テラヘルツ分光で視るガラスのボソンピーク

1筑波大学 数理物質系 物質工学域,2立命館大学 理工学部 物理科学科

森 龍也¹,藤井 康裕²,小島 誠治¹

Boson peak dynamics investigated by terahertz spectroscopy

Tatsuya Mori¹, Yasuhiro Fujii², Seiji Kojima¹

¹Division of Materials Science, University of Tsukuba ²Department of Physical Sciences, Ritsumeikan University

1. はじめに

ボソンピーク (boson peak, BP) とは, ガ ラス形成物質において THz 帯に普遍的に現わ れる励起とされ, ガラスの未解決問題の一つと して古くより実験, 理論の両面で研究がなされ てきた[1]。BP は, 振動状態密度g(v)を周波 数vで2度除した, g(v)/v²のスペクトルに過 剰な状態として現われることが知られており, これは, 3次元デバイモデルからの逸脱を意味 している。構造ガラスにおいて THz 帯に必ず 現われることから, その起源に関し多くの議論 がなされ, わかりやすい描像としては局所的振 動モードに由来するという説や横波音響フォノ ンの特異点の変形説などがある[1,2]。

BP を検出する手法として有名なのが,非弾 性中性子散乱 (inelastic neutron scattering, INS), ラマン散乱,そして低温比熱である。 INS であれば,直接的に振動状態密度g(v)を 決定できるため, $g(v)/v^2$ の BP を観測しやす い。一方,ラマン散乱では室温における実験ス ペクトルに BP が現われることから,低波数領 域を観測できる分光系を有していれば比較的容易に BP を検出できる。また,比熱 C が内部エネルギーの温度微分によることに起因して,約10 K 程に C/T[®]のプロットにおいて BP が現われる。

では、一般にラマン散乱と相補的な分光手法 である赤外分光では BP を検出できないのか? 特に、近年発展が目覚ましいテラヘルツ (THz)分光によって BP が検出できてもおか しくない。ところが、2000年頃より現在まで、 THz帯の分光手法として確立してきた THz 時 間領域分光法(terahertz time-domain spectroscopy, THz-TDS)によってガラスの BP を検出したという報告は殆どなかった[3,4]。 だが、以下に見るように THz 分光によって BP を検出することは容易である[4]。

BP を THz 分光(赤外分光) でどのように 検出するかを考えるには,次の非晶質物質に対 する線形応答理論から得られる関係式を見る必 要がある[5]。

$$\alpha(v) = C_{\rm IR}(v)g(v) \tag{1}$$

ここで, *a*(*v*)は吸収係数, *C*_R(*v*)は赤外振動結 合定数である。この式では, 波数の選択則の破 れを仮定しており, これはガラス形成物質を並 進対称性を持たない一つの巨大な分子とみなせ ば, 本質的にはどのモードも(結晶における音

^{〒305-8573} 茨城県つくば市天王台 1-1-1 TEL 029-853-5304 FAX 029-853-5304 E-mail:mori@ims.tsukuba.ac.jp

響モードでも)赤外活性となるという考え方で ある。さて、BP は、g(v)自身ではなく $g(v)/v^2$ のスペクトルに現われるピークであるから、こ れを赤外分光の結果から見るには、式(1)を以 下のように変形する。

 $\alpha(v)/v^2 = C_{IR}(v)g(v)/v^2$ (2) これから明らかなように、BP は $\alpha(v)$ のスペク トルに直接現れるのではなく、 $\alpha(v)/v^2$ の表示 現われることが期待される。

本研究では、赤外分光で BP を検出するにあ たり、THz-TDS の帯域で高精度スペクトルを 取得する目的から、約1 THz に BP を有する ガラス試料としてグルコースガラスを選定して いる。

2. 実験手法

本研究対象のD-(+)-グルコース (Sigma-Aldrich 社製) はガラス転移温度 T_s は 310 K を 有する。測定試料は融液冷却法で作製した。THz 分光手法として, THz-TDS (筑波大学, 栃木 ニコン社製 RT-10000) を用いた。ラマン散乱 分光手法として, シングルモノクロメータ分光 器 (立命館大学, Jovin-Yvon 社製 HR 320) と レーザーは波長 532 nm の Nd: YAG レーザー (Oxxius 社製 LMX-300 S) を用いた。ブリル アン散乱は, 6パス-タンデムファブリペロー 干渉計 (韓国ハリム大学, J. H. Ko 教授, JRS 社製) の 90 度散乱配置測定により, 横波音速 の絶対値の直接決定を行った。

