

軟 X 線レーザー照射による誘電体の熱ゆらぎの測定

並 河 一 道

Direct Observation of Polarization Fluctuation in Ferroelectrics by Soft X-Ray Laser

Kazumichi NAMIKAWA

A novel intensity correlation spectroscopy has been discussed. Soft X-ray laser double pulses were prepared by use of a Michelson type delay generator. The first pulse creates excess polarizations in polarization clusters within BaTiO₃ at critical region of phase transition. The second pulse annihilates the residual excess polarizations under relaxation process. The visibility of the incident soft X-ray pulse and the relaxation time of the polarization in polarization clusters were determined by the measurements of the time correlation of speckle intensities there by. A phenomenon of critical slowing down was found at 4.5 K above T_c in the polarization clusters. We propose a scenario of phase transition in BaTiO₃ that the polarization clusters crossover at this temperature from dynamical to static. This technique is applicable widely to such phenomena of phase transition as CDW, SDW and dynamic stripe of high T_c material by use of XFEL or HHG.

Key words: speckle, intensity correlation spectroscopy, relaxation time, plasma X-ray laser, BaTiO₃, critical slowing down

コヒーレントな光を微細な不規則構造をもつ物質に照射すると、物質から散乱する光には物質の不規則構造を反映してスペックルとよばれる複雑な干渉像が現れる。物質の不規則構造に時間的なゆらぎがあれば、この干渉像は変動し時間的にも複雑なゆらぎを示す¹⁾。スペックル強度相関分光法は、コヒーレント光源を用いて物質を相次いで照射し、それぞれの照射に際し物質から散乱される光の強度を測定し、それらの強度の相関を調べることによって不規則構造をもつ物質のゆらぎに関する知見を得る手法である。

これまで、スペックル強度相関分光法は、可視光の領域ではさまざまな物質の計測に利用され、溶液中に分散した微粒子の粒径や拡散速度の光学的計測法として確立されている。しかし、可視光は波長の限界によってナノメートルスケールの物質の微細な構造の解明に適用することはできなかった。放射光技術の発展によって高輝度放射光源が実現されるとともに、X線の波長領域でもスペックル強度相関分光法が試みられ、コロイド粒子の拡散現象、合金の規則不規則相転移、軟組成物質の不規則構造、磁性体の磁化

過程のドメイン構造などの研究に利用されるようになった。しかしながら、高輝度放射光源といえども、コヒーレントフラックスの割合は0.1%程度しかないので、数マイクロ秒から数秒の間データを蓄積しなければならず、速いタイムスケールの現象に放射光X線のスペックル強度相関分光法を適用することはできなかった。

レーザー励起プラズマを増幅媒質とする過渡励起タイプの軟X線レーザーは、たかだか0.1 Hz程度の繰り返しの単ショット光源ではあるものの、数ピコ秒から1ピコ秒程度のパルス幅をもち、1パルスに含まれる光子数は放射光を1秒間積算したときと同程度あり、100%近い空間コヒーレンスをもつ²⁾。プラズマ軟X線レーザーを用いれば、ナノメートルの空間スケールでピコ秒のタイムスケールをもつ現象を調べることができる。

誘電体の分極は熱平衡値のまわりに絶えずゆらいでいるが、相転移の臨界領域では相転移の前後に現れる2つの相のせめぎ合いが激しくなり、このせめぎ合いを反映してさまざまなタイムスケールの分極のゆらぎが出現することが

想定される。これらのゆらぎには、個々の分極のゆらぎから分極微小領域のゆらぎ、さらには分極微小領域の凝集したドメインのゆらぎまで、それぞれ異なる時間スケールのゆらぎが存在する。チタン酸バリウム (BaTiO₃) の場合、常誘電相と強誘電相との相転移に際し、常誘電相には相転移温度の 100 K も高い温度からサブミクロンの空間スケールの局所的な微小分極領域 (分極クラスター) の出現することが知られている³⁾。分極クラスターの分極は数十マイクロ秒の時間スケールで互いに直交する方向に向きを変えている⁴⁾。一方、分極クラスターの中では、個々の分極は熱的な励起や吸収を受け、分極クラスターの分極の大きさはこれらの励起や吸収の結果平衡値のまわりでゆらいでいる⁵⁾。数十マイクロ秒の時間スケールの分極の向きのゆらぎと分極クラスターの個々の分極のゆらぎとは、空間スケールの異なる統計集団に属するものと考えられる。分極クラスターに過剰な分極が付け加わると、クラスターの分極は熱的な励起や吸収を受けながら平均値に向かって緩和していく。この緩和の特性は臨界領域における熱的なゆらぎの特性を表すものと考えられる。

