資 料 解 説

結晶の相転移と光散乱分光

Light Scattering Spectroscopy of Phase Transitions in Crystals

重 成 武 (Takeshi Shigenari)*

1. は じ め に

光をプローブとして物の性質を調べるという方法は、比較的古くから行われていたことではあるが¹⁾、近年光散乱分光、とりわけラマン散乱分光による結晶の相転移の研究が盛んに行われるようになったのは、主として次の二つの理由によると思われる。(1)水銀灯に代り光源として優れたガスレーザーが利用できるようになったこと；そのため適当な偏光と結晶の方位を選んで特定の対称種のモードのみを選択して観測できるようになった。さらにレーザー光が高い単色性と指向性を持つために光源の波長のごく近傍まで測定可能となった。(2)相転移を格子力学的立場から考察する理論の発展²⁾；特定の格子振動モードの固有周波数が、温度が相転移点 (T_c) に近づくにつれ次第に減少し遂にゼロとなってそのモードの固有ベクトルに相当する変位が凍結することにより相転移が起こる、といういわゆるソフトモード理論が発展し実際に相転移の様子を良く説明できることがわかってきた。従って相転移の動的な側面を研究する事はとりもおさずソフトモードのふるまいを追求するという認識が広まった。格子振動の周波数は通常数 cm^{-1} (10^{10} Hz) $\sim$ 1000 cm^{-1} ($3 \cdot 10^{13}$ Hz) の範囲にあるので、この範囲の電磁波との相互作用を見るのが最も直接的であるが、そのような(遠)赤外分光はまだ実験技術的にも困難が多く特に数 10 cm^{-1} 以下 (波長 1 mm 程度以上) では正確な情報を得難

* 電気通信大学, 物理工学科

い。上記の二つの理由，レーザーとソフトモード理論の発展によってレーザーラマン分光が相転移研究の強力な手段として多用されることになったわけである。もとよりこの分野での研究は多岐に亘りそれらを網羅することは筆者にできることではなく，またその必要もないと思われるので，ここでは実験法の概略と，二・三の結晶について，どのようなことが光散乱によって解決され，又今後解決されなければならないかという点にふれて見ようと思う。筆者は鉱物に関して全く無知であり，ここに挙げた例が適切か否か分らないし，的を射ていない釈迦に説法的な文であるかも知れないが，筆者の偏見と多少の経験をまじえて，簡単な解説を試みたい。

レーザーラマン分光に関してはすでにいくつかの解説やテキスト³⁾も出版されており，特に個々の結晶の問題については，いくつかの国際会議の報告集⁴⁾を参照していただくのが最も良いと思う。次節では，光散乱の原理的な事柄について直観的な説明を加え，ラマン分光の位置づけ，その制約される条件等についてふれておきたい。3節以降では主としてラマン散乱を例にとり上げるので，ここでは殆どふれられないブリュアン散乱については，例えば文献 5) を参照され度い。またレーザー一般についての現状及び種々の応用については文献 6), 7) がある。

2. 光散乱に関する一般的事項

角周波数 ω_0 の電磁波に何らかの方法で周波数 ω ($\omega \ll \omega_0$) の変調をかけるとその電界は

$$\begin{aligned} E(t) &= E_0(1+m \cos \omega t) \cos \omega_0 t \\ &= E_0 \cos \omega_0 t + \frac{mE_0}{2} \{ \cos(\omega_0 + \omega)t + \cos(\omega_0 - \omega)t \} \end{aligned} \quad (1)$$

となるから，そのスペクトルは図 1 (b) のようにキャリア周波数 ω_0 の他に側帯波として $\omega_0 \pm \omega$ の成分をもつことになる (m は変調の深さをあらわす)。ラジオや TV のように ω_0 が数 100 MHz 以下の場合にはキャリアは電子管やトランジスタで得られ，周波数 ω の“情報”を得るにはダイオード等で検波すればよい。光の場合も，特に近年開発が盛んな光通信では，これと原理的に全く同じで，キャリア ω_0 がレーザーによって与えられるのみの違いである。光散乱の場合はこれと似ているが，変調が外からかけられるのではなく，物質内のミクロな運動（電子やイオンの変化）によって与えられ，従ってラ

第1図 電磁波の振幅変調とそのスペクトル

ンダムで極く弱い変調がかかっている点が異なっている。そしてこの場合の“検波器”にあたるのが分光器とそれにつづく光電管であるといえる。即ち側帯波 $\omega_0 - \omega$ (ストークス光という) 又は $\omega_0 + \omega$ (反ストークス光という) の成分の強度を測定することにより, “変調器”としての物質の特性を知ることができるわけである。

第2図 入射光子($\mathbf{k}_i, \omega_i$)のフォノン($\mathbf{k}, \omega$)による散乱。
 P は物質内に誘起された振動する双極子。

