

テラヘルツ光でガラス^{注1)}の普遍的励起ボソンピーク^{注2)}の検出に成功
～ガラスの物理の未解決問題^{注3)}の解明に向けて～

研究成果のポイント

1. 身近な糖類であるグルコース(ブドウ糖)ガラスのボソンピーク(BP)励起を、テラヘルツ(THz)時間領域分光^{注4、図1)}で検出することに成功しました。
2. THz スペクトルとラマンスペクトルを用いた、BP の新しい評価法により、グルコース(ブドウ糖)ガラス^{注1、5)}では、光とBPの相互作用スペクトル^{注6)}が、従来モデルから逸脱しているという異常を発見しました。
3. BPは、結晶における「ユニットセルのサイズ」に対応する大きさを示しており、これはマクロな物理量である密度や弾性率^{注7)}との相関があるため、THz 光^{注8)}でのBPイメージングによる非破壊・非接触な密度マップ評価など、THz光の新たな応用が期待されます。

国立大学法人筑波大学 数理物質系の小島誠治教授、森龍也助教、数理物質科学研究科の壁谷幹俊(博士前期課程1年)、立命館大学の是枝聡肇教授、藤井康裕助教、及び韓国Hallym大学のJae-Hyeon Ko教授らは、身近な糖類であるグルコース(ブドウ糖)ガラスに対し、テラヘルツ時間領域分光(terahertz time-domain spectroscopy, THz-TDS)を行い、ボソンピーク(BP)励起を観測することに成功しました。BPは、どんなガラスにもTHz帯に普遍的に現われます。テラヘルツ光でBPを視るという新しい「目」を得ることによって、ガラスの未解決問題とされるBPの起源解明に大きく貢献できることが期待されます。

BPの起源の候補は諸説あり、永らく議論の対象となっていますが、近年有力とされているのは、「音響フォノン^{注9)}の終わり」説です^[1]。本研究では、吸収係数 α ^{注10)}を周波数 ν で2度割った「 α/ν^2 」のスペクトルにBPが明瞭に現われることを示し、ガラスの音響フォノンの終わりをTHz光で検出できることを見出しました。

ガラスのBPは、ガラスの中距離構造のサイズ、即ち結晶における「ユニットセルのサイズ」に対応する大きさを示しており、これはマクロな物理量である密度や弾性率との相関があります^[2]。THz光による「ボソンピークイメージング」を行えば、非接触な密度マップ評価などのTHz光の新たな応用が期待されます。

また、BPの検出法として良く知られた方法にラマン分光^{図1)}があります。本研究では、THz分光とラマン分光を高精度に行い、それらのスペクトルの「比」をとることによって、「比光振動結合定数」というBP評価の新しい手法を提案しました。これにより、本研究対象のグルコースガラスのTHzスペクトルが、従来提案されていた理論モデル^[3]から逸脱するという異常を発見しました。この異常は、グルコースのみで観測されるものではなく、何らかの新しいガラスのカテゴリーの存在を暗示し、その起源解明はBPダイナミクスの本質の理解にも繋がります。これは、赤外(THz)・ラマン分光のスペクトルをそれぞれ単体で見た場合には気付かず、両者の高精度スペクトルを比較することによって初めて得られた知見です。

本研究の成果は、2016年12月21日付の米国物理学会誌「Physical Review B」で公開されました。

* 本研究は、科学研究費補助金(24740194, 26287067)、日本板硝子材料工学助成会・研究助成、村田学術振興財団・研究助成及び、H28年度・筑波大学プレ戦略イニシアティブ「光と物質・生命科学のアンサンブルによる新現象の発掘と解明」によって実施されました。

研究の背景

ガラスの未解決問題として、テラヘルツ(THz)帯の普遍的励起である「ボソンピーク」(boson peak, BP)があります。BP は振動状態密度 $g(\nu)$ ^{注11)}を周波数 ν の2乗で割った $g(\nu)/\nu^2$ のスペクトルにピークとして現われます(図2)。また、非弾性中性子散乱、ラマン散乱、低温比熱で観測されることが良く知られています。その起源について、最近では「音響フォノンの終わり」説^[1]などありますが、統一的な起源説明はまだなされていない状態です。さて、THz 光でもBPが検出可能であることは、近年のTHz光技術が発達する前の高圧水銀灯の熱輻射などを光源とした「遠赤外分光」の時代には認識されていました。しかし、2000年以降のTHz-TDSの普及を始めとしたTHz技術発展の歴史において、「THz-TDSでBPが容易に検出できる」という事実がほぼ見逃され続けてきました。本研究は、THz光によるガラスのBPの検出方法を、グルコースガラスを例にとって説明したものであり、近年のTHz分光によるBP検出に関する誤解を解くものです。その際、ラマンスペクトルと比較することが理解の鍵となりました。BPは、THzスペクトルに吸収ピークとして現われるのではなく、小さな、しかし普遍的なこぶ構造として現われます。

