

誘電分散と誘電緩和の基礎的事項と
マイクロ波領域の物理

富永靖徳

お茶の水女子大学大学院人間文化研究科

2003.02.13

目次

第1章	電磁波分光	2
第2章	誘電体 (Dielectrics)	4
2.1	誘電率	4
2.2	分極ベクトル	5
2.3	分極電荷 (一様な分極)	6
2.4	一様でない分極	6
第3章	物質内の Maxwell 方程式 (付録)	9
3.1	磁化ベクトルと磁化電流密度	9
3.2	D と H について	11
3.3	誘電体の帯電率と誘電率	13
第4章	誘電体の内部	14
4.1	分子双極子	14
4.2	電子分極	14
4.3	イオン分極	17
4.4	配向分極	19
第5章	誘電分散と誘電緩和	22
第6章	マイクロ波領域 (THz 領域) の物理現象	24
6.1	振動と緩和	24
6.2	構造相転移	25
第7章	水素結合型強誘電体の相転移	26
7.1	THz 領域でのダイナミクス	27
第8章	おわりに	30
	参考文献	30

第1章 電磁波分光

物質と電磁波との相互作用は極めて多岐にわたる。逆に、この相互作用を利用して物質の性質を理解しようというのが、電磁波分光の目的である。多くの研究者の努力によって、物質内でおこる現象の時間スケールによって、利用される電磁波とこれを利用する多くの分光法が確立されてきた。図 1.1は、電磁波の名称のまとめである。縦軸は周波数の対数表示である。

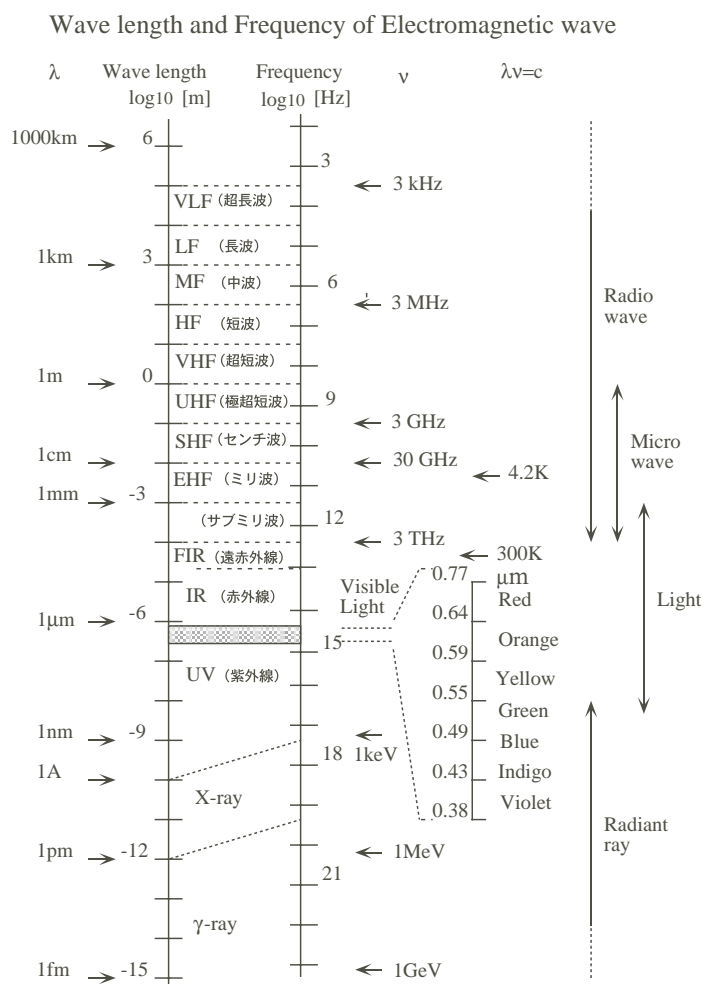


図 1.1: 電磁波の名前

図 1.2は、それぞれの時間スケールでの測定領域とその領域での物理現象を示している。大きく分けて、電子遷移にかかわる現象、分子振動に関わる現象、分子の配向に関わる現象に分けられる。これらは、後述の誘電体中の分極に関して、それぞれ、電子分極、イオン分極、配向分極に対応している。

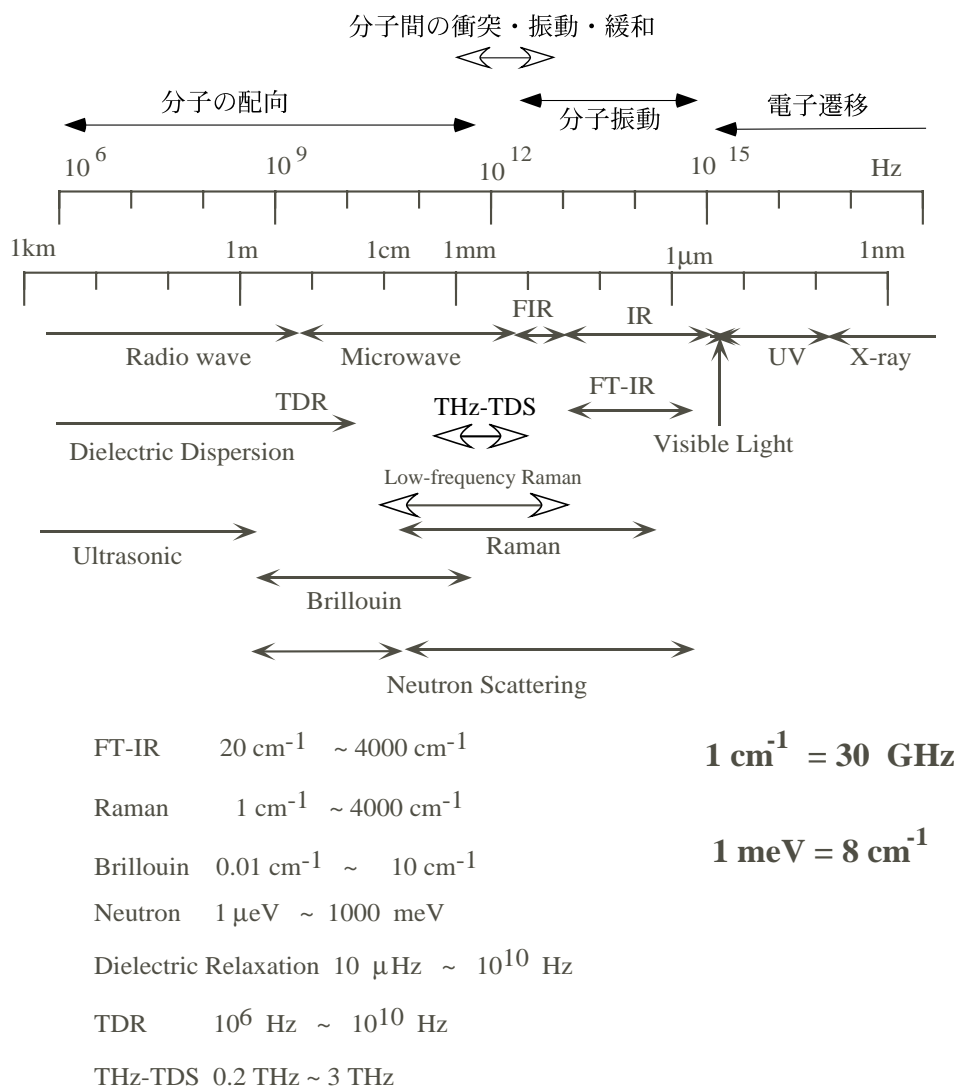


図 1.2: 電磁波分光の測定領域図

本稿では、誘電体における誘電分散と誘電緩和の基礎的事項を概説した後、特にマイクロ波から THz 領域で振動と緩和が混在する場合での誘電緩和現象の例として、水素結合型強誘電体の相転移現象をとりあげ、そのダイナミクスについて、低振動数ラマン分光から得られる事柄について概説する。

第2章 誘電体 (Dielectrics)

2.1 誘電率

結晶をバンド構造の特性から大きく分けると、金属と絶縁体に分けられる。金属は伝導電子が電気を伝えるので導体と呼ばれるが、金属に電磁波を照射しても、この伝導電子のため、紫外線や X 線の振動数領域より低い振動数領域の電磁波は表面で反射されてしまう。つまり、金属光沢をしている。したがって、金属のバルクの性質を調べるには、一般的には可視光以下での電磁波分光はあまり適さない。電磁波分光は絶縁体について多彩な利用がなされている。

絶縁体は、基本的に電気を伝えないが、電場を印加すると（電気）分極が誘起される。この分極に伴って、表面には電荷が誘起される、この電荷を分極電荷という。電場を印加すると電気分極が誘起されるという意味で、絶縁体を電場との関連で考えるとき、誘電体と呼ぶ。

