干渉させた時に、それぞれの透過強度が対称的に変化すれば、それはフォトリフラクティブ効果が生じていることの有力な証拠の一つとなる。吸光度は変化しないままで屈折率が僅かに変化するため、媒質内部に立体的なホログラム（体積ホログラム）が形成される。体積ホログラムは光の角度や位相に関する多くの情報を含むので、光の回折の条件が厳しくなり、回折像は精密になる。さらにフォトリフラクティブ効果によるホログラムは可逆的に形成されるので、光の伝播制御をはじめとする様々な光学素子に応用することができる。

2008 年から 2010 年にかけて、高分子を基材としたフォトリフラクティブ材料を用いて明瞭な 3D ホログラム像を形成した論文が米国の研究者らによって Nature 誌に連続して報告され脚光を浴びた。この材料ではホログラム像の記録ができ、さらに書き換えが可能であるため、ホログラムディスプレイに応用でき



【図 4】フォトリフラクティブ効果のメカニズム



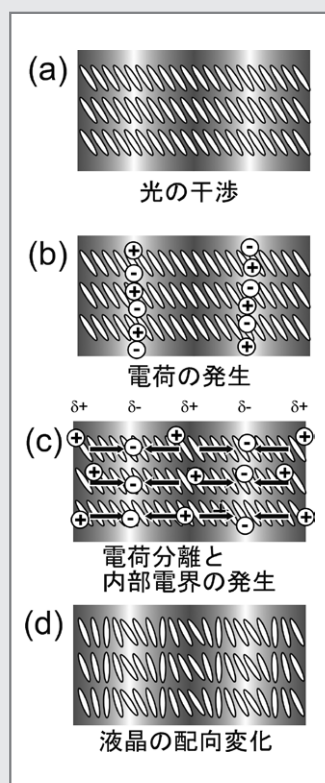
【図 5】屈折率格子による光の回折。(a)光化学反応による格子。(b)フォトリフラクティブ効果による非対称エネルギー交換。

る。医療現場で CT 画像や MRI 画像をホログラムで立体的に見えるようにするデバイスへの応用が検討された。また、物体を多方向から撮影した画像を元にコンピュータで生成した多重露光パターンを、パルスレーザーの干渉によってフォトリフラクティブ高分子中に書き込むことにより、多方向から同時に立体像を見ることが可能なホログラムディスプレイが試作されている。優れたホログラム特性を持つ高分子フォトリフラクティブ材料であるが、応答が 100 ms と遅いことと、フォトリフラクティブ効果を発現させるために数キロボルトもの電圧をフィルム状材料に印加する必要があるため、実用化には至らなかった。

■ フォトリフラクティブ強誘電性液晶

液晶は高い複屈折性と流動性を有する。低分子量化合物からなる液晶に光導電性化合物を混合することで、フォトリフラクティブ効果を示す液晶材料が得られている。現時点ではネマチック液晶（ディスプレイに使われている液晶）とスメクチック液晶（より結晶に近い液晶）が用いられている。液晶分子は双極子モーメントを持っていて電界で向きを変えることができる。この性質が液晶ディスプレイに利用されている。スメクチック液晶では、分子が集まって集合体をつくったとき

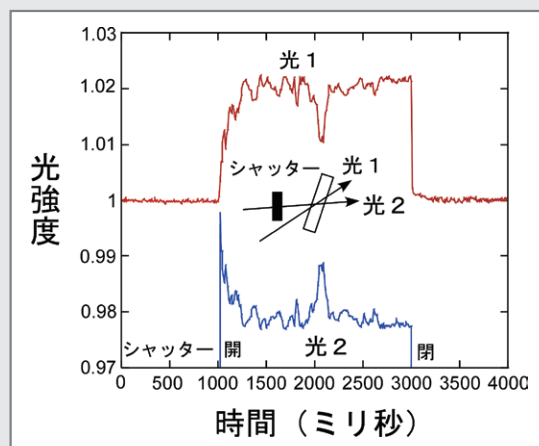
に集合体全体として分極することがある。これを強誘電性という。分子集合体の分極は大きいので、強誘電性液晶は電界に対する応答が速くなることが特徴である。液晶分子は細長い形をしているので、



