超短光パルスによる低振動数モードの測定

大阪大学大学院理学研究科物理学専攻 木下修一

Shuichi KINOSHITA: Low Frequency Modes measured by Ultrafast Light Pulses

Principles and applications of ultrafast laser spectroscopy are reviewed. The time-domain spectroscopy is suitable to investigate the low frequency modes which are closely connected with the dynamical behaviors and structural fluctuations of condensed matters.

1. はじめに

物質に光を照射すると、物質の持つ揺らぎや振動のため、光の振動数や方向はさまざまな変化を受けて散乱される。その変化を観測することで、物質中の動的な性質を理解しようとするのが光散乱分光法である。液体や固体などの凝縮系の場合、変化を与えるものとしては核の速い振動から音波や密度揺らぎなどのような遅い運動までさまざまであり、したがって物質中の多くの揺らぎや振動がこの分光法のターゲットになっている。

光散乱スペクトルはその測定法からおおよそ3つの振動数領域に分けることができる。一つは、 10cm^{-1} 以上の領域で (cm^{-1} は波数単位で、 $1\text{cm}^{-1}=30\text{GHz}$)、測定には主に回折格子分光器が使われ、この領域の光散乱を通常ラマン散乱と呼んでいる。次は $0.01\sim 10\text{cm}^{-1}$ の領域でこのときは主に干渉分光計が用いられ、ブリルアン散乱と呼ばれることが多い。 0.01cm^{-1} 以下は光ビート法や光子相関法を用いてやっと見える領域でレイリー散乱と呼ばれている。

高い振動数領域のうち、振動数が $200\sim 4000\text{cm}^{-1}$ の領域では凝縮系を構成している分子の内部振動が関係したピークが何本も見られ、分子構造の研究などに用いられている。これに対し、 $10\sim 200\text{cm}^{-1}$ 程度の振動数領域では、分子の回転や分子どうしの協動的な運動に基づくスペクトルが見られる。結晶では格子振動に基づくピークが見られ、液体・非晶質高分子・ガラスなど並進対称性を持たない系では、この領域は構造のない幅広い山(ボゾンピーク)として観察される。 $\sim 10\text{cm}^{-1}$ 以下の領域では、音波による散乱が見られ、液体などではさらに分子の配向ゆらぎに基づく緩和モードも見られる。前者

は励起光の両側に音波によりドップラーシフトした散乱光が二つのピークとして現れ、後者は入射光のエネルギーを中心としたローレンツ型の準弾性散乱として観察される。さらに、内部構造に階層性を持つ高分子などは、主鎖や側鎖の揺らぎなどタイムスケールの異なるいくつかの緩和モードが見られる。最も低い振動数領域では密度揺らぎに基づく準弾性散乱やコロイドなどの大きな粒子の拡散など遅いタイムスケールの揺らぎが見られる。

振動数が $\sim 200\text{cm}^{-1}$ 以下のいわゆる「低振動数領域」には凝縮系を構成する個々の要素ではなく、多くの要素が関係した協動的な動きが主に見られるので、特に、構造が変化するような相転移や構造が関与した種々のダイナミクスを研究する上で重要な情報を提供することが多い。この領域の研究では、光散乱の他、中性子散乱、誘電率測定、熱測定、NMRやESR、赤外吸収、超音波測定など多くの測定手段が用いられているが、光を用いる利点は、試料に接触せずかつ局所的な測定ができる点と、これから述べるように非常に広い振動数領域をカバーできる点あげられる。反面、波数領域で考えれば、光で観測される振動や揺らぎの波数は運動量保存から光の波数程度以下に限られているので、局在した振動や揺らぎか、あるいは光の波長程度のフォノンモードを主に測定することになる。

光散乱分光法は非常に広い振動数領域をカバーする測定法であるが、注目する振動数領域が小さくなってくると、散乱される光の振動数のずれはわずかになり、高分解能の測定技術が必要になってくる。これに対し、振動数領域と相補的な時間領域での測定では、逆に時間が遅くなればなるほど測定は容易になってくるので、特に低振動数領域の測定には非常に有効である。この解説では、