誘電体の電気的な性質を考えるときには、平行平板コンデンサ - に誘電体を挟んでみるとよい。まず、平行平板コンデンサーの電極の間が真空であるとする、電極間に電圧 V を加えたとき、電極上にたまる電荷の量 Q を用いると、このコンデンサーの電気容量 C_0 は、

$$C_0 = \frac{Q}{V} \quad (2.1)$$

と定義される。平行平板コンデンサ - の場合、この電気容量 C_0 は、

$$C_0 = \varepsilon_0 \frac{S}{d} \quad (2.2)$$

と表される。ここで、 ε_0 は真空の誘電率、 S はコンデンサ - の表面積、 d は、極板間の距離である。

コンデンサー内に誘電体を入れた場合は、誘電体に分極電荷が誘起されて、その分だけコンデンサーの容量が増大する。この場合の容量は、

$$C = \varepsilon \frac{S}{d} \quad (2.3)$$

と表され、真空中での容量との比

$$\varepsilon_r = \frac{\varepsilon}{\varepsilon_0} \quad (2.4)$$

を比誘電率と呼ぶ。本稿では、特に断らない限り比誘電率のことを誘電率と呼び、単に ε で表す。また、文献によっては κ と表記する場合もある。

2.2 分極ベクトル

誘電体に一樣な電場を印加すると、物質内に多くの小さい(電気)双極子(dipole moment)が誘起され、結果として表面に電荷が誘起される。この小さい双極子は原子の原子核の正の電荷の中心と電子雲の負の電荷分布の中心が、電場によってほんのわずかずれることによって生じる。

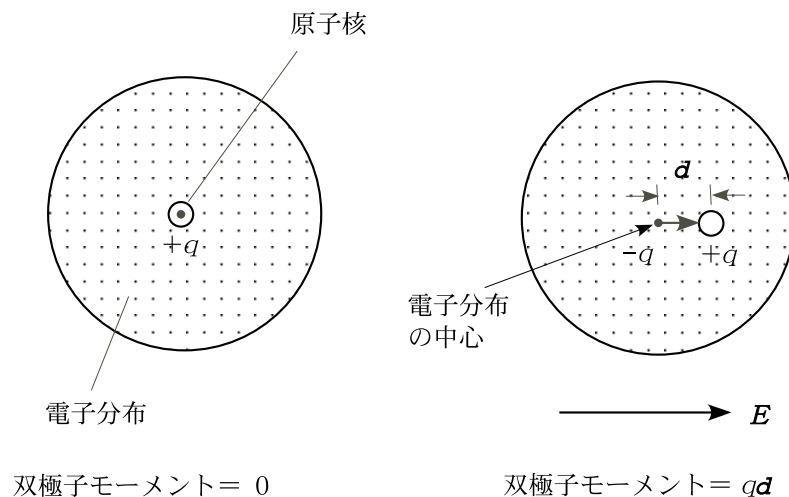


図 2.1: 電気双極子モーメント

図 2.1 は、この様子の概念図であるが、双極子モーメントは方向を持ったベクトルであり、電子分布の負電荷の中心から原子核の正電荷の方向を向いている。物質中の、単位体積当たりの双極子モーメントのことを「分極」といい、 \vec{P} というベクトルで表すのが普通である。単位体積当たりの原子数を N とすると、分極は

$$\vec{P} = Nq\vec{\delta}$$

で表される。ここで、 q は電荷、 $\vec{\delta}$ は電荷の中心のずれである。

2.3 分極電荷（一様な分極）

分極電荷は電場によって誘起された分極のことをさす。一様な外部電場によって一様な分極が発生した場合の分極電荷は、平行平板コンデンサ - で考えるのが一番分かりやすい。

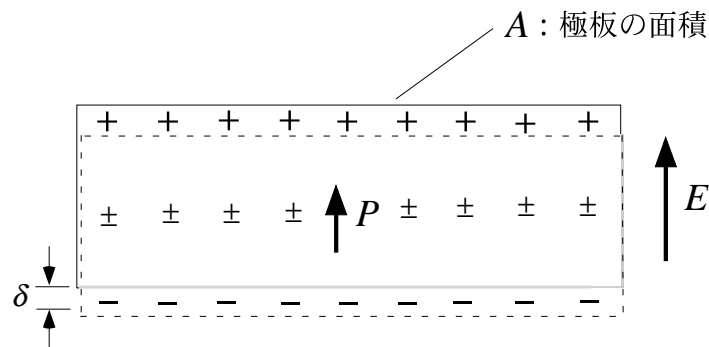


図 2.2: 誘電体の表面に誘起された電荷の模式図

図 2.2 のように一様な電場の中に均質な誘電体の板を挿入すると、誘電体の中の至る所に分極が発生する。電場が一様で誘電体が均質であるので、誘起される分極も場所による違いがなく一様な分極になる。つまり、誘電体の内部では隣り合う正電荷と負電荷は完全に打ち消し合っ、結局上下の表面にのみ電荷が現れることになる。この状況を模式的に表したのが図 2.2 であるが、見やすくするために、表面の電荷の層を誇張して表現してある。この図で上下の表面で電荷が発生している層の厚さを δ 、極板の表面積を A 、単位体積当りの電荷の数を N 、素電荷量を q_e とすると、

表面の全電荷量： $AN\delta q_e = (NA\delta)q_e = (A\delta)Nq_e$ であるから、

分極電荷の面密度： $\sigma_{\text{分極}} = Nq_e\delta$

と表すことができる。従って、単位体積当たりの電気双極子モーメントという分極 P の定義から

$$\sigma_{\text{分極}} = P \quad (2.5)$$

の関係式が得られる。これは、面電荷密度 = 物質内部の分極 という重要な関係を意味しており、誘電体の中での一様な分極と分極電荷密度との基本的な関係である。

2.4 一様でない分極

誘電体に電場をかけると分極が発生するが、この分極が一様なである場合には、分極によって誘起される分極電荷は誘電体の表面のみに現れることを見た。それでは、誘電体内に一様でない分極が誘起されるような一般の場合に、分極と分極電荷はどうなるであろうか。

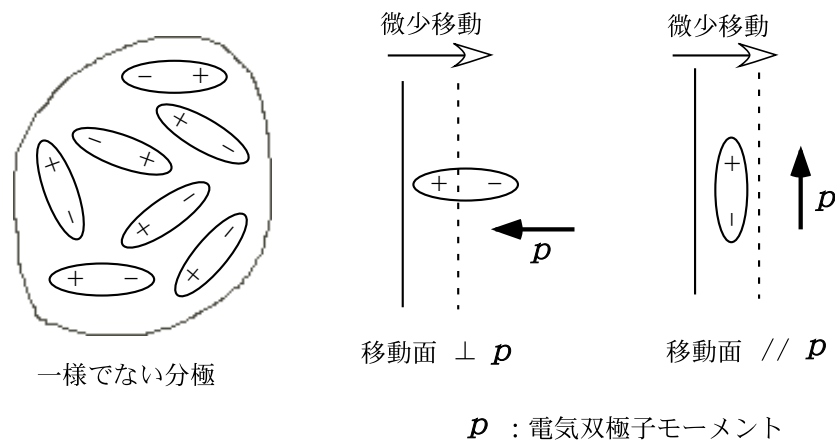


図 2.3: 一般の誘電体内の誘起分極の模式図。この中で仮想的な面を微小変化させたとき、面と電気双極子が垂直か平行かで、面を通して移動する電荷が異なる。

図 2.3 に、一様でない分極の模式図を示した。この場合には分極 \vec{P} は場所の関数になり、 $\vec{P}(r)$ と表されることになる。分極が場所に依存するので、誘電体の内部には分極電荷密度が発生する。この過程を以下のように二段階に分けて考えてみよう。

- [1] 誘電体の中に任意の（想像した）小さな面を考え、この仮想的な面を微小な距離移動することを考える（右図）。前節での平行平板の場合を参考にすると、この小さな面を横切って移動する電荷は、その場所での分極ベクトル \vec{P} の微小面に垂直な成分に比例することがわかるであろう。つまり、
 - 1) 分極ベクトル \vec{P} が移動面に垂直： 面を通る分極電荷 = $P \cdot (\text{面積})$
 - 2) 分極ベクトル \vec{P} が移動面の接線方向：面を通る分極電荷 = 0
- [2] [1] の議論から、誘電体内のある場所で、微小面を通して移動する分極電荷の（面）電荷密度 $\sigma_{\text{分極}}$ は、 \vec{n} を微小面の法線ベクトルとすると、その場所での分極ベクトルと法線ベクトルとの内積で表されることがわかる。

$$\sigma_{\text{分極}} = \vec{P} \cdot \vec{n} \quad (2.6)$$

この関係式は、一様な分極の場合には、自然に式 2.5 になるので、平行平板の場合の自然な一般化になっているのがわかるであろう。

以上の議論をもとにして、場所に依存した一様でない分極が誘電体内に発生している一般の場合に、分極電荷密度と分極との関係式を導いてみよう。

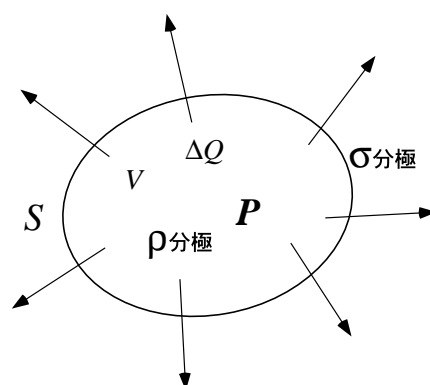


図 2.4: 誘電体内に微小な仮想的な閉曲面を考え、この閉曲面を微小に縮めたとき、閉曲面を通過して出ていく分極電荷は、閉曲面内の電荷の減少 ΔQ に等しい

図 2.4 は、分極している一般の誘電体内に微小な閉曲面 S を考えた模式図である。この場所での体積電荷密度を $\rho_{\text{分極}}$ 、閉曲面上の面電荷密度を $\sigma_{\text{分極}}$ 、閉曲面の法線ベクトルを \vec{n} とする。微小な閉曲面 S を仮想的にわずかに縮めると、この面を通過して分極電荷が流れ出る。この流れ出た電荷の分だけ閉曲面内の電荷が減少することになる。 ΔQ を電荷の正味の減少分とすると、

