



東北大学

配付先：文部科学省記者クラブ
宮城県政記者会

報道機関各位

2009年7月1日
東北大学理学研究科

原子のラットリング振動をテラヘルツ光で「撮影」

<概要>

発電所やゴミ焼却炉で発生する廃熱を電気エネルギーとして再利用するには、熱起電力が大きく、電気がよく流れ、熱は伝わりにくい熱電変換物質が必要である。これら三つの性質は互いに相容れ難いのであるが、ここ10年以上も前から注目されてきた物質がある。ゲルマニウムなどの元素によってつくられる多面体（以後、籠という）が周期的に配列したクラスレートという化合物もそのひとつだ（補足資料1. 参照）。籠の内部空間は1個の原子を内包する。このとき籠へ電子が移動するのでゲスト原子は正の電気を帯びたイオンとなり、籠は全体としてマイナスの電気を帯びる。表題の「ラットリング」とは、「ガラガラ」という赤ん坊のおもちゃの発する音を形容する言葉だが、これと同じように、ゲストイオンが籠の内部で「ガラガラ」と振動している。これをラットリング振動という（同2参照）。

今回、東北大学・大学院理学研究科物理学専攻の豊田直樹教授のグループは、広島大学・大学院先端物質科学研究科の高畠敏郎教授、同大学院総合科学研究科の宇田川眞行教授のグループとの共同研究により、第1種クラスレート化合物（化学式 $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$ ）におけるバリウムイオンのラットリング振動をテラヘルツ光で「撮影」することに成功した。ここに、テラヘルツ光とはマイクロ波と赤外光の中間の周波数をもつ光である。実験は「時間分割型分光」と呼ばれる方法によっているが、結晶を透過した光の電場ベクトルの時間変化を超高速度カメラで追尾・記録する写真撮影と考えればよい（同3参照）。少し専門的になるが、今回のテラヘルツ分光実験はバリウムイオンの運ぶ局所的電流の時間相関から振動の励起状態を決定する手法である。さらに、広い温度領域（室温から絶対ゼロ度近く）での振動スペクトルを解析するために、振動変位に関する高次の効果を考慮した非調和振動モデルでスペクトル計算も行なった。結論として、籠の中心近傍に安定点を持つラット

リング振動では、温度を下げていくとその振動エネルギーが低下すると同時に、スペクトル形状が非対称的に鋭くなる。その理由として、励起準位の間隔が振幅の小さな調和振動ではすべて等価であるが、振幅の大きな非調和振動では非等価になることを指摘している。

私たちは、原子が規則正しく配列した結晶、たとえば銅のような金属では電気も熱もよく伝わるが、原子の配列が乱れて周期性が失われたガラスのような物質ではどちらも伝わりにくい。ということを経験上知っている。物理学的には、電気を伝える電子の波も熱を伝える原子の振動（音も伝えるので音響的振動という）の波も、空間が結晶のように周期的であれば減衰せず遠くまで伝わり、ガラスのように非周期的であれば減衰して伝わりにくいのである。では、結晶の周期性と並列してガラスのような非周期的要素を導入したらどうか？ この非周期的要素としての「ラットリング振動とその非調和性」は熱伝導を下げることにどれくらい有効なのか、電気伝導にはどうか？ 問題の解明は端緒についたばかりである。単にアカデミックな興味にとどまらず、冒頭に述べたエネルギーの再利用技術とも無関係ではなさそうだ。

本研究の成果は、フィジカル・レビュー誌（米国物理学会発刊）6月号で2編の論文として発表された。本実験研究は、森龍也、岩本慧、五嶋祥平、榎引俊介、末國晃一郎など多くの大学院・学部学生、および理論研究はフェローの松本秀樹博士らによってなされた。また、文部科学省からグローバル COE プログラム（「材料インテグレーション」国際教育研究拠点、東北大学）および諸科学研究費（基盤研究 A「連続したナノ空間に閉じ込められた物質の伝導ダイナミクス」、特定領域研究「配列ナノ空間を利用した新物質科学」、新学術領域研究「重い電子系の形成と秩序化」）の支援を受けた。