【図 6】液晶でのフォトリフラクティブ効果

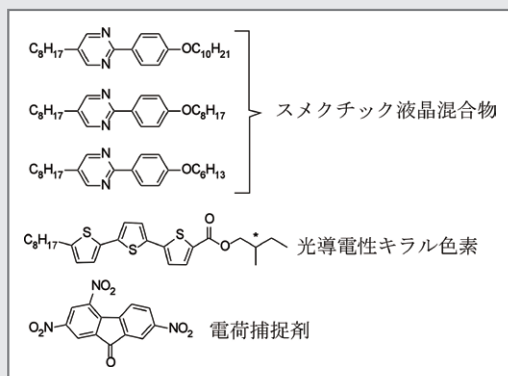
わずかな分子配向の変化で大きな屈折率の変化を生じる。そのため小さな内部電界で屈折率格子を形成することができる。光導電性化合物を混合した強誘電性液晶では、光の干渉によって強誘電性液晶の分極変化を誘起することができる【図 6】。強誘電性液晶の自発分極の電界応答は高速なので、フォトリフラクティブ効果の応答も高速になる。強誘電性液晶の化学的な特徴は、不斉構造（キラリティ）を持つことである。液晶分子そのものが不斉構造を持つこともあれば、液晶に不斉構造を持つ別の化合物を混合することもある。不斉化合物と液晶分子が相互作用することで分子集合体全体が対称性の低い構造になる。強誘電性液晶は対称性の低い集合体で発現する性質なので、この不斉化合物が必要なのである。筆者らは、強誘電性液晶に光導電性化合物を混合した試料のフォトリフラクティブ効果を検討した。2 光波結合実験を行った結果の典型例を【図 7】に示す。液晶中でレーザー光を干渉させると、片方の透過強度が増大し、もう片方が減衰している。ノイズにまで対称的な応答が見られ、非対称エネルギー交換が生じていることが分かる。応答時間は数 ms～数十 ms と、ポリマーを基材とする材料よりも 1 桁以上速いことがわかった。非対称エネルギー交換は一方のレーザー光をもう一方のレーザー光で増幅する現象である。増幅は $I = I_0 \exp(\Gamma L)$ で表される。ここで I はレーザー光の強度、 I_0 はレーザー光強度の初期値、 L (cm) はホログラムの厚さ、 Γ (cm^{-1}) は利得定数である。2 光波結合実験によってこの利得定数 Γ の値を求め、その大きさによってフォトリフラクティブ効果の大きさを評価する。利得定数の大きさは 2010 年頃の時点では 20 cm^{-1} 程度で応答時間は 20 ms であった。

