

学 位 論 文 題 名

Initial Process of the Ferroelectric Relaxation Mode Excitation Studied by Time-resolved Spectroscopy

（時間分解分光法による強誘電性緩和モード励起の初期課程の研究）

学位論文内容の要旨

1. 研究目的

平衡状態にある系が外場に応答し非平衡状態になり、再び平衡状態へ戻る緩和現象は自然界に広く見られる。しかしながら、緩和現象のミクロな機構はまだ詳しくわかっていない。例えば秩序・無秩序型強誘電体においては、その相転移を引き起こす動的機構は緩和モードであるが、この緩和モードは単一の緩和時間 τ を持つ指数関数 $\exp(-t/\tau)$ であらわされる Debye モデルで良く説明される。一方、このモデルは緩和モードが形成される初期過程においては、 $t=0$ における不連続性から総和則の破綻が指摘されており、初期過程の記述には適さない。初期過程は動力的な過程として記述されると予想されるが、その過程の存在自体を含めて実験的・理論的な研究例はない。本研究の目的は次の通りである。

1. 緩和モードの実時間領域における測定により初期過程の存在を観測する。
2. 動力的な過程で記述されると予想される初期過程の時間依存性を明らかにする。
3. 初期過程を含めた緩和モードのダイナミクス全体を記述できる新たな物理モデルを提案する。

2. 実験

試料として水素結合型強誘電体として代表的な KDP、さらに初期過程における同位体元素置換効果を見るためにその重水素置換体 DKDP を取り上げた。KDP/DKDP の相転移機構は常圧では秩序・無秩序型であると結論されている。

緩和モードのダイナミクスの観測において、周波数領域における通常の光散乱実験では分極揺らぎの初期過程にあたる高周波領域のスペクトルがスペクトルの裾の部分に相当するため、スペクトルの強度が低い部分を観測するため S/N 比が悪条件となる。そこで本研究では時間分解分光実験である、80 フェムト秒超短パルスレーザーを用いたヘテロダイン検波パルス誘導ラマン散乱法(OHD)を実験手段とした。OHD は 2 本のレーザーパルス(励起光)を時空間干渉させ、時間に関してデルタ関数的なコヒーレント衝撃力を物質に作用して、コヒーレントな分極揺らぎを励起できる。励起された分極揺らぎの振舞いは第 3 のレーザーパルス(検出光)を入射することでプローブし、第 4 のレーザーパルスを参照光として検出光の回折シグナルと同光路に入射することで、図1に示すように応答関数 $G(t)$ の時間変化として直接的にしかも極めて精度良く観測できることが特徴である。

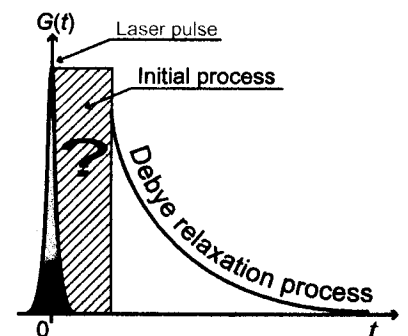


図 1 緩和モードの応答関数の概念図

3. 実験結果と考察

3.1 MDM による解析

OHD で KDP/DKDP の緩和モードの初期過程を含む時間依存性を観測した。その結果、緩和モードが電子応答の裾から立ち上がり、約 200 フェムト秒に鋭いピークを示した後緩和していく様子が観測された。これは Debye モデルでは記述不可能な立ち上がりを示す初期過程を初めて発見した事になる。この結果を Y. Onodera [J. Phys. Soc. Jpn. 62 (1993) 4104] が現象論的に提案した MDM で解析を行った。MDM が示す応答関数 $\alpha(t)$ は、 $\alpha(t) \sim [\exp(-t/\tau) - \exp(-t/\tau_m)]$ で与えられる。ここで τ_m と τ はそれぞれ立ち上がり特性時間と緩和時間である。MDM では総和則を満たすように従来の Debye モデルに、立ち上がり効果を τ_m を用いて表したものである。しかしながらこの MDM で観測結果をフィットしたところ、KDP/DKDP の緩和モードの初期過程の時間依存性を十分に再現できないことがわかった。

3.2 新モデルの提案

3.1 に述べた実験結果は、KDP/DKDP の緩和モードにおいて Debye 理論では記述不可能な立ち上がりを示す初期過程を初めて発見したものではあるが、観測したデータは、 $t=0$ 近傍に電子応答があり、初期過程の時間依存性の大部分を覆い隠している。

