

ガラス転移における低波数ラマン散乱

筑波大学理工学系

小 島 誠 治

1. はじめに

一般にガラス転移を起こす物質は2種類に分けられる。ひとつは石英ガラスに代表されるような強いネットワーク構造を持ち、その緩和周波数の温度依存性が Arrhenius 則 $f = f_0 \exp(-T_A/T)$ に従う strong liquid であり、他のひとつは弱い水素結合やファン・デア・ワールス結合による分子性液体でネットワーク構造をとらず、その緩和周波数が Vogel-Fulcher 則 $f = f_0 \exp\{-T_{VF}/(T-T_0)\}$ にしたがう fragile liquid である。

この後者のスローダイナミックスについては、モード結合理論やMDシミュレーションによる理論的研究や、中性子非弾性散乱、光散乱などによる動的感受率の測定が最近活発に行なわれている[1]。これにともない、fragile liquid の緩和周波数の温度依存性に関する実験データの整理も、 $T_g > T_0 \sim T_K$ (T_K : Kauzmann 温度)の特性温度 T_0 で $f \rightarrow 0$ となる VF 則だけではなく、モード結合理論から導かれる $T_c > T_g$ の臨界温度 T_c で発散する巾乗則 $f = f_0 (T-T_0)^{-\gamma}$ ($T > T_c$)、およびランダムな障壁をホッピングする過程を考えた Bassler 則 $f = f_0 \exp\{(T/T_B)^2\}$ ($T_c > T > T_g$) で整理することも行なわれるようになってきた。

一方、色々なガラスにおいて、低波数ラマンスペクトルにブロードなピークが現われることは古くから知られ、ボソンピークと呼ばれてきた。このような乱れた系の低波数ラマン散乱のスペクトルの解釈では、1974年に Martin と Brenig により出された disorder induced model (MBモデル) が唯一の解釈としてこれまでの長い間、多くの研究に用いられてきた。このモデルでは、構造と電子状態の乱れにより変調された光弾性定数を介して音響フォノン状態密度を反映した一次のラマン散乱を考えている[2]。

これに対しごく最近 Cummins らは、液体・ガラス転移における低波数ラマンスペクトルの連続的变化を説明することを目的として、モード結合理論を取り入れた新しい解釈 (Cモデル) を提案した。このモデルでは双極子誘起双極子散乱機構 (DID) による二次のラマン散乱を考えて、動的構造因子 $S(q_0, \omega)$ がスペクトルに反映されるとした。また、このモデルが正しいことを主張するために $\text{LiCl} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ の液体・ガラス転移に際して偏光解消度 $\rho(\omega) = I_{VH}/I_{VV}$ (I は散乱強度、添字は入射光と散乱光の偏光方向) の温度依存性を測定し、その値が振動数にも温度にもほとんど依存しないことを見だし、MBモデルを否定した[3]。

本研究では、この低波数におけるラマン散乱スペクトルのガラス転移にともなう変化ならびに偏光解消度の振動数および温度依存性を他の物質についても測定すると同時に、その測定結

表1. 一分子に3個の炭素を含むアルコールのガラス転移温度

名称	分子	ガラス転移温度 (K)
n-プロパノール	$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$	98
i-プロパノール	$\text{CH}_3\text{-CH(OH)-CH}_3$	122
プロピレングリコール	$\text{CH}_3\text{-CH(OH)-CH}_2\text{-OH}$	172
トリメチレングリコール	$\text{HO-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$	152
グリセロール	$\text{HO-CH}_2\text{-CH(OH)-CH}_2\text{-OH}$	194

果に関連して二つのモデルの妥当性を検討した。

2. 液体・ガラス転移にともなう低波数ラマン散乱のスペクトル変化と偏光解消度

扱った試料は、一分子当たり炭素原子を3個含むアルコールでそれらの分子式とガラス転移温度を表1に示す。これより分子の小さいアルコールは急冷しないと結晶化してしまうのに対し、これらのアルコールでは結晶化はむしろ困難で、ゆっくり冷却しても容易にガラスがえられる。このため過冷却状態においても一定温度に保って測定を行なうことができる。

