

## 第2章：光と物質の相互作用

### (1) 光に対する物質の応答（空が青い、夕焼けが赤い、虹の色）

- ① 光と物質の相互作用
- ② 分光実験は光に対する物質の応答を利用して物質の構造や電子状態などを探る
- ③ 空が青い、夕焼けが赤い、虹は外が赤
- ④ 空が青いのは青色が空気中の分子により散乱されやすいから
- ⑤ 夕焼けが赤いのは空気中の分子により赤色が散乱されにくいから
- ⑥ 虹の外側が赤いのは水の屈折率が赤が小さく、紫が大きいため
- ⑦ なぜ、赤色が空気中の分子により散乱されにくく、水中で曲がりにくいのか
- ⑧ 赤外吸収分光とラマン散乱分光の違いも次節で

### (2) 光の周波数と物質の分極

- ① 光により電子が揺さぶられる
- ② 分極と誘電率
- ③ 分子が向きを変える配向分極
- ④ 分子の伸び縮みによるイオン分極
- ⑤ 光による分子振動のアシストとブレーキ
- ⑥ 電子の動きだけの電子分極
- ⑦ ドルーデモデルとローレンツモデル
- ⑧ 配向分極、イオン分極、電子分極の周波数依存性
- ⑨ 荷電粒子が動くと電磁波が発生する（光の散乱）
- ⑩ 水中に入った時に赤はあまり曲がらず、紫はよく曲がる（屈折率の振動数依存性）
- ⑪ 赤外吸収は振動で双極子モーメントが変化する場合、ラマンは分極率が変化する場合
- ⑫ 赤外吸収がおこるのは分子のバネをのばせるとき
- ⑬ 赤外吸収ピークはローレンツ関数でカーブフィットすべきか
- ⑭ ラマン散乱のバーチャル遷移は電子分極

(1) 光に対する物質の応答 (空が青い、夕焼けが赤い、虹の色)

---

光と物質の相互作用

分光実験は光に対する物質の応答を利用して物質の構造や電子状態などを探る

空が青い、夕焼けが赤い、虹は外が赤

空が青いのは青色が空気中の分子により散乱されやすいから

夕焼けが赤いのは空気中の分子により赤色が散乱されにくいから

虹の外側が赤いのは水の屈折率が赤が小さく、紫が大きいため

なぜ、赤色が空気の分子により散乱されにくく、水中で曲がりにくいのか

赤外吸収分光とラマン散乱分光の違いも次節で

---

光と物質の相互作用

ここは分光実験と直接かかわらないのですが空気中の分子による散乱や水による屈折についてなんとなく知っていたことを思い出してもらおうことを意図した節です。水中で赤がよく曲がるのだったか、青がよく曲がるのだったかよく覚えていないという方に思い出してもらおうということです。思い出してもらったうえで、実はそれはなぜなのかを考えてもらうという意図です。なぜ青がよく曲がるのか、なぜ青がよく散乱されるのかをきちんと説明できる方は本稿を手取ることはないだろうとの考えです。次節以降でこのなぞ解きを行っていききたいと思います。