特に「低振動数モード」と呼ばれている $\sim 200\text{cm}^{-1}$ 以下の振動数を持つ振動や揺らぎについて、時間領域で測定する方法とその測定の実例、および、時間領域での測定をヒントとして得られる興味深い問題点などについて非晶質系を中心に述べてみたい。¹⁾

2. 測定方法

2.1 測定の原理

図1は時間領域での測定の実験配置の一例であるが、時間領域での測定では、(1) ポンププローブ法か、(2) 4光波混合といわれるような過渡格子をつくる方法のいずれかを使うのが一般的である。(1)の方法ではポンプパルスにより物質中に分極率変化を与え、その変化をプローブ光の透過強度、偏光の回転、位相の変化などにより検出することが行われている。一方、(2)の方法では、一つの光源からの光パルスを二つに分けポンプパルスとし、試料中で空間的・時間的に重ね合わせて電場の干渉縞をつくり、さらに光と物質との相互作用により干渉縞に沿った分極率変化の縞(過渡格子)をつくりだす。この過渡格子にプローブ光を照射し、ブラッグ回折される光を検出する。いずれの方法にしても、ポンプ光とプローブ光とのパルス間隔を変えていくことにより、物質中に生じた分極率変化の時間経過を追いかけることができる。

光散乱過程は入射した光により物質中に誘起された振動分極が、熱的に励起された物質中の揺らぎや振動により変調され、その振動数を変化させる過程を散乱光の電場の相関関数という形で見ているのであるが、時間領域

の測定では、光パルスにより揺らぎや振動を直接励起して一時的な非平衡状態を作り出し、それが緩和して再び熱平衡状態に戻っていく過程を見ていることになる。したがって、時間領域の測定は入射する光強度について非線形な過程である。

入射する光のエネルギーが物質の電子励起状態のエネルギーからはるかに離れたところにある場合を非共鳴励起というが、ここでは簡単のため、この非共鳴な条件下での取り扱いについて考えていこう。普通、物質の誘電率が外からかけた電場の1次に比例して変化する場合はポッケルス効果、2次に比例する場合はカー効果と呼んでいる。不規則系のように反転対称性をもっている系では2次の項、すなわちカー効果が外からかけた電場についての最低次の項になる。光の電場により起きるカー効果を特に光カー効果(OKE: optical Kerr effect)と呼んでいる。光カー効果は古くからカーシャッタとしていろいろな時間分解測定に使われてきており、また、ジャイアントパルスの自己集束や最近のカーレンズモード同期などのように光パルス伝播に関係した非線形光学効果としてよく知られていた。しかし、光カー効果が光散乱に代わる分光法として登場したのはごく最近のことである。²⁾

光カー効果に寄与する振動や揺らぎとしては次のようなものがある。液体などのように構成する分子が半ば自由に動ける系では、光の電場により分子上に生じた分極が光の電場によりトルクを受け、電場の振動方向に分子を配列させようとする運動が最も大きな効果を与える。このほかにも、液体や固体を構成している分子の内部振動や固体の格子振動が光により励起されてその結果物質の分極率を変化させる効果も光カー効果に寄与する。後者を利用した分光法を特にRIKES(Raman-induced Kerr effect spectroscopy)ということもある。

いずれにしてもこの過程は、図2に示すように、 ω_1 と ω_2 という二つの光を物質に照射してうなりを生じさせ、それにより物質内の振動、回転や揺らぎを励起させると同時に ω_1 の光子を消滅させ ω_2 を放出する誘導光散乱の過程とみることができる。実際には2つの光を用意する代わりに、一つの光パルスで済ませてしまい、パルスにすることにより生じるスペクトル広がりの中で差が $\omega_1 - \omega_2$ になる任意のスペクトル線の対がこの二つの光に相当することになる。したがって、スペクトル広がり範囲内でのいろいろな振動数をもつ励起を一度に物質中につくることになる。この方法をFayer, Nelsonら³⁾はISS(Impulsive stimulated light scattering)と呼んでいるが、いろいろな呼び方があるものの原理は皆同じである。

この光学過程は非線形なため、光学過程を記述するには非線形分極を計算する必要があるが、核の応答が電子のそれに比べて十分に遅いというBorn-Oppenheimer近似を用いると、次のような手順で簡単に計算することがで

図1 (1) 光カー効果と(2) 4光波混合の実験配置
(Experimental arrangements of (1) optical Kerr effect and (2) four wave mixing experiments.)

