

1. Introduction

● ボゾンピーク (BP)

BPとはTHz領域で観測されるガラスに普遍的な励起である。BPは振動状態密度: $g(\nu)$ を周波数の2乗で除した $g(\nu)/\nu^2$ のプロットで現れるピークであり、低波数ラマン散乱、中性子非弾性散乱、中性子X線散乱および低温比熱で多くの研究がなされている [1]。それらに比べて遠赤外分光によるBPの検出報告は少なく、特にテラヘルツ時間領域分光(THz-TDS)による検出はほとんど報告されていない。

● 光振動結合定数

THz-TDS から得られる吸収係数: α とラマン散乱分光から得られるラマン感受率の虚部: $\chi''(\nu)$ は振動状態密度: $g(\nu)$ と以下の式のように光振動結合定数 $C_{IR} \cdot C_{Raman}$ を介して関連づけられる [2,3]。

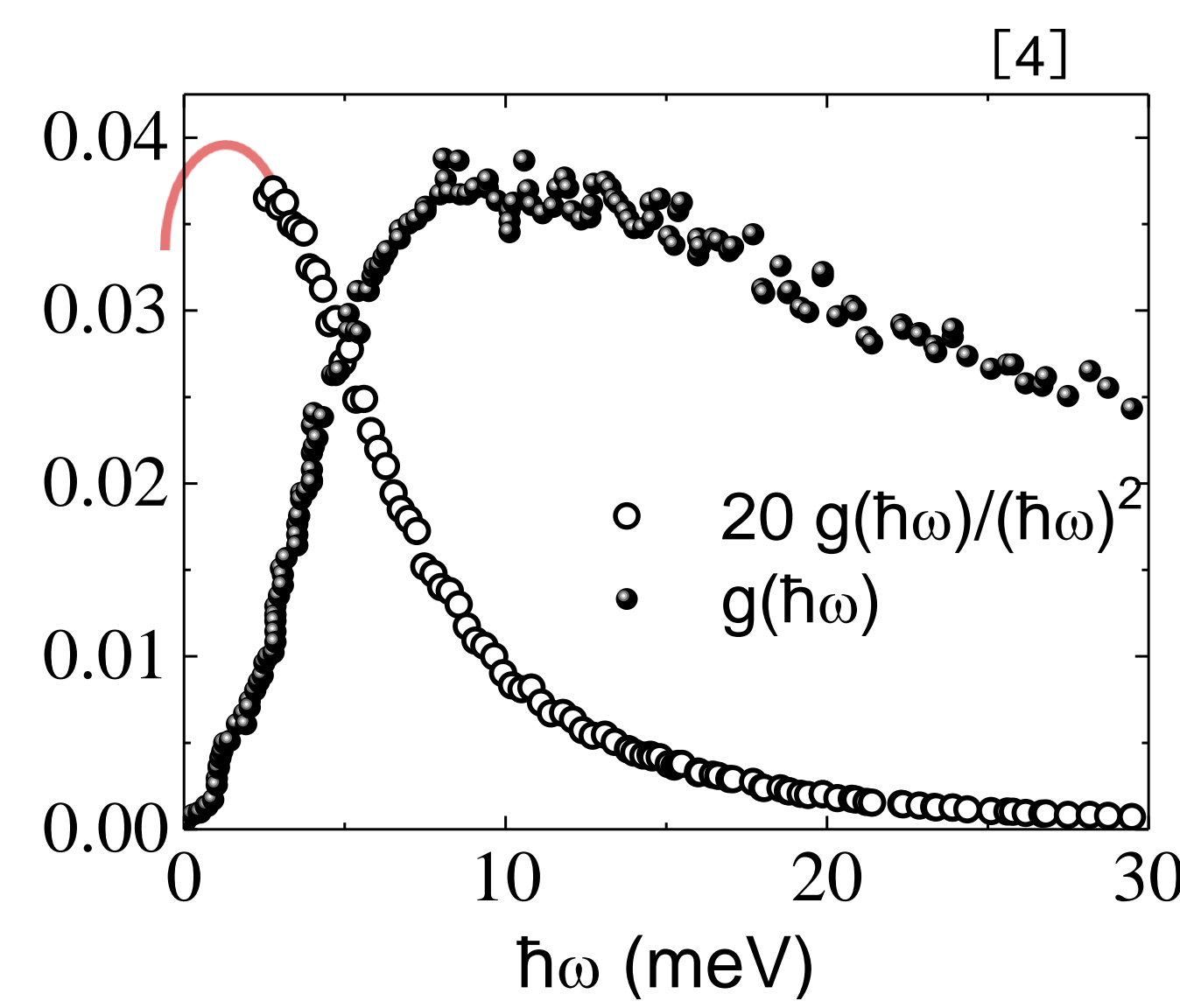
また、BPは $g(\nu)/\nu^2$ のプロットで現れるピークであることから、THz-TDSでは α/ν^2 、ラマン散乱分光では $\chi''(\nu)/\nu$ のプロットにそれぞれ現れることがわかる。

$$\frac{2\pi \cdot \epsilon''(\nu)}{c \cdot n(\nu) \cdot \nu} = \frac{\alpha(\nu)}{\nu^2} = C_{IR}(\nu) \cdot \frac{g(\nu)}{\nu^2}$$

