時間分解フォノンスペクトロスコピー

八 木 駿 郎

北海道大学 電子科学研究所 相転移物性研究分野 札幌市北区北12条西6丁目 (〒060)

(1995年8月 受理)

キーワード：超短光パルス，フォノン，トランジェントグレーティング，相転移，
スペクトル，誘導光散乱，応答関数，ソフトモード

Time-Resolved Phonon Spectroscopy

Toshirou YAGI

Research Institute for Electronic Science, Hokkaido University, Sapporo 060

(Received August, 1995)

Keywords: Ultra-Short Light Pulses, Phonon, Transient Grating, Phase Transition, Spectrum, Stimulated Light Scattering, Response Function, Soft Mode

1. はじめに

最近のレーザー技術の発達は、ピコ秒 (10^{-12} sec) あるいはフェムト秒 (10^{-15} sec) 領域の時間幅を持つ超短光パルスの発生を容易にし、かつてはレーザーの専門家しか扱えなかったこれらの超短光パルスを物性実験の舞台に登場させつつある^{1,2)}。物性実験では特に微弱な信号の観測を問題にすることが多く、光源としてのレーザーには長時間の安定性が求められる。さらに、具体的な実験システムにはこのほかに物質の状態を変化させるための多種多様な機器が含まれ、光源としてのレーザーにもそれらの機器群と同様の維持管理の容易さが求められる。当然その価格も中心となる機器に比較して廉価であることも求められる。最近のレーザーの性能向上はこれらの必要性も満たし、以下で述べられるように、超短光パルスを用いてフォノンを生成し、その挙動を実時間で検出する時間分解フォノンスペクトロスコピーを物性測定に応用することを可能にした。以下では、その原

理と実際に筆者らのグループで試みられている実験システムについての解説に続いて、相転移の研究へ応用した例を紹介する³⁻⁷⁾。

本講座の第2講でも述べられたように今世紀の初頭のラマン散乱の発見以来、物質を構成する原子・分子のエネルギー状態の解明には、光散乱スペクトルを求めて解析することが伝統的に行われてきた。得られたスペクトルの観測とその解析により物質内の構成分子・原子あるいはそれらの集団のエネルギー状態が求められ、物質のエネルギー構造が詳細に解明された。この手法はいまでも物性研究上では不可欠の手段となっている。特に相転移の研究ではフォノンのダイナミクスをラマン散乱（音響型フォノンの観測に関してはブリルアン散乱）で解明することは重要な手法であり、例えばソフトモードの名で知られているように多数の研究例が報告されている。これらの研究はスペクトルの観測とその解析に基づいていることから、観測から得られるスペクトル波形 $I(\mathbf{q}, \omega)$ を複素感受率関数 $\chi(\mathbf{q}, \omega)$ (ただし $\mathbf{q}, \omega$ は波数

と角振動数) との関係,

$$I(\mathbf{q}, \omega) \sim (kT/\omega) \operatorname{Im} \chi(\mathbf{q}, \omega) \quad (1)$$

をもちいていわゆる周波数ドメインにおける物質情報としての $\chi(\mathbf{q}, \omega)$ を求めていることになる。

しかしながら相転移現象は、熱平衡の状態では見られないゆらぎの増大を本質的な機構としてもち、それに基づいて秩序変数及びそれと結合している様々な物理量に異常が生じる現象である。相転移の研究はこの機構の原子論的な動的機構 (ダイナミクス) を解明することを目指すとしているので、相転移におけるフォノンの挙動を観測することは有力な手段である。しかし、フォノンの挙動の奥に隠された相転移ダイナミクスを見るためには、周波数ドメインからのみの観測だけでは充分ではない。例えばよく知られている例は次のようなものである。相転移機構の本質的なメカニズムを担うものとして前述のソフトモードが存在するときには、ある特定のフォノンモードの振動数が減少し、相転移点で 0 になる。したがってそのモードの振幅が凍結して低温相の構造が実現するので、その転移機構はソフトモード型あるいは変位型と呼ばれる。これに対照的なものとして高温相の構造が分子配向に関する平均構造であり、相転移に際してそのうちのどちらかの配向が優位になり平均的に一方の配向が多く占められることで低温相の構造が実現する秩序—無秩序型 (緩和型) と呼ばれる相転移機構がある。この両者の相転移機構は、メカニズムとして物理的に明確に区別されるべきものである。したがってそのメカニズムに対応して $\chi(\mathbf{q}, \omega)$ の関数形が異なるので、(1) 式によりスペクトル波形に相転移機構の差が反映される。