図2 パルス励起による光カー効果の測定原理 (Principle of optical Kerr effect spectroscopy under pulsed excitation.)

きる.⁴⁾ 1) $E_1(t)$ と $E_2(t)$ という電場を持った二つの光パルスが物質に入射し、物質中の電子と非共鳴条件下で相互作用をして物質の分極率を変化させる。2) ここに、プローブ光 (電場 $E_3(t)$) が入射され、分極率変化と結合した振動分極 $P_4(t)$ をつくり光 (電場 $E_4(t)$) を放出する。

このような過程を経て計算された非線形分極は

$$P_{4j}(t) = E_{3k}(t) e^{i(\omega_3 - \omega_2 + \omega_1)t - i(\mathbf{k}_3 - \mathbf{k}_2 + \mathbf{k}_1) \cdot \mathbf{r}} \times \int_0^\infty d\tau R_{jklm}(\tau) E_{2l}^*(t - \tau) E_{1m}(t - \tau) \quad (1)$$

という形に表すことができる。¹⁾ この式は二つのポンプ光 $E_1(t)$ と $E_2(t)$ の積を外力としてみなし線形応答によって誘電率変化が起き、これにプローブ光が入射すると、この誘電率変化と結合した分極が発生することを意味している。 $R_{jklm}(t)$ は物質の応答関数で、分極率テンソル

$$\alpha_{lm} = \sum_e \mu_l^e \left(\frac{1}{L_{eg} - \omega_1} + \frac{1}{L_{eg} + \omega_2} \right) \mu_m^e \quad (2)$$

を用いて

$$R_{jklm}(\tau) = i \left\langle \left[\alpha_{jk}(\tau), \alpha_{lm} \right] \right\rangle \theta(\tau) \quad (3)$$

と表すことができる。 L_{eg} は、電子励起状態と基底状態に

対する無摂動系の断熱ハミルトニアンをそれぞれ H_e と H_g として、 $L_{eg}A \equiv H_eA - AH_g$ で表されるハイパー演算子である (A は任意の演算子)。また、 μ_l^e は電子状態 e と g との間の遷移に関連した双極子演算子、 ω_i と $\mathbf{k}_i$ は i -番目の光パルスの平均角振動数と波数ベクトルを示す。

$\theta(t)$ は Heaviside の階段関数で、 $jklm$ は実験室系の座標の xyz 成分を示している。また、 $[\dots, \dots]$ は交換子を表し、応答関数がこのような形にかけることによって分極率の時間相関の虚数部だけが物質の応答に効いていることを表している。すなわち、もし物質が振動的な応答をするのであれば、外力により $\sin$ 型の応答を示すことになる。

一方、非共鳴条件下で分極率 jk 成分に対応する光散乱スペクトルは

$$S_{LS}(\omega) = |C|^2 V |E_{1k}|^2 \int_{-\infty}^{\infty} d\tau \langle \alpha_{jk} \alpha_{jk}(\tau) \rangle e^{i\omega\tau} \quad (4)$$

と表される。ここで、 V は散乱体積、 C は定数である。このように、時間領域での測定では応答関数が、振動数領域の測定には相関関数が対応している。

応答関数と相関関数は揺動散逸定理の成り立つような古典的な系では互いに結びつけることができ、光散乱スペクトルは

$$S_{LS}(\omega) \propto \frac{kT}{\omega} \text{Im} \tilde{R}(\omega) \quad (5)$$

と表すことができる。ここで、 $\sim$ はフーリエ変換した関数を表す。また、分極率を変化させる振動が量子力学的な振動子 (フォノン) の集まりであっても同様に結びつけることができ、

$$S_{LS}(\omega) \propto \{n(\omega) + 1\} \text{Im} \tilde{R}(\omega) \quad (6)$$

と表される。ここで、 $n(\omega)$ はフォノンの占有数である。このように、揺動散逸定理が成り立つ限りにおいて、時間領域と振動数領域での測定は本質的に同じ量を測定していることになる。

実際に時間領域での測定から応答関数を得るためには光ヘテロダイン検出という方法を用いると便利である。これはラジオなどのヘテロダイン検波と同様で、信号に局部発振信号を混ぜて検出する手段である。ラジオの場合は差周波をとりだして検出するが、光の場合は信号光と同じ振動数の局部発振光 (普通、プローブ光の一部) を混ぜて、ロックイン増幅により両者の電場の積だけが測定にかかるように工夫している。こうすると信号を強くできるばかりでなく、最終的に得られる結果が応答関数に比例し、容易に応答関数を求めることができる。

図3 光ヘテロダイン検出の実験配置 (Experimental arrangement of optically heterodyne detection.)