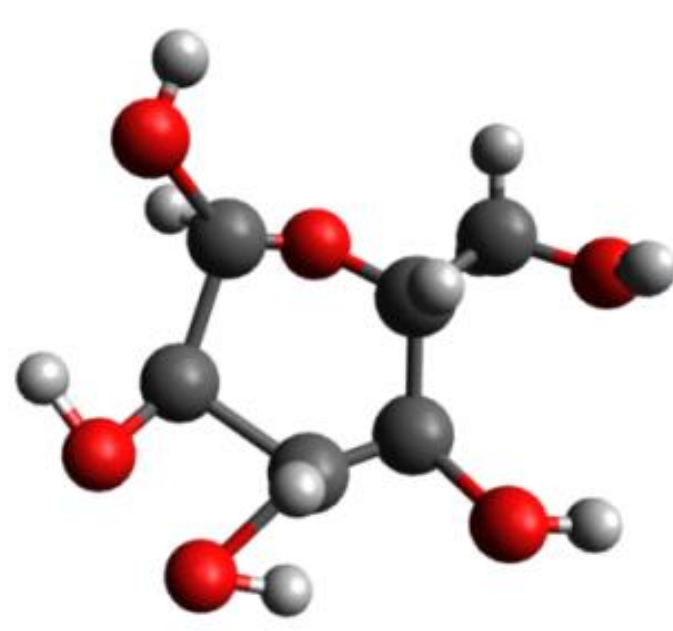
$$\frac{\chi''(\nu)}{\nu} \equiv \frac{I(\nu)}{\nu \cdot [n_B(\nu, T) + 1]} = C_{R}(\nu) \cdot \frac{g(\nu)}{\nu^2}$$

● THz-TDSによるBP検出のメリット

比較的容易に、どのような構造ガラスのBPも検出が可能である(金属以外)。ラマン散乱に対する優位点としては、①吸収係数の絶対値を決定できることや、②ラマン用レーザーによる発光や吸収に起因し測定が困難な試料でもTHz光では分光できることが多いことなどが挙げられる。



Violini ら [4] による中性子非弾性散乱から得られた室温でのグルコースガラスの振動状態密度: $g(\nu)$ とBPプロット: $g(\nu)/\nu^2$ 。3 meV 付近にBPが存在すると考えられるが、明瞭にはピークは観測されていない。



D-Glucose (C₆H₁₂O₆)