プロピレングリコールで測定された低波数域のラマンスペクトルの液体・ガラス転移にともなう温度変化を図1に示す。この場合ガラス転移温度 T_g は174Kであり、 T_g より50K以上高温からボソンピークが見えはじめている。また偏光解消度は、図2に示すように温度にはほとんど依らず、また 200cm^{-1} までの

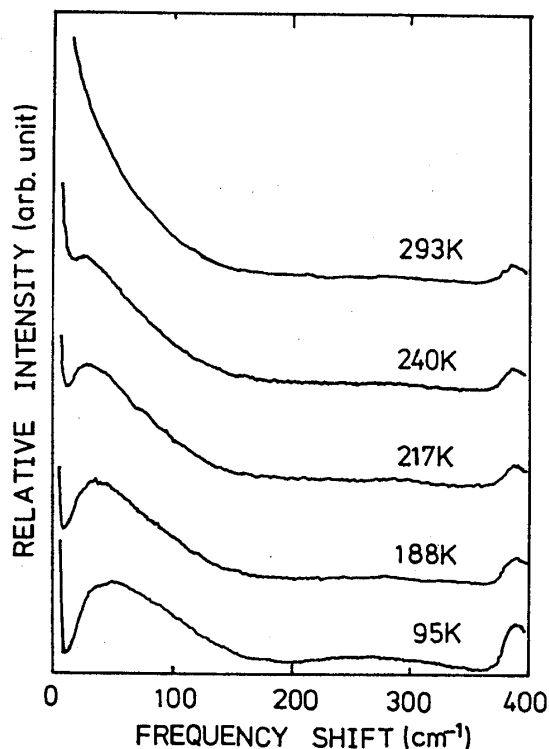


図1. プロピレングリコールの低波数ラマンスペクトルの温度依存性。

周波数ではほぼ0.55で一定であることがわかる。また、表1に示した他のアルコールの液体・ガラス転移についても同様の結果がえられた[4, 5]。

これらの傾向は、 $\text{LiCl} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ のガラス転移の場合[3]に非常によく似ており、fragile liquidのガラス転移に共通の挙動と考えられる。

3. 考察

3. 1 Cモデル

このモデルでは以下のような二次のラマン散乱を仮定している。散乱機構としてはアルゴンなどの希ガス原子からなる液体のスペクトルの解釈で使われる考え方をを用いている。最初に入射光の電場により、波数 q に対応する双極子が誘起され、次にこの双極子の作る電場により $k-q$ に対応する双極子が誘起され、この双極子による輻射により波数 k のラマン散乱光が生じる。この双極子誘起双極子散乱機構でのラマン散乱強度は次式で与えられる[3]。

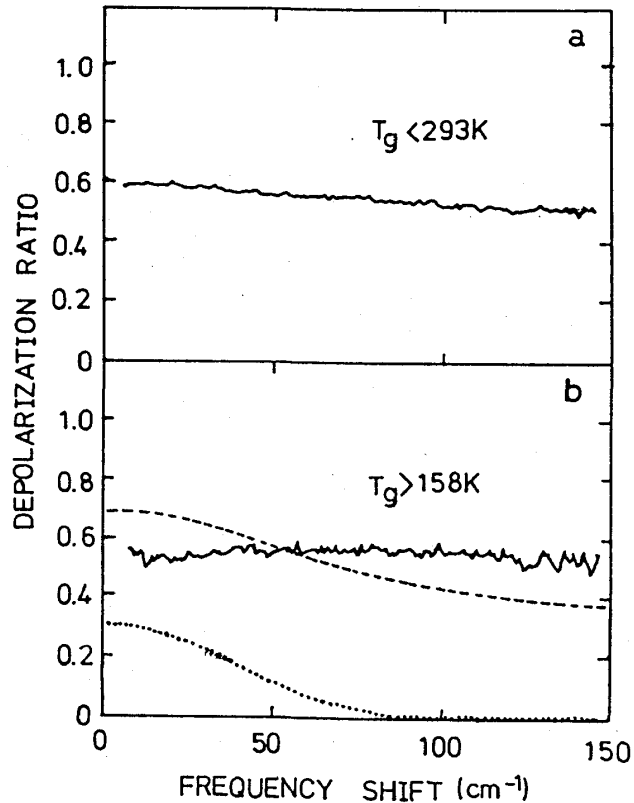


図2. プロピレングリコールの偏光解消度とMBモデルによる計算結果。

$$I(\omega) \propto \int S(q_0, \omega') S(k - q_0, \omega - \omega') d\omega' \quad (1)$$

