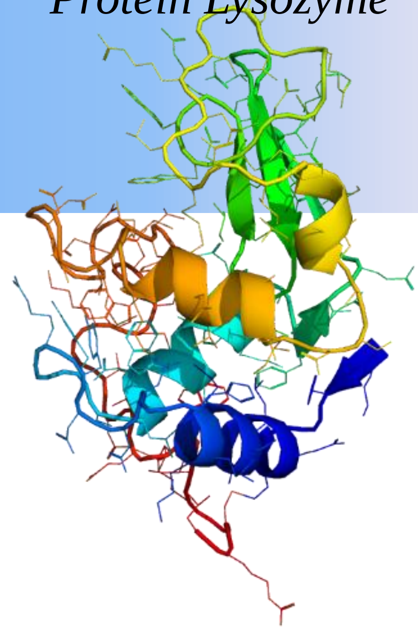
日本板硝子材料工学助成会
第37回無機材料に関する最近の研究成果発表会
ー材料研究に新しい風をー
泉ガーデンタワー42階 住友会館, 六本木, 東京
2020年1月27日

テラヘルツ分光を用いた
不規則系物質の普遍的ダイナミクスの検出
ーボゾンピーク・フラクトンー

筑波大学・数理物質系・物質工学域
森　龍也

内容

Protein Lysozyme



◆ 序論

ボゾンピーク (BP), フラクトン

◆ C_{IR}の定式化

フラクトン領域の光振動結合定数 (C_{IR}) の定式化

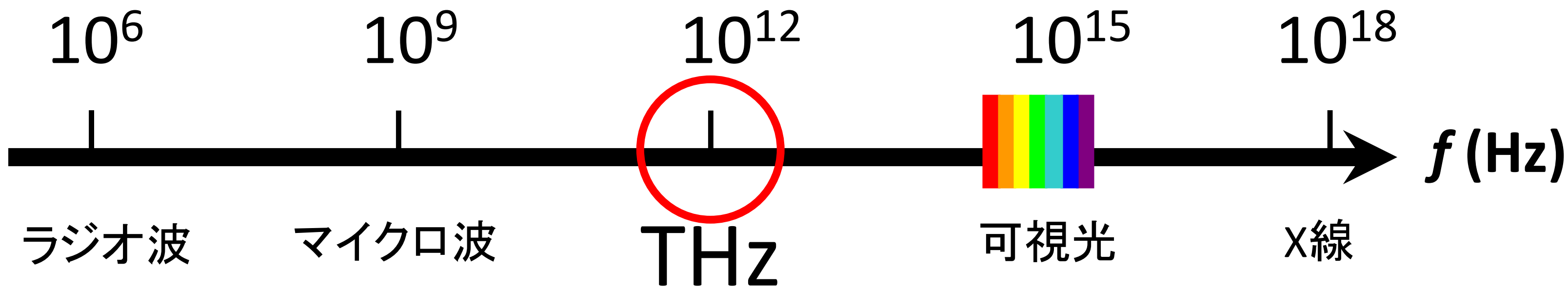
$$\boldsymbol{C}_{\mathbf{IR}}(\boldsymbol{\omega}) = \boldsymbol{A} + \boldsymbol{B}\boldsymbol{\omega}^{2\frac{d_f}{D_f}}$$

◆ 結果と考察

タンパク質のBPの検出

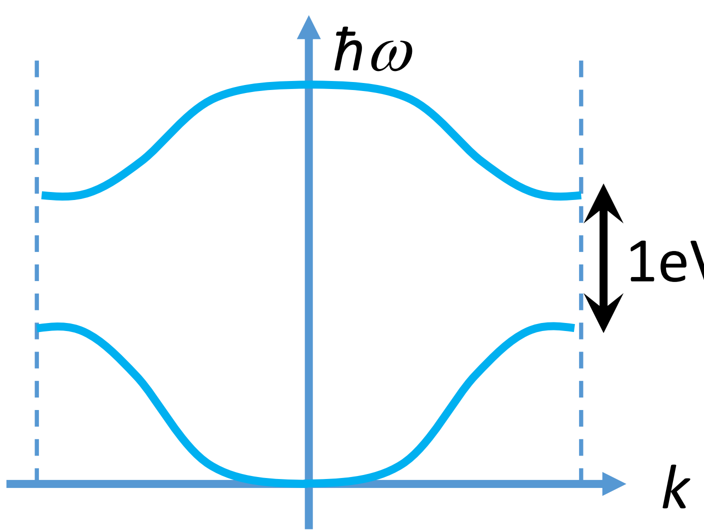
タンパク質のフラクトンの検出

テラヘルツ帯の物性

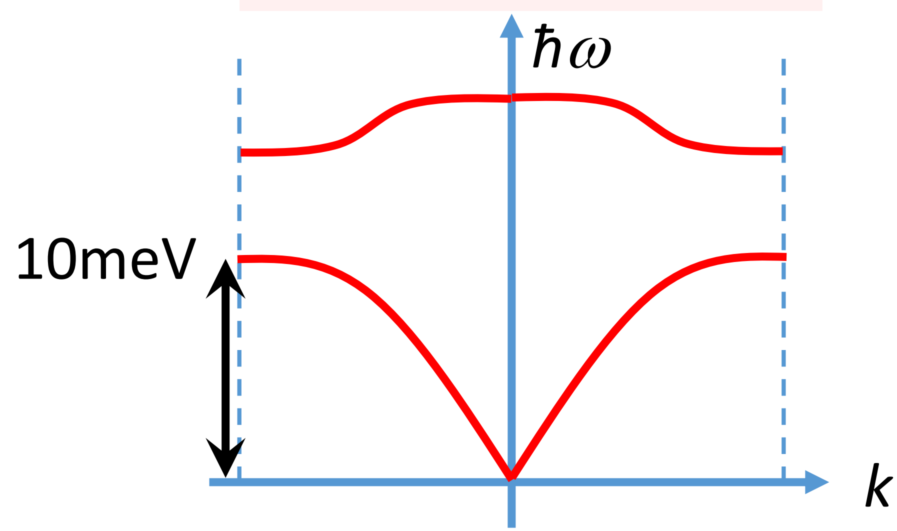


$$1\ \mathrm{THz} = 33.3\ \mathrm{cm^{-1}} = 4.14\ \mathrm{meV} = 48\ \mathrm{K}$$

電子構造:
フェルミ準位近傍

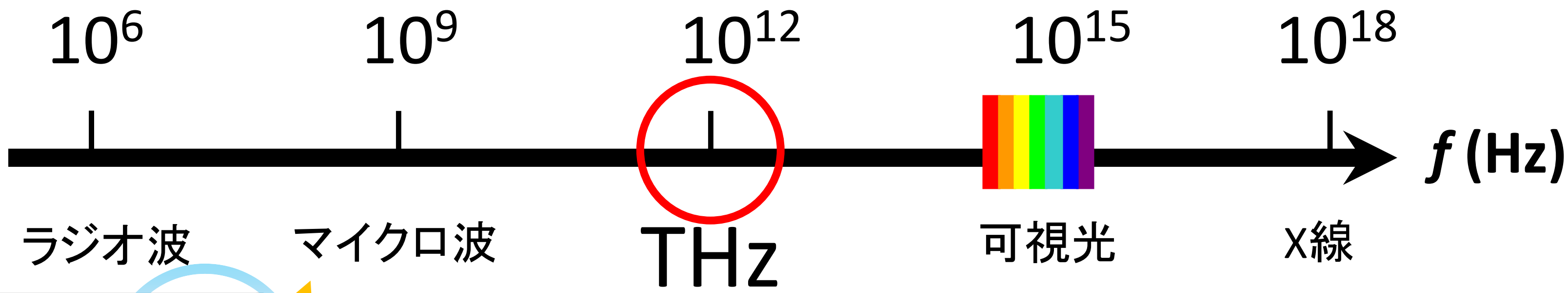


フォノン構造:
音響フォノンの終わり
低周波光学フォノン



テラヘルツ帯の様々な励起

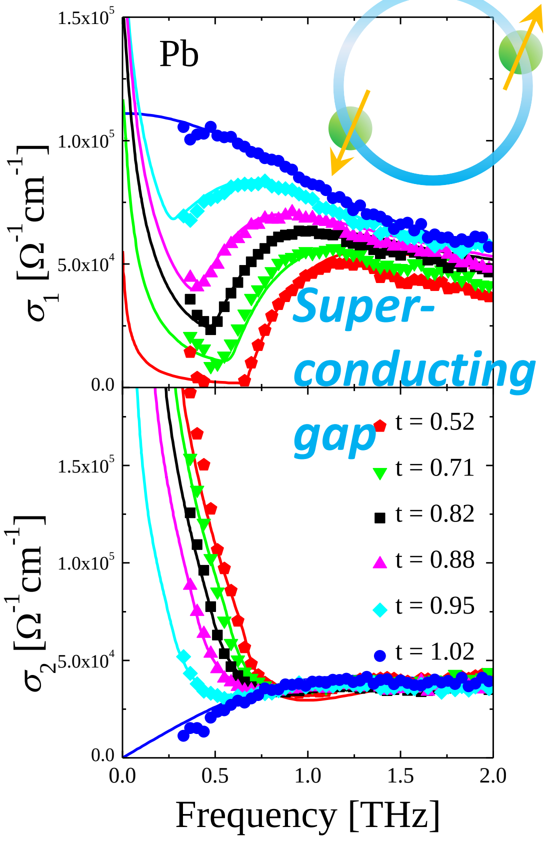
1 THz = 33.3 cm^{-1} = 4.14 meV = 48 K



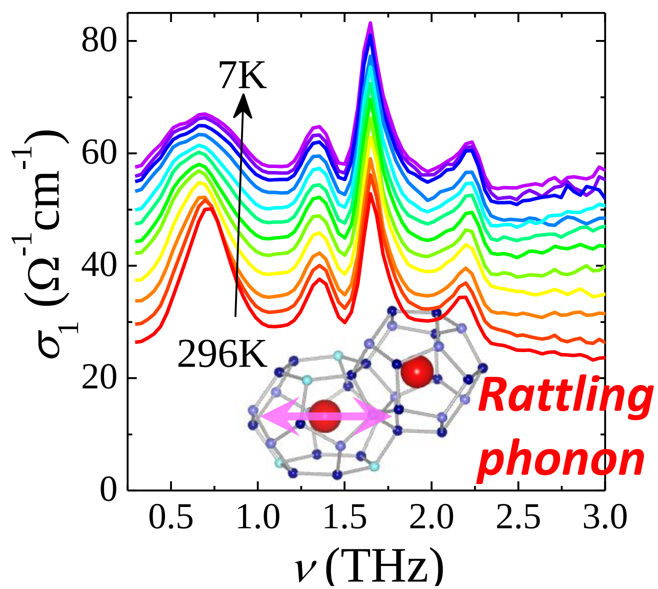
電子構造: 超伝導ギャップ, スピン密度波, 電荷密度波, エレクトロマグノン, …

原子振動: 大振幅非調和振動（ラットリング）, ソフトモード, 分子間振動, …

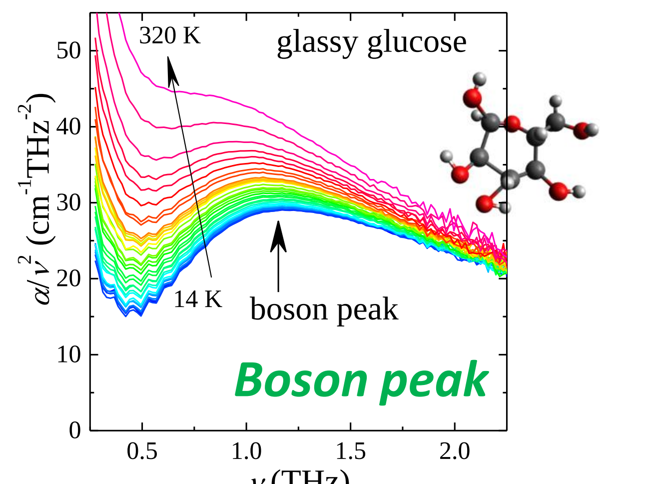
ガラス状態: VDOSピーク, ボゾンピーク, …



T. Mori *et al.*, PRB **77**, 174515 (2008).

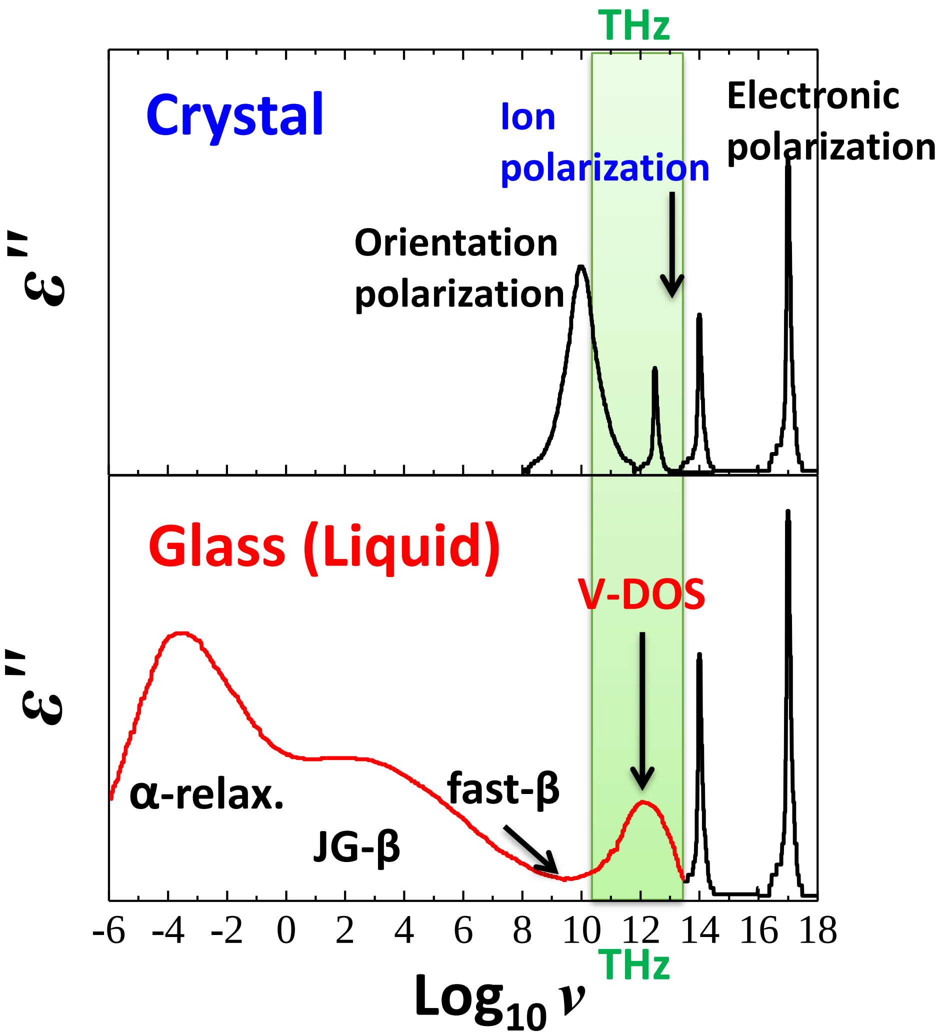


T. Mori *et al.*, PRL **106**, 015501 (2011).



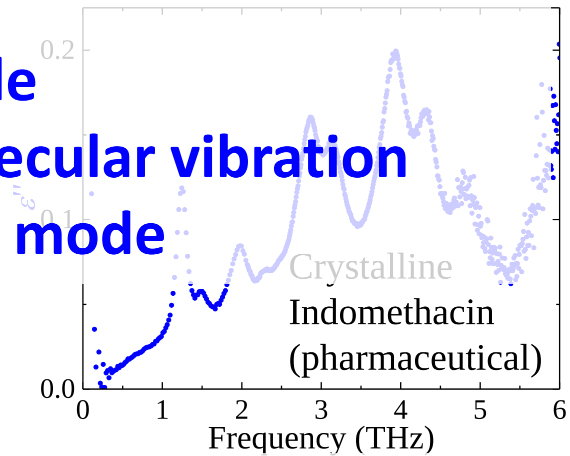
M. Kabeya, T. Mori *et al.*, PRB **94**, 224204 (2016).