ところが実際に相転移点の近傍の温度あるいは圧力のもとでこれらの素励起の特徴をスペクトル波形として検出するときには、両者の判定がきわめて困難になることが多い。例えばソフトモード型の相転移機構においてはスペクトル $I^S(\mathbf{q}, \omega)$ は減衰調和振動子 (damped harmonic oscillator) の感受率関数 $\chi^{DHO}(\mathbf{q}, \omega)$ で与えられる、

$$I^S(\mathbf{q}, \omega) \sim \chi^{DHO}(\mathbf{q}, 0) \omega_0^2 \gamma / [(\omega_0^2 - \omega^2)^2 - \omega^2 \gamma^2] \quad (2)$$

となる。ただし、 ω_0 と γ はそれぞれ振動子の固有振動数と振動の減衰定数である。一方、秩序—無秩序型のスペクトル $I^{OD}(\mathbf{q}, \omega)$ を与える感受率関数は Debye 型の緩和関数 $\chi^D(\mathbf{q}, \omega)$ で、

$$I^{OD}(\mathbf{q}, \omega) \sim \chi^D(\mathbf{q}, 0) \tau / [1 + \omega^2 \tau^2] \quad (3)$$

と与えられる。相転移点の近くで前者は、減衰定数 γ と固有振動数 ω_0 の比、 γ/ω_0 が増大して過減衰 (overdamped) の状態になり、後者では緩和時間 τ が増大 (critical slowing down) してスペクトル幅が減少する

図1 相転移点 (T_c) 近傍におけるスペクトルに現れる異常のシミュレーション。(a) 温度が T_c に近づいて比 γ/ω_0 が増大した場合のソフトモードのスペクトル、(b) 温度が T_c に近づいて緩和時間 τ が増大した場合の緩和モードのスペクトル。どちらも T_c 近傍 (6 面体棒の向こう側の面) では相似のスペクトル波形になる。

ので、図1に示すように両者のスペクトル波形は相似になり区別が付かなくなる。このことは本講座の第2講で取り上げられている⁸⁾。

相転移現象においては低振動数のモードが重要な働きをするので実験的にもこのような例は数多く観測されている。そのようなときに相転移機構のメカニズムを決定するために数値的な解析を行っても、両者の機構の判定の結論は実験誤差範囲に含まれることになり相転移機構に対する結論には限界がある。このような場合には相転移に関与する素励起の時間に関する運動を直接時間ドメインで観測し、それを理論式と比較することが出来れば

振動数ドメインでの情報を補うことが期待できる。

そこで物質中の素励起の振る舞いの時間依存性を直接観測する方法として超短光パルスを用いてフォノンなどの励起状態を、それらの振動数の逆数あるいは緩和時間に比べて充分短い時間で物質中に人為的に生成（励起）し、その後の運動を直接観測する方法が考えられてきた。それがここで紹介する時間分解フォノンスペクトロスコピーである。ここで言うフォノンとは必ずしも厳密な意味のフォノン、つまり波動としての格子振動を固有振動モードに分解し、各モードを調和振動子として量子化した準粒子としてのフォノンのみを意味しているのではなく、さらに緩和モードなどの他の励起状態をふくめた、物質の励起状態を広く意味するものとしている。このようにこの方法では励起状態を人為的に生成し、その後の時間的変化をプローブすることで、その運動の時間特性を直接求めることで基本方程式と比較することができ点が特徴であり、複素感受率 $\chi(\mathbf{q}, \omega)$ の虚数部分で与えられる光散乱スペクトルの周波数ドメインにおける情報に相補的なものを与える。

2. 時間分解フォノンスペクトロスコピー

この方法は以下に述べるようにフォノンの励起と、励起後のフォノンの時間発展のプローブの2つの部分から成る。

2.1 定在波としてのフォノンの生成

フォノンの生成は、ある角度で試料物質内で交差する2本の経路に沿ってレーザー光パルスを物質内に送り込み、その交差する領域（交差領域あるいは励起領域）で角振動数 ω_1, ω_2 、波数 $\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2$ をもつ2個の光パルスを時間的にも一致させることで行われる。この交差領域の中で2個の光パルスの電場の振幅が同位相で重なり合うところは強い電場となり干渉縞を形成する。この状態を実現するためには光の振動数を持つ電場の振動の位相が2つの光パルスの間で一定であることが必要である。つまり、光の干渉の実験でよく知られているように干渉縞が生じるためには交差する2光束は互いにコヒーレントでなければならない。この干渉縞は図2に簡単なモデルで示したように平行な縞模様であり、光パルスの時間幅の間だけ生じるので過渡的干渉縞である。これはまた回折格子のように光を回折するので、過渡的グレーティング (transient grating) とも呼ばれる。この干渉縞の間隔 d は図2(a)-(c)に示されたように入射光の波長 λ と光パルスの光路の交差角度 θ で変わる。これらの間には

