ラマン散乱におけるスペクトル拡がりと そのストークス・反ストークス散乱強度比

渡辺純二、 木下修一

大阪大学・大学院生命機能研究科, 565-0871 吹田市山田丘

Spectral broadening in Raman scattering and its Stokes to anti-Stokes intensity ratio

J. Watanabe and S. Kinoshita

Graduate School of Frontier Biosciences, Osaka University, Suita, 565-0871

Abstract

The intensity ratio of Stokes to anti-Stokes Raman scattering $(I_{\rm S}(\omega)/I_{\rm AS}(\omega))$ has been investigated for Eg phonon mode ($\omega_0 = 450 \text{cm}^{-1}$) of TiO₂ crystal. At 150 K, the ratio deviates from the usual relation $I_{\rm S}(\omega)/I_{\rm AS}(\omega) = e^{\hbar\omega/k_{\rm B}T}$ and approaches to $e^{\hbar\omega_0/k_{\rm B}T}$ within the frequency region of the boadening width. It means that irreversible relaxation in the fluctuation is essential in the Raman scattering process.

1. はじめに

ラマン散乱スペクトルにおけるストーク ス散乱光強度 I_S と反ストークス散乱光強度 I_{AS} の間には、光散乱過程の時間反転対称性 と系のカノニカル分布に基づく

$$I_{\rm S}(\omega)/I_{\rm AS}(\omega) = \mathrm{e}^{\hbar\omega/k_{\rm B}T}$$
 (1)

の関係が広く成立している。この関係は、ス トークス・反ストークス散乱が時間反転過 程に対応しない場合、例えば共鳴散乱やマ グノン散乱では成立しないことが知られて いる。[1]また散逸過程の存在する場合、例 えば液体 [2,3]やKDP結晶 [4]の緩和モード においても成立しないことが報告されてい る。しかし、これらの緩和モードはその起 源が未だ解明されていないこともあり、式 (1)の関係を満足しない原因は明らかでな い。我々は散逸に伴うスペクトル拡がりを もつゆらぎにおけるストークス・反ストーク ス成分の強度比とボルツマン因子との関係 を調べるために、ゆらぎの起源のわかって いるスペクトルとして酸化チタン (TiO₂) 結 晶のフォノンラマン散乱スペクトル [5, 6] を 対象として、ストークス・反ストークス成 分の強度比 $I_{\rm S}(\omega)/I_{\rm AS}(\omega)$ に関する測定・解 析を行った。

2. 実験方法

光散乱スペクトル測定の光源としては Ar-Kr イオンレーザー(488nm、515nm、 150mW 以下)を用いた。試料からの散乱 光をダブルモノクロメーターで分光し、光 電子増倍管を用いて光子計数法により検出 した。分解能は、2.0-3.0 cm⁻¹である。偏 光は、フォノンの Eg モードを観測する配置 で行った。スペクトル原点($\omega = 0$)は弾性 散乱の信号より決定した。低温下の測定で は、酸化チタン結晶をガラスセル中のイソ ペンタンに入れ、それを窒素ガスフロータ イプのクライオスタットで冷却した。高温 化の測定では、結晶をシリコンオイルに入 れ温度制御を行った。(いずれも温度精度は ±0.5K 程度。)

3. 結果と議論

図1にTiO₂結晶のラマン散乱スペクトル ($\omega = 0 \sim 600 \text{ cm}^{-1}$)の温度変化を示す。 強度はEg モード(ストークス側)のピー ク強度で規格化している。温度の低下とと もに反ストークス側の強度はストークス側 に対して相対的に下がり、また、Eg モード ($\omega_0 = 450 \text{ cm}^{-1}$)の幅は狭くなることがわか る。Eg モードの半値半幅(高シフト側)は 約 23 cm⁻¹ (T=475 K)、約9 cm⁻¹ (T=150 K)と比較的広く、この解析に適している。



図 1. 酸化チタン結晶のラマン散乱スペクトル。

図 2 に、150 K におけるスペクトル (ス トークス側)と、ストークス・反ストーク ス成分の強度比をボルツマン因子で割り算 した値 $R = I_S(\omega)/I_{AS}(\omega)e^{-\hbar\omega/k_BT}$ を示す。 $\omega = 0 \sim 600 \text{ cm}^{-1}$ に広がるブロードな 成分において R = 1となり、強度比はほ ぼボルツマン因子に従っていることが分か る。一方、Eg モード付近を拡大してプロ ットした結果を図 3 に示す。 $\omega = \omega_0$ で Rは 1 になるが、 $\omega = \omega_0$ からスペクトル 幅程度の範囲で1からのずれが見られる。 そのずれの程度は最大で0.05程度である。