原子の振動に着目した広帯域誘電スペクトル：THz帯の位置付け

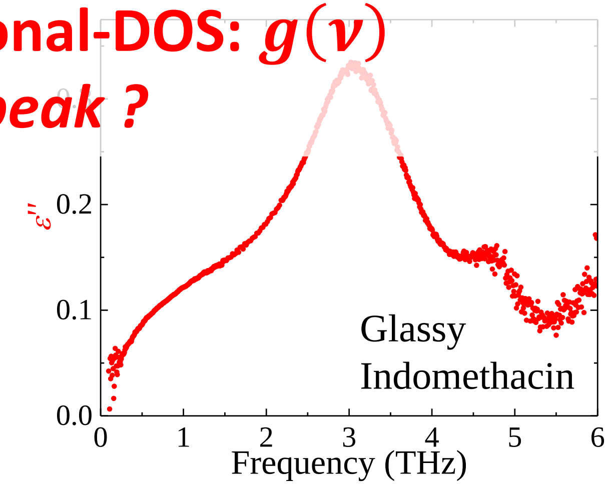


THz region

Crystal:
Soft mode
Intermolecular vibration
Libration mode



Glass:
Vibrational-DOS: $g(\nu)$
Boson peak ?



1 THz = 33.3 cm^{-1} = 4.14 meV = 48 K

ボゾンピーク(boson peak, BP)

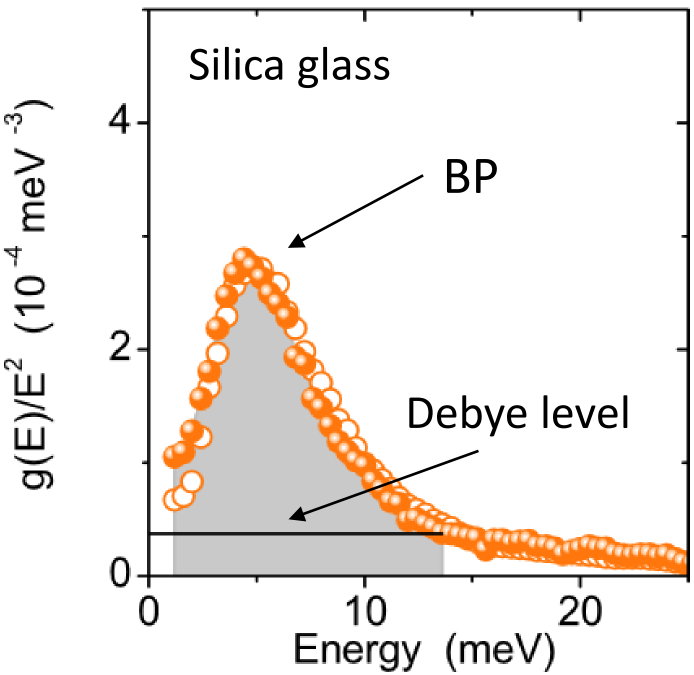
ガラスの物理の未解決問題:
- **ガラス転移**
- **ボゾンピーク(boson peak, BP)**

テラヘルツ帯の普遍的励起.

BPは$\frac{g(\nu)}{\nu^2}$のスペクトルに現れる.

過剰なVDOS $g(\nu)$:結晶のデバイモデルから外れた振る舞い.

1 THz = 33.3 cm^{-1} = 4.14 meV = 48 K



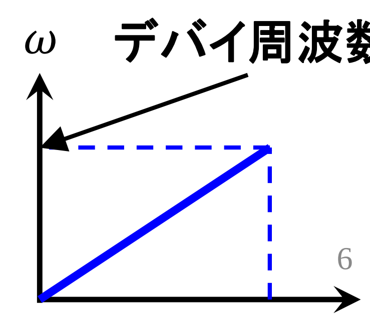
A. I. Chumakov *et al*. PRL 112, 025502 (2014).

結晶

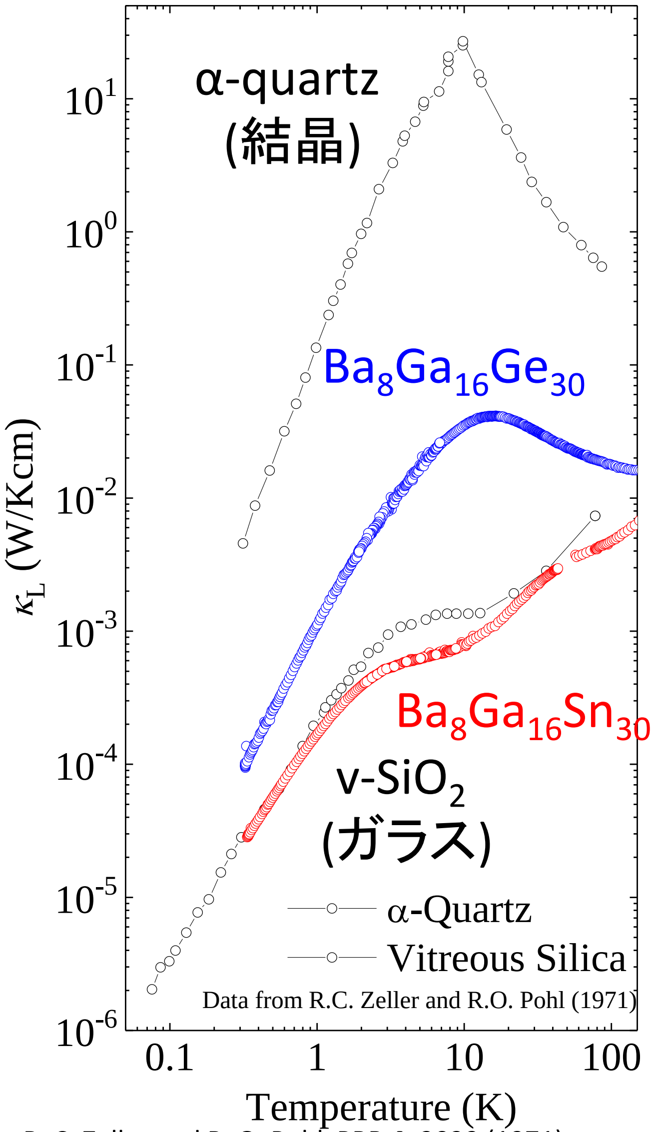
デバイモデル: $g(\omega) \propto \omega^2$ (3次元の場合),

$$g_{\mathrm{Debye}}(\omega) = \frac{V\omega^2}{2\pi^2 v_D^3}$$

(v_D: デバイ速度, V:体積)



ボゾンピークとガラスの熱物性、そして「単結晶に見られるガラス的熱物性」



R. C. Zeller and R. O. Pohl, PRB **4**, 2029 (1971).
T. Takabatake *et al.*, RMP **86**, 669 (2014).

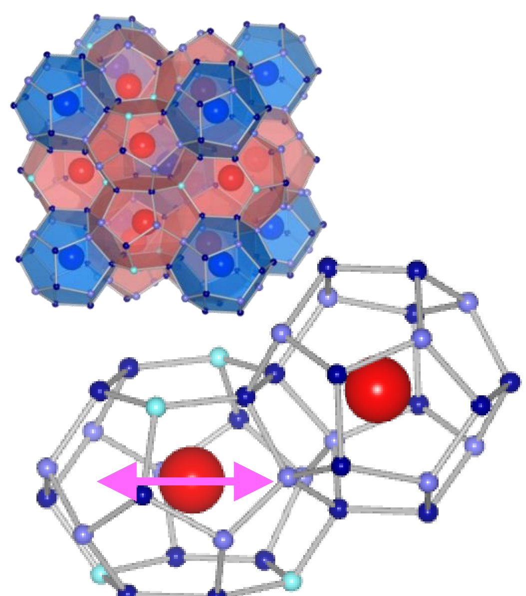
ボゾンピーク

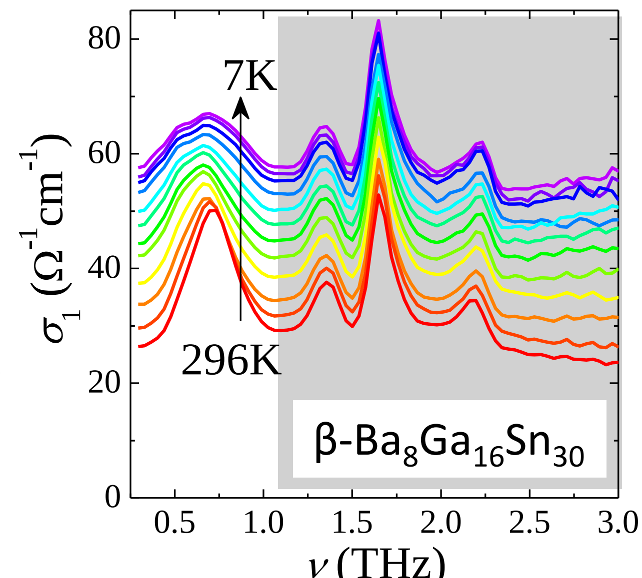
ガラスの熱伝導率の振る舞いは、結晶とは全く異なり、かつ温度依存性が普遍的である。

しかし、その振る舞いはガラスの物理の未解決問題の1つとして残されている。

ラットリングフォノン(単結晶のBP?)

とある熱電材料において、「ガラス的熱物性を単結晶にて発現している」、異常が発見された。



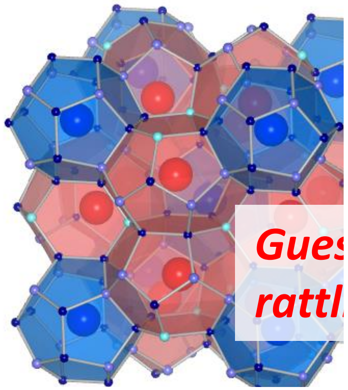


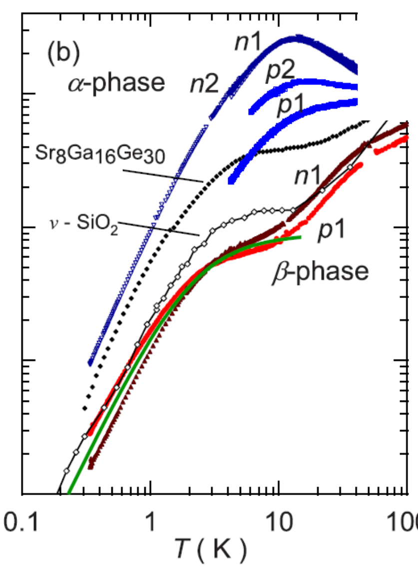
T. Mori *et al.*, PRL **106**, 015501 (2011).

結晶のBPの候補

Type-I clathrat

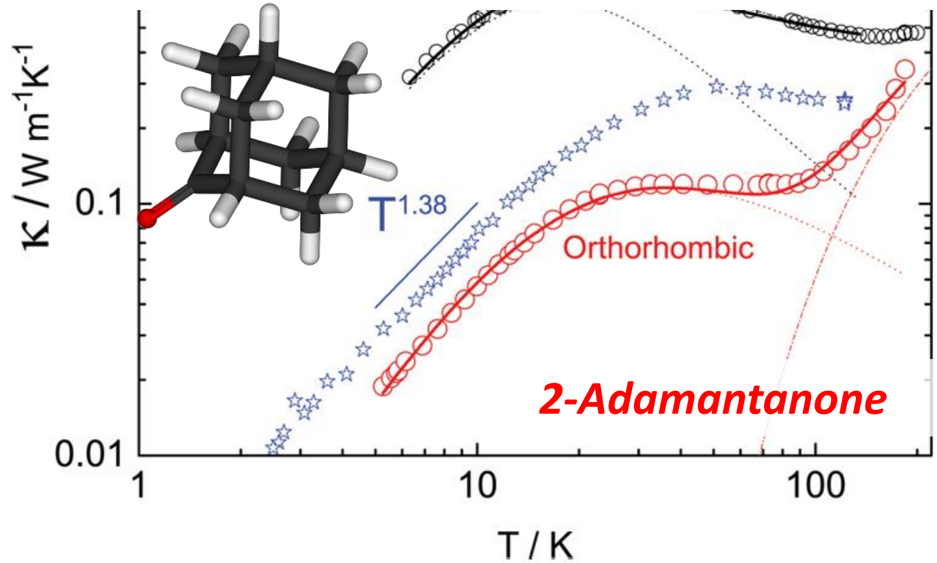
$Ba_8Ga_{16}Sn_{30}$ et

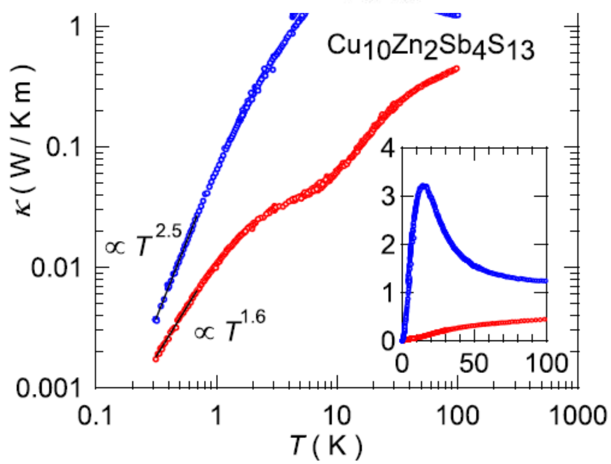




Organic Molecular Crystal system

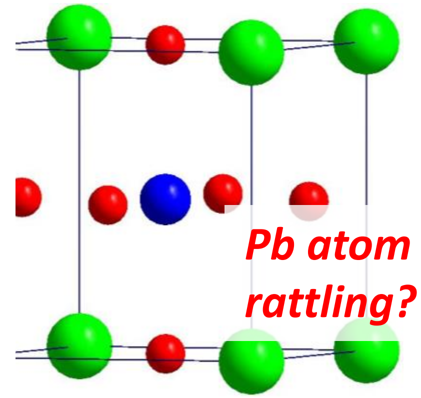
D. Szewczyk *et al.*, JPCB **119**, 8468 (2015).

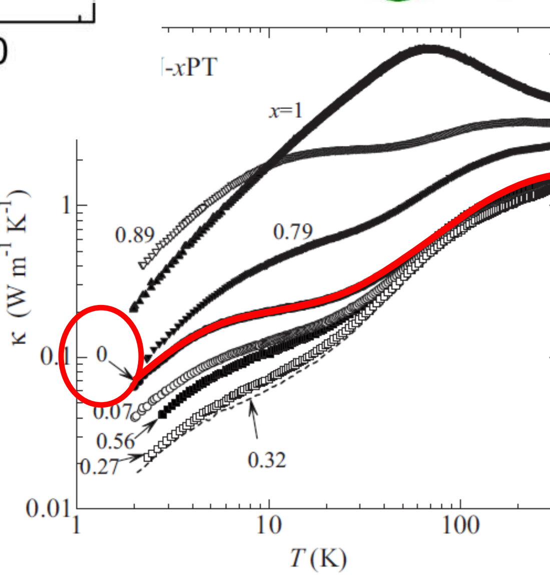




Pure relaxor

$Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ etc.