$$\lambda = 2d \sin(\theta/2) \quad (4)$$

図2 進行する平面電磁波としての光パルス（波数 $\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2$ ）が角度 θ で交差したときに生じる過渡的干渉縞。細い平行線は光パルスの平面電磁波の波面を、太いぎざぎざの線は干渉縞を示す。上から $\theta=8^\circ, \theta=16^\circ, \theta=32^\circ$ 。 $\mathbf{q}'$ は干渉縞の間隔を波長とする波数ベクトル。 $\mathbf{q}'$ と反対向きの $-\mathbf{q}'$ の成分も含まれている。

の関係があり、交差角を変えることで干渉縞の空間周期 d を変えることができることがわかる。このことは交差角を変えることで特定の波数 $|\mathbf{q}|=2\pi/d$ を持つ励起状態を選択して励起できることを意味している。またこの $\mathbf{q}$ は $\mathbf{q}=\mathbf{k}_1-\mathbf{k}_2$ を満たしている。生成された干渉縞は、交差する2個の励起光パルスの時間幅 τ_p が充分短くて、その間における振動数 ω のフォノンの運動が無視できるとき、つまり $\tau_p \ll 2\pi/\omega$ のときには、光パルスの通過時間の間、励起フォノンは空間的に静止しているパターンを形成する。2個の光パルスの干渉で互いに強めあった電場の生じた領域では、その電場が外力として働き、物質中に電場と物質の相互作用を直接反映した応答として励起状態が生成される。

その相互作用には、1) 電場による各原子内の電子雲のひずみと電子雲に対する核の相対変位により生じる誘電率の変化、2) フォトンの吸収過程により物質がエネルギーを吸収することによる温度上昇にともなう密度の

変化に伴う誘電率の変化, の2通りを考えることができる. 前者は光弾性相互作用 (photoelastic interaction) と呼ばれ, 光の電場が誘電率の変化を直接励起し, 後者は過渡的グレーティングに応じて空間的に光の吸収で熱的に膨張した領域 (熱グレーティング) が誘電率の変化を生成する⁹⁾. どちらの場合も誘電率の空間変化を定在波として生じている. このことは光パルスの時間幅がフォノンの振動数の逆数に比べて充分短いときグレーティングのパターンに応じた波数 $\mathbf{q}'$ をもつ “外力” $\mathbf{F}(\mathbf{q}')$ が,

$$\mathbf{F}(\mathbf{q}, t) = A\delta(t)[\delta(\mathbf{q}-\mathbf{q}') + \delta(\mathbf{q}+\mathbf{q}')] \quad (5)$$

と与えられることを意味する. ここで A は光パルスの強度に依存する定数で, $\delta(t)$ は時間 t に関するデルタ関数である. この波数 $\mathbf{q}'$ は前述のように干渉縞の間隔を d とすると $\mathbf{q}' = 2\pi/d$ で与えられる. $\mathbf{F}(\mathbf{q}, t)$ によって生じる誘電率の変化 $\varepsilon(\mathbf{q}, t)$ は, 線形応答理論により応答関数 $G(\mathbf{q}, t)$ を用いて,

$$\varepsilon(\mathbf{q}, t) = \int_{-\infty}^t dt' G(\mathbf{q}, t-t') \mathbf{F}(\mathbf{q}, t') \quad (6)$$

と与えられる. 従って励起領域に光パルスが入射してから t 秒後の応答は

$$\varepsilon(\mathbf{q}, t) = A[G(\mathbf{q}, t)\delta(\mathbf{q}-\mathbf{q}') + G(\mathbf{q}, t)\delta(\mathbf{q}+\mathbf{q}')] \quad (7)$$