 \boxtimes 2. $R = I_{\rm S}(\omega)/I_{\rm AS}(\omega) e^{-\hbar\omega/k_{\rm B}T} (T=150 {\rm K})_{\circ}$



図 3. $R = I_{\rm S}(\omega)/I_{\rm AS}(\omega) {\rm e}^{-\hbar\omega/k_{\rm B}T}$ (Eg モード 付近を拡大、T=150K)。

Eg モード付近における同様なずれの傾向 は、温度が 250K 程度以下まで観測された。 しかし、300K 程度以上では、Eg モードの バックグラウンドとなっているブロードな 成分の強度が増加するとともに、ずれは明 確には観測されなかった。 ここで、緩和する調和振動子(振動数 ω_s 、振幅= $b_s(t) + b_s^{\dagger}(t)$)の光散乱スペクトル

$$I(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \langle \alpha \alpha(t) \rangle \mathrm{e}^{-\mathrm{i}\omega t} \mathrm{d}t$$

を考えよう。 $\alpha(t) \propto b_s(t) + b_s^{\dagger}(t)$ は分極率で ある。熱浴のスペクトル分布が十分広いと、 その逆数程度の時間にあたる熱浴の記憶時 間は非常に短くなり、その結果 $I(\omega)$ に寄与 する相関関数は、

$$\langle b_s b_s^{\dagger}(t) \rangle = \langle b_s b_s^{\dagger} \rangle \mathrm{e}^{\mathrm{i}\omega_s t - \kappa t}$$

のように減衰するものになる (κ は減衰速 度)[1]。ゆらぎの持つ不可逆性のために、相 関関数が再帰することなく緩和するとする と、光散乱スペクトルとしては

$$I(\omega) \approx \frac{n(\omega_s) + 1}{(\omega - \omega_s)^2 + \kappa^2} + \frac{n(\omega_s)}{(\omega + \omega_s)^2 + \kappa^2}$$

が得られる。そして、散乱強度比は $I_{\rm S}(\omega)/I_{\rm AS}(\omega) = e^{\hbar\omega_s/k_{\rm B}T}$ となり、各 ω にお いては $I_{\rm S}(\omega)/I_{\rm AS}(\omega) = e^{\hbar\omega/k_{\rm B}T}$ が成り立た ず、 $\omega = \pm\omega_s$ においてのみ成り立つことに なる。このとき、 $R = e^{\hbar(\omega_s-\omega)/k_{\rm B}T}$ となる が、これを図2および図3中に点線で示し た。Egモード付近の測定結果は、中心から 半値幅程度の範囲で、この値に近づく傾向 を示している。

フォノンモードのスペクトル拡がりは、一 般にフォノンの非調和性によって理解され ている。また、スペクトル拡がりの起源に よらず、光散乱が(熱浴を含む)系の定常状 態間の遷移に対応し、その時間反転対称性 と系のカノニカル分布が成り立つならば式 (1)の関係は常に満足されることになる。酸 化チタン結晶のフォノンモード(Eg)におい て観測された式(1)からのずれは、通常は現 象論的に(近似として)取り入れられる不 可逆的な緩和過程を考慮することが、この スペクトル拡がりを考える上で本質的に重 要であることを示している。

参考文献

- W. Hayes and R. Loudon, Scattering of Light by Crystals, John Wiley & Sons, New York, 1978.
- [2] J. Watanabe, Y. Watanabe and S. Kinoshita, Chem. Phys. Lett. **333** (2001) 113.
- [3] S. N. Yannopoulos and D. T. Kastrissios, Phys. Rev. E65 (2002) 021510.
- [4] J. Watanabe, M. Watanabe and S. Kinoshita, Phys. Rev. B74 (2006) 132105.
- [5] S.P.S. Porto et al., Phys. Rev. 154 (1967) 522.
- [6] G.A.Samara and P.S.Peercy, Phys. Rev. B7 (1973) 1131.