

P1 左カラム第2段落

These experiments use HRS, which is mediated by the third-rank molecular hyperpolarizability  $\beta$ , to probe noncentrosymmetric fluctuations such as orientation fluctuations of polar molecules.<sup>5, 6</sup> The present HRS measurements were made with linearly polarized light at scattering angles in the range from  $0^\circ$  to  $180^\circ$ , using apparatus and techniques similar to that previously described.<sup>7, 8</sup> The scattering configurations with incident and scattered light polarized either perpendicular or parallel to the horizontal scattering plane are denoted VV, HV, VH, and HH, where V denotes vertical polarization, H denotes horizontal polarization, and the first and second letters refer to the incident and scattered light, respectively. The presence of polar collective modes and long-range molecular correlation is revealed in these experiments by the observation  $I_{HV} \neq I_{VH}$  for the HRS intensities, which is forbidden by symmetry when only local correlations are present.

これらの実験では、極性分子の配向の揺らぎなど中心対称のない揺らぎを検出するために、3次の分子ハイパー分極率  $\beta$  によって生じるハイパーレイリー散乱(HRS)を用いている。

解説：第2高調波発生(SHG)は、分極  $\mu$  が、下式の第2項から生じる。すなわち、2つの光子の電界ベクトルの積に比例し、係数が3階（添字がijkの3つある）テンソル  $\beta$  で表される

$$\mu_i = \alpha_{ij} E_j + \frac{1}{2} \beta_{ijk} E_j E_k + \dots,$$

今回のHRSは、以前記述した装置を用い散乱角  $0$  から  $180^\circ$  の間で、直線偏光を用いて測定された。水平散乱面に対して垂直、平行の入射・散乱偏光が組み合わせをVV, HV, VH, HHであらわす。これらの実験においてHV配置とVH配置のHRS強度が異なることから、極性の集合モードと長距離の分子相関が存在することが明らかになった。分子間に短距離相関しかなければ、このような散乱は禁止されているはずである。

The HRS intensities at scattering angle  $\theta$  in the horizontal plane, including contributions from randomly oriented molecules and from transverse and longitudinal polar collective modes, are given by the expressions.

ランダムに配向した分子から、および、ヨコ極性およびタテ極性の集合モードからの生じるハイパーレイリー散乱の水平面内の角度  $\theta$  における強度は、次式で与えられる。

$$I_{VV} = A_0 P^2 + A_T R^2, \quad (1)$$

$$I_{HV} = A_0 + A_T, \quad (2)$$

$$I_{VH} = A_0 + A_T \sin^2(\theta/2) + A_L \cos^2(\theta/2), \quad (3)$$

$$I_{HH} = A_0 [\sin^2 \theta + P^2 \cos^2 \theta] + A_T [1 - (R - 1) \cos \theta]^2 \sin^2(\theta/2) + A_L [1 + (R - 1) \cos \theta]^2 \cos^2(\theta/2). \quad (4)$$

ハイパーレイリー散乱の強度係数はランダム配向分子によるものが  $A_0$ 、ヨコ極性モードによるものが  $A_T$ 、タテ極性モードによるものが  $A_L$  で表される。ランダム配向分子からの偏光依存性は  $P^2$  で、極性モードからの偏光依存性は  $R^2$  で支配される。

解説：ヨコ極性モード、タテ極性モード

Transverse polar mode ヨコ極性モード：進行方向に垂直に分極波が生じるモード

Longitudinal polar mode タテ極性モード：進行方向に平行に分極波が生じるモード

### P3 左カラム第3段落

The molecular orientation distribution is constrained but not uniquely determined by the observations. Two alternative orientation distributions consistent with the experimental observations will be considered.

分子配向分布は制約されており、観測によって一意的には決められない。実験での観測と矛盾しない2つの配向分布が考えられる。

The model distribution that has been previously considered is randomly oriented spherical domains in which a small azimuthal orientation bias is imposed on the otherwise randomly oriented molecules in each domain.