となる. (7)式は光パルスが交差領域に入射した直後に生成された定在波の時間依存性 $\varepsilon(\mathbf{q}', t)$ を示しており, 光パルスの通過した後は残された励起状態は物質内の相互作用にもとづく力を受けて, 平衡状態へ向かってそのダイナミクスを反映して $\pm\mathbf{q}'$ の向きに互いに逆の2方向に進行する運動を始める. このダイナミクスとして物質内のあるフォノンモード $Q_i(\mathbf{q}, t)$ を考えると $\varepsilon(\mathbf{q}, t)$ は,

$$\varepsilon(\mathbf{q}, t) = \alpha Q_i(\mathbf{q}, t) \quad (8)$$

と表される. ここで α は $Q_i(\mathbf{q}, t)$ と $\varepsilon(\mathbf{q}, t)$ の結合定数であり, モード Q_i が光学型フォノンの場合にラマンテンソル成分に, 音響型フォノンの場合には光弾性結合などに関係する. また(8)式では単一のモードが $\varepsilon(\mathbf{q}, t)$ に関係している場合を表しているが複数のモードが結合している場合もある. (6)式の左辺は $Q_i(\mathbf{q}, t)$ を与え, 外力 $\mathbf{F}(\mathbf{q}, t)$ が $\varepsilon(\mathbf{q}, t)$ を通じてモード $Q_i(\mathbf{q}, t)$ を誘起することになり, $Q_i(\mathbf{q}, t)$ は(7)式より,

$$Q_i(\mathbf{q}, t) = A_i[G_i(\mathbf{q}, t)\delta(\mathbf{q}-\mathbf{q}') + G_i(\mathbf{q}, t)\delta(\mathbf{q}+\mathbf{q}')] \quad (9)$$

となる. $F_i(\mathbf{q}, t)$ でフォノンモード $Q_i(\mathbf{q}, t)$ が励起されて, その時間依存性は応答関数 $G_i(\mathbf{q}, t)$ で与えられる. 以下では $Q_i(\mathbf{q}, t)$ として音響フォノンが励起される場

合を考える. $G_i(\mathbf{q}, t)$ の時間依存性は運動方程式によって与えられ, 光パルスが1)の光弾性結合を通じて $Q_i(\mathbf{q}, t)$ を励起する場合には,

$$G_i(\mathbf{q}, t) = \gamma_e \exp[-(\Gamma_i/2)t] \sin(\omega_i t) \quad (10)$$

となり, 減衰振動子のものとなる. ここで γ_e , Γ_i および ω_i はそれぞれ光と弾性歪みの間の結合定数, 生成された i 番目のフォノンモードの減衰定数, 固有角振動数である. 一方2)の熱吸収による過程では, $\varepsilon(\mathbf{q}, t)$ を生ずる熱的に励起された領域が熱伝導により緩和する過程と, 熱膨張による弾性歪みの生成, 伝播の過程があるので,

$$G_i(\mathbf{q}, t) = -\gamma_a \{\exp[-(\Gamma_r/2)t] - \exp[-(\Gamma_i/2)t] \times \cos(\omega_i t)\} \quad (11)$$

で与えられる. (11)式で第1項は熱伝導, 第2項は弾性波の伝播による効果を表す. γ_a と Γ_r はそれぞれ光吸収による弾性歪み生成の効果を表す定数と熱伝導度に比例する熱格子の緩和定数である.

2.2 励起されたフォノンのプローブ過程

励起後のフォノンの運動状態を観測するためには, 励起光パルスの通過後からある時間間隔だけ遅れた時刻にプローブ光を励起領域に照射し, その回折光を検出する. これにより励起されたフォノンの応答関数 $G_i(\mathbf{q}, t)$ を求めることが出来る. 回折光発生の基本過程は通常の光散乱と同様にプローブ光の電場で形成される振動双極子モーメント $\mathbf{P}_i$ からの輻射であるので, 励起光パルスから τ だけ遅れて入射する波数 $\mathbf{k}_3$, 振動数 ω_3 をもつプローブ光の電場,

$$\mathbf{E}(t-\tau) \exp\{i[\mathbf{k}_3 \cdot \mathbf{r} - \omega_3(t-\tau)]\} + \text{c.c.}$$

によって振動誘起分極,

$$\mathbf{P}_i(\mathbf{r}, t, \mathbf{q}, \tau) = \varepsilon(\mathbf{r}, t) \exp\{i[\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega_3 t + \phi]\} \times \mathbf{E}(t-\tau) + \text{c.c.} \quad (12)$$

が生じる. ここで $\mathbf{k} = \mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_2 + \mathbf{k}_3 = \mathbf{q} + \mathbf{k}_3$ で ϕ はプローブパルスの到達時間が遅れることによる位相のずれである. 励起された状態のうちラマン活性のものがプローブ光と相互作用して $\mathbf{k}$ の方向に回折光を生じる. その強度 $I_d(\tau)$ は,

$$I_d(\tau) \sim \int_{-\infty}^{+\infty} dt \left\langle \left| \int d\mathbf{r} \mathbf{P}_i(\mathbf{r}, t, \tau) \exp[i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}] \right|^2 \right\rangle \sim |\varepsilon(\mathbf{q}, \tau)|^2 \sim |G_i(\mathbf{q}, \tau)|^2 \quad (13)$$

