

光散乱分光法と光カー効果分光法で得られた応答関数の詳細比較

酒井裕司, 渡辺純二, 木下修一

大阪大学大学院生命機能研究科

Detailed comparison between response functions obtained by light scattering and optical Kerr effect spectroscopy

Y. Sakai, J. Watanabe and S. Kinoshita

Graduate School of Frontier Biosciences, Osaka University

The relaxation mode observed in liquid is considered to be a manifestation of macroscopic properties of the liquid. In order to investigate its origin, we have employed various methodologies and have quantitatively compared their results. Among these, optical methods are particularly superior because both frequency- and time-domain measurements are applicable. In the present paper, we show the comparison between the response functions obtained from frequency- and time-domain experiments to investigate the validity of the fluctuation-dissipation theorem in a wide range, and discuss the experimental factors that hinder the above comparison.

1. はじめに

分子液体における低振動数モード領域は、複数の分子の協動的な揺らぎを反映する緩和モードと、近傍の分子の影響を受けた個々の分子のライブラレーションに関連した低振動数フォノンモードから成り立っていると考えられている。しかし、これらのモードの起源については、本質的な理解があまり進んでいないのが現状である。

我々はマクロな性質を持つ緩和モードの本質的な起源を探るために、異なった原理による測定法で得られた緩和モードを比較する実験を進めている。緩和モードの緩和時間は温度と共に大きく変化するため、この実験には広い時間あるいは

周波数領域に対応した測定方法が必須となる。

光を用いた測定方法は時間と周波数両面から測定できるために特に優れた方法である。熱平衡系においては、時間と周波数測定から得られる応答関数は本質的に等価であることは揺動散逸定理により示されている。実験的にも、光散乱スペクトルと光カー効果分光法の測定結果を直接比較することにより、揺動散逸定理が成立することが確かめられている [1]。しかし、このとき行われた実験では、周波数応答関数に対して 2 桁半の領域であり、さらに、低い振動数の領域ではわずかなズレも見られている。

そこで本稿は、液体の低振動数モード領域について、光パルスを用いた時間測定と光散乱を用いた周波数測定の両面から詳細に調べ、揺動散逸定理の検証をさらに進めていくことを目的としている。

2. 実験

試料として液体のニトロベンゼンを用い、室温で実験を行った。時間応答については、モード同期チタンサファイアレーザー（パルス幅：55 fs, 出力：400 mW）を励起光として、光カー効果分光法により応答関数を求めた。周波数応答については、より広い領域において応答関数の比較を行うために、アルゴンレーザー（514.5 nm）を励起光として、ダブル分光器（分解能： 0.1 cm^{-1} ）に加え、高分解能のサンダーコック型ファブリー・ペロー干渉分光計（フィネス：120）を用いて測定した。後者ではさらに自由スペクトル領域を変え、2種類の分解能（0.05 GHz と 1.25 GHz）を用いて測定した。

3. 実験結果

得られた光散乱スペクトルを図 1 に示す。このスペクトルから、(a)については 0~5 GHz, (b)は 5~120 GHz, (c)は 4~250 cm^{-1} の部分を用いて周波数応答関数を計算した。光カー効果分光法により得られた時間応答を図 2 に示す。S/N 比を考慮し、この時間応答のうち 90 ps までの範囲のデータを用いて、フーリエ変換により周波数応答関数を求めた。この結果と図 1 から得られた周波数応答関数を比較した

