

# 「固体水素バイブロンのコヒーレントラマン分光」

電子物性工学専攻 白田研究室 高柳 進

## 1 背景

固体水素を構成する水素分子は、最も質量の軽い分子である。そのため格子点における分子のゼロ点振動振幅が大きく、分子間距離も大きい。また、分子の波動関数が球対称であるため分極をもたない。このため、固体水素内での分子間相互作用が非常に弱く、格子点の分子は気相とほぼ同じよう自由にふるまう。つまり、振動や回転の量子数が非常に良く保持されている。したがって、固体水素の光学遷移の線幅は非常に狭い。ゆえに、固体水素は、凝縮系では不可能とされてきた高分解能分光が可能であり、固体内の多体系相互作用を研究する上で理想的なモデルとなる。

## 2 目的

本研究では、ラマンロス分光法による固体水素の  $Q_1(0)$  ラマン線の高分解能分光をおこなう。これにより、純振動励起状態の素励起であるバイブロンについての情報が得られる。特に、 $Q_1(0)$  ラマン線の温度および密度依存性について測定し、それに伴うバイブロンエネルギーと寿命の変化を支配しているメカニズムを解明する。

## 3 実験方法

過去に行われた固体水素の  $Q_1(0)$  ラマン線の温度依存性に関する研究では、温度変化に伴う結晶の密度変化を許している。これは理論に取り込むことが難しく、そこでは現象論的な数式を用いた定性的説明にとどめている。われわれはこの問題を回避し、 $Q_1(0)$  ラマン線の温度依存性を「分子数密度一定」の条件下で測定する。これにより、温度依存性を議論する際に密度変化を考慮する必要が無く、理論的に取り扱い易くなる。また、密度の異なる結晶を三種類用意し、 $Q_1(0)$  ラマン線の密度依存性についても観測する。

### 3.1 固体水素結晶に要求される光学的条件

固体水素特有の光学的に魅力的な性質を最大限活用するためにも、光学特性の非常に優れた結晶を準備することが重要である。光学特性の優れた結晶とは、光学実験を行うのに十分な透明波長領域を有し、巨視的、構造的な欠陥が少ない光による損傷閾値の高い単結晶である。これらの欠陥は、光の散乱、熱の発生の原因となるだけでなく、微視的な特性も悪くする。特に、不均一性による線幅の広がり致命的なものである。良質の光学特性を持った固体水素の作成は、高分解能分光のみでなく、非常に狭い線幅が要求される強結合に関する応用にとっても最重要の技術的課題である。固体水素のバルクの結晶作成において重要なことは次の二点である。

- ◎ 不純物濃度の低減
- ◎ 欠陥や歪みの排除

## 3.2 液相加圧成長法

液相加圧成長法の要点は、固体水素結晶を加圧した状態で液相から成長させる点であり、既存の方法と比べて非常に優れた光学的特徴を持った結晶を作成できる。

## 3.3 ラマンロス分光法

光学媒質中において、高強度のポンプレーザーと弱いプローブ光の存在の下で、二つのレーザー光の周波数差が媒質のラマン周波数に等しくなったときに生じるプローブ光強度の減少（誘導ラマン散乱）を利用した分光法である。この方法では、試料の均一幅が見えた場合非共鳴のバックグラウンドの無い共鳴形のローレンツスペクトルが得られることになる。

## 3.4 分光システムの概要

図1に本研究で用いたラマンロス分光装置の概要を示す。ポンプ光として波長 1319nm の LD 励起 YAG レーザー、プローブ光として外部共振器によって安定化された波長 852nm の LD を用いた。光源の発振波長は、それぞれマイケルソン型波長計によって、波長分解能 0.0001nm の精度でモニタしている。周波数掃引は、プローブ光源である LD の外部共振器を構成しているグレーティングの角度をピエゾ素子で調整することで行っている。LD の発振線については、周波数掃引時にシングル縦モードであることを確認するため光スペクトルアナライザによってモニタしている。双方のレーザー光の偏光を揃えて結晶に同軸で入射させ、Cryostat 内の結晶を通過したレーザー光をプリズムで分け、プローブ光強度の変化をフォトダイオードで検出する。音響光学変調器 AOM を用いてポンプ光に 100KHz の強度変調をかけることで、ロックイン検波している。二位相ロックインアンプで増幅された信号のアナログ出力を A/D ボードを搭載した PC に BNC ケーブルを通して実験データ取得ソフトによって、デジタル記録している。このシステムの分解能は、プローブ光源である LD の周波数ジッターで決まっており、2MHz 以下と見積もられる。

