

Title	Non-Markovian Nature of the Fluctuation of the Polarizability in Molecular Liquids
Author(s)	酒井, 裕司
Citation	大阪大学, 2013, 博士論文
Version Type	
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/60040">https://hdl.handle.net/11094/60040</a>
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、 <a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">〈a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"〉</a> 大阪大学の博士論文について <a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">〈/a〉</a> をご参照ください。

*Osaka University Knowledge Archive : OUKA*

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

Osaka University

論文内容の要旨

液体などの不規則系において数THz以下の振動や揺らぎは低振動数モードと呼ばれ、物質中の複数の分子の協同的な揺らぎを反映する緩和モードと、周囲の分子によって構成されるポテンシャルの中での個々の分子のライブレーションに関係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。このようなモードは、物質がその性質や構造を大きく変化させ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ような周囲の媒質から揺らぎを受けるとき、本質的な役割を果た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がある。さらに、液体では特に、マクロな運動を表す緩和モードとミクロな運動を表す低振動数フォノンモードのエネルギ領域がわずかに数桁程度しか離れていないので、ミクロとマクロの関係を探る上でも、低振動数モードは重要となる。緩和モードは、周波数領域においてローレンツ型のスペクトル、時間領域においては指数関数的な応答として現れる。従来、緩和モードを含めた応答の解析では、複数のモードが存在するとしてそれらのモードの和とされているが、その解析には協同性という考えは含まれていない。そこで、緩和モードの起源を探る手がかりとして、緩和モードのスペクトルおよび応答の形状に注目し、統計力学的観点から緩和モードのダイナミクスを調べることを目的とした。

複数の分子性液体について、低振動数領域に関して時間領域あるいは周波数領域で様々な温度で測定を行った。周波数領域では、高分解能光散乱分光法を用い、時間領域では光ヘテロダイン検出方式を用いたフェムト秒光カー効果分光法を行った。緩和モードの光散乱スペクトルとそれをフィッティングしたローレンツ関数を比較すると、ピークの周りの限られた周波数領域でのみローレンツ関数となることがわかった。同様に、時間領域では応答が指数減衰を示し始める時間は指数減衰の時定数程度であることがわかった。揺動散逸定理により、理論上は時間領域と周波数領域の測定は等価な情報を与えるので、実験的にそれらを比較し、得られた実験データに非常に正確であることを確認し、上記のような特徴は実験的要因に依るものではないことがわかった。それぞれの分子性液体について、スペクトルがローレンツ関数となる範囲とローレンツ関数の半値半幅と比較した。その結果、試料や温度によらず、ローレンツ関数となる範囲とその半値半幅は相関を持つことがわかった。同様に時間領域でも、応答が指数減衰を示し始める時間と指数減衰の時定数が相関を持つことがわかった。つまり、緩和モードが系統的にローレンツ関数から乖離するということがわかった。過去にも方法は異なるが、本質的に同じ相関が報告された。しかし、その範囲は指数減衰の時定数にしてわずか1~14 ps程度であり、本研究では1~1000 psの範囲まで相関を持つことがわかった。統計力学的な考察により、指数関数的な応答が記憶関数の効果を考慮しないマルコフ過程として解釈すると、緩和モードのダイナミクスが非マルコフ性を有することを意味すると考えられる。

論文審査の結果の要旨

分子性液体における低振動数領域の振舞いは、ミクロな分子運動と多数の分子が関係するマクロな運動とが共存する領域として、極めて興味深い。とくに、周波数領域においてローレンツ型の光散乱スペクトルをもつ緩和モードは、液体のマクロな物性と強い相関をもち、また、量子性の失われたゆらぎとして知られている。しかし、その起源については未だ不明な点が多い。本論文では、そのマクロな特性の発生する過程を解明するために、ミクロなゆらぎの時間スケールに対応する、ミクロな運動から緩和モードが生成される時間  $\tau_s$  に着目した。複数の分子性液体に対して、様々な温度で、光カー効果による時間応答と光散乱スペクトルによる周波数応答の測定と詳細な解析を行い、指数緩和時間  $\tau_d$  と時間  $\tau_s$  との相関を調べた。

その結果、指数緩和時間  $\tau_d$  が 1 ps から 1000 ps 程度の広い時間スケールにおいて、 $\tau_d$  と  $\tau_s$  とは同程度の値を有することを明らかにし、遅い緩和時間を持つ緩和モードが遅いミクロなゆらぎから生まれることが示唆された。マルコフ性を持つゆらぎの典型であるブラウン運動との対比から、分極率

[84]

氏名	酒井 裕司
博士の専攻分野の名称	博士(理学)
学位記番号	第 26265 号
学位授与年月日	平成25年3月25日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当 生命機能研究科生命機能専攻
学位論文名	Non-Markovian Nature of the Fluctuation of the Polarizability in Molecular Liquids (分子性液体における分極率揺らぎの非マルコフ性)
論文審査委員	(主査) 教授 井上 康志 (副査) 教授 菊地 誠 教授 河村 悟 教授 田島 節子

ゆらぎにおける低振動数領域の振舞いが、いわゆる非マルコフ的特性を持つことを明らかにした。さらに、指数緩和時間  $\tau_d$  の増加に伴い、分極率ゆらぎの相対的な振幅が急速に減少することを示し、分子が協同的に運動する空間領域の増大に対応するものであると解釈した。

以上の成果をまとめた本論文を審査した結果、本論文が博士(理学)の学位に値するものと判断した。