

機関番号：14401

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2008～2010

課題番号：20340076

研究課題名(和文) 光散乱に現れるゆらぎの量子性と古典性の研究

研究課題名(英文) Quantum and classical behavior of fluctuation observed in light scattering

研究代表者

渡辺 純二 (WATANABE JUNJI)

大阪大学・大学院生命機能研究科・准教授

研究者番号：60201191

研究成果の概要(和文)：光散乱におけるストークス・反ストークス成分の強度比を精密に測定し、光散乱の基礎表式から期待されるボルツマン因子との精密な比較を行った。酸化チタン結晶の Eg フォノンモードにおいて、散乱強度比がボルツマン因子からずれ、モードのピークにおける値に近づく傾向を示すという結果が得られた。このずれは、通常は現象論的に取り入れられる不可逆的な緩和過程を考慮することが、光散乱におけるスペクトル拡がりを考える上で本質的に重要であることを示している。

研究成果の概要(英文)：We measured the Stokes to anti-Stokes intensity ratio in the phonon Raman spectrum of a rutile (TiO₂) crystal. We found that although the ratio still equals the Boltzmann factor at the center frequency of a mode, it deviates from the Boltzmann factor and approaches a constant value at the center frequency within the spectrally-broadened region. It is suggested that irreversible dissipation is essential to understanding this deviation and the broadening of the phonon mode.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	8,700,000	2,610,000	11,310,000
2009年度	2,500,000	750,000	3,250,000
2010年度	2,500,000	750,000	3,250,000
年度			
年度			
総計	13,700,000	4,110,000	17,810,000

研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：物理学・物性 I

キーワード：光散乱、ゆらぎ、量子性、古典性、ストークス散乱、反ストークス散乱

1. 研究開始当初の背景

物質中のゆらぎを調べる光散乱の実験は、現在の物性物理学において大変重要な役割を果たしている。そのスペクトルは物質の分極率ゆらぎにより決定され、量子論的な揺動散逸定理によって物質の応答関数と結びつけられる。すなわち、光散乱スペクトル $I(\omega)$ は、 $I(\omega) = [n(\omega)+1] \cdot \text{Im} R(\omega)$ 、 $R(\omega)$ ：応答関数、 $n(\omega)$ ：ボーズ因子) と表され、この関係

は光散乱の基礎表式として広く解析に用いられている。この関係から、入射光子から物質中のゆらぎにエネルギー $\hbar\omega$ を与えるストークス散乱 ($\omega > 0$) と逆の反ストークス散乱 ($\omega < 0$) の強度比は、 $\exp(\hbar|\omega|/kBT)$ のボルツマン因子となることが導かれ、実際に多くの系の光散乱でこの関係が成立する。しかし、モードに散逸や不確定性によるスペクトル拡がりがある場合に、そのピーク強度や積分

強度ではなく、そのスペクトルの各振動数 ω においてもストークス散乱と反ストークス散乱の強度比がボルツマン因子に基づく関係を満たしているのだろうか？あるエネルギー準位のスペクトルが散逸や不確定性により広がった場合、その拡がりの中の各エネルギーに対してもカノニカル分布が適用されるとは考えにくい。これは光散乱実験の解析の基礎に関する未解決の重要な問題として残されている。

2. 研究の目的

量子論的な揺動散逸定理に基づく光散乱の基礎表式は、物理・化学などの幅広い分野において、スペクトルの解析に用いられている。しかし、散逸による拡がりをもなったスペクトルに対して、それが適用可能かどうかについて、これまで実験的に詳しく検証される事はほとんどなかった。したがって、光散乱の基礎表式に対する適用限界を明確にするとともに、ずれの程度の定量化を行い、それらが何により決まるのかを明らかにする事は原理的に極めて重要な課題である。そこで本研究においては、散逸によるスペクトル拡がりをもつゆらぎを対象として、散乱強度比が、 $\exp(\hbar|\omega|/kBT)$ のボルツマン因子となるかどうかを実験的に測定し、ずれの原因を明らかにすることを目的とする。

