

Title	低周波振動モードとフラクトン描像
Author(s)	齋官, 清四郎
Citation	大阪大学低温センターだより. 1990, 71, p. 10-13
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/7278
rights	
Note	

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

低周波振動モードとフラクトン描像

理学部 齋 官 清四郎 (豊中4149)

ガラス材料および液体における光散乱スペクトルは、これらの物質に、特異な低周波振動モードが存在することを示しており、古くから興味を惹いて来た。特に、ガラスのラマンスペクトルに現われる boson peak、液体における librational mode 等が詳しく研究されている。^[1, 2] この波数域の光散乱は、一般に、低周波ラマン散乱、あるいはレーレー翼散乱とよばれている。励起光の除去が難しいこともあって、その低周波ラマンスペクトルの解釈は度々修正され、現在に至っている。この低周波振動モードの解釈に、最近、フラクタル理論を適用しようとする動きがある。即ち、フラクタル構造における振動モード(フラクトン)という考え方でこの低周波振動モードの状態密度を説明しようとするものである。高分子ポリマーさらには液体において観測された低周波ラマンスペクトルはこのフラクトン描像で説明出来るのではないかと我々は考えている。^[5]

図1は三種類のポリマー、ウレア樹脂、エポキシ樹脂、PMMA (ポリメチルメタアクリレート) において得られたラマンスペクトルを示したもので、ポリマーにおけるスペクトルの特徴は二つのエッジが存在することである。特に低周波数側のエッジは、より顕著であり、boson peak と呼ばれている。このピークについての研究は、無機ガラスにおいて盛んである。非晶質系でのラマン散乱の強度は、

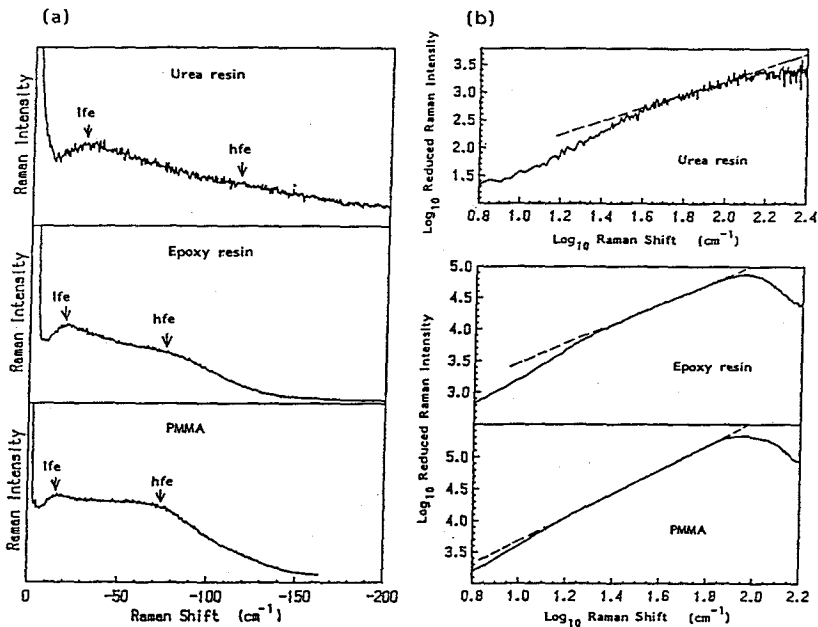


図1 (a)三種類のポリマー、ウレア樹脂、エポキシ樹脂、PMMAにおけるRaman spectrum.

