

論文の内容の要旨

論文題目 量子常誘電体における多段コヒーレント・アンチストークス・ラマン散乱分光

氏名 松原 英一

アブストラクト

Γ 点における1フォノンモードが全てラマン禁制である KTaO_3 について、強い2次のラマン散乱ピークを、2つのフェムト秒近赤外パルスレーザー光のエネルギー差で共鳴励起する四光波混合分光を行うと、ラマンの選択則が破れてブリルアンゾーン(BZ)端における1フォノンモードのエネルギー間隔をもった多段CARS信号が、低次の近赤外領域から高次の可視全域にわたる広い波長帯で観測されることがわかった。この現象は、対状態密度が発散的に増大するBZ端のフォノン対の凝縮による格子定数の倍化、すなわちBZの折り返しのモデルで説明することができる。

背景

物質中の素励起を調べる光学的な実験方法として、コヒーレント・アンチ・ストークス・ラマン分光(Coherent Anti-Stokes Raman Scattering: CARS)が従来から知られている。最近、ペロフスカイト型遷移金属酸化物である YFeO_3 に、光子エネルギー差があるフォノンモードに共鳴するようなフェムト秒近赤外の2パルス照射することによって、基本波、およびその第3高調波を起点にして5次から10次、あるいはそれ以上の多段CARS信号が発生することが報告された[1]。この実験の光源は、モード同期チタンサファイアレーザーの出力を、チタンサファイア結晶を媒質として再生増幅した光をポンプ光とする、光パラメトリック増幅器(Optical Parametric Amplifier: OPA)のシグナル光とアイドラー光である。これは、パルス光の時間幅を極力小さくし、電場の尖頭値を上げた光源の開発によって、試料に熱的損傷を与えることなしに、非線形光学現象のみ

を抽出することが可能になって初めて実現された現象であり、同時に新たなコヒーレントフォノン分光法として提案された。

一方、反強磁性酸化物である $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ （ヘマタイト）において、互いに反対方向の波数ベクトルをもつ BZ 端のマグノン対と、これに Γ 点における 1 マグノンを加えた 3 マグノンが、フォノンのアシストなしに電子双極子遷移によって直接励起され、中赤外領域でそれぞれ 2 マグノン、3 マグノン吸収ピークとして観測されることが発見された[2]。この現象では、ヘマタイトの磁性と結晶の対称性、マグノンの分散曲線と状態密度が重要な役割をはたす。中でも光学過程によって BZ 端付近のマグノン対の凝縮状態が起きることが重要である

目的

ペロフスカイト型酸化物 KTaO_3 は量子常誘電体としてよく知られており、その他の側面からも盛んに研究が行われている[3,4]。この物質は極低温においてもイオンの量子揺らぎによって強誘電性相転移が妨げられている。このことは KTaO_3 におけるフォノンモードの一部は強い非調和性をもっていることを意味する。一方、 KTaO_3 にごく少量の Nb や Li をドーブ（置換）することによって、ある温度以下で強誘電性相転移が起こることがわかっている[5,6]。これを量子強誘電性という。そして、ノンドーブの KTaO_3 に紫外光を照射するバンド間励起によって静的誘電率が異常な上昇を示すことが報告されている[7,8]。

KTaO_3 は立方晶（空間群 O_h^1 ）の対称性をもつため、7 つある光学フォノンモードは全て奇のパリティをもち、ラマン不活性である。しかし、BZ 端ではフォノンの状態密度が発散的に増大すること、また酸素イオンの分極が Ta-O-Ta 鎖方向に強い非調和性をもつことから、互いに反対符号をもったブリルアンゾーン端付近のフォノン対の励起によって、鋭く強い 2 次のラマン散乱スペクトルが観測されている[9]。

この KTaO_3 に、Takahashi らの実験手法、すなわちフェムト秒近赤外 2 パルス光のエネルギー差で 2 次のラマン散乱ピークを共鳴励起すれば、ヘマタイトにおいて BZ 端のマグノン対が選択的に励起されたのと同様に、BZ 端のフォノン対の凝縮状態を引き起こすことが可能であると考えられる。さらに BZ 端でのフォノン対の凝縮は結晶の対称性の変化をとまなう新現象が起きると予想される。それを実際に確かめることが本研究の目的である。