研究内容と成果

◆THz光によるボソンピーク(BP)検出:本研究では、単糖類であるグルコースガラスに対し、THz-TDS、及び低波数(THz帯)ラマン分光を行い、BPを検出しました。図3に示すように、BPは複素誘電率^{注12、図3注釈)}に吸収ピークとして現われるのではなく、吸収係数^{図3説明)}の $\alpha(\nu)/\nu^2$ プロットに明瞭なピークとして現われることが見て取れます。また、ラマンスペクトルにおけるBPも、感受率の虚部 $\chi''(\nu)$ における吸収ピークではなく、 $\chi''(\nu)/\nu$ におけるピークであることがわかります(図4)。つまり、これらのスペクトルにおけるBPは、吸収スペクトルのピークではないのです(図5)。これは、ガラスにおいて、結晶とは異なり並進対称性^{注13)}が失われた結果、赤外吸収及びラマン散乱プロセスの選択則の破れ^{注14)}によって、音響フォノンと光学フォノン^{注15)}の両者が同時に検出された結果と考えられます^[4]。すると、BPのピーク周波数は、ガラスの(結晶における)音響フォノンと光学フォノンの境目を示していると解釈するのが自然です。今回はBPを明瞭に検出する例としてグルコースガラスを選択しましたが、実は、既に数多発表されているガラスのTHz-TDSのデータを見直せば、BPが小さな構造ではあるものの(図3左の絶対値の変化は小さい)、THz帯の誘電率にはっきりと観測されていることがわかります。

◆THz光の新たな応用の可能性:ガラスのBPは、ガラスの中距離構造のサイズ、即ち結晶における「ユニットセルのサイズ」に対応する大きさを示しており、マクロな物理量である密度や弾性率との相関があります^[2]。THz光による「ボソンピークイメージング」を行えば、非接触な密度分布評価などのTHz光の新たな応用が期待されます。

◆比光振動結合定数(RCC)^{注16)}:本研究では、赤外とラマンスペクトルの比を取ると、それが赤外(C_R)とラマン(C_{Raman})の振動結合定数(注)の比を直接表している^{注16)}ことを利用して、「比光振動結合定数(relative light-vibration coupling coefficient, RCC)」という量を提案し、BP評価を試みました。これにより、グルコースガラスの C_R が、従来提案されていた C_R の2次関数形^[3]から逸脱し、1次関数として振る舞うという異常を発見しました(図6)。一般に、結合定数(C_R と C_{Raman})の形を知り説明することは、BPと光の相互作用の微視的な機構を理解するために重要ですが、その決定には、光スペクトルとBP近傍の $g(\nu)$ 、両者の情報が必要です。後者の $g(\nu)$ は、中性子線施設などの大型研究施設による実験が必要で、大量の試料を系統的に調べるといった研究は困難です。その点、赤外分光とラマン分光は実験室で行うことができるため、RCCは系統的なBP研究に有効です。

今後の展開

ガラスのBPはTHz分光で容易に検出可能です。中性子線施設などの大型研究施設を用いずに実験を行うことが可能なため、系統的なBP研究にTHz分光は役立つとともに、BPを視る新しい「目」が、その起源説明に繋がることを期待されます。また、BP検出の応用として、上に挙げたTHz光によるBPイメージングでの密度の可視化など、THz光の新しい利用法に繋がる可能性があります。