“変調”のメカニズムを, 見方を変えていうと図2のように周波数 ω_0 , 波動ベクトル $\mathbf{k}_i$ の光子が, エネルギー $\hbar\omega$, 運動量 $\hbar\mathbf{k}$ のフォノンと衝突して, 周波数 $\omega_0 \pm \omega$, 波動ベクトル $\mathbf{k}_s$ の光子を散乱する現象といえる。従ってこの散乱過程に関与する格子振動の波動ベクトル $\mathbf{k}$ は運動量保存則から

$$\mathbf{k}_i = \mathbf{k}_s \pm \mathbf{k} \quad (2)$$

で与えられ, その大きさは, 散乱角を θ とするとき

$$k^2 = k_i^2 + k_s^2 \pm 2k_i k_s \cos \theta$$

$$\approx \frac{1}{2} k_i^2 \sin^2 \theta / 2 \approx \left(10^{+5} \sin \frac{\theta}{2} \right)^2 \text{ cm}^{-2} \quad (3)$$

となる。この値はブリュアン帯の大きさ $\sim 10^8 \text{ cm}^{-1}$ にくらべれば非常に小さい。それゆえ、光散乱によって測定できるフォノンはブリュアン帯の Γ 点 ($k=0$) の極く近傍のものに限られることになる。

“変調”のされ方を記述するためには、散乱光を、入射光によって物質内に誘起された振動する双極子 $\mathbf{P}$ が放射する電磁波、と考えると都合がよい。その全強度は

$$S = 2|\ddot{\mathbf{P}}|^2/3c^3 \quad (c: \text{光速度}) \quad (4)$$

で与えられる。 S の値は相当強い散乱過程の場合でも入射光の強度の 10^{-6} 以下、通常はもつと弱く 10^{-10} 以下であることが少なくない。

さて、(4)式の $\mathbf{P}(t)$ を格子振動の基準座標 $\mathbf{Q}(t)$ と外場としての電界 E (入射光の電界 $E^{(\omega)}$ も直流電界 $E^{(0)}$ も含めたもの) について展開してみよう。

$$\mathbf{P}_i(t) = \sum_j \sum_l \left\{ \alpha_{ij} + \left(\frac{\partial \alpha_{ij}}{\partial Q_l} \right)_0 Q_l + \frac{\partial^2 \alpha_{ij}}{\partial Q_l \partial E_i} Q_l E_i + \dots \right\} E_j^{(\omega)} \quad (5)$$

{ } 中の各項が、いろいろな光学過程に対応する。表1はそれらをまとめたもので、そこに名前の記されている種々の過程は全て実験的に例証されている。特に高次のラマン散乱や非線型散乱過程は、現状ではまだ例が少ないが結晶の研究に対して有力な研究手段となり得るものである。例えば、二次のラマン過程では $|\mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2| \approx 10^{-5} \text{ cm}$ を満たす2個のフォノンが散乱に寄与するので、ブリュアン帯の Γ 点に限らず、 M 点や R 点等の情報も原理的には得られることになる。

通常のラマン散乱の強度は、(5)式の第二項の係数である $R_{ij}(Q_i) \equiv (\partial \alpha_{ij} / \partial Q_i)$ なるラマンテンソルで決定される。 $R_{ij}(Q_i) \neq 0$ である格子振動モードはラマン活性であると呼ばれ、32の結晶点群の各々の場合について、ラマン活性なモードの対称性とそのテンソルの形が Loudon⁸⁾ によって与えられている。

結晶の場合は、その方位と光の偏光方向の空間的な配置が重要であって、各スペクトルはそれらを指定しなければ意味がない。図3に示した例では、これを $Z(XY)X$ と記するのが慣習である。スペクトルの強度は、入射及び散乱光の偏光ベクトルを $\mathbf{e}^i, \mathbf{e}^s$ とするとき、

第1表 電気双極子モーメントの展開と対応する諸現象

Qによる展開	Eによる展開 周波数	0 次	1 次	2 次	3 次
		P	$\alpha \cdot E$	$\frac{\partial \alpha}{\partial E} : EE$	$\frac{\partial^2 \alpha}{\partial E^2} : EEE$
0 次	0	P_0 (永久双極子)	$\alpha E^{(0)}$ (静電分極)	$\frac{\partial \alpha}{\partial E} (E^{(0)} + E^{(0)} E^{(-\omega)})$ (光整流)	$\frac{\partial^2 \alpha}{\partial E^2} (E^{(0)2} + E^{(0)} E^{(\omega)} E^{(-\omega)})$
	ω		$\alpha E^{(\omega)}$ (分散・屈折 (レ－リ) 散乱)	$\frac{\partial \alpha}{\partial E} E^{(\omega)} E^{(\omega)}$ (1次電気光学効果)	$\frac{\partial^2 \alpha}{\partial E^2} (E^{(0)2} E^{(\omega)} + E^{(\omega)2} E^{(-\omega)})$ (カー効果, 強度依存屈折率)
	2ω			$\frac{\partial^2 \alpha}{\partial E^2} E^{(\omega)2}$ (2次高調波発生)	$\frac{\partial^2 \alpha}{\partial E^2} (E^{(0)} E^{(\omega)2})$
	3ω				$\frac{\partial^2 \alpha}{\partial E^2} E^{(\omega)3}$ (3次高調波発生)
1 次	ω_V	$\frac{\partial P}{\partial Q} Q^{(\omega_V)}$ (赤外吸収)	$\frac{\partial \alpha}{\partial Q} Q^{(\omega_V)} E^{(0)}$ (電場誘起赤外吸収)	$\frac{\partial^2 \alpha}{\partial E \partial Q} Q^{(\omega_V)} (E^{(0)2} + E^{(\omega)} E^{(-\omega)})$	
	$\omega \pm \omega_V$		$\frac{\partial \alpha}{\partial Q} Q^{(\omega_V)} E^{(\omega)}$ (ラマン散乱)	$\frac{\partial^2 \alpha}{\partial E \partial Q} Q^{(\omega_V)} E^{(\omega)} E^{(\omega)}$ (電場誘起ラマン散乱)	$\frac{\partial^3 \alpha}{\partial E^2 \partial Q} Q^{(\omega_V)} (E^{(0)2} + E^{(\omega)2} E^{(-\omega)})$
	$2\omega \pm \omega_V$			$\frac{\partial^2 \alpha}{\partial E \partial Q} Q^{(\omega_V)} E^{(\omega)2}$ (ハイパーラマン散乱)	
2 次	$\omega_V \pm \omega_{V'}$	$\frac{\partial^2 P}{\partial Q \partial Q'} Q^{(\omega_V)} Q^{(\omega_{V'})}$ (2次赤外吸収)	$\frac{\partial^3 \alpha}{\partial Q^2 \partial E} Q^{(\omega_V)} Q^{(\omega_{V'})} E^{(0)}$		
	$\omega \pm \omega_V \pm \omega_{V'}$		$\frac{\partial^3 \alpha}{\partial Q^2 \partial E} Q^{(\omega_V)} Q^{(\omega_{V'})} E^{(\omega)}$ (2次ラマン散乱)