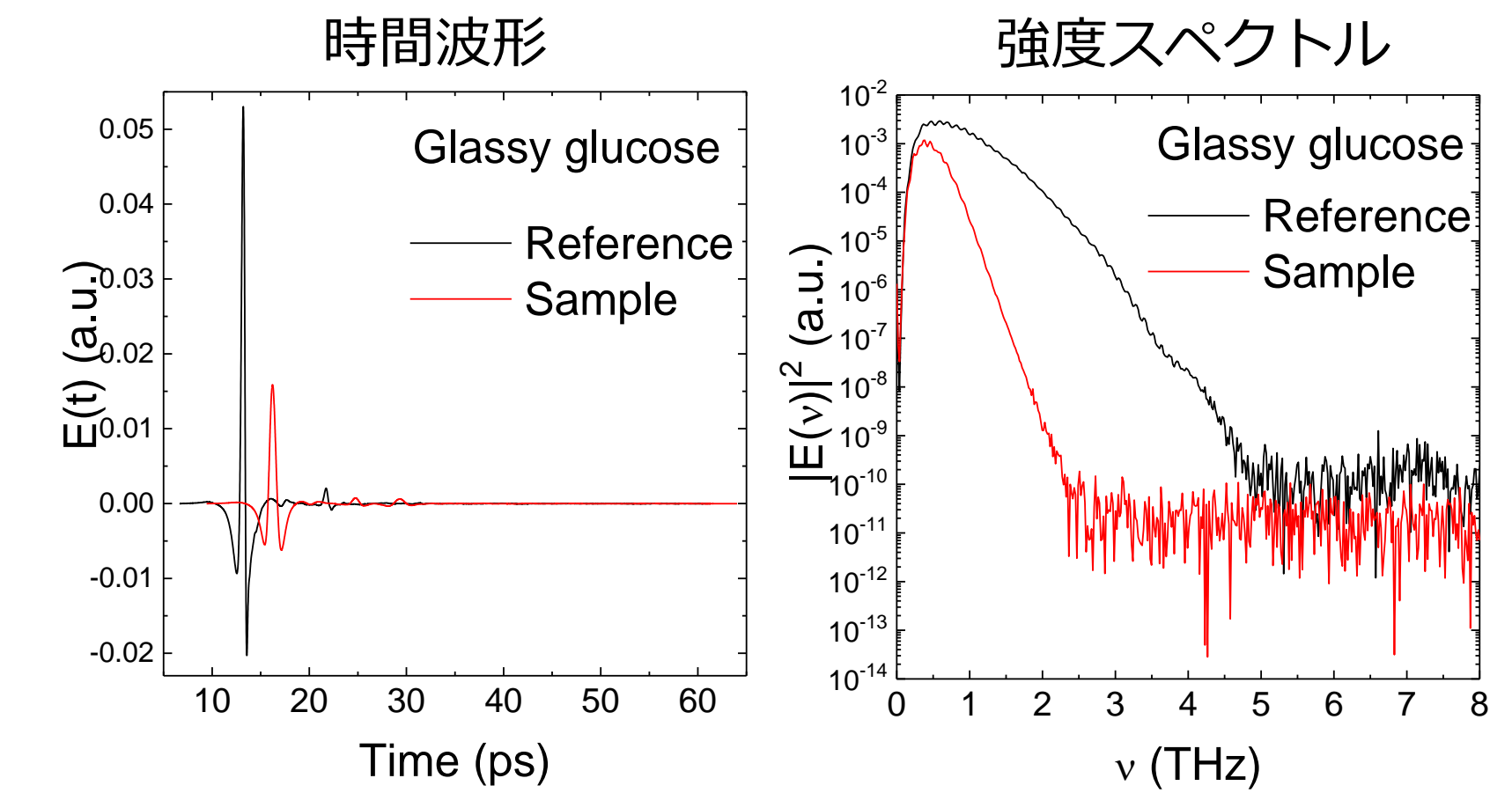
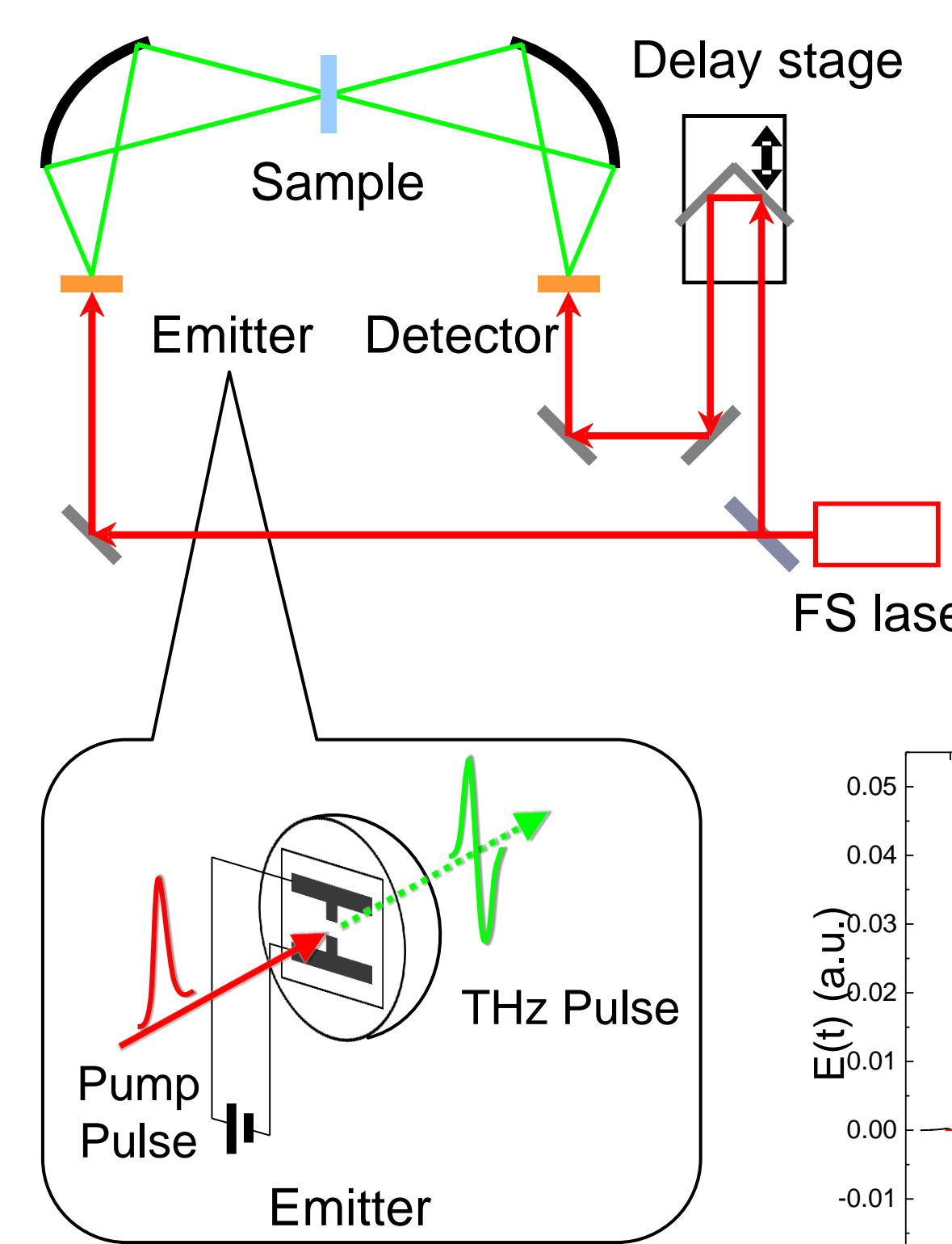
α -D-Glucose では、Haworth投影式において、不斉炭素である1位の炭素原子に対してOHが下向きにつく。 β -D-Glucoseはその立体異性体。