緩和モードの $t=0$ からの全時間依存性を観測するために、光学的ヘテロダイン検波法を取り入れて実験的にシステムを改良した。この方法では OHD シグナルの電子応答と励起された緩和モードの間の時間位相差を利用して、電子応答を見かけ上消去することが可能である。この実験システムの改良により、従来不可能であった $t=0$ からの緩和モードの初期過程を電子応答の影響なしに観測することに成功した。この新しい OHD 実験により図2に示すように KDP の初期過程の時間依存性を時間原点($t=0$)から観測することができた。

この新しいデータを解析することで初期過程においては、MDM の指数関数的な立ち上がりよりも、S 字型の立ち上がりを示すことが明らかになった。この実験事実をもとにデータから Debye 型緩和の成分を取り除いたものを詳細に解析したところ、初期過程においてガウス関数的な立ち上がりを示すことがわかった。以上の実験結果より我々は次のような応答関数を与える新しいモデルを提案する。新モデルが示す応答関数 $\alpha(t)$ は、

$$\alpha(t) \sim [\exp(-t/\tau) - \exp(-(t/\tau_m)^2)] \quad \dots(1)$$

で与えられる。ここで τ_m および τ はそれぞれ緩和モードの初期過程の立ち上がり特徴づける時定数および緩和時間である。新モデルにより図2に示すように実験データは、極めて良く再現される。新モデルが与えるダイナミクスの描像を述べる。インコヒーレントに揺らいでいる系に対し、パルス外場を与えると ISRS の原理により緩和モードはインパルスな外力に応答する形で双極子の再配列がコヒーレントに起こる。緩和モードは $t=0$ においてインコヒーレントな状態からコヒーレントに励起されるから、 $t=0$ における緩和モードの応答関数 $\alpha(t)$ の傾きは有限であってはならない。新モデルは τ が τ_m に比べ十分大きな場合、この条件をほぼ満たしかつ初期過程において S 字的な立ち上がりを与える。また総和則は MDM 同様満たされており、初期過程から緩和過程へのクロスオーバーを解析的に与える。そしてパルス外場が去って長時間を経た領域では Debye モデルに基づく

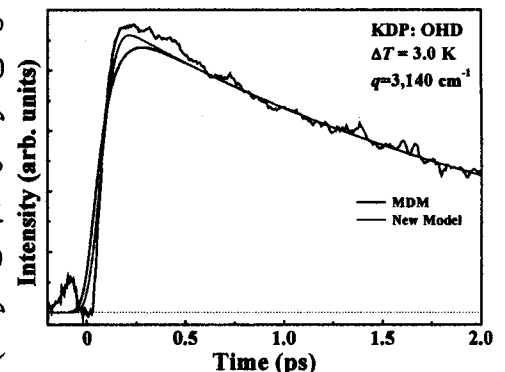


図 2 KDP の緩和モード初期過程の時間依存性と新モデルによる解析結果

単一指数関数型緩和過程へ解析的に移行し、Debye 緩和を始める。

4. まとめ

本研究により緩和モードの実時間領域における観測で初期過程の存在を発見し、それを基に初期過程において緩和モードはS字的な立ち上がりを示すことを得て、初期過程はガウス関数的時間依存性をもつことを明らかにした。この実験事実をもとに新モデルに基づく応答関数を(1)式のように提案した。その結果新モデルは全時間領域において緩和モードのダイナミクスを連続的に記述し、この結論によって運動力学的な過程が支配的である初期過程から統計力学的な緩和過程への解析的移行の時間依存性が明らかになった。

学位論文審査の要旨

主 査 教 授 八 木 駿 郎

副 査 教 授 小 野 寺 彰

副 査 教 授 和 田 宏

副 査 助 教 授 辻 見 裕 史

学 位 論 文 題 名

Initial Process of the Ferroelectric Relaxation Mode Excitation Studied by Time-resolved Spectroscopy

(時間分解分光法による強誘電性緩和モード励起の初期課程の研究)

近年の科学技術の発展に伴って、物性測定に応用可能な科学測定機器の性能が格段に進歩し、それらを用いた相転移物性の研究では十数桁にわたる振動数範囲にわたる感受率測定が可能になっている。しかしながら、その解析には1913年に初めてP. Debyeによって提案された、単一指数関数を基にする緩和関数による、いわゆるデバイモデルに基づいた解析が行われており、そのモデルの時間原点における物理的条件の破綻は提案時の指摘そのままに残されていた。