第3図 90°散乱の場合の幾何学的配置とその表示の仕方

$$|\sum_{j,k} e_j^i \cdot R_{jk} \cdot e_k^s|^2$$

に比例するから、この場合 $R_{xy} \neq 0$ なるラマンテンソルをもつ格子振動が観測されることになる。

3. 光散乱分光実験装置

実験装置は、(1)光源としてのレーザ及び付随の光学系、(2)試料部、(3)分光装置及び(4)受光及び検出系のエレクトロニクス、に分けられる(図4)。

レーザーとしては特殊な場合をのぞいて Ar イオンレーザが用いられる

場合が多い。それは波長(488 nm 又は 514.5 nm)が光電子増倍管の感度の非常に良い所にあり、また高い出力(100 mW $\sim$ 2 W)が得られ易いからである。試料は透明な単結晶であれば 1 mm³ 程度のものでも一般には測定可能であるが、通常は5 $\sim$ 10 mm 程度の直方体が用いられることが多い、特に低波数域でのスペクトルを問題にする場合には良質の“す”のない結晶が望ましい。レーザー光は比較的長焦点のレンズで絞るが、結晶内では相当のエネルギー密度($\sim 10^4$ W/mm²)になり得るので着色試料では著しい加熱がおこる。そのような場合は、より長波長のレーザーを選ばねばならない。Si や Ge のように完全に不透明な場合は、表面からの散乱によって、表面層数 μ m 内の格子振動のスペクトルを得る方法もある。

相転移の研究では、結晶の温度や圧力を変化させるわけであるが、その際

第4図 ラマン分光計の一例(ブロック図)。鎖線内はデジタル化した分光システムの場合を示す。 L_1 : 集光レンズ, L_2 : 照射レンズ, PおよびA: 偏光子, F: フィルター, S: 試料 (ref. 9)

第5図 (a) 光子相関法による準弾性光散乱スペクトルの測定法 (ref. 11)

にもいろいろな困難が伴う。特に散乱光を取り出すために相当の立体角をもつ窓が必要で、温度を均一に保つことが、熱的或いは電氣的測定にくらべて難しい。

分光器の部分は、測定する波長領域によって全く異なる。 10 cm^{-1} 以上の光学モード¹⁰⁾の観測には、例えば図4にあるような回折格子又はプリズムによる分光器を用いるが、 10 cm^{-1} 以下の音響モードからの散乱(ブリュアン散乱)を測定するには Fabry-Perot の干渉計⁵⁾を用いねばならない。さらにこれらよりずっと低波数(周波数にして $100\text{ MHz} \approx 0.003\text{ cm}^{-1}$ 以下)での準弾性散乱(レイリー散乱)の場合には、いわゆる“分光器”を全く用いず、その代りに光を光電子増倍管で電氣的パルス列に変えた後にその時間的相関々数を求めるという方法が開発された¹¹⁾。或る物理量の相関々数のフーリエ変換が、その量のゆらぎのパワースペクトルに等しいので(Wiener-Khinchin の定理)この方法でも分光器によるスペクトルと原理的に同等の知識が

(b)

第5図 (b) ポリスチレンのブラウン運動の測定例 (ref. 12)

得られるわけである。図5は、高分子であるポリスチレンの水溶液からのレイリー散乱の角度依存性を測定した例である¹²⁾。曲線の時定数はポリスチレン球のランダムなブラウン運動に対する位置の相関時間を与える。このような方法はまだ結晶の光散乱に用いられた例はないが、次節で述べる結晶の相転移近傍での光散乱や、不純物の拡散過程等の研究にも利用できるのではないかとと思われる。

