

学位論文題名

Soft Mode Dynamics of KH_2PO_4 Studied by Impulsive Stimulated Raman Scattering

(パルス誘導ラマン散乱による KH_2PO_4 のソフトモードダイナミクスの研究)

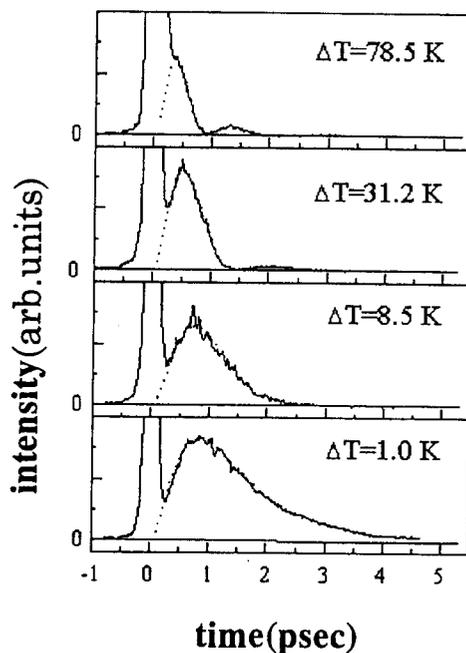
学位論文内容の要旨

強誘電体 KH_2PO_4 (KDP) は水素結合型強誘電体の代表物質であるが、その相転移機構は秩序・無秩序型なのか、変位型なのかいまだに明らかにされておらず、永年の間論争が続いている。KDP の相転移機構の大きな特徴は、水素 H を重水素 D に置換することによって相転移温度が 100K 近く上昇する著しい同位元素効果である。それを説明するためにミクロな相転移機構としてプロトントンネリングモデルが提案された。すなわち、相転移温度の差を H と D の質量の差のみによって量子力学的に説明しようとするモデルである。プロトントンネリング運動と格子モードの結合を考慮したモデルはソフトフォノンモードが存在するモデル(変位型モデル)を示唆しており、これに基づいて多くの実験結果が解析された。しかしながらプロトントンネリング運動の存在に関しては実験的証拠が現在まで得られておらず、むしろ最近では否定的な実験事実が報告されていて、変位型の相転移機構は確立されていない。

一方、秩序・無秩序型のモデルとして、歪んだ PO_4 四面体が電気分極の基本単位を担っているとしたモデルが 1980 年代になって提案された。このモデルでは、KDP の特徴である相転移温度の同位元素効果は H 塩結晶と D 塩結晶における水素結合の長さの差として理解できることが示された。しかし、前方ラマン散乱実験によって観測されたポラリトンスペクトルは振動型のソフトモードの証拠とされ、秩序・無秩序型モデルとは矛盾しているために、相転移機構は依然として結論されていない。

本研究の目的は、時間分解分光であるパルス誘導ラマン散乱法 (ISRS) を用いて強誘電性ソフトモードを直接励起して、その時間依存性を観測し、KDP の相転移機構のダイナミクスを解明することである。特に、後に述べるように、この実験方法の利点を生かして、ポラリトンスペクトルを再検証することが主要な目的である。ISRS 法は、フェムト秒光パルスを用いて物質中にコヒーレントな励起状態を人為的に作り出し、その運動を直接実時間軸上で観測することができるので、相転移のダイナミクス研究に特に適した実験方法である。

本研究ではまず ISRS 実験システムの構築を行った。それは 130 フェムト秒の時間幅を持つ光パルスを発生するモードロック Ti:Sapphire レーザーを光源とし、温度可変光学セル内の結晶に励起用パルスを入射するシステムである。ISRS 法では、相転移に関するモードを選択的に励起し、そのモードの時間依存性を強い回折光を利用して直接観測するので、前方ラマン散乱におけるような迷光もなく、小さい散乱ベクトル領域での測定に有利である。さらに時間分解分光法であるため、特に相転移のスローダイナミクスの研究には適している方法である。前方ラマン散乱実験



— 17 — 図1 $k = 808 \text{ cm}^{-1}$ で観測された振動型の強誘電性ソフトモード。 ΔT は相転移転点からの温度差を示す。

においては、集光円錐角で決められるような波数ベクトルの分布範囲にわたってスペクトルは観測されるのに対して、ISRS においては励起されるモードの波数 k は二本の励起光パルスの交差角度で一意的に決められるので、 k に関しては高い分解能が得られる。これは、ISRS が分散関係の測定に有利であることを意味する。