(b)reduced Raman spectrum.

$$I(\omega) = C(\omega)g(\omega) [n(\omega) + 1] / \omega \quad (1)$$

の式で表わすことができ、ここで、 $g(\omega)$ は振動モードの状態密度、 $C(\omega)$ がカップリング係数、 $n(\omega)$ はボゾン因子である。ラマンスペクトルから $[n(\omega) + 1] / \omega$ の寄与を取り除いたスペクトルは、Reduced Raman Spectrum (RRS) とよばれており、温度の影響を取り除いた議論が可能になる。図2(a)はPMMAでのラマンスペクトルの温度変化を示したもので、boson peak は低温になるに従い不明瞭になっていく。この変化は、(1)式の $(n + 1) / \omega$ のボゾン因子が、高温では $1 / \omega^2$ 、低温では $1 / \omega$ になることから生じている。このピークが boson peak と呼ばれる由来はこの温度変化にある。PMMAにおけるRRSが図2(b)に示されており、ラマンスペクトル自身は温度で大きく変わるが、振

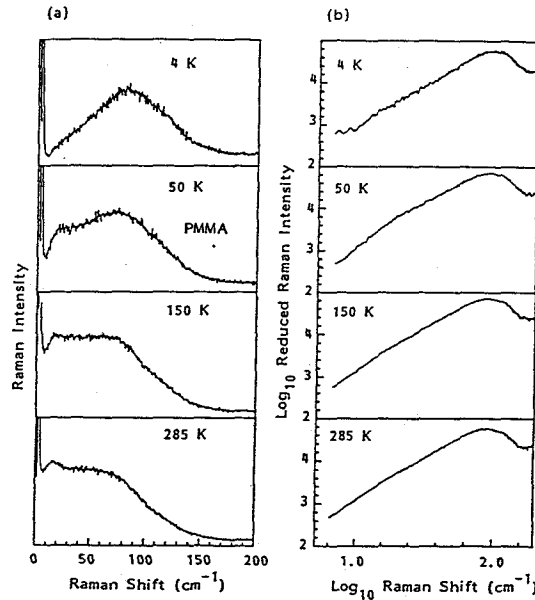


図2 (a)PMMAにおけるRaman spectrumの温度変化
(b)reduced Raman spectrum

動モードの状態密度（厳密には $C(\omega)$ を含んだ意味で）は、温度に依らず一定であることが判る。三種類のポリマーのRRSも図1(b)に両対数表示されている。この結果より、ポリマーの低周波振動モードの状態密度には、二つのエッジが存在し、その中間の波数域では ω^2 則が成立することが判った。このような特徴はガラス物質特有のもので結晶になると消失することが知られている。更に我々は、液体においてもガラスと類似のRRSが存在することを最近見いだした。図3(a)は、二硫化炭素、アセトニトリル、ベンゼンにおけるラマンスペクトルを示したもので、図3(b)がそのRRSである。液体においては、低周波エッジの周波数が低くなるが、RRSの特徴は殆ど固体と同じである。液体における低周波ラマンスペクトルは、三成分から成ると考えられており、幅広い裾は液体分子のshort rangeな動きと関係しており、librational mode (rotational oscillation) と呼ばれている。このlibrational modeは、RRSの高周波エッジに対応している。X線あるいは中性子の小角散乱から、ポリマーには

フラクタル構造が存在することが指摘されている。又液体においても液体分子がクラスターを構成している可能性がある。従って、これらの物質がフラクタル構造を取ると仮定することは、それほど根拠の無いことではない。フラクタル構造を認識するには、見る尺度が問題となり、ある尺度の範囲でのみフラクタル構造が意味を成す。フラクトン状態密度にもこの特徴が反映し、ある周波数範囲にのみ現われる。この境界を我々は、low frequency fracton edge (lfe), high frequency fracton edge (hfe)と呼んでおり、ラマンスペクトルに現われた二つのエッジはこの lfe, hfe に対応すると考えられる。lfe は、フラクタルと見なし得る最大の相関長と関係しており、その周波数は、音速をその相関長で割った値として推定できる。ポリマーにおける最大の相関長とは、ポリマー間に作られた void の直径に対応する。PMMAポリマーの場合、実測された lfe から void の大きさが40Å程度であることが予想される。逆に、hfe は、最小の相関長に関係し、これはポリマーのボンド長あるいはセグメント長に対応する周波数と考えられる。

