



Title	Dynamics in disordered systems observed by ultrafast OKE spectroscopy
Author(s)	甲斐, 康伸
Citation	大阪大学, 1998, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/40856
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

氏名	甲斐 廉伸
博士の専攻分野の名称	博士(理学)
学位記番号	第 13622 号
学位授与年月日	平成10年3月25日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当 理学研究科物理学専攻
学位論文名	Dynamics in disordered systems observed by ultrafast OKE spectroscopy (OKE分光法による不規則系中の高速緩和の測定)
論文審査委員	(主査) 教授 木下 修一
	(副査) 教授 櫛田 孝司 教授 大山 忠司 教授 宮下 精二 助教授 片岡 幹雄

論文内容の要旨

近年のレーザー技術の目覚しい発展により、フェムト秒オーダーの超短光パルスを、安定かつ十分な出力で得ることが可能となっている。このような超短光パルスを用いることによる物質中の速い緩和現象を時間領域で測定する実験手法が注目されている。本論文では、光カーラー効果(optical Kerr effect: OKE)に基づいた分光法の原理とその応用について実験的・理論的に示している。この分光法は、チタンサファイアレーザーから得られる時間幅が65フェムト秒の光パルスを用いて、ポンプ-プローブ分光法の光学配置で、入射光に対して非共鳴な物質にたいして時間領域で行われ、物質に固有な時間応答関数を直接観測することができる。さらに、光ヘテロダイン検出方式をこの分光法に導入し、ボルン-オッペンハイマー近似のもとでフーリエ解析により得られた時間応答関数から周波数応答関数を0.1 cm⁻¹から250cm⁻¹にわたって精密に得ることができる。時間領域での測定は、これまで広く行われてきた周波数領域での光散乱実験に比べて、(1)周波数軸上で高分解能、(2)試料中の不純物からの発光や励起光の散乱による迷光の影響が少ないので、(3)Bose因子を含まない振動数領域で精度が良い、という優れた特徴を持つ。この実験結果は、従来行われてきた周波数領域での低振動数光散乱や時間領域での四光波混合法から得られる結果と実験的に直接比較することができ、非常に良い一致を見ることが出来た。

このOKE分光法を、様々な液体やポリマーあるいは過冷却液体に対して適用し、それぞれの特徴を示す応答関数を得ることができた。不規則系中の数 THz以下の振動や揺らぎは低振動数モードと呼ばれ、緩和モードと呼ばれる物質中の協同的な振る舞いに関する情報と低振動数フォノンモードと呼ばれる、周囲の分子によって構成されたボテンシャルの中で様々な振動数を持った個々の分子のライブレーションに関する情報を含んでいる。このモードは、物質がその性質や構造を大きく変化する相転移現象やガラス転移あるいは液体中の化学反応などの周囲の媒質から揺らぎを受けるとき、本質的な役割を果していると考えられ、その物理的意味を調べることは、重要な意義を持つ。緩和モードは、周波数領域においてはローレンツ型のスペクトル、時間領域において指数関数的な応答として現れるが、この応答が物理的にどのように帰属されるか実験的・理論的に考察を行った。

OKE分光法により得られたデータは、Bose因子を含まないのでフォノン的な振る舞いを反映した応答成分は温度依存性をほとんど示すことがない。そこで液体試料の応答関数の温度依存性を測定することによって、緩和モードの性質を調べることができる。その結果、緩和モードは周波数領域ではローレンツ関数からずれて高い振動数域に大きく寄与しており、一方その広がりは60~80 cm⁻¹までで制限されている。また時間応答関数は時間原点で不連続な指

数関数ではなく、滑らかな立ち上がりを持つことが分かった。

統計力学的な考察により、指數関数的な応答が記憶関数をデルタ関数としてみたマルコフ過程として解釈できるのに対して、その短い時間領域においては、記憶関数の効果が無視できず、そのことが立ち上がりに起因していることが分かった。また非調和な相互作用により互いに結合している調和振動子系の応答関数を動力学的に短時間近似のもとで数値計算したところ、時間の3乗に比例して、温度・モード間の結合定数・平均フォノンエネルギーに依存した立ち上がりを得ることができた。実験結果との比較により、緩和モードの立ち上がりは体系中の非調和性の生成を示しており、そのエネルギー分布は、元々の分布からより低エネルギー側に変わっていくことが分かった。更に高次の相互作用は、より低エネルギー領域へ寄与するものと考えられ、応答関数に見られる指數関数はそのような非調和性の極限として捉えられる。更に、その正確な測定には、OKE 分光法が周波数領域での実験と比べてはるかに適していることも示すことができた。

論文審査の結果の要旨

本論文は最近急速に発達した超短光パルスレーザーをもちいて、非線形分光である光カーフィルタ効果分光法を不規則系物質のダイナミクス測定に用いた研究で、特に分光法それ自体の確立とそれを用いた液体の協同的な揺らぎの起源を考察した意欲的な研究の成果をまとめたものである。

すなわち、光カーフィルタ効果分光法のような時間領域での測定法と周波数領域の測定法である光散乱分光法とは揺動散逸定理により結びついているが、これを液体での精密な測定により、実験的に初めて明らかにすることことができた。この研究により、従来まではとかく信頼度に問題があった時間領域の測定を、特に低振動数領域でのダイナミクスを直接測定する有効な手段として確立することができ、蛋白質や高分子などさまざまな物質研究への道を開いたといえる。また、液体などでは物質の協同的な揺らぎが指數関数的な時間応答を示すことが多いが、フェムト秒領域での精密な測定と温度変化、計算機シミュレーションなどから、統計的にまた動力学的に解析し、その応答がデバイ型の緩和モデルからの明確なずれとして理解でき、また、構成する原子の運動の非調和性として理解できることを実験的に示すことができた。

以上の研究は、分光学的にも、また、ガラス・液体などの不規則系のダイナミクスを理解する上でもきわめて重要な基礎研究であり、博士（理学）の学位論文として十分価値あるものと認める。