

令和元年6月19日現在

機関番号：12102

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2017～2018

課題番号：17K14318

研究課題名(和文) 融合型テラヘルツ帯分光によるガラスの普遍的励起の研究及びガラスの新評価法提案

研究課題名(英文) Study on universal excitation of glassy materials by integrated terahertz-band spectroscopy and proposal of novel evaluation method for glass

研究代表者

森 龍也 (Mori, Tatsuya)

筑波大学・数理物質系・助教

研究者番号：30598074

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：ガラスの物理の未解決問題の一つであるテラヘルツ帯の普遍的励起のボゾンピークをテラヘルツ時間領域分光で検出可能であることを実証した。特に低温比熱から決定した振動状態密度とテラヘルツスペクトルを比較することにより、種々のネットワークガラス、そして水素結合系ガラスであるグルコースガラスに対し、テラヘルツ光と振動状態密度の相互作用に関する基礎知見を得た。そしてテラヘルツ光を用いた非破壊・非接触な結晶化度決定方法を新たに提案した。加えて、高分子ガラスの普遍的励起と考えられるフラクタルダイナミクスがテラヘルツ分光で検出可能であることを、赤外光振動結合定数の定式化を行うことによって示した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

テラヘルツ時間領域分光によって、ガラスの物理の未解決問題の一つである「ボゾンピーク」を検出できることを示した。これは非晶質物質全般のテラヘルツ帯ダイナミクスを理解するための基礎知見となる。また、物質の結晶化度をボゾンピーク強度を用いて非破壊・非接触にテラヘルツ光で決定できる新たなテラヘルツ光応用方法も提案した。さらに、高分子ガラスの励起であるフラクタルダイナミクスを如何にテラヘルツ光で検出できるかについて、線形応答理論を用いて示した。これは高分子ガラスのテラヘルツスペクトルの普遍的な側面を理解するための基礎知見となる。

研究成果の概要(英文)：We demonstrated that terahertz time-domain spectroscopy can detect the boson peak which is one of the unsolved problems of glass physics. In particular, by combining the terahertz spectra and vibrational density of states determined from the low-temperature specific heat, the coupling coefficients for several network glasses and molecular glasses such as glucose glass were experimentally determined and fundamental knowledge on the interaction between THz light and the vibrational density of states of glassy materials was obtained. In addition, it was shown that the fractal dynamics considered to be universal excitation of polymer glass can be detected by terahertz spectroscopy by performing the formulation of the infrared light vibrational coupling constant for fracton region.

研究分野：テラヘルツ分光

キーワード：テラヘルツ ガラス 高分子ガラス ボゾンピーク フラクタル フラクトン

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

ガラスの未解決問題の一つであり、テラヘルツ帯に普遍的に存在する「ボゾンピーク」(boson peak, BP)と呼ばれる励起がある。BPについては、その起源について現在まで様々な主張があり、最近では弾性不均一性を基盤とした理論計算による解釈も行われ、その振動特性が明らかにされつつある。実験的にはBPは非弾性中性子散乱、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るが、遠赤外分光、即ちテラヘルツ分光で容易に検出できることが見逃がされてきた。この思いがけぬ見逃がしは、BPの起源が未だ十分に理解されていないことを意味し、同時にテラヘルツ分光によるBP研究がその本質を明かす一助になることが期待される。

2. 研究の目的

本研究では、テラヘルツ帯赤外・ラマン分光を用いたBPを中心としたガラスのテラヘルツ帯普遍的ダイナミクスの研究を行い、その起源解明に寄与すること、そしてBPのテラヘルツ分光による新しい評価手法を提案し、基礎研究及び産業応用の発展に資することを目的としている。