非共鳴励起下での光カー効果の場合はポンプ光によりつくられた分極率変化は屈折率変化として光の位相を遅らすように働くので、信号光はプローブ光に対して $\pi/2$ だけ位相がずれて観測される。そこで、(1)のポンプ・プローブ法では図3のように直交した二つの偏光子の間に位相板($\lambda/4$ 板)を入れ、入射側の偏光子を θ だけわずかに回転させることにより、 $\pi/2$ だけ位相のずれた成分を信号光に混ぜることによって光ヘテロダイン検出ができる。(2)の4光波混合法では、信号光がポンプ光もプローブ光もともに存在しない方向に放出されるため、その方向に位相がロックされた光を局部発振光として混ぜるのが困難であるが、最近 He-Ne レーザーでミラーの間隔をロックして光ヘテロダイン検出ができるようにした報告も見られ注目される。⁵⁾

いずれにしても、光ヘテロダイン検出で検出される信号光強度は次式で表される。

$$S_{OHD}(\tau) = 2 \left(\frac{\omega_4 z}{c} \right) K \int_0^\infty dt' R_a(t') \langle I_{pr}(t-\tau) I_{pu}(t-t') \rangle \quad (7)$$

ここで、 $I_{pr}(t)$ と $I_{pu}(t)$ はそれぞれプローブとポンプ光の強度プロファイルで、 z と c は試料の厚さおよび真空中の光速、 $K \equiv \sin\theta \cos\theta \sin(\psi - \phi)$ 、また、 $R_a(t)$ は入射光や検出の偏光方向が関係した応答関数で等方的な物質では

$$R_a(t) \equiv R_{1111}(t) \cos\phi \cos\psi + R_{2211}(t) \sin\phi \sin\psi \quad (8)$$

で表される。したがって、上式のフーリエ変換から

$$\tilde{S}_{OHD}(\Omega) \propto \tilde{R}_a(\Omega) \tilde{G}(\Omega) \quad (9)$$

という関係を導くことができる。 $\tilde{G}(\Omega)$ はポンプ光とプローブ光の強度相互相関関数のフーリエ変換で、結局、光ヘテロダイン検出で得られた信号の時間プロファイルのフーリエ変換を入射光の強度相互相関関数のフーリエ変

換で割ったものが周波数応答関数 $\tilde{R}_a(\Omega)$ になることがわかる。

物質の応答関数は電子分極が関係した成分と核の運動が関係した成分の二つに分けることができる。非共鳴励起下で前者はポンプ光 ($E_1(t)$ と $E_2(t)$) とプローブ光 ($E_3(t)$) および放出される光 ($E_4(t)$) の作用がいろいろな時間順序で起きる項の和として現れ、電子カー (electronic Kerr) と呼ばれている。この成分はしたがって因果律は成り立たないが、応答関数にはデルタ関数の応答をすることとして取り入れることができる。一方、核の運動は因果律が成り立っているとして取り扱える。すなわち、

$$R_{jklm}(t) = \sigma_{jklm} \delta(t) + N_{jklm}(t) \quad (10)$$

と表すことができる。ここで、右辺第1項は電子の寄与、第2項は核の寄与を示す。この式を(7)式に代入して得られる関係から、電子カーの部分は励起光の強度相互相関関数と等しく、また、核の部分は核の応答関数と強度相互相関関数の畳み込みになることがわかる。強度相互相関関数のフーリエ変換が実部のみを与えることを考えれば、

$$\text{Im} \{ \tilde{N}_a(\Omega) \} \propto \text{Im} \{ \tilde{S}_{OHD}(\Omega) \} / \tilde{G}(\Omega) \quad (11)$$