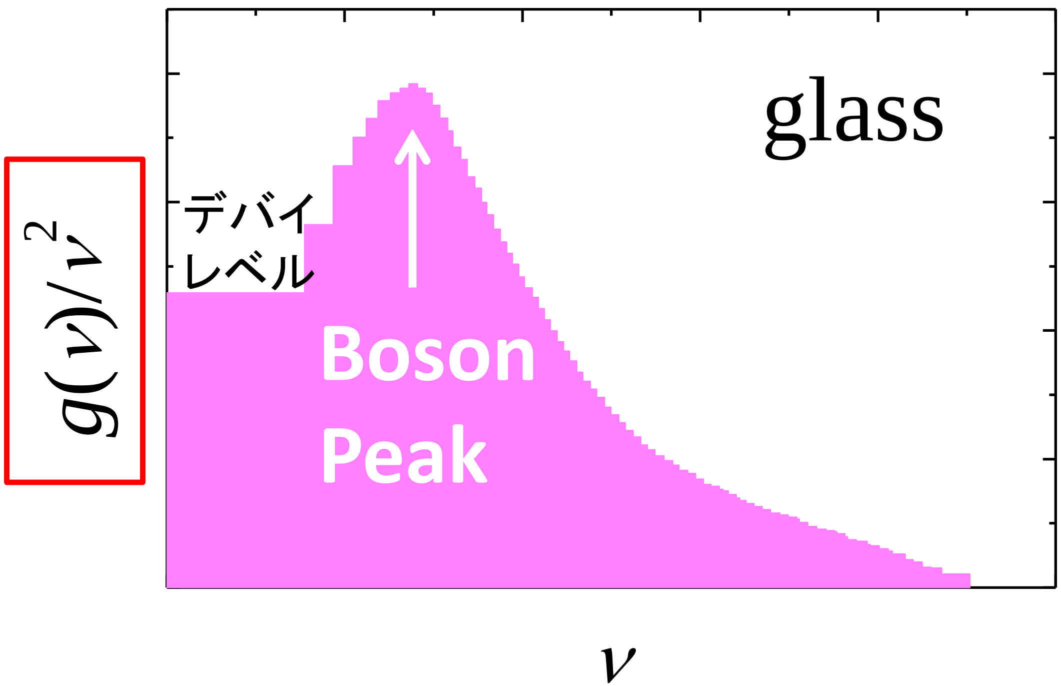
K. Suekuni *et al.*, PRB **77**, 235119 (2008).
T. Takabatake *et al.*, RMP **86**, 669 (2014).

K. Suekuni *et al.*, JPSJ **84**, 103601 (2015).

M. Tachibana *et al.*, PRB **79**, 100104(R) (2009).

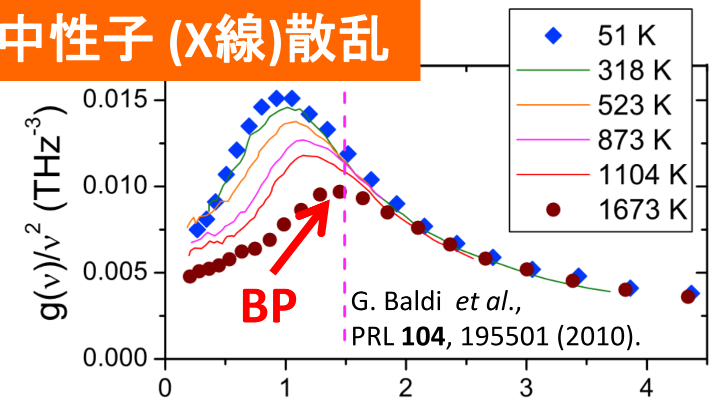
ボゾンピークの検出

BPはVDOSの異常として、テラヘルツ帯において普遍的に$g(\nu)/\nu^2$のスペクトル表示に現れる.

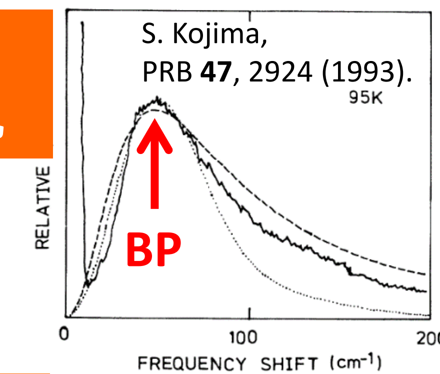


Data are depicted from R. Zorn, Physics **4**, 44 (2011).

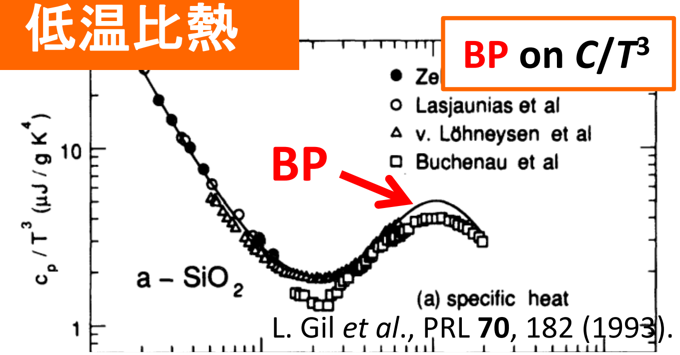
非弾性中性子 (X線)散乱



低波数ラマン散乱



低温比熱



赤外分光でBPは検出可能か？

非晶質物質に対して,

$$\alpha(\nu) = C_{IR}(\nu) \cdot g(\nu)$$

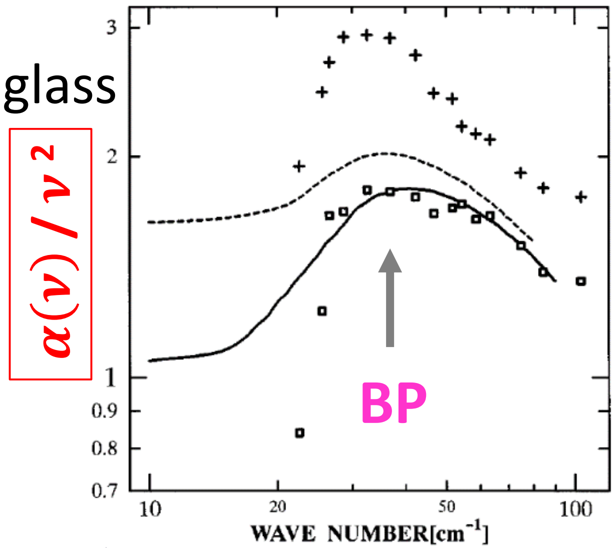
F. L. Galeener *et al.*, PRB **17**, 1928 (1978).

$\alpha(\nu)$: 吸収係数

$C_{\mathrm{IR}}(\nu)$: 赤外振動結合定数

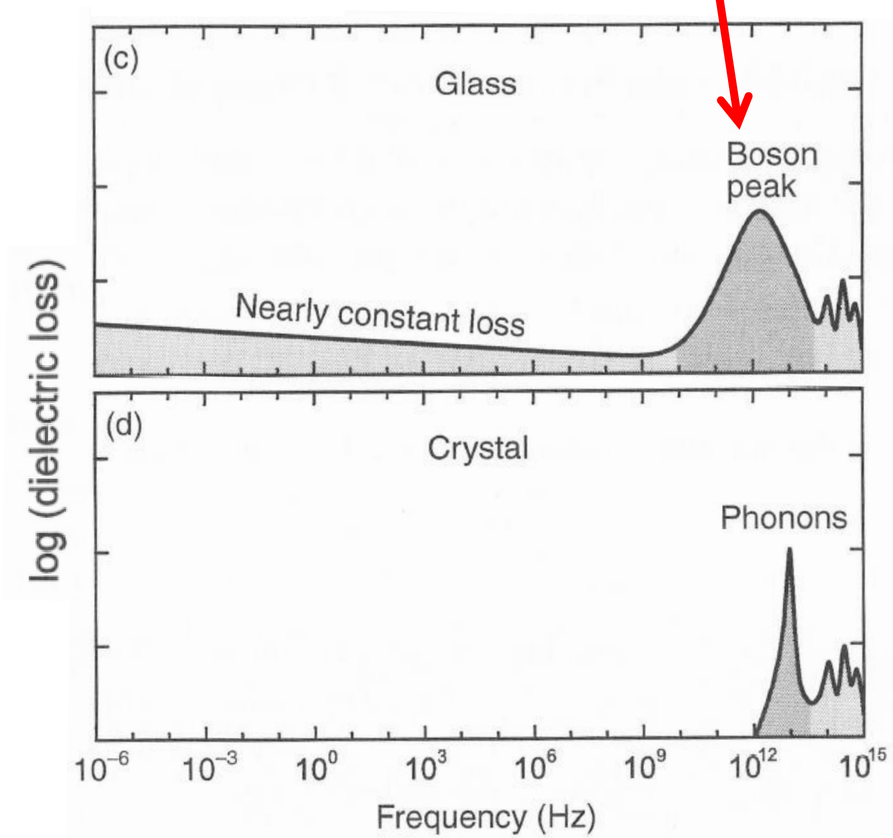
$$\boxed{\frac{\alpha(\nu)}{\nu^2} = C_{IR}(\nu) \cdot \frac{g(\nu)}{\nu^2}}$$

Silica glass



T. Ohsaka *et al.*, PRB **57**, 4995 (1998).

近年のTHz分光研究者は, 最近まで
VDOSピークをBPと勘違いしてきた.

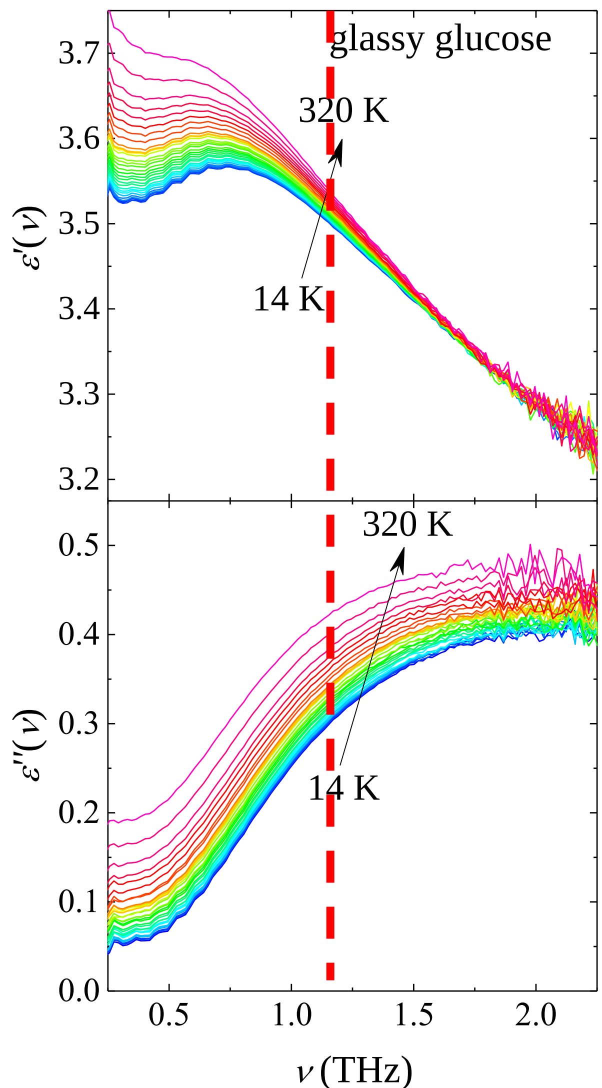


A. Loidl et al. (2012)
“STRUCTURAL GLASSES AND SUPERCOOLED LIQUIDS”, Wiley.

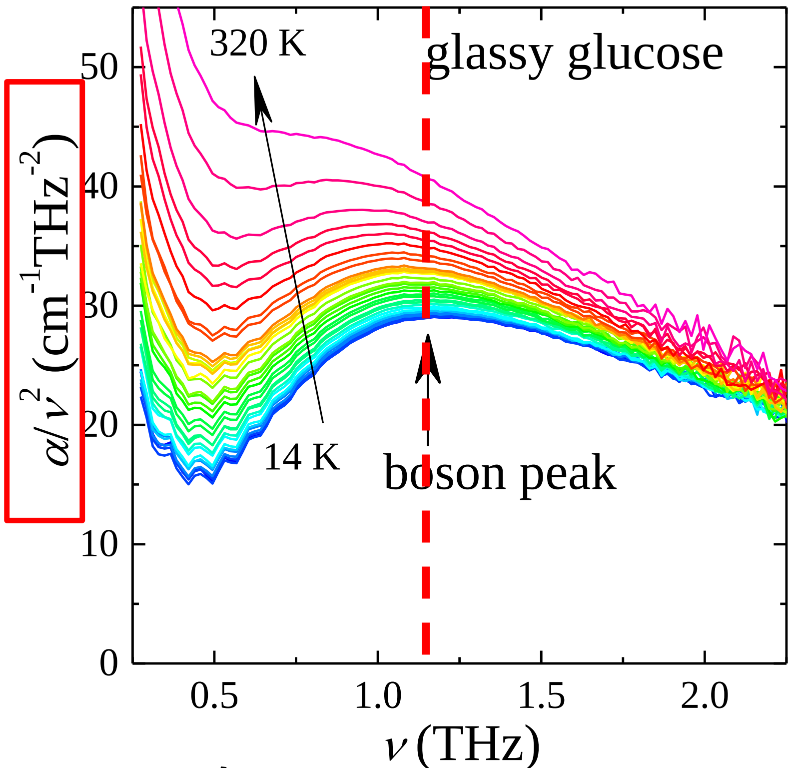
テラヘルツ時間領域分光によるガラスのボゾンピーク検出 M. Kabeya, T. Mori *et al.*, Phys. Rev. B **94**, 224204 (2016).

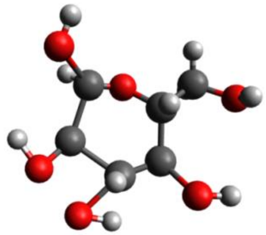
1 THz = 33.3 cm^{-1} = 4.14 meV = 48 K

THz-TDS



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



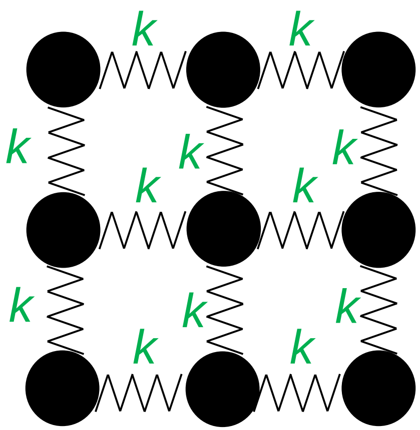


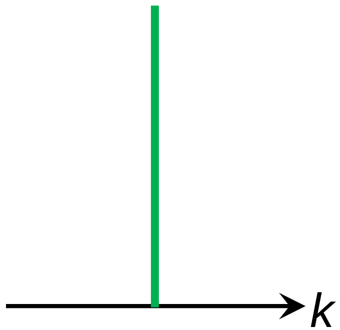
D–Glucose ($C_6H_{12}O_6$)

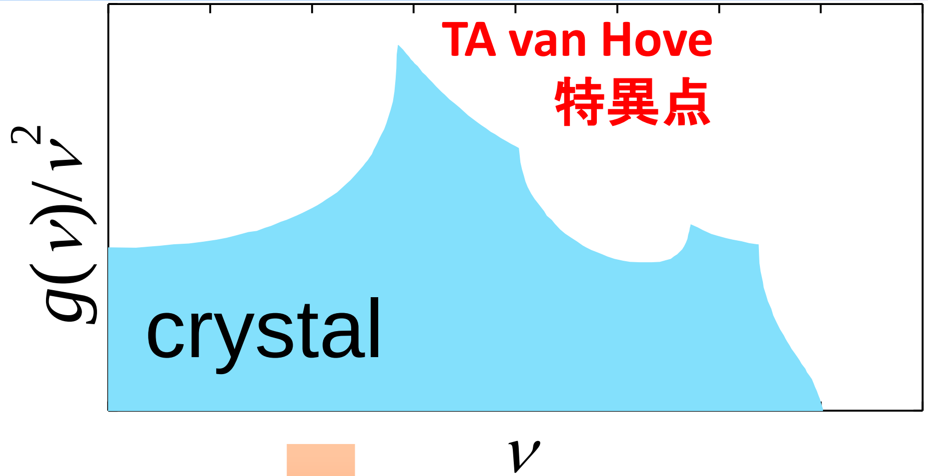
BPは、明瞭にα/ν^2 (or ε''/ν)のスペクトルに現れる.