(問い合わせ先)

東北大学理学研究科・物理学専攻 低次元量子物理研究室

教授：豊田直樹

電話番号：070-6622-4568、022-795-6467(6604)

toyota-n@ldp.phys.tohoku.ac.jp

URL: <http://ldp.phys.tohoku.ac.jp/DotNetNuke/>

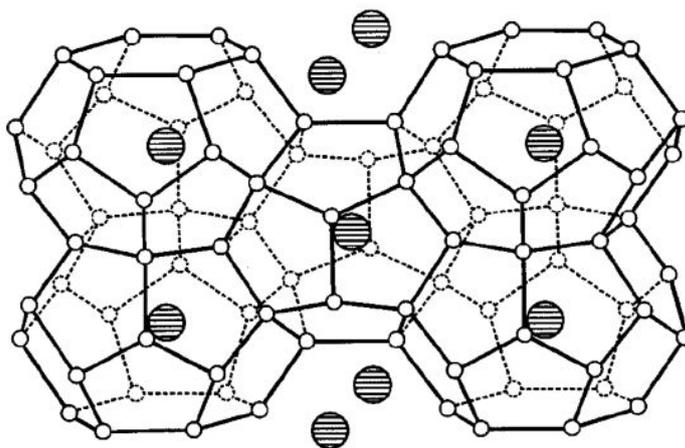
フェロー：松本秀樹 022-795-6604、

matumoto@ldp.phys.tohoku.ac.jp)

補足資料

1. 第1種クラスレート化合物（化学式 $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$ ）の結晶構造.

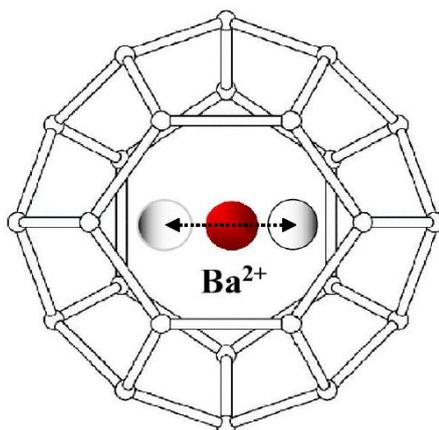
小さい白丸はガリウム(Ga)あるいはゲルマニウム(Ge)原子を表し、籠を構成する. 中央の籠は12面体(すべて5角形面)、周りの4つの籠はすべて同等で、14面体(上下2個の6角形面とサイドに12個の5角形面)構造をしている. これら2種類の籠は互いの5角形面を共有して周期的に配列している. すべての籠には1個のバリウムイオンがゲストとして内包されている. 後者の籠は前者と比べてサイズが大きいいため、ゲストイオンは「ゆったりと大きな振幅」で振動する.



Kuznetsov et al (2000)

2. ゲストイオンのラットリング振動.