3. 研究の方法

テラヘルツ帯赤外・ラマン分光によって光振動結合定数を実験的に決定し、BPダイナミクスの知見を得る。主な対象として、グルコースのような水素結合性ガラスや機能性ガラスとしてアルカリホウ酸塩ガラスを選定し、結合定数の解釈を行う。また、高分子ガラスやタンパク質も対象としてBPの起源の理解を行う。さらに、BPイメージングによる物性評価の基盤技術の確立と、記録情報の読み取り手法としての可能性を探る。

4. 研究成果

ガラスのテラヘルツ帯赤外光振動結合定数(C_{IR})の定量評価:

テラヘルツ時間領域分光 (terahertz time-domain spectroscopy, THz-TDS) によって水素結合系分子性ガラスであるグルコースガラスを選定し、BP研究を行った[雑誌論文 8,9]。図1左に示すように低温において1.1THzにBPを観測し、THz-TDSによるBP研究の先鞭をつけた。さらに低温比熱測定を行うことで絶対値の情報を持つ振動状態密度を決定した。これらの絶対値付きのスペクトルの結果を用いて、グルコースガラスの赤外光振動結合定数 C_{IR} のスペクトルを決定することに成功した。得られた C_{IR} のスペクトルを図1右に示す。この結果を、Taraskinらによって2006年に提唱された非晶質に対する C_{IR} の普遍的なモデルを用いて解釈することを試みた。その結果、一般に有機ガラスのBP周波数近傍における吸収係数の増大の起源が、有機ガラス特有と言える「質量が軽い」ことに由来することを初めて突き止めている。この結果はBP周波数近傍の吸収係数を制御するための基礎的な知見の一つとなる。

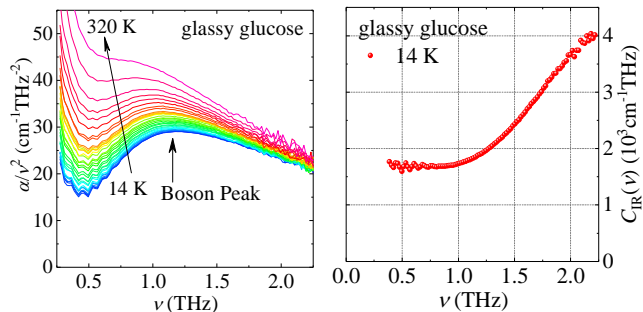


図1 (左) グルコースガラスのボゾンピークプロット $\alpha(v)/v^2$ の温度依存性。(右) グルコースガラスの 14K における赤外光振動結合定数 C_{IR} スペクトル。 $\alpha(v)$ は吸収係数。

機能性ガラスのボゾンピーク分光研究:

種々の機能性ガラスに関するテラヘルツ分光によるBP研究を行い、BPとガラスの機能性に関する基礎的な知見を得た[雑誌論文 1 など]。その中で、アルカリホウ酸塩ガラスのボゾンピークに関するBP分光の結果を定量的に評価し、Taraskinらの非晶質に対する C_{IR} の普遍的なモデルによる解釈を試みた。その結果、アルカリ金属添加量の2乗に比例して C_{IR} が増大する振る舞いが得られた。これは、ガラスのテラヘルツ帯吸収係数の定量予測に有用な知見であり、応用として、次世代通信におけるTHz帯透過性ガラスの設計のための基礎知見になり得る。

ボゾンピークイメージング及びボゾンピーク分光による結晶化度評価:

BPイメージングを行う対象として、可視光域における見た目の色は大きく異なる金属酸化物が添加された色ガラスを選定した。この系はしかし、その添加量が微量であるためにTHz帯のスペクトルには殆ど違いが見られないはずである。色ガラスに対するテラヘルツ分光によるBPイメージングを行った結果、図2のように可視光域の色の有無に関