M. Kabeya, T. Mori *et al.*, Phys. Rev. B **94**, 224204 (2016).

ボゾンピークの起源
:音波の終わり?

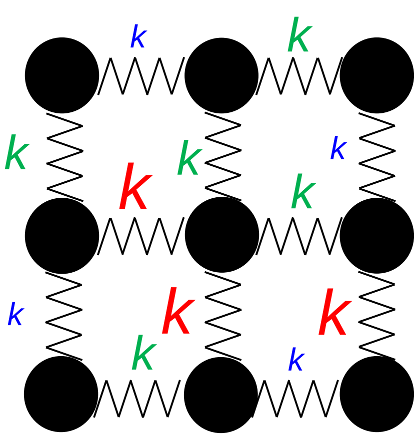


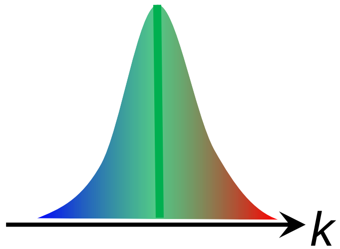


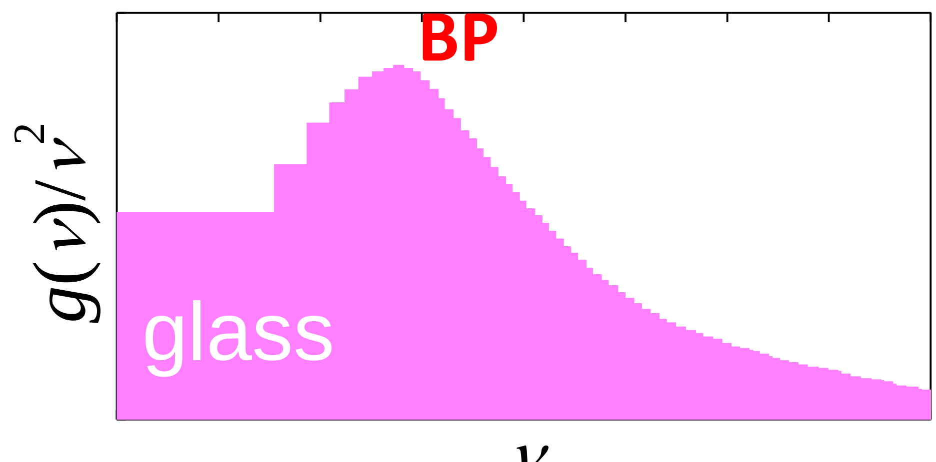


disorder

ばね定数に分布を
持たせる.



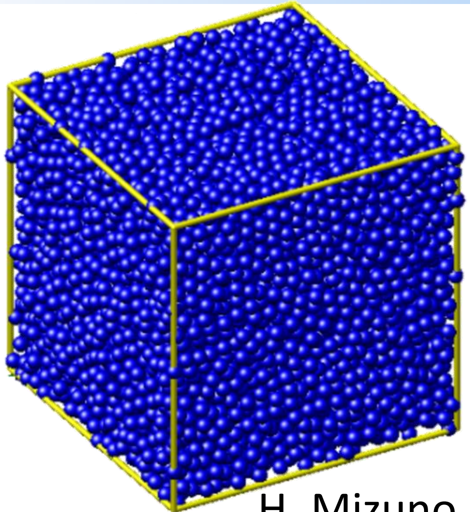




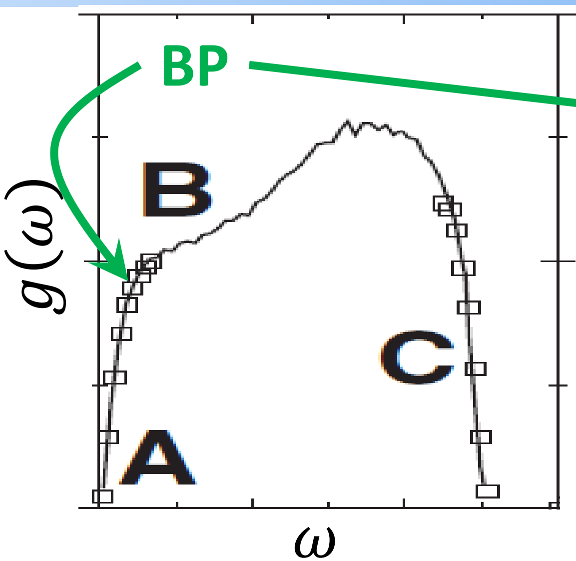
Data are depicted from R. Zorn, Physics **4**, 44 (2011).

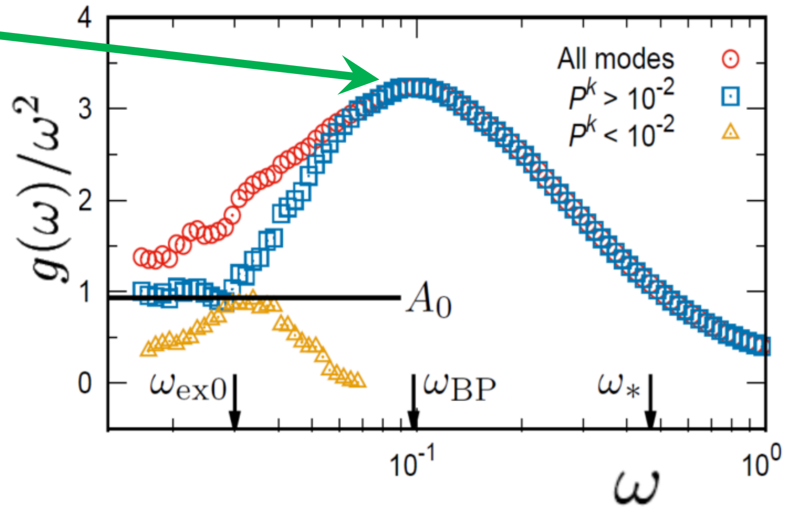
A. I. Chumakov *et al.*, PRL **106**, 225501 (2011).

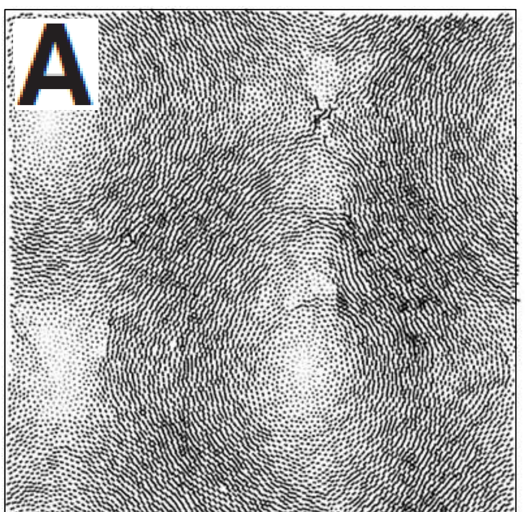
ボゾンピークの起源
:弾性不均一性 H. Mizuno *et al.*, PNAS **114**, E9767 (2017).



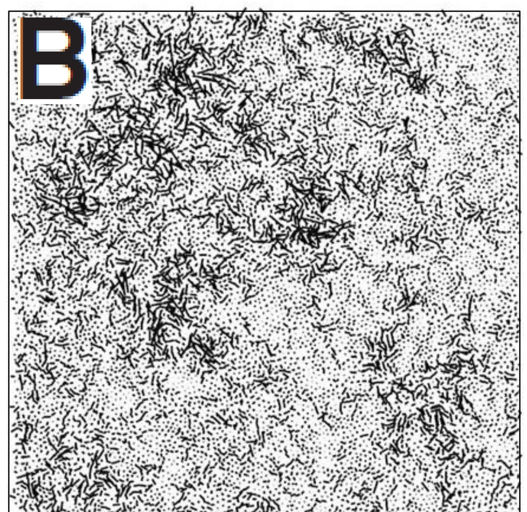
H. Mizuno



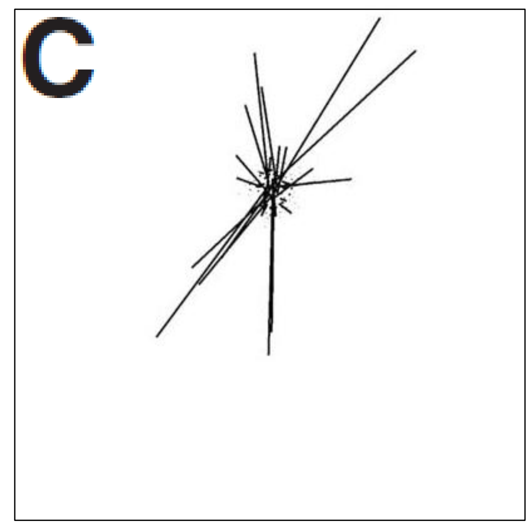




Plane-wave-like character



Filamentary extended mode



Highly localized mode

L. E. Silbert *et al.*, PRE **79**, 021308 (2009).

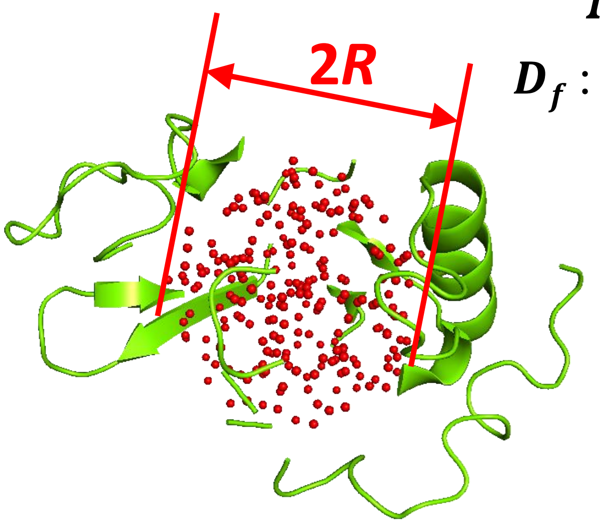
タンパク質分子とフラクタル次元

ナノスケール領域においてフラクタル構造を示す高分子鎖は、ユークリッド次元Dとは異なる非整数値の（質量）フラクタル次元D_fを示す。

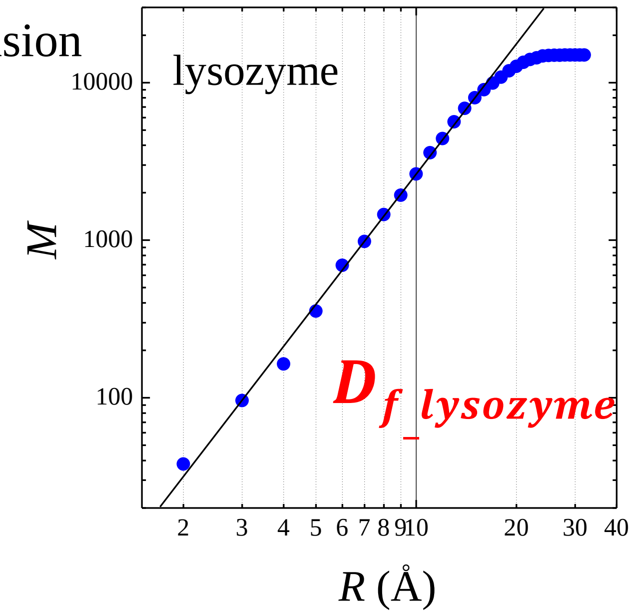
$$M \propto R^{D_f},$$

D_f : fractal dimension

Relation of M and R follows a power law.



lysozyme from PDB ID 1lyz



$$D_{f\_lysozyme} = 2.75$$

PDBの情報を用いて数値的に計算された、アミノ酸残基100〜11000にわたるタンパク質のフラクタル次元D_fの平均値は、約2.5と報告されている[1]。:

$$D_f \approx 2.5$$

[1] M. B. Enright, *et al.*, *Phys. Rev. E* **71**, 011912 (2005).

フラクトン励起 : $g(\omega) \propto \omega^{d_f - 1}$

フラクトン励起 (Alexander and Orbach [1])

フラクタル構造体では拡散過程において異常拡散が起こるとする。

$\langle R^2 \rangle \propto t^{2\xi}$ $\langle R^2 \rangle$: 平均自乗変位

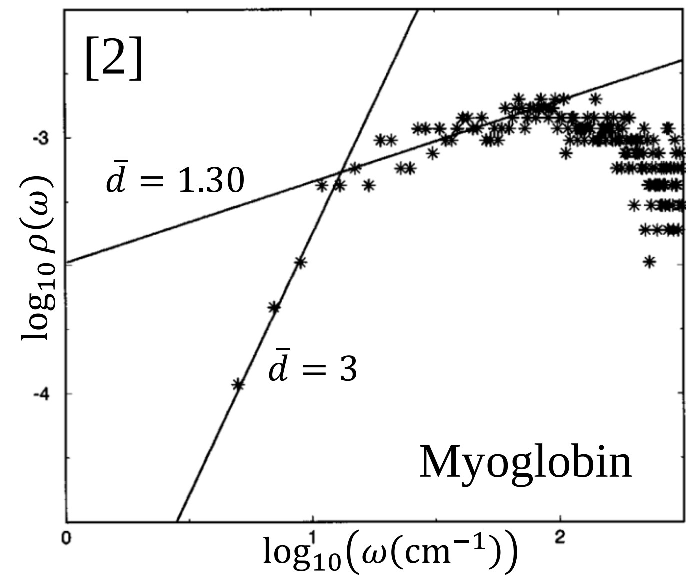
ξ : 減衰を示す指数。フラクタル構造体では $\boldsymbol{\xi < 1/2}$

$\xi = d_f/2\,D_f$ leads to $d_f < D_f$

自己相関関数: $P_0(t) \propto t^{-D_f \xi}$,

$\boldsymbol{g(\omega) \propto \omega^{d_f - 1}}$ d_f : フラクトン次元

$\boldsymbol{\omega \propto k^{D_f/d_f}}$: 分散関係



Alexander and Orbach's conjecture: $\boldsymbol{d_f \approx 4/3}$

数値計算で得られたミオグロビンのd_f[2]:

$$\boldsymbol{d_f \approx 1.30}$$

[1] S. Alexander and R. Orbach, *J. Phys.* (Paris) **43,** L625 (1982). [2] X. Yu and D. M. Leitner, *J. Chem. Phys.* **119,** 12673 (2003).