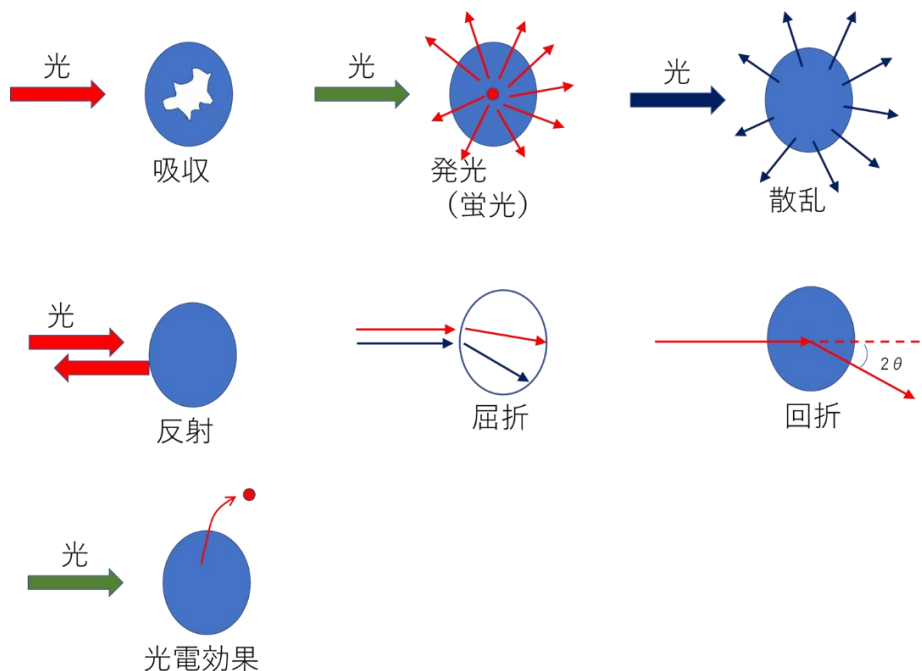


図1 光と物質の相互作用。

## 分光実験は光に対する物質の応答を利用して物質の構造や電子状態などを探る

図 1 は光と物質の相互作用をまとめたものです。分光実験は光に対する物質の応答を利用して物質の構造や電子状態などを探るものです。物質の応答は複雑で図 1 に書いたような単純にわけすることはできません。例えば X 線回折実験では結晶に X 線が照射されることで結晶を組み立てている原子の中の電子が揺さぶられます。電子が振動するとそこが光源となって電磁波（この場合電子が入射した電子の振動数で振動するので X 線）が発生する。原子の中の電子が光源で四方八方に X 線が出ていきますからこの部分だけみれば X 線の散乱（エネルギー変化がないので弾性散乱）が起こります。結晶の中で原子は周期性をもって配列していますので、散乱された X 線のうちこの周期性のために入射 X 線に対してある角度のものだけは波がそろって強め合い回折という現象が観察されます。

表 1 物質の応答とそれを利用した分光実験、分光器具

応答	分光実験など	
吸収	UV-Vis、XANES、NMR、ESR、FT-IR、EELS、PL	半導体検出器
発光	PL、EDS、蛍光 X 線分析	各種光源（特性 X 線、レーザーなど）
散乱	Raman、XRD	
回折	XRD、電子線回折、中性子線回折	回折格子、モノクロメータ
光電効果	XPS、UPS	イオンチェンバー

表 1 にまとめたように分光実験そのもので光に対する物質の応答を利用しているだけでなく、分光実験を行うときに必要な光源や検出器にも利用しています。分光実験においては光の吸収という応答は電子準位間の電子の遷移のように何らかのエネルギー準位間の遷移エネルギーに光エネルギーが使われる過程みるために利用されることが多いと思います。また、発光はこの逆で電子準位間の電子の遷移で上の準位から下の準位へ電子が下りてきたときに余ったエネルギーを光として放出する過程を観察します。また、光電効果は電子の束縛エネルギーよりも大きな光で電子を真空準位より上にたたき上げ、出てきた光電子のエネルギーを測定することで束縛エネルギーを得る際に使います。これらの吸収、発光、光電効果はかなり直観的に理解しやすいと思います。一方、散乱や反射、屈折というのはどういうメカニズムで起こるのかすんなりとは理解しにくい現象です。

## 空が青い、夕焼けが赤い、虹は外が赤

「空が青いのはなぜですか?」「夕焼けが赤いのはなぜですか?」「虹は外側が赤色で内側が紫色なのはなぜですか?」というような質問があり、それについて次のような回答があります。「青色が散乱しやすいので空は青く見えます」「赤色は散乱しにくいので朝や夕方など太陽が低いときは赤くなる」という説明です。虹（逆さ虹のような特殊なものではない一般的な虹）は雨上がりの晴天時に太陽を背にしたときに見える。空気中の水滴に太陽光が2度屈折した光を人が見ている。白色光の太陽光は屈折により分光され7色（国によりいろいろらしいですが日本では7色）にわかれる。このとき「赤はあまり曲がらず、紫はよく曲がるので虹は外側が赤色になる」と説明されます。一見理路整然としているような（そうでもないような）説明ではあります。3つの問に対する回答を図を通して見ていきましょう。

## 空が青いのは青色が空気中の分子により散乱されやすいから

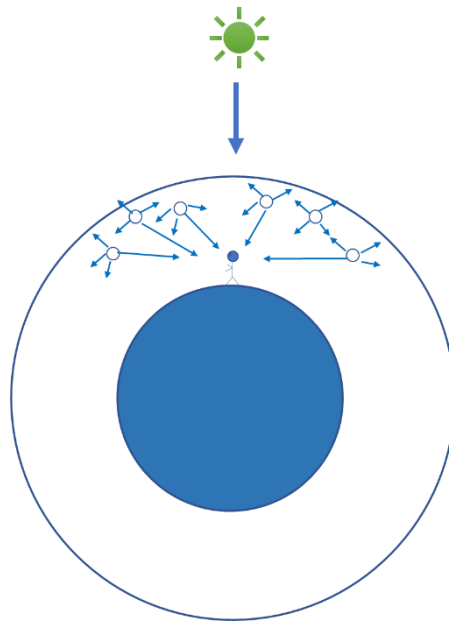


図2 【空が青い理由】白色光の太陽光が空気中の分子により散乱される。このとき波長の短い光がより強く散乱される。そうすると紫になりそうなものですが、次の夕焼けのところでみるように散乱され過ぎると人に届かなくなるということと、人間の視覚は基本的に赤、緑、青を感じる細胞でつくられているために紫より青を認識しやすいという2つのことから空が青く見えるのだと思います。この空が青く見える現象を詳しく調べたのがジョン・レイリーです（ラマン散乱のところで出てくるレイリー散乱のレイリーです）。