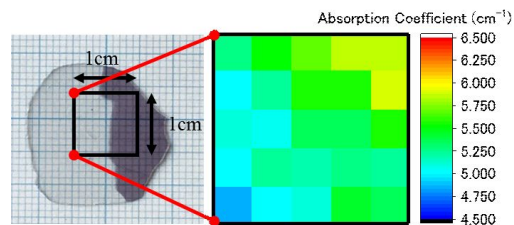


図2 (左) 2色ガラスの写真および(右) 1.3THzにおける吸収係数。

係なく BP 検出を容易に行うことが可能であることを実証した[雑誌論文 4,7]。

また、テラヘルツ分光による BP 検出のメリットの一つである吸収係数の絶対値の決定を利用し、ガラスの結晶化度を BP 強度のテラヘルツ分光検出によって決定できるという新しい評価手法を提案している(「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))。この評価方法を用いると、従来「結晶部分の何らかのピークを検出し」その強度測定を行って結晶化度を決定していた方法を、「BP 周波数の吸収係数の強度を検出し」その相対強度によって結晶化度を決定できる方法に置き換えることができ、かつ本手法は 1THz 付近に吸収ピークがない物質にも適用できる(図 3)。

高分子ガラスのフラクトン励起のテラヘルツ分光による検出:

高分子ガラスやタンパク質分子は一般に質量フラクタルという性質を示すことが知られている。その構造に対するダイナミクスはフラクトン励起と呼ばれる。このフラク톤は、モノマー分子間の共有結合の有無に起因しているため、分子間振動を捉えることができるテラヘルツ光によって検出できることが期待される。しかし、これまでテラヘルツ分光によるフラクトン研究はなされていない。そこで、非晶質に対する線形応答理論を基に、フラクトン領域の C_{IR} に関する基礎的な提案を行った。その結果、フラクトン領域のスペクトル形状の指数に対してフラクタル次元とフラクトン次元が現れることを見出した[雑誌論文 3 など]。今後この提案の確立と実証を行っていく予定である。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計 10 件)

- [1] "Terahertz Time-Domain Spectroscopy and Low-Frequency Raman Scattering of Boson Peak Dynamics of Lithium Borate Glasses"
Y. Iijima, T. Mori, Y. Fujii, S. Kitani, A. Koreeda, J. H. Ko, H. Kawaji, S. Kojima
2018 43rd International Conference on Infrared, Millimeter, and Terahertz Waves (IRMMW-THz) (2018). 査読有
doi.org/10.1109/IRMMW-THz.2018.8510433
- [2] "Boson Peak and Fracton of Sodium Carboxymethyl Starch Detected by Terahertz Time-Domain and Low-Frequency Raman Spectroscopies"
W. Terao, K. Kaczmarek, T. Mori, B. Grabowska, Y. Fujii, A. Koreeda, J. H. Ko, S. Kojima
2018 43rd International Conference on Infrared, Millimeter, and Terahertz Waves (IRMMW-THz) (2018). 査読有
doi.org/10.1109/IRMMW-THz.2018.8510157
- [3] "Detection of Boson Peak and Fractal Dynamics of Protein by Terahertz Time-Domain Spectroscopy"
T. Mori, Y. Jiang, Y. Fujii, S. Kitani, A. Koreeda, L. Motoji, W. Terao, K. Shiraki, Y. Yamamoto, S. Kojima
2018 43rd International Conference on Infrared, Millimeter, and Terahertz Waves (IRMMW-THz) (2018). 査読有
doi.org/10.1109/IRMMW-THz.2018.8509881
- [4] "Boson Peak Detection of Colored Craft Glass by Terahertz Time-Domain Spectroscopy"
W. Yajima, T. Mori, Y. Iijima, Y. Jeong, S. Nijima, Y. Fujii, A. Koreeda, S. Kojima
2018 43rd International Conference on Infrared, Millimeter, and Terahertz Waves (IRMMW-THz) (2018). 査読有
doi.org/10.1109/IRMMW-THz.2018.8510341
- [5] "Terahertz Time-Domain Spectroscopy of Protein Myoglobin: Detection of Boson Peak and Fracton"
L. Motoji, T. Mori, Y. Fujii, A. Koreeda, K. Shiraki, Y. Yamamoto, S. Kojima
2018 43rd International Conference on Infrared, Millimeter, and Terahertz Waves (IRMMW-THz) (2018). 査読有
doi.org/10.1109/IRMMW-THz.2018.8509969
- [6] "Boson peak dynamics of natural polymer starch investigated by terahertz time-domain

