

電相での温度変化を非調和振動による温度変化とみなすと、反強誘電相での温度変化に対する line 幅の急激な減少は、非調和振動による温度変化より傾きが大きい。実験結果から後者の温度変化を除いたものが、秩序度に関する温度変化と考えられる。このような line 幅の減少や peak 強度の増大は、徐々に起こっている。このことは、秩序度が 0 から $T < T_N$ ですぐ 1 になる Nagamiya model³⁾ では不十分であることを示唆している。

- 1) Y. Tominaga, H. Urabe and M. Tokunaga: Solid State Commun. 48 (1983) 265.
- 2) Y. Ishibashi, S. Ohya and Y. Takagi: J. Phys. Soc. Jpn. 37 (1974) 1035.
- 3) T. Nagamiya: Prog. Theor. Phys. 7 (1952) 275.

10. 色素レーザー励起による格子振動のハイパーラマン散乱現象

渡 辺 賢 司

(序論)

ハイパーラマン散乱はラマン散乱と選択則が異なりラマン禁制な格子振動モードを調べるのに原理的にすぐれている。しかし、ハイパーラマン散乱はラマン散乱に比べ散乱効率が小さいためラマン散乱ほど普及していない。本研究は電子励起状態による共鳴効果を利用して、ハイパーラマン散乱効率の増加をはかるための基礎研究である。このような共鳴効果は単に感度向上の観点のみならず、電子格子相互作用に関する新しい知見をもたらす意味で重要である。具体的な研究目的は

- (I) 実験系の工夫をはかった上で発振波長可変の色素レーザー励起による格子振動のハイパーラマン散乱スペクトルが観測可能か、 SrTiO_3 結晶を例にとり実験的に調べる。
- (II) I で観測されたフォノンモードのいくつかについて、励起光子エネルギー $\hbar\omega$ の 2 倍を基礎吸収端に近づけて、散乱効率の励起光波長依存性を調べる。

(SrTiO_3 結晶について)

SrTiO_3 結晶はペロブスカイト構造をもち、対称中心をもつ全部で 7 つの光学規準振動モードのすべてがラマン禁制でハイパーラマン許容である。Nd:YAG レーザー励起による SrTiO_3 結晶のハイパーラマンスペクトルの一例を図 1 に示した。図の横軸は励起光振動数の 2 倍 $2\omega_1$ を基準としそこから散乱光の振動数シフトをあらわす。また図中 TO, LO はそれぞれ横波

光学モード、縦波光学モードをあらわす。なお、

SrTiO_3 結晶の基礎吸収端 E_g は約 3.46 eV と報告されている。

(実験)

励起光源として使用した色素レーザーは本実験のために自作した。測定に際しては、ハイパーラマン散乱スペクトルの全体的傾向を調べるために光多チャンネル検出器を使用し、散乱効率の励起光波長依存性を調べるためにゲーテッドフォトンカウンティング法を用いた。特に前者については、装置の性能を十分調べた上で冷却装置を特別に改良し高感度化をはかった。

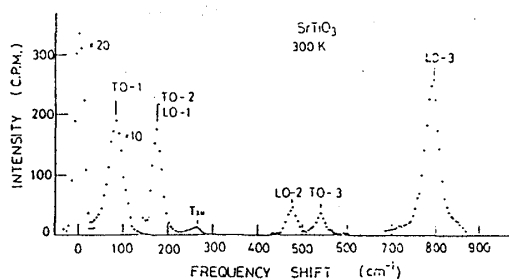


図1 SrTiO_3 のハイパーラマンスペクトルの例 (準前方散乱配置 励起光波長: $1.06 \mu\text{m}$ ($2\hbar\omega_1 = 2.33 \text{ eV}$))

(実験結果及び考察)

(1) 検出系の高感度化をはかることによって色素レーザー励起による格子振動のハイパーラマン散乱を SrTiO_3 結晶について初めて観測した(図2)。他の2,3の物質について行った実験とあわせて色素レーザー励起によるこの様な実験が可能であることがわかった。

(2) 比較的散乱効率の大きい TO-1, LO-3 モードについて散乱効率の励起光波長依存性を、励起光子エネルギー $\hbar\omega_1$ の2倍が基礎吸収端 E_g にいたるまでの領域で測定した(図3 a,b)。全体的傾向として指数関数プロットでみて、TOモードの散乱効率は $2 \times \hbar\omega_1$ が E_g に近づくに従ってゆるやかに増加しているのに対し、LOモードの方は、 $2 \times \hbar\omega_1 = 2.9 \sim 3.4 \text{ eV}$ の範囲でほとんど一定