1. 強度相関分光法の新展開

スペckル強度の時間相関関数 $g^{(2)}(\tau)$ は散乱電場の四次の相関関数で定義され、

$$g^{(2)}(\tau) = \frac{\langle E^*(\mathbf{k}', \omega', t) E^*(\mathbf{k}'', \omega'', t+\tau) E(\mathbf{k}'', \omega'', t+\tau) E(\mathbf{k}', \omega', t) \rangle_t}{\langle E^*(\mathbf{k}', \omega, t) E(\mathbf{k}', \omega, t) \rangle_t \langle E^*(\mathbf{k}'', \omega'', t+\tau) E(\mathbf{k}'', \omega'', t+\tau) \rangle_t} \quad (1)$$

と表される。ここで、 $E(\mathbf{k}', \omega', t)$ 等は散乱電場を表し、 t および τ はそれぞれスペckル強度を相次いで測定した試行の時刻と相次ぐ 2 回の測定のための遅延時間を表し、 $\langle \dots \rangle_t$ は各試行時刻 t で測定された多数の試行に関する平均を意味し、測定対象の統計平均を表す。以下では、光源のショットごとの強度の変動を補償するために、強度分布全体で規格化したスペckル強度を用いて強度相関を考える。測定対象が異なる時間スケールの統計集団を含む場合、この統計平均は異なる統計集団ごとの積に分離することができる。

臨界領域にある BaTiO₃ に軟 X 線を照射すると、分極クラスターによるスペckルが現れる⁶⁾。この現象は、分極したクラスターが軟 X 線に対し複屈折を呈することによって常誘電相の母体と異なる屈折率をもつ微小な散乱体として働くことに起因する。しかしながら、数ピコ秒のパルス幅をもつプラズマ軟 X 線パルスで数十ピコ秒の時間差で観察したときには、観察時間の範囲で分極クラスターの分極

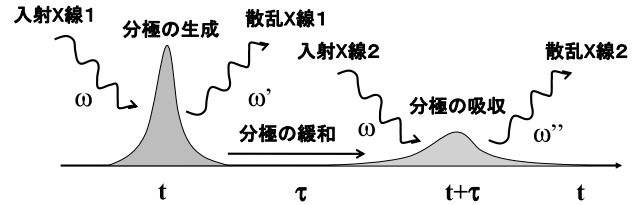


図1 軟 X 線二連パルス照射による分極クラスターの分極のゆらぎの測定法の原理。最初のパルスで分極クラスターに過剰な分極を付け加え、遅延時間の間に緩和して生き残った過剰な分極を次のパルスで消滅して、これらに際して散乱されたスペckル散乱強度の時間相関をみる。

の向きは変動しない静的なもののみなすことができる。静的な散乱体にはゆらぎが存在しないので、分極クラスターの数の観察時間に関する相関関数の値は 1 になる。この場合、強度相関は分極クラスターの中の個々の分極のゆらぎに起因するものだけとなる。

軟 X 線レーザーの二連パルス照射によるスペckルの強度相関測定の原理⁷⁾ を図 1 に模式的に示す。前の軟 X 線パルスが臨界領域にある BaTiO₃ の分極クラスターに照射されると 1 つの分極が生成され、軟 X 線パルスの持続時間の間には分極が成長して周辺に広がり、分極クラスターには過剰な分極が付け加わる。入射軟 X 線は、成長したこの過剰な分極によって散乱される。分極クラスターに付け加えられた過剰な分極は熱的な吸収を受け、平衡値に向かって緩和していく。この緩和の途中で後の軟 X 線パルスが照射されると、この時点までに生き残った過剰な分極から分極が 1 つ消滅し、パルスの持続時間の間には分極の消滅が周辺に広がり、生き残りの過剰な分極は消滅する。入射軟 X 線は生き残っていたこの過剰な分極による散乱を受ける。