$$\Delta Q_{\text{分極}} = - \int_S \vec{P} \cdot \vec{n} dS = - \int_S \sigma_{\text{分極}} dS \quad (2.7)$$

$$\Delta Q_{\text{分極}} = \int_V \rho_{\text{分極}} dV \quad (2.8)$$

$$\therefore \int_V \rho_{\text{分極}} dV = - \int_S \vec{P} \cdot \vec{n} dS = - \int_V \nabla \cdot \vec{P} dV \quad (2.9)$$

$$\therefore \rho_{\text{分極}} = -\nabla \cdot \vec{P} \quad (2.10)$$

これから、誘電体内の分極電荷密度が、分極の発散の符号を変えた量で表されることがわかった。従って、誘電体内の全電荷密度 ρ は、生の電荷（フリ - の電荷） $\rho_{\text{自由}}$ と分極電荷 $\rho_{\text{分極}}$ の和、 $\rho = \rho_{\text{自由}} + \rho_{\text{分極}}$ で表されることになる。また、分極の時間変化による分極電流密度は以下のように表される。

$$\vec{j} = \frac{\partial \vec{P}}{\partial t} \quad (2.11)$$

第3章 物質内のMaxwell方程式(付録)

3.1 磁化ベクトルと磁化電流密度

物質中の電場と分極の関係を記述する基本的な方程式はMaxwell方程式であるが、この方程式は磁場と磁化の関係も合わせて記述する。特に、変動電場に対する応答を記述する場合には必然的に変動磁場も考える必要が生じる。

磁化ベクトル \vec{M} は、単位体積当たりの磁気モ - メントで定義される。微小な閉ル - プ電流 I を考え、この電流が囲む面積を S とすると、磁気モ - メントの大きさは $m = IS$ 、方向は電流の囲む面に垂直で電流の流れに対して右ねじの法則で定義される。

単位面積当たりの電流は電流密度(ベクトル) $\vec{j}_{\text{磁化}}$ である。この電流密度ベクトルが磁化 \vec{M} を用いて以下のように表せることを示そう。

$$\vec{j}_{\text{磁化}} = \nabla \times \vec{M} \quad (3.1)$$

以下の図3.1に、磁化電流 I と磁化 \vec{M} の模式図を示す。

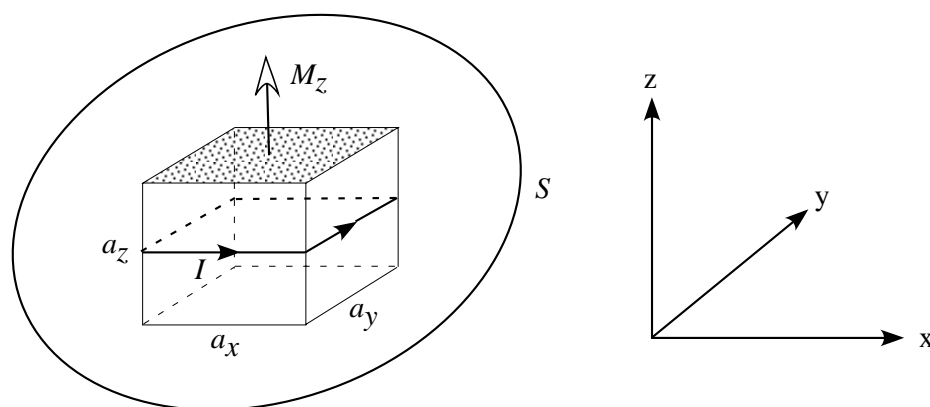


図 3.1: 磁気モ - メントの模式図

磁気モ - メントの大きさを m とすると、磁化は単位体積当たりの磁気モ - メントであるから、以下の関係式が成立する。

$$\begin{aligned} m &= IS = I a_x a_y = M_z (a_x a_y a_z) \\ \therefore I &= M_z a_z \end{aligned}$$

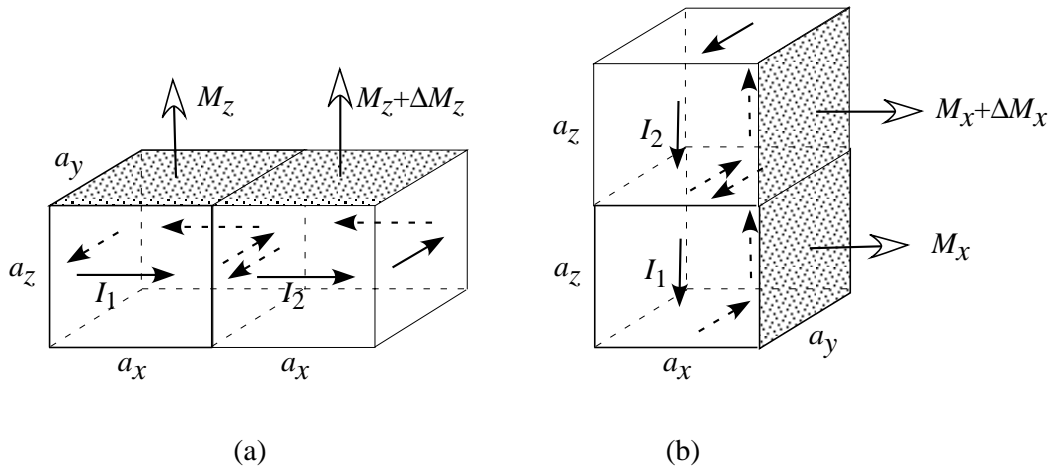


図 3.2: 磁化電流と磁化の模式図

図 3.2(a) は、磁化の z 成分の x 方向への変化と電流密度の y 成分の関係を示し、図 3.2(b) は、磁化の x 成分の z 方向への変化と電流密度の y 成分との関係を示す。磁化の y 成分の変化は電流密度の y 成分とは関係しないことは、定義から明らかであろう。

図 3.2(a) より、電流密度の y 成分を考えると

$$\begin{aligned}
 I &= I_1 - I_2 = M_z - (M_z + \Delta M_z) \\
 &= -\Delta M_z a_z = -\frac{\partial M_z}{\partial x} a_x a_z \\
 \therefore j_y &= \frac{I}{a_x a_z} = -\frac{\partial M_z}{\partial x}
 \end{aligned} \tag{3.2}$$

図 3.2(b) より、電流密度の y 成分を考えると

$$\begin{aligned}
 I &= I_2 - I_1 = (M_x + \Delta M_x) - M_x \\
 &= \Delta M_x a_x = \frac{\partial M_x}{\partial z} a_z a_x \\
 \therefore j_y &= \frac{I}{a_z a_x} = \frac{\partial M_x}{\partial z}
 \end{aligned} \tag{3.3}$$

従って、電流密度の y 成分はこれらの和になるので、以下の関係式が得られる。

$$j_y = \frac{\partial M_x}{\partial z} - \frac{\partial M_z}{\partial x} \tag{3.4}$$

電流密度の z 成分 j_z も x 成分 j_x も同様にして得られるので、ベクトルとしての磁化電流密度と磁化ベクトルとの関係は以下のように得られる。

$$\vec{j}_{\text{磁化}} = \nabla \times \vec{M} \quad (3.5)$$

つまり、物質の磁化に伴う電流密度は磁化の回転で与えられる。これは、物質の (電気) 分極が分極電荷密度の発散で与えられることと対照的である (式 2.10)。

以上から物質内における全電流密度は、真電荷の流れである伝導電流密度 $\vec{j}_{\text{伝導}}$ 、分極の時間変動による分極電流密度 $\vec{j}_{\text{分極}}$ (式 2.11) と、この磁化による電流密度 $\vec{j}_{\text{磁化}}$ より構成される。

$$\vec{j} = \vec{j}_{\text{伝導}} + \vec{j}_{\text{分極}} + \vec{j}_{\text{磁化}}$$

3.2 D と H について

電場 E と磁場 B に対して、一般に Maxwell 方程式は以下のように記述される。

$$\nabla \cdot \vec{E} = \frac{\rho}{\epsilon_0} \quad (3.6)$$

$$\nabla \times \vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \quad (3.7)$$

$$\nabla \cdot \vec{B} = 0 \quad (3.8)$$

$$c^2 \nabla \times \vec{B} = \frac{\vec{j}}{\epsilon_0} + \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} \quad (3.9)$$

