

# ガラスのボゾンピークのテラヘルツ時間領域分光による検出

筑波大学 数理物質系物質工学域 森 龍也

Detection of Boson Peak of Glass by Terahertz Time-Domain Spectroscopy

Tatsuya Mori

Division of Materials Science, University of Tsukuba

ガラスの物理における未解決問題の一つであるボゾンピークと呼ばれるテラヘルツ帯の普遍的励起に対し、テラヘルツ時間領域分光法を主とした分光研究を行った。分子性ガラスの一種であるグルコースガラスに対する結果を例にとり、如何に赤外スペクトルにBPが現れるかを解説する。また、赤外分光によるガラス形成物質のボゾンピーク評価は、ガラスの結晶化度をテラヘルツ光で決定できる可能性を持ち、応用上の需要も期待できる。

**Abstract:** We performed a spectroscopic study by terahertz time-domain spectroscopy and low-frequency Raman scattering on the universal excitation in the terahertz region, called boson peak (BP), which is one of unsolved problems in glass physics. It was explained how the BP appears in the infrared spectrum, taking the results on glassy glucose as an example. The BP evaluation by infrared spectroscopy on glass forming materials has a possibility to determine the crystallinity of a substance by terahertz light.

## 1. はじめに

ボゾンピーク (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<sup>1)</sup>。BP は、振動状態密度  $g(\nu)$  を周波数  $\nu$  で 2 度除した、 $g(\nu)/\nu^2$  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<sup>1,2)</sup>。そして最近の理論研究の進展の成果として、弾性不均一性を基盤とした BP の解釈も行われ<sup>3)</sup>、その振動特性が明らかにされつつある。

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  $g(\nu)$  を決定できるため、 $g(\nu)/\nu^2$  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 10K 程に  $C/T^3$  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、近年著しく発展したテラヘルツ (THz) 分光によって BP が検出できてもおかしくない。しかし、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<sup>4,5)</sup>。しかし、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<sup>5)</sup>。

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考慮する必要がある<sup>6)</sup>。

$$a(\nu) = C_{\text{IR}}(\nu)g(\nu) \quad (1)$$

ここで、 $a(\nu)$  は吸収係数、 $C_{\text{IR}}(\nu)$  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、 $g(\nu)$  自身ではなく  $g(\nu)/\nu^2$  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。

$$a(\nu)/\nu^2 = C_{\text{IR}}(\nu)g(\nu)/\nu^2 \quad (2)$$

これから明らかなように、BP は  $a(\nu)$  のスペクトルに直接現れるのではなく、 $a(\nu)/\nu^2$  の表示に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 1THz 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. 実験方法

本研究対象の D-(+)-グルコース (Sigma-Aldrich 社製) はガラス転移温度  $T_g$  は 310K 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 HR320) とレーザーは波長 532nm の Nd:YAG レーザー (Oxxius 社製 LMX-300S) 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 Hallym University, 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。

## 3. 結果と考察

図 1(a)、(b) に THz-TDS で得られた複素誘電率の実部  $\epsilon'(\nu)$  と虚部  $\epsilon''(\nu)$  を示す。吸収係数と誘電率虚部は、 $a(\nu) = \nu\epsilon''(\nu) \cdot 2\pi/[cn'(\nu)]$  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、 $n'(\nu)$  は複素屈折率の実部である。 $\epsilon''(\nu)$  の 1THz 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、 $a(\nu)/\nu^2 \propto \epsilon''(\nu)/\nu$  のスペクトルには低温で 1.17THz に明瞭にピークが現われており、これが赤外スペクトルにおける BP である。BP は、 $g(\nu)$  においても直接的なピークではなく  $g(\nu)/\nu^2$  におけるピークであったが、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  $a(\nu)/\nu^2$  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  $g(\nu)$  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 1(d) には測定されたラマン強度スペクトル  $I(\nu)$ 、図 1(e) はそれを関係式

