

# ストークス・反ストークス散乱強度比に見られる量子性の破れ

酒井裕司、宮崎淳、渡辺純二、木下修一

大阪大学大学院生命機能研究科

**Non-quantum behavior observed**

**in the Stokes and anti-Stokes scattering intensity ratio**

Y. Sakai, J. Miyazaki, J. Watanabe and S. Kinoshita

*Graduate School of Frontier Biosciences, Osaka University*

We will present basic but truly important phenomena observed by light scattering (LS) spectroscopy. We have performed the measurement on the Stokes and anti-Stokes LS intensity ratio, and have found that the LS spectra of relaxation modes in liquids do not satisfy the Boltzmann distribution rule that is a consequence of quantum-mechanical fluctuation-dissipation theory. The similar phenomenon is also found in KDP ( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ) crystal near the ferroelectric phase transition point. These results are closely related with the nature of relaxation modes examined, which more or less assume a macroscopic character, and are deeply connected with the physical basis of relaxation, which inevitably leads to the observation problem of quantum mechanics.

## 1. はじめに

光散乱におけるストークス散乱と反ストークス散乱の強度比は、非共鳴条件下で量子論的な揺動散逸定理により、ボルツマン因子の比になることが知られている。最近、我々のグループ及び Yannopoulos らは、液体・ガラス・強誘電性結晶の光散乱スペクトルを詳細に調べ、光散乱スペクトルの原点に現れる緩和モードについて、わずかではあるがボルツマン因子からずれることが見出された。この結果は、光散乱が一般的に量子論的な過程で表わされるという、これまでの認識を覆すものであり、光物性としても大変重要な実験事実である。そこで、本

稿ではこの実験結果の真の意味を探るため、1) 実験結果をまとめてみると共に、2) 実験上で問題となりそうな点を検討し、最後に、3) この実験結果が何を意味しているかについて議論していきたい。

## 2. 二硫化炭素と KDP ( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ) 結晶における実験結果

初めに、これまでの実験結果についてまとめてみる。図1に液体の二硫化炭素の緩和モードの光散乱スペクトル、及び、そのストークス・反ストークス散乱の強度比を示す。液体の光散乱スペクトルは、 $200\text{ cm}^{-1}$  よりも高い振動数領域に分子内振動に基づく成分、 $10\text{-}200\text{ cm}^{-1}$  には低振

動数フォノンモードと呼ばれる成分、さらに、それ以下には緩和モードと呼ばれる液体の協同的な配向緩和に基づくローレンツ型の準弾性散乱成分が見られる。ストークス・反ストークスの強度比に異常が現れるのはこの緩和モードの中心部  $\pm 3 \text{ cm}^{-1}$  以内に限られる。

次に、強誘電性相転移を行うことで知られる KDP ( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ) 結晶についての結果を図2に示す。この結晶の光散乱スペクトルにも分極揺らぎに伴う緩和モードが見られるが、このモードは室温から

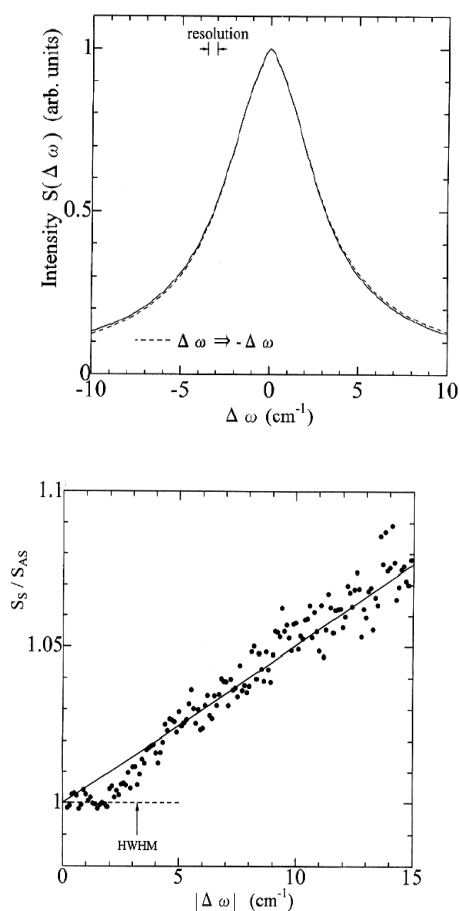


図1 液体の二硫化炭素の原点付近に現れる緩和モードの光散乱スペクトル(上)とそのストークス・反ストークス散乱強度比(下)。実線はボルツマン因子に従う場合を示す。

相転移点 122K に近づくとつれて、急速にその幅が狭くなり先鋭化していく。ストークス・反ストークス散乱強度比は、先鋭化が顕著になる 170K くらいから、ボルツマン因子からずれ始め、その範囲は液体よりもかなり広く  $\pm 30 \text{ cm}^{-1}$  にも及んでいる。