この場合、スペckルの強度相関関数に現れる二連パルスによる散乱電場は、それぞれ、

$$E(\mathbf{k}', \omega', t) = E_0(\mathbf{k}, \omega, t) F(\mathbf{q}, \omega - \omega') \exp\{i(\mathbf{k}' \cdot \mathbf{x} - \omega' t)\} \quad (2)$$

$$E(\mathbf{k}'', \omega'', t+\tau) = E_0'(\mathbf{k}, \omega, t+\tau) F'(\mathbf{q}', \omega - \omega'') \exp\{i[\mathbf{k}'' \cdot \mathbf{x} - \omega''(t+\tau)]\} \quad (3)$$

と表される。ここで、 $E_0(\mathbf{k}, \omega, t)$ および $E_0'(\mathbf{k}, \omega, t+\tau)$ はそれぞれ前のパルスおよび後のパルスの入射電場を表し、 $F(\mathbf{q}, \omega - \omega')$ および $F'(\mathbf{q}', \omega - \omega'')$ はそれぞれ前のパルスおよび後のパルスの試料によるスペckルの散乱振幅を表し、それぞれ、

$$F(\mathbf{q}, \omega - \omega') = \langle \mathbf{k}', \omega' | \langle \varphi' | H_{\text{eff}} | \varphi \rangle | \mathbf{k}, \omega \rangle \quad (4)$$

$$F'(\mathbf{q}', \omega - \omega'') = \langle \mathbf{k}'', \omega'' | \langle \varphi | H'_{\text{eff}} | \varphi' \rangle | \mathbf{k}, \omega \rangle \quad (5)$$

と表される。ここで、 $|\mathbf{k}, \omega\rangle$ は入射軟 X 線の状態を表し、 $\langle \mathbf{k}', \omega' |$ および $\langle \mathbf{k}'', \omega'' |$ は前のパルスおよび後のパルスの散乱後の軟 X 線の状態を表す。また、 $|\varphi\rangle$ および $\langle \varphi' |$ は前

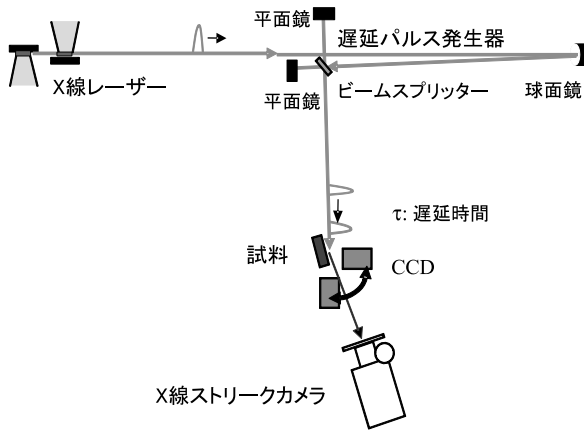


図2 プラズマ軟X線パルスレーザーを光源とする強度相関測定装置。マイケルソン型の遅延時間発生器で二連パルスを生じ、X線ストリークカメラを用いて二連パルスによるスペックル散乱強度を分離・記録する。

のパルスの照射前後の分極クラスターの状態を表す。一方、 $|\varphi''$ および $\langle\varphi|$ は後のパルスの照射前後の分極クラスターの状態を表す。軟X線パルスと分極の相互作用を表す H_{eff} は、入射軟X線光子を消滅して分極クラスターにナノメートルスケールの分極を付け加え、散乱軟X線光子を生成する有効ハミルトニアンで、 H'_{eff} は入射軟X線光子を消滅し分極クラスターからナノメートルスケールの分極を引き取り散乱軟X線光子を生成する有効ハミルトニアンである。前のパルスでストークス散乱のように励起された分極クラスターの状態は、後のパルスでアンチストークス散乱のように脱励起され、もとの状態に戻るようになる。

