

# ガラスのテラヘルツ帯普遍的励起ボゾンピーク： 分光手法の観点から

<sup>1</sup>筑波大学 数理物質系 物質工学域

<sup>2</sup>立命館大学 理工学部 物理科学科

<sup>3</sup>東京工業大学 科学技術創成研究院 フロンティア材料研究所

<sup>4</sup>東京大学 大学院総合文化研究科

森 龍也<sup>1</sup>、藤井 康裕<sup>2</sup>、気谷 卓<sup>3</sup>、水野 英如<sup>4</sup>

## Universal excitation boson peak of glass: from the perspective of spectroscopy

Tatsuya Mori<sup>1</sup>, Yasuhiro Fujii<sup>2</sup>, Suguru Kitani<sup>3</sup>, Hideyuki Mizuno<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Division of Materials Science, University of Tsukuba

<sup>2</sup>Department of Physical Sciences, Ritsumeikan University

<sup>3</sup>Laboratory for Materials and Structures, Institute of Innovative Research, Tokyo Institute of Technology

<sup>4</sup>Graduate School of Arts and Sciences, The University of Tokyo

今から 50 年程前に、Zeller と Pohl による低温熱物性の実験によって、ガラス形成物質には結晶の音波のデバイ理論から大きく逸脱する振る舞いが存在することが明らかにされた [1]。結晶のデバイ理論では、3次元物質の振動状態密度  $g(\nu)$  は  $\nu^2$  に比例するが、これは低温比熱  $C(T)$  が  $T^3$  に比例することを意味する。しかし、ガラスでは約 10 K 付近において  $C(T)/T^3$  にピークが観測され、その後ラマン散乱や非弾性中性子散乱などにおける 1 THz 付近のピーク観測も伴い、このピークは後に「ボゾンピーク (boson peak, BP)」と名付けられることになる。ここで「ボゾン」の名称は、ラマン散乱における温度因子がフェルミ統計ではなくボーズ統計に従うことに由来する [2]。

BP はガラス形成物質において約 1 THz に現れるが、テラヘルツ帯は原子振動 (光学フォノン) の中では低周波数域に属し、かつ「音波の終わり」の帯域でもある。この BP の起源としては、現在二つの考えが主流になっている。一つは、弾性率の不均一な分布が BP を発現させるという考えである。実際に、不均一な弾性体方程式を平均場近似によって解くことで BP が説明され [3]、また、分子シミュレーションを用いた検証も行われている [4]。もう一つは、ジャミング転移に付随した臨界現象と捉える考えである。こちらにも有効媒質近似による理論解析 [5]、および分子シミュレーションを用いた検証 [6] が行われ、理論・シミュレーションの両者によって BP がジャミング転移点で発散することが示されている。これら二つ以外にも、横波音波 (Transverse Acoustic wave) の終わり (TA van Hove 特異点) の変形説や [7]、類似して局在振動モードに由来する説がある [8]。しかし、これまでの理論やシミュレーションは極め

〒 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

て単純な分子モデルに基づいたものであり、現実物質のBPの十全な理解は今後の大きな課題と言える。

BPを観測する実験手法としては、 $g(\nu)$ の情報を直接反映する比熱測定や非弾性中性子（またはX線）散乱 [9] が王道と言える。しかし、これらの測定においてBPは $C(T)$ や $g(\nu)$ に直接現れるピークではなく、あくまでも $C(T)/T^3$ および $g(\nu)/\nu^2$ に現れるピーク構造であることに注意すべきである。

中性子・放射光施設などの大型施設ではなく、研究室レベルのコンパクトな装置で多くの試料に対しBPを系統的に測定する場合には、ラマン散乱が有効である。ラマン散乱の有利な点は、「室温にてラマン分光実験を行った場合」、本来直接的なピークではないBPが、取得したラマンスペクトル $I(\nu)$ に明瞭なピークとして観測される点にある（図1 (a)）。なぜ、ラマン散乱ではBPが直接現れるのか？これを理解するには、以下の式について考える必要がある。