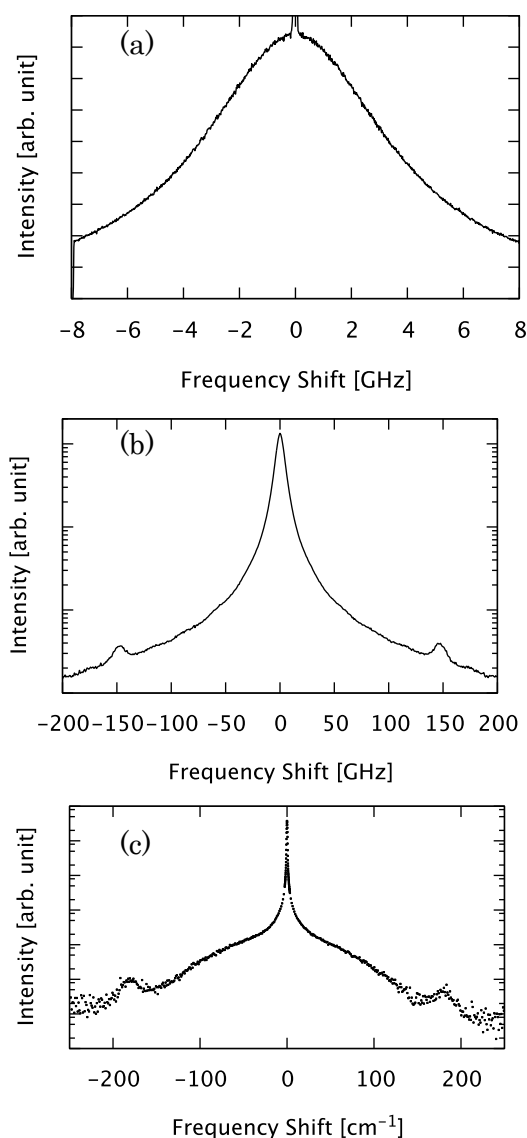


図 1 (a), (b)サンダーコック型ファブリー・ペロー干渉計, (c)ダブル分光器を用いて測定したニトロベンゼンの光散乱スペクトル。

結果を図 3 に示す。この図から、約 100 GHz 以上の部分について両者は非常によく一致しているが、それより低い周波数領域ではわずかなズレを生じていることが分かる。

4. 時間応答と周波数応答に見られるズレの検討

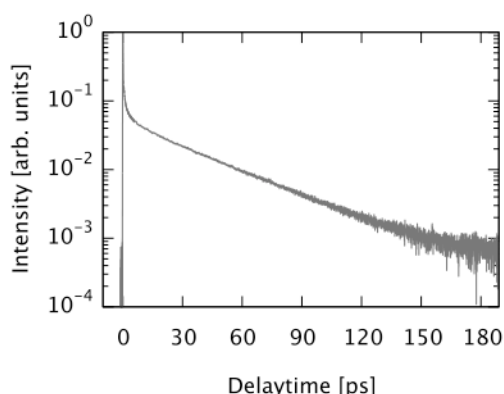


図 2 ニトロベンゼンの光カー効果による時間応答.

ズレが起こる原因として、まず考えられることはフーリエ変換に起因するものである。無限の積分領域で連続的なフーリエ変換であれば、揺動散逸定理が成り立つ限り、時間応答から周波数応答へは完璧な復元ができるはずである。しかしながら、実際の実験ではデータが離散的であり、かつ、有限範囲のデータしか用いることができない。ニトロベンゼンの場合、室温での緩和時間は 36 ps であるので、周波数応答関数を求めるために実際に用いたデータは緩和時間の 3 倍程度にすぎない。

そこで、有限な積分範囲が及ぼす影響を調べるために、モデル計算を行った。ここでは、指数関数応答 $\exp(-t/10)$ を仮定して、積分領域を緩和時間の 3.2 倍に当たる 0~32, 6.2 倍の 0~62 とし、データ数 1024 個の場合についてフーリエ変換を行った。それぞれの虚部と、無限の積分領域で解析的に求めた関数とを比較した結果を図 4 に示す。緩和定数の 6.4 倍の範囲のデータを用いた場合には、理論式と

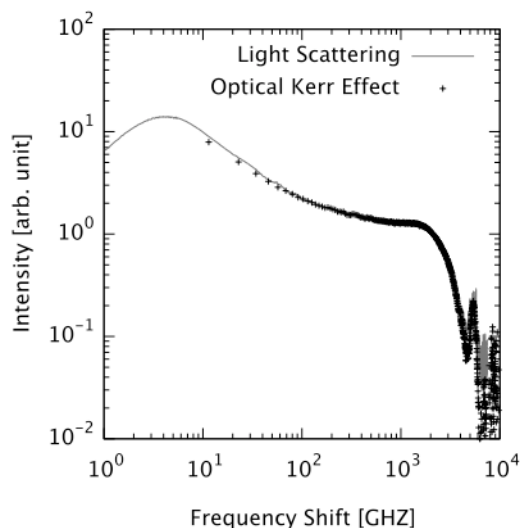


図 3 ニトロベンゼンの光散乱スペクトルと光カー効果分光法から求めた周波数応答関数の比較.