散乱強度の相関関数には、当然、入射電場 $E_0(\mathbf{k}, \omega, t)$ および $E_0'(\mathbf{k}, \omega, t+\tau)$ の熱的光源としての相関が現れるが、いまの場合、入射電場 $E_0(\mathbf{k}, \omega, t)$ と $E_0'(\mathbf{k}, \omega, t+\tau)$ は同じ軟X線パルスをビームスプリッターで2つのパルスに分けた電場であるから、同時刻における入射軟X線強度のゆらぎの観察時間に関する相関が現れ、これは可視度の2乗で表される。可視度の2乗で表されるパラメーターを β とすれば、 β は入射軟X線のコヒーレンスに依存し、一次コヒーレントな熱的光源については β は1になる。一方、分極クラスターの分極の数の分布がプランクの分布則（熱分布則）にしたがうものとするれば、二連パルスによるスペックル強度の二次の相関関数は一次の相関関数によって、

$$g^{(2)}(\mathbf{q}, \tau) = 1 + \beta |g^{(1)}(\mathbf{q}, \tau)|^2 \quad (6)$$

と表される。ここで、散乱ベクトル \mathbf{q} と \mathbf{q}' の差、および散乱前後の光子のエネルギー ω と ω' および ω'' の差は実験では分解できないので、これらの差は無視して表記している。さらに、この場合、一次の相関関数は単一の指数関数で表されるので、分極の数のゆらぎのコヒーレント時間を

τ_0 とすれば、

$$g^{(2)}(\mathbf{q}, \tau) = 1 + \beta \exp\left(-\frac{2\tau}{\tau_0}\right) \quad (7)$$

と表せる。それゆえ、二連パルスで照射して、スペックル散乱強度を測定し強度の時間相関を求めれば、入射軟X線の可視度と同時に分極のゆらぎの緩和時間 τ_0 を決めることができる。

2. 実験

実験装置⁸⁾は、図2に概略を示すように、ダブルターゲット方式の軟X線光源、集光ミラー、ビームスプリッター、マイケルソン型の遅延生成器、調整用CCDカメラ、試料ホルダー、および時間分解記録用ストリークカメラなどから構成されている。光源には、過渡励起電子衝突型Ni様Agプラズマ軟X線パルスレーザーを利用している。この軟X線パルスレーザーの波長は13.9 nmで、 10^{-4} 程度のエネルギー広がりをもち、発散角は0.5 mrad程度で、およそ7 psのパルス幅をもつ。1パルスに含まれる軟X線光子数は 10^{10} 程度あり、コヒーレントフラックスは80%以上もある。ダブルターゲット方式の軟X線レーザーの発光源のサイズは60 μm 程度で、これを発光源から3000 mm離れた位置に置いた球面鏡を用いて、ほぼ1:1で試料上に投影している。試料はフラックス法で成長させたいわゆるバタフライタイプのBaTiO₃単結晶で、相転移温度395 Kをもつ。試料温度は室温296~430 Kの範囲まで0.1 Kで温度制御ができるようになっている。試料ステージはX-Y-Z- θ 方向に可動で、試料に対する入射ビームの視射角を変えてスペックルを観察できるようになっている。試料表面の集光状態確認のため、反射光の様子を真空封止型のCCDで追尾して観察できるようになっている。実験は入射ビームの視射角を10°に設定して行った。垂直方向のビームの集光サイズは半値幅で60 μm 程度である。集光光路の途中に置いたビームスプリッターで入射ビームを2つに分け、2つの直入射鏡を用いてマイケルソン型の干渉計を組み、それぞれの光路の長さを調整して遅延時間を付けて軟X線二連パルスの生成を行っている。これらの二連パルスによるスペックルは、試料の下流650 mmに設置した、CsIをカソードとする軟X線ストリークカメラを用いて時間分解して記録している。軟X線ストリークカメラの入射スリットの幅は100 μm で、スリットの長さは水平方向に11 mmである。

試料温度を395 Kに設定し遅延時間を25 psとしたとき、軟X線ストリークカメラで記録したX線スペックル像を図3(a)に例示してある。この図の2本のストリーク像