となり, 回折光強度を遅延時間 τ の関数として $\mathbf{k}$ 方向の回折角で測定することにより, τ を t と書き換えて応答関数 $G_i(\mathbf{q}, t)$ の2乗が観測されることになる. 回折光の方向はブラッグ角で与えられ, プローブ光の波長を λ_3 とすると間隔 d の干渉縞からの1次の回折角は干渉

図3 回折光強度の時間依存性のシミュレーション. (a)光弾性結合において $\Gamma_i/\omega_i=0.01$ としたときのシグナル, 振動数が2倍になっている. (b)熱吸収過程に (a)と同じ Γ_i/ω_i を用いてえられたシグナル, 振動数がそのまま現れる. (c)条件は (a)の Γ_i/ω_i が2.5倍に増大した. (d)同じく Γ_i/ω_i が20倍で相転移点に近い状態. ただし(a), (c)に比較して横軸は5倍, 縦軸2.5倍に拡大されている. (e)緩和型の場合, $\tau=1.25$. (f)同じく $\tau=25.0$. 相転移点に近い状態.

縞に立てた垂線からの角度として,

$$\theta = \sin^{-1}(\lambda_3/2d) \quad (14)$$

となる.

この過程で励起されるフォノンの振動数を ω_{ph} とすると, 励起光パルスの振動数成分は時間幅の逆数程度の幅の振動数の分布を持っているので, その中に $\omega_1 - \omega_2 = \omega_{ph}$ を満たす振動数 ω_1, ω_2 をもつ成分が含まれる. このことからここで述べた過程はフォノンの振動数だけ異なる振動数を持つ2つの光の波が物質に入射されたとき, フォノンによる誘導散乱 (光学型フォノンの場合

には誘導ラマン散乱, ブリルアン散乱の場合には誘導ブリルアン散乱) が生じ, ブリルアンあるいはラマン散乱光に相当する強いコヒーレントなフォノンが生成される誘導散乱過程とみなせる. この意味でこの過程を *impulsive stimulated Brillouin (Raman) scattering* と呼び, *ISBS (ISRS)* と略されている¹⁰⁻¹⁴⁾.

参考のために(10), (11)で示された2種類の音響フォノン生成過程がどのように観測されるか数値的に見てみよう. それぞれの効果による $I_d(t)$ を計算した結果を図3(a), (b)に示す. 両方の効果が存在する場合には $I_d(t)$

Hz, ピークパワー160 kW, パルス幅300 psである。これらのレーザーからQスイッチ発振されたパルス列のうちから1個のパルスをポッケルセルをパルスセクターとして用いて切り出す。切り出された光パルスはKTP (KTiOPO₄)などの非線形結晶に入れてSHGによる第2高調波を発生させる。このSHG光はプローブに用いられるが、KTPの後では基本波と混在しているので、ハーモニクセパレーターを置くことで基本波長の励起光を分離する。プローブ光にSHG光を用いるのは(14)式で与えられる回折角が、励起光の角度と異なり、検出系に励起光の入射をさけることができることによる。従って我々のシステムでは励起光に基本波を用い、プローブ光に異なる波長のもの、SHGあるいはアルゴンレーザー光(514.5 nm)を用いている。励起光の偏光面を1/4波長板で円偏光にし、偏光子で実験室系に対してV(縦偏光), H(横偏光)にしている。従って2つの励起パルスの偏光の組み合わせはVV, HH, VHなどを任意に選択できる。

プローブ光の入射パルスの励起領域への入射のタイミングは光学遅延装置を通過させることで調節する。図4の場合には1.5 mの光学遅延装置に2往復させて最大20 nsの遅延時間を得ているが、この方法では時間分解能がパルスの時間幅で決まるので高い時間分解能が得られるが、大きな遅延時間を得るためには長い光学遅延装置が必要になり装置の大型化をもたらす欠点がある。他のプローブの方法は、cwレーザーを用いる方法である。この場合はプローブ光の強度がパルスプローブに比べて小さいので、回折光強度は小さくなりS/Nはパルスプローブ法の場合比べて低下するが、遅延時間は原理的にいくらでも大きくすることが出来る。したがって相転移点近くでの遅い現象の観測に適している。また1励起パルス毎の回折光強度をすべて検出できるので、リアルタイムの観測も可能であり、実際の計測時間も短くてすむなどの特徴もある。