# 4 実験結果

## 4.1 ラマンロススペクトル

低温において得られたラマンロススペクトルを図2に示す。温度 5.7K において半値半幅 5.1MHz となっている。測定条件は、(ポンプ光強度 35mW、プローブ光強度 11mW、) ロックインアンプの時定数 100ms、周波数掃引 500MHz/65sec である。実線は測定データをローレンツフィッティングしたものであり、得られたスペクトルがほぼローレンツ型であることから、試料の均一幅を観測できていることが分かる。

## 4.2 温度依存性

ラマンロススペクトルの温度変化について測定した結果を図3に示す。温度上昇に対して線幅が増大するとともに、ラマン線がブルーシフトすることがわかる。また、解析した結果、全測定温度領域においてスペクトルがほぼローレンツ型であった。図4に、上で示したスペクトルを解析し、スペクトルの温度依存性をグラフ

# Raman Loss Spectrometer

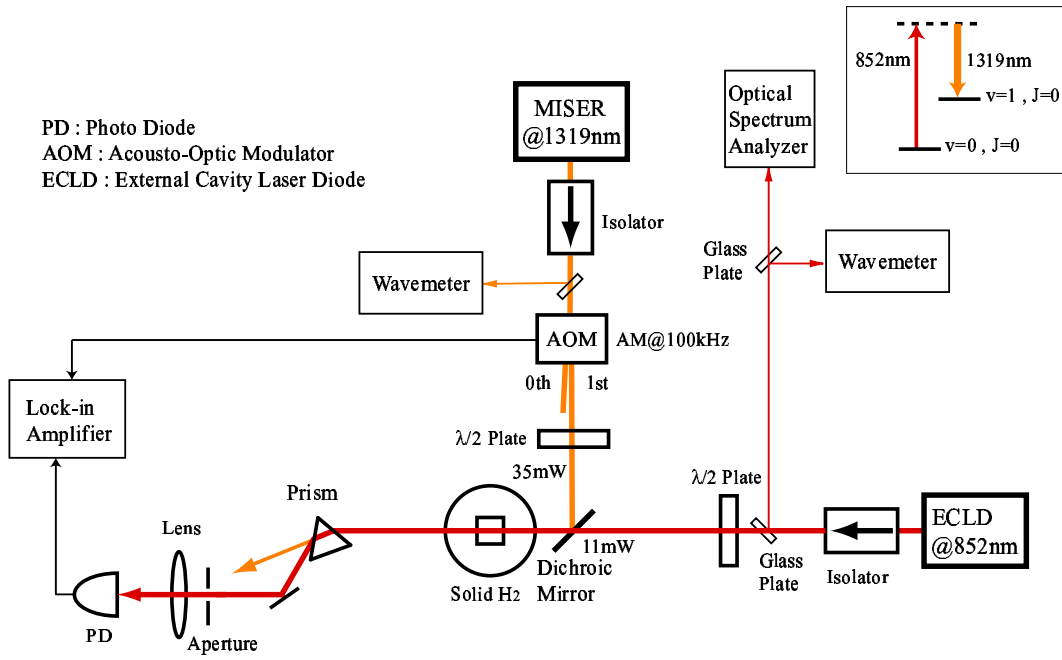


図 1: ラマンロススペクトル測定装置

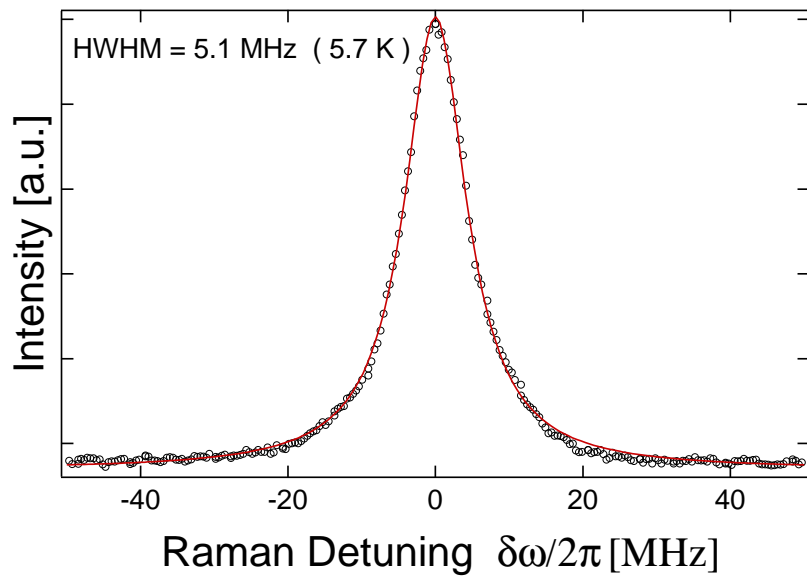


図 2: ラマンロススペクトル: 実線はローレンツ関数によるフィッティング結果。

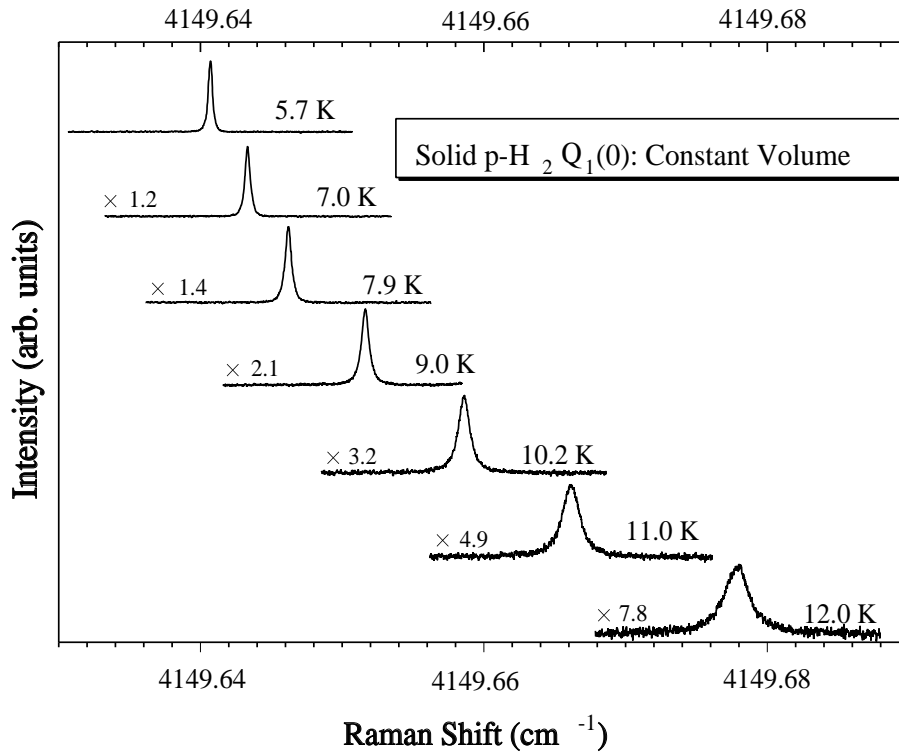


図 3: ラマンスペクトルの温度変化

にした結果を示す。この図から温度変化に伴う MHz オーダーの微小な相互作用の変化を観測できていることがわかる。また、シフトより線幅の方が急峻な変化をしていることも見てとれる。