以前考慮されていたモデル分布は、本来ランダムに配向していた分子をもつドメインにわずかな方位配向を加えられた球状のドメインがランダムに配向しているものであった。

### P3 右カラム第1段落

Acoustic phonons are known to be present in liquids, and an alternative proposal is that the observed long-range orientation correlations are produced by coupling molecular orientation to molecular displacement in phonons. Molecular alignment by molecular rotation-translation coupling is observed both in flow birefringence and the central dip in the depolarized light scattering spectrum for shear waves, and in ultrasonic induced birefringence for longitudinal waves.

(中略)

Molecular alignment measured in those experiments is closely related to molecular orientation probed by the present HRS experiment.

音響フォノンが液体に存在することは以前から知られていた。これに代わる提案は、観測された長距離配向相関は、分子配向とフォノンの分子変位の結合によって生じるというもの。分子の回転と変位の結合によって生じる分子の配列は、流れの二色性および剪断波に対する非偏光散乱スペクトルの中心のディップの両方に観測されている。(中略) これらの実験で測定された分子配列は、今回のHRS実験で検出された分子配向に密接に関連している。

Only longitudinal phonons propagate in water for the wavevectors probed in these HRS experiments, so the HRS results suggest that longitudinal velocity gradients orient molecules in the liquid, analogous to the coupling in ultrasonic induced birefringence.

HRS実験においては、検出された波動ベクトルに対して縦波のフォノンのみが伝搬するので、HRSの結果は縦方向の速度勾配が液中の分子を配向する。これは、超音波で誘起された二色性における結合と類似している。

The longitudinal phonon at each  $\mathbf{K}$  is associated with a polar orientation mode, and the orientation distribution due to thermally excited acoustic phonons is a superposition of the associated polar orientation modes. The experimental observation  $A^*_T/A^*_L = 12.0 \pm 0.6$  for water indicates that molecular orientation-translation coupling results in nearly pure transverse polar orientation modes. The orientation distribution of water molecules in the liquid, determined by superposition of transverse polar orientation modes, will be a transverse vector field.

各 $\mathbf{K}$ における縦波フォノンが極性配向モードに関連づけられており、熱的に励起された音響フォノンによる配向分布は、関係する極性配向モードの重ね合わせである。水の $A^*_T/A^*_L$ が約12という観測値は、分子配向と変位の結合がほぼ純粋に横分極配向モードをもたらすことを示している。横分極配向モードの重畳で決定される液体状態の水分子の配向分布は、横ベクトル場であろう。

Long-range orientation correlations are not limited to water. Previous HRS experiments provide evidence for polar collective modes in other liquids, with transverse polar modes most common, but with longitudinal polar modes also seen for some liquids. Both transverse and longitudinal polar modes may be understood as the result of rotation-translation coupling in phonons for acentric, anisotropic molecules.

長距離配向相関は水に限らない。他の液体にも極性集合モードがあることを示している。以前のHRS実験では、横極性モードが一般的で、縦極性モードが見られる液体もある。横極性モードも縦極性モードも回転—変位結合によって生じると理解できる。

(CNTの配向・変位結合 省略)

Local structure and short-range correlations are measured in water using experimental techniques such as X-ray and neutron scattering and nuclear magnetic resonance spectroscopy, but these probes are insensitive to long-range orientation correlations. Vortex-like structures or collective motions have been found in several molecular dynamics (MD) simulations for water, similar in form to the azimuthal orientation correlations previously proposed as an explanation of the HRS results.

水の局所的・近距離相関はX線回折、NMRなどの実験技術によって測定されたが、これらは長距離相関に鈍感である。水の分子動力学シミュレーションによれば渦状構造あるいは集合運動が見られる。これはHRSの結果の説明に提案された方向性配向相関と同じである。

Dipolar orientation correlations at the nm scale have also been found using density functional theory and MD simulations for water. These results are not inconsistent with the long-range orientation correlations in water observed by HRS, but are not conclusive since even the largest simulation box is  $<10$  nm, much smaller than the length scale probed by the present HRS experiment.

ナノメートルスケールの双極子配向相関は、水の密度汎関数理論および分子動力学シミュレーションで見出されている。この結果は水においてHRSで観測された長距離配向相関と矛盾しないが、決定的ではない。なぜなら、最大のシミュレーションボックスでも、HRS実験より長さスケールのずっと小さい10nm以下に過ぎないからである。