となり、核の応答だけに対する周波数応答関数が得られることになる。また、これを逆変換することにより、時間領域での応答関数も次のようにして得ることができる。

$$N_a(t) \propto \text{Im} \left\{ F^{-1} \left[\text{Im} \{ \tilde{N}_a(\Omega) \} \right] \right\} \quad (12)$$

ここで、 F^{-1} はフーリエ逆変換を意味する。光散乱過程に関係している応答関数は核の運動に関するものであるから、こうして得られた核の応答関数は直接光散乱スペクトル (5) あるいは (6) 式と比較することができる。

2.2 実験方法

実際の実験配置の1例¹⁾を図4に示す。このシステムでは光源として最近急速に普及した Ti: サファイアレーザーを用いている。このレーザーは非常に安定で数十フェムト秒 (fs) という短い時間のパルスを発生することができるので、フェムト秒領域での測定には特に適した光源である。このような短い時間の光パルスを用いるときは、時間が短い分だけ光のスペクトルは広がっていることに注意をする必要がある。すなわち、一般に物質の屈折率は短波長の光に対する方が大きくなっている (正常分散) ので、光パルスが物質中を通過すると長波長の光の方が先にいってしまい (群速度分散)、折角短いパルスを用いても試料にたどり着く頃には時間幅が広がっ

図4 光カー効果の測定ブロックダイアグラムの例 (Block diagram of optical Kerr effect experiment.)

てしまう。この効果は図にあるようなプリズム対を用いて補正することができる。すなわち、プリズムでは短波長の光の方が大きく屈折されるので、第1のプリズムで分散した光を第2のプリズムの中を通すことによって、長波長の光はプリズムの中をより長く通るので遅れてしまい群速度分散が補正される。図では、プリズム対を往復させることによって、補正の効果が2倍になるようにしている。プリズム対を使うことにより試料に至るまでのさまざまな光学系で起きる群速度分散をあらかじめ補正しておくことができ、超高速の測定をすることができる。

プリズム対を通った光はビームスプリッターで二つに分け、一方をポンプ光、もう一方をプローブ光にする。すなわち、この場合はポンプ光もプローブ光も同じ光源からの光を用いている。プローブ光には偏光子と $\lambda/4$ 板を挿入し、ポンプ光にも同じだけの群速度分散を受けるようにダミーを入れておく。二つの光はレンズで試料上に集光し、プローブ光だけをもう一つの偏光子を通し、光検出器で検出する。偏光の条件は、ポンプ光の電場の振動方向を紙面に垂直とすると、それと約45度になるように第1の偏光子と $\lambda/4$ 板の軸を決め、さらにこれらと直交するように第2の偏光子の軸を決める。局部発振光として混ざる光の量は第1の偏光子の回転角 θ で決まるが、検出器が飽和しない程度で、かつ、ホモダイン信号（局部発振光を混ぜないときの信号）より十分強くなるようにすればよく、信号量を見ながら調整するとよい。

信号はポンプ光にチョッパーをいれ、ロックイン増幅器で増幅した後、データをコンピュータに送り解析するようになっている。図ではポンプ光とプローブ光をそれぞれ別々の周波数のチョッパーで変調し、その和周波数でロックイン増幅して、S/N比を向上させるようにして

いる。さらに、移動ステージで光学遅延距離を変化させることでポンプ光とプローブ光との時間差をつけ、分極率変化の時間経過を測定できるようにしている。一方、入射光の強度相関関数は試料の位置に薄い非線形結晶（例えば、KDPやBBO結晶）をおき、発生する第二高調波を光カー効果の測定とまったく同じ光学配置で測定する。このとき、結晶や試料の置き方に十分注意すると、得られた強度相関関数はそのまま光カー効果の測定結果の解析に用いることができる。

図4のシステムで測定できる時間範囲は光学遅延距離で決まり、せいぜい10ns程度であるので、さらに遅いところまで測定するときにはプローブ光を工夫する必要がある。その一つの試みとして、パルス光を使う代わりに連続発振レーザーをプローブ光に用いてみた。⁶⁾ この方法では試料中の過渡格子により回折された光を光検出器で検出して、デジタルオシロスコープでリアルタイムに測定したり、回折された光を高分解能の球面ファブリ・ペロー干渉計に通し、パルス光によりつくられた分極率変化だけに対する光散乱スペクトルを測定することができる。この方法は2ns～1msの非常に広い領域をカバーすることができることが利点で、特に遅い緩和過程が関与した信号を測定するのに威力を発揮する。また、球面ファブリ・ペロー干渉計を用いた周波数測定では、 0.0005cm^{-1} の高分解能の測定が可能であった。このような方法の他、2台のパルスレーザーを用いてポンプとプローブ光を任意の時間間隔で発振させる方法³⁾や、モード同期パルス列から適当にパルスを抜き出し、光学遅延回路と組み合わせ、100ns程度までの時間領域を測定する方法³⁾などが考案され使われている。