4. 光散乱から得られる情報

上述のレイリー散乱の場合は例外として一般にデータは励起光からの周波数シフト対強度の関係として表わされる。或る一つのスペクトルからは、その周波数、強度およびスペクトルの line shape が得られる。一般にはこれらのスペクトルのいろいろな外部パラメータによる変化を測定することになる。表2はそれらがどんな物理量に関係しどのような情報を与え得るかについてごく大雑把にまとめたものである。

光の検出器としては光電子増倍管が用いられる。感度が高く暗電流の少ないもの（例えば RCA 31034 等）が良い。微弱な散乱光を検出する方法は種々開発されているが、光電流をパルスとして数えるフォトンカウンティングの方法が現在では殆どの場合使われている。特に最近めざましく発展、普及しつつある小型コンピュータによって測定系を制御するような場合、データもデジタル的に直接とりこめるフォトンカウンティング法の方が便利である。図4の点線内はミニコンによるラマン分光計の制御の例で⁹⁾、S/N や感度の向上だけでなく、相転移の研究でしばしば必要になるスペクトルの line shape の解析等のデータ処理にも有効である。

第2表

1) 一つのスペクトルから得られる情報

測 定 量	関係する物理量, 得られる情報
周 波 数	力の定数(ブリュアン散乱の場合は弾性定数); 物質の同定
強 度	分極率の変化率(ラマンテンソル), 物質およびモードの対称性
line shape	格子振動の減衰定数, 非調和性, モード間結合

2) 外部パラメータによるスペクトルの変化

外部パラメータ	関 連 す る 事 項
温 度	周波数の変化(ソフト化), 強度変化(対称性の変化)
圧 力	同上, モード Grüneisen パラメータ
組 成	混晶, 固溶体によるスペクトルの変化, 不純物の効果
散 乱 角	格子振動の波数ベクトル k による変化, ポラリトン
電 界	対称性の変化に伴うスペクトル変化, モードのラマン活性化

多くの結晶について、これらの測定がなされ、その中には未知の物質の同定*にラマン散乱を用いることや、結晶中のいろいろな化学結合の力の定数を定めるという基本的問題も扱われているが、物理関係ではむしろ既存の理論によって説明できない現象の解釈や、理論の予測するスペクトルを見出すという形で光散乱の研究がすすめられてきたといえよう。ここではいくつかの結晶について、このような立場から興味あると思われる例を紹介したい。

4-1 Perovskite 型構造

BaTiO₃ は Perovskite 型の構造を持ち (図6), 単位胞には5ケの原子があり, 自由度の数は $3 \times 5 = 15$ である。このうち3ケは単位胞の並進運動, 即ち音響モード (acoustic phonon) に対応し, 残り12個が光学モード (optic phonon) をあらわす。この結晶は, 立方 (O_h^{1-})—(約130°C)—正方 (C_{4v}^{1-})—(約0°C)—斜方 (C_{2v}^{14})—(約-80°C)—菱面体 (C_{3v}^{3-}) のように逐次相転移をすることが知られている。130°C 以下では強誘電体である。図7はいくつかの温度についての $YZ(Y\bar{Z}, Y\bar{Z})X$ のスペクトルの変化の様子を示す¹²⁾。BaTiO₃ は典型的な強誘電体で, コンデンサー材料としても広く用いられ, 物性的にも特にその130°C 付近での立方—正方間の相転移に関して多くの研究が行われてきた。

第6図 Perovskite 構造の結晶。矢印はソフトモードの変位をあらわす。
(a) BaTiO₃, (b) SrTiO₃, (c) LaAlO₃。

12個の自由度 (格子振動) の対称性をその Γ 点での既約表現で分類すると表3ようになる。() 中の R と IR はそれぞれそのモードがラマン活性, 赤外活性であることをまた $\times$ 印は不活性であることを示す。この表から分かるように立方相では BaTiO₃ の格子振動は赤外吸収スペクトルにはあら

*) 特定の波長の光だけをビアクリップして観察できる「ラマン顕微鏡」なるものもフランスで考案, 市販されている。

第 7 図 BaTiO₃ のラマンスペクトルの温度変化 (ref. 12)

第 3 表 BaTiO₃ の Γ 点での光学モードの対称性

C_{4v}	$T_c=130^\circ\text{C}$	O_h
$A_1(\text{IR}, \text{R})$		$3F_{1u}(\text{IR}, \times)$
$B_1(\times, \text{R})$		$F_{2g}(\times, \times)$
$4E(\text{IR}, \text{R})$		

われてもラマンスペクトルでは何も観測されないはずである。実際は図7の最上段のスペクトルからわかるようにこの相でも幅の広いモードがいくつかあらわれる。この点については二次のラマンであるとする説、低温相の対称性をもつ部分が局所的に残っているためとする説の間に議論があった。しかしX線での回折でも立方相で Laue spot の代りに diffuse な縞模様があられ単純な Perovskite 構造から期待される回折像とは異なること¹³⁾、また T_c 以上でさらに高温にすると次第にこれらのラマンスペクトルの強度が減少してくること¹⁴⁾から、これらは二次のラマンではなく何らかの低温相での秩序の反映であろうと結論されている。低温相での構造が転移点をすぎても残るか否かは転移の次数や結晶の純度とも関連することではあるが、他の結晶ではふつうみられないことで何故 BaTiO_3 で相当の温度範囲 ($\Delta T > 200$ 度) にわたってこのようなことが起るのかという疑問は残っている。