強誘電性液晶で高性能なフォトリフラクティブ材料が得られることがわかったので、あとは最適化すれば

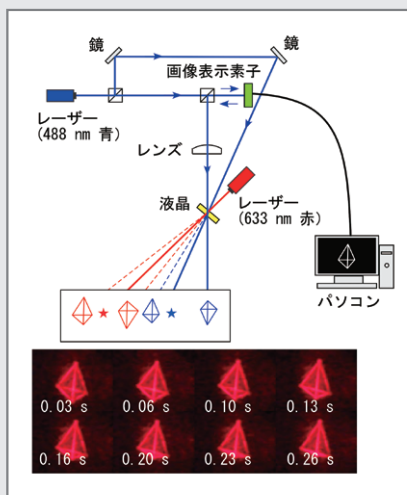


【図 7】強誘電性液晶での非対称エネルギー交換

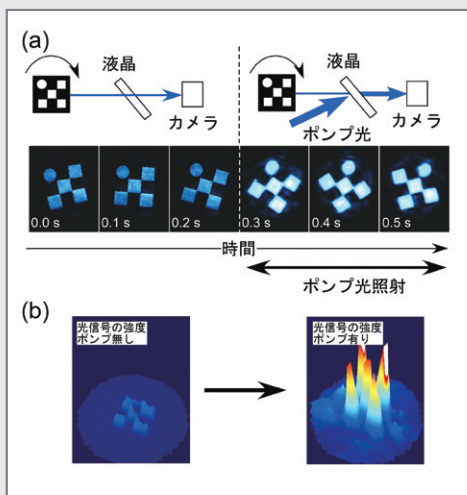
よいだけの話であるが、大きな問題が浮上した。強誘電性液晶は 1990 年代に次世代ディスプレイ用材料として盛んに研究されたが 2000 年代になると TFT 型ネマチック液晶の価格が急速に下がり、それとともに関心を失った。そのため 2005 年以降は入手すら困難になっている。論文を検索すれば強誘電性を示す液晶に関するものはたくさんある。しかし、光学材料



【図 8】 フォトリフラクティブ液晶の例。スメクチック液晶混合物に光導電性キラル色素と電荷捕捉剤をブレンドしたものである。



【図 9】 強誘電性液晶を用いた動的ホログラム



【図 10】 強誘電性液晶を用いた動く光画像の増幅

として用いることができる強誘電性液晶はほとんど無い。ホログラムに用いるためには光散乱を生じないものが必要である。そのためには液晶分子をきれいに並べて配向欠陥の無い均一な状態にする必要があるが、強誘電性液晶はこれが難しい。そもそも強誘電性とは結晶が示す性質である。液体である液晶が強誘電性を示すためには、なるべく結晶に近い性質の液晶を用いる必要がある。しかし結晶に近い液晶はなかなかこちらの言うことを聞いてくれないので均一に配向させることが困難である。強誘電性を示す液晶を合成したり購入したりすることはできても、光学材料として使えるほどに均一に配向させることができないのである。そのため液晶の合成と、それらを混合して強誘電性液晶を調製するところから自前で行わなければならない、多くの時間と労力が必要になった。

強誘電性液晶のフォトリフラクティブ効果では、液晶と光導電性化合物との相溶性も問題となる。苦勞して均一に配向する強誘電性液晶を調製したのち、さらに光導電性化合物を混合しなければフォトリフラクティブ効果は得られない。光導電性化合物と液晶との相溶性が低い場合、液晶の配向が乱され、配向欠陥が多くなる。すると、光散乱が大きくなってしまいうため、明瞭な屈折率格子が形成されなくなってしまう。できる限り相溶性が高いものを工夫する必要がある。

■ 光導電性キラル色素

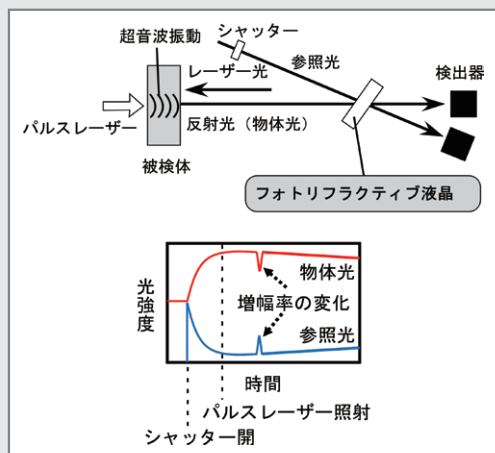
光学デバイスに用いられる強誘電性液晶は単一の化合物ではなく、数種類～数十種類の化合物の混合物である。強誘電性を示す温度範囲や配向特性、複屈折などを単一の化合物で調整することは不可能なためである。数種類の液晶性化合物を混合してスメクチック C 相を形成する母体液晶を調製し、これに不斉構造