3. 研究の方法

比較的広いスペクトル幅を持つ酸化チタン結晶の E_g フォノンモードを対象として、ラマン散乱スペクトルを詳細に測定した。光源としては Ar-Kr イオンレーザー (488nm、515nm、150mW 以下) を用いた。試料からの散乱光をダブルモノクロメーターで分光し、光電子増倍管を用いて光子計数法により検出した。偏光は、フォノンの E_g モードを観測する配置で行った。解析において重要なスペクトル原点は、弾性散乱の信号により決定した。低温下の測定では、酸化チタン結晶をガラスセル中のイソペンタンに入れ、それを窒素ガスフロータイプのクライオスタットで冷却した。高温化の測定では、結晶をシリコンオイルに入れ温度制御を行った。(いずれも温度精度は 0.5K 程度。)

4. 研究成果

図 1 に酸化チタン結晶のラマン散乱スペクトルの温度変化を示す。強度は E_g モード (ストークス側) のピーク強度で規格化している。温度の低下とともに反ストークス側の強度はストークス側に対して相対的に下がり、また、 E_g モード (450 波数) の幅は狭くなることわかる。 E_g モードの半値半幅 (高シフト側) は約 23 波数 (475 K)、約 9 波数 (T=150 K)

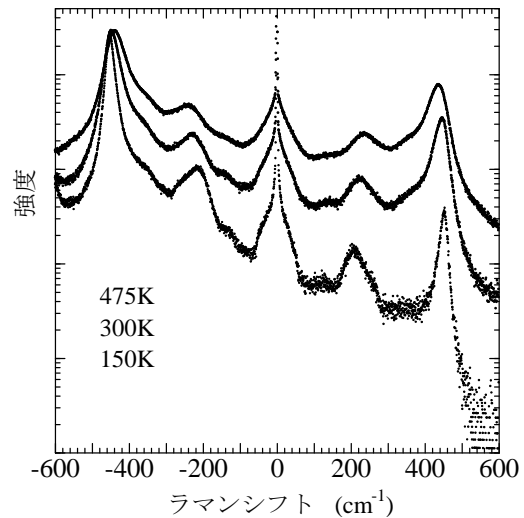


図 1. 酸化チタン結晶のラマン散乱スペクトル。

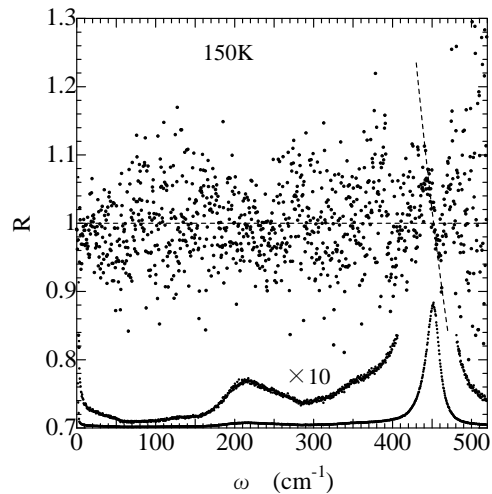


図 2. ストークス・反ストークス成分の強度比をボルツマン因子で割り算した値 R とラマン散乱スペクトル (150K)。

と比較的広く、この解析に適している。

図 2 に、150 K におけるラマン散乱スペクトル (ストークス側) と、ストークス・反ストークス成分の強度比をボルツマン因子で割り算した値 (R) を示す。原点から拡がるブロードなスペクトルにおいて、強度比はほぼボルツマン因子に従っていることが分かる。 E_g モード付近を拡大してプロットした結果を図 3 に示す。中心で R は 1 になるが、中心からスペクトル幅程度の範囲で 1 からのずれが見られる。そのずれの程度は最大で 0.05 程度である。同様のずれの傾向は、温度が 250K 程度以下まで観測された。しかし、300K 程度以上では、 E_g モードのバックグラウンドとなっているブロードな成分の強度が増加するとともに、ずれは明確には観測されな