夕焼けが赤いのは空気中の分子により赤色が散乱されにくいから

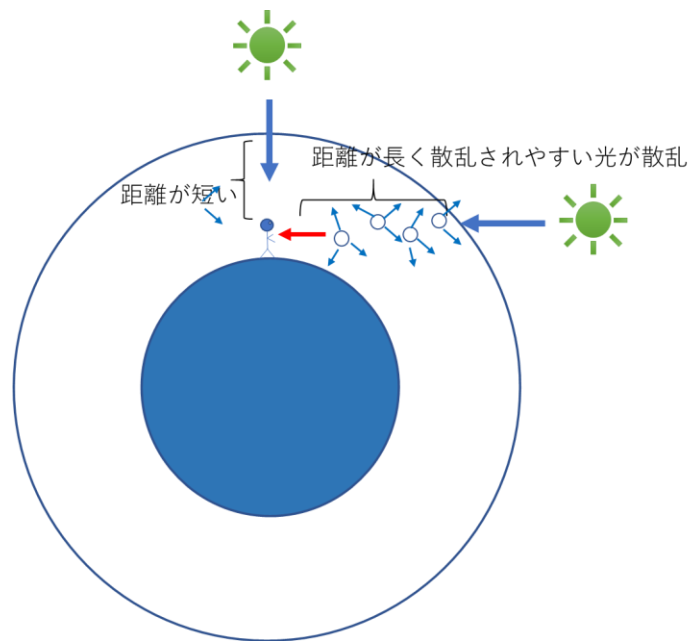


図3 【夕焼けが赤い理由】白色光の太陽光が空気中の分子により散乱される。昼と夕方では太陽光が通る空気の層の長さが異なります。散乱されやすい波長の短い光は図のように散乱されて人に届かなくなり、波長の長い赤色を強く感じるようになるため夕焼けは赤く見えます。

虹の外側が赤いのは水の屈折率が赤が小さく、紫が大きいため（水に入った時に赤色はあまり曲がらず紫はよく曲がる）

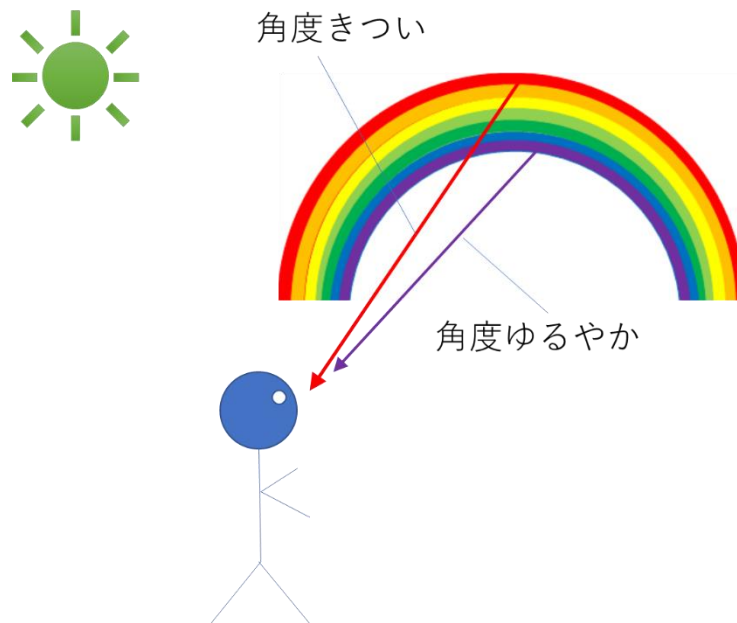


図4 【虹の見える方】 太陽を背にして（図が拙くてそう見えないけど許してください）虹を見ると外側が赤色、内側が紫色に見えます。少し混乱しますが、赤色が外側にあるのではなくて図に示しているように角度のきつい赤色の光が人に届いています。

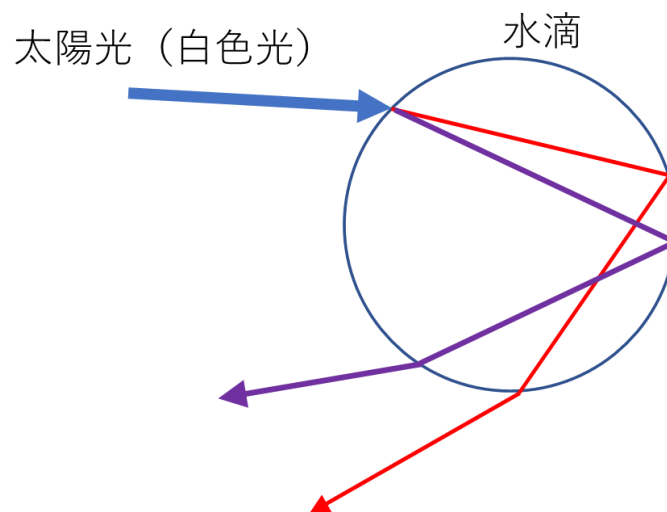


図5 【虹の見える方2】 太陽が水滴に入る時と入れた光が反射したあと水滴を出る時に屈折します。波長の短い光ほどよく屈折します。そうすると図のように赤色は角度のきつい光として水滴を出ていき、紫色は角度の浅い光となることがわかります。図の4のように角度のきつい光は上の方から、角度の浅い光は下の方から来ているように感じます。