フラクトンの分散関係

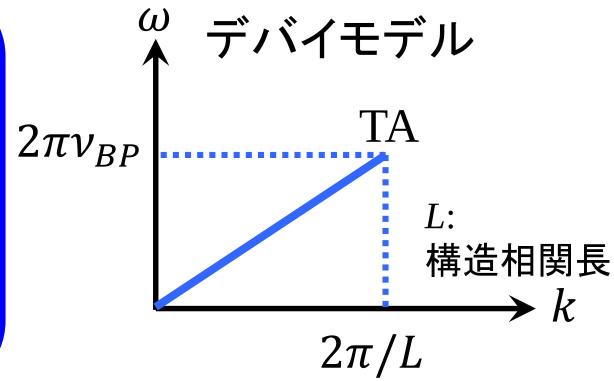
S. Alexander and R. Orbach, *J. Phys.* (Paris) **43,** L625-L631 (1982).

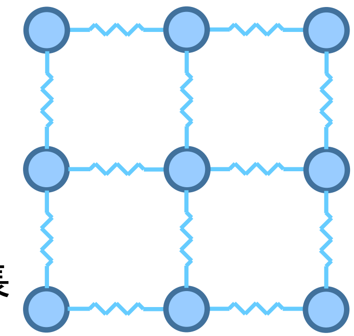
フォノンの分散関係

$$\omega = vk$$

$$g_{Debye}(\omega) \propto \omega^{D-1}$$

D: ユークリッド次元





フラクトンの分散関係

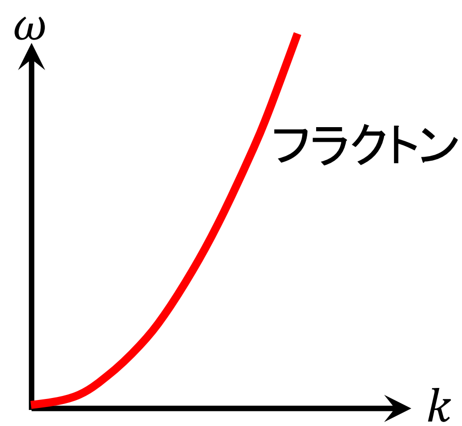
$$\omega \propto k^{\frac{D_f}{d_f}}$$

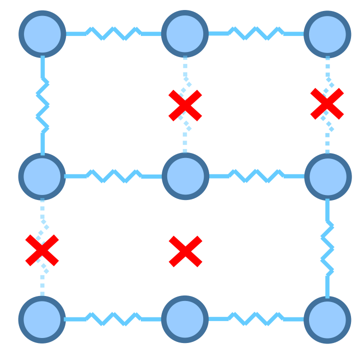
$$g(\omega) \propto \omega^{d_f - 1}$$

$\boxed{d_f\text{:フラクトン次元}}$

S. Alexander and R. Orbach, *J. Phys.* (Paris) **43,** L625-L631 (1982).

$D_f \approx 2.5 \quad d_f \approx 1.30$

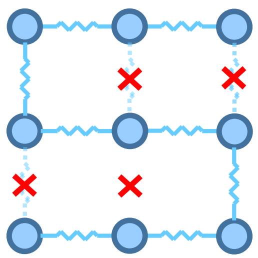




フラクトン周波数領域での $C_{\mathrm{IR}}(\omega)$は導出されてこなかった

ナノスケールフラクトンはテラヘルツ帯に現れることが期待される。

$$\alpha(\omega) = C_{\mathrm{IR}}(\omega)\cdot g(\omega)$$



フラクトンが如何に赤外スペクトルに現れるかについて、
$C_{\mathrm{IR}}(\omega)$の定式化がなされていない。

テラヘルツ分光によるフラクトン研究は殆どない[1].

Alexander and Orbach 1982

$$\omega \propto k^{D_f/d_f}$$

J. Phys. (Paris) **43,** L625 (1982)

Taraskin *et al*. 2006

$$C_{\mathrm{IR}}(\omega) = A + B\omega^2$$

Phys. Rev. Lett. **97,** 055504 (2006)

フラクトン周波数領域での$C_{\mathrm{IR}}(\omega)$の定式化

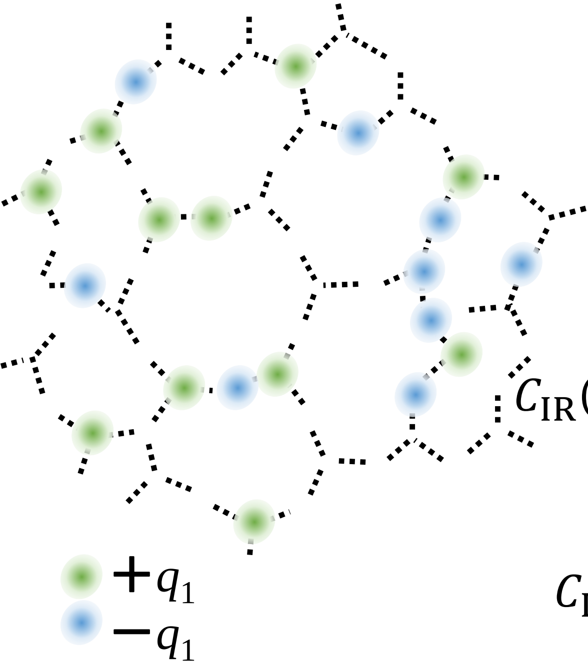
$$\boxed{C_{\mathrm{IR}}(\omega) = A + B\omega^{2\frac{d_f}{D_f}}}$$

T. Mori *et al*., arXiv:1910.04400

[1] T. Ohsaka *et al*., *Phys. Rev. B* **50,** 9569-9572 (1994).

Taraskin's model: $C_{\mathrm{IR}}(\omega) = A + B\omega^2$

Taraskin *et al.*, Phys. Rev. Lett. **97**, 055504 (2006).



$$\alpha(\omega) = \underbrace{\frac{2\pi^2 n}{c\sqrt{\varepsilon_\infty}} \left| \sum_i \frac{q_i}{\sqrt{m_i}} \mathbf{e}_i(\omega) \right|^2}_{C_{\mathrm{IR}}(\omega)\ \text{赤外振動結合定数}} g(\omega)$$

and $q_i = q_{1i} + q_{2i}$

q_{2i}: 平均電荷

q_{1i}: 平均電荷q_{2i}からのずれ

結晶の場合$q_{1i} = 0$、$q_{2i} = q_i$となる。

$$C_{\mathrm{IR}}(\omega) = \left\langle \frac{2\pi^2 n}{c\sqrt{\varepsilon_\infty \overline{m}}} \left| \sum_i (q_{1i} + q_{2i})\, \mathrm{e}^{\mathrm{i}\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_i} \right|^2 \right\rangle = \frac{2\pi^2 n}{c\sqrt{\varepsilon_\infty \overline{m}}} \langle |S_1 + S_2|^2 \rangle$$

q_{1i}とq_{2i}の間に相関がないと仮定:

$$C_{\mathrm{IR}}(\omega) = \frac{2\pi^2 n}{c\sqrt{\varepsilon_\infty \overline{m}}} \left(\langle |\boldsymbol{S}_1|^2 \rangle + \langle |\boldsymbol{S}_2|^2 \rangle \right)$$

第1項

$$S_1 = \sum_i q_{1i} \mathrm{e}^{\mathrm{i}\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_i}$$

第2項

$$q_{2i} = \sum_i \sum_{j \neq i} \Delta q_{ji}$$

$$\boldsymbol{S}_2 = \left\langle \sum_{(ij)} \Delta q_{ij} \left(\mathrm{e}^{\mathrm{i}\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_j} - \mathrm{e}^{\mathrm{i}\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_i} \right) \right\rangle$$

$\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_{ij} \ll 1$: 長波長近似

$$\boldsymbol{S}_2 \cong \boldsymbol{k} \sum_{(ij)} \Delta q_{ij} \mathrm{e}^{\mathrm{i}\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_{(ij)}} (i\hat{\mathbf{n}} \cdot \mathbf{r}_{ij})$$

$\boxed{\boldsymbol{S}_2\ \text{は}\boldsymbol{k}\text{に比例する}}$

$$C_{\mathrm{IR}}(\omega) = A + B\omega^{2\frac{d_f}{D_f}}$$

T. Mori *et al*., arXiv:1910.04400

$$\boldsymbol{S_2} \cong \boldsymbol{k} \sum_{(ij)} \Delta q_{ij} \mathrm{e}^{\mathbf{ik}\cdot\mathbf{r}_{(ij)}} \left(i\hat{\mathbf{n}} \cdot \mathbf{r}_{ij}\right) \text{[1]}$$

フォノンの分散関係（デバイモデル）

$$\boldsymbol{\omega = vk}$$

$C_{\mathrm{IR}}(\omega)$の第2項

$$\langle |S_2|^2 \rangle \propto k^2 \propto \omega^2$$

フォノン

$$\boldsymbol{C_{\mathrm{IR}}(\omega) = A + B\omega^2}$$

[1] S. N. Taraskin *et al*., *Phys. Rev. Lett.* **97**, 055504 (2006).

フラクトンの分散関係

$$\boldsymbol{\omega \propto k^{\frac{D_f}{d_f}}}$$

[2] S. Alexander and R. Orbach, *J. Phys.* (Paris) **43,** L625-L631 (1982).

$C_{\mathrm{IR}}(\omega)$の第2項

$$\langle |S_2|^2 \rangle \propto k^2 \propto \omega^{2\frac{d_f}{D_f}}$$

フラクトン

$$\boldsymbol{C_{\mathrm{IR}}(\omega) = A + B\omega^{2\frac{d_f}{D_f}}}$$

Our propose in this study.

Boukenterらによる$\boldsymbol{C_{\mathrm{Raman}}(\omega)}$に対する表式[3]:

$$\boldsymbol{C_{\mathrm{Raman}}(\omega) \propto \omega^{2\frac{d_f d_\phi}{D_f}}}$$

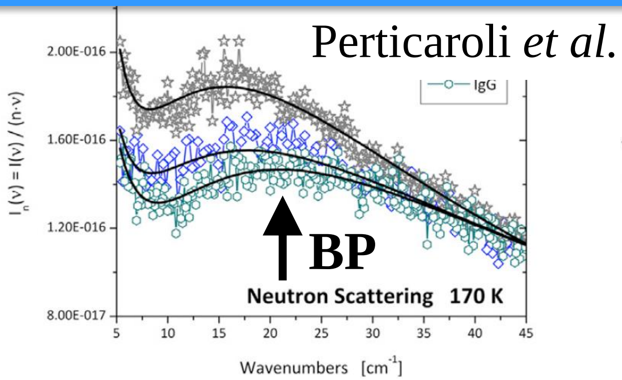
$\boldsymbol{d_\phi}$**: 超局在指数, 通常** $\boldsymbol{d_\phi = 1.}$

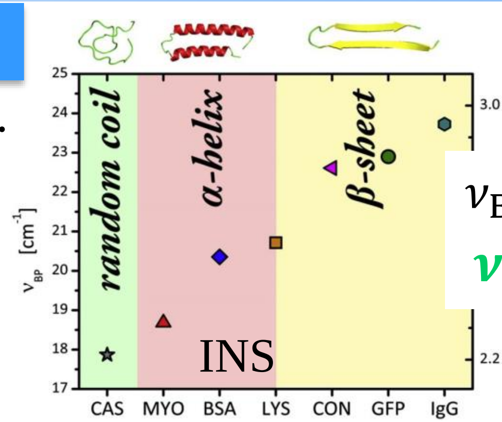
[3] A. Boukenter *et al*., *Phys. Rev. Lett.* **57,** 2391-2394 (1986).

THz分光とラマン分光のスペクトルはフラクトン領域において同じべき指数を示し、そこからフラクタルの情報を抽出できることが期待できる。

リゾチームのBPに関する先行研究

PerticaroliらによるINSを用いた検出



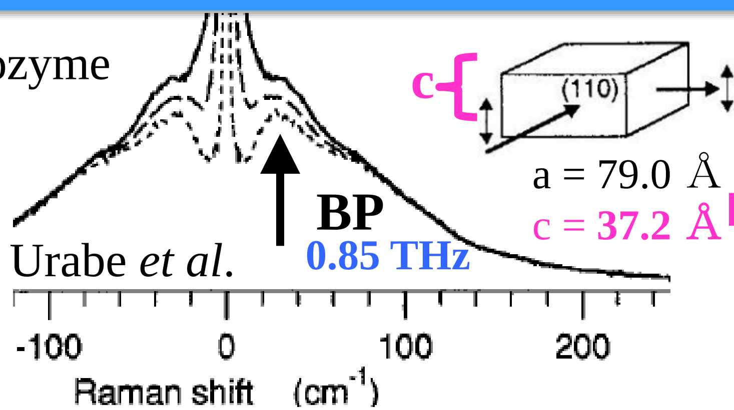


1 THz=33.3 cm^{-1} =4.14 meV

ν_{BP}と二次構造との相関を議論した

$\nu_{BP}^{random} < \nu_{BP}^{\alpha-helix} < \nu_{BP}^{\beta-sheet}$

Urabeらによるリゾチーム単結晶のラマン測定

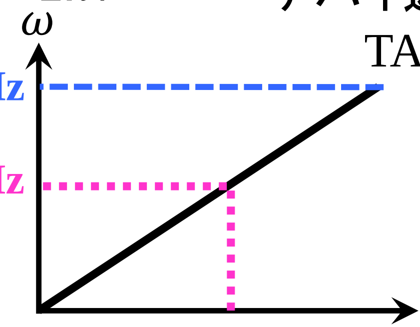


a = 79.0 Å

c = 37.2 Å

➢ 横波音響フォノンの終わり（予測）

$\omega = 2\pi\nu$ デバイ近似



$V_{TA} \approx 1669\ m/s$ [1]

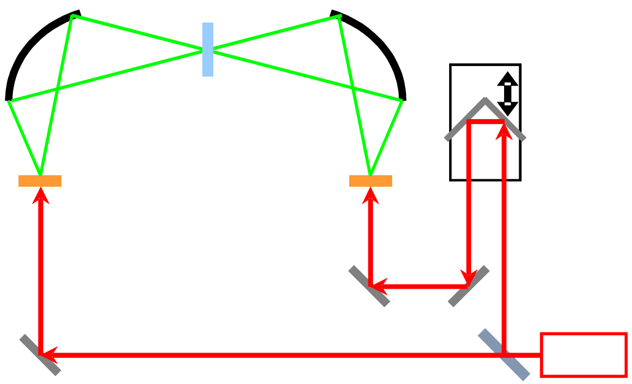
➢ 赤外分光でタンパク質のボゾンピークを観測した例はまだない。

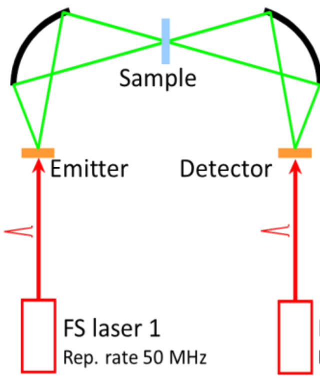
[1] S.Perticaroli *et. al.*, Biophys. J., **106,** 2667-2674 (2014).
[2] H. Urabe *et al.*, Biophysical Joural **74**, 1533-1540 (1998).