BaTiO_3 について、もう一つの興味ある現象に、図7で 170 cm^{-1} 付近に正方相以下でみられる line shape の異常がある。恰も吸収ないし分散スペクトルのような凹みをもつこの異常は Porto によって説明が与えられた¹⁵⁾。原子スペクトルで知られていた事であるが、連続的なエネルギー準位と、そのバンド内のエネルギーをもつ離散的な準位が同時に存在する時、その離散的な準位からの遷移のスペクトルは連続準位との間の結合のためにその line shape が種々の形に変形する。 BaTiO_3 は、このFano 効果¹⁶⁾と呼ばれる現象が固体結晶中でもおこっていることを示した最初の例であった。その後の研究によってこれはさらに一般のモード間結合の特殊な場合であることがわかり、 AlPO_4 、 KH_2PO_4 等の結晶でも類似の現象がみられた²⁾。図8はこのモードが、異なる偏光の配置に対し異なる結合パラメータ q をもつので、それに伴って line shape が変化する様子を示している。

Perovskite 構造をもつ物質では、この他にも SrTiO_3 や CsPbCl_3 のように、相転移点を起すと低温側ではその単位胞が高温側の二倍（一般には整数倍）になる興味ある物質が含まれる。これらの結晶では、高温側でのソフトモードはブリュアン帯の Γ 点でなく R 点 ($1/2, 1/2, 1/2$) や M 点 ($1/2, 1/2, 0$) にあり従って光散乱では観測できない。観測できるのは低温相のみであるが、低温相でのソフトモードは必ずラマン活性であり¹⁷⁾、中性子散乱にくらべて分解能が高いので光散乱は、これらのいわゆる構造相転移 (Structural Phase Transition) と呼ばれる相転移でも有力な研究手段である。

第8図 BaTiO₃ にあらわれるラマンスペクトルの line shape の異常 (ref. 15)

q は結合定数, Γ は減衰定数をあらわす

§ 4.1 で述べた電界の下でのラマン散乱の例も Perovskite 型の KTaO₃ 結晶でなされている。図9は 80K での $E=0$ と $E=10$ KV/cm の場合のスペクトルを示したものである¹⁸⁾。(a)にあらわれているスペクトルは BaTiO₃ と類似の二次のスペクトルであり、(b)は検出感度向上のため 210 Hz で電界に変調をかけ、420 Hz の信号を選択的に検出して得たラマンスペクトルである。KTaO₃ は低温でも立方晶系に属すが電界をかけることにより対称性が C_{4v} に下がりラマン不活性であった F_{1u} のモードが 47 cm^{-1} のラマン活性な A_1 モードとなり観測できることになる。電界は z 軸方向にかかっているの

第9図 KTaO₃ の電場誘起ラマンスペクトル (ref. 18)

ようど表3に示した BaTiO₃ の $O_h \rightarrow C_{4v}$ の相転移と似た事情になっていることがわかる。スペクトルの強度は表1の電場誘起ラマンの係数から $(\partial^2 \alpha / \partial E \partial Q)^2 E_0^2$ に比例する。即ち電界 E によって分極率 α が変化し易いモード程観測にかかりやすい。その意味で強誘電的相転移に関与するソフトモードのふるまいを調べるのに有力な手段となり得るものである。

4-2 水晶 (Quartz)

水晶 (SiO₂) は常温で三方晶系 (D_3^4) に属し、573°C で六方晶系 (D_6^5) への構造相転移をする。固体物理の実験の対象としては殆ど常に人工結晶が用いられている中で水晶は例外的である。というのは、光学的にみて良質で大きい原石が得られるからで、これまでに行われたラマン、ブリュアン、レイリー散乱の実験でも天然の結晶が使われていることが多い。

この結晶は単位胞に3ケの SiO₂ を含み (図10) その Γ 点における光学モードは表4のように分類できる。573°C の α - β 相転移は比較的古くから知られており、ソフトモード理論の出るよりずっと前に Raman 等²⁰⁾ によって約

第 10 図 水晶の単位胞の c 軸に垂直な面への投影。矢印はソフトモードの固有ベクトルをあらわす。(ref. 19)

第 4 表 水晶の Γ 点における格子振動の対称性。IR, R は赤外およびラマン活性であることを, $\times$ は不活性であることをあらわす。

$D_3(\alpha \text{ 相})$	$T_c = 573^\circ\text{C}$	$D_6(\beta \text{ 相})$
$4 A_1(\times, R)$		$A_1(\times, R)$
		$3 B_1(\times, \times)$
$4 A_2(\text{IR}, \times)$		$2 A_2(\text{IR}, \times)$
		$2 B_2(\times, \times)$
$8 E(\text{IR}, R)$		$4 E_1(\text{IR}, R)$
		$4 E_2(\times, R)$

210 cm^{-1} のモードが T_c に近づくにつれその周波数が減少し、相転移に密接な関係のあることが指摘されていたものである。レーザーラマン分光によっても早速 Cummins 等²¹⁾によって研究されたが、表 4 の予測に反して