実験の結果、KDP の強誘電性ソフトモードが励起され、ポラリトン領域の波数ベクトル ($k < 1000 \text{ cm}^{-1}$) の範囲では振動的な時間依存性を示すことが判明した。温度を相転移温度に近づけるとしだいに過減衰になる様子が図 1 に示されている。このように、強誘電性ソフトモードの顕著な温度変化をとして、相転移温度に向けて振動数がソフト化し減衰が増大していく様子が実時間ではっきりと捉えられたのは最初の例である。時間依存性から求められた振動数は前方ラマン散乱実験の結果と定量的に一致している。さらに、交差角度を変化させていくつかの異なる波数ベクトル (いずれも $k < 1000 \text{ cm}^{-1}$) で実験をおこなった結果、いずれの波数ベクトルにおいても振動的な強誘電性ソフトモードが観測された。これらの実験結果から強誘電性モードの振動数の波数依存性が得られた。それは k に対して直線的な分散関係であり、傾きから誘電率を求めること、その温度依存性はキュリーワイスの法則をよく満たしていることが明らかになった。さらに、絶対値に関してこれまでの誘電測定の結果と良い一致が得られた。

一方、波数ベクトルが大きい領域 ($k = 3640 \text{ cm}^{-1}$) においては時間分解能の限りで、緩和型の強誘電性ソフトモードが観測された。図 2 に相転移温度から 1K 上で得られた ISRS シグナルの測定例を示す。緩和運動の緩和時間は相転移温度に向けて発散し、秩序・無秩序型相転移機構に特徴的な臨界緩和を示している。さらに、臨界緩和を示すパラメータ τ_0 (独立な双極子の特性時間) は $\tau_0 = 0.11 \text{ psec}$ として得られた。この値はこれまでの他の実験方法によって報告されている値とよく一致し、構築されたシステムの妥当性を示している。

観測された強誘電性ソフトモードの波数依存性、すなわち $k < 1000 \text{ cm}^{-1}$ においては振動型、 $k = 3640 \text{ cm}^{-1}$ においては緩和型の運動、を説明するために分極緩和モードとフォトンの結合を導入し考察を行った。これまで、極性のフォノンモードとフォトンの結合はフォノン・ポラリトンを形成することが良く知られ、多くの解析が行われている。しかし、現在まで秩序・無秩序型の相転移機構に予測される分極緩和モードとフォトンの結合は詳細に調べられていない。本研究ではこのフォトンと緩和モードとの結合系を、マクスウェルの方程式と分極緩和モードの統計的運動方程式を連立させて解くことによって調べた。詳細な数値解析の結果、小波数領域においては振動型のソフトモードが存在することが明らか

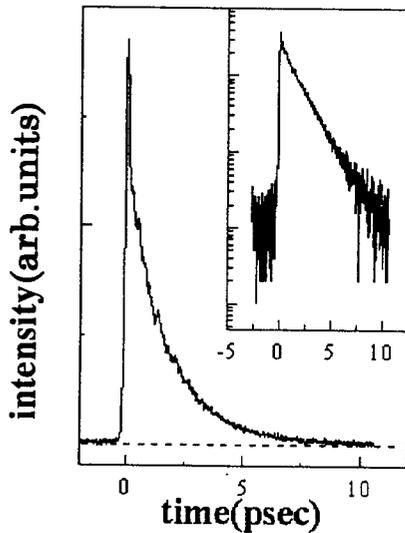


図 2 $k = 3640 \text{ cm}^{-1}$ で観測された強誘電性ソフトモード。温度は相転移転点から 1K 上。

かにされた。このモードは大波数領域ではフォトンのブランチにつながる振動モードである。このブランチの傾きは誘電率の平方根の逆数に比例することが示されるので、相転移温度に近づくにつれてソフト化することが予測され、実験結果と合致する。また、このことはこれまで考えられてきたように、前方散乱実験から得られたスペクトル上のピークが変位型機構の証拠とはなり得ないことを意味している。一方、波数の大きい領域においては、フォトンの振動数が高すぎるために、結合の影響は無視できる。したがって、緩和型の強誘電性ソフトモードはフォトンとは独立に存在し、 $k = 3640 \text{ cm}^{-1}$ での実験はこのモードを観測していると考えられる。

以上のことから、これまで秩序・無秩序型のモデルに対する唯一の反証とされてきた前方散乱によるポラリトンスペクトルは、このモデルにおいても解釈可能であることが結論される。また、観測された強誘電性ソフトモードの波数依存性は、分極緩和モードとフォノンモードの結合によって説明することができる。本研究によって KDP の相転移機構が秩序・無秩序型であることが強く示唆された。

学位論文審査の要旨

主査	教授	八木駿郎
副査	教授	井上久遠
副査	教授	徳永正晴
副査	教授	塩崎洋一
副査	助教授	辻見裕史

学位論文題名

Soft Mode Dynamics of KH_2PO_4 Studied by Impulsive Stimulated Raman Scattering

(パルス誘導ラマン散乱による KH_2PO_4 のソフトモードダイナミクスの研究)