$$I(\nu) = [n_B(\nu, T) + 1]\chi''(\nu), \quad (1)$$

ここで  $n_B(\nu, T) = [\exp(h\nu/k_B T) - 1]^{-1}$  はボース-アインシュタイン分布関数、 $\chi''(\nu)$  はラマン感受率の虚部である。さて、一般にBPは1 THz 付近に現れ、かつ、我々の生活する環境の温度は、概ね300 K（摂氏20 °C 台）である。そして、1 THzの振動エネルギーは約50 Kに相当することを考慮すると（1 THz = 33.3 cm<sup>-1</sup> = 4.14 meV = 48 K）、上式の温度は1 THzに対して高温であるとみなせる。そのため、式(1)の $n_B(\nu, T) + 1$ を高温近似として級数展開すると、

$$n_B(\nu, T) + 1 \approx \frac{k_B T}{h\nu} \propto \frac{1}{\nu} \quad (2)$$

と近似され、周波数 $\nu$ の逆数に比例することがわかる。ラマンスペクトルのBPプロットは図1 (c) に示すように

$$\frac{\chi''(\nu)}{\nu} \propto C_{\text{Raman}}(\nu) \frac{g(\nu)}{\nu^2} \quad (3)$$

であるため（ $C_{\text{Raman}}(\nu)$ はラマン結合定数）、式(1)~式(3)より、室温のラマンスペクトル形状はまさにこのBPプロットに近似されていることがわかる [10, 11]。もし我々の生活環境が、例えば20 Kであったとしたら、ラマン散乱実験を行ってもBPは $I(\nu)$ にピークとして現れない。BP検出手法としてラマン散乱が有名になった重要な理由の一つに、我々の生活環境の室温が300 KかつBPが1 THzであるという組み合わせが挙げられるだろう。

次に、ラマン散乱と相補的な赤外分光によるBP検出を考える [10, 11]。そのためには、不規則系に対する線形応答理論から導かれる以下の近似式を見るのが良い [12]。

$$\alpha(\nu) = C_{\text{IR}}(\nu) \cdot g(\nu), \quad (4)$$

ここで、 $\alpha(\nu)$ は吸収係数、 $C_{\text{IR}}(\nu)$ は赤外光振動結合定数である。3次元物質であれば、BPは $g(\nu)/\nu^2$ に現れるのだから、上式を変形して、

$$\frac{\alpha(\nu)}{\nu^2} = C_{\text{IR}}(\nu) \cdot \frac{g(\nu)}{\nu^2}. \quad (5)$$

つまり、赤外スペクトルにおけるBPは $\alpha(\nu)$ ではなく $\alpha(\nu)/\nu^2$ のスペクトルに現れることが期待される。図1 (d) と1 (f) にテラヘルツ時間領域分光で得られたグルコースガラスの $\alpha(\nu)$ と $\alpha(\nu)/\nu^2$ スペクトルをそれぞれ示すが、 $\alpha(\nu)$ の1 THz 付近にはBPに起因する構造が全く現れていないように見えるにも関わらず、 $\alpha(\nu)/\nu^2$ において1.2 THzに明瞭にBPが現れていることがわかる。このテラヘルツ（遠赤外）分光による $\alpha(\nu)/\nu^2$ スペクトルを利用したBP検出は、2000年より以前のガラス研究者にはよく知られていた [13]。しかし、近年のフェムト秒レーザーを用いたテラヘルツ光発生技術を中心に利用するテラヘルツ分光研究者には、筆者も含め、この事情がうまく伝わらなかったようで、

比較的最近まで誘電率虚部  $\epsilon''(\nu)$  の吸収ピークがBPであるという勘違いが続いていた [10, 11]。なお、図1 (f) において室温付近でBPが不明瞭であるのは、BPが消失しているわけではなく、より低周波側 (kHz~GHz 程度) に存在している速い緩和の裾がテラヘルツ帯まで伸びていることによる。この見かけ上のBPの消失を回避し情報を抽出するには、例えば消衰係数または  $\epsilon''(\nu)$  の変曲点の周波数からBP周波数を見積もる方法などが考えられる。また、この「吸収ピークではないBP」は、従来の基礎誘電関数 (ローレンツモデルやデバイ緩和モデル) では表すことができない普遍性を持つ。これを克服するために、共鳴振動の基礎モデルであるローレンツモデルの半値幅に周波数依存性を持たせることで、BPモードを再現可能な誘電関数も新たに提案されている [14]。