を持つ化合物を混合するとキラルスメクチック C 相を形成する強誘電性液晶が得られる。フォトリフラクティブ強誘電性液晶を得るためには、この強誘電性液晶にさらに光導電性色素を混合することになる。しかし、光導電性色素は多くの場合液晶性化合物ではないため、これらを混合することによって強誘電性液晶の配向状態は乱されてしまう。この問題を回避するために、筆者らは光導電性キラル色素を開発した【図 8】。これは光導電性色素に不斉構造を結合させたもので、スメクチック C 相を示す母体液晶に混合すれば、直ちにフォトリフラクティブ強誘電性液晶が得られる。光導電性キラル色素を用いたフォトリフラクティブ強誘電性液晶は $2 \text{ V}/\mu\text{m}$ の電界印加で 1200 cm^{-1} 以上という大きな利得と 1 ms 以下の高速応答を示した。動くアニメーション画像によって液晶中に動くホログラムを形成し、それを別の光で再生することもできる。【図 9】は青い光で動画をフォトリフラクティブ液晶中に書き込み、それを赤い光で読み出した結果である。動くホログラム映像を実時間で再生することに成功している。エネルギーの非対称交換はある光の強度を別の光によって増幅する現象である。そして、これはホログラムの形成を原理とするものであるため、波長、位相、偏光面が一致した光どうしでなければ発生しない。つまり、特定の光だけを選択的に増幅することができる。この液晶混合物を用いて、動画光信号増幅ができるかどうかの検討を行った。空間変調素子 (SLM) を用いて、動く画像をレーザー光 (488 nm) にのせて強誘電性液晶試料に入射し、それによって動画光信号の増幅が可能かどうか検証した【図 10】。ポンプ光の入射によって、動画はスムーズに増幅されることを確認した。電子的な画像処理システムを用いず、フォトリフラクティブ効果だけで動的な光画像信号を実時間で増幅した初めての例である。

■ フトリフラクティブ液晶を用いた レーザー超音波法

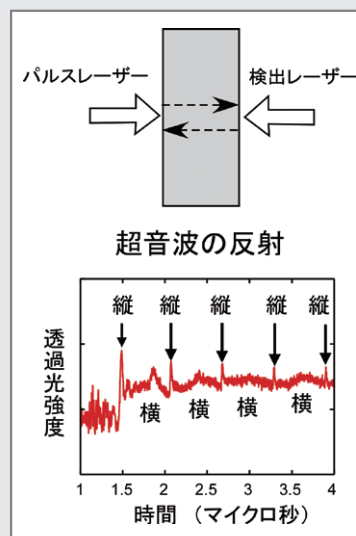
筆者らが見出したフトリフラクティブ液晶混合物は、既存のフトリフラクティブ材料に比べて桁違いに速いマイクロ秒の応答と大きな2光波結合を示す。2022年現在では 1500 cm^{-1} の利得定数と $970\text{ }\mu\text{s}$ の応答時間を達成している。2光波結合を利用して、光の位相変化を計測することができる。【図11】に示すように被検体に向けて定常光レーザーを照射し、その反射光をフトリフラクティブ液晶素子に入射して参照光と干渉させ2光波結合させておく。被検体にさらにパルスレーザーを照射して超音波を発生させる。超音波は被検体内部を伝わり表面に現れる。この超音波振動によって定常光レーザー反射光の位相が変動し、2光波結合が変化する。この変化を調べることで被検体の厚さや内部構造の非接触形状計測が可能になる。

これをレーザー超音波法に用いた場合、検出可能な表面変位の理論上の最小値は結晶やポリマーを用いた場合よりも1桁小さくなり、高精度な計測が可能となる。物体としてアルミ板を使用した場合の実施例を【図12】に示す。パルスレーザー照射によって生じたシグナルが、反射光が液晶を透過する強度の変化に現れている。パルスレーザーの照射によってアルミ板表面で超音波振動が発生するが、それには縦波（疎密波）と横波（せん断波）がある。通常、光による横波の検出は難しいが、フトリフラクティブ液晶を用いたシステムではちゃんと検出できている。パルスレーザー照射からシグナルが現れるまでの時間を計測することで、アルミ板の厚さを知ることができる。縦波、横波のアルミ板中での伝達速度は縦波が 6420 m/s