ここで、 ρ と \vec{j} は、それぞれ、電荷密度と電流密度であるが、物質中においては、分極 \vec{P} と磁化 \vec{M} が発生するので、これらの物理量は以下のように表される。

$$\rho = \rho_{\text{分極}} + \rho_{\text{自由}} \quad (3.10)$$

$$\vec{j} = \vec{j}_{\text{伝導}} + \vec{j}_{\text{磁化}} + \vec{j}_{\text{分極}} \quad (3.11)$$

$$\nabla \cdot \vec{P} = -\rho_{\text{分極}} \quad \frac{\partial \vec{P}}{\partial t} = \vec{j}_{\text{分極}} \quad (3.12)$$

$$\nabla \times \vec{M} = \vec{j}_{\text{磁化}} \quad (3.13)$$

式 3.6 と式 3.12 より、

$$\nabla \cdot \vec{E} = \frac{\rho_{\text{分極}} + \rho_{\text{自由}}}{\epsilon_0} = \frac{\rho_{\text{自由}} - \nabla \cdot \vec{P}}{\epsilon_0} \quad (3.14)$$

$$\nabla \cdot (\epsilon_0 \vec{E} + \vec{P}) = \rho_{\text{自由}} \quad (3.15)$$

ここで、電束密度 (電気変位) \vec{D} を導入し、 $\vec{D} = \epsilon_0 \vec{E} + \vec{P}$ と定義すると、Maxwell の第 1 方程式は以下のように記述される。

$$\nabla \cdot \vec{D} = \rho_{\text{自由}} \quad (3.16)$$

つまり、電場 E は物質内の分極電荷を含む全電荷密度で決まるのに対して、電束密度 D は、物質内の自由電荷密度によって決まることがわかる。

つぎに、式 3.9、式 3.11、式 3.12、および式 3.13 より、

$$\epsilon_0 c^2 \nabla \times \vec{B} = \vec{j}_{\text{伝導}} + \nabla \times \vec{M} + \frac{\partial \vec{P}}{\partial t} + \frac{\partial(\epsilon_0 \vec{E})}{\partial t} \quad (3.17)$$

$$\nabla \times (\epsilon_0 c^2 \vec{B} - \vec{M}) = \vec{j}_{\text{伝導}} + \frac{\partial(\epsilon_0 \vec{E} + \vec{P})}{\partial t} \quad (3.18)$$

ここで、 $\vec{H} = \epsilon_0 c^2 \vec{B} - \vec{M}$ で \vec{H} を定義すると、

$$\vec{B} = \mu_0 (\vec{H} + \vec{M}) \quad \epsilon_0 \mu_0 = \frac{1}{c^2}$$

となり、 H に対して式 3.9 は以下のように変形される。

$$\nabla \times \vec{H} = \vec{j}_{\text{伝導}} + \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} \quad (3.19)$$

つまり、電線に流れるような電流にかかわる電流密度 $\vec{j}_{\text{伝導}}$ によって、磁場の強さ \vec{H} が決まることになり、コイルの設計等には欠かせない関係式である。 $\frac{\partial \vec{D}}{\partial t}$ は、電束電流といい、磁場の強さを決めるのに、電束密度の時間変化が通常の電流と同じ働きをすることを意味している。

注意すべきことは、磁場の強さ \vec{H} は物質中では、磁化の分だけ磁場 \vec{B} と異なり、 $\nabla \cdot \vec{H} \neq 0$ となる。これは、物質の中で \vec{H} を考える時には、仮想的な単磁極の存在を仮定してもよいことを意味している。これに対して、式 3.9 より、磁場 \vec{B} に対しては、いつでも、単磁極の存在はなく、磁力線は物質中も含めて、常に閉じていることは言うまでもない。

3.3 誘電体の帯電率と誘電率

以上の事柄をふまえて、誘電体中の電場と分極の問題を考えてみよう。外電場 \vec{E} は誘電体中に分極電荷密度 $\rho_{\text{分極}}$ を誘起する。この分極電荷密度と分極 \vec{P} との関係は、前節でみたように、 $\vec{P} = -\nabla\rho_{\text{分極}}$ で表される。

多くの物質に対しては、電場が特に強い場合を除き分極は電場に比例することが知られている。これは、厳密には近似であるが線形の現象を扱う限り、この近似は非常によい近似である。この近似を適用することによって、誘電体の帯電率や誘電率が意味を持つことになる。分極が電場に比例するとき、帯電率 χ をとすると

$$\vec{P} = \chi\epsilon_0\vec{E} \quad (3.20)$$

電束密度の定義式、 $\vec{D} = \epsilon_0\vec{E} + \vec{P}$ を用いると、

$$\vec{D} = (1 + \chi)\epsilon_0\vec{E} = \epsilon\epsilon_0\vec{E} \quad (3.21)$$

が得られる。ここで、 ϵ のことを、比誘電率、あるいは、単に誘電率と言う。誘電率と帯電率との関係は、

$$\chi = \epsilon - 1 \quad (3.22)$$

で表される。分極のない場合、誘電率は1、帯電率は0、であることに注意しよう。

第4章 誘電体の内部

4.1 分子双極子

誘電体に電場をかけると、原子や分子に双極子が誘起される事はすでに述べた。これを分子双極子と総称すると、分極ベクトル P は単位体積当たりの分子双極子モ - メントとして定義される。 E を電場、 D を電束密度とすると、物質内に誘起された分極は以下のように表される。

$$\begin{aligned} P &= \chi \varepsilon_0 E = (\varepsilon - 1) \varepsilon_0 E \\ D &\equiv \varepsilon_0 E + P = \varepsilon_0 E + \chi \varepsilon_0 E \\ &= (1 + \chi) \varepsilon_0 E = \varepsilon \varepsilon_0 E \\ \varepsilon - 1 &= \frac{P}{\varepsilon_0 E} = \chi \end{aligned} \quad (4.1)$$

ここで、 χ は分極率 (帯電率) で、 ε が誘電率である。つまり、分極率 χ は分極と電場との比、誘電率 ε は電束密度と電場との比であることがわかる。誘電体では、この分極の素性が問題になるのであるが、通常、次のような3種類の分極を考え、それぞれが、対応した誘電現象のもとになっている：

- (1) 電子分極 \implies 電場によって電子雲が変形する。
- (2) イオン分極 \implies 結晶中でイオン (イオン結晶等の原子) が相対的に変位する。
- (3) 配向分極 \implies 電場によって永久双極子が配向する。

このうち、電子分極とイオン分極をまとめて、変位分極ということもある。配向分極は分子の状態で、すでに正電荷の中心と負電荷の中心が一致していない極性分子 (polar molecule) に特有の分極である。例えば、水は H_2O 分子では、分子自身が電場を印加しない状態で双極子モ - メントを持っているので、極性分子である。これに対して、酸素分子は正電荷の中心と負電荷の中心が一致しているので、非極性分子 (non-polar molecule) である。従って、酸素分子は電場に対して配向分極を示さない。

4.2 電子分極

すでに述べたように、電子分極は電場を印加したときに、原子を構成している原子核をとりまく電子雲が変形することによって生じる。量子力学的には、電子波動関数に励起

状態の成分が混じると表現されるが、古典的には正負の電荷の中心がわずかにずれて双極子モーメントが発生すると理解される。今、電子雲を半径 r_0 の一様な電荷密度を持った球であると考え、その中心に原子核があると考えると、電子分極は以下の図 4.1 のように模式的に表すことができる。

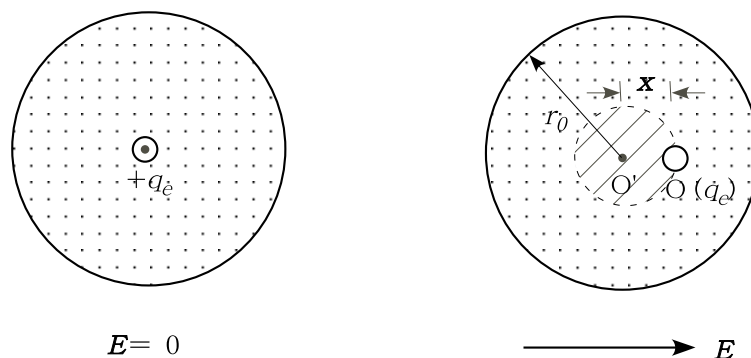


図 4.1: 電子分極

図 4.1 には、電場 E によって、原子核の正電荷と電子雲の負電荷が x だけずれることが示されている。電磁気学における Gauss の法則から、正電荷 q_e を持った原子核は、電子雲の中心から半径 x の球の内部に分布している負電荷のみから電場と反対方向にクーロン力を受けることがわかる。このクーロン力は、

$$q_e \left(\frac{x}{r_0} \right)^3 \frac{q_e}{4\pi\epsilon_0 x^2} = \frac{q_e^2}{4\pi\epsilon_0 r_0^3} x = k_e x \quad (4.2)$$

$$k_e = \frac{q_e^2}{4\pi\epsilon_0 r_0^3} \quad (4.3)$$

で表されるので、このクーロン力と電場が原子核に及ぼす力が釣り合っているとすると、

$$k_e x = q_e E \quad (4.4)$$

が成立する。原子の双極子モーメントを p_e 、分極率（電子分極率）を α とすると

$$p_e = q_e x = \alpha \epsilon_0 E \quad \alpha = 4\pi r_0^3 \quad (4.5)$$

が得られる。これから、電子分極率、つまり、原子の電氣的なやわらかさは、電子雲の広がり（体積）に比例していることがわかる。

この状態から、電場を切ると原子核と電子雲の中心は、以下のように単振動をする。電子の質量を m_e とすると、原子核に働くク - ロン力による運動方程式は、

$$m_e \frac{d^2 x}{dt^2} = -k_e x \quad k_e = \frac{q_e^2}{4\pi\epsilon_0 r_0^3} \quad (4.6)$$

で表される。これは単振動の微分方程式なので、固有振動数を ω_e とすると、

$$\omega_e = \sqrt{\frac{k_e}{m_e}} = \left(\frac{q_e^2}{4\pi\epsilon_0 r_0^3 m_e} \right)^{1/2} \quad (4.7)$$