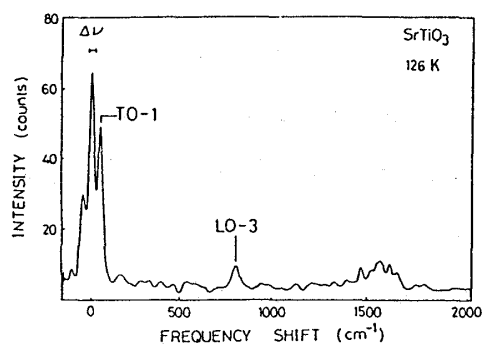


図2 色素レーザー励起による SrTiO_3 のハイパーラマンスペクトルの例 (準前方散乱配置 励起光波長: 8080 \AA ($2\hbar\omega_1 = 3.06 \text{ eV}$))

で、3.4 eV をこえると急激に増加する。このような散乱効率の増加の機構については、時間に依存した摂動論を用いると、電子格子相互作用の種類によっていろいろ考えられる。そのなかでもっとも簡単なモデル計算をした結果が図の実線である。その計算では、二光子許容準位への共鳴項を無視したことや電子の状態密度を単純化しすぎた等のために必ずしも満足いく結果が得られていない。

(3) ポラリトンモードを観測した(図4)。このポラリトンモードは励起光振動数を大きくしていくと高エネルギー側にシフトしていくことがわかった。観測されるポラリトンモードの振動数は、関与する屈折率の波長依存性をもとにして実験条件を考慮することにより計算できる。図5は図4の実験条件のもとで計算した例である。これは図4と一致している。この実験結果は色素レーザーを励起光源として用いることにより対称中心をもつ物質のポラリトン分散曲線が観測できることを意味している。

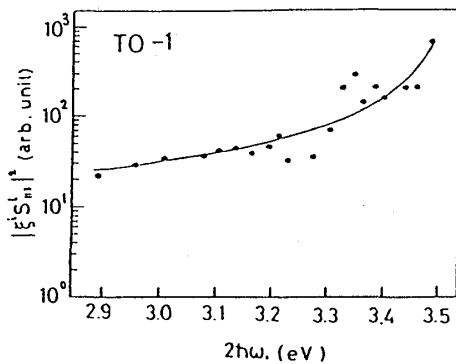


図3 a TO-1モードの散乱効率の励起光波長依存性(黒丸が測定値, 実線はモデル計算による結果である)

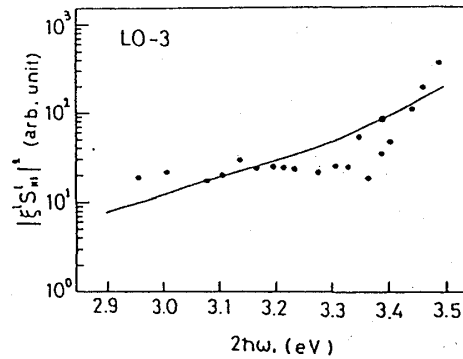


図3 b LO-3モードの散乱効率の励起光波長依存性(黒丸:測定値, 実線:モデル計算の結果)

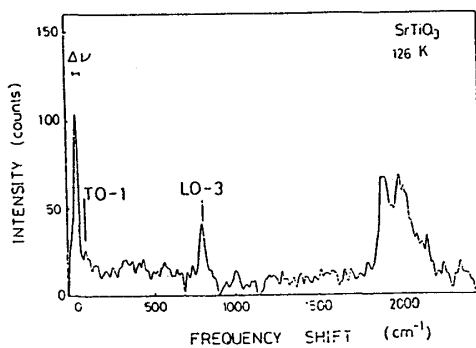


図4 色素レーザー励起による SrTiO₃ のハイパーラマンスペクトルの例(準前方散乱配置 励起光波長 7540 Å ($2\hbar\omega_1 = 3.28 \text{ eV}$)) 2000 cm^{-1} のスペクトルはポラリトンである。

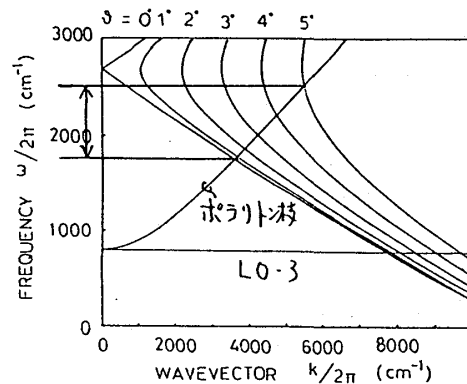


図5 SrTiO₃ のポラリトン分散曲線(計算) θ は散乱角, θ をしるしてある実線はエネルギーと波数ベクトルの保存則をみたす曲線である。↓で示した領域でポラリトンモードが観測される。