3. 測定の実例

3.1 光カー効果の測定結果

初めに代表的な光カー効果の信号として、液体のニトロベンゼンのフェムト秒光カー効果の測定結果を図5aに示す。破線は励起光パルスの強度相関関数であるが、電子カーの部分は前節で述べたように強度相関関数と同じ形を与える成分として観測される。また、遅れを生じる部分としては、100fs程度の時定数の速い成分と30ps程度の時定数で指数関数減衰する成分、および、振動成分が見られることがわかる。

時間領域でのデータから(11)式に従い周波数応答関数を求めてみると(図5b)、上の3つの成分はそれぞれ、50～60 cm^{-1} にピークを持つ低振動数フォノンの領域、原点付近に現われ液体分子の協同的な配向揺らぎに基づく緩和モード、および、～180 cm^{-1} 付近に見られる分子の内部振動モードに基づくピークに対応していることがわかる。図5cはこの周波数応答関数をフーリエ逆変換して得られた応答関数である。光カー効果の信号から電子

図5 液体のニトロベンゼンの (a) 光カー信号とそれから計算した (b) 周波数応答関数, (c) 時間応答関数. 破線は入射光の強度相関関数 ((a) Optical Kerr effect signal, (2) frequency- and (3) time-response functions calculated from (a) for liquid nitrobenzene. The dashed line indicates the intensity autocorrelation function of incident light pulse.)

カーの成分が除かれ, 時間応答に立ち上がりが見られることがよくわかる. この実験は緩和モードといえど慣性による立ち上がりがあることを如実に示している.

前節の結果からは, 揺動散逸定理が成り立つ系では時間領域と振動数領域での測定結果は一致することが期待されるが, それを確かめるため, 広い周波数範囲で光散乱スペクトルを測定した. 測定には励起光から $\pm 300 \text{ cm}^{-1}$ の領域をダブル分光器を用いスリット幅を3通りに変えてVHの偏光の条件で測定し, さらに, $\pm 20 \text{ cm}^{-1}$ の領域をサンダーcock型干渉分光計を用いて $\sim 0.1 \text{ cm}^{-1}$ の分解能で測定した. これら4種のデータがお互いに一致するように接続して広い周波数領域の光散乱スペクトルを得た. 得られたデータに対し散乱光についての ω_2^3 の因子の補正とボース因子 $|n(\omega) + 1|$ の補正を行って得た周波数応答関数を光カー効果からの計算の結果と比較したものを図6に示す. $0.2 \sim 200 \text{ cm}^{-1}$ の3桁の振動数範囲

図6 (a) 光カー効果による時間領域の測定 (点線) と光散乱スペクトル (実線) から求めた周波数応答関数の比較, (b) そのlog-logプロット ((a) Comparison of frequency response functions obtained from time-domain optical Kerr effect (dotted line) and frequency-domain light scattering experiments (solid and dashed lines), and (b) its log-log plot.)

に亘って非常に良い一致を示していることがわかる. この測定は時間領域のフェムト秒光カー効果の測定と周波数領域での光散乱スペクトルとの定量的な一致を示した初めての実験結果である. この実験は, 従来ともすれば信頼性の薄かった時間領域の測定でも, 注意して測定することにより十分信頼性のあるデータが得られることを示すと同時に, 時間領域での測定が特に低振動数領域で大いに威力を発揮することを示したという点で意義深いものと思われる.

3.2 いろいろな不規則系での低振動数モード

次にフェムト秒光カー効果の測定を用いて, いろいろ

図7 いろいろな液体の光カー応答と周波数応答関数 (Optical Kerr effect signals and frequency response functions for various liquids.)