となる。例えば、水素原子の場合は、電子が1個であるので q_e は電子の電荷 e に等しい。また、水素原子の電子雲の広がりをボ - ア半径 a_B 程度とすると、

$$r_0 \cong a_B = \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{m_e e^2} \cong 0.53 \times 10^{-10} \text{ m} \quad (0.5 \text{ \AA}) \quad (4.8)$$

これから固有角振動数は、 $\omega_e \cong 4.1 \times 10^{16} \text{ s}^{-1}$ となり、この振動数を電磁波の波長に換算すると、 $\lambda = 2\pi c / \omega_e \cong 460 \text{ \AA}$ となる。この波長は、丁度、紫外線に対応していることがわかる。つまり、すべての物質は紫外線領域に吸収があることが知られているが、この吸収のもとになっているのが、実はこの電子分極の固有振動を励起することによるものである。

この電子分極による電磁波の吸収を考察するために、変動電磁場による電子雲の変位を考えてみよう。簡単のために、変動外場 $F = q_e E$ がそのまま原子に働いているものとしよう。電子雲の変位を x としたときの運動方程式は、

$$m_e \left(\frac{d^2 x}{dt^2} + \gamma \frac{dx}{dt} + \omega_e^2 x \right) = q_e E \quad (4.9)$$

で表される。ここで、 m_e は電子の質量、 γ は減衰定数でこの項が減衰力を表す。また、 $\omega_e^2 x$ の項が復元力を表す。

この運動方程式は線形微分方程式であるので、変動外場を $E = E_0 e^{i\omega t}$ で表すと、解として電子雲の変位を $x = x_0 e^{i\omega t}$ の形で求めることができる。

$$x = \frac{q_e^2 / m_e}{(\omega_e^2 - \omega^2) + i\gamma\omega} E \quad (4.10)$$

この変位による電気双極子モ - メントを p_{el} とすると $p_{el} = q_e x = \epsilon_0 \alpha E$ となるので、分極率の振動数依存性は

$$\alpha(\omega) = \frac{q_e^2/m_e \varepsilon_0}{(\omega_e^2 - \omega^2) + i\gamma\omega} \quad (4.11)$$

となる。電子分極の場合の帯電率 χ_{el} は分極率 α そのものになっているので、電子分極による分極 P_{el} は、

$$P_{el} = Np_{el} = \frac{Nq_e^2/m_e}{(\omega_e^2 - \omega^2) + i\gamma\omega} E = \varepsilon_0 \chi_{el} E$$

で表すことができる。ここで、 N は単位体積当たりの原子の数である。この関係式を誘電関数 $\varepsilon(\omega)$ に書き直すと

$$\begin{aligned} \varepsilon(\omega) - 1 = \chi_{el}(\omega) &= \frac{Nq_e^2/m_e \varepsilon_0}{(\omega_e^2 - \omega^2) + i\gamma\omega} \\ \therefore \varepsilon(\omega) &= 1 + \frac{\omega_e^2 (\varepsilon_\infty - 1)}{(\omega_e^2 - \omega^2) + i\gamma\omega} \end{aligned} \quad (4.12)$$

ここで、 ε_∞ は、電子分極による誘電率で

$$\varepsilon_\infty = 1 + \frac{Nq_e^2}{\varepsilon_0 m_e \omega_e^2} = 1 + \chi_{el}(0) \quad (4.13)$$

と表すことができる。磁氣的相互作用が無視できる場合（透磁率 $\mu = 1$ の場合） ε_∞ は、屈折率の2乗に等しくなる。

式(3.12)は、電子分極による複素誘電関数を表しているのので、その虚部 $\text{Im}\varepsilon$ と角振動数の積 $\omega\varepsilon''$ が吸収を表す。 $\omega\varepsilon''$ は $\omega = \omega_e$ で最大値をとるので、結局、電子分極の固有角振動数 ω_e の電磁波（紫外線）を共鳴吸収することがわかる。

4.3 イオン分極

イオン分極は、典型的には NaCl などのイオン結晶内で、 Na^+ と Cl^- の正負のイオンが相対的に変位することによって生じる分極であるが、どんな結晶や分子でも同種の原子だけで構成されているものでないかぎり、多かれ少なかれ原子の周りの電荷分布は正または負にかたよっている。従って、結晶における格子振動や分子における分子振動によって原子が相対的に変位すると、相対変位の対称性によっては、正負の電荷の中心がずれる場合がある。正負の中心がずれると、結晶や分子に分極が発生する。このようにして発生する分極のことをイオン分極という。

電子分極の場合にならって、変動外部電場によるイオンの変位による分極を考えてみよう。ここでも、簡単のために変動外場 $F = q_0 E$ がそのまま原子に働いているものとし

よう（さらに進んだ話をするためには、分極による効果を考慮した、内部電場というものを考えなければならない）。イオンの変位を X としたときの運動方程式は、

$$M \left(\frac{d^2 X}{dt^2} + \Gamma \frac{dx}{dt} + \omega_0^2 X \right) = q_0 E \quad (4.14)$$

で表される。ここで、 M はイオンの質量、 Γ は減衰定数でこの項が減衰力を表す。また、 $\omega_0^2 x$ の項が復元力（結合力）を表す。 ω_0 は、この系での固有振動数に相当し、 q_0 はイオンの有効電荷である。

この運動方程式は線形微分方程式であるので、変動外場を $E = E_0 e^{i\omega t}$ で表すと、解としてイオンの変位を $X = X_0 e^{i\omega t}$ の形で求めることができる。

$$X = \frac{q_0/M}{(\omega_0^2 - \omega^2) + i\Gamma\omega} E \quad (4.15)$$

となる。イオンの相対変位による電気双極子モーメントを p_{ion} とすると、

$$p_{ion} = q_0 X = \frac{q_0^2/M}{(\omega_0^2 - \omega^2) + i\Gamma\omega} E$$

となり、 N を単位体積当たりの原子の数とすると、イオン分極による分極 P_{ion} は

$$P_{ion} = N p_{ion} = \frac{N q_0^2/M}{(\omega_0^2 - \omega^2) + i\Gamma\omega} E = \varepsilon_0 \chi_{ion} E \quad (4.16)$$

で表すことができる。ここで、 χ_{ion} は、イオン分極の帯電率である。従って、このイオン分極と前の電子分極を合わせた、変位分極によるトータルな分極は P は、

$$\begin{aligned} P &= P_{el} + P_{ion} = (\chi_{el} + \chi_{ion}) \varepsilon_0 E \\ &= (\varepsilon(\omega) - 1) \varepsilon_0 E \end{aligned} \quad (4.17)$$

後述のように、イオンの固有振動数 ω_0 は電子雲の固有振動数 ω_e に比べると十分に低いので、 ω_0 の近傍の振動数を考えている場合には、電子分極の帯電率は $\chi_{el}(0)$ を代入すればよい。従って、イオン分極と電子分極を含めた変位分極による誘電関数は、

$$\varepsilon(\omega) = (1 + \chi_{el}(0)) + \chi_{ion} = \varepsilon_\infty + \frac{N q_0^2/M \varepsilon_0}{(\omega_0^2 - \omega^2) + i\Gamma\omega} \quad (4.18)$$

この複素誘電関数を以下のように、実部を虚部で書き直す。

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon(0) - \varepsilon_\infty}{(\omega_0^2 - \omega^2) + i\Gamma\omega} = \varepsilon'(\omega) - i\varepsilon''(\omega) \quad (4.19)$$

この複素誘電関数の実部と虚部の具体的形は以下のように得られる。

$$\varepsilon'(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{(\varepsilon(0) - \varepsilon_\infty)(\omega_0^2 - \omega^2)}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \Gamma^2\omega^2} \quad (4.20)$$

$$\varepsilon''(\omega) = \frac{(\varepsilon(0) - \varepsilon_\infty)\Gamma\omega^2}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \Gamma^2\omega^2} \quad (4.21)$$

ここでの $\varepsilon(0)$ は、イオン分極に基づく静的な誘電率、 ε_∞ は、電子分極による屈折率の 2 乗に相当する量である。

このイオン分極による固有振動数がどのくらいになるか評価してみよう。例えば原子番号 11 の Na 原子を考えてみよう。Na 原子の原子量は 23 であるが、計算を簡単にするために原子量 20 としてみよう。そうすると、20 g で 6×10^{23} 個の原子があるので、質量 M を求めることができる。また、イオン結晶での格子振動における標準的なバネ定数は $K \sim 30 \text{ Nm}^{-1}$ であるので、以下のように固有振動数を求めることができる。

$$M \sim \frac{20}{6 \times 10^{23}} \text{ g} \sim 3 \times 10^{-26} \text{ kg}$$

$$\omega_0 \sim \sqrt{\frac{K}{M}} \sim \sqrt{\frac{30}{3 \times 10^{-26}}} \sim 3 \times 10^{13} \text{ s}^{-1} \quad (4.22)$$

従って、固有角振動数は、 $\omega_e \cong 3 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$ となり、この振動数を電磁波の波長に換算すると、 $\lambda = 2\pi c/\omega_e \cong 60 \mu\text{m}$ となる。

この波長は、丁度、赤外線に対応していることがわかる。式 4.21 は、イオン分極による複素誘電関数の虚部なので、これと角振動数の積 $\omega\varepsilon''$ が吸収に相当するのは電子分極のときと同様である。 $\omega\varepsilon''$ は $\omega = \omega_0$ で最大値をとるので、結局、イオン分極は角振動数 ω_0 の電磁波である赤外線を共鳴吸収することがわかる。