Alexander とOrbachの理論によれば、^[3, 4] フラクトンの状態密度 $g(\omega)$ とカップリング係数 $C(\omega)$ は

$$g(\omega) = \omega^{\tilde{d}-1} \quad (2)$$

$$C(\omega) = \omega^{2d - \frac{D}{\tilde{d}}} \quad (3)$$

で表わされる。ここで \tilde{d} がフラクトン次元、 D がフラクタル次元、 $d^{\tilde{d}}$ がフラクタル波動関数の localization factor である。従って、RRS は、 ω^{μ} の依存性を示すことになる。この式を使い、実験

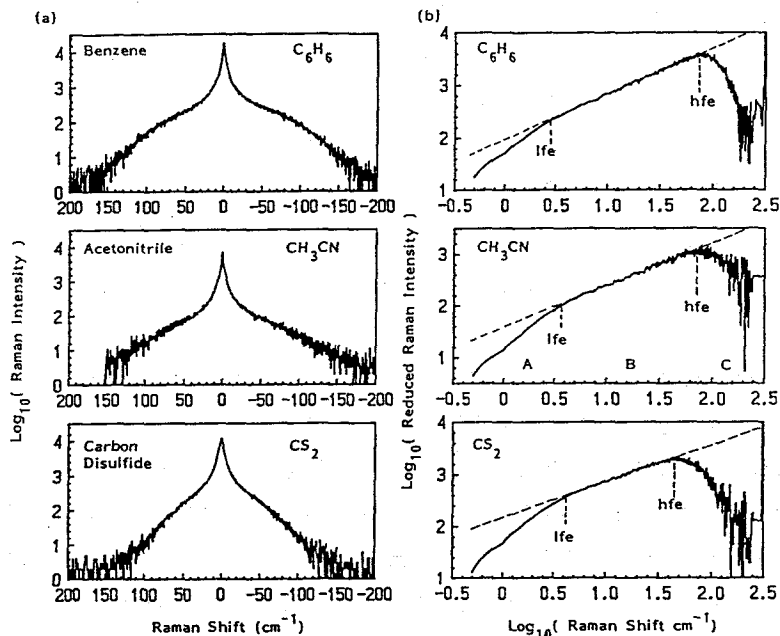


図3 (a)ベンゼン、アセトニトリル、二硫化炭素におけるRaman spectrum
(b)reduced Raman spectrum

で得られた μ の値から \tilde{d} をある程度推測することができる。ポリマーにおいては、ポリマーの種類に強く依存するが、 $\tilde{d}=1.2\sim 1.6$ の値が得られている。又、液体においては $\tilde{d}=1$ の値が得られ、これは、液体の種類に余り依存しないようである。現状では、この \tilde{d} の値から、ガラス構造についての詳細な議論をすることは困難であるが、今後多くの試料について測定を行い、小角散乱、energy transferの測定との比較から、 \tilde{d} 、 D 、 d_s の三つのパラメーターとガラス構造との関係を明らかにしたい。低周波ラマンスペクトルのこれまでの研究は、そのスペクトル成分を多成分に分解し、各成分の意味づけに終始している。フラクトン描像は、フラクタル系の振動モードを粗視化する見方ではあるが、広い周波数範囲に亘って解釈が可能であり、今後の実験結果によっては、低周波振動モードの統一的理解を与えるモデルになるかもしれない。

参考文献

- (1) *Molecular scattering of light*, I. L. Febelinskii, Plenum Press, New York, 1968.
- (2) J. Jäckle, in: *Amorphous solids, low temperature properties*, ed. W. A. Phillips (Springer, Berlin, 1981) p.135
- (3) S. Alexander, O. Entin-Wohlman and R. Orbach, *Phys. Rev.* **B32** (1985) 6447
- (4) S. Alexander and R. Orbach, *J. Phys. (Paris)* **43** (1982) L625
- (5) S. Saikan, T. Kishida, Y. Kanematsu, H. Aota, A. Harada and M. Kamachi, *Chem, Phys. Lett.* **166** (1990) 358