【図11】 フトリフラクティブ効果を用いた超音波振動の検出

であり、横波が 3040 m/s である。これらの速度を用いてアルミ板の厚さを求めた結果を【表】に示す。縦波、横波のどちらを用いても高い精度でアルミ板の厚さが求められている。ドリルでアルミ板に窪みをつけた試料【図13(a)】を用いて計測を行った結果を【図13(b)】に示す。アルミ板の窪みの形状が信号に現れ、非接触で物体の形状を測定できることが分かる。対象物を2次元的に走査することで、対象物の形状の3次元画像を得ることもできた【図13(c)】。このようなフトリフラクティブ効果を用いた超音波探傷についてはこれまでに無機のフトリフラクティブ結晶を用いたものや、高分子フトリフラクティブ材料（光導電性高分子に色素を混合したもの）を用いたものが報告されている。しかし、これらの場合では、フトリフラクティブ効果が遅いために、フトリフラクティブ素子を振動のない静穏な環境において測定を行う必要があった。フトリフラクティブ効果の応答が遅い場合では、振動があるとそれだけで屈折率格子がずれて非対称エネルギー交換に変調が生じ、超音波探傷計測が行えないからである。例えば自動車などによって通常的环境下に生じる振動の周波数は 0.1 Hz ～数十 Hz （数秒～数十ミリ秒）であるので、結晶や高分子の応答時間に近く、計測に支障をもたらす。そのため、除振装置を備えた大掛かりな測定装置にならざるを得