つまり、赤外線領域の吸収スペクトルを測定する事によって、分子振動や格子振動の状態を知ることができるのは、これらの振動によってこのイオン分極が発生し変動することがもともになっている。

4.4 配向分極

これまでの分極は、電子雲の相対的な変位や電荷を持った原子の相対変位による分極なので、極性分子、非極性分子にかかわらず存在する分極であるが、配向分極は極性分子のみに存在する分極である。永久双極子をもっている分子は極性分子であるが、電場がゼロのときは、各分子の双極子は熱ゆらぎによって空間的にランダムな方向を向いており、全体としては分極がゼロの状態にある。この分子に電場を印加すると、電場に平

行な双極子の方がエネルギー的に得をするので、平均として電場に平行な双極子の数が増加する。従って、トータルとして分極が発生することになる。

このように、極性分子の永久双極子が電場の方向に平均として整列することによって発生する分極を配向分極という。配向分極は変位分極と異なり、電場を印加したときに瞬時に応答するのではなく、ある時間 τ 秒程度の遅れを伴って、配向をする。遅れの程度は、分子の慣性モーメントやまわりの環境の分子レベルでの粘性等に依存する。いずれにしても、電場がこの遅れの時間の逆数 $1/\tau$ 程度の振動数で変動すると、電場の変動と応答に遅れが生じ、分子レベルでの摩擦で発熱をする。これを誘電損と言う。 $1/\tau$ は、多くの場合マイクロ波の領域になっている。

配向分極の時間変化を $P_{or}(t)$ 、変位分極（電子分極とイオン分極の総和）を $P_d(t)$ とすると、系全体の分極 $P(t)$ は、

$$P(t) = P_d(t) + P_{or}(t) \quad (4.23)$$

で表すことができる。

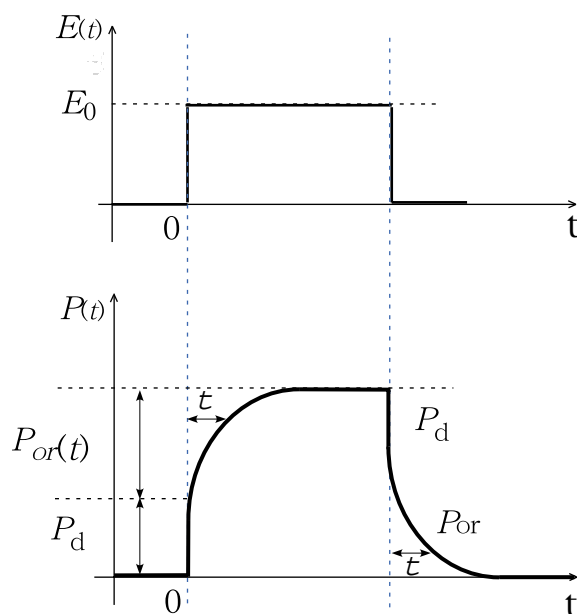


図 4.2: 電場と分極

図 4.2 に示した通り、変位分極 $P_d(t)$ は、いま考えている時間領域では瞬時に応答すると考えてよいので、 $P_d(t)$ と $P_{or}(t)$ に対して、以下のような方程式が成立する。

$$P_d(t) = \varepsilon_0 \chi_d E(t) \quad (4.24)$$

$$\frac{dP_{or}(t)}{dt} = \frac{1}{\tau} (\varepsilon_0 \chi_{or} E(t) - P_{or}(t)) \quad (4.25)$$

ここで、 τ は緩和時間で、応答の遅れを特徴づける時間である。また、 $\chi_d = \chi_{el} + \chi_{ion}$ である。これまでの同様に、 $E(t) = E_0 e^{i\omega t}$ 、 $P_{or}(t) = P_0 e^{i\omega t}$ とおいて、分極の振動数依存性を求めると、

$$i\omega P_{or} = \frac{1}{\tau} (\varepsilon_0 \chi_{or} E - P_{or}) \quad (4.26)$$

$$\therefore P_{or} = \frac{\varepsilon_0 \chi_{or}}{1 + i\omega\tau} E \quad (4.27)$$

従って、全体の系の分極 P の振動数依存性は以下のようにまとめることができる。

$$\begin{aligned} P &= \varepsilon_0 \left(\chi_d + \frac{\chi_{or}}{1 + i\omega\tau} \right) E \\ &= \varepsilon_0 (\varepsilon(\omega) - 1) E \end{aligned} \quad (4.28)$$

これから、全体の系の誘電関数を求めると、

$$\begin{aligned} \varepsilon(\omega) &= (1 + \chi_d) + \frac{\chi_{or}}{1 + i\omega\tau} \\ &= \varepsilon(\infty) + \frac{\varepsilon(0) - \varepsilon(\infty)}{1 + i\omega\tau} \end{aligned} \quad (4.29)$$

$$= \varepsilon'(\omega) - i\varepsilon''(\omega) \quad (4.30)$$

ここで、誘電関数の実部の虚部の具体的な形は以下ようになる。

$$\varepsilon'(\omega) = \varepsilon(\infty) + \frac{\varepsilon(0) - \varepsilon(\infty)}{1 + \omega^2\tau^2} \quad (4.31)$$

$$\varepsilon''(\omega) = \frac{(\varepsilon(0) - \varepsilon(\infty))\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2} \quad (4.32)$$

これは、Debye 型の緩和の式といわれるものであり、誘電緩和のもっとも簡単な緩和関数として広く用いられている。ただし、 $\varepsilon''(\omega)$ は、 $1/\tau$ の振動数で極大値を持つが、エネルギー - 吸収を表す $\omega\varepsilon''(\omega)$ は極大値を持たない。これは、Debye 型の緩和を導出する際の、式 4.25 が近似式であることに由来する。

第5章 誘電分散と誘電緩和

誘電体（絶縁体）の電磁波分光に関わるミクロな実体が、誘電体内の「分極」であること、その分極の変動電場に対する応答として、帯電率 $\chi(\omega)$ 、あるいは、誘電関数 $\varepsilon(\omega)$ が得られることを、簡単な模型で示してきた。

誘電関数の振動数依存性を一般に誘電分散という。電子分極とイオン分極が関わる分散は共鳴型、あるいは、振動子的な分散を示すが、配向分極の関わる分散は Debye 型の緩和関数の示すように、緩和型の分散を示す。そこで、配向分極のかかわる、マイクロ波領域の分散のことを、特に、誘電緩和と言っている。それぞれの分極がかかわる、誘電関数の実部と虚部を模式的に以下の図 5.1 に示した。横軸は振動数の常用対数のスケール、縦軸は線形のスケールである。この図は、C. J. F. Böttcher and P. Bordewijk の "Theory of electric polarization", vol. II の収録されている図をもとにして描いた [1]。

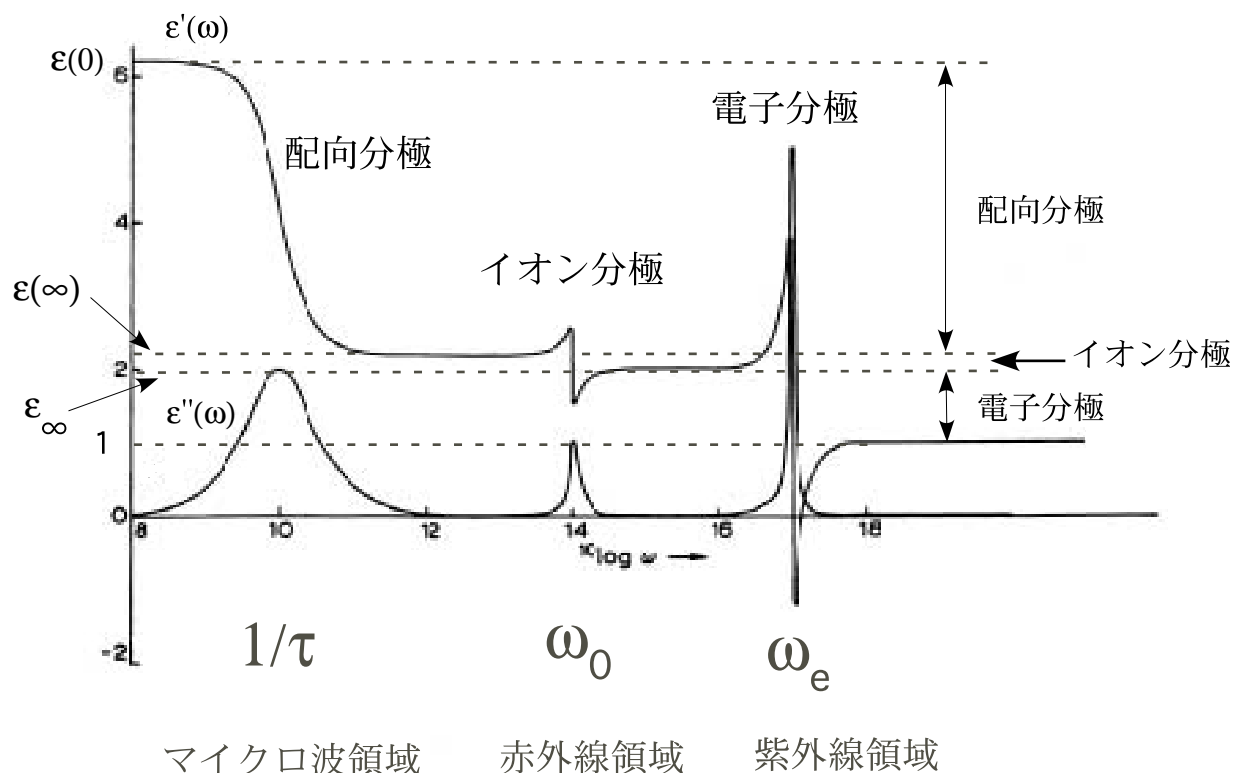


図 5.1: 誘電分散と誘電緩和

図 5.1 からわかることは、それぞれの分極の動的な特性が、紫外線領域、赤外線領域、マイクロ波領域に特徴的に現れることである。非極性分子に対する赤外での振動分光のみを考えるとときには、 $\varepsilon(\infty)$ を、静的誘電率 $\varepsilon(0)$ に読み替える必要があることに注意しよう。配向分極の寄与はあくまで、極性分子に対してである。逆にいうと、極性分子の誘電緩和を考えるとときの ε_∞ には、赤外活性の基準振動モードの寄与が含まれていることに注意を要する必要がある。