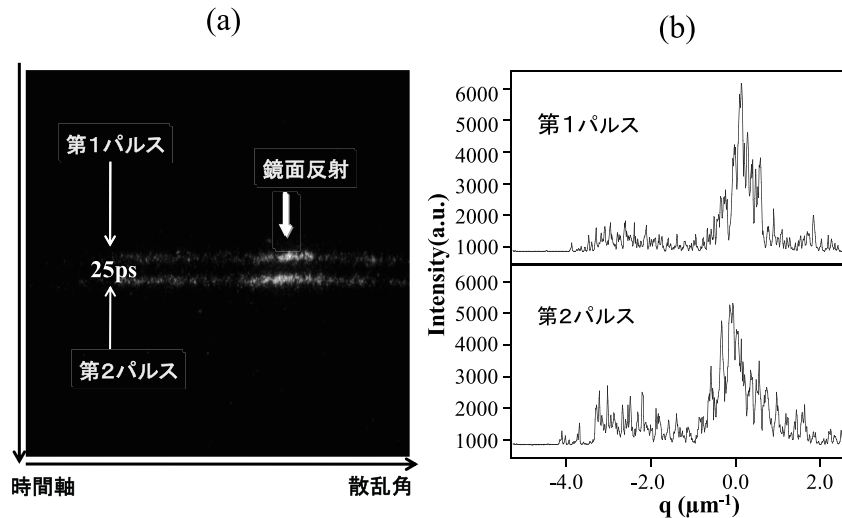


図3 ストリークカメラで観察した散乱面内の強度分布を表す (a) スペックル像と、(b) その強度プロファイル (散乱ベクトル q の原点は鏡面反射の位置にとってある)。

は水平面内のスペックル強度分布を表し、図の縦方向に時間分解されており、上から順に前のパルスによるスペックル像および後のパルスによるスペックル像である。強度分布の中心が鏡面反射の位置を表し、右側が高散乱角側である。図3 (b) は、鏡面反射の位置を $q=0$ として水平面内の散乱ベクトルの大きさ q について表した、二連パルスによるスペックル強度分布のプロファイルである。スペックル強度の変動の間隔はスペックルのサイズ $\lambda z/D$ に対応している。ここで、 z は試料と CCD の距離を表し、 D は試料に入射する軟 X 線の集光サイズを表す。

これらのプロファイルの同じ q に対応する規格化した強度の間で積 $I(t)I(t+\tau)$ を求め、測定時刻 t を変えて同様な測定を繰り返し、統計平均を求める。図4はこのようにして求めた強度相関関数 $g^{(2)}(q, \tau)$ の例で、鏡面反射を含む $q = \pm 0.24 \mu\text{m}^{-1}$ の範囲を示してある。鏡面反射のすそ野ではスペックル強度は弱く、 $g^{(2)}(q, \tau)$ の値は1のまわりで大きくばらつくので、鏡面反射の外側は議論しない。強度相関関数の値は、鏡面反射の中心の $q = \pm 0.08 \mu\text{m}^{-1}$ の範囲で大きく、この外側では1となる。鏡面反射の中心部分の散乱強度は入射軟 X 線パルスで照射された領域にある任意の分極クラスターからの寄与を意味するので、散乱角のこの範囲の強度相関は軟 X 線パルス照射によって生成された過剰な分極の緩和に関するダイナミクスを具現している。図4は値が多少変動しているため、適当な範囲で平均をとって強度相関関数を決める必要がある。散乱角 $q = \pm 0.08 \mu\text{m}^{-1}$ の範囲の大きさは入射ビームの発散角を考慮したときのスペックルサイズの程度であり、スペックルサイズの範囲がコヒーレントな領域である。不規則に分布する散乱体からの散乱光をスペックルサイズよりも広い範囲

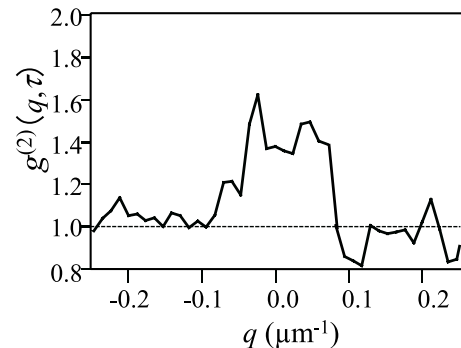


図4 スペックル像の強度プロファイルから求めた鏡面反射の中心付近の強度相関関数 $g^{(2)}(q, \tau)$ 。鏡面反射を中心とする $q = \pm 0.08 \mu\text{m}^{-1}$ の範囲はスペックルサイズに対応する。この範囲で平均をとって $g^{(2)}(0, \tau)$ の値とする。