参考図

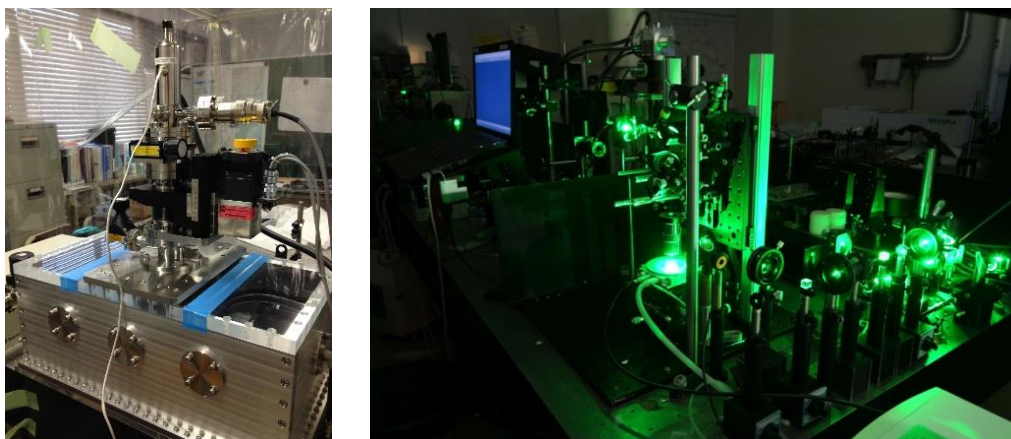


図 1. THz-TDS 装置(左、筑波大)とラマン分光装置(右、立命館大)。両装置の高精度な THz 帯スペクトルの取得によって、本研究は為されました。

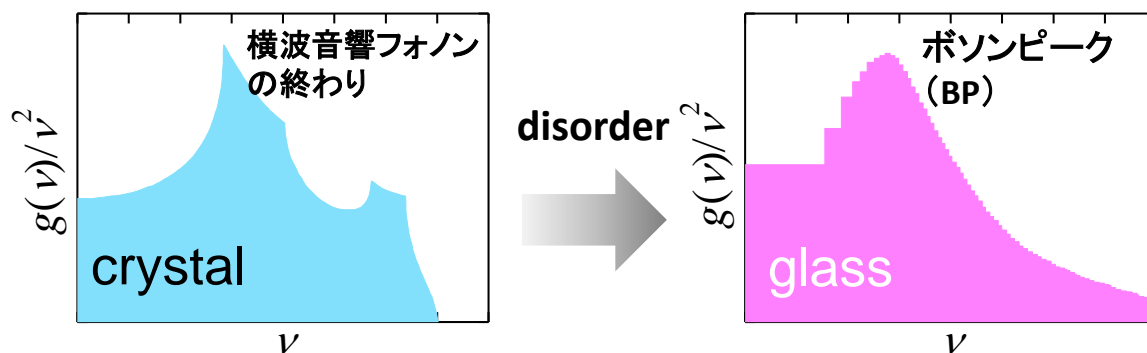


図 2. 結晶とガラスの $g(\nu)/\nu^2$ の概念図。結晶では、低周波側(図の左端)から見て最初のピークは横波音響フォンの終わり(van Hove 特異点)を示します。図のデータは R. Zorn, Physics 4, 44 (2011)より抜粋。

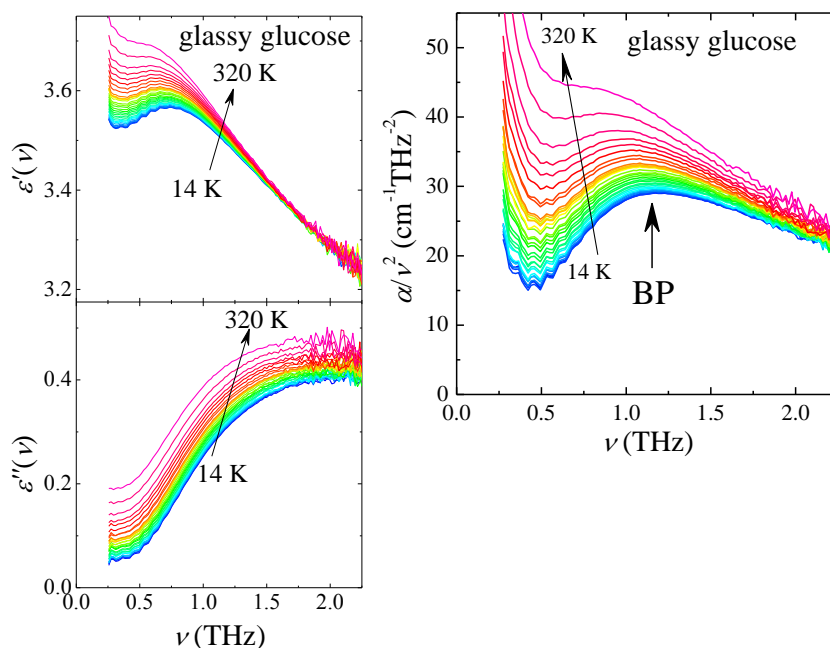


図 3. THz-TDS で得たグルコースガラスの複素誘電率(左上:実部、左下:虚部)と BP プロット(右図)。吸収係数 α と誘電率虚部 ε'' は、 $\alpha = \varepsilon'' \nu^2 \pi / (cn)$ の関係式で結ばれます。 c は光速、 n は屈折率実部。