ほぼ一致しているが、今回の実験条件に近い 3.2 倍のデータ範囲を用いた場合は、わずかなズレが生じていることが分かった。データ数に関しては、極端にデータ数が少ない場合を除いてズレは現れないが、離散的なデータ間隔の影響で、周波数応答関数に現れるピーク付近のデータ

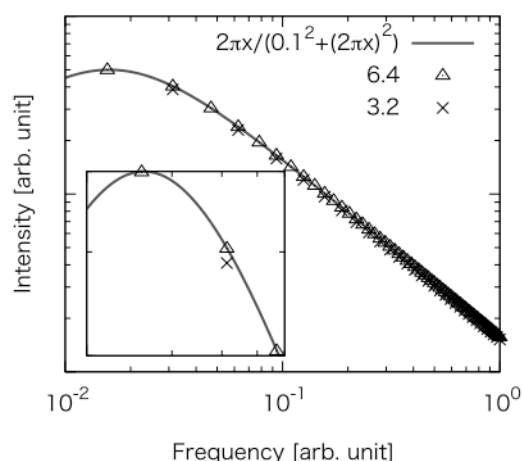


図 4 モデル関数 $\exp(-x/10)$ に対して、緩和時間の 3.2 倍、6.4 倍のデータをフーリエ変換した関数の虚部とモデル関数を直接フーリエ変換した関数の虚部 $2\pi x / \{0.1^2 + (2\pi x)^2\}$ との比較.

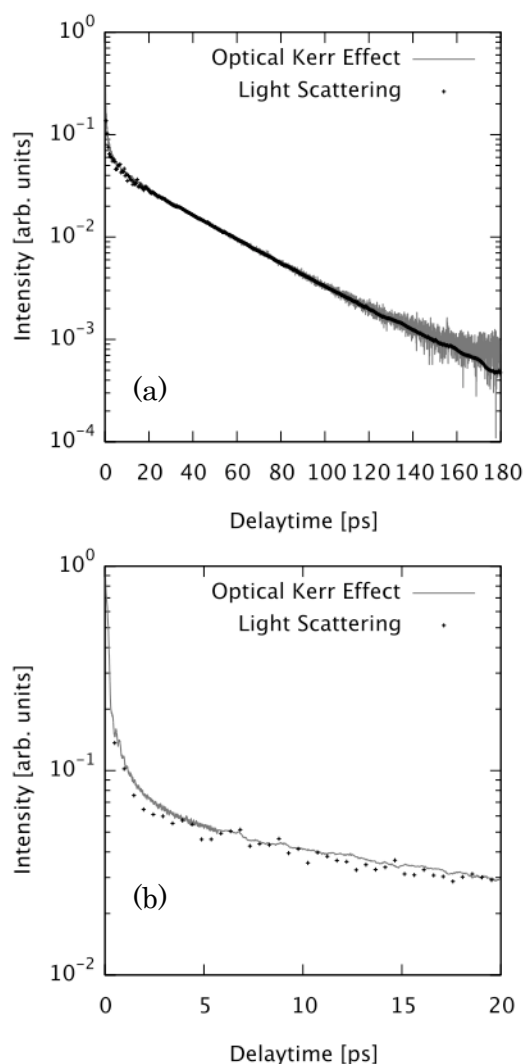


図5 (a), (b)光散乱スペクトルと光カー効果分光法から求めた時間応答関数の比較.

数が十分でないことも分かった.

同様の比較を時間応答関数についても行った. その結果を図4に示す. 図4(a)に示すように, 指数的に減衰している部分も含めて広い領域で一致していることが分かる. しかし, 時間原点に近い部分を拡大した図4(b)を見ると, わずかにズレが見られることが分かった. これは, 周波数領域で見られるズレの議論と同様にフーリエ変換に用いる周波数範囲によるものであると考えられる. より正確な一

致をみるには, 時間応答関数を測定する際に用いたパルス幅の逆数程度のスペクトル領域を測定しなければならないと考えられる.

5. まとめ

本稿では, 液体のニトロベンゼンについて時間領域と周波数領域での測定を行い, それぞれから周波数応答関数と時間応答関数を求め, フーリエ変換により比較した. その結果, フーリエ変換を行う領域の有限性のために, 時間応答の時間の早い領域, 周波数応答の低い振動数領域でズレが見られることが分かった. 周波数領域についてはより広い領域で光散乱スペクトルを測定することは容易であるが, 時間領域についてはS/N比の限界のために, 有効な時間領域を広げられないことが最大のネックになっている. 従って, より広い時間あるいは周波数領域で揺動散逸定理の検証を行うためには, 時間応答のダイナミックレンジを広げることが急務となる. 一方, 揺動散逸定理が成り立つという前提のもとでは, 光散乱スペクトルの測定が困難なGHz以下の周波数領域で, 時間測定は特に有効になると考えられ, 緩和モードのような広い領域で正確な応答関数が必要な系については時間, 周波数両面での測定が必須となる.

[参考文献]

- [1] S. Kinoshita, Y. Kai, M. Yamaguchi and T. Yagi, Phys. Rev. Lett. 75 (1995) 148.