結果

フェムト秒近赤外 2 パルスレーザー光によって、 $\text{TO}_4+\text{TA}(589\text{ cm}^{-1})$ 、 $\text{TO}_4+\text{TO}_1(692\text{ cm}^{-1})$ 、 $\text{TO}_4+\text{TO}_2(738\text{ cm}^{-1})$ 、 $2\text{LO}_2(886\text{ cm}^{-1})$ と同定される 2 次のラマンピークを共鳴励起したところ、可視光の領域で、励起された BZ 端の 1 フォノンの周波数間隔をもった多段 CARS 信号が観測された。また、近赤外の低次の領域では、基本波から発する通常の多段 CARS と、対称性の破れを示す 1 フォノンのエネルギー間隔をもった多段信号が重畳して観測された。これは、ラマン選択則の破れ、すなわち結晶の対称性がダイナミカルに変化していることを意味する。更に、通常の CARS 信号と 1 フォノンモードの信号のピーク強度の、入射光パワー依存性を調べると、前者が入射光パワーについてほぼゼロから連続的に立ち上がっていくのに対して、後者は入射光パワーのあるしきい値を境に急激に立ち上がることがわかった。このことは、両者が全く物理的に異なるメ

カニズムによって生じていることを意味する。

考察

2パルス光による2次ラマンピークの共鳴励起によってBZ端の1フォノンモードが観測されるという、この現象のメカニズムはX点から Γ 点へのブリルアンゾーンの折り返しのモデルで説明することができる。まず、2パルスによる光励起によって互いに反対方向の波数ベクトルをもったX点のフォノン対が結晶中に作り出される。X点におけるフォノンの励起は隣り合う単位胞の互いに位相が π だけずれた格子振動を意味する。よって格子定数がダイナミカルに倍となり、ブリルアンゾーンが半分折り返される。こうして、本来ラマン禁制であるはずの1フォノンがコヒーレントフォノンの寿命内でマルチステップ信号として観測されることが説明できる。

まとめ

Γ 点における1フォノンモードが全てラマン禁制である KTaO_3 について、強い2次のラマンピークを2つのフェムト秒近赤外パルスレーザー光のエネルギー差で共鳴励起する四光波混合分光を行うと、ラマンの選択則が破れ、ブリルアンゾーン(BZ)端における1フォノンモードのエネルギー間隔をもった多段CARS信号が、低次の近赤外領域から高次の可視全域にわたる広い波長帯で観測されることがわかった。この現象は、対状態密度が発散的に増大するBZ端のフォノン対の凝縮による格子定数の倍化、すなわちBZの折り返しのモデルで説明することができる。また、この現象はBZ端のフォノンの凝縮によるダイナミカルな相転移であるという意味で、物理的に重要な新しい現象の発見である。同時に、中性子散乱を用いずに、分光によってBZ端のフォノンモードを観測する新たな実験手法としても利用することができる。

参考文献

- [1] Jun-ichi Takahashi *et al*, Phys. Rev. B **68**, 155102(2003).
- [2] S. Azuma *et al*, Phys. Rev. B **70**, in press.
- [3] E. Courtens *et al*, Physca B **219-220**, 577(1996).
- [4] T. Neumann *et al*, Phys. Rev. B **46**, 10623(1992).
- [5] R. L. Prater and L. L. Chase, Phys. Rev. B **23**, 221(1981).
- [6] P. Calvi *et al*, Phys. Rev. B **53**, 5240(1996).
- [7] Masaki Takesada *et al*, J. Phys.Soc. Japan **72**, 37(2003).
- [8] Ikufumi Katayama *et al*, Phys. Rev. B **67**, 100102(2003).
- [9] W. G. Nilsen and J. G. Skinner, J. Chem. Phys, **47**, 1413(1967).