### 4.3 密度依存性

密度の異なる 3 つの結晶の温度依存性をプロットしたものが図 5 である。密度の増大に伴いラマン線が低エネルギー側にほぼ平行にシフトしていることがわかる。

## 5 考察

温度依存性を議論する際には、バイブロンとフォノン（およびその他の素励起）との相互作用を扱わなければならない。しかしながら、

- バンドの幅は、最大の  $v = 1$  の純振動励起状態でも  $4\text{cm}^{-1}$  程度であり、これはラマンシフト  $\approx 4150\text{cm}^{-1}$  の 0.1% 程度である。
- また、バンド間遷移の選択則によって、バンド下端の  $k = 0$  のバイブロンしか関与しない。

という事実から、バンドを形成することによるスペクトルの温度依存性への影響は小さいであろう。そこで、格子点に束縛された孤立的な分子の振動とフォノンとの相互作用という非常にシンプルなモデルを考察してみた。ラマンスペクトルの温度依存性は、ラマンシフト  $W(T)$  はフォノンの摂動による振動エネルギーのずれ、ラマン線幅  $\Gamma(T)$  はフォノンを介した分子振動状態の純位相緩和に起因している、と仮定してそれぞれ計算す

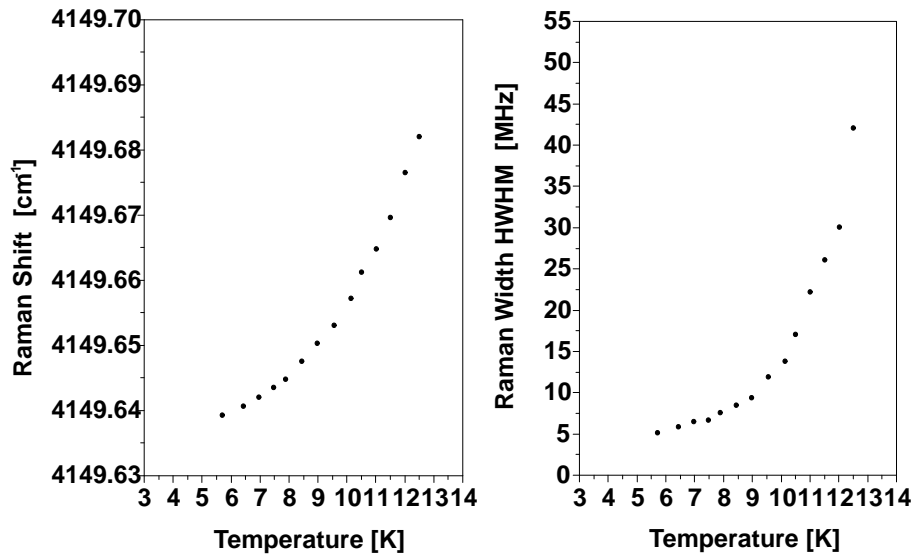


図 4: ラマンシフト・線幅の温度依存性

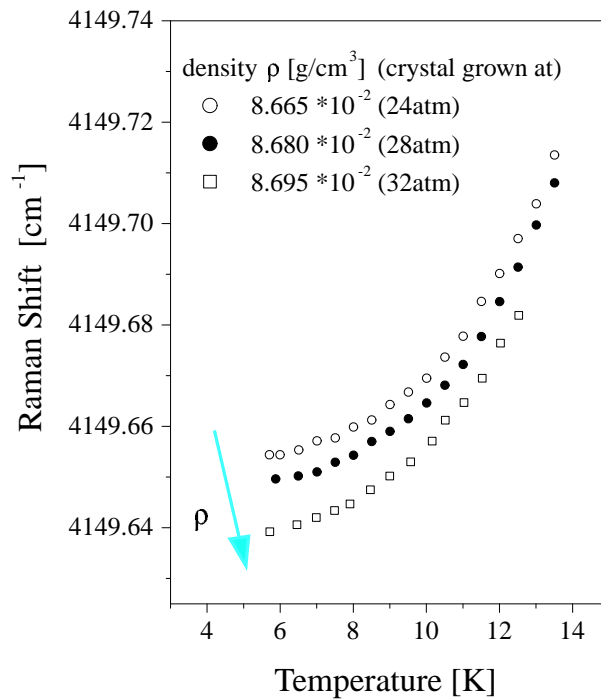


図 5: ラマンシフトの密度依存性

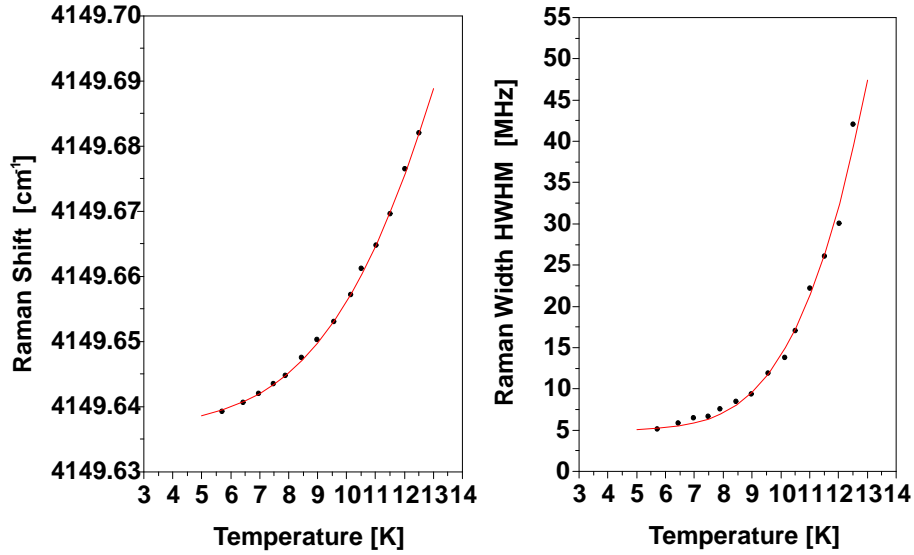


図 6: 実験結果と理論式との比較 (2 パラメータフィッティング)

ると、これらは結果的に次のような式で書けることがわかる。

$$W(T) \propto \Delta\alpha \left(\frac{T}{T_D}\right)^4 \int_0^{T_D/T} \frac{x^3}{e^x - 1} dx \quad (1)$$

