

## 審査の結果の要旨

論文提出者氏名 松原 英一

誘電体における構造相転移発現の微視的機構は今なお未解明であり、基礎物理学研究の重要な課題の一つである。特に強誘電性相転移は応用上も究めて重要であり盛んに研究が続けられている。一方、近年の超短パルスレーザー技術の進歩により、強い光によって、固体中にマクロに位相がそろった格子振動波、すなわちコヒーレントフォノンを作り出すことが可能となった。これにより、ソフトモードやフォノンポラリトンの振動やその緩和を時間領域で追跡し、従来得られなかった新たな知見が得られるようになった。特に、パルス光による大振幅のコヒーレント格子振動の励起によって、相転移を人為的に制御する技術は基礎応用両面から注目を集めている。最近、フェムト秒近赤外2パルス光照射によって、 $\text{YFeO}_3$ 結晶で高次のコヒーレント・アンチストークス・ラマン散乱(CARS)信号が発生することが報告された。本研究では、このような背景のもとで、量子常誘電体として知られるペロブスカイト型の酸化物誘電性結晶、 $\text{KTaO}_3$ および $\text{SrTiO}_3$ において、2色の強いフェムト秒パルスによって、高次のCARS分光を行ったものである。ここで、フェムト秒近赤外2パルス光の周波数をフォノン周波数の近傍に同調させ、それを結晶に照射し、フォノンに起因する高次の非線形光学信号を検出する新しい分光法を提示している。その信号の時間応答特性、周波数特性、角度依存性から、過渡的な結晶の対称性の変化がラマン選択則の破れとして観測されることを見出している。この現象を説明する為に、対称性の高いブリルアンゾーン端におけるフォノンが大振幅で励起されることによって結晶の格子定数が一軸方向に倍となり、ブリルアンゾーン折り返しモードが光学活性となるというモデルを提示している。

$\text{KTaO}_3$ および $\text{SrTiO}_3$ は結晶としては最も高い対称性をもつ立方晶の構造をとるペロブスカイト型酸化物であり、 $\Gamma$ 点における光学フォノンモードは全てラマン不活性である。しかし、波数ベクトルの和がゼロとなるようなフォノン対による2次の散乱過程は許容となり、状態密度が発散的に増大するブリルアンゾーン端のフォノン対が強いラマン散乱信号をもたらす。この2次のラマンピークを2色のフェムト秒近赤外パルスにより、それらの光子エネルギー差を同調して共鳴励起すると、通常の高次CARS信号のみならず、ラマン選択則では禁制の1フォノンの周波数間隔をもった系列の信号が、低次から高次のものまで、近赤外から可視全域に渡って効率よく発生することを見出した。特に音響フォノンによる高次信号は、ブリルアンゾーン端のフォノンモードの凝縮による過渡的な対称性の変化を示唆するものである。

本論文は以下の6章からなる。

第1章では、本研究の背景として、ペロブスカイト型酸化物の光学的研究の変遷、光機能素子における結晶の対称性の考察の意義、コヒーレントフォノン分光法について概説し、これらを踏まえた上で本研究の目的を示し、さらに本論文の構成について述べている。

第2章では、本研究の対象物質である $\text{KTaO}_3$ および $\text{SrTiO}_3$ の基礎物性について解説している。また、本研究と深い関係をもつ構造相転移やフォノンの観測方法、 $\text{KTaO}_3$ をはじめとする量子常誘電体についての最近の研究例を紹介している。

第3章では、本研究で行った実験方法について述べている。まず、 $\text{KTaO}_3$ 試料の作製方法、試料の透過スペクトルやラマン散乱スペクトルなどの基礎光学データ、使用した光源および波長変換の方法、本研究に関連する非線形光学現象について述べている。続いて第4章では、 $\text{KTaO}_3$ と $\text{SrTiO}_3$ の可視および赤外域でのフェムト秒2色パルスによる高次CARS分光の実験結果と解析結果について詳述している。第5章では得られた実験の結果について考察している。 $\text{KTaO}_3$ において観測された、ラマン選択則を破る1フォノンによる高次CARS信号の周波数分布と波数ベクトル分布を示し、入射光パワーに対するしきい値的特性が現れる理由や結晶軸方位と励起されるフォノンの波数ベクトルとの関係について論じている。またこれらを $\text{SrTiO}_3$ での結果と比較することにより、フォノンの非調和性の大小、大振幅のフォノン励起にともなう動的な対称性の破れについて議論を行っている。第6章では、本研究の結果をまとめ、最後に課題と今後の展望を述べている。

以上のように本研究は、2色の波長可変なフェムト秒光源を用いた高次のCARS分光法を、パルス誘導ラマン散乱法、ポンププローブ法に次ぐ第3のコヒーレントフォノン研究法として提案しその実証例を示したものである。本研究によって、従来の手法では得られなかったコヒーレントフォノン対の高密度生成を達成し、フォノンの非調和性に起因する非弾性散乱効果を新たに見出した。この研究は、光による相転移現象の制御にかかわる新しい知見を提示し、中性子散乱を用いずにブリルアンゾーン端におけるフォノンを検出する手法を提示したという点で意義のある成果である。これらは、物理工学の発展への寄与は大きいと判断できる。

よって、本論文は博士（工学）の学位論文として合格と認める。