

液体のセントラルモードにおけるスペクトルの対称性と指数関数応答

(阪大・生命¹、理²) 渡辺純二¹、渡辺誠²、三宅裕己²、木下修一¹

液体の光散乱スペクトルにおいて、分子の協同的配向緩和が原点回りの準弾性散乱として現れ、セントラルモード（緩和モード）と呼ばれている。そのスペクトル形状は原点の回りに対称なローレンツ関数として知られ、時間応答においては指数関数減衰として現れてくる。我々はスペクトルの対称性と指数関数応答との対応に注目し、比較的広い幅のセントラルモードをもつ CS_2 (室温で半値半幅=3 cm^{-1}) を対象に、光散乱スペクトルや時間応答を詳細に調べた。図 1 (a) に示したスペクトル (292K) において、そのストークス、反ストークス散乱の強度比 S_S/S_{AS} をプロットしたのが図 1 (b) である[1]。原点から約 2 cm^{-1} 以下の領域で、 S_S/S_{AS} は揺動散逸定理から導かれる通常の関係、 $S_S/S_{AS} = \exp(\hbar|\Delta\omega|/k_B T)$ 、を満たさず、スペクトルは対称的になった。一方約 5 cm^{-1} 以上の領域では S_S/S_{AS} はこの関係を満たしており、対称な成分はローレンツ型のような長い裾は持っていないことが分かる。また温度低下に対して、スペクトルが対称になる最大振動数(ω_{sym}) と半値半幅は減少した。さらに、我々はフェムト秒光カー効果を測定し、指数関数応答が見られ始める時間 τ_s を調べた[2]。図 2 に示すように、温度が低下すると指数減衰の緩和時間 τ_d が長くなるとともに τ_s も長くなっている。光散乱や光カー応答は、系の分極率の時間相関と対応しており、スペクトルの対称性や時間応答における指数減衰は、マクロな運動が示す長時間領域におけるマルコフ性の表れとみることができる。このとき $1/\omega_{\text{sym}}$ や τ_s はそれに対して熱浴として働くミクロな運動の相関時間のオーダーに対応すると解釈される。300K~165K の範囲で τ_s は 3~20 ps と変化し、マクロなセントラルモードの運動が遅くなるとともに、関与するミクロな運動も遅くなっている。

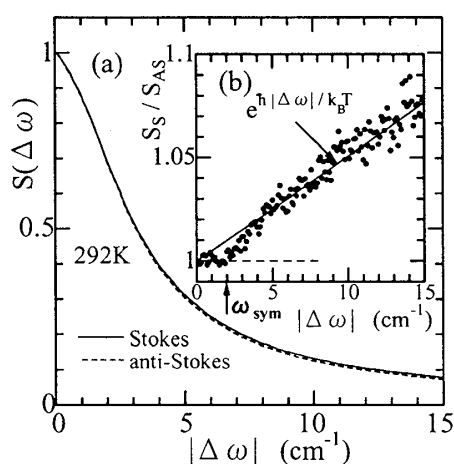


図 1. (a) CS_2 の光散乱スペクトル (292K)。 (b) ストークス散乱(S_S)と反ストークス散乱(S_{AS})の強度比。

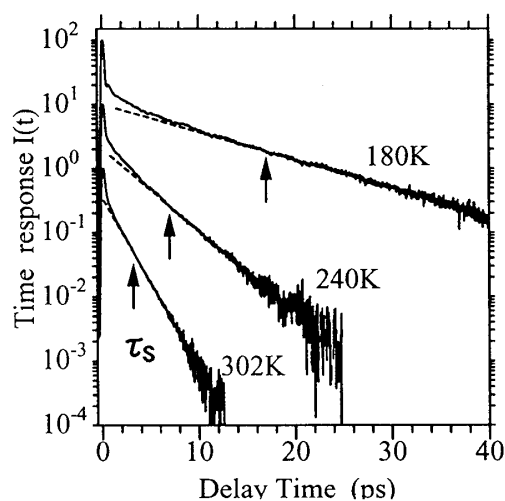


図 2. フェムト秒光カー効果の時間応答。

参考文献

- [1] J. Watanabe, Y. Watanabe and S. Kinoshita, Chem. Phys. Lett. 333, 113 (2001).
 [2] J. Watanabe, E. Ohtsuka and S. Kinoshita, Chem. Phys. Lett., in press.