最後に、振動状態密度、ラマンスペクトル、

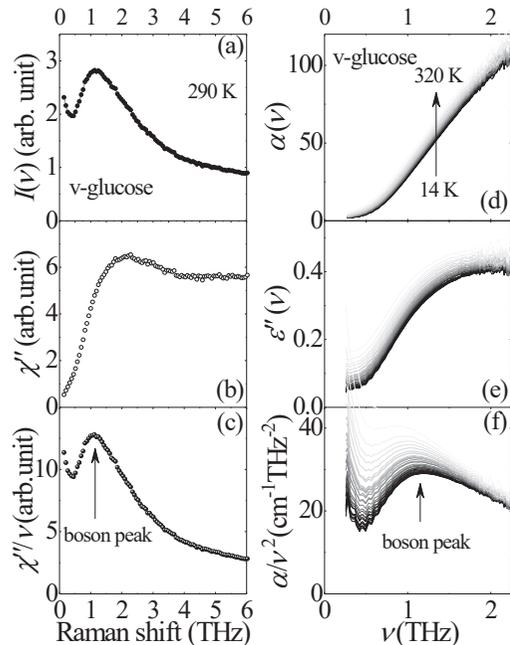


図1 グルコースガラスのラマンスペクトル ((a)-(c)) と赤外 (テラヘルツ) スペクトル ((d)-(f)) : (a) 室温実験で得たラマンスペクトル、(b) 複素誘電率の虚部、および (c) ラマンのBPプロット。(d) 吸収係数、(e) 複素誘電率の虚部、および (f) 赤外のボゾンピークプロット。関連する式は付録参照。

赤外スペクトルのBPプロットの比較を行う。図2を見ると、 $g(\nu)/\nu^2$  と  $\alpha(\nu)/\nu^2$  におけるBP周波数はほぼ同一であるのに対し、ラマン散乱  $\chi''(\nu)/\nu$  におけるBP周波数は  $g(\nu)/\nu^2$  のピークの約1.3倍ほど大きいことがわかる。BP周波数帯のラマンスペクトルは空間的に揺らいだ光弾性定数による弾性歪と光との結合によって説明できるが [15]、このBP周波数の増大は、現象論的には  $C_{\text{Raman}}(\nu)$  がBP周波数近傍で周波数の一次の項が支配的であることに起因している。一方、 $\alpha(\nu)/\nu^2$  については、 $C_{\text{IR}}(\nu)$  の定数項が支配的である物質が多く、 $g(\nu)/\nu^2$  のピーク周波数とほぼ同一となることが多い。BP周波数以上の結合定数は、多くのガラスでラマン・赤外スペクトルともに一次の項が主であるために、 $g(\nu)$  にと  $\chi''(\nu)$ 、そして  $\epsilon''(\nu)$  が概ね相似形になる。これらの物理量の関係式は付録にまとめてある [11]。

以上、BPの振る舞いに関し主に分光手法の観点から述べてきた。BPはナノスケールの弾

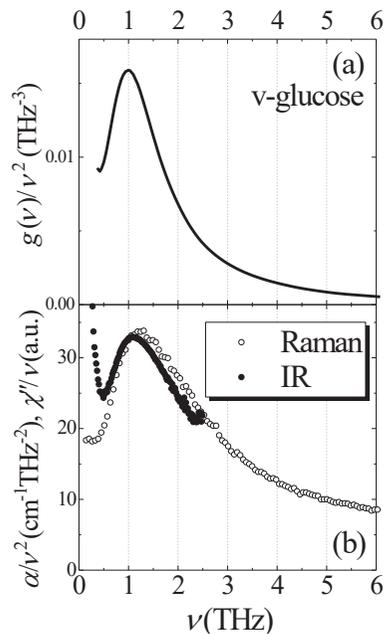


図2 グルコースガラスの (a) 低温比熱測定の結果から決定した  $g(\nu)/\nu^2$ 、および (b) ラマン・赤外のBPプロットである  $\chi''(\nu)/\nu$  と  $\alpha(\nu)/\nu^2$  (約210Kのデータより算出)。