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

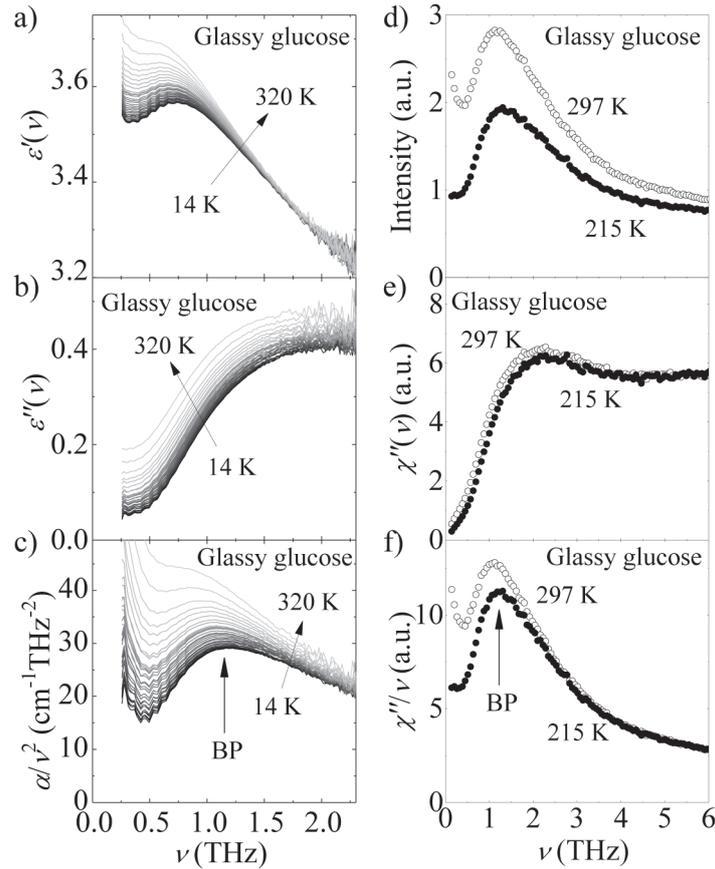


Fig. 1 (a) Real part  $\varepsilon'(\nu)$  and (b) imaginary part  $\varepsilon''(\nu)$  of the complex permittivity of glassy glucose and (c) its BP plot using  $a(\nu)/\nu^2$ . (d) The Raman spectrum  $I(\nu)$ , (e) the imaginary part of Raman susceptibility  $\chi''(\nu)$ , and (f) the BP plot using  $\chi''(\nu)/\nu$  of glassy glucose.

によってラマン感受率の虚部  $\chi''(\nu)$  に変換したスペクトル、図 1 (f) は  $\chi''(\nu)$  を周波数で割った  $\chi''(\nu)/\nu$  のスペクトルである。ここで、 $n(\nu) = [1 + \exp(h\nu/k_B T)]^{-1}$  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、 $\chi''(\nu)$  にはピークが現れないが、 $\chi''(\nu)/\nu$  に明瞭に BP が現れている (215 K では 1.24 THz)。これは、 $a(\nu)/\nu^2$  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  $I(\nu)$  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  $I(\nu)$  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  $n(\nu) + 1$  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 48 K であるが、これは室温の 300 K に比べて十分低温 (低エネルギー) である。そのため、 $n(\nu) + 1$  を高温近似として展開すると、 $1/\nu$  と表される。つまり、式 (3) より実験スペクトル  $I(\nu)$  が  $\chi''(\nu)/\nu$  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 20 K 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<sup>7)</sup>と、我々の THz 帯赤外・ラマン分光の結果を比較したい。図 2 にその比較を示す。まず、BP は  $a(\nu)/\nu^2$ 、および  $\chi''(\nu)/\nu$  のプロ