で重ね合わせると、散乱光はコヒーレンスを消失する。強度相関関数の平均を求めるために一次コヒーレントなスペックルサイズを超えて強度相関関数の値を積算すると、一次コヒーレントでない散乱光は二次コヒーレントでないため、強度相関は意味を失う。鏡面反射の中心部分 $q = \pm 0.08 \mu\text{m}^{-1}$ の範囲で積算し平均値を求め、鏡面反射に対する強度相関関数 $g^{(2)}(0, \tau)$ の値とした。

3. 測定結果と議論

遅延時間を変えて強度相関関数 $g^{(2)}(0, \tau)$ を求め、式 (7) でフィッティングしたものが図5に試料温度をパラメーターとして示してある。図5 (a) と (b) はそれぞれ独立な測定によるもので、(a) は 393 K から 405 K まで 2 K 間隔で測定したもので、(b) は 401 K から 405 K まで 0.5 K 間隔で測定したものであり、(a) と (b) の同じ温度 399 K で測定したデータは再現性の程度を表している。これら

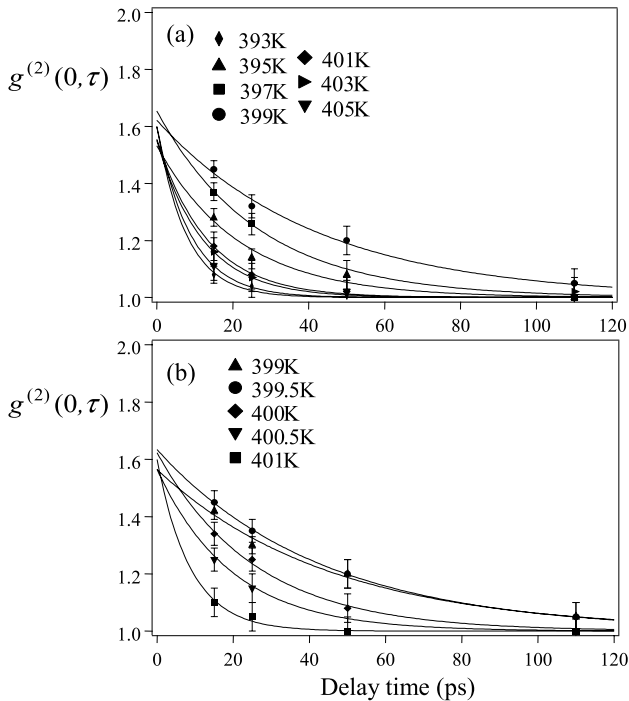


図5 遅延時間に対する強度相関関数 $g^{(2)}(0, \tau)$ の変化. 単一の指数関数でフィットして可視度 β と緩和時間 τ_0 の値を求めた. 可視度 β の値は試料の温度によらず 0.6 程度の値になる. 図の (a) と (b) のデータはそれぞれ独立な実験によって得られた.

のデータはいずれも単一の指数関数でよくフィットでき $\tau=0$ における β の値はすべての温度についてほぼ 0.6 付近の値を示している. この値は入射軟 X 線レーザーの可視度が 80% 程度であることを意味し, この実験の場合, 軟 X 線レーザーの発散角が 0.5 mrad 程度であることを考慮すると, 発散角が 0.2 mrad の場合にヤングのダブルスリットを用いて測った実験結果と比べて妥当な値といえる. この結果は測定の信頼性と解析の妥当性を表しているものである.

図5のデータからフィッティングで緩和時間 τ_0 を求めて, τ_0 の温度依存性をプロットして図6に示した. 分極クラスターの分極の大きさの温度依存性も同じ図に示してある. 図に示した温度範囲は相転移の臨界領域に相当し, 試料の温度が高温側から T_c に向かって低下すると, 緩和時間は十数ピコ秒から数十ピコ秒の範囲で大きく変動するが, 転移温度 T_c の 5 K ほど高温側で急激に長くなり, 分極が最大になる温度で最も長くなり, 緩和時間の最大値は 90 ピコ秒程度になる.