### 3. 実験上の問題点の検討

ストークス・反ストークス散乱強度比

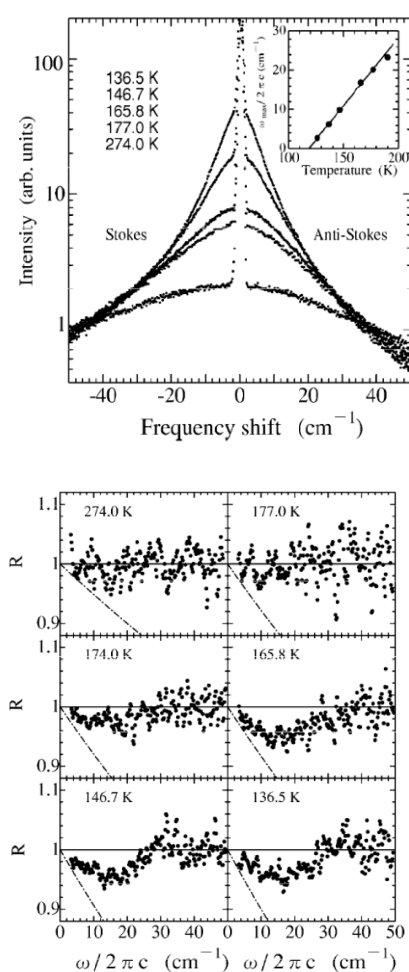


図2 KDP ( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ) 結晶の緩和モードの温度変化(上)とそのストークス・反ストークス散乱強度比(下)。下図で、R は強度比にボルツマン因子をかけたもので、 $R=1$  の場合が、強度比がボルツマン因子に従うことを示す。一点鎖線はスペクトルが対称である場合を表す。

を実験的に正確に求めるために、次の7つの点について検討を行った。

- 1) 対象となる光散乱スペクトルのピークはできるだけ幅が広く、また、原点に近いものを選ぶ。特に、低温においては強度比が1から大きくずれるので、ボルツマン因子からのずれは見やすくなる。
- 2) 高いS/N比を得るために、光散乱ピークにはできるだけ強度の大きいものを選ぶ。
- 3) 分光器の分解能を高くする。
- 4) 分光器の透過率や検出器の感度のよう波長依存する因子を適切に補正する。
- 5) 分光器のスペクトル原点をできるだけ正確に決定する。
- 6) 温度を正確に決める。
- 7) 非共鳴の条件が満足されるようにする。

以上の各点を検討した結果、5)のスペクトル原点の決定は特に重要で、実験結果に大きな影響を及ぼすことが分かった。図3はその計算の一例であるが、強度比がボルツマン因子から0.5%ずれた場合を想定し、幅  $3.5 \text{ cm}^{-1}$  のローレンツ型をしたスペクトルの場合、どの程度の精度で原点を決定すべきかを示すグラフである。この図から、ローレンツ関数が大きく変化する部分で正確に強度比を決定しようとする、分光器の分解能よりもはるかに高い  $0.01 \text{ cm}^{-1}$  の分解能で原点を決定しなければならないことが分かる。

そこで、実際の測定では、高い振動数領域での強度比がボルツマン因子に従うことを仮定して、原点から  $40\text{-}50 \text{ cm}^{-1}$  離れた振動数領域の強度比がボルツマン因

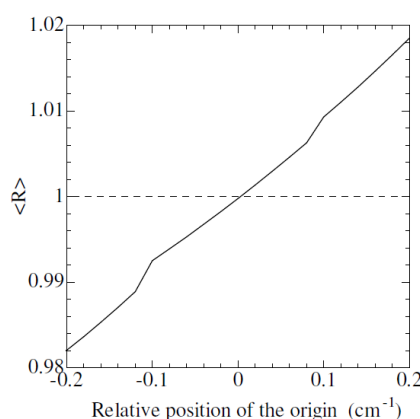
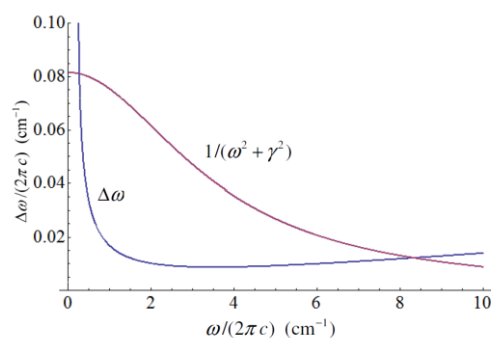