$$\Gamma(T) \propto \Delta\beta \left(\frac{T}{T_D}\right)^7 \int_0^{T_D/T} \frac{x^6 e^x}{(e^x - 1)^2} dx \quad (2)$$

これらの数式を用いて、実験結果にフィッティングをかけたものが図 6 である。このフィッティングでは、定数項とスケールリングファクターの 2 個のパラメータによってシフト・線幅ともに非常に良い一致が得られており、モデルの妥当性を示しているものと考えられる。また、実験結果と同じく  $\Delta\alpha > 0$  (ブルーシフト) であることも数値的に計算された。さらに、密度依存性に関しても、分子間の相互作用が分子振動間の分散力 (距離の 6 乗に逆比例) によるものであると仮定することで定量的に説明できる。

## 6 結論

分子数密度一定の条件下で、 $Q_1(0)$  ラマン線の温度・密度依存性の測定を行った。 $Q_1(0)$  ラマン線の温度依存性を説明するモデルとして「分子振動とデバイフォノンとの相互作用」を解析し、実験データと比較した。その結果、ラマン周波数は、フォノン系の全エネルギーに比例して温度上昇に伴い増大すること、ラマン線幅は、フォノンによるパイブロン純位相緩和によって温度上昇に伴い増大することを明らかにした。温度と密度による効果を分離できたことで、非常に明瞭な結論が得られたといえる。

以上のようにスペクトルをシンプルに説明できるのは、固体水素においてパイブロンとフォノンがほぼ独立に振る舞っていることを意味している。これは、構成分子が孤立分子の量子性を保持している固体水素においては、もっともらしい特徴的な結果といえるだろう。

別の視点からは、ラマンロススペクトルが作成した結晶の数少ない評価法の一つとして非常に有用であることを確認した。

残留線幅ーフォノン以外の起因による純位相緩和ーの詳細の解明と共に、より高精度な密度依存性の測定と定量的な解析が今後の課題である