THz 光で視るガラスのボソンピーク, および他の実験手法との比較

図1(a), (b)に THz-TDS で得られた複素誘 電率の実部 $\epsilon'(v)$ と虚部 $\epsilon''(v)$ を示す。吸収係 数と誘電率虚部は, $\alpha(v) = v\epsilon''(v) \cdot 2\pi/[cn'(v)]$ の関係で結ばれ, ほぼ周波数に比例している。 ここで, c は光速, n'(v)は複素屈折率の実部 である。 $\epsilon''(v)$ の1 THz 付近に注目すると, こ ぶ構造が見られるだけで吸収ピークは存在しな い。しかし, 図1(c)から分かるように, $\alpha(v)/$



図1 グルコースガラスの(a) 複素誘電率の実部 ε'(ν) と(b) 虚部 ε"(ν),および(c) ボソンピークプロ ット α(v)/v²。

 $v^2 \propto \varepsilon''(v)/v$ のスペクトルには低温で1.17 THzに明瞭にピークが現われており、これが 赤外スペクトルで視る BP である。BP は、g(v)においても直接的なピークではなく $g(v)/v^2$ に おけるピーク構造であったが、これは吸収係数 においても同様であることがよくわかる。さら に、この $\alpha(v)/v^2$ 表示においてピークが現われ るということは、赤外スペクトルの BP は、何 らかの単一モードを観測したものではなく,ガ ラス状態のg(v)全体を反映した結果現れた構造であると考えられる。

次に、ラマン散乱の結果を見る。図2(a)に は測定されたラマン強度スペクトル、図2(b) はそれを関係式

$$I(v) = (n(v) + 1)\chi''(v)$$
(3)



図2 グルコースガラスの(a)ラマンスペクトル*I* (v),(b)ラマン感受率の虚部 x["](v),および(c) ボソンピークプロット x["](v)/v。

によってラマン感受率の虚部 y"(v)に変換した スペクトル,図2(c)はχ"(v)を周波数で割った $\chi''(v)/v O X \ll p + \nu \subset b \ll c$ $[\exp(hv/k_{\rm B}T)-1]$ はボース・アインシュタイン 分布関数である。赤外スペクトルと同様, χ"(v) にはピークが現れないが, χ["](v)/vに明瞭に BPが現れている(215Kでは1.24THz)。こ れは, $\alpha(v)/v^2$ にピークが現れる事情と同じで ある。赤外スペクトルとの大きな違いは、実験 で得られるラマン強度スペクトル I(v)にも BP と思しきピークが明瞭に現れることであり、こ れが低波数ラマン散乱で BP が検出可能である ということを有名にしている。しかし、この実 験スペクトル*I*(*v*)に見られるピークは、温度 因子によって作られる「普遍的な見かけ上の ピーク | であることに注意しなければならな い。このピークが形作られる理由は、式(3)の 温度因子 n(v) +1 にある。1 THz の光子エネル ギーは4.14 meV. 温度に換算すると48Kで あるが、これは室温の300Kに比べて十分低温 (低エネルギー) である。そのため, n(v) + 1を高温近似として展開すると、1/vと表され る。つまり、式(3)より実験スペクトルI(v)が χ" (v) /v のスペクトル形状を持つ,所謂 BP プ ロットと同じ形状になることがわかる。この効 果は低温(約20K以下)で消失するが、一般 にガラスのラマン散乱の実験では室温測定が多 く. THz帯に影響を及ぼす温度因子の事情が 専門外の研究者にとってわかりづらくなってい ることに注意されたい。

最後に、先行研究で得られている INS の結 果[6]と、我々の THz 帯赤外・ラマン分光の結 果を比較したい。図 3 にその比較を示す。まず、 BP は $\alpha(v)/v^2$ 、および $\chi''(v)/v$ のプロットに明 瞭に観測されているが、逆に $g(v)/v^2$ スペクト ルには現れていない。これは、室温のスペクト ルであり、グルコースの T_a (310 K) に近いた めに速い緩和の裾が存在し、BP を不明瞭にし ていると考えられる。もし低温測定(約 200 K 以下)を行えば、約 0.9 THz に $g(v)/v^2$ の BP