回折光強度の時間依存性の検出は、パルスプローブの場合にはボックスカー積分器を、cwプローブの場合にはデジタルオシロスコープを用いた。

4. 実験結果

4.1 回折光強度の時間依存性

最初にフォノン励起過程に光弾性効果によるものと熱吸収効果によるものの2通りのプロセスがあることをみるために、(10)式と(11)式で述べた γ_e と γ_a の値に対照的な差を持つ2つの液体物質、四塩化炭素とエチルアルコールについての時間分解フォノンスペクトロ

スコープの実験例を示す⁴⁾。図5(a)は四塩化炭素の測定例であるが、音響フォノンの励起が観測された。その結果は、ほぼ(10)式の結果の $G_i(\mathbf{q}, t)$ を(13)式に代入したものを表している。従って四塩化炭素の場合にはフォノン生成はほとんど光弾性結合を通じてなされていることがわかる。(13)式で表されているように回折光の強度は $G_i(\mathbf{q}, t)$ の振幅の2乗に比例するので観測された結果も ω_i (今の場合には音響モードの角振動数)の2倍の振動数を示しており、図3(a)で示されたシミュレシ

図5 2種類の励起過程を示す観測例⁴⁾。(a)光弾性結合によるグレーティングからの回折光の時間依存性。試料は四塩化炭素。点線で示されたバックグラウンドからのずれは、熱吸収過程も存在していることを示している。(b)熱吸収によるグレーティングからの回折光の場合。試料はエチルアルコール。挿入図は400 nsecまでの範囲を拡大したもの。

(a)

ヨンの結果とも定性的に一致する。ただし減衰定数 Γ_i については実験結果の方が見かけ上大きい。これは励起領域から進行波の“逃げ出す”効果であり、後述する。

図 5(b) はエチルアルコールを試料とした結果である。この結果は (11) 式でほぼ説明できる。(11) 式の第 1 項は 2 つの光パルスの干渉縞に伴って熱吸収によって出来た高温部分が形成する干渉縞 (熱グレーティング) が熱伝導によって消失する過程 (熱緩和過程) を表し、第 2 項は熱吸収によって温度が上昇して膨張したことで生じた定在波としての弾性歪みが減衰しながら進行していく様子を表すが、図 5(b) の結果も一致する。また図 3(b) で与えられたシミュレーションの結果とも定性的に一致する。この場合、熱緩和過程の時定数は $4 \mu\text{sec}$ 、熱により生成された弾性波としての音響モードの振動数は約 80 MHz であった。エチルアルコールの熱吸収が大きい理由としては、O-H 基の伸縮振動の 3 倍音のエネルギーがここで用いた YAG レーザーの基本波長を用いた励起光パルスのエネルギーに近いと思われる。実際に他の水素結合を含む試料のいくつかを用いた結果も同様である。しかし図 5(a) に示された減衰定数と同様に図 5(b) のものも見かけ上大きく現れている。それはここで観測している音響モードは波長が長く励起領域における干渉縞の数は多くないので、プローブしている励起領域から時間の経過により音響モードが“逃げ出して”しまい、見かけ上減衰を大きく観測してしまう効果が含まれているからである。図 6(a) にその様子をシミュレートしたものを示す。その効果を確かめるために、広い

(b)

図 6 (a) 過渡的グレーティングの時間変化の模式図。(1)励起直後、(2)時間の経過とともに励起領域から $\pm q'$ (矢印) の方向にフォノンの波動が進行し始める。(3)励起フォノンは励起領域からほとんど“逃げ出して”いる。(4)そのあとには熱吸収によるグレーティングが残る。従ってプローブ領域を固定していると見かけ上フォノンの減衰が大きく測定される。(b)円柱状レンズを用いて励起領域を広げた効果⁷⁾。試料はエチルアルコール。図 5(b)と比較するとフォノンの振動が長い時間観測されている。

面積を持つ励起領域を円柱レンズを用いて生成して、 $I_d(t)$ を観測した結果を図 6(b) に示す⁷⁾。試料はエチルアルコールで励起光パルスの交差角などの条件は図 5(b) と同一である。両者を比較すると観測されている振動のピークの数が後者の方が多く、真の振動波形に近づいている。

4.2 フォノンモードの共鳴による振幅増大

定在波が形成されたときにはその振動はフォノンモードの角振動数 ω_i で与えられる。励起光パルスを連続的に入射しその時間間隔を $2\pi/\omega_i$ に等しくすると、フォノンモードがピークを形成する時刻に“共鳴させて”励起光パルスを入射することになる。その結果一つ前の光パルスで励起したフォノンの振動に、次のパルスによる外力が同位相で加わりフォノンの振幅は次第に増大することになり、特定のモードをの特定の波数のところで極端に振幅の大きなモードを励起することが出来る。図