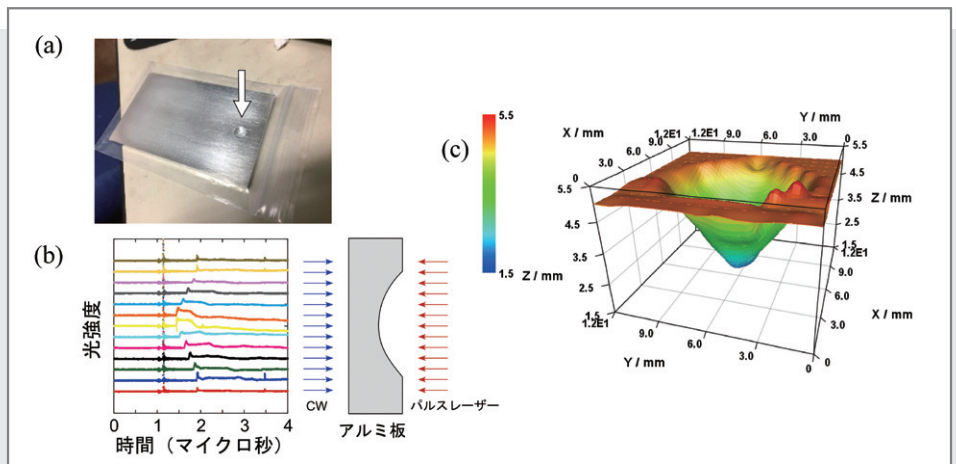


【図12】 アルミ板を用いた場合のシグナルの例。平板をターゲットにした場合では多重の反射波が観測される。

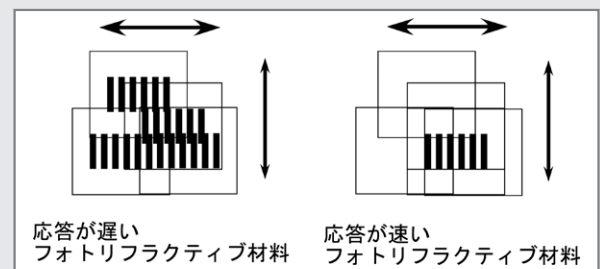
【表】 アルミ板の厚さの測定結果

アルミ板の厚さ (mm)	縦波を用いた 実測値(mm)	横波を用いた 実測値(mm)
2	1.99	2.09
3	2.99	3.07
5	5.01	5.02

なかった。しかし、液晶はミリ秒～マイクロ秒で応答するので、振動の影響を受けずに計測を行うことができる【図 14】。また、これによりレーザー光が透過する途中の空気の密度変化による影響も受けない。パルス光と検出光を同軸で照射する光学系にすれば鉄橋の橋梁など離れたところにある構造物の劣化診断などにも用いることができる【図 15】。液晶素子は大面積化が可能なので、【図 13(c)】のデータを一度のレーザーパルス照射で得ることも可能である（ただし時間分解測定可能な 2 次元ディテクターが必要）。フォトリフラクティブ液晶をさらに高感度化していくことで持ち運び可能なハンディ計測器や、非接触で診断をおこなうための医療機器への応用も可能になるであろう。液晶に相溶するように分子設計した光導電性化合物や不斉化合物を用い、優れたフォトリフラクティブ液晶の探索を行う必要がある。フォトリフラクティブ液晶は液晶性化合物と光導電性化合物との複合体である。化合物の分子構造を工夫することによって作動する波長や感度を変えることができる。液晶を用いたレーザー超音波計測システムの用途は、長距離からのリモート計測というよりはむしろ簡便に持ち運んで計測ができるポータブル計測器であろう。持ち運べる程度の大きさの機材で非接触計測ができればその用途はさまざまに広がる。製品の製造現場や建築現場、建設現場、構造物の内部診断、船舶や航空機の検査、医療などでの利用が考えられる。金属加工などで、高温に加熱された物体についても非接触で計測が可能になる。また、レーザー超音波による遠隔計測は消防の現場や原発の維持管理でも求められている。火災現場での構造物の安全性診断や各種パイプの劣化診

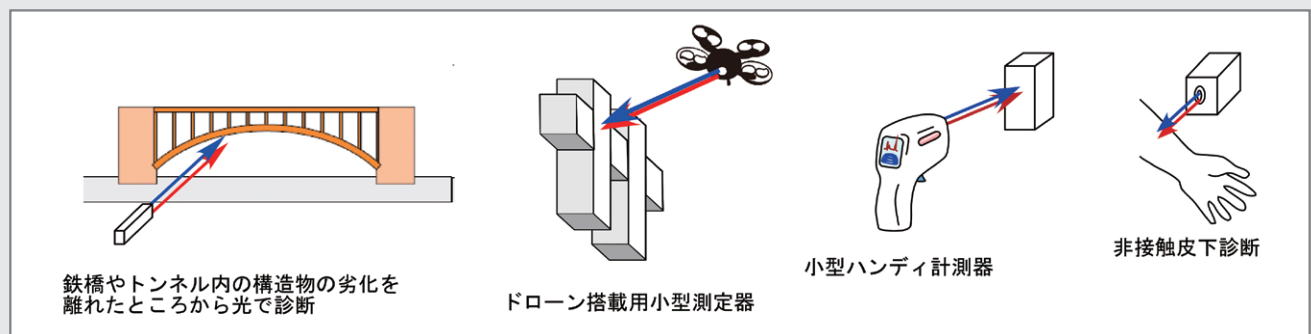


【図 13】窪んだアルミ板の測定結果。アルミ板の裏面をドリルで削って窪みを作った試料(a)を用いて測定を行った。厚みの違いによってピークの位置が変化し、窪みの形状を非接触で調べることができた(b)。アルミ表面を 2 次元スキャンした結果を 3 次元表示したものが(c)である。非接触で窪みの形状を正確に計測できている。



【図 14】環境振動による屈折率格子の動き。液晶は応答が速いので環境振動によって液晶が動いても屈折率格子は動かない。

断など、ポータブルレーザー超音波診断装置が活躍できる場は多い。十分に感度を向上させることができれば、この手法を医療分野での非接触診断へ応用することも可能である。さらにこれまでに培われた液晶技術をディスプレイ以外の用途へ広げ、新たな産業分野を開拓することにもなると期待される。強誘電性液晶やフレクソエレクトリック液晶などのスメクチック液晶については、かつて活発な開発がなされた。ディスプレイ材料として一般的にはならなかったため、強誘電性液晶についての様々な研究成果やノウハウはそのまま埋もれてしまっている。スメクチック液晶をディスプレイ以外の用途に用いることができれば、かつて莫大な投資のもとに培われた技術的財産が活用できると期待される。



【図 15】液晶レーザー超音波検査システムに期待される応用。液晶を用いれば軽量小型で環境振動の影響を受けないレーザー超音波検査器が作れる。