ガラス状態では α 体と β 体が1:1で存在する。

2. Experimental

テラヘルツ時間領域分光 (THz-TDS)

株式会社 楠木ニコン社製 RT-10000
発振・受信素子: 光伝導アンテナ
励起用レーザー: Ti:Sapphireレーザー
波長: 780 nm
周波数範囲: 0.2~2.5 THz
測定温度範囲: 14 K - 320 K



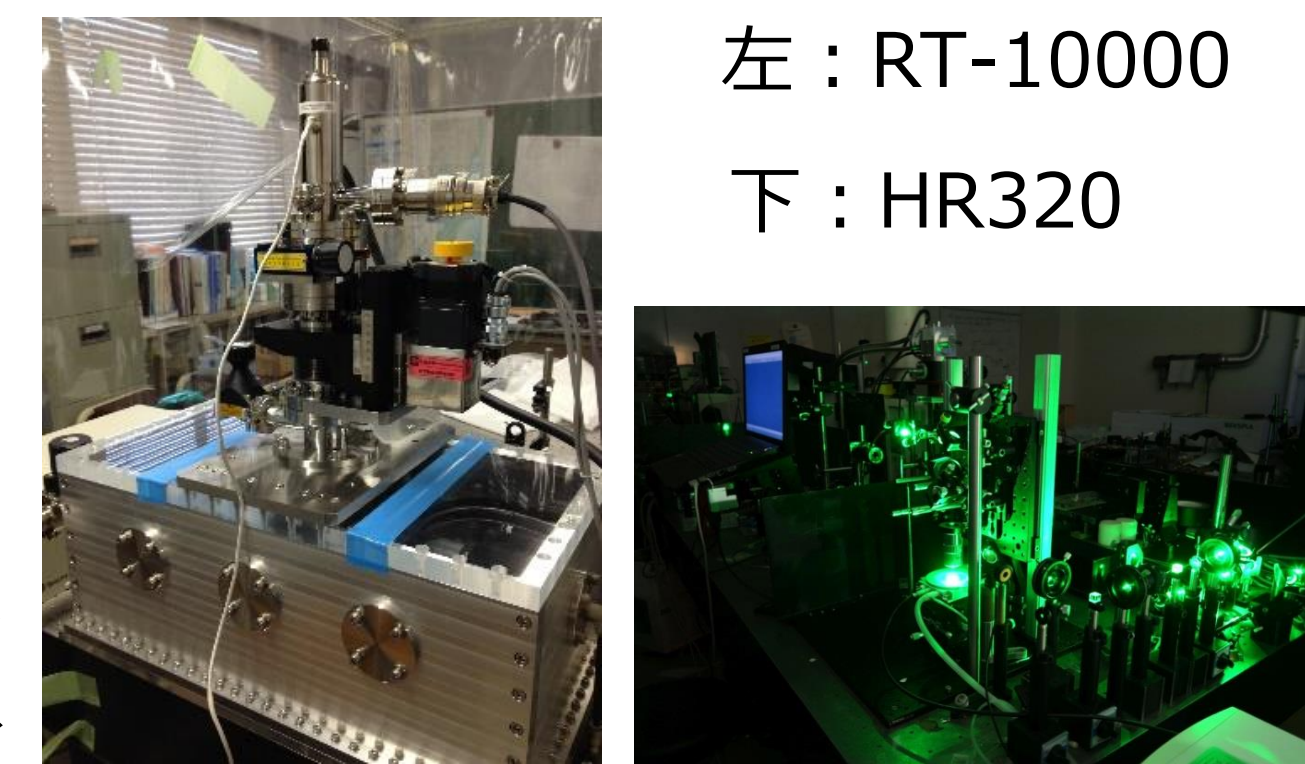
ラマン散乱分光

立命館大学 是枝研究室
Jovin-Yvon:HR320
シングルモノクロメータ

試料

D-(+)-glucose: Sigma-Aldrich社