これらの振る舞いは, 分極クラスターには, 相転移温度のおよそ 4.5 K 高温側で分極のゆらぎが大きくなり遅くなる現象, つまり, 臨界緩和の現象が起きていることを意味している. この温度付近で緩和時間が発散的に長くなり, 分極クラスターが動的な存在から静的な存在に転化するこ

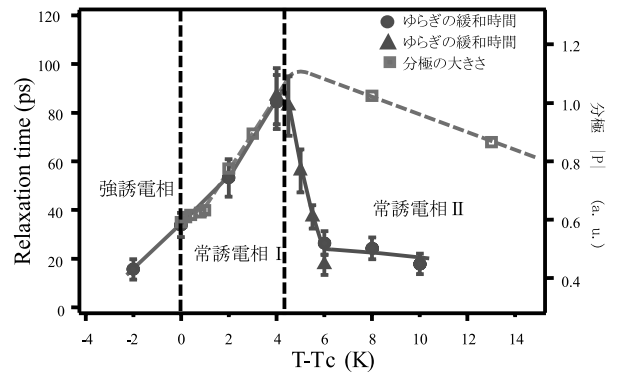


図6 緩和時間 τ_0 および分極の温度依存性. 試料温度が下がると, T_c のおよそ 4.5 K 高温側で緩和時間は突然遅くなり最大値をとり, 分極の大きさもほぼ同じ温度で最大値をとる. これらの事実は, この温度で分極クラスターに臨界緩和の現象が起きていることを意味する.

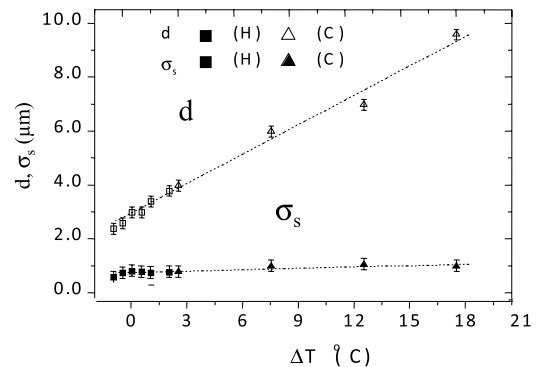


図7 分極クラスター間距離 d およびクラスターサイズ σ_s の温度依存性. 分極クラスターのクラスター間距離は温度の低下に比例して短くなるが, クラスターサイズはあまり変化しない. これらのデータの近似直線 (図の点線) は転移温度の 6 K 低温側で交わる.

とを示唆している. この場合, ゆらぎの緩和時間がいったん最大になった後また短くなっていることは, 分極が静的な存在になったためであると解釈できる. 静的な分極クラスターでは分極のゆらぎは小さく, 緩和が速くなるからである. 分極クラスターのサイズ, クラスター間距離の温度依存性は図7のように変化し, クラスターサイズがほとんど変化しないのに対し, クラスター間距離は温度に比例して短くなる⁶⁾. 図7の直線を低温側に延長すると, これらの直線は転移温度の 6 K 低温側で交差し, このことは試料がこの温度に達すると試料全体が分極クラスターで埋め尽くされることを意味する. これらの実験結果から, 転移温度の 100 K 程度から出現した分極クラスターは, 相転移温度に近づくにしたがいその数を増し, 相転移温度のおよそ 4.5 K 高温側で臨界緩和を示し, 動的な存在から静的な存在に転化して, 相転移温度で分極クラスターの分極の向きがそろって巨視的な分極領域が発生するという相転移のシ