なぜ、赤色が空気分子により散乱されにくく、水中で曲がりにくいのかについては詳しくは次節でやるのですが

すごく前振りが長くなってしまいましたが、空気中の分子により光が散乱されること、水中で光が屈折すること、それらが波長により異なることが3つの問に対する答えだとわかりました。しかし、あらためて考えてみると、空気中の分子によりなぜ光が散乱されるのか、なぜ波長の短い光がより散乱されるのかといった根本的なところはなにひとつ解説されていません。詳しくは次節で見ていきますが、なぜ光が散乱されるのかをおおざっぱにつかんでおきましょう。

光が電磁波であることは繰り返し述べてきました。一方で、電磁波は歴史的にはファラデーの近接作用説で予言され実験的に存在が確認されてきたことを第一章(6)でみてきました。図6のように電荷があると場が歪み、電荷を動かすと電磁波が発生します。

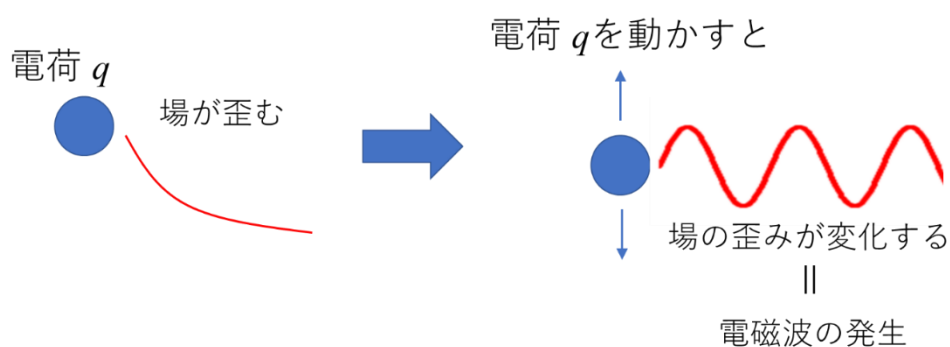


図6 近接作用の考え方から電磁波の発生が予測される。

さて、物質はさまざまな電荷から構築されています。小さなところでは陽子や電子、少し大きくなってイオン、さらに大きくなって極性を持った分子といった具合です。この物質に光が入ると何が起こるのでしょうか。光は電磁波です(電場の向きが時々刻々変化する波です)。電荷に電場がかかると電荷に力がかかり動かされます。電子が引き付けられたり、弾き飛ばされたりというようなことが起こりそうです。光の電場の向きは時々刻々変化しますので、電子はそれにより移動する向きを変えることになります。電子が光により振動させられるわけです。そうすると何が起こるかという、図6の状況になります。そうです、光により揺さぶられた電子により、電子が起点となって電磁波が“四方八方に”出ていくのです。揺さぶられる周期はもとの光の周期と同じですから同じ周期(=振動数=エネルギー)の電磁波が“四方八方に”でていく、これが光の弾性散乱です。

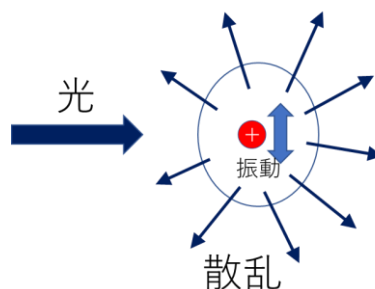


図7 光の散乱は光による物質中の電荷の振動が原因。

## 赤外吸収分光とラマン散乱分光の違いも詳しくは次節で

図 6 は第 1 章で出てきた赤外吸収分光とラマン散乱分光の説明図です。どちらも分子振動や格子振動に関する情報を得る実験です。図 6 のように振動のエネルギー準位を一つ上げるのに、赤外吸収では準位間のエネルギーに対応する赤外光の共鳴吸収を使うのに対し、ラマン散乱実験では励起光である可視光のエネルギーの高さ（バーチャルな遷移状態）まであげてから一つ上の準位に落とすことで間接的に準位間エネルギーを測定すると説明した。この図 6 だけを眺めているとどちらでも得られる結果は同じように思えるのですが、実は両方で必ずしも同じ情報が得られるわけではありません。