な不規則系の低振動数モードを測定した例を図7, 8に示す。これらの図では光カー効果の時間応答とこれから計算した周波数応答関数を示している。図7はいろいろな液体についての測定結果で、上半分はベンゼンおよびその誘導体、下半分はアルコール類である。ベンゼンおよびその誘導体は強い緩和モードと $50 \sim 60 \text{ cm}^{-1}$ にピークを持つブロードな低振動数フォノンモードにより特徴づけられる。これに対して、アルコール類はほとんど肩としか見えないような弱い緩和モードと $30 \sim 40 \text{ cm}^{-1}$ くらいの振動数領域にある低振動数フォノンモードが特徴である。さらに高振動数側は低級アルコールになればなるほど高エネルギー側に裾を引く傾向があり、水素結合の

図8 高分子試料の光カー応答と周波数応答関数 (Optical Kerr effect signals and frequency response functions for various polymers.)

影響と考えられている。

一方、図8に示すような高分子の時間特性にはいずれも顕著な減衰振動が見られるのが特徴である。周波数応答関数を計算してみるとわかるが、この原因は特定の振動モードがあると考えるよりも、多くのモードの集まりである低振動数フォノンモードが液体よりもかなり高いところに分布しており ($70 \sim 80 \text{ cm}^{-1}$)、見かけ上振動的な振る舞いをしているからと考えられる。そのほかにも、 10 cm^{-1} 付近に肩が見られるのは、広い緩和モードの存在を意味していると思われる。このように低振動数モードの観察からは不規則系の構造やダイナミクスの特徴を表す新しい指標が与えられると考えられ、今後の研究が大いに期待できる。なお、高分子の低振動数モードの光散乱スペクトルの測定は数多くなされているが、迷光や不純物発光によるバックグラウンドや励起光エネルギー近傍での迷光の評価が適当でなく、周波数応答関数がひずんで報告されている例も多く見受けられる。この意味でも、時間と振動数両面からの測定が是非とも必要と思われる。

3.3 デバイ緩和モデルの破れ

時間領域の測定のもう一つの利点は応答関数を直接測定しているという点で、周波数領域の測定が相関関数を通してものを見ているのに対し、より直接的に物質の応答に関して知見を得ることができる。その一つの例が、緩和モードの立ち上がりに関する問題である。液体の緩和モードの光散乱スペクトルは図9に示すように、ローレンツ関数で非常にきれいに表すことができ、デバイ緩和

図9 光散乱スペクトルによる液体ニトロベンゼンの緩和モード（点線）とローレンツ関数によるフィット（実線）（Relaxation mode obtained from the light scattering experiment (dotted line) and its Lorentzian fit (solid line).)

モデルの典型として扱われている。

デバイ緩和モデルは応答関数が指数関数減衰するような遅い時間領域でなりたつモデルであることは、理論的にも明らかであるが、⁷⁾ フェムト秒の光カー効果の測定からは、図5cのように測定の時間分解能より十分遅い立ち上がりの存在から、その破れを直接的に示すことができる。この立ち上がりは図10に示すようにいろいろな液体で見ることができ、一般的な現象であることが確かめられる。このように、指数関数で減衰する現象についても慣性の効果が見られることは物理的にも非常に興味深い問題である。

立ち上がりが見られるということは、逆に言えば、振動数軸上では有限の振動数領域でローレンツ関数からのずれが見られることを意味している。実際、緩和モードのスペクトル幅が温度により顕著に変化していくことを用いて、液体の二硫化炭素についていろいろな温度で光カー効果の測定を行った結果を図11に示すが、約 60cm^{-1} を境として、高エネルギー側はほとんど温度変化しないのに対し、低エネルギー側は緩和モードを含め顕著な温度変化をしていることがわかる。このことから、少なくとも緩和モードの立ち上がりの時定数に相当する振動数範囲は 60cm^{-1} 以下であることが推測される。またこのことは、二つの温度でのスペクトルの差をとって逆フーリエ変換すると、時間応答にほぼ同程度の立ち上がりが見られることから確かめることができる。

図10 光カー効果の測定から得られた応答関数の立ち上がり。(a) ベンゼン、(b) 二硫化炭素 (Rise of the response function obtained from optical Kerr effect experiments for (a) benzene and (b) carbon disulfide.)