ナリオが描ける。これらの巨視的な分極領域は相転移温度の6 K低温側においてすべて埋め尽くされ、古典的な分極ドメインが完結する。

この研究では、分極クラスターを構成している個々の分極の緩和時間の臨界領域における振る舞いを観察することによって、なぜ分極クラスターに分極の大きさは相転移温度より4.5 K高温側で最大になるのかという疑問や、BaTiO₃の相転移にまつわる変位型相転移と秩序無秩序型相転移のクロスオーバー/共存の問題⁹⁻¹¹⁾に対し、分極クラスターの動的挙動に基礎をおいた新しい観点からひとつの回答を与えることができた。組成相境界など誘電体の相転移の臨界領域は複数の安定相がせめぎ合う不安定領域であり、この領域における分極の動的挙動には、空間スケールと時間スケールのそれぞれに依存して安定領域には現れない物性が姿を見せるものと考えられる。そのような偶然姿を見せる過渡的領域の物性は、異なる環境のもとでは安定な相の物性として出現する可能性を秘めている。レーザー励起によるスペックル強度相関分光法は、X線自由電子レーザー(XFEL)や高調波X線などの短いパルス幅のコヒーレントパルスX線光源の発展によって、電荷密度波(CDW)やスピン密度波(SDW)、さらには高温超伝導体の動的ストライプなど広く物性の研究に展開されるものと考えられる。レーザー励起によるスペックル強度相関分光法は、相転移の臨界領域において新しい物質の可能性を探る探索の窓である。

この研究は、JSTのCREST研究領域「物質現象の解明と応用に資する新しい計測・分析基盤技術」(研究総括田中通義)のもと、研究課題「高いコヒーレンスをもつ軟X線レーザーを利用した新固体分光法の構築」(研究代表者並河一道)として、共同研究者岸本牧(日本原子力研究開発機構)、那須奎一郎(高エネルギー加速器研究機構)、松

下栄子(岐阜大学)、R. Z. Tai(上海応用物理研究所)とともに、日本原子力研究開発機構関西光科学研究所で行った研究である。付記して、感謝する。

文 献

- 1) J. W. Goodman: *Speckle Phenomena in Optics* (Roberts and Company Publishers, Colorado, 2006).
- 2) M. Nishikino, M. Tanaka, K. Nagashima, M. Kishimoto, M. Kado, T. Kawachi, K. Sukegawa, Y. Ochi, N. Hasegawa and Y. Kato: "Demonstration of a soft-x-ray laser at 13.9 nm with full spatial coherence," *Phys. Rev. A*, **68** (2003) 061802 (R).
- 3) G. Burns and F. H. Dacol: "Polarization in the cubic phase of BaTiO₃," *Solid State Commun.*, **42** (1982) 9-12.
- 4) B. Zalar, A. Lebar, J. Seliger, R. Blinc, V. V. Laguta and M. Itoh: "NMR study of disorder in BaTiO₃ and SrTiO₃," *Phys. Rev. B*, **71** (2005) 064107.
- 5) M. Maglione, R. Böhmer, A. Loidl and U. T. Höchli: "Polar relaxation mode in pure and iron-doped barium titanate," *Phys. Rev. B*, **40** (1989) 11441-11444.
- 6) R. Z. Tai, K. Namikawa, A. Sawada, M. Kishimoto, M. Tanaka, P. Lu, K. Nagashima, H. Maruyama and M. Ando: "Picosecond view of microscopic-scale polarization clusters in paraelectric BaTiO₃," *Phys. Rev. Lett.*, **93** (2004) 087601.
- 7) K. Namikawa, M. Kishimoto, K. Nasu, E. Matsushita, R. Z. Tai, K. Sukegawa, H. Yamatani, H. Hasegawa, M. Nishikino, M. Tanaka and K. Nagashima: "Direct observation of the critical relaxation of polarization clusters in BaTiO₃ using a pulsed X-ray laser technique," *Phys. Rev. Lett.* **103** (2009) 197401.
- 8) M. Kishimoto, K. Namikawa, K. Sukegawa, H. Yamatani, N. Hasegawa and M. Tanaka: "Intensity correlation measurement system by picosecond single shot soft x-ray laser," *Rev. Sci. Instrum.*, **81** (2010) 013905.
- 9) M. Stachiotti, A. Dobry R. Migoni and A. Bussmann-Holder: "Crossover from a displacive to an order-disorder transition in the nonlinear-polarizability model," *Phys. Rev. B*, **47** (1993) 2473-2479.
- 10) B. Zalar, V. V. Laguta and R. Blinc: "NMR evidence for the coexistence of order-disorder and displacive components in barium titanate," *Phys. Rev. Lett.*, **90** (2003) 037601.
- 11) K. Ji, K. Namikawa, H. Zheng and K. Nasu: "Quantum Monte Carlo study on speckle variation due to photorelaxation of ferroelectric clusters in paraelectric barium titanate," *Phys. Rev. B*, **79** (2009) 144304.

(2010年12月21日受理)