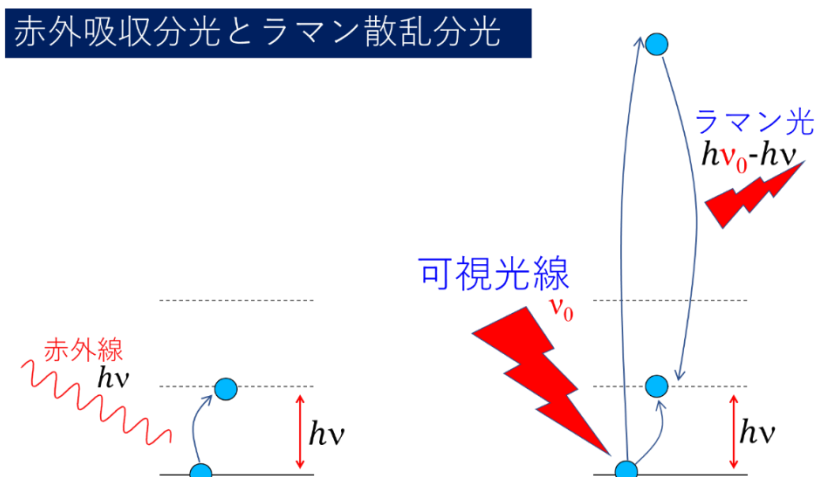


図 6 赤外吸収分光とラマン散乱分光の違い。

赤外吸収、ラマン散乱でみることができ振動モードをそれぞれ赤外活性、ラマン活性と言います。よく振動により双極子モーメントが変化するものが赤外活性、分極率が変化するもの（といってもピンとこないのですが振動の前後で電子雲の大きさが変化するものと読み替えてもきっとよいのではと思います）をラマン活性と説明されています。ただ、なぜ分極率が変化するラマン活性なのかを説明しているものはかなり少ないように思います。また、図 6 で示したバーチャルな遷移状態はいったい何なのか、これも説明が少ないように思います。これらについては光の散乱がなぜ起こるのかを調べていくと答えが見つかると思います。次の節で散乱がなぜ起こるのか、なぜ波長が短いほど散乱されるのか（ラマンの時に励起光は波長が短いほど散乱強度が大きくなり有利）、なぜ波長が短いほど屈折するのか（実はこれはそうとは限らないのですが）、ラマンのバーチャルな遷移状態はどういう状態なのか、ラマン活性は振動により分極率が変化するということのはどうしてなのかといったことも次節で見えていきます。



## (2) 光の周波数と物質の分極

---

光により電子が揺さぶられる

分極と誘電率

分子が向きを変える配向分極

分子の伸び縮みによるイオン分極

光による分子振動のアシストとブレーキ

電子の動きだけの電子分極

ドルーデモデルとローレンツモデル

配向分極、イオン分極、電子分極の周波数依存性

荷電粒子が動くと電磁波が発生する（光の散乱）

水中に入った時に赤はあまり曲がらず、紫はよく曲がる（屈折率の振動数依存性）

赤外吸収は双極子モーメントが振動で変化する場合、ラマンは分極率が変化する場合

赤外吸収がおこるのは分子のバネをのばせるとき

赤外吸収ピークはローレンツ関数でカーブフィットすべきか

ラマン散乱のバーチャル遷移は電子分極

---

## 光により電子が揺さぶられる

光が電磁波であること、分光実験についてはおもに電場の波とみていけばよいことを第一章で確認しました。電場（電界）の向きは+から-にとりますので電場の中に電子が置かれると電場と逆向きに電子は動きます（図1（左））。