第11図 水晶のX(ZZ)Yスペクトルにあらわれるソフトモード (ref. 21)
最上段は β 相他は α 相。 A_1 モードはこの4個の他に 1081 cm^{-1} にもう一つある。

X(ZZ)Yのスペクトルには5ヶの A_1 モードが観測され、しかも温度の上昇と共に明瞭に変化するのは 207 cm^{-1} でなく室温で 147 cm^{-1} にあるモードの方であることがわかった(図11)。 147 cm^{-1} の弱いモードが高次のラマン散乱であることは想像に難くないが、それが何故相転移に基本的役割を演ずるソフトモードであるのか疑問がもたれた。この問題に対する説明がScott²²⁾によって与えられた。それによれば 147 cm^{-1} のモードは約 70 cm^{-1} にあるブリュアン帯の端での音響フォノンが二ヶ寄与する(但し $\mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2 \approx 0$)2-フォノン状態によるものであり、そのモードと温度と共に次第に周波数の下ってきたソフトモード(1-フォノン状態)とがほぼ同一の周波数になったとき強く結合してそれ以後は低周波数側のモードが1-フォノンのソフトモード的性格をもち、高周波数側ののが2-フォノン状態の性格をもつように入れ替わると解釈される。このような偶然に縮退した量子力学的状態間の共鳴は分子の振動スペクトルでFermi共鳴として知られているものである。(例えば、 CO_2 の $\nu_3 = 668\text{ cm}^{-1}$ の2励起状態と $\nu_1 = 1240\text{ cm}^{-1}$ の1励起状態の間に見られる。)

水晶の相転移に関して、さらに興味深いのは転移点の近傍であらわれる強いレイリー散乱光(準弾性散乱)である。この散乱光は肉眼でも観測できる

程強いが、そのスペクトル幅は非常に狭く普通の分光器では測定できない。これは液体—気体間の相転移の臨界点近傍に現われる臨界蛋白光 (Critical Opalescence)¹⁾と類似しており、同じ名前と呼ばれることも多い。流体中では、誘電率の温度のゆらぎに起因する変化 $(\partial E/\partial T)\Delta T$ のために幅 $\Delta\omega = k^2(A/\rho C_p)$ のレイリー散乱が存在し ($k=|\mathbf{k}_i - \mathbf{k}_s|$, A : 熱伝導度, ρ : 密度, C_p : 定圧比熱), 臨界点近くでは $C_p \rightarrow \infty$ に伴ってその幅がゼロに近づくことが予測され実験的にも確かめられている。水晶に関してはその原因は、このような動的なゆらぎによるものでなくむしろ静的な微小なサイズの分域 (micro domain) であるとする説が有力であるがまだ不明な点が多い。最近、類似の現象が SrTiO_3 や KH_2PO_4 , $\text{KH}_3(\text{SeO}_3)_2$ 等でも見出されており²³⁾, この点に関しては何らかの方法で、今後強度のみでなくそのスペクトルを研究する必要があると思われる。

このように気体や液体で見出されていた現象が、結晶の光散乱スペクトルにいろいろな形に姿を変えて顔を出すことが多い。

4-3 KH_2PO_4 (KDP)

リン酸二水素カリウム (KH_2PO_4 , 略称 KDP) は、これまでの例と異なり水溶性の結晶であるが、圧電素子としても色々と応用されている代表的強誘電体の一つで、物理的にも興味のある物質である。結晶構造は図 12 に示すように室温では正方晶系 D_{2d} に属し, $T_c = 123 \text{ K}$ で K^+ イオンの位置と PO_4 四面体の形が変形して c 軸方向に自発分極をもつ斜方晶系の C_{2v} に変わる。この相転移で特徴的なのは PO_4^{3-} の四面体をつないでいる水素結合の鎖である。2つ

第 12 図 (a) KH_2PO_4 の結晶構造 (ref. 24) と (b) そのソフトモード

の O を結ぶ直線上には 2 ケのポテンシャルの極小位置があり、 $T > T_c$ では水素原子は平均としてその中央に位置するが $T < T_c$ では一斉に片方のポテンシャルの谷に偏ることが中性子散乱によって確かめられた。そして水素を重水素に置換した結晶 (KD_2PO_4 , 略称 DKDP) では転移点が 213 K となり KDP にくらべ 90 K も上昇する。このようなアイソトープ置換による大きな T_c の変化を説明するのに、Blinic 等²⁵⁾ は水素原子が上記のポテンシャルの二つの谷の間をトンネル効果によって往復するというモデルを提唱した。トンネリングが起っているならば、それは質量に依存するから都合がよい。しかしその事をもっと直接的に示すにはトンネリングによって生ずるエネルギー準位間の遷移を観測することである。このトンネリングモードがいわば KDP に於けるソフトモードであって (図12(b)) $T \rightarrow T_c$ に伴ってその固有周波数が減少してゼロに近づくことが期待される。このことは Kaminow 等によって最初に示された²⁶⁾。