図3 グルコースガラスの(a) INSより得られた分散関係[6],(b) INSより得られた振動状態密度g(v)
 [6],(c) THz-TDSの結果(ε"(v), α(v)/v²),(d) ラマン散乱の結果(χ"(v), χ"(v)/v),および(e)
 THz-TDSで得た D-(+)-グルコース多結晶体のε"(v)のスペクトル。

が観測されるはずである。一方, g(v), $\varepsilon''(v)$, $\chi''(v)$ のスペクトルが類似性を示しているが, これは BP 以上の光振動結合定数が比例的な関 数形を持つことに由来する。

INS による分散関係の結果[6]に目を移す と、図 3(a)にLモードと名付けられている局 在的なフラットなモードと、Hモードと名付け られている分散的なモードが観測されているこ とがわかる[6]。Lモードはグルコースの BP の起源と考えられるが、そのエネルギーは 1.7 THz 程であり、これは図 3(b)のg(v)のこぶの 位置に対応し、かつ BP 周波数よりやや大き い。これは、g(Q,v)からg(v)を計算する際に、 低波数側の情報が強調されることと、各モード がブロードであることに由来すると考えること で説明できる。

また,図3(e)の結晶の赤外スペクトルと比 較すると、Lモードは最低次の光学フォノンエ ネルギーに対応している。一方、図3(a)のH モードに見られる2.6 THzのキンク構造は、 その周波数の光学フォノンエネルギーと一致し ており、これらのモードの混成による結果現れ た構造であると解釈できるだろう。図3(a)に ブリルアン散乱から得られた縦波と横波のモー ドをそれぞれ破線と直線で外挿して表してい る。縦波は INS の Hモードと概ね一致するが、 横波は Lモードと一致せず、縦波音響モード と Lモードの混成が示唆される。

以上、古くより研究がなされているガラスの BPがTHz分光でも明瞭に観測できることを グルコースガラスを例にとって示し、ラマン散 乱と非弾性中性子散乱の結果と比較した。THz 光と振動状態の相互作用に関し、理論面からの 理解を行うには、一般に $C_{IR}(v)$ の計算を行い実 験結果と比較することが必要である。BP 周波 数近傍の $C_{IR}(v)$ に関する研究は実験・理論の両 面ともに研究例が非常に少なく、本研究を皮切 りに今後の発展が期待される。

また, BPの THz 光による検出の応用を考 えると, 例えば音速の評価と合わせれば, 密度 やずり弾性率などのマクロ物性を間接的に評価 できる[7]。ラマン散乱と比較した THz 分光の 優位点としては, 可視光領域で不透明なガラス でも容易に分光が可能であることや, 光損傷を 与えにくいことなどである。THz 光の特色を 活かした BP に関連する諸物性の評価法と応用 開発は今後の課題である。

4. おわりに

赤外スペクトルにおけるガラスの BP は, $a(v)/v^2$ のプロットに現れる普遍的なピークで ある。これは、 $C_{\mathbb{R}}(v)$ を介して間接的に現れる ピーク構造であるが、今後はこの $C_{\mathbb{R}}(v)$ を理論 モデル構築も含め理解、評価する必要がある。 これにより、BP のテラヘルツ分光を物性評価 と応用への利用に繋げたい。THz 光という新 たな目が BP の起源理解の一助になること、そ して、テラヘルツ分光が BP 検出のスタンダー ドな一手法として認識、利用されていくことを 期待したい。

参考文献

- 1) T. Nakayama, Rep. Prog. Phys. 65, 1195 (2002).
- A. I. Chumakov *et al.*, Phys. Rev. Lett. 106, 225501 (2011).
- M. Naftaly and R. E. Miles, J. Non-Cryst. Solids 351, 3341 (2005).
- M. Kabeya, T. Mori, Y. Fujii, B. W. Lee, J. H. Ko, A. Koreeda, and S. Kojima, Phys. Rev. B 94, 224204 (2016).
- 5) F. L. Galeener and P. N. Sen, Phys. Rev. B 17, 1928 (1978).
- N. Violini, A. Orecchini, A. Paciaroni, C. Petrillo, and F. Sacchetti, Phys. Rev. B 85, 134204 (2012).
- 7) S. Kojima, Y. Matsuda, Y. Fukawa, M. Kawashima, Y. Moriya, T. Yamada, O. Yamamuro, M. Kodama, J. Non-Cryst. Solids 356, 2524 (2010).