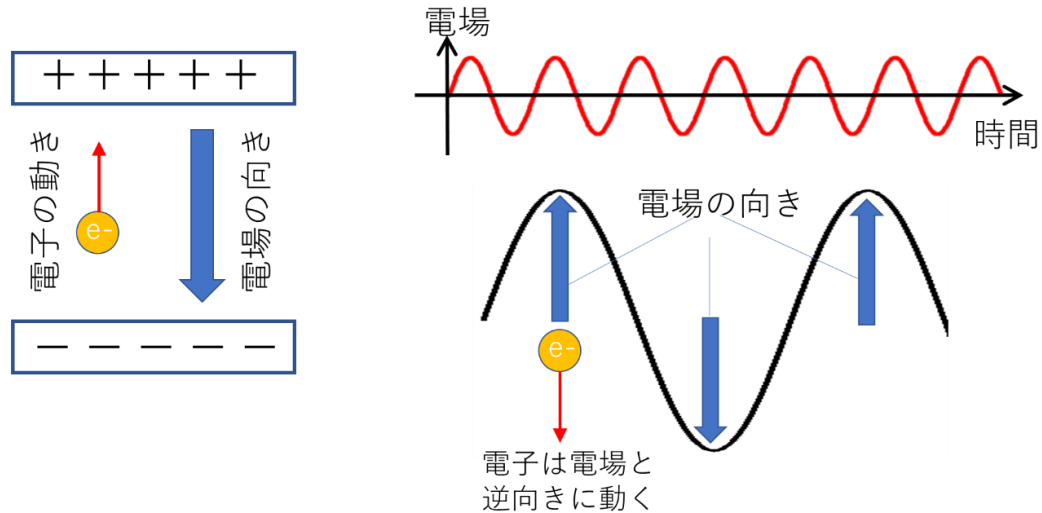


図1 電場の中での電子の動き。

光は電磁波で電場の向きが時々刻々変化します。ということは電磁波に照射された電子が動かされる向きもまた時々刻々変化します。すなわち、電磁波により電子が振動させられるということになります。電子（電荷）がこのように振動するとそこが光源となって電磁波が発生することを第一章（6）で学びました（図2）。前節で少し説明したX線回折の最初のプロセスである原子（電子）による弾性散乱（トムソン散乱）はこれです。

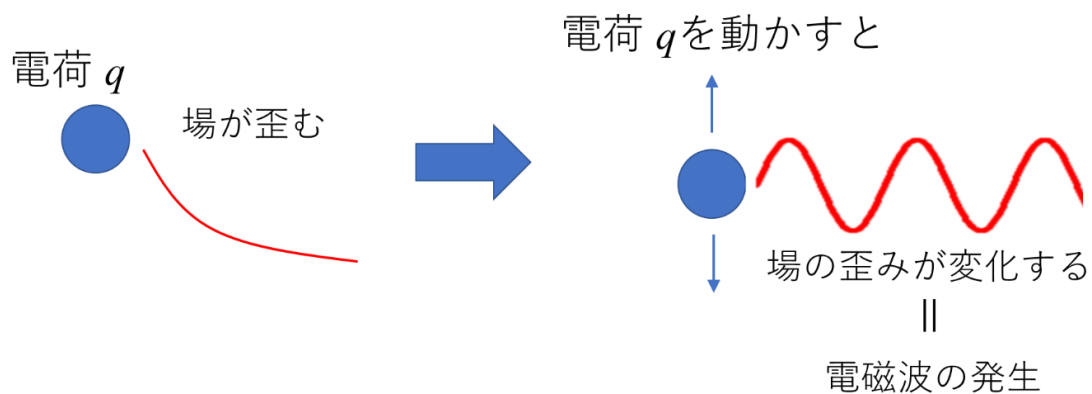


図2 第一章（6）で学んだ近接作用の考え方から電磁波の発生が予測される。

## 分極と誘電率

光により電子が揺さぶられることをみましたが、もう少し視点を遠くして原子や分子を眺めていきましょう。まず、原子を見ていきましょう。図3のように外部電場がかかっていなければ原子核を中心にまんべんなく電子が存在しているようなイメージでよいでしょう。この状態を分極していないといいます。次に外部電場がかかり電子が引っ張られるとプラス電荷とマイナス電荷の偏りが生じます。この状態を分極しているといいます。外部電場を打ち消すような向きに分極します。この分極の度合いをあらわすものとして誘電率があります。誘電率が大きければ外部電場に対して大きく分極するというイメージでよいかと思います。電磁気学の教科書を読むと、外部電場がかかって電荷の移動が起こり分極されるという図3の過程において電束密度が登場したり、真空の誘電率だとか比誘電率だとかいろいろと混乱させられます。いろいろな仮定があったりでややこしいのですが、本稿はイメージをつたえることが重要と考え割り切り、誘電率は分極の度合いをあらわすものとして扱います。

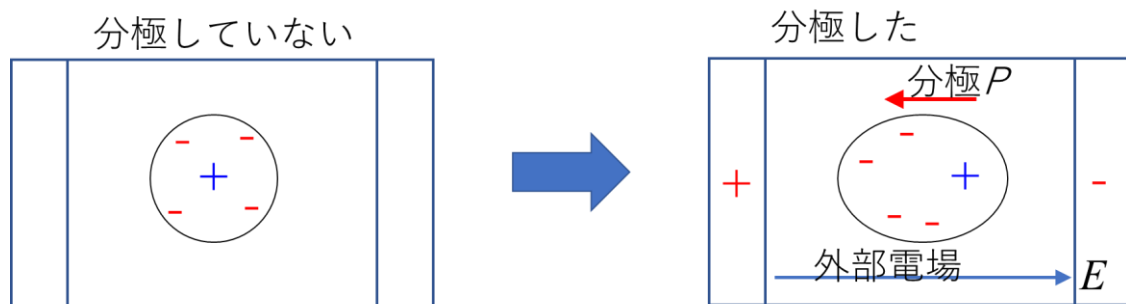


図3 外部電場により分極が誘起される様子。

前頁では電子一個の動きをみてきましたが、光はもう少し大きなものも動かします。イオンや分子（分極している分子を動かす、分子を分極させる）のことを考えてみましょう。分極した分子の回転（配向分極）、振動するイオン性分子の伸長（イオン分極）、最後に分子の中の電子の偏り（電子分極）について順にみていきます。