光散乱スペクトルの line shape まで解析するには、次の関係を用いるのが便利である。

$$I(\omega) \propto \{n(\omega) + 1\} \chi''(\omega) \quad (6)$$

ここで、 $I(\omega)$ は観測される散乱強度、 $n(\omega) = \{\exp(\hbar\omega/kT) - 1\}^{-1}$ は、 $\hbar\omega$ なるエネルギーのフォノンの数の期待値をあらわす Bose 因子である。 $\chi''(\omega)$ は電気感受率 $\chi(\omega)$ の虚数部をあらわす。 $\chi(\omega)$ の形は具体的にどのようなモデルを考えるかに依存するが、固有周波数 ω_0 、減衰定数 γ をもつ格子振動に対しては、減衰調和振動子として

$$\chi(\omega) = \frac{\omega_0^2}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\omega\gamma} \quad (7)$$

の形を用いることが多い。実際 KDP のスペクトルを観測すると (KDP ではソフトモードは、 $T > T_c$ で B_2 モード、 $T > T_c$ で A_1 モードであり共にラマン活性である) みかけ上全くピークはあらわれず、レイリー線から約 200 cm^{-1} に亘る幅広い単調減少の肩が観測されるのみである。このことはソフトモードの γ が ω_0 より大きくいわゆる overdamped なモードであることを示している。このような場合のデータの解析はいろいろな問題を伴う。図13は得られたスペクトルを (6) 式の $n(\omega) + 1$ で割って (図5のミニコン制御システムではこのようなデータ処理が容易に行える) $\chi''(\omega)$ の形に直したものである²⁷⁾。この図から分るように $T \rightarrow T_c$ につれてこの格子振動モードがソ

第13図 KH_2PO_4 の B_2 モード X(YX)Y のスペクトルの温度変化。生のデータを $\chi''(\omega)$ に直してある。(ref. 27)

フト化していくことが明瞭にみられる。

このモードが水素のトンネリングをあらわすならば、重水素置換した結晶ではスペクトルの様子が全く変ることが期待されるが、実際その通りであることがやはりラマンスペクトルで検証された。図14は、 $T \approx 80\text{K}$ での X(YX)Y スペクトルを種々の置換率の DKDP について示したものである²⁸⁾。約 130 cm^{-1} にある KDP のソフトモードが置換率の大きい DKDP についてはみられない。即ち、DKDP についてはトンネリングが起きているとは考え難く、ソフトモードによって転移が誘起されているのではなく秩序無秩序型の相転移になっていることを示唆している。

第 14 図 KH_2PO_4 の H を D に置換したときのスペクトルの変化 $X(\text{YX})\text{Y}$, $T \cong 80 \text{ K}$ (ref. 28)

KDP は、光散乱分光実験の対象としては最も幅広く研究されている結晶であろう。中でも高圧力下でのラマンの実験が Peercy²⁹⁾ によって行われ、9 Kb 以上では減衰定数 γ が ω_0 より小さくなって underdamped になること、16 Kb 以上ではもはやいかに温度を下げても $D_{2d} \rightarrow C_{2v}$ の強誘電的相転移がおこらないことが明らかにされた。このような高圧力をかけて光散乱実験を行うことは鉱物の研究に於いても重要なことと思われる。

この結晶は $T \rightarrow T_c$ につれ弾性定数（従って音速）もゼロに近づくことがブリュアン散乱の実験から確かめられているが³⁰⁾、それは KDP が圧電性結晶であるため、光学的格子振動（ソフトモード）に伴う分極が歪と結合するためと解釈されている。つまりこの場合も水晶と同様に相転移の主役はソフト化する光学的格子振動であって、それが他の自由度と結合することによっていろいろな物理量の変化をもたらしているといえる。

5. ま と め

以上いくつかの例をとり挙げて述べたがこれらは結晶の光散乱実験の一部にすぎないことはいうまでもない。より多くの例については文献 4) を参照していただきたい。ここでは全くふれなかったが、表 1 に入っているいくつかの非線型散乱（即ち散乱光の強度が入射光強度に比例しない散乱）の実験や波長可変の色素レーザーを用いて共鳴効果（入射光の波長と結晶の吸収端を近づける）を測定する実験等も興味深い。しかし相転移に関する物性的な知見を得るにはまず線型の精密な散乱実験が必要であろう。

最後に、光散乱実験の得失について簡単にまとめておこう。他の実験に比して有利な点としては、(1) エネルギーの分解能が高いこと（ラマンで 1 cm^{-1} 、ブリュアン散乱で 10^{-2} cm^{-1} 、レーリー散乱で 10^{-8} cm^{-1} 程度が得られる）、(2) 小さい結晶（ $\approx 1\text{ mm}^3$ ）でも測定可能なこと、(3) 中性子散乱にくらべてはるかに小規模な装置で実験でき、測定できる格子振動の周波数範囲が広いこと、(4) 光散乱で観測している部分は結晶内が通過している部分であって、超音波吸収や誘電測定のように試料の表面や形状に影響されにくいこと、(5) ESR, NMR でしばしば必要なプローブとしての不純物の添加ということが不要であること、(6) 遠赤外分光等にくらべ検出感度が非常に高いこと、等である。