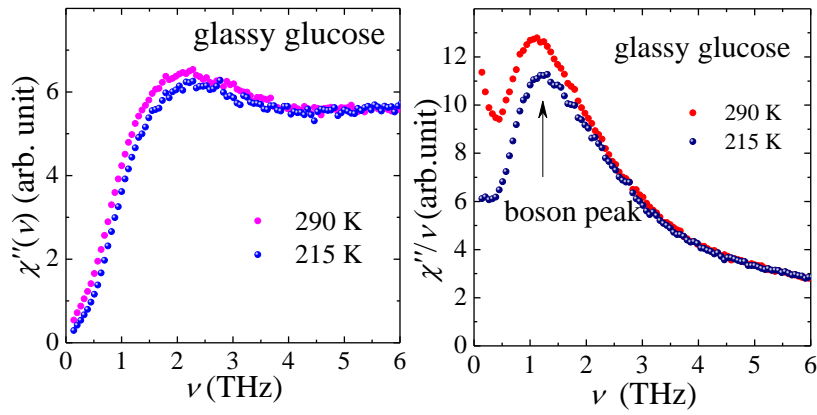


図 4. ラマン分光で得たグルコースガラスのラマン感受率の虚部(左)及び BP プロット(右)。

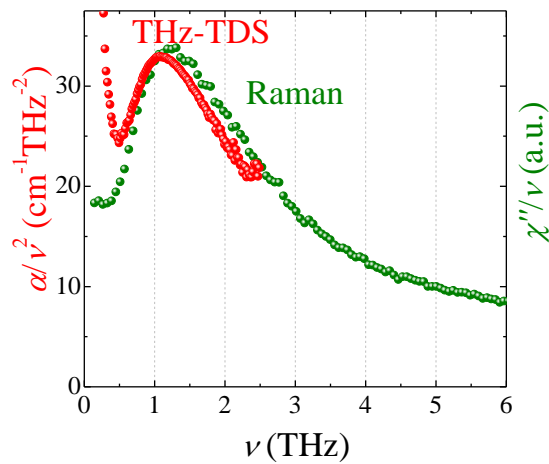


図 5. 赤外及びラマンスペクトルの BP プロット(赤外: α/ν^2 , ラマン: χ''/ν)の比較(温度は 215K)。ラマンスペクトルの BP プロットは有名でしたが、赤外スペクトルの BP プロットはこれまで殆ど認識されていませんでした。

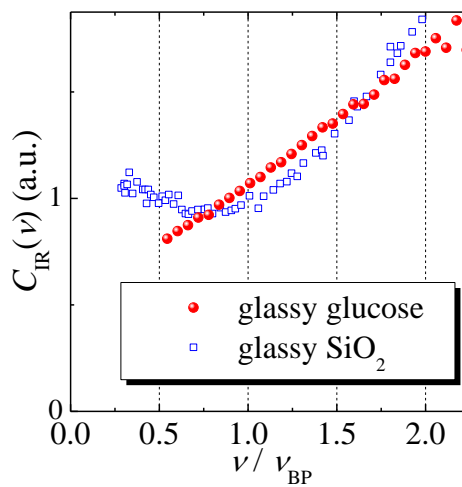


図 6. グルコースガラスの C_{IR} (赤外振動結合定数、本研究)とシリカガラスの C_{IR} (Phys. Rev. B 57, 4995 (1998)より抜粋)。シリカガラスは 2 次関数的に振る舞い、理論モデルの予測^[3]と合致します。しかし、グルコースガラスはほぼ 1 次関数的に振る舞います。 C_{IR} が 1 次関数に従う物質を本研究で初めて発見しました。