## 分子が向きを変える配向分極

分子の多くは構成する原子の電気陰性度の違いによりわずかに電子の偏りが生じています。分極した分子とか、極性のある分子のように呼びます。この分極した分子を極端に書いたのが図4の右の絵で液晶分子のような双極子です。

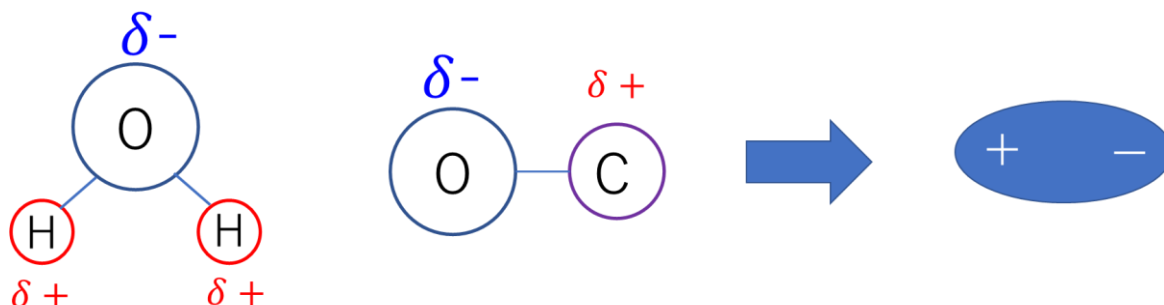


図4 水分子、一酸化炭素分子は極性を持っている。これらを双極子で表します。

さて、この極性分子に光（電磁波）が照射されたときのことを考えます。くどいですが光は電場の波で電場の向きが時々刻々変化します。変化の周期は周波数や振動数と呼ばれ、振動数が大きいほどエネルギーが大きい光となることは第一章で確認した通りです。時々刻々電場の向きが変わるのですが、電場がゼロの状態と電場がかかった状態でどのように極性分子が動くかを模式図で示します。

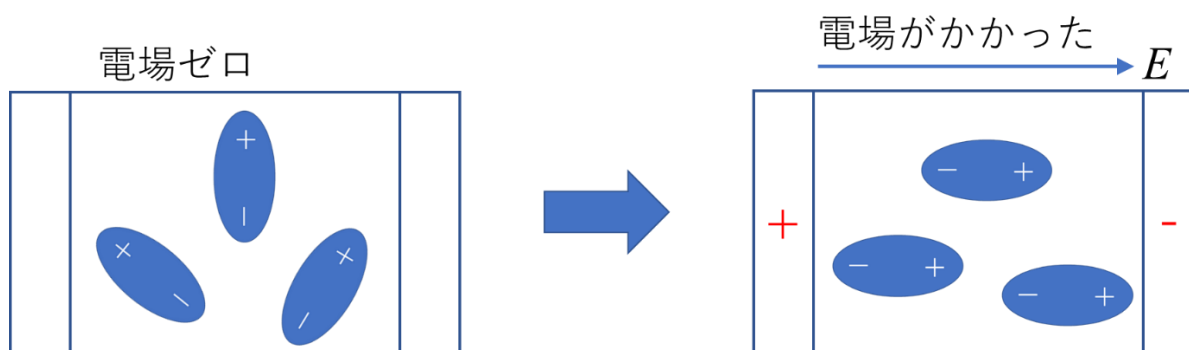


図5 電場ゼロでランダムな方向を向いている極性分子に電場がかかり、双極子の向きが変化する様子。双極子が回転し配向する。

図5に示すように電場がかかったときに双極子の負側が電位の高い側を向くように回転します。ただし、ここで注意しなければならないのは双極子が回転するにはそれなりの時間が必要ですということです。どういうことかということ、光が与える電場の向きは時々刻々変化します。図5の右の絵では右向きに電場がかかっていますがすぐに逆向きに変化します。この電場の向きの変化があまりにも早いと双極子はどちらを向いてよいかわからない状態となります。光の振動数が大きくなりすぎると光に追従できなくなるということです。マイクロ波くらいは追従できるが、赤外線領域は追従できないというのがおおざっぱなイメージになります。電子レンジは2.4 GHzのマイクロ波を使っていますが、これにより水分子を回転させて加熱しています。

## 分子の伸び縮みによるイオン分極

次に分子の振動が光の電場とどう相互作用するかをみていきましょう。分子の振動モードはたくさんあり簡単ではないのですが、プラス電荷とマイナス電荷のイオンがバネで結ばれているようなきわめて単純な調和振動子をモデルにして考えます。図6のようにこのばねで結ばれたプラス電荷とマイナス電荷はあるきまった周期で伸びたり縮んだりします。この決まった周期のことをこの分子（イオン性の分子と考えられる）固有振動数と言います。分子の固有振動数はおおよそ  $10^{13} \sim 10^{14}$  Hz (10 THz (テラヘルツ)  $\sim$  100 THz) であり、光の振動数でいうと赤外線領域となります。