一方、光散乱法の不利な点としては、(1) 光散乱で観測できるのは $\hbar \approx 0$ （ブリュアン帯の Γ 点近傍）のフォノンのみで、中性子散乱のように分散関係を決定できないこと、(2) 格子振動に伴う原子の変位まで決定することはできないこと、(3) 選択則から禁止されるモード（結晶の対称性によって異なるが、おおそ半数のモードがラマンテンソル $R_{ij}=0$ である）は観測されないこと、(4) 不透明な結晶については測定が不可能ではないにしても困難であること、という点であろう。(1)と(2)は光の波長が格子間隔よりはるかに長いということから来る原理的なことであり、この点中性子散乱の方が豊富な情報を与える手段といえる。将来X線領域のレーザーが開発されれば、“X線散乱分光”は理想的な研究手段となろう。

お わ り に

結晶というと、教科書に書いてあるようなミクロな原子配置を思い浮べ、

その原点である鉱物の事を忘れてしまっている物理屋は少なくないのではないかと思います。その一人である筆者が、このような資料解説をするというのおこがましく、内容が本誌にふさわしくない事をおそれます。しかし本稿によって少しでも光散乱分光に興味を持って下さる方ができ、その方々が種々の文献を読まれる際の手引きとでもなればと思います。又、本稿に関する御批判や、鉱物、結晶に関して御教唆をいただけることができれば幸いです。

最後にこの寄稿をおすすめいただいた東大教養学部、高野幸雄先生ならびに共同研究者として協力いただいた電気通信大学、高木康成氏に感謝致します。

文 献

- 1) Fabelinskii I. L. : *Molecular Scattering of Light* (Plenum, 1968).
- 2) Cochran W. : *Adv. Phys.* **10**, 401 (1961).
Scott J. F. : *Rev. mod. Phys.* **46**, 83 (1974).
- 3) Long D. A. : *Raman Spectroscopy* (McGraw-Hill Int. Book Comp. 1977).
The Raman Effect (ed. by A. Anderson), Marcel Dekker, Inc., New York (1971).
- 4) *Light Scattering in Solids*, ed. by G. B. Wright (Springer, 1969), 同 ed. by M. Balkanskii (Flammarion Sciences, 1971), 同 ed. by M. Balkanskii, R. C. C. Leite and S. P. S. Porto (Flammarion Sciences, 1976) および *Proc. Int. Cont. on Raman Spectroscopy*, ed. by E. D. Schmidt et al. (Hans Ferdinand Shultz Verlag, 1976).
- 5) Fleury P. A. : *Physical Acoustics* vol. VI p. 1 (ed. by W. P. Mason) Academic Press (1970)
- 6) *Laser Handbook* (ed. by F. T. Arecchi and E. O. Schulz-Dubois) North-Holland Publ. Comp. (1972)
- 7) レーザー (日本物理学会編) 丸善 (1978).
- 8) Loudon R. : *Advances in Phys.* **13**, 423 (1964)
- 9) Yokota T., Y. Takagi and T. Shigenari : *Japanese Jour. Appl. Phys.* **17** (1978) 1643. および文献 7. の 13 章「固体のラマン分光と相転移」(重成 武)
- 10) 格子振動の分類に関しては、例えば C. Kittel : *Introduction to Solid State Physics* (J. Wiley & Sons, Incl 3rd ed. 1966)
- 11) *Photon Correlation and Light Beating Spectroscopy* (ed. by H. Z. Cummins and E. R. Pike) Plenum Press 1974.

- 12) 重成 武：未発表データ
- 13) Comés R., Lambert M. and A. Guinier : Comptes Rend. Acad. Sc. Paris 266, 959 (1969).
- 14) Quittet A. M. and M. Lambert : Solid State Commun. 12, 1053 (1973)
- 15) Rousseau D. L. and S. P. S. Porto : Phys. Rev. Lett 20, 1354 (1968)
- 16) Fano U. : Phys. Rev. 124, 1866 (1961).
- 17) Worlock J. M. : *Structural Phase Transitions and Soft modes* (ed. by E. J. Samuelson et al.) Universitets forlaget, 1971). および, 重成 武 : 固体物理 10, 381 (1975).
- 18) Fleury P. A. and J. M. Worlock : Phys. Rev. Lett. 18, 665 (1967).
- 19) Axe J. D. and G. Shirane : Phys. Rev. 31, 342 (1970).
- 20) Raman C. V. and T. M. K. Nedungadi : Nature (London) 145, 147 (1940).
- 21) Shapiro S. M., D. C. O'Shea and H. Z. Cummins : Phys. Rev. Lett. 19, 361 (1967)
- 22) Scott J. F. : Phys. Rev. Lett. 21, 907.
- 23) 達崎 達, 八木駿郎 : 日本物理学会誌 33, 211 (1978).
- 24) West J. : Zeits. f. Krist 74, 396 (1930)
- 25) Blinc R. : J. Phys. Chem. Solids 13, 204 (1960)
- 26) Kaminow I. P. and T. C. Damen : Phys. Rev. Lett. 20, 1105 (1968).
- 27) 高木康成, 横田建文, 重成 武 : 日本物理学会第 32 回年会予稿 (1978).
- 28) Shigenari T. and Y. Takagi : Jour. Phys. Soc. Japan : 42, (1650) 1977.
- 29) Peercy P. : Phys. Rev. Lett. 31, 379 (1973).
- 30) Brody E. M. and H. Z. Cummins : Phys. Rev. Lett. 21, 1263 (1969).

(昭和53年5月19日受理)