この式における動的構造因子 $S(q_0, \omega)$ の温度依存性は、静的構造因子 $S(q)$ の第一ピーク q_0 に対応する密度相関関数 $\phi(q_0, t)$ についての二次のモード結合を考慮した非線形方程式の解をフーリエ変換することにより計算される。

$$\ddot{\phi}(q_0, t) + \gamma \dot{\phi}(q_0, t) + \Omega_0^2 \phi(q_0, t) + \int V_2(q_0) \phi^2(q_0, t') \phi(q_0, t') dt' = 0 \quad (2)$$

Cumminsらは $V_2(q_0) = 4 \lambda \Omega_0^2$ として、 $\Omega_0 = \gamma = 160 \text{ cm}^{-1}$ の場合に λ を0.8から2.0の間で変化させ、 α 緩和によるブロードなレーリー線の裾が温度とともに減少し、ガラス状態ではボソ

ンピークが現われることを数値計算により示した。しかしガラス転移温度に対応する $\lambda=1$ の臨界値より高温側ではピークは現われず、またスペクトルの形状もこれまでの実験結果とは異なり、測定したスペクトル変化との定量的な一致は得られなかった。

しかし、D I D機構では偏光解消度は温度にも振動数にも依らず常に 0.75であり、このことは彼らが測定した試料についての実験結果と非常によく一致した。

3. 2 MBモデル

このモデルでは、中距離秩序 σ で特徴づけられる構造と電子状態の乱れがある場合の一次ラマン散乱を考えている。一般に低波数域の一次のラマン散乱強度は、次式に示すように音響フォノンによる変位が光弾性係数を介して誘電率の変化を起こし、その結果一次の散乱に寄与すると考えられている。

$$I(\omega) \propto \langle |\delta \epsilon_{\alpha\beta}|^2 \rangle_{k, \omega} \quad (3)$$

$$\delta \epsilon_{\alpha\beta}(r) = \epsilon_{\alpha\alpha}^0 \epsilon_{\beta\beta}^0 \sum P_{\alpha\beta\gamma\delta}(r) e_{\gamma\delta}, \quad P(r) = P_0 + \delta P(r) \quad (4)$$

Martin とBrenigは、光弾性定数の揺らぎの相関として σ で特徴づけられるガウス型の関数を仮定してラマン散乱強度の計算を行なった[2]。

$$\langle \delta P(r, t) \delta P(r', t) \rangle = \langle \{ \delta P(r) \}^2 \rangle \exp\{-(r-r')^2/\sigma\} \quad (5)$$

このモデルではスペクトルの形状は低波数域で実験と合うが、偏光解消度は振動数が少し大きくなると急激にゼロに近ずき、実験事実とは確かにかけ離れている[3]。

しかし、もともとこのモデルはボソンピークのピーク周波数以上の高周波数域では、スペクトルからのずれが大きいことが知られている。これに対しては(5)式の相関関数を指数関数型とする改良型のモデルがあり、この場合にはスペクトルはより広い範囲で実験結果と合わせることが出来る[6]。