融点: 423 K
ガラス転移温度: 310 K

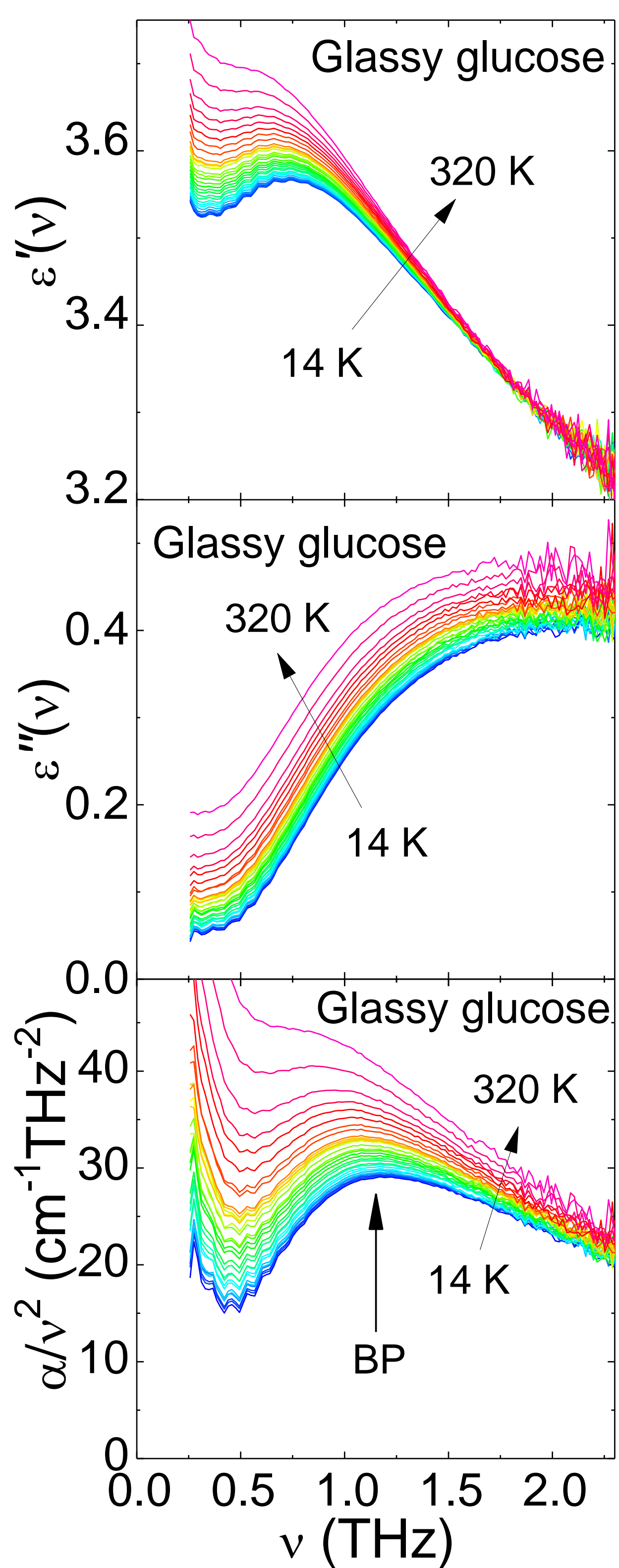
融液冷却法を用いてガラスを作製。



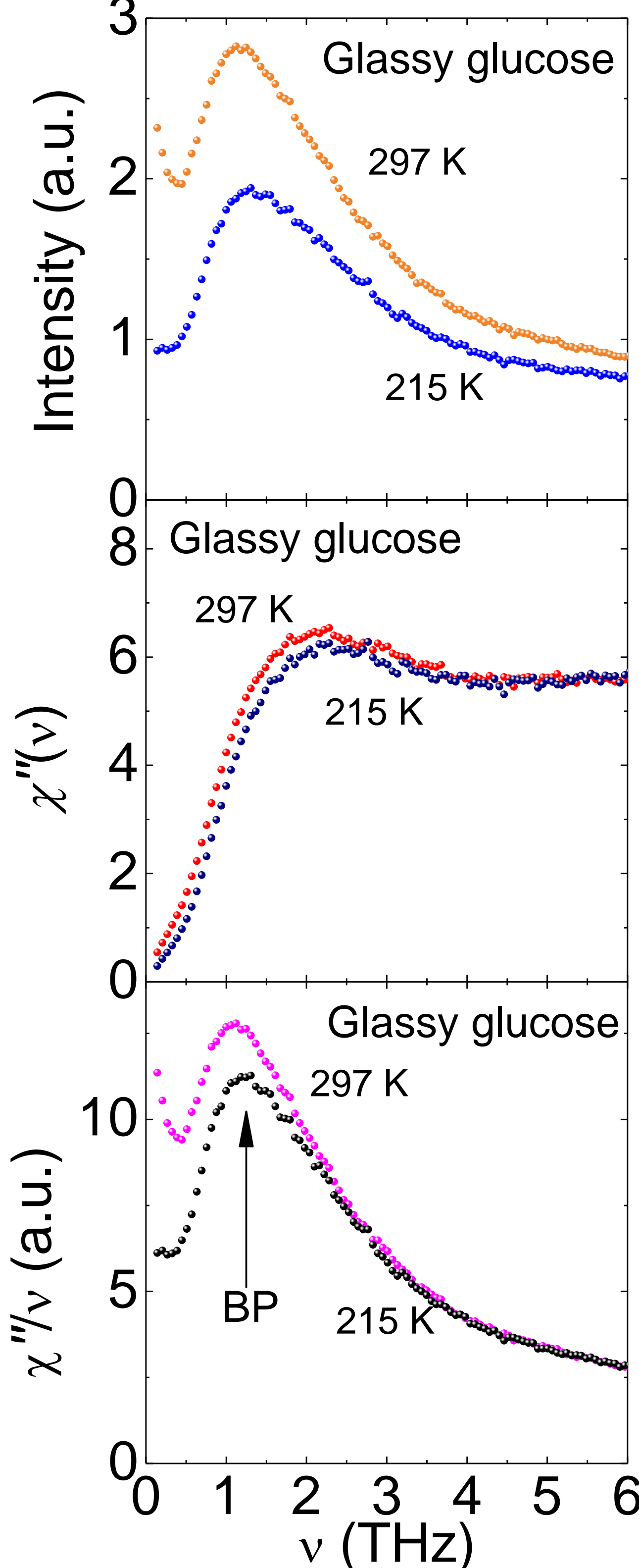
左: RT-10000
下: HR320

3. Results and Discussion^[5]

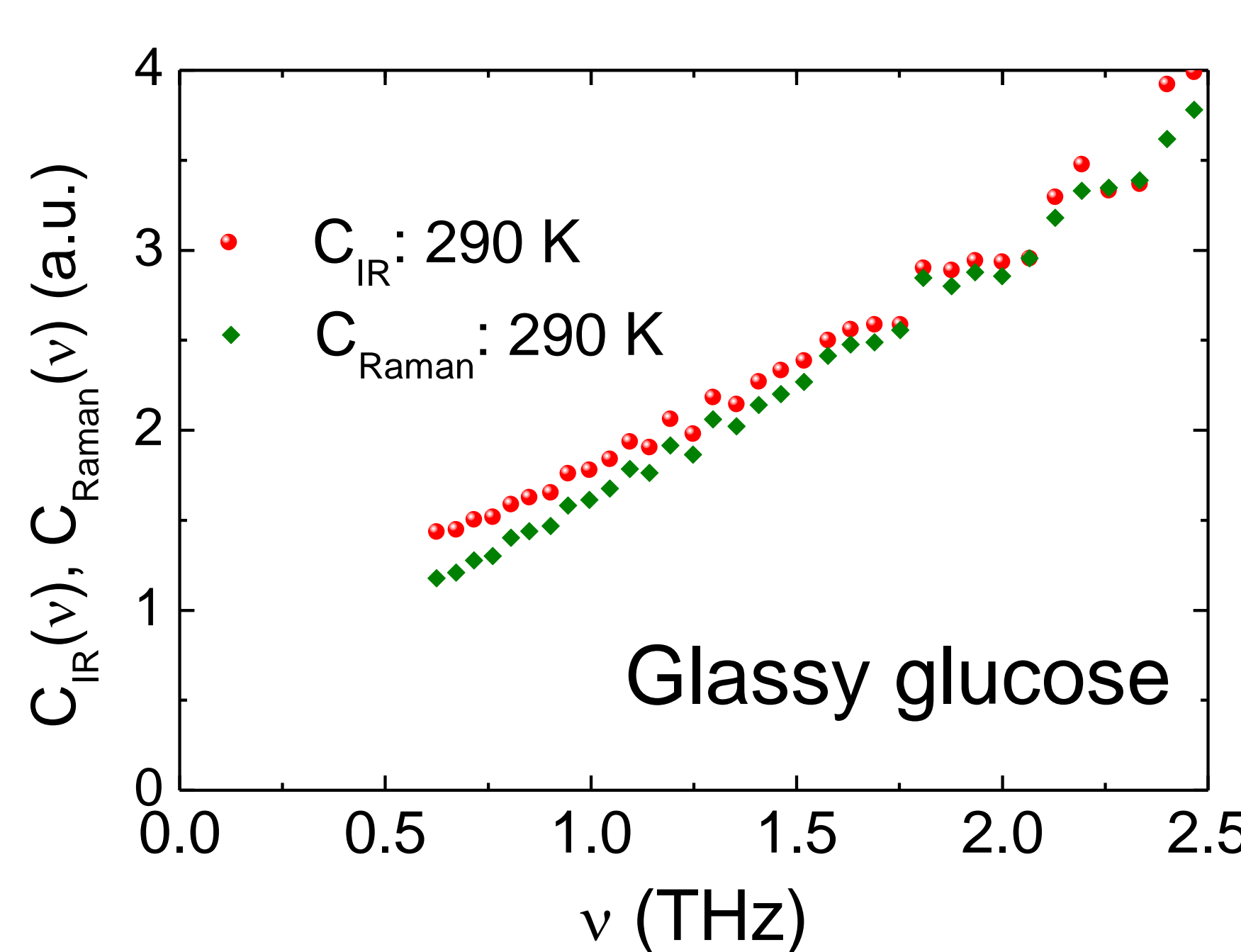
THz-TDS: $\epsilon(\nu)$



Raman: $\chi''(\nu)$



光振動結合定数: $C_{IR}(\nu), C_{Raman}(\nu)$



実験的に決定したグルコースガラスの $C_{IR}(\nu)$ は、線形的な振る舞いを示し(上図)、Taraskinの普遍的モデル[6]から予想される関数形から外れていることがわかる。

$$\langle C(\omega) \rangle = \frac{2\pi n}{c\sqrt{m}\epsilon_\infty} \left\langle N^{-1} \left| \sum_i q_{1i} e^{ik \cdot R_i} + \sum_i q_{2i} e^{ik \cdot R_i} \right|^2 \right\rangle \cong A + B\omega^2$$