図11 いろいろな温度での二硫化炭素の周波数応答関数 (Frequency response functions of carbon disulfide obtained under various temperatures.)

立ち上がりの起源についてははっきりとはしないが、この現象は緩和モードがどのように生まれてきたかというその成因と密接に結びついていると思われる。すなわち、液体が冷えて固まったガラス状態を考えると、液体を構成する個々の分子はポテンシャル極小付近の振動によってそのほとんどの自由度を表すことができるはずである。温度をあげてガラスが液体に変化していく過程を考えると、個々の分子はポテンシャル障壁を乗り越え隣へ移るような局所的な揺らぎが開始され、それが温度とともに徐々に拡大され、ついには流動性を持つようになると考えられる。これを振動という立場で考えれば、温度が上がるにつれ振動の振幅が増大し、非調和性を増してくるので、協同的な揺らぎである緩和モードはこの振動の非調和性の極限としてとらえることができるのではないと思われる。液体をパルス光を照射すると、液体の分子はそれぞれのポテンシャルの中ではほぼ連続的に分布したさまざまな振動数で振動しはじめるので、分極率に対する影響は平均フォノンエネルギーの逆数程度の時間でお互いの干渉によって打ち消されてしまうが、非調和性を起源とする局所的な揺らぎやその極限として存在する緩和モードは逆にそれで立ち上がると考えてよいと思われる。いずれにしても、もう少し定量的な研究が必要であろう。

4. まとめ

超短光パルスを用いて凝縮系中の低振動数モードを測定する具体的な方法とその測定例について述べた。時間領域の測定は、特に低い振動数領域での揺らぎや振動を測定するのに向いており、これに、高振動数領域の測定が得意な周波数領域の測定を併用することにより、非常に広い周波数領域をカバーすることができる。また、時間領域での測定では応答関数を直に測定しているので、物質の応答についての物理的な洞察に優れた機会を与え

てくれるものと考えられ、今後もっと積極的に使われるのではないかと期待している。

文 献

- 1) S. Kinoshita, Y. Kai, T. Ariyoshi and Y. Shimada, *Int. J. Mod. Phys.* **10**, 1229 (1996); S. Kinoshita, Y. Kai, M. Yamaguchi and T. Yagi, *Phys. Rev. Lett.* **75**, 148 (1995); *Chem. Phys. Lett.* **236**, 259 (1995).
- 2) D. McMorro and W. T. Lotshaw, *Chem. Phys. Lett.* **174**, 85 (1990); *J. Phys. Chem.* **95**, 10395 (1991); D. McMorro, *Opt. Commun.* **86**, 236 (1991).
- 3) K. A. Nelson and M. D. Fayer, *J. Chem. Chem.* **72**, 5202 (1980); M. D. Fayer, *Ann. Rev. Phys. Chem.* **33**, 63 (1982); Y.-X. Yan, E. B. Gamble, Jr., and K. A. Nelson, *J. Chem. Phys.* **83**, 5391 (1985).
- 4) R. W. Hellwarth, *Prog. Quantum Electron.* **5**, 1 (1977); M. Cho, M. Du, N. F. Scherer, G. R. Fleming and S. Mukamel, *J. Chem. Phys.* **99**, 2410 (1993).
- 5) S. Matsuo and T. Tahara, to be published.
- 6) S. Kinoshita, Y. Shimada, W. Tsurumaki, M. Yamaguchi and T. Yagi, *Rev. Sci. Instrum.* **64**, 3384 (1993); *J. Opt. Soc. Am.* **B10**, 1017 (1993).
- 7) Y. Onodera, *J. Phys. Soc. Jpn.* **62**, 4104 (1993).

プロフィール

木下修一 Shuichi KINOSHITA

大阪大学大学院理学研究科物理学専攻, 〒560 豊中市待兼山町 1-1

Department of Physics, Graduate School of Science, Osaka University, Toyonaka, Osaka 560, Japan.

E-mail: skino@phys.sci.osaka-u.ac.jp

最終学歴: 東京大学理系大学院化学専門課程博士課程修了

専門分野: レーザー分光

現在の研究テーマ: 超短光パルスをもちいた不規則系の揺らぎの測定, 非平衡系での秩序形成機構の解明

趣味: 自然観察, 昆虫採集