

氏名・(本籍)	て 手	づか 塚	やす 泰	ひさ 久
学位の種類	理	学	博	士
学位記番号	理博第	1	2	3
学位授与年月日	平成	3	年	4
学位授与の要件	学位規則第	5	条	第
研究科専攻	東北大学大学院理学研究科	(博士課程)物理学専攻		
学位論文題目	ハイパーラマン散乱による構造相転移の研究			
論文審査委員	(主査)			
	教	授	池	沢
	幹	彦	教	授
	石	亀	希	男
	教	授	田	中
	通	義		

論 文 目 次

論 文 内 容 要 旨

近年新しい測定法として注目されているハイパーラマン散乱は、通常の1光子励起のラマン散乱に対して、2光子励起の非線形ラマン散乱である。ハイパーラマン散乱の最大の特徴は、その選択則にある。第一に、従来用いられてきた赤外分光やラマン散乱の測定では観測不可能だったサイレントモードの一部がハイパーラマン散乱活性になる事である。第二に、赤外活性モード(双極子モード)が全てハイパーラマン散乱活性になるために、これまで測定が困難であった低波数領域や高温における赤外活性モードの測定に大きな威力を発揮する事である。特に、物質に中心対称性が有る場合、第二高調波が禁制になり、ラマン散乱におけるレイリー光に相当するものが無いので、低波数の分光に極めて有利である。

ハイパーラマン散乱は、多くの物質の様々な素励起を調べるために有効であるが、その内で特に重要かつ有効な研究対象の一つが誘電体の構造相転移である。特に、水晶やハロゲン化アンモニウムのように、ソフトモードがサイレントモードである場合、その研究はほとんど成され

ておらず、大変興味深い研究対象である。更に、強誘電相転移の場合、そのソフトモードは赤外活性モードである。しかし、そのソフトモードが低周波数領域に存在する事や、ラマン不活性な場合がある事などから、常に活性であるハイパーラマン散乱が大変有効である。本研究では、散乱強度が極めて弱いハイパーラマン散乱の測定装置を開発するとともに、これらの構造相転移を対象をしばって、ハイパーラマン散乱の有効性を明らかにすることを目的とした。

構造相転移には、大きく分けて二つのタイプがある。一つは、特定のフォノンがソフト化し、凍結する事によって引き起こされる、変位型相転移である。もう一つは、反転可能な分子の配向が、熱的に無秩序状態になり、見かけ上の高対称になる秩序無秩序型相転移である。相転移を担うモードをソフトモードというが、それぞれの相転移のソフトモードは、ソフトフォノンと緩和モード（セントラルモード）である。更に、ハイパーラマン散乱の研究対象という観点からみると、これらのソフトモードが赤外活性かサイレントかによって、以下のような4つのタイプに分類される。

- ① 赤外活性ソフトフォノン (BaTiO₃など多くの強誘電体)
- ② 赤外活性緩和モード (NaNO₂など)
- ③ サイレントソフトフォノン (六方晶 BaTiO₃など)
- ④ サイレント緩和モード (ハロゲン化アンモニウムなど)

これら4つのタイプのソフトモードを全て観測する事が、ハイパーラマン散乱の有効性を明らかにする上で重要である。このうち、①の赤外活性なソフトフォノンは、最もハイパーラマン散乱の測定が容易であり、これまで多くの物質で報告されている (BaTiO₃, SrTiO₃, KNbO₃, …)。しかし、③④のサイレント・ソフト・モードはもちろん、②の赤外活性緩和モードも低波数領域に存在するので、ほとんど研究されていないのが現状である。そこで、本研究では、ハイパーラマン散乱を用いて、②③④のソフトモードを研究した。まず、第3章では、水晶の測定を行い、③のサイレントなソフトフォノンを観測した。第4章では、これまで①に分類されていた強誘電体 LiTaO₃のハイパーラマン散乱を測定し、むしろ②であることを見いだした。第5章では④の典型的例である、ハロゲン化アンモニウムを測定し、サイレントな緩和モードを観測した。更に、第6章では、ハイパーラマン散乱にも不活性な、より高次のサイレントモードを測定するために、第二ハイパーラマン散乱の実験を試みた。また、本研究を遂行する上で、散乱強度が極めて弱いハイパーラマン散乱を測定するために、極微弱光測定装置を開発したので、第2章に示す。以下、少し詳しく述べる。