図3 (上) ストークス・反ストークス散乱強度比を正確に求めるために必要な原点の設定精度。図では半値半幅  $3.5 \text{ cm}^{-1}$  のローレンツ型のスペクトルを仮定し、スペクトルの各点において、精度0.5%で強度比を得るために必要な原点の決定精度  $\Delta\omega$  を示している。(下) 実際のKDPで行った実験結果。原点から  $40\text{-}50 \text{ cm}^{-1}$  離れた領域がボルツマン因子に従うと仮定して原点位置を少しずつ変えながら  $R$  の値を評価している。この図から  $R=1$  となる点は  $0.01 \text{ cm}^{-1}$  の精度で決定できることが分かる。

子に従うように原点を決定した。図3にはその結果を示すが、この方法により、高い精度でスペクトル原点を決めることができる。

#### 4. 強度比が量子論からずれる意味

強度比が量子論的な揺動散逸定理から期待されるボルツマン因子からずれるのは、液体では協同的な配向揺らぎを与える緩和モード、KDP結晶では強誘電性相

転移点の近傍で、スペクトル原点付近に強い分極揺らぎのピークが現れるときである。従って共に、揺らぎがマクロになってくると深く関係していると考えられる。また、スペクトルはローレンツ型であることから、何らかの緩和の存在が重要であることも示している。

そこで、緩和という現象が量子論でどのように捉えられているかを考えてみよう。基本的に全系を取り扱う量子論では系外への緩和という概念は導入されていない。例えば、注目する振動子が、熱浴となる多くの振動子の集団と相互作用している場合を考えてみよう。

図4はその場合のシミュレーションの一例で、熱浴としてはエネルギー的に等間隔に並んだN個の振動子を考え、注目する振動子が熱浴の各振動子と等しく相互作用する場合の時間経過を示している。初めに振動子に与えられたエネルギーは相互作用の結果熱浴に移るが、熱浴のエ

ネルギー準位がとびとびなので、ポアンカレ回帰により周期的に戻ってくる様子が分かる。

この場合、振動子と熱浴の準位を対角化して作られる新しい系では、元の振動子の成分はローレンツ型のスペクトル広がりを示すが、とびとびの準位であるので回帰が起こるのである。この状態で、熱浴の準位の間隔を無限小にしていくと、回帰が起きなくなるので、注目する振動子は熱浴に完全に移行し緩和が起きる。しかしこれは結局のところ極限操作であるので、準位としての性質は保ったままであり、従って、振動子から移行したエネルギーは、熱浴の各準位にコヒーレントな振動として残されている。つまり、準位という性質と振動のコヒーレンスを残したままの緩和であり、「可逆的な緩和」といえる。しかしこの状態では、ストークス・反ストークスの強度比がボルツマン因子からずれることはなく、実験結果を説明することができない。すなわち、「非可逆的な緩和」が必要なのである。この意味で、今回の実験結果は量子性の破れとみなすことができる。このような観点からみると、マクロな系で強度比がボルツマン因子からずれるという事実は、マクロな系それ自体が量子性の破れを引き起こす要因を持っていることを示唆している。

このようにストークス・反ストークス散乱の強度比を測定する実験は、緩和の本質とマクロとミクロの違いについての重要な知見を与えていると思われる。

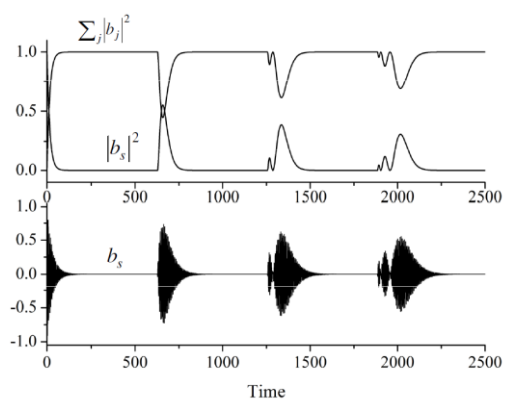


図4 振動子がエネルギー的に等間隔に分布する多くの振動子（熱浴）と等しい大きさで相互作用しているときに、初期状態として振動子に与えられたエネルギーが熱浴に緩和し、再び、それが回帰している様子。上から、熱浴の全エネルギー、振動子のエネルギー及び振幅を示す。