実験手法

テラヘルツ時間領域分光 (Terahertz Time-Domain Spectroscopy)

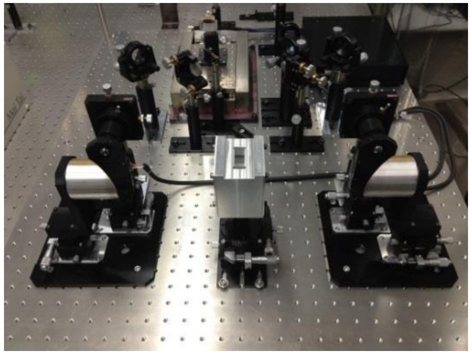
✓ RT-10000 (Tochigi Nikon Corp.)　✓ TAS7500SU (ADVANTEST)



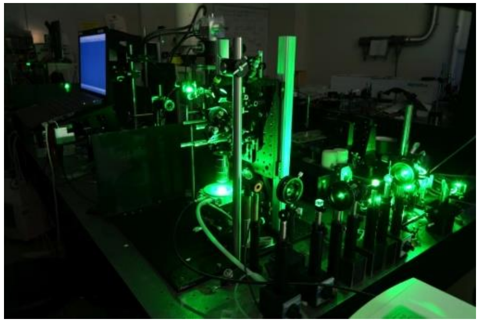


TAS7500SU
Transmittance

Copyright:
ADVANTEST Co.



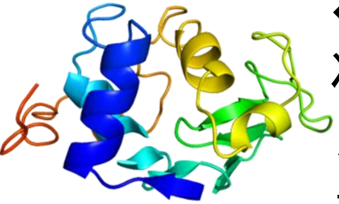
低周波ラマン散乱分光 (Low-frequency Raman Scattering)



立命館大学
レーザー分光物理研究室（是枝聡肇、藤井康裕）

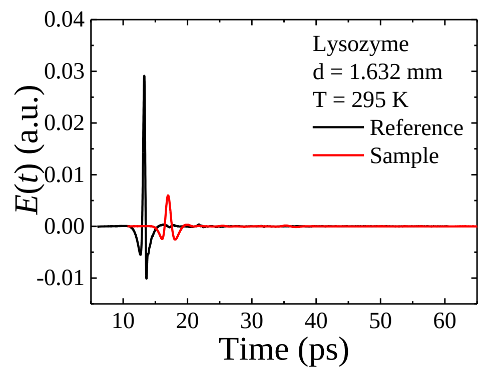
✓ HR320 (Jovin-Yvon)
シングルモノクロメーター

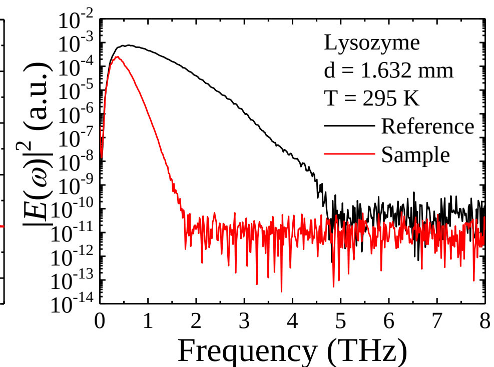
測定試料



◆ニワトリ卵白リゾチーム
凍結乾燥パウダー (和光純薬)

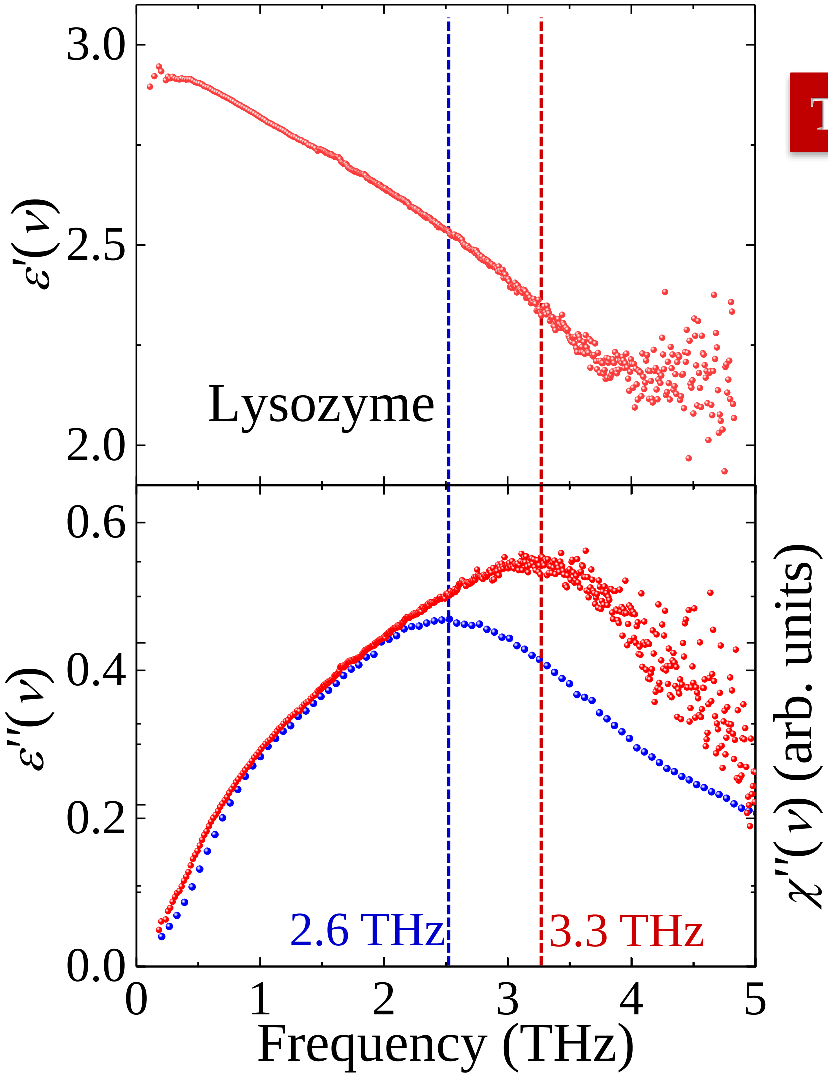
◆ディスク状ペレット試料：
直径 15mm、厚さ 1.202mm





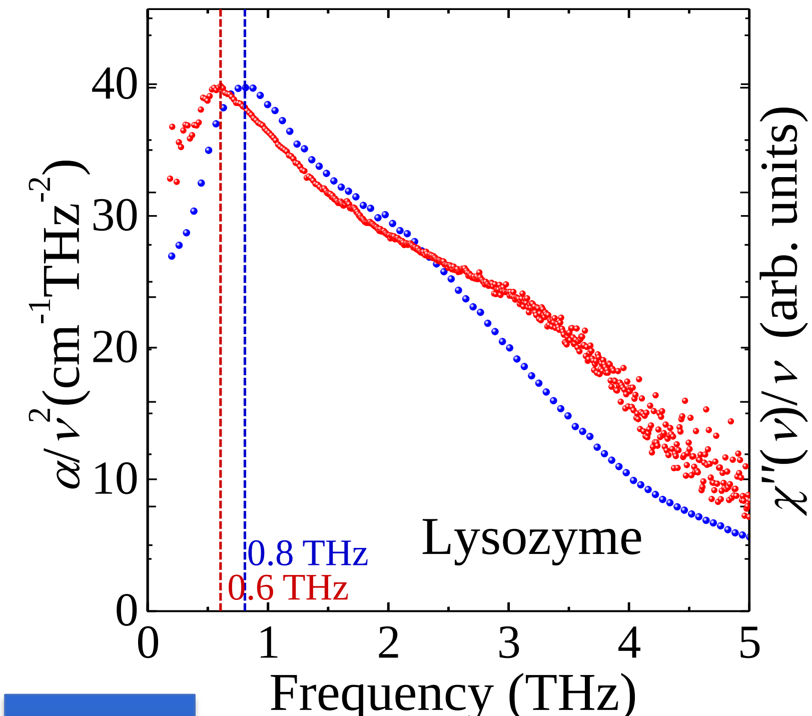
リゾチームのTHz帯スペクトル

T. Mori *et al.*, arXiv:1910.04400.



THz-TDS

$$\frac{2\pi \cdot \varepsilon''(\omega)}{c \cdot n(\omega) \cdot \omega} = \frac{\alpha(\omega)}{\omega^2} = C_{\mathrm{IR}}(\omega) \cdot \frac{g(\omega)}{\omega^2}$$



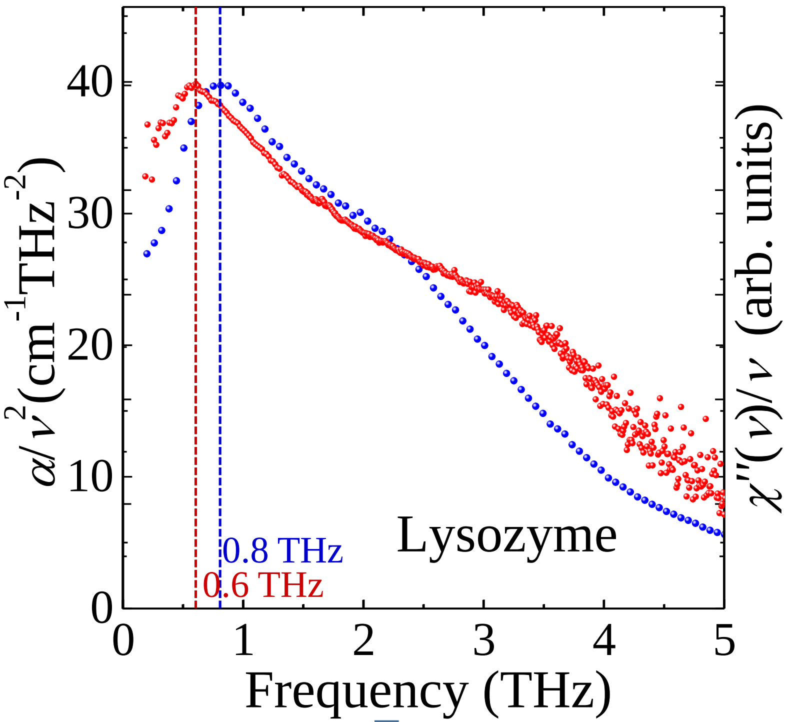
Raman

$$\frac{\chi''(\omega)}{\omega} = \frac{I(\omega)}{\omega \cdot [n_B(\omega, T) + 1]} = C_{\mathrm{Raman}}(\omega) \cdot \frac{g(\omega)}{\omega^2}$$

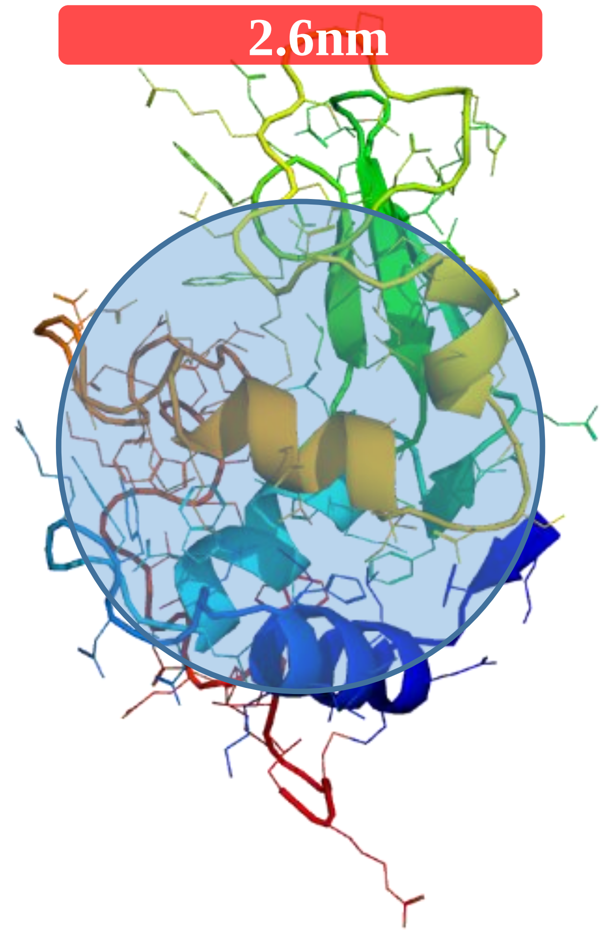
$n_B(\omega, T) = (\exp(h\omega / k_B T) - 1)^{-1}$

BP周波数と相関長

T. Mori *et al*., arXiv:1910.04400.

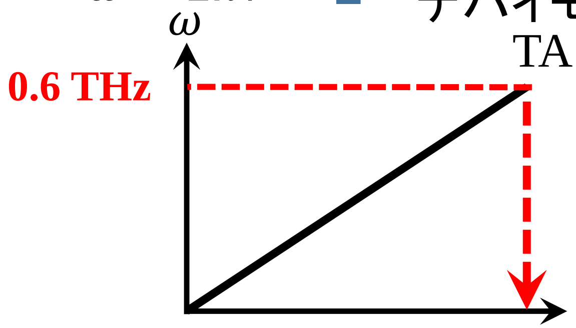


相関長は2.6nmと見積もられる



$\omega = 2\pi\nu$

デバイモデル

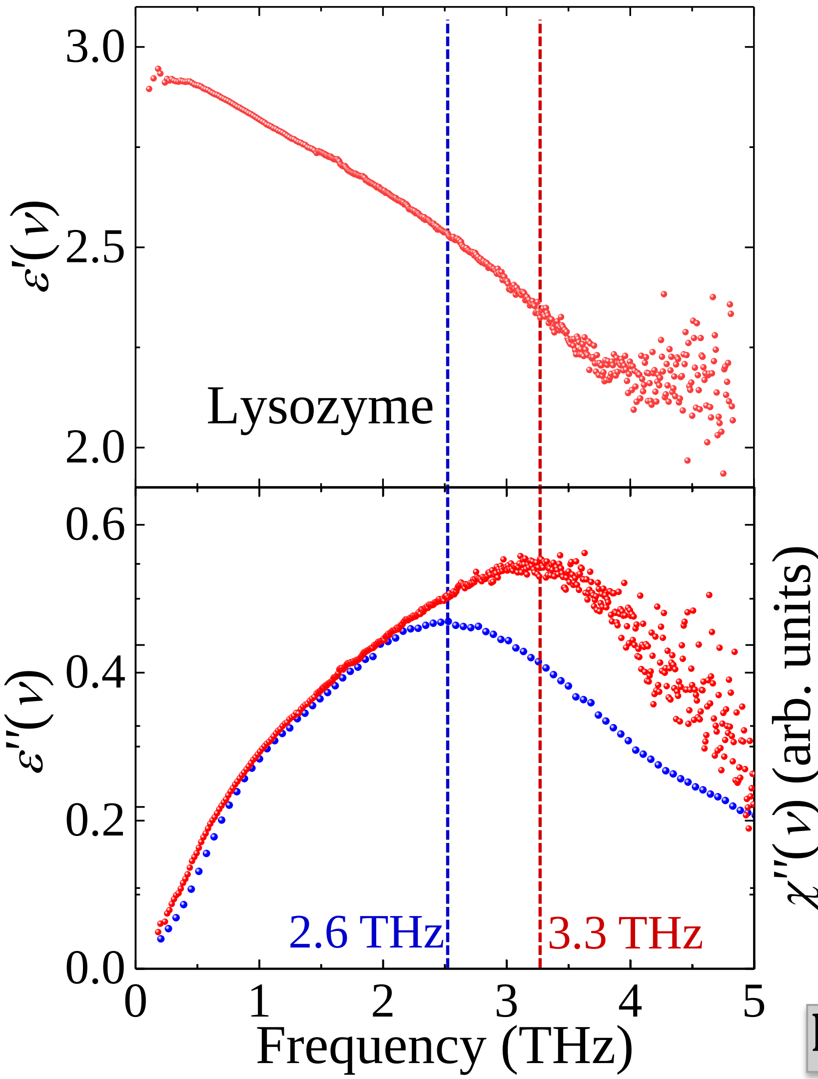


$V_{TA} \approx 1669\ m/s$ [1]

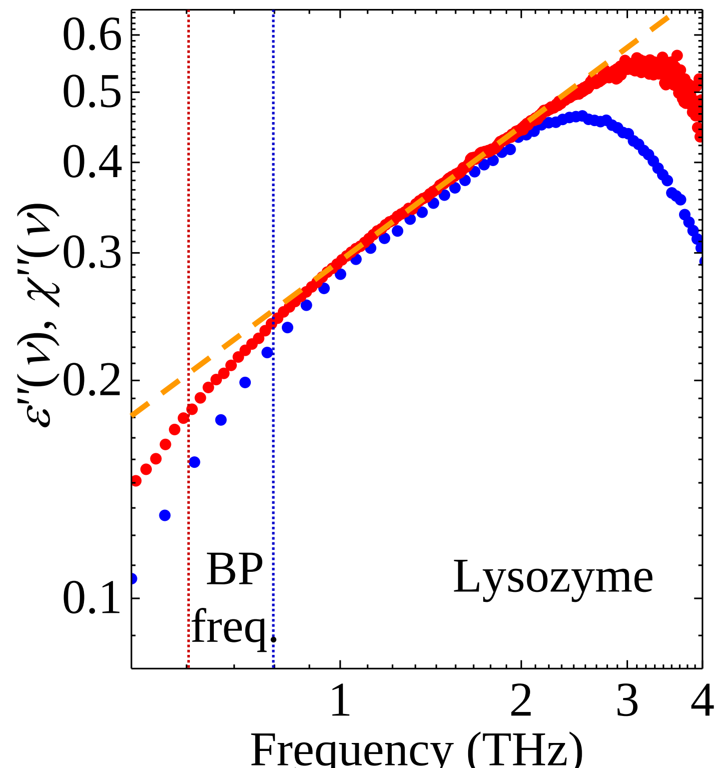
[1] S.Perticaroli *et. al*., Biophys. J., **106,** 2667-2674 (2014).