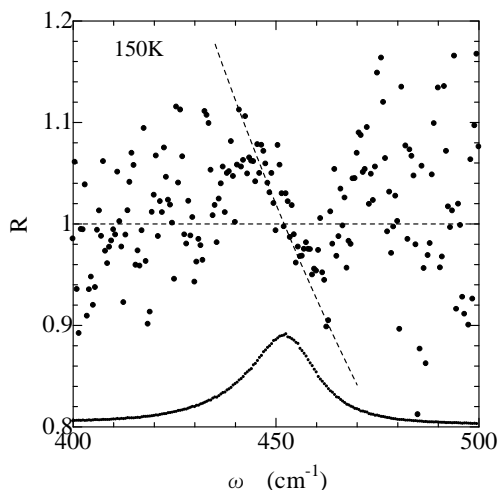


図3. Eg モードのストークス・反ストークス成分の強度比をボルツマン因子で割り算した値 R。

なかった。

フォノンモードのスペクトル拡がり、一般にフォノンの非調和性によって理解されている。また、スペクトル拡がりの起源によらず、光散乱が（熱浴を含む）系の定常状態間の遷移に対応し、その時間反転対称性と系のカノニカル分布が成り立つならばボルツマン因子の関係は常に満足されることになる。しかし、系のコヒーレンスに不可逆な緩和が起こるとすると（位相緩和時間 τ ）、エネルギーに不確定さ $\Delta E = \hbar / \tau$ が生じるため、この範囲内では各エネルギー値 E に対してカノニカル分布を適用することはできなくなる。その結果、強度比が ΔE の範囲内でボルツマン因子からずれることが期待される。

ここで、緩和する調和振動子を考えよう。熱浴のスペクトル分布が十分広いと、その逆数程度の時間にあたる熱浴の記憶時間は非常に短くなり、その結果光散乱スペクトルを決定する分極率の相関関数は、指数関数的に減衰するものになる。ゆらぎの不可逆性のために、相関関数が再帰することなく緩和すると仮定すると、振動子の光散乱スペクトルはローレンツ型となり、そのストークス・反ストークス成分の強度比はピークにおけるボルツマン因子で決定されることになる。すなわち、ボルツマン因子の関係はピークにおいてのみ成り立ち、スペクトル拡がりの範囲ではずれることになる。この場合に、モードの中心におけるボルツマン因子に対応する R の値を図2および図3中に点線で示した。Eg モード付近の実験結果は、中心から半幅程度の範囲で、この値に近づく傾向を示している。

光散乱のスペクトル形状の解析において、位相や分布数の不可逆な緩和を（例えば指数

関数減衰として）取り入れる場合、それは近似的解析であると通常は理解されている。すなわち、もし厳密な理論的取り扱いが可能であれば、不可逆性を取り入れる必要はない、と考えられている。なぜなら、量子力学の基礎方程式は、時間反転に対する対称性をもっているからである。しかし、本研究において観測されたストークス・反ストークス成分強度比のボルツマン因子からのずれは、不可逆な緩和過程を考慮することが、理論的な近似としてではなく、本質的に必要であることを示していると我々は考えている。今後は、例えば温度依存性に関する詳しい解析等により、不可逆な緩和過程の起源を明らかにすることが必要である。

5. 主な発表論文等

（研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線）

〔雑誌論文〕（計5件）

① Junji Watanabe and Shuichi Kinoshita, Spectral Broadening in Phonon Raman Scattering and its Stokes to Anti-Stokes Intensity Ratio, Physics Procedia、査読有、13 巻、(2011)、50-53