近年、物質の相転移機構の解明に関する研究が盛んに行われている。その中でも水素結合を持つ物質における相転移の動的機構（ダイナミクス）を解明することは、自然界の物質中に広く存在する水素結合がそれを含む物質の物性発現機構にどのように関わるかという基本的問題を相転移機構を通じて直接明らかにすることができるので極めて重要である。従来の研究においてはダイナミクスの解明に光散乱分光法が多く用いられ、相転移におけるスペクトル波形の異常を観測してソフトモードの振動数の異常減少および減衰の異常増加を間接的に求めることで相転移機構解明の議論がなされていた。しかしながらこれら従来の分光学的方法は周波数領域でダイナミクスの情報を得るので、その相転移機構の特徴を現す素励起の運動に関する結論は間接的にならざるを得なかった。水素結合を持つ代表的な強誘電体である KH_2PO_4 の相転移機構も約4半世紀にわたる研究の対象でありながら、そのダイナミクスは変位型なのかあるいは秩序・無秩序型なのかまだ解明されていなかった。

本論文は、強誘電体 KH_2PO_4 の相転移機構のダイナミクスを解明するため、相転移を直接支配する B_2 光学型ソフトモードを人為的に励起してその運動を実時間で観測することを目的としたものである。そのため第1段階としては、フェムト秒モードロックレーザーシステムを基にしたパルス誘導ラマン散乱システムの構築がなされた。その結果、チタンサファイアレーザーからの120フェムト秒の時間幅を持つ波長800nmの励起パルスを等強度に2分割し、生じた2個の可干渉性光パルスを温度制御セル中で一定の温度に保たれた強誘電体 KH_2PO_4 単結晶試料内部で時間的かつ空間的に合致させることで、強誘電性の発現を担う B_2 光学型ソフトモードの人為的な励起に成功した。これは KH_2PO_4 の B_2 光学型ソフトモードの励起としては世界最初の成功例である。励起後の B_2 光学型モードの時間発展は、励起パルス入射時からの遅延時間を

パラメータとして入射されたプローブパルス光の回折強度の時間変化として検出された。それによると B_2 光学モードは相転移温度から約 30 K 上の常誘電相においてさえすでに数値的にほぼ完全な指数関数型の減衰を示すことが明らかになった。これより強誘電体 KH_2PO_4 の強誘電性ソフトモードは緩和型のダイナミクスを示すことが明らかになり、相転移機構に関して秩序・無秩序型が強く示唆された。

さらに本論文では第 2 段階として、試料結晶の温度を常誘電相中において任意に制御し、相転移温度の直上に至るまで B_2 光学モードの人為的な励起を行い、その時間発展を温度の関数として精密に観測することに成功した。これにより常誘電相領域の広い温度範囲で、秩序・無秩序型の相転移に特徴的な臨界緩和を明確に示す B_2 光学モードの時間依存性が存在することを見いだした。これにより初めて、強誘電体 KH_2PO_4 の相転移機構における B_2 光学モードの物理的本質が、振動子型の素励起（フォノン）が本質的役割を担う変位型であるのか、それとは全く異なる緩和型の集団励起モードが本質的である秩序・無秩序型であるのかという問題に対して、初めてその運動の実時間依存性が指数関数型減衰を示す秩序・無秩序型のものであることが示された。これにより KH_2PO_4 の相転移機構が秩序・無秩序型であるという明確な結論が下された。

さらに本論文では最終段階として、 KH_2PO_4 が変位型相転移機構であるとする主張の根拠であった、小波数領域におけるラマン散乱スペクトルのポラリトンピークに対して、秩序・無秩序型相転移機構においてもその小波数領域における実時間運動からスペクトルにピークが現れうることを示すことに成功した。これは波数を精密に制御して光学フォノンを励起できる本研究方法の利点を充分に利用して、極めて精度の高い実時間運動の分散関係を求めることに成功したことによる。その結果、秩序・無秩序型相転移機構においてもフォノンポラリトン分散関係に類似な分散関係が存在すること、またその分散関係は以前の方ラマン散乱で報告されていた結果を改めて秩序・無秩序型の相転移機構で矛盾なく説明できることが結論された。これにより四半世紀にわたる論争の続いた KH_2PO_4 の相転移機構の解明の問題に決着をつけることに成功した。

これらの結果を要するに、著者はパルス誘導ラマン散乱を用いて KH_2PO_4 における B_2 光学ソフトモードのダイナミクスを実時間領域において解明したものであり、相転移機構解明の研究に対して貢献するところは大きなものがある。

よって著者は、北海道大学博士（理学）の学位を授与される資格あるものと認める。