第2章. 極微弱光測定装置の開発：ハイパーラマン散乱の測定を妨げている主な障害は、それが非線形でインコヒーレントな散乱であるために散乱光の強度が非常に弱い事である。従来用いられていたフォトマルによる検出では、いくつかの散乱強度の強い物質に限られていた。そこで、ハイパーラマン散乱の測定を、より多くの物質で行うためには、その弱い散乱光を検出する装置の開発が必要不可欠である。本研究では、フォトン・カウンティング化したマルチチャンネル検出器(PIAS)を用いることによって分光装置を開発した。この装置の開発により、

一測定点当り一日に数カウントという極微弱光が初めて測定可能になり、様々な物質のハイパーラマン散乱の測定が可能になった。

第3章. 水晶<サイレントソフトフォノン>：水晶(石英： SiO_2)は、 $T_c=573^\circ\text{C}$ において低温型の α 水晶から、高温型の β 水晶へ構造相転移する。 α 相では、ラマン散乱によってソフトフォノンが観測されていて、変位型相転移であることが判っている。しかし、 β 相では、ソフトモードがサイレントモードである為に、これまでにソフトモードを同定できる実験結果は無かった。一方で、中性子回折や電子回折の実験から、むしろ秩序無秩序型相転移を示唆する結果が報告されている。そこで、本研究では、ハイパーラマン散乱を用いて、 β 相のサイレント・ソフトモードを測定した。その結果、広い温度範囲($T_c\sim T_c+200^\circ\text{C}$)でLandau-Cochranの相転移理論に従ってソフト化するフォノンが観測され、 β 相における相転移は、中性子回折などで主張されているような秩序無秩序型ではなく、変位型であることが判明した。また、ソフトフォノンの強度は、強誘電体におけるCurie-Weiss則と同じ温度依存性を示し、サイレントな相転移においても、感受率の発散が起こっていることが判った。但し、水晶では誘電率の発散は無いから、この感受率は電気感受率ではなく、一般化した感受率でなければならない。ここで、ソフトフォノンは SiO_4 四面体の揺らぎに起因しているので、この一般化感受率の発散を担っているのは、8重極子(SiO_4)の揺らぎであることが判る。また、ハイパーラマン活性なサイレントモードは、この様な8重極子モードであることが示唆される。

第4章. 強誘電体 LiTaO_3 <赤外活性緩和モード>：強誘電体

LiTaO_3 は、約 $T_c=620^\circ\text{C}$ と高い温度で強誘電相転移を起こす。本研究において高温相(ラマン散乱不活性)のハイパーラマン散乱を測定したところ、 0 cm^{-1} にピークを持つ赤外活性な緩和モードが観測され、その強度や緩和時間が広い温度範囲($T_c\sim T_c+300^\circ\text{C}$)でCurie-Weiss則を満たしていることが判明した。従って、 LiTaO_3 の構造相転移は、これまで分類されていた変位型ではなく、むしろ秩序無秩序型であると結論された。この測定により、ハイパーラマン散乱は、 0 cm^{-1} 付近の低波数分光に極めて有効であることが判った。また、これまでソフトモードの同定を妨げていた、低温相における複雑なラマンスペクトルは、緩和モードとフォノンのカップリングによって説明することができた。

第5章. ハロゲン化アンモニウム(NH_4Cl , NH_4Br)<サイレント緩和モード>：ハロゲン化アンモニウムは、 NH_4^+ イオンの配向による、秩序無秩序型相転移の典型例として、昔から良く知られている物質である。相転移点は、それぞれ243 Kと235 Kであり、室温で無秩序相である。そこで、室温相でハイパーラマン散乱の測定を行ったところ、やはり8重極子(NH_4^+)によるサイレントな緩和モードが観測された。緩和モードのスペクトル幅は、非常に狭いが、装置関数でdeconvoluteすることによってその幅が求められた。また、緩和モードは、温度上昇と共に幅が広がり、強度が減少する事が観測された。求められた、幅の温度依存性は、相転移点付近における超音波の実験から示唆される緩和時間と一致する。