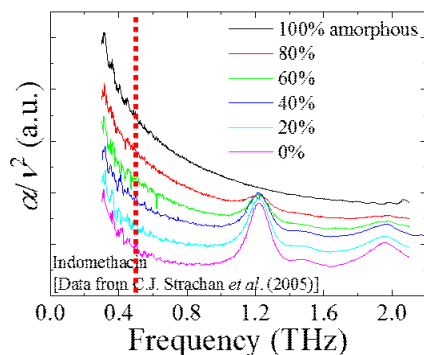


図 3 薬剤インドメタシンの非晶質と結晶の混合物の BP プロット。データは結晶成分が 20% 毎に 0 から 100% まで表示してある。データは C.J. Strachan *et al.*, *J. Pharm. Sci.* **94**, 837 (2005)より抜粋してある。

- spectroscopy and low-frequency Raman scattering"
W. Terao, T. Mori, Y. Fujii, A. Koreeda, M. Kabeya, S. Kojima
Spectrochim. Acta A **192**, 446-450 (2018). 査読有
doi.org/10.1016/j.saa.2017.11.051
- [7] "Terahertz dynamics of craft glass"
W. Yajima, T. Mori, Y. Jeong, Y. Iijima, S. Kojima
FUTURUM - Tsukuba Science Journal **1**, 39-42 (2017). 査読有
http://ojs.tulips.tsukuba.ac.jp/index.php/futurum/article/view/14
- [8] "Boson peak investigation of glassy glucose by terahertz time-domain spectroscopy and low-frequency raman scattering"
M. Kabeya, T. Mori, Y. Fujii, A. Koreeda, B. W. Lee, J. H. Ko, S. Kojima
2017 42nd International Conference on Infrared, Millimeter, and Terahertz Waves (IRMMW-THz) (2017). 査読有
doi.org/10.1109/IRMMW-THz.2017.8067030
- [9] 解説記事："テラヘルツ分光で見るガラスのボゾンピーク"
森龍也, 藤井康裕, 小島誠治
NEW GLASS **32**, 31-35 (2017). 査読無
http://www.newglass.jp/mag/index-j.html
- [10] "低温における天然高分子デンプンのテラヘルツ帯赤外・ラマン分光によるボゾンピーク研究"
寺尾和香奈, 森龍也, 藤井康裕, 壁谷幹俊, 是枝聡肇, 小島誠治
低温生物工学会誌 **63**, 103-107 (2017). 査読有
doi.org/10.20585/cryobolcryotechnol.63.2_103

〔学会発表〕(計 61 件、うち招待・依頼講演 10 件)