性特性と密接な関係を持つため、上記の実験手法を組み合わせること、および理論の助けを得ることで、ガラスのナノスケール局所弾性率の情報を抽出することも可能になる。コンパクトサイズかつ室温で測定が可能な手法はラマン分光とテラヘルツ分光であるが、ラマン分光は  $g(\nu)$  全体のスペクトルを良く反映する非常に有効な手段である。一方、テラヘルツ分光は光学定数の絶対値の決定が可能という優位点を持ち、このことは、光と  $g(\nu)$  の相互作用が十分に理解されれば  $g(\nu)$  の絶対値の決定に繋がるため、BP 強度の絶対値の決定手法として有望である。今後これらの分光手法が、ガラスの弾性不均一性の評価法として、基礎研究のみならず産業応用の場においても相補的に利用されることを期待している。

付録：ラマン・赤外スペクトルの BP プロットに関する関係式

$$C_{\text{Raman}}(\nu)g(\nu) \propto \nu \chi''(\nu) = \frac{\nu I(\nu)}{n_{\text{B}}(\nu, T) + 1} \approx \nu^2 I(\nu),$$

$$C_{\text{Raman}}(\nu) \frac{g(\nu)}{\nu} \propto \chi''(\nu) = \frac{I(\nu)}{n_{\text{B}}(\nu, T) + 1} \approx \nu I(\nu),$$

$$C_{\text{Raman}}(\nu) \frac{g(\nu)}{\nu^2} \propto \frac{\chi''(\nu)}{\nu} = \frac{I(\nu)}{\nu[n_{\text{B}}(\nu, T) + 1]} \approx I(\nu),$$

$$C_{\text{IR}}(\nu)g(\nu) = \alpha(\nu),$$

$$C_{\text{IR}}(\nu) \frac{g(\nu)}{\nu} = \frac{\alpha(\nu)}{\nu} = \frac{2\pi\mu'}{cn(\nu)} \varepsilon''(\nu) = \frac{4\pi}{c} \kappa(\nu),$$

$$C_{\text{IR}}(\nu) \frac{g(\nu)}{\nu^2} = \frac{\alpha(\nu)}{\nu^2},$$

ここで、 $\mu'$  は透磁率の実部、 $n(\nu)$  は屈折率（複素屈折率の実部）、 $\kappa(\nu)$  は消衰係数（複素屈折率の虚部）である。ラマンスペクトルに関する関係式の最右辺は、高温近似の結果である。

## 参考文献

- [1] R. C. Zeller and R. O. Pohl, Phys. Rev. B **4**, 2029 (1971).
- [2] W. A. Phillips, *Amorphous Solids: Low-Temperature Properties* (Springer, Berlin, 1981).
- [3] W. Schirmacher, Europhys. Lett. **73**, 892 (2006).
- [4] A. Marruzzo, W. Schirmacher, A. Fratallocchi, and G. Ruocco, Sci. Rep. **3**, 1407 (2013).
- [5] E. DeGiuli, A. Laversanne-Finot, G. During, E. Lerner, and M. Wyart, Soft Matter **10**, 5628 (2014).
- [6] H. Mizuno, H. Shiba, and A. Ikeda, Proc. Natl. Acad. Sci. USA **114**, E9767 (2017).
- [7] A. I. Chumakov *et al.*, Phys. Rev. Lett. **106**, 225501 (2011).
- [8] E. Duval, A. Boukenter, and T. Achibat, J. Phys. Condens. Matter **2**, 10227 (1990).
- [9] U. Buchenau, M. Prager, N. Nücker, A. J. Dianoux, N. Ahmad, and W. A. Phillips, Phys. Rev. B **34**, 5665 (1986).
- [10] M. Kabeya, T. Mori, Y. Fujii, B. W. Lee, J. H. Ko, A. Koreeda, and S. Kojima, Phys. Rev. B **94**, 224204 (2016).
- [11] T. Mori, Y. Jiang, Y. Fujii, S. Kitani, H. Mizuno, A. Koreeda, L. Motoji, H. Tokoro, K. Shiraki, Y. Yamamoto, and S. Kojima, Phys. Rev. E **102**, 022502 (2020).
- [12] F. L. Galeener and P. N. Sen, Phys. Rev. B **17**, 1928 (1978).
- [13] T. Ohsaka and S. Oshikawa, Phys. Rev. B **57**, 4995 (1998).
- [14] L. Casella, M. Baggioli, T. Mori, and A. Zaccone, arXiv:2004.12358.
- [15] B. Schmid and W. Schirmacher, Phys. Rev. Lett. **100**, 137402 (2008).