図 7 フォノン振幅の共鳴による増大と非共鳴による抑制の効果。r は励起光パルスの繰り返し時間とフォノンの振動周期の比。

7 にエチルアルコールを試料として、励起光パルスの交差角を変えることで共鳴の条件と次第にその条件を共鳴からずらした場合の結果を示す。これは外力 $F(q, t)$ を用いてフォノンモードを制御したということである。

4.3 相転移研究への応用

図 8(a) は強誘電体 TGS (triglycine sulfate) の $I_d(t)$ のシグナルである。今までの液体試料に比べて結合係数が小さくシグナル強度は微弱であった。このシグナルの温度依存性を観測し強誘電性相転移温度 T_c における分極揺動に伴う弾性異常を観測した結果が図 8(b) である。 T_c の低温側の相は自発分極を持つ強誘電相である。

図 8 強誘電体 TGS (triglycine sulfate) の相転移に伴う弾性異常⁶⁾。(a) 単結晶中に励起された c_{22} 音響モードの回折光強度 (実線)。点線は本文中の (11) 式において第 1 項を無視し、 $\omega_i = 12.572 \times 10^9$ rad/sec, $\Gamma_i = 0.510 \times 10^9$ /sec を用いて得られた。(b) 回折光強度の周期から求められた C_{22} 音響モードの音速 ($v = \omega_i/q$) の T_c 近傍の異常。増大する分極ゆらぎと音響モードの結合によって生じている。

ので、この相転移の秩序変数 (order parameter) は電気分極であり、相転移機構としては電気分極のゆらぎのダイナミクスが問題になる。このときに音響型フォノンモードは結晶の対称性が示すように高温相では電気分極ゆらぎと結合せず、低温相である強誘電相で圧電結合と同じ双 1 次結合をする。したがってこの結合をする音響フォノンモードを励起してその時間変化を観測すると、フォノンをプローブとして用いたことになり相転移における電気分極ゆらぎのダイナミクスの検出ができる。図 8(b) では弾性定数 c_{22} に関する音響モードの音速の異常が T_c の直下で生じていることを示しており、この結果は分極のゆらぎが緩和型であることを示している。測定振動数範囲はブリルアン散乱と超音波の間をカバーするものであり、解析の結果分極緩和時間 τ_{pl} の温度依存性が $(T_c - T)^{-1}$ に比例することが明らかになった。

5. 今後の展望

ここまで述べたようにこの方法は、超短光パルスを用いて任意のフォノンを生成してその実時間運動を観測できる特徴から様々な新しい物性研究の可能性を秘めている。それらを列挙すると、

1) 相転移の制御

共鳴・非共鳴の条件を実現することで相転移に関与するモードを *enhance* したり、逆に強制的に *damp* させることで物質内の特定の集団分子運動としての“モード”の運動を制御することが可能である。このモードが音響型格子振動モードであれば、ここで述べた方法で、結晶内の特定の弾性歪の成分を制御できることになる。強弾性相転移の場合には高対称性相の弾性歪成分の一つが不安定化し低対称性相へ相転移をするが、このときこの弾性歪成分に対応する音響型格子振動フォノンがソフトモードとなる。このフォノンに対して共鳴・非共鳴の条件を適用すると相転移の制御が可能となる。各種の物理量の揺らぎが増大し非線形性が顕著に現れる相転移においてその発現を制御できることは物性研究に従来になく新しい可能性をもたらすことが期待できる。

2) 0 に近い q を持つフォノンの観測

従来のラマン散乱あるいはブリルアン散乱などの光散乱法では、分光器を用いてスペクトルを検出していた。そのために ω の小さい領域のスペクトル成分は分光器の分解能の制限により正確な観測はできない。構造相転移の研究においては、0 に近い q を持ち ω の小さいスペクトルは重要である。ここで述べた方法はこの領域にコヒーレントな励起状態を生成し、その時間的振る舞い

を検出するのであるから低振動数をもつ状態の検出には時間的に低速の検出法でむしろ正確な検出が容易であり、かつコヒーレントフォノンであるので S/N 比も良く、この意味でこの方法は従来の光散乱法を補うものである。この特性を利用して従来の方法では結論できなかった $|q| \sim 0$ におけるダイナミクスに光を当てることが期待できる。またこの方法と従来の光散乱法との関連は (1) 式の感受率 $\chi(q, \omega)$ は応答関数 $G_i(q, t)$ と、

$$\chi(q, \omega) = \int_{-\infty}^{\infty} dt \exp(i\omega t) G_i(q, t) \quad (17)$$