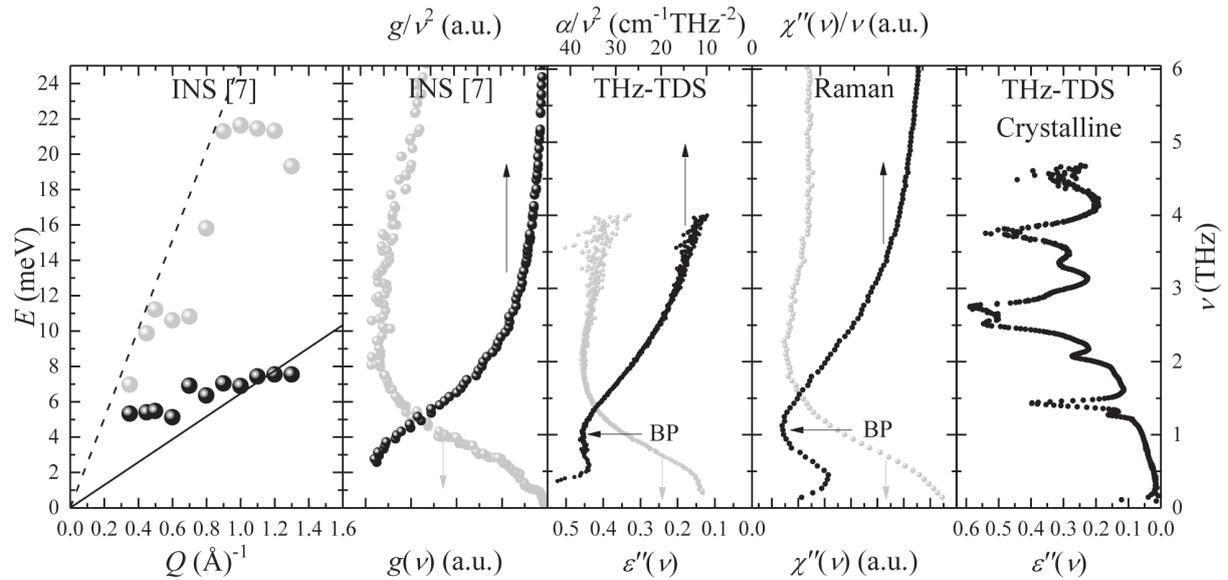


Fig. 2 (a) Dispersion relations of the deuterated glassy glucose. The data depicted are from Ref. [7]. (b) Vibrational density of states  $g(\nu)$  and  $g(\nu)/\nu^2$  of hydrogenated glassy glucose. The data depicted are from Ref. [7]. (c) THz-TDS results and (d) Raman scattering results for glassy glucose. (e)  $\varepsilon''(\nu)$  spectrum of polycrystalline D-(+)-glucose.

ットに明瞭に観測されているが、逆に  $g(\nu)/\nu^2$  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  $T_g$  (310K) 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 200K 以下)を行えば、約 0.9THz に  $g(\nu)/\nu^2$  の BP が観測されるはずである。一方、 $g(\nu)$ 、 $\varepsilon''(\nu)$ 、 $\chi''(\nu)$  のスペクトルが類似性を示しているが、これは BP 周波数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<sup>7)</sup>に目を移すと、図 2(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<sup>7)</sup>。 $L$ 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 1.7THz 程であり、これは図 2(b)の  $g(\nu)$  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、 $g(Q, \nu)$  から  $g(\nu)$  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 2(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 2(a)の  $H$ モードに見られる 2.6THz のよじれ構造は、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 2(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。

#### 4. 結論

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  $C_{\text{IR}}(\nu)$  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  $C_{\text{IR}}(\nu)$  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、吸収係数の絶対値の決定できる赤外分光の優位点を利用して、BP 周波数近傍で吸収係数をモニタリングすることで、物質の結晶化度を非破壊・非接触で評価できるなどの新たな応用も考えられる(「ボゾンピークの測定値に基づいて、物質の結晶化度及び／又は密度を測定する方法及び測定装置」(特願 2017-227977))。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の開発は今後の課題である。THz 光という新たな目が非晶質物質の THz 帯の普遍的ダイナミクスの起源の理解の一助になること、そして、テラヘルツ分光がそれらの励起の検出および研究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。

## 5. 謝辞

本研究は、平成 28 年度日本板硝子材料工学助成会の研究助成を受けて行ったものである。同助成会に心より感謝致します。

## 6. 参考文献

- 1) T. Nakayama, Rep. Prog. Phys. **65**, 1195 (2002).
- 2) A. I. Chumakov *et al.*, Phys. Rev. Lett. **106**, 225501 (2011).
- 3) H. Mizuno, H. Shiba, A. Ikeda, Proc. Natl. Acad. Sci. USA **114**, E9767 (2017).
- 4) M. Naftaly and R. E. Miles, J. Non-Cryst. Solids **351**, 3341 (2005).
- 5) M. Kabeya, T. Mori, Y. Fujii, B. W. Lee, J. H. Ko, A. Koreeda, and S. Kojima, Phys. Rev. B **94**, 224204 (2016).
- 6) F. L. Galeener and P. N. Sen, Phys. Rev. B **17**, 1928 (1978).
- 7) N. Violini, A. Orecchini, A. Paciaroni, C. Petrillo, and F. Sacchetti, Phys. Rev. B **85**, 134204 (2012).