フラクトン領域

T. Mori *et al*., arXiv:1910.04400.



期待された通り, THzとラマンで指数の振る舞いがほぼ同じであった



$$\log \varepsilon''(\omega) \propto n \log \omega$$

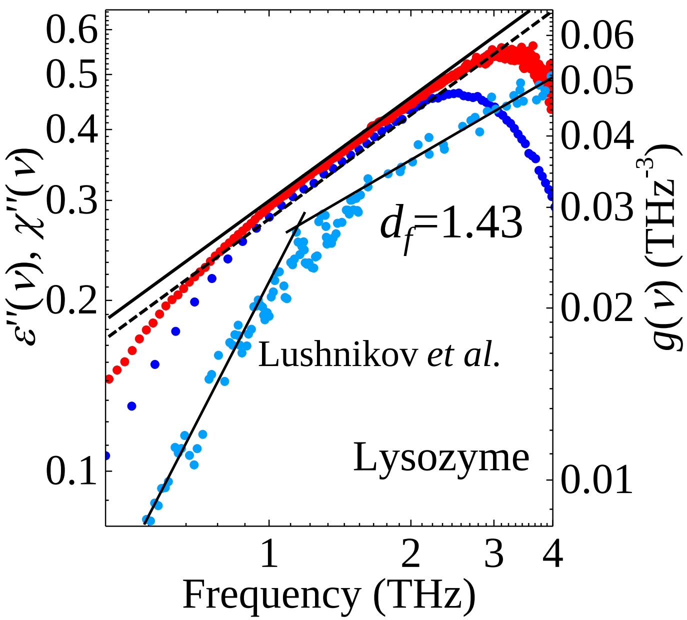
v-DOS from S. G. Lushnikov *et al*., PRE **79**, 031913 (2009).

結合定数の決定、フラクトン領域の指数

T. Mori *et al*., arXiv:1910.04400.

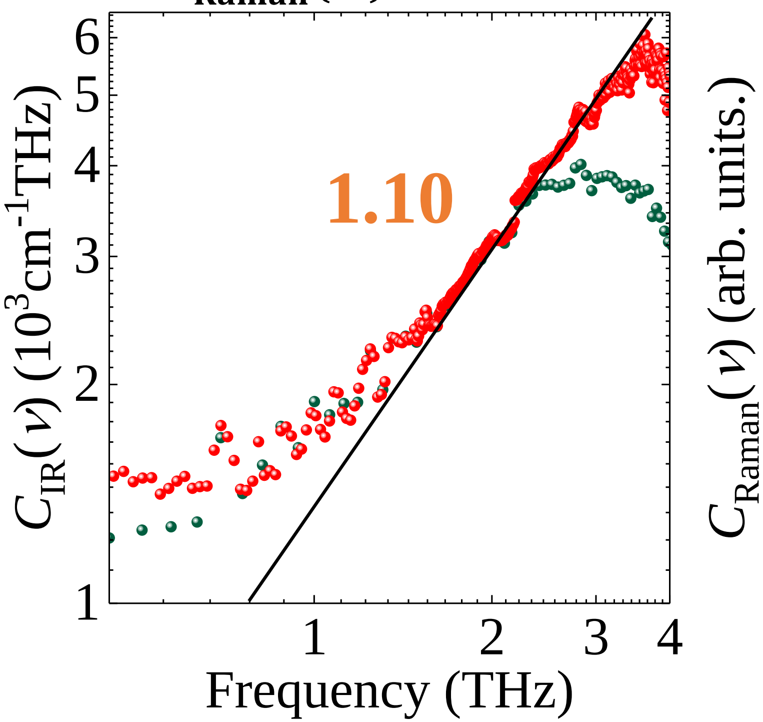
$$\alpha(\omega) = C_{\mathrm{IR}}(\omega) \cdot g(\omega)$$

$$\omega \cdot \chi''(\omega) = C_{\mathrm{Raman}}(\omega) \cdot g(\omega)$$



$$C_{\mathrm{IR}}(\omega) = A + B\omega^{2\frac{d_f}{D_f}}$$

$$C_{\mathrm{Raman}}(\omega) \propto \omega^{2\frac{d_f}{D_f}}$$

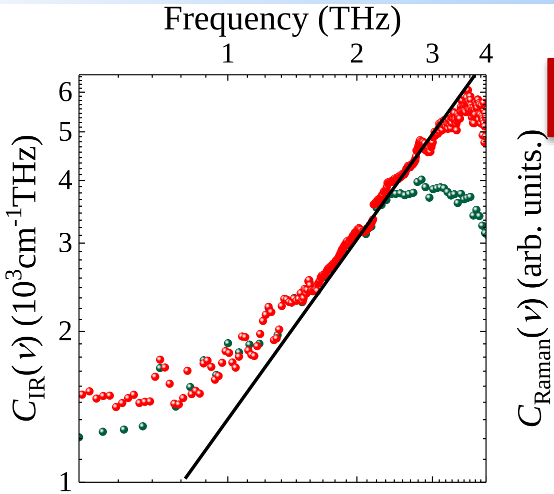


$C_{\mathrm{IR}}(\omega)$ と $C_{\mathrm{Raman}}(\omega)$ ほぼ同じ指数を示した: **1.10**.

v-DOS from S. G. Lushnikov *et al*., PRE **79**, 031913 (2009).

THz帯の冪指数の振る舞いの評価1

T. Mori *et al.*, arXiv:1910.04400.



本研究

	n_i
Infrared	**1.10**

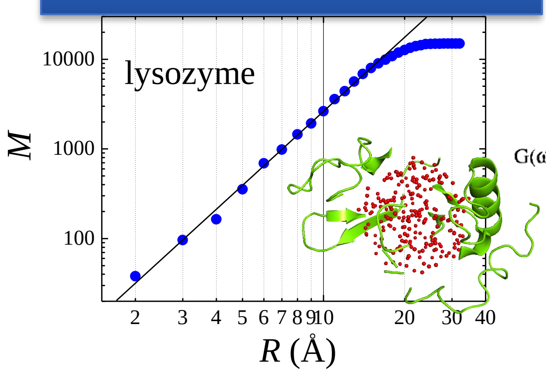
$$C_{IR}(\omega) \propto \omega^{2\frac{d_f}{D_f}}$$

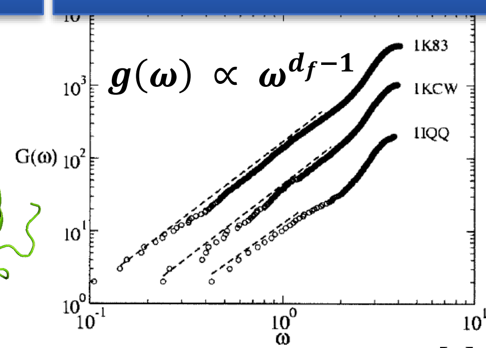
数値計算によるD_f と d_f [1] を用いて得られた**$2d_f/D_f$**は本研究による**$2d_f/D_f$**と良い一致を示した。

	D_f	d_f	$2\,d_f/D_f$ (n_i)
計算値	2.75	1.43 [1]	**1.04**

質量フラクタルの計算

GNM モデルによる計算





フラクタル次元: PDBからリゾチームの構造情報を利用した。

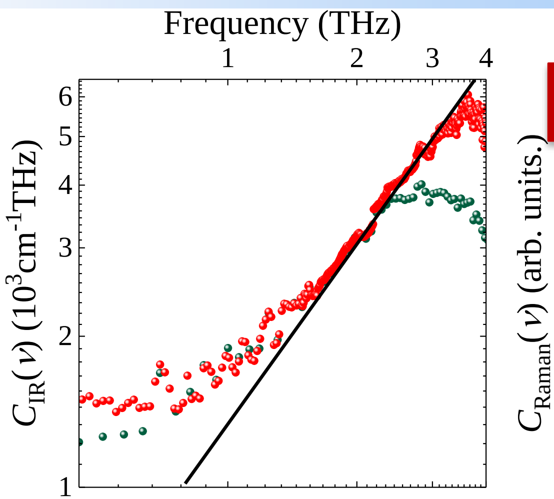
フラクトン次元: アミノ酸数がリゾチーム(129)と近いタンパク質の計算結果を使用した[1]。

*GNM：Gaussian Network Model

[1] R. Burioni *et al.*, Proteins: Struct., Funct. Bioinf. 55, 529-535 (2004).

THz帯の冪指数の振る舞いの評価2

T. Mori *et al.*, arXiv:1910.04400.



本研究

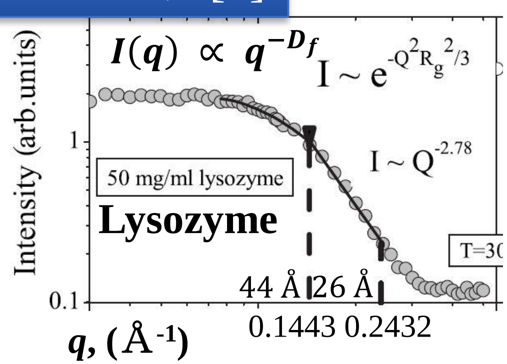
	n_i
Infrared	1.10

$$C_{\mathrm{IR}}(\omega) \propto \omega^{2\frac{d_f}{D_f}}$$

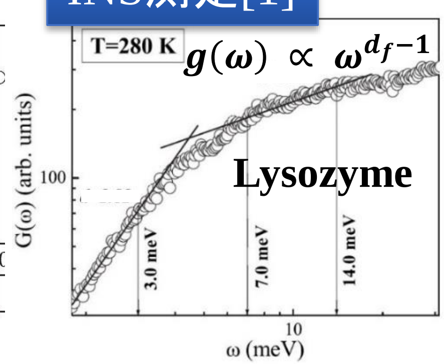
独立した実験で決定されたD_fとd_f [1] を用いて得られた$2d_f/D_f$は本研究で得られる$2d_f/D_f$と良い一致を示した。

	D_f	d_f	$2\,d_f/D_f$ (n_i)
実験値	2.78 [1]	1.43 [1]	1.02

SANS測定[1]



INS測定[1]



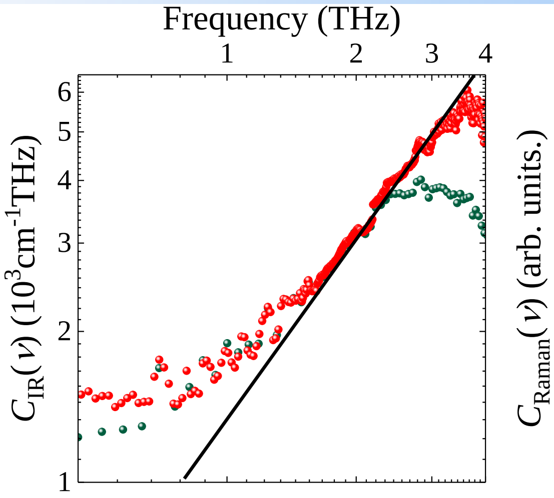
フラクタル次元: SANS測定で得られた$I(q) \propto q^{-D_f}$の振る舞いより決定された[1]。

フラクトン次元: INS測定で得られた$g(\omega) \propto \omega^{d_f-1}$の振る舞いより決定された[1]。

[1] S. G. Lushnikov *et al.*, PRE **79**, 031913 (2009).