の関係があるので相補的であることは当然である。

3) 実時間依存性の比較によるダイナミクスの判定

次にスペクトルの測定においては充分良い精度で測定ができる場合でも、スペクトル波形が集団分子運動の特徴を敏感に反映していない場合がある。例えば第 1 節で述べた減衰振動モードと緩和モードの場合である。この場合は前述したように振動モードの減衰が過減衰になると両者のスペクトル波形は数値的に相似な結果を与えるため、物理的機構の相違がスペクトル波形に反映されない。このようなときにもここで述べた方法は、図 3(d) と (f) を比較すると分かるように、前者が励起パルスの通過時からゆっくりと立ち上がるのに対して後者はそれと異なる時間振る舞いを示すことから明確に区別できる。このように時間依存性の差異により、スペクトル波形では区別がつかないダイナミクスを判定し、今までに残されている未解決問題を解決できる。

4) フォノン選択励起

ある範囲では波数ベクトルの大きさと向きを任意に選択でき、かつ励起光パルスの偏りとプローブ光の偏りを組み合わせることで励起するフォノンのモードを人為的に選択できる。さらにこの選択したモードを前述の共鳴法を用いて選択的に励起し振幅を増大できる。これにより励起されたフォノンが、どのような速さでどういう結合を経て緩和していくのか、あるいはフォノンがどのような素励起に結合しているのかなど、固体中の励起状態間のダイナミクスを任意に解明できる。 q は大きさの範囲はブリルアンゾーンの Γ 点の近傍ではあるが、方向と大きさ、そして励起の空間領域も選択できるので、他の方法には見られない特徴がある。

ここではピコ秒領域の時間幅を持つ光パルスレーザーを用いたので主に音響フォノンの励起について述べたが、フェムト秒のものを用いると光学フォノンの励起も可能である。しかし検出系の高速化が必要となり、ここで述べた方法の欠点でもある。しかしこの方法は励起状態さえ出来てしまうと後のプローブ過程はむしろ通常の

光散乱分光法よりも単純で、かなり強い回折光を直接検出するので多くの場合 S/N の良いシグナルが得られる。現在ではまた光パルスを発生するパルスレーザーは相当大がかりな装置の部類に属するが、今後さらにレーザー技術が向上してより簡便で高性能なものが出現すると、その廉価化と併せて、ここで述べたフォノンスペクトロスコピーは従来のラマン、ブリルアン散乱に匹敵するくらい有効なかつ上述のように新しい可能性を期待できる物性研究の手段になると思われる。

参考文献

- 1) K. A. Nelson, R. J. D. Miller, and M. D. Fayer: *J. Appl. Phys.* **53**, 1144 (1982).
- 2) M. M. Robinson et al.: *Chem. Phys. Lett.* **112** (1984) 491; *IEEE Quant. Electron.* **QE-22**, 1453 (1986).
- 3) 木下修一, 八木駿郎: *固体物理*, **28**, 273 (1993).
- 4) S. Kinoshita, W. Tsurumaki, Y. Shimada, and T. Yagi: *J. Opt. Soc. Am.* **B10**, 1017 (1993).
- 5) S. Kinoshita, Y. Shimada, W. Tsurumaki, M. Yamaguchi, and T. Yagi: *Rev. Sci. Instrum.* **64**, 3384 (1993).
- 6) H. Furuta, Y. Tsujimi, and T. Yagi: *J. Phys. Soc. Jpn.* **64**, (1995) (to be published).
- 7) S. Yoshioka: private communication.
- 8) 重成 武: *分光研究*, **44**, 87 (1995).
- 9) D. Pohl and W. Kaiser: *Phys. Rev.* **B1**, 31 (1970).
- 10) A. R. Duggal and K. A. Nelson: *J. Chem. Phys.* **94**, 7677 (1991).
- 11) Y.-X. Yan and K. A. Nelson: *J. Chem. Phys.* **87**, 6240(1987); **87**, 6257 (1987).
- 12) L.-T. Cheng and K. A. Nelson: *Phys. Rev.* **B37**, 3603 (1988).
- 13) L.-T. Cheng and K. A. Nelson: *Phys. Rev.* **B37**, 9437 (1989).
- 14) T. P. Dougherty, G. P. Wiederrecht, and K. A. Nelson: *Ferroelectrics*, **120**, 71 (1991).