第6章 マイクロ波領域（THz領域）の物理現象

6.1 振動と緩和

前章で図 5.1 の模式図に基づいて、誘電分散と誘電緩和について簡単に記述した。この中で、紫外線領域の分散は、電子遷移のかかわる光物性の物理として非常に大きな分野を形成しているが、本稿では、これ以上深くは触れない。

赤外線領域の分散は、主に分子振動によるものである。分子や結晶では原子の熱振動を調和ポテンシャルで近似して、基準振動に分解する方法が確立している。この基準振動の振動パターンが、電気双極子モーメントを変化させるようなら、その基準振動の振動数の電磁波を共鳴吸収する。この現象によって赤外線領域の誘電分散が生じる。

結晶においては、正確には実際に原子に働く電場と外部電場は異なるので、その補正を考慮することや、基準振動は単に電磁波を吸収するだけでなく、振動することによって双極子モーメントが変動するので、逆に電磁波を放出する。この放出された電磁波と基準振動自身との相互作用によって、赤外活性の基準振動は必ず連成波を構成する。この連成波のことをポラリトンというが、ポラリトンのエネルギーと運動量の関係式（分散関係 $\omega(q)$ ）が、赤外線領域の誘電分散を与えることになる。

結晶においては、分子振動とともに格子振動を考慮する必要がある。液体においても同様に分子間振動を考慮する必要がある場合がある。この振動の振動数は、通常分子振動の振動数である赤外線領域より、はるかに低くなる。一般的には遠赤外線といわれる領域になってくる。この遠赤外線領域の低いところから、マイクロ波の高いところまでを THz 領域とって、最近、物理の現象としても、技術開発としても大変注目を集めている領域になってきた。

技術的な観点からいうと、赤外線分光器と誘電緩和測定装置との丁度谷間に相当する振動数領域なので、これまでなかなか適当な分光器がなかった。しかし、最近、THz-TDS のような時間領域での有望な測定器が開発されており、今後、急速に発展する領域であると思われる。

物理的な観点からいうと、この領域は振動現象と緩和現象が接点をなす領域なので、電磁波分光から大変興味ある現象が見られる。それにもかかわらず、最近までこの領域を十分にカバーできる誘電分光器がなかったため、赤外分光や通常の誘電緩和の仕事に比べて非常に遅れていた。

振動の立場からいうと、この領域の赤外活性モードは振動の減衰が大きくなり過ぎて、

いわゆる「過減衰」モードになっている場合が多く、緩和モードとの区別がつかなくなってくる。また、緩和の立場からいうと、この領域は緩和にしては振動数が高いので、緩和の式を導出する際の二つの近似 (overdamped limit と narrowing limit の近似) の適用限界が見えてくる。過減衰した振動モードや、近似の破れた緩和モードの特性を明らかにするためには、この THz 領域での精密な分光が不可欠になってくる。

この THz 領域の分光を行う一つの解決策は、赤外分光や誘電緩和というような、直接の誘電分光ではなくて、光の非弾性散乱を用いることである。レザラマン分光は、最初は赤外分光の領域をカバーしていたが、分解能と迷光除去比の大変よい分光器が開発されたので、 1 cm^{-1} (90 GHz) までの低振動数領域での分光が可能になった。この結果、結晶の格子振動、特に、後述の構造相転移におけるソフトフォノンモードや、液体の分子間振動モードの解析が行えるようになった。それと同時に、高速の誘電緩和現象に相当する緩和が測定できるようになり、振動と緩和がクロスオーバーする現象に対して有用な知見が得られるようになった。

6.2 構造相転移

構造相転移とは、2つの結晶相の間の相転移において、結晶構造のわずかな変化をともなって起こる相転移のことを言うことになっている。構造相転移の最も顕著な特徴の1つは、相転移に際して生じる原子の動きが極めてわずかであっても、相転移の前後で明らかに対称性の変化が生じることである [2]。構造相転移には、大きく分けて以下の2つのカテゴリが考えられている。

- (1) 変位型 (displacive)
- (2) 秩序無秩序型 (order-disorder : OD 型)

変位型といわれる構造相転移は、一般にソフトフォノンモードの凍結によって生じると理解されている。温度の低下に伴って、結晶の格子振動の中で、ある特定の基準モードだけが、何かの理由で、急速に固有振動数を低下させ、相転移温度で振動数がゼロになることによって (フォノンの凍結) 結晶構造が変化するとき、これを変位型の構造相転移という。このようなモードのことをソフトフォノンモードという。特に、ソフトフォノンモードの波数 k がゼロで、かつ、赤外活性モードの場合には、イオン分極が凍結することになり強誘電体となる。

秩序無秩序型といわれる構造相転移は、ミクロな永久双極子の統計力学的な協力現象として理解されており、この場合には、配向分極が秩序化することになる。この秩序化に伴って誘電緩和の緩和時間が急速に長くなり、緩和強度が急激に増大する。これは、緩和が急速に遅くなることに相当するので、臨界緩和 (critical slowing down) と呼ばれている。

第7章 水素結合型強誘電体の相転移

リン酸二水素カリウム (KH_2PO_4 、略称 KDP) に代表される一連の水素結合型強誘電体結晶は、温度を下げると強誘電性相転移をする。KDP は結晶内のリン酸基 (PO_4) が水素結合で三次元的につながった構造をしているが、この水素結合の水素を重水素で置換すると、強誘電性相転移温度が約 1.8 倍も上昇するという著しい効果が知られている。この同位体効果の説明のために最初に導入された「プロトントンネリングモデル」[\[3\]](#)[\[4\]](#) の考え方は、その後の実験的な研究の進展の結果、この結晶の相転移の動的機構に対しては適切でない事がわかってきた。

「プロトントンネリングモデル」では、相転移の動的機構が変位型になるのであるが、我々は、分光学的な実験結果、特にラマン散乱分光の結果から、相転移の動的機構を OD 型と考えるほうが矛盾がないことを明らかにした [\[5\]](#)[\[6\]](#)[\[7\]](#)。以下に、この過程で得られた結果を要約する。

- [1] 高振動数領域のラマンスペクトルの選択則の解析から、 PO_4 四面体が常誘電相においても、局所的にはすでに強誘電相と同じ対称性 C_2 まで低下している事を明らかにした。
- [2] 低振動数領域のラマンスペクトルに現れるブロードな中心成分は、従来言われてきたプロトントンネリングモードでない事を、重水素置換結晶との比較によって明らかにした。
- [3] 強誘電性相転移温度に近づくにつれて、ブロードな中心成分の中から、鋭い緩和型モードの成分のみが著しく成長し、臨界緩和の振る舞いをする事を明らかにした。この鋭い中心成分は相転移に伴う分極揺らぎの発散、つまり、臨界緩和に対応しており、相転移が秩序無秩序型である事を示した。
- [4] KDP の $x(\text{yx})y$ ラマンスペクトルのブロードな中心成分は、分極ゆらぎに伴う鋭い緩和モードと、本来は禁制である PO_4 四面体の束縛回転モードが結合したモードとして説明される事を明らかにした。この PO_4 の束縛回転モードがスペクトルに現れる事は、 PO_4 四面体の局所対称性が低下し選択則が破れていることと整合している。
- [5] KDP と DKDP (KD_2PO_4) の混晶系のラマンスペクトルの高振動数領域のラマンスペクトルが、KDP のスペクトルと DKDP のスペクトルの単純な和スペクトルで再現される事を明らかにした。このスペクトル解析により、ラマンスペクトルのみか

ら、水素モードと重水素モードを PO_4 四面体の分子振動モードから分離して同定する事に始めて成功した。

- [6] KDP の水素モードの振動数に対して、対応する DKDP の重水素のモードの振動数をプロットすると、すべての振動数の組が、常誘電相でも強誘電相でも同様に勾配 $1/1.37$ の直線に載る事を明らかにした。この 1.37 の数値が O-H と O-D の換算質量の比の平方根である事を考えると、水素の運動は O-H の重心を中心とした単純な光学型の分子振動である事がわかり、トンネリング運動とは考えられない事を示した。
- [7] KDP と DKDP の混晶系の水素の分子振動領域のラマンスペクトルが、常誘電相でも強誘電相でも KDP のスペクトルと DKDP のスペクトルの単純な和スペクトルで再現されたと言う結果は、混晶系においても、水素結合はそれぞれの個性を保っており、水素は単純にローカルな分子振動をしているという事を示している。この点からもプロトンの集団運動につながるトンネリングのような現象は起こっていないことを明らかにした。
- [8] 以上の実験結果から、KDP 型の強誘電性相転移の同位体効果をプロトンのトンネリングモデルで説明する事が適切でない事を明らかにし、相転移温度の相違は、 PO_4 四面体の局所的な歪みの相違によるものであると言う提案をしている。最近、杉本と池田によってこの同位体効果を H と D のゼロ点振動の違いによる電子状態の相違に説明する理論が提出された [8]。この理論では、水素結合の水素のポテンシャルが常誘電相においても、もともと非対称であって、この非対称性が H と D で異なっている事によって起こり、常誘電相でこの非対称ポテンシャルが、時間的空間的に平均化されていると考え、整合性のよい説明ができる事がわかってきた。我々のラマン散乱での結果もこの考え方と整合している。