第6章. 第二ハイパーラマン散乱の測定<高次のサイレントモード測定の為の予備的実

験>：第二ハイパーラマンとは、ハイパーラマン散乱より更に高次の三光子励起による非線形ラマン散乱である。群論的解析によると、第二ハイパーラマン散乱は、16重極子の揺らぎに原因するサイレントモードが活性であり、誘電体の相転移の研究にも有効であることが期待される(例えばペロブスカイトにおける酸素8面体などが16重極子である)。しかし、現在まで第二ハイパーラマン散乱の測定例は報告されていない。そこで今回、種々の物質に付いて第二ハイパーラマン散乱の測定を行ってみたところ、 LiNbO_3 や LiTaO_3 において初めて第二ハイパーラマン散乱が観測された。観測されたスペクトルは、第二ハイパーラマン散乱テンソルの選択則を満足している。固体において第二ハイパーラマン散乱が測定されたのは今回が初めてである。

結論として、本研究では、ハイパーラマン散乱を用いて誘電体の構造相転移の研究を行い、サイレント・ソフトモードのように従来のラマン散乱や赤外分光などの方法では測定不可能であったもの、または強誘電体のソフトモードのように赤外分光は可能であっても測定が困難であったものが精度良く観測され、既存の測定法では出来なかったソフトモードの同定を行うことが出来た。また、第二ハイパーラマン散乱の測定を初めて行い、その応用に可能性を見いだした。ハイパーラマン散乱及び第二ハイパーラマン散乱は、今後この様な従来測定不可能であった物質の研究に対して、極めて有効な測定方法に成ることが期待される。

論文審査の結果の要旨

本論文は、ハイパーラマン散乱法により、固体の構造相転移の研究を行なったものである。ハイパーラマン散乱では、選択則が通常のラマン散乱と異なるため、格子振動の赤外活性モードのみならずサイレントモードも観測し得るという利点がある。しかし、ハイパーラマン散乱は、2光子励起の非線形ラマン散乱であるために散乱光が極めて微弱であるという測定上の難点があり、従来は実験の実施が極めて困難であった。

本研究では先ず、フォトン・カウンティング化マルチチャンネル検出器を用いて、一日当たり数カウントの極微弱光の検出可能な測定装置を開発した。これによって、固体におけるハイパーラマン散乱の測定が可能になり、ハイパーラマン散乱が、固体物性研究に有力な手法になり得ることを示した。

この装置を用いて、水晶の転移点 ($T_c=573^\circ\text{C}$) 近傍のみならず、 β 相の広い温度領域 ($T=T_c+200^\circ\text{C}$) で、サイレントモードの観測に成功している。更に Landau-Cochran の相転移論に従ってソフト化するフォノンを観測し、 β 相からの転移が変位型であることを明らかにした。

また、強誘電体 LiTaO_3 の高温相で赤外活性な緩和モードをハイパーラマン散乱の手法によって観測し、その強度と緩和時間が Curie-Weiss 則に従うことから、これまで変位型と考えられてきた転移が、秩序・無秩序型であることを明らかにした。

次に塩化及び臭化アンモニウムにおいて、サイレント緩和モードの幅をハイパーラマン散乱によって初めて観測し、緩和時間を求める成果を挙げている。

更に、第二ハイパーラマン散乱が、16重極子の観測に適していることを考察すると共に、実際の物質において、ハイパーラマン散乱より一層微弱な散乱スペクトルの観測を初めて実行し、第二ハイパーラマン散乱の手法も、物性研究の有力な新しい実用的方法であることを示した。

以上のような新しい実験手法、及び物質の相転移に関する著しい成果を含む本論文は、本人が自立して研究活動を行なうに必要な高度な学力と、研究能力を有すること示している。従って手塚泰久提出の論文は、理学博士の学位論文として合格と認める。