② Junji Watanabe and Shuichi Kinoshita, Spectral Broadening and Stokes to Anti-Stokes Intensity Ratio in Phonon Raman Scattering, XXII INTERNATIONAL CONFERENCE ON RAMAN SPECTROSCOPY, AIP Conference Proceedings、査読無、1267 巻、(2010)、1158-1159

③ 酒井裕司、渡辺純二、木下修一、ストークス・反ストークス散乱強度比に見られる量子性の破れ、光物性研究会論文集、査読無、(2010)、182-185

④ 渡辺純二、木下修一、ラマン散乱におけるスペクトル拡がりとそのストークス・反ストークス散乱強度比、光物性研究会論文集、査読無、(2009)、173-17

⑤ J. Watanabe, R. Yoshida, S. Iwane and S. Kinoshita, Stokes to anti-Stokes intensity ratio in Raman spectra of the soft mode in KH2P04 near the phase transition temperature, J. Non-crystalline Solids、査読有、354 巻、(2008)、112-116

〔学会発表〕（計11件）

①渡辺純二、木下修一、ラマン散乱におけるストークス・反ストークス強度比とスペクトル幅の温度変化、日本物理学会 2011 年第 66 回年次大会 2011. 3. 25-28、新潟大学

②酒井裕司、渡辺純二、木下修一、ストークス・反ストークス散乱強度比に見られる量子性の破れ、第 21 回光物性研究会、2010. 12. 10-11、大阪市立大

③渡辺純二、木下修一、ラマン散乱におけるスペクトル拡がりとボーズ因子 II、日本物理学会 2010 年秋季大会、2010. 9. 23-26、大阪府立大学

④Junji Watanabe and Shuichi Kinoshita、Spectral Broadening and Stokes to Anti-Stokes Intensity Ratio in Phonon Raman Scattering、XXII INTERNATIONAL CONFERENCE ON RAMAN SPECTROSCOPY、2010. 8. 8-13、Boston、米国

⑤Junji Watanabe and Shuichi Kinoshita、Spectral Broadening in Phonon Raman Scattering and its Stokes to Anti-Stokes Intensity Ratio、17th International Conference on Dynamical Processes in Excited States of Solids (DPC '10)、2010. 6. 20-25、アルゴンヌ国立研究所、米国

⑥Junji Watanabe and Shuichi Kinoshita、Non-Quantum Behavior revealed in Light Scattering of Condensed Matters、The 17th Central European Workshop on Quantum Optics、2010. 6. 6-11、セントアンドリュース大学、英国

⑦渡辺純二、木下修一、ラマン散乱におけるスペクトル拡がりとそのストークス・反ストークス散乱強度比、第 20 回光物性研究会、2009. 12. 11-12、大阪市立大

⑧Junji Watanabe and Shuichi Kinoshita、On the Stokes to Anti-Stokes Intensity Ratio in Raman Spectrum、The Second Asian Spectroscopy Conference、2009. 11. 30-12. 2、ソウル大学、韓国

⑨渡辺純二、木下修一、ラマン散乱におけるスペクトル拡がりとボーズ因子、日本物理学会 2009 年秋季大会、2009. 9. 25-28、熊本大学

⑩渡辺純二、木下修一、フォノンラマン散乱のスペクトル拡がりとボルツマン因子、日本物理学会第 64 回年次大会、2009. 3. 27-30、立教大学

⑪渡辺純二、木下修一、光散乱におけるストークス・反ストークス散乱強度比と緩和過程 II、日本物理学会秋季大会、2008. 9. 20-23、岩手大学

〔その他〕
ホームページ等
<http://mph.fbs.osaka-u.ac.jp/skino/osaka/homepage%20watanabe/index.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

渡辺 純二 (WATANABE JUNJI)
大阪大学・大学院生命機能研究科・准教授
研究者番号：60201191

(2) 研究分担者

木下 修一 (KINOSHITA SHUICHI)
大阪大学・大学院生命機能研究科・教授
研究者番号：10112004