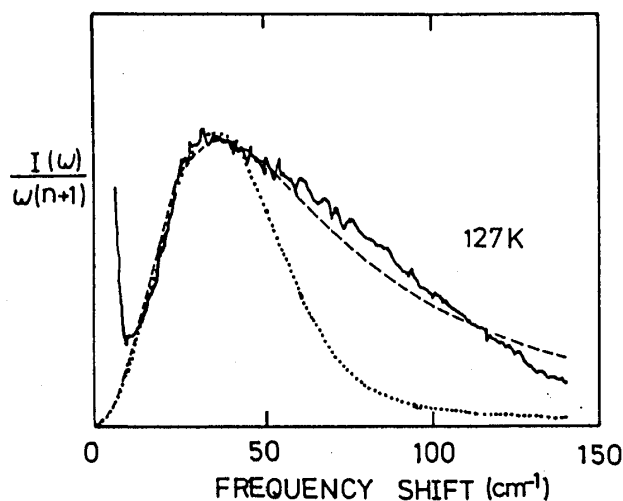


図3. プロピレングリコールのボソンピークとMBモデルの計算結果。

図3に、プロピレングリコールのガラス状態において測定したスペクトルに、計算結果を当てはめた結果を示す。図中の実線が測定結果、点線がMBモデルでガウス型の相関関数、破線がこの指数関数を使った改良型のモデルによるものであり、後者はアルコールの場合にも実験結果とよく一致する。

また、偏光解消度についても図2(b)に示すように、指数関数型の相関関数ではピークより高振動数側でも急激に減少することではなく、ガウス型の相関関数に比べてかなり実験結果に近くなる。つまり、MBモデルにおける偏光解消度の振動数依存性は、相関関数の形で大きく変わるもので、ガウス型のみを検討でこのモデルを否定することは出来ない[4]。

これらの結果より、ガラス状態のスペクトルの形状については、MBモデルの方が実験結果に近く、また偏光解消度については、この二つのモデルについての優劣はつけがたいと結論できる。

4. おわりに

ガラスの低波数ラマン散乱は、fragile liquid のガラス転移にともなうスペクトルの顕著な連続的变化と、偏光解消度の温度と振動数に対する一定性という新しい実験結果を説明するために、モード結合理論を取り入れた新しいモデルによる解釈が現われ議論を引き起こした。このモデルは従来のモデルとはまったく相容れないにもかかわらず、いずれのモデルもガラス状態のスペクトルの解釈はある程度は行なえる。また、この新しいモデルがでた後も、偏光解消度の不利を認めながらも、なおかつボソンピークと中距離秩序の相関を強調した論文[7]もでており、またCumminsらもその後発表したザロールのガラス転移の論文で、はこの解釈を控えており柔軟対応をみせている[8]。

このように現時点では二つのモデルが共存した状態にあるが、少なくともガラス転移温度以下のラマンスペクトルの形状の解釈としては、これまでの研究の蓄積と定量的解釈の点から考えても、MBモデルが妥当であろう。しかし、ガラス転移温度以上の過冷却液体状態スペクトルの顕著な温度依存性の解釈は、このモデルでは今のところ困難である。したがって、この場合の解析では、生のスペクトルから、MBモデルにより解釈される音響フォノンの分を差し引き、残りの分についてはモード結合理論により解析するのが望ましいと思われるが、(2)式のような2次の非線形結合のみを考慮したモデルで十分かどうかは検討が必要である。

[参考文献]

1. C.A. Angell, Proc. 1st Thoma Univ. Symp. on Slow Dynamics in Condensed Matter, 1991, ed. by K. Kawasaki, T. Kawakatsu and M. Tokuyama, AIP Conf. Proc. 256 (AIP, New York, 1992) p.3.
2. A.J. Martin and W. Brenig, Phys. Status. Solidi. (b) 64 (1974) 163.

研究会報告

3. N.J.Tao, G.Li, X.Chen, W.M.Du, and H.Z.Cummins, Phys. Rev. A44, (1991) 6665.
4. S.Kojima, Phys. Rev. B (in press)
5. S.Kojima, Proc. 13th Int. Conf. on Raman Spectroscopy, 1991, ed. by W.Kiefer, M.Cardona, G.Schaack, F.W.Schneider and H.W.Schrotter, (Jhon Wiley Sons, Chichester, 1991) p.934.
6. V.K.Malinovsky, and A.P.Sokolov, Solid State Comun. 57 (1986) 757.
7. A.P.Sokorov, A.Kisliuk, M.Soltwisch, and D.Quitmann, Phys. Rev. Lett. 69 (1992) 1540.
8. G.Li, W.M.Du, A.Sakai, and H.Z.Cummins, Phys. Rev. A46, (1992) 757.