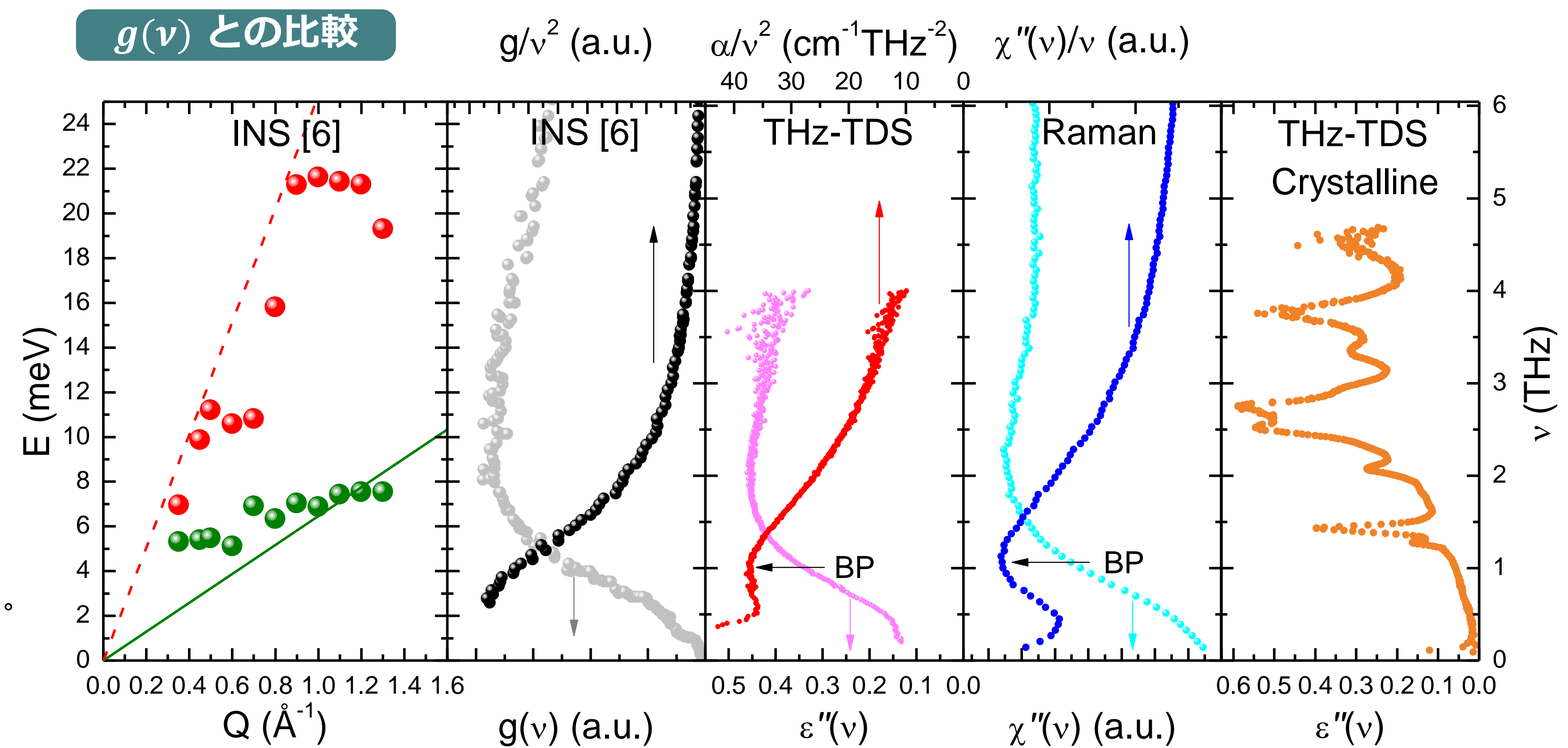
$$\langle q_{1i}^2 \rangle = \sigma_1^2 = \frac{A m c \sqrt{\epsilon_\infty}}{2\pi^2 n}$$

Taraskinの $C_{IR}(\nu)$ に対するモデル[6]

相互作用ハミルトニアン $\hat{H}_{int} = -\hat{M} \cdot E(t)$
 $\hat{M} = \sum_i q_i \hat{u}_i$
 $C_{IR}(\omega) = \frac{2\pi^2 n}{c\sqrt{\epsilon_\infty}} \left\langle \left| \sum_i \frac{q_i}{\sqrt{m_i}} e^{i\omega t} \right|^2 \right\rangle g(\omega)$
 $q_i = q_{1i} + q_{2i}$
 非相関電荷 ランダム電荷

・普遍的とされる関数形。
 ・定数項からは非相関電荷の大きさを見積もることができる。

$g(\nu)$ との比較



複素誘電率虚部 $\epsilon''(\nu)$ には吸収ピークが現れないが、BP周波数近傍に共鳴的な構造を示していることがわかる。BPは α/ν^2 のスペクトルに明瞭に現われ、低温で約1.2 THzに現われる。スペクトルに見られる温度依存性は、主に低周波領域の緩和のexcess wingの寄与による。

$\chi''(\nu)$ のスペクトルには、 $\epsilon''(\nu)$ と同様に吸収ピークは現れない。しかし、赤外スペクトルと同様に χ''/ν のスペクトルにBPが現われる。ラマン散乱の場合、実験のスペクトルにもBPが現われるが、これはラマンプロセスにおける温度因子によって形成される「普遍的な見かけ上のピーク」と言える。

4. Conclusions

- グルコースガラスに対し、THz-TDSを用いて α/ν^2 のスペクトルにBPを明瞭に観測することに成功した[5]。
- グルコースガラスの $C_{IR}(\nu)$ を実験的に決定し、スペクトル形状が線形的であることを見出した。これは、Taraskinらが予測する普遍的関数 $A + B\omega^2$ の振る舞い[6]から逸脱する。
- THz-TDSはBP検出に適しているが、その赤外応答は非晶質状態の選択則の破れに起因し、モード検出において波数選択ができていないと考えられる(ラマンも同様)。