用語解説

- 注1) ガラス: 結晶のようにユニットセル(単位格子)が規則的に並んでおらず、不規則構造を有する非晶質状態であり、かつガラス転移を示す状態。グルコースのガラスは、グルコース分子は壊れていないが非晶質構造かつガラス転移を示す。食用の砂糖は微結晶だが、溶かして急冷するとガラス状態になる。
- 注2) ボソンピーク: ガラスにおいて、物質に依らずTHz帯に普遍的に現われ、結晶に比べて「過剰な振動状態密度」を有するとされる。
- 注3) ガラスの物理の未解決問題: 代表的な問題として、ガラス転移(液体を急冷した場合に結晶にならずに原子配列がランダムなままほとんど動けないガラス状態になる。その境目の温度をガラス転移温度という。)、及びボソンピークがある。
- 注4) テラヘルツ時間領域分光(Terahertz Time-Domain Spectroscopy, THz-TDS): テラヘルツ光の電磁波形を時間領域で記録する分光手法。物質の複素誘電率の実部(誘電率)と虚部(エネルギー損失)を直接決定できる。
- 注5) グルコース: 砂糖の一種で分子式 $C_6H_{12}O_6$ からなる単糖類。結晶状態では環状構造を取り、その融点は約 $150^{\circ}C$ であり、約 $37^{\circ}C$ でガラス化する。グルコースはブドウ糖とも呼ばれ、ブドウなど様々な食品に含まれており、食品科学、医薬品、バイオセンサなどの分野で広く利用されている。
- 注6) 光とBPの相互作用スペクトル: 光とガラスの相互作用により、吸収係数 $\alpha(\nu)$ とラマン感受率 $\chi''(\nu)$ は、振動状態密度 $g(\nu)$ とそれぞれ $\alpha(\nu) = C_R(\nu)g(\nu)$ 、 $\nu\chi''(\nu) = C_{Raman}(\nu)g(\nu)$ のように関係づけられるモデルが提唱されている[4]。
- 注7) ずり弾性率 G: せん断応力と歪の線形関係の係数。ヤング率 E とポアソン比 ν を用いて $G = E/(1+\nu)$ と表される。
- 注8) テラヘルツ光(THz光): 振動数が約 $0.1 \sim 10$ THz の電磁波。波長はサブミリメートル領域。
- 注9) 音響フォノン: 隣の原子と同位相で振動するような振動モード。
- 注10) 吸収係数: 電磁波(光)が物質に入射したときに物質が光を吸収する量を示す指数。
- 注11) 振動状態密度: 単位エネルギー(周波数)あたりの格子振動の状態の数。3次元物質の結晶の場合、格子振動(フォノン)の状態密度は、周波数の2乗に比例する(デバイモデル)。検出手法として、非弾性中性子散乱や非弾性X線散乱が有名である。
- 注12) 複素誘電率: 一般に、周波数に応答する物質の誘電率は、複素数となる。特に虚部は損失を表す。電磁気学における定義として、複素屈折率の2乗が複素誘電率である。
- 注13) 並進対称性: 結晶の場合、ユニットセルのサイズの整数倍の並進操作を行うと、構造はもとの構造と重なり、並進対称性がある。ガラスの場合、非晶質である為にこの操作を行うと構造が重ならない。
- 注14) 赤外吸収及びラマン散乱プロセスの選択則の破れ: 結晶では並進対称性の存在によってエネルギー及び運動量保存則から光と同じ振動数と波長のフォノンが励起される。ガラスではこれが破れる[4]。
- 注15) 光学フォノン: 隣の原子と逆位相で振動するような振動モード。
- 注16) 光振動結合定数: 光と物質の相互作用の度合いを示す係数。ここでは、非晶質物質に対する赤外光と振動状態の結合定数 $C_R(\nu)$ と、ラマン散乱過程における結合定数 $C_{Raman}(\nu)$ を想定している。文献[4]によれば、 $\alpha(\nu) = C_R(\nu)g(\nu)$ 、 $\nu\chi''(\nu) = C_{Raman}(\nu)g(\nu)$ 。この2式の比をとると、 $g(\nu)$ の項を消すことができ、 $C_R(\nu)/C_{Raman}(\nu) = \alpha(\nu)/(\nu\chi''(\nu))$ となり、本研究ではこれを RCC(比光振動結合定数)と名付け、新しいBP解析法として提案している。

参考文献

- [1] A. I. Chumakov *et al.*, Phys. Rev. Lett. 106, 225501 (2011).
- [2] S. Kojima *et al.*, J. Non-Cryst. Solids 356, 2524 (2010).
- [3] S. N. Taraskin *et al.*, Phys. Rev. Lett. 97, 055504 (2006).
- [4] F. L. Galeener and P. N. Sen, Phys. Rev. B 17, 1928 (1978).

掲載論文

- 【題名】 Boson peak dynamics of glassy glucose studied by integrated terahertz-band spectroscopy
(融合型テラヘルツ帯分光によるグルコースガラスのボソンピークダイナミクスの研究)
- 【著者名】 Mikitoshi Kabeya, Tatsuya Mori, Yasuhiro Fujii, Akitoshi Koreeda, Byoung Wan Lee, Jae-Hyeon Ko,
and Seiji Kojima
- 【掲載誌】 Physical Review B (DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.94.224204>)

問い合わせ先

森 龍也(もり たつや)

筑波大学 数理物質系 物質工学域 助教

藤井 康裕(ふじい やすひろ)

立命館大学 理工学部 物理科学科 助教