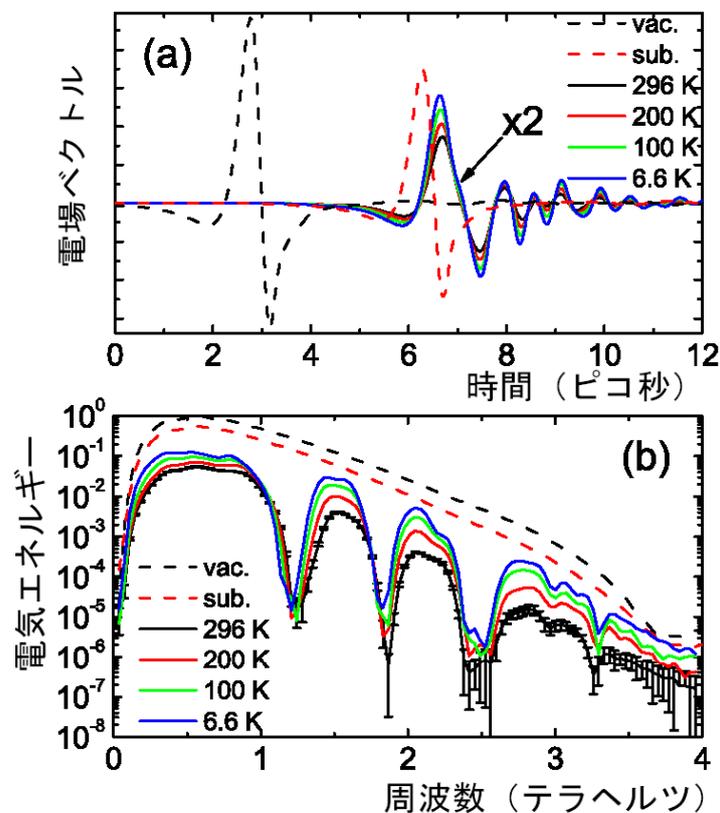
図は、14面体の上下方向からの投影図. 大きな丸がゲストイオン(バリウムイオン、 Ba^{2+})で、左右の方向へ変位している様子を模式的に示す. このイオンの変位振動は、テラヘルツ光の電場ベクトルと双極子型の相互作用を行う. テラヘルツ分光実験では、電場ベクトルの時間変化を直接検出し、ゲストイオンが運ぶ電流の局所的時間相関から得られる光学的電気伝導度の実数部分と虚数部分を解析する. こうして得られるスペクトルを理論計算と比較することにより、振動数と緩和時間のみならず、スペクトル形状そのものをモデル計算と比較することが可能となる.



3. テラヘルツ分光実験

(a) は、電場ベクトルの時間波形を何も無い時（真空）、基板だけの時、基板と試料双方がある時の場合について示す。これら 3 セットの実験から、試料での応答だけを抽出する。横軸は時間を意味し単位はピコ秒（1 ピコ秒は 1 兆分の 1 秒）。計測は「時間分割型分光」という手法を用いるが、数ピコ秒を数千点に分割した「超高速カメラ」で電場ベクトルの時間変化を撮影することに相応している。なお、実験は 4 テラヘルツ（1 テラヘルツ = 33 波数 = 48 ケルビン）までの範囲で行なわれている。

(b) は (a) のデータの電場の時間波形から求めた電気エネルギー（電場の振幅の 2 乗に比例）の周波数スペクトル。(a) を写真のネガだとすると (b) はそのポジである。横軸は、時間の逆数である周波数、単位はテラヘルツ（1 テラヘルツは 1 秒間あたり 1 兆サイクル）。図から、1.2 テラヘルツ近傍およびそれより高周波数側に数箇所、電気エネルギーが数桁も落ち込んでいる。つまり、これら特定の振動数をもった光が選択的に強く吸収されている。この吸収された光のエネルギーは、種々の振動モードの励起状態への遷移に費やされる。第 1 原理計算によれば、低周波側 2 箇所の振動モードが 14 面体籠でのラットリング振動である。



発表論文

論文 1 (実験) 6月12日 (2009) on-line 版で発表

T. Mori, S. Goshima, K. Iwamoto, S. Kushibiki, H. Matsumoto, N. Toyota, K. Suekuni, M. A. Avila, T. Takabatake, T. Hasegawa, N. Ogita, M. Udagawa,

Phys. Rev. B 79, 212301 (2009) : *Optical conductivity of rattling phonons in type-I clathrate Ba₈Ga₁₆Ge₃₀.*

(和訳 : 第 1 種クラスレート Ba₈Ga₁₆Ge₃₀ におけるラットリングフォノンの光学伝導)

論文 2 (理論) 6月30日 (2009) on-line 版で発表

Hideki Matsumoto, Tatsuya Mori, Kei Iwamoto, Shohei Goshima, Syunsuke Kushibiki, Naoki Toyota

Phys. Rev. B 79, 214306 (2009): *Optical conductivity from local anharmonic phonons*

(和訳 : 局所的な非調和フォノンによる光学伝導)