本論文は、このような誘電感受率関数の物理的欠陥を改善するために、デバイモデルが成り立つ強誘電体KDPとその重水素同位体DKDPについて、フェムト秒時間分解分光法を適用して、強誘電性緩和モードを人工的に励起し誘電感受率関数の全時間領域における時間依存性を観測し、現在まで未知であったその初期過程を解明する研究を行った。

実験方法としては、80フェムト秒の時間幅を持つ超短光パルスを、再生増幅器付チタンサファイヤーQスイッチモードロックレーザーから毎秒1千個の割合で発生させ、1個のパルスを2経路に分割し試料内で時空間的に重畳させることでパルス光電場の干渉を起こさせて、コヒーレントに強誘電性緩和モードを励起する、いわゆるパルス誘導ラマン散乱(Impulsive Stimulated Raman Scattering、ISRS)を用いた。このコヒーレントに励起された強誘電性緩和モードは、応答関数の時間依存性として時間原点からの全時間依存性を与える。当然、初期過程から時間が十分経過した後には、応答関数はデバイモデルの示唆する完全な単一指数関数的時間依存性を示すことが確認された。これは、デバイモデルがこのような時間領域では十分に成り立つことを示しており、時間原点付近以外におけるモデルの妥当性を示している。本研究では、デバイモデルの記述していない時間領域における誘電応答関数の時間依存性を求めるために、従来のISRS実験法を改良し、その検出部に光学ヘテロダイン検波方式を導入した。そのため、光学位相マスクを用いて光学系を簡便化し、

参照光の経路中にガラス薄板を挿入しその光路に対する角度を調節することで参照光と信号光の位相を調節することに成功した。その結果、その位相の調節は、電子励起応答信号と緩和モード励起応答信号とで効果に差があり、適当な位相差においては、通常のISRSでは初期過程を覆い隠してしまうほど強大な電子励起応答信号を見かけ上消去し、初期過程の全時間依存性を観測可能にすることがわかった。このように、本研究においては、光学位相マスクを用いた光学ヘテロダイン検波方式(Optical Heterodyne Detection, OHD)をISRSに応用し、OHD-ISRS方式を新たに構築して、緩和モードの初期過程の観測に成功した。これは、従来の研究にまったく例の無い新しい成果である。

この観測された緩和モード励起の初期過程の時間依存性を解析すると、初期過程の時間依存性は時間に関するガウス型関数であることが結論され、それに基づき本研究では、緩和モードの全時間依存性を与える新しい応答関数 $G(t)$ として、

$$G(t) \sim \{\exp(-t/\tau) - \exp[-(t/\tau_m)^2]\}$$

を提案する。ここで、 τ は従来の誘電緩和時間で、顕著な温度依存性を示し、試料の温度を相転移温度に近づけるとKDP, DKDPともに臨界緩和を示し、報告されている誘電測定による値と良く一致した。一方 τ_m は、初期過程の時間特性を現す時定数で添字mはmechanicalの意味である。それは、温度依存性を示さず、その値は外場と結晶内の相互作用の力学的釣り合いに起因することによる。このような τ_m は、当然期待されるとおりにKDP, DKDP共にほぼ等しい値を持つことが明らかになった。

この結果を考察するに、初期過程は励起光パルスの強い電場を受けることで平衡状態から強制的に非平衡状態に達した系が、パルス時間幅に相当する時間が経過した後に $G(t=0)=0$ の状態から連続的に強誘電性緩和モードを励起することを示しており、温度依存性を示さないことはその励起過程が力学的性質を保っていることを示している。このようにして本研究により、強誘電性緩和モード励起過程は、フェムト秒光パルスによる外力を受ける力学的過程が、臨界緩和現象で示されているような統計力学的過程にクロスオーバーしていくプロセスを持つことが明らかになった。この結果、デバイモデルの欠陥を解消する上記の新しい応答関数を提案することが出来、それは力学過程から統計力学過程へのクロスオーバーを含む新しい物理学上の知見をもたらすものである。

これを要するに、著者は誘電緩和現象を記述するデバイモデルに対して、新しくガウス型時間依存性を持つ応答関数を発見したものであり、従来のデバイモデルに対して数十年の長きにわたって指摘されてきたその物理的欠点を改良する貢献が大なるものである。

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。