フラクトンはTHz（赤外）光で検出可能

T. Mori *et al.*, arXiv:1910.04400.



	$\boldsymbol{n_i}$
Infrared	**1.10**

$$C_{\mathrm{IR}}(\omega) \propto \omega^{2\frac{d_f}{D_f}}$$

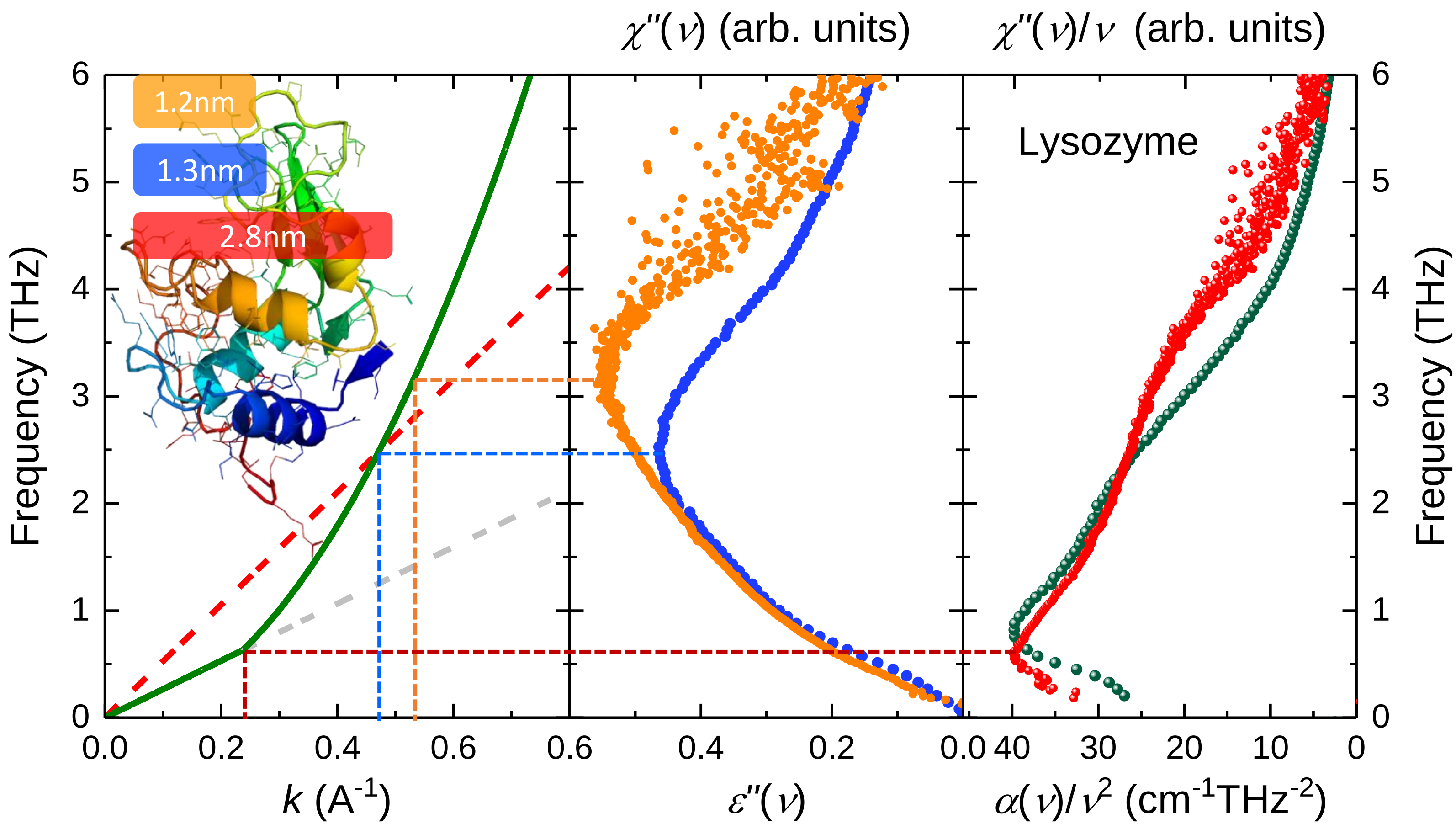
吸収係数$\alpha(\omega)$ 冪指数の値は$C_{\mathrm{IR}}(\omega) \propto \omega^{2d_f/D_f}$.の表式を用いて定量的に説明することができる。

$\omega > \omega_{\mathrm{BP}}$の領域での振る舞いが、フラクトンという概念で説明するに妥当性を持つと考えられる。

この結果は、フラクタル構造体の赤外吸収に一般に適用でき、ナノスケールフラクタル構造体としてはポリマーガラス等に適用可能であると考えられる。

フラクトンモードの波長に関する考察

T. Mori *et al.*, arXiv:1910.04400.



タンパク質では、BPとフラクトンのダイナミクスは、1分子(single chain)に内在する、アミノ酸ユニットの繋がりのフラクタル構造に起因して発現しているだろう。

ラマン散乱によるBP検出

1 THz = 33.3 cm^{-1} = 4.14 meV = 48 K

$$I_{exp}(\nu) = [n_B(\nu,T)+1]\cdot\chi''(\nu)$$

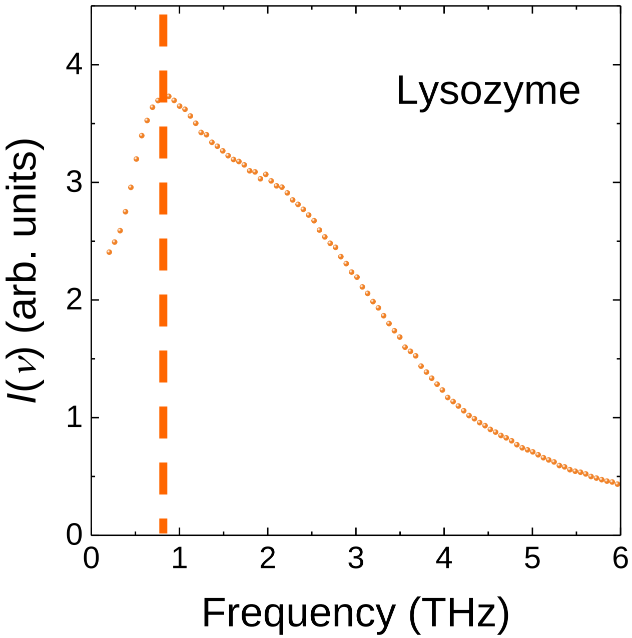
$$n_B(\nu,T) = (\exp(h\nu/k_BT)-1)^{-1}$$

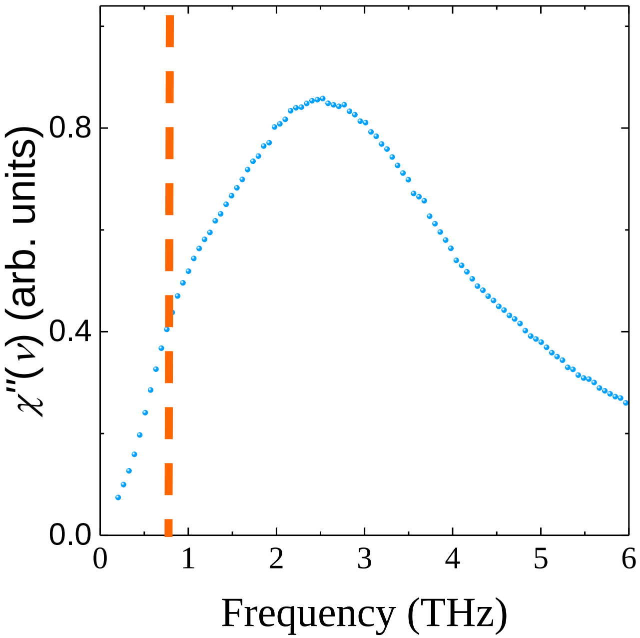
Raman

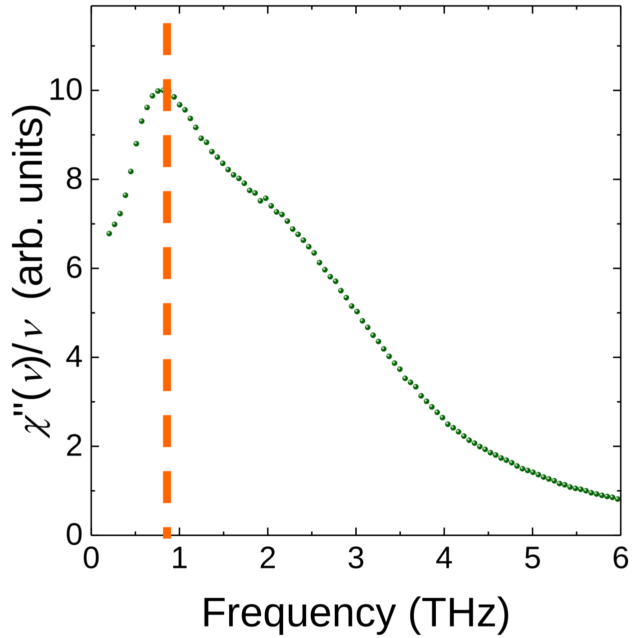
Measured Raman intensity

imaginary part of Raman susceptibility : χ''

χ''/ν : boson peak plot







- **BPはラマン感受率の虚部χ''の吸収ピークではない。**
- **THz-TDSと同様、χ''/νにピークが現われる。**

◆ラマンの実験スペクトルに現われるピークは、吸収ピークではなく、温度因子による(室温>> ν_{BP}による高温近似)。$I_{exp} = (n_B+1)\,\chi'' \sim \chi''/\nu$

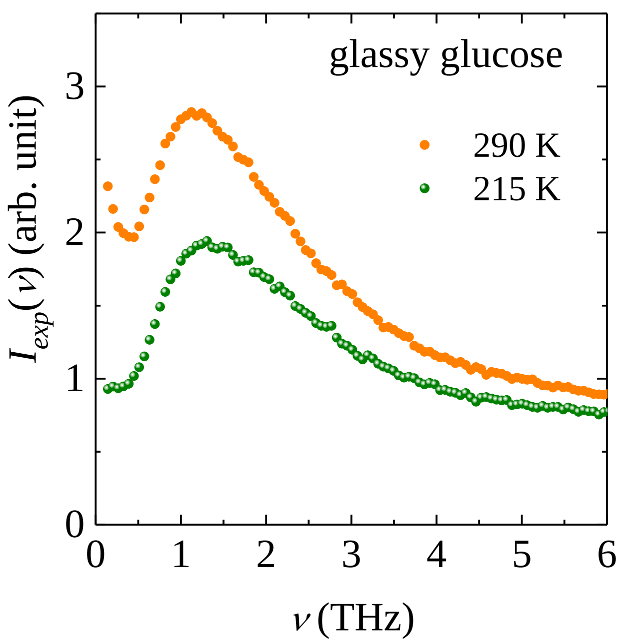
なぜラマン強度スペクトル $I_{exp}(\nu)$は ピークを見せるのか?

1 THz = 33.3 cm^{-1} = 4.14 meV = 48 K

$$I_{exp}(\nu) = [n_B(\nu, T) + 1] \cdot \chi''(\nu)$$
$$n_B(\nu, T) = (\exp(h\nu/k_B T) - 1)^{-1}$$

室温で得られるラマン強度スペクトル I_{exp} には明瞭にピークが観測される。→これは、*ラマン散乱の統計的な量子プロセスが成す普遍的な* ARTIFACTと言え、温度因子 (n_B+1)に対する高温近似を考えると理解できる。.

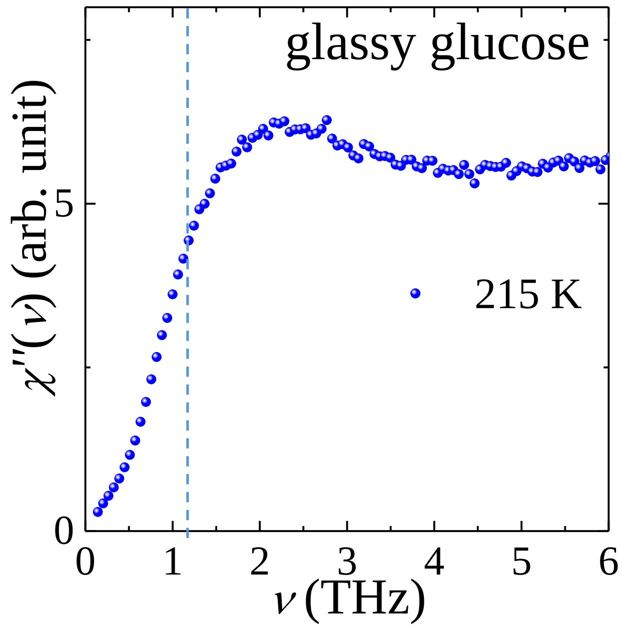
I_{exp}= (n_B+1) χ'' ∝ χ''/ν : *室温のエネルギー*(300 K ～ 6 THz) >> ν_{BP} (1 THz)



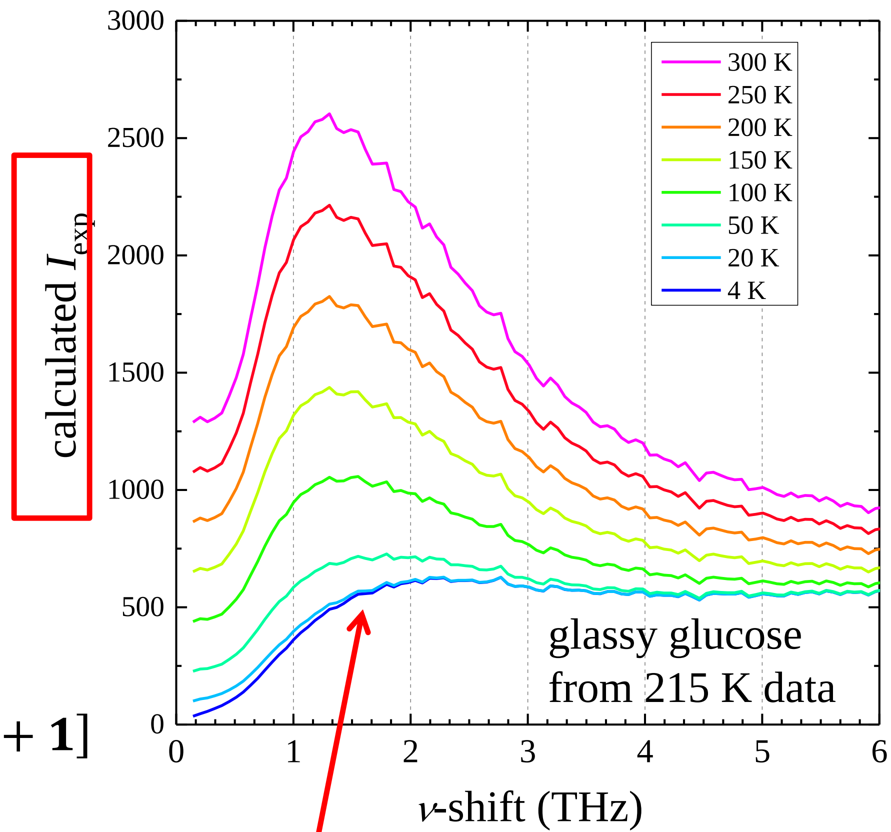
実験結果が、まさにラマンスペクトルのBP表示になる。

$$n_B(\nu) + 1 = [\exp(h\nu/k_B T) - 1]^{-1} + 1$$
$$= \frac{1}{\left[1 + \frac{h\nu}{k_B T} + \frac{1}{2!}\left(\frac{h\nu}{k_B T}\right)^2 + \frac{1}{3!}\left(\frac{h\nu}{k_B T}\right)^3 + \cdots\right] - 1} + 1$$
$$\sim \frac{1}{h\nu/k_B T} + 1 \quad (\text{where } k_B T \gg h\nu)$$
$$\sim \frac{k_B T}{h\nu} \propto \frac{1}{\nu}$$

ラマンスペクトルのBPの消失



$$I_{exp}(\nu) = \chi''(\nu) \cdot [n_B(\nu, T) + 1]$$



$$I_{exp}(\nu) = \chi''(\nu) \cdot [n_B(\nu, T) + 1]$$

20K以下では I_{exp} のBPは消失する.

Relation between $\alpha(\nu)$, $\chi''(\nu)$ and $g(\nu)$

THz-TDS

$$\omega\varepsilon''(\omega) \approx \alpha(\omega) = C_{\mathrm{IR}}(\omega)g(\omega)$$

$$\varepsilon''(\omega) \approx \frac{\alpha(\omega)}{\omega} = C_{\mathrm{IR}}(\omega)\frac{g(\omega)}{\omega}$$

$$\frac{\varepsilon''(\omega)}{\omega} \approx \frac{\alpha(\omega)}{\omega^2} = C_{\mathrm{IR}}(\omega)\frac{g(\omega)}{\omega^2}$$

Raman

$$\omega\chi''(\omega) = C_{\mathrm{Raman}}(\omega)g(\omega) = \frac{\omega I(\omega)}{n_{\mathrm{B}}(\omega,T)+1} \approx \omega^2 I(\omega)$$

$$\chi''(\omega) = C_{\mathrm{Raman}}(\omega)\frac{g(\omega)}{\omega} = \frac{I(\omega)}{n_{\mathrm{B}}(\omega,T)+1} \approx \omega I(\omega)$$

$$\frac{\chi''(\omega)}{\omega} = C_{\mathrm{Raman}}(\omega)\frac{g(\omega)}{\omega^2} = \frac{I(\omega)}{\omega[n_{\mathrm{B}}(\omega,T)+1]} \approx I(\omega)$$