- [1] Tatsuya Mori, Yasuhiro Fujii, Akitoshi Koreeda, Seiji Kojima
"Boson peak and fracton in glass and single crystal probed by terahertz spectroscopy"
XV International Workshop on Complex Systems. Andalo (Trento), Italy, 17-20 Mar. 2019.
- [2] 森龍也
"ガラスの熱物性を発現する格子系に対するテラヘルツ帯分光研究"
日本物理学会第 74 回年次大会. 九州大学 (伊都キャンパス), 福岡, 14-17 Mar. 2019. (招待講演)
- [3] Tatsuya Mori, Yasuhiro Fujii, Akitoshi Koreeda, Seiji Kojima
"Terahertz Spectroscopy Study on Universal Behavior of Glassy Materials - Boson Peak and Fractal Dynamics -"
D-Photon 2018 (1st International Conference on Dielectric Photonic Devices and Systems Beyond Visible). Polytechnic University of Bari, Bari, Italy, 1-2 Oct. 2018. (招待講演)
- [4] Tatsuya Mori, Yasuhiro Fujii, Suguru Kitani, Koki Nakano, Norimasa Nishiyama, Yohei Onodera, Shinji Kohara, Atsunobu Masuno, Akitoshi Koreeda, Hitoshi Kawaji, Seiji Kojima
"Boson peak dynamics of densified silica glass probed by terahertz time-domain spectroscopy"
ICG Annual Meeting 2018. PACIFICO Yokohama, Yokohama, 23-26 Sep. 2018.
- [5] Tatsuya Mori, Yue Jiang, Yasuhiro Fujii, Suguru Kitani, Akitoshi Koreeda, Leona Motoji, Wakana Terao, Kentaro Shiraki, Yohei Yamamoto, Seiji Kojima
"Detection of Boson Peak and Fractal Dynamics of Protein by Terahertz Time-Domain Spectroscopy"
IRMMW-THz 2018 (43rd International Conference on Infrared, Millimeter and Terahertz Waves). Nagoya Congress Center, Nagoya, 9-14 Sep. 2018.
- [6] Tatsuya Mori, Yasuhiro Fujii, Jiang Yue, Leona Motoji, Wakana Terao, Suguru Kitani, Akitoshi Koreeda, Kentaro Shiraki, Yohei Yamamoto, Seiji Kojima
"Detection of fractal dynamics of protein by terahertz spectroscopy"
EUCMOS 2018 (XXXIV EUROPEAN CONGRESS ON MOLECULAR SPECTROSCOPY). Hotel Vila Galé, Coimbra, Portugal, 19-24 Aug. 2018.
- [7] Tatsuya Mori, Koki Nakano, Yasuhiro Fujii, Suguru Kitani, Shinji Kohara, Norimasa Nishiyama, Atsunobu Masuno, Akitoshi Koreeda, Hitoshi Kawaji, Seiji Kojima
"Investigation of boson peak of densified silica glass by terahertz time-domain spectroscopy"
PNCS-ESG 2018 (15th International Conference on the Physics of Non-Crystalline Solids & 14th European Society of Glass Conference). Le Grand Large, Saint Malo, France, 9-13 July 2018. (Best Poster award)
- [8] Tatsuya Mori, Yasuhiro Fujii, Akitoshi Koreeda, Seiji Kojima
"Dynamics of boson peak and fracton in glass and single crystal"
RCBJSF 2018 (Russia/CIS/Baltic/Japan Symposia on Ferroelectricity 2018). Ioffe Institute, St. Petersburg, Russia, 14-18 May 2018. (招待講演)
- [9] Tatsuya Mori, Mikitoshi Kabeya, Yasuhiro Fujii, Suguru Kitani, Hitoshi Kawaji, Akitoshi Koreeda,

Jae-Hyeon Ko, and Seiji Kojima

"Terahertz-band spectroscopy investigation of boson peak in glassy glucose"

ICMS 2017 (XIVth International Conference on Molecular Spectroscopy), Białka Tatrzańska, Poland, 3-7 Sep. 2017. (招待講演)

[10] 森龍也

"テラヘルツ時間領域分光法を用いたガラスの普遍的励起の振動構造解析"

評価技術研究会「テラヘルツ波を用いた固体材料の分光, 分析, およびセンシング技術の最前線」. 日本ガラス工業センター, 新宿, 3 Aug. 2017. (依頼講演)

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況 (計 1 件)

名称: 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

発明者: 森龍也、柏木隆成

権利者: 国立大学法人筑波大学

種類: 方法の発明

番号: 特願 2017-227977

出願年: 2017 年

国内外の別: 国内

〔その他〕

ホームページ等

http://www.ims.tsukuba.ac.jp/~mori_lab/index.html

6 . 研究組織 :

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。