7.1 THz 領域でのダイナミクス

水素結合型強誘電体の構造相転移の問題で、THz 領域でのダイナミクスに関する事柄は、上記の [2]、[3]、[4] の項目である。

KDP の相転移にかかわるモードのラマン散乱スペクトルを、最初に測定して解析したのは Kaminow と Damen である [9]。常誘電相で Kaminow と Damen が測定したものと同一格子振動領域の $x(yx)y$ ラマンスペクトルを強度を \log 表示にして図 7.1 に示す。

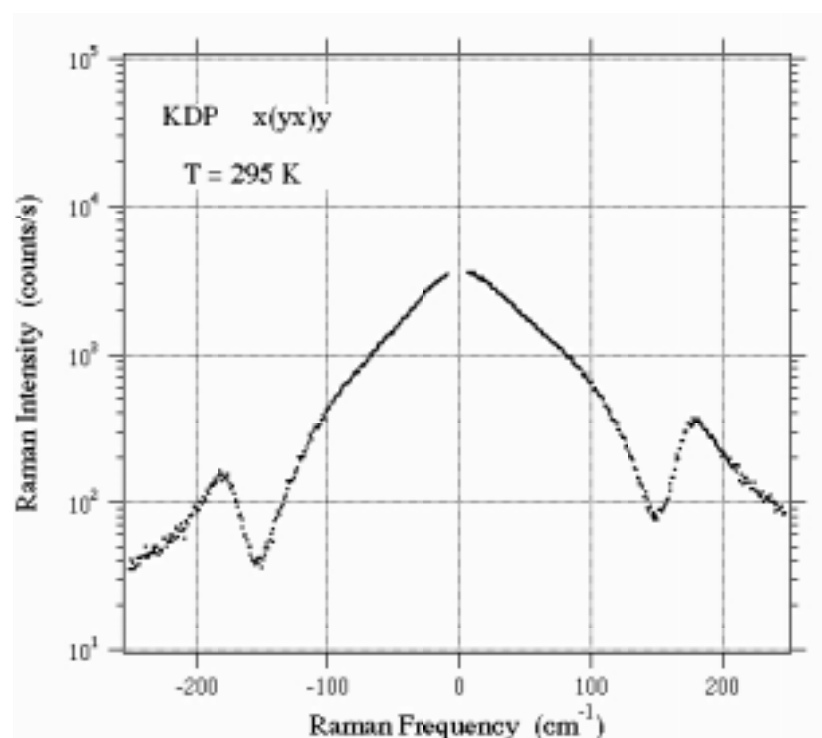


図 7.1: KDP の $T = 295 \text{ K}$ での $x(yx)y$ ラマンスペクトル．縦軸の強度は \log 表示してある． 180 cm^{-1} 付近のモードが，群論から期待される $B_2(z)$ 並進モードである．このモードの他に，強い中心成分が存在するのが特徴である．

このスペクトルで特徴的なことは， 180 cm^{-1} 付近の格子振動の他に，幅が広く強度の大きい緩和モ - ド的な中心成分が存在することである。「この中心成分の起源が何か？」の解釈が、水素結合との関係で長い間の論争になるのである。Kaminow と Damen 達は、この中心成分のスペクトルを過減衰した振動モードとして解析し、相転移を変位型とした。彼らはこのモードをはっきりプロトンモードとは断定しなかったが、相転移点に向かって振動数が減少する過減衰ソフトモードとして、プロトントンネリングモデルを想定した解析を行った。

$x(yx)y$ ラマンスペクトルの 180 cm^{-1} 付近の格子振動モードは、常誘電相での点群 D_{2d} での既約表現 $B_2(z)$ の赤外活性な横波の並進モードであることは疑う余地がない。もし、この並進モードの振動数が温度の低下と共に、低振動数側にシフトしてゆき、相転移点に向かってゼロになれば、典型的な変位型の相転移になり、何も問題が生じなかった。しかし、KDP の場合、この格子振動の振動数はほとんど温度変化しないで、むしろ中心成分のスペクトルの方が相転移点に向かって顕著に変化したのである。

さらに困った事に、常誘電相での点群 D_{2d} における因子群解析の結果では、 $x(yx)y$ ラマンスペクトルで観測される $B_2(z)$ の赤外活性な横波の並進モードは 1 本だけであることがわかっているので、中心成分の帰属が単純でなくなるという事情になっている。この

基準振動解析以外の自由度として、プロトントンネリングモードと、熱励起によるストカスティックな過程が考えられる。前者は振動型、後者は緩和型のスペクトルを与える。

KDP およびその同族結晶の常誘電相での $x(yx)y$ ラマンスペクトルの低振動数領域を最も忠実に再現する方法は、1個の緩和モードと A_1 束縛回転モード(本来禁制モード)及び $B_2(z)$ 並進モードの2個の振動モードを factorized form と呼ばれる、積で表された誘電関数を用いて解析することである。[10]。結論だけを述べると、歪んだ PO_4 四面体(あるいは、 H_2PO_4) が担うストカスティックな分極のゆらぎ(配向分極の誘電緩和に対応する緩和型のモードを与える)が、本来禁制の A_1 束縛回転モードを介して、 $B_2(z)$ の赤外活性な並進モードと結合することによって、複雑なスペクトル形を出しているということである。

この考えのポイントは、従来プロトントンネリングモードとされてきた応答を、禁制の PO_4 の A_1 束縛回転モードと考えることである。禁制モードがスペクトルに現れる理由は、 PO_4 が常誘電相でもすでに局所的に強誘電相と同じ対称性に歪んでいるからである。 PO_4 が強誘電相と同じ対称性に歪んでいる証拠は、分子振動領域でのラマンスペクトルの解析 [11] に述べられている。

第8章 おわりに

誘電体における誘電分散と誘電緩和の基礎的な事項について概説した。誘電体と電磁波との相互作用の原因が、誘電体内の分極であること、その分極は、電子分極、イオン分極、配向分極の3つのカテゴリ - に分類され、それぞれのかかわる現象の時間スケ - ルが異なることを述べてきた。また、それらの時間スケ - ルに対応する電磁波が、それぞれ、紫外線、赤外線、マイクロ波であることも模式的に示した。

典型的な分極の場合には、それぞれが関わる現象の時間スケ - ルが異なるので、お互いに分離して測定できる。しかし、マイクロ波領域と遠赤外線領域がクロスオ - バ - する THz 領域では、振動と緩和の現象が渾然一体となり、緩和現象も振動現象もともに単純ではなくなってしまう。このような複雑な緩和現象の典型的な例として、水素結合型強誘電体の相転移現象に伴う臨界緩和について簡単に紹介した。

この例に限らず、将来的に THz 領域の緩和現象の研究をさらに押し進めるためには、散乱分光ではなくて、直接に誘電関数を測定することが急務であると思われる。なぜかと言えば、散乱分光では、たしかに THz 領域の測定は比較的容易であるが、散乱強度の測定しか行えないので、原理的に誘電関数の虚部しか測定にかからない。しかし、直接誘電関数を測定できる時間領域での THz-TDS の誘電分光装置では、強度と位相の両方を測定できるので、誘電関数の実部と虚部を求めることができる。この意味で、現在各所で開発が進んでいる、新しい THz 誘電分光装置の急速な発展が期待される。

参考文献

- [1] C. J. F. Böttcher and P. Bordewijk, *Theory of electric polarization*, vol. II. Elsevier, second ed., 1978. 22
- [2] 中村輝太郎編 強誘電体と構造相転移, p.14. 裳華房, 東京, 1988. 25
- [3] R. Blinc *J. Phys. Chem. Solids* ,vol. 13, p. 204, 1960. 26
- [4] 例えば, 岩波講座 現代物理学の基礎 7 「物性 I」,p. 206, 1973. 岩波書店, 東京, 1973
26
- [5] 富永靖徳 and 徳永正晴, *固体物理* vol. 18 ,p. 725 , 1983. 26
- [6] 富永靖徳, *日本物理学会誌* vol. 39, p. 520, 1984. 26
- [7] 富永靖徳 and 徳永正晴, *日本結晶学会誌* vol. 40 ,p. 26 , 1998. 26
- [8] H. Sugimoto and S. Ikeda *Phys. Rev. Lett.*, vol. 67, p. 1306, 1991. 27
- [9] I. P. Kaminow and T. C. Damen, *Phys. Rev. Lett.* vol. 20,p. 1105, 1968. 27
- [10] Y. Tominaga, A. Agui and S. Shin, *Ferroelectrics* vol. 152, p. 397, 1994. 29
- [11] Y. Tominaga, H. Urabe and M. Tokunaga, *Solid State Commun.* vol. 48, p. 265, 1983. 29