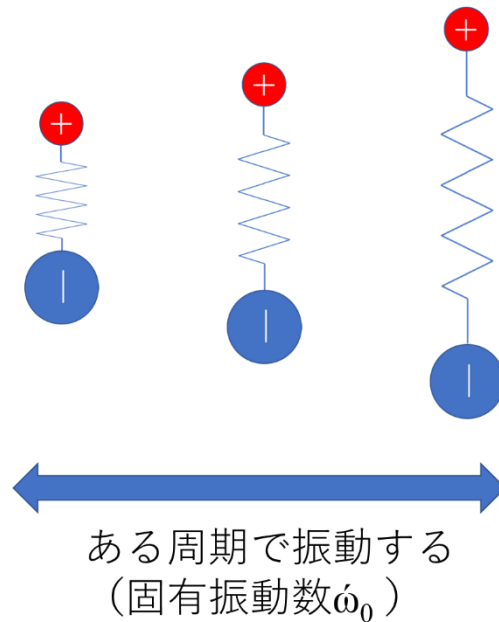


図6 分子振動を単純な振動子モデルであらわしたもの。

さて、この分子に光が照射されるとどうなるかを考えてみましょう。さきほどの双極子のときと同じようにまずは電場ゼロと電場がかかったという2点で考えてみましょう。

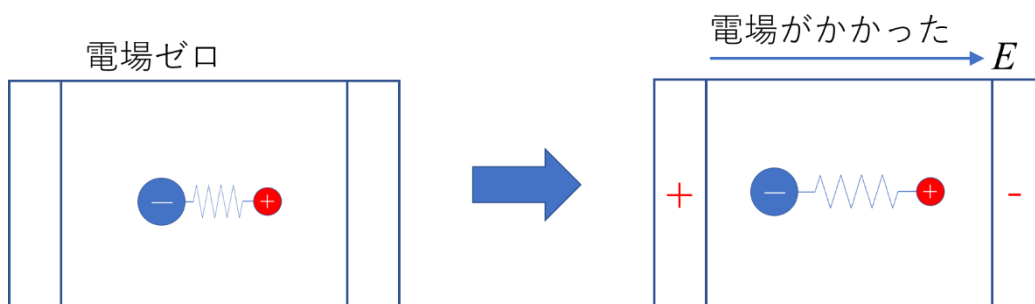


図7 分子が電場により引き延ばされた様子。

図7のように電場によって引っ張られそうだと感じたかたがいるかもしれません。図7の左に書いた分子が止まっているのであればそのイメージでよいでしょう。ところがすでに図6

に示したように分子はある固有振動で振動しています。一方の分子にかかる電場は光の振動数（=周波数）でその向きを変えます。

容易に想像できると思いますが、分子が振動する固有振動の周期と外部電場（=光）の周期が一致していれば一番効率よく分子の伸び縮みが起こります（図7）。

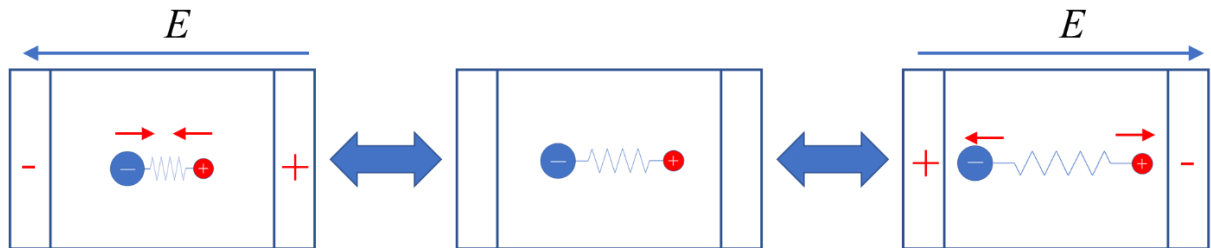


図8 分子が伸び縮みする周期と電場  $E$  の向きが変動する周期が一致していると効率よく分子を伸び縮みさせることができる。

分子振動に対してこの一番タイミングのよい周波数の光のアシストが起こると、光により分子が伸び縮みさせられるわけですから光エネルギーが分子振動に変換されたということになります。つまり、光が吸収されたということになりますが、ちょうど分子振動の固有振動数にぴったりの振動数のところで図8のような共鳴振動が起こり、このあたりで吸収が大きくなります。分子振動の固有振動数は赤外線領域ですから、赤外線の吸収がおこるメカニズムはまさに図8のようなイメージで良いかと思います。前節で赤外線吸収が起こるのは振動により双極子モーメントが変化する場合と記した理由も図8をながめていると理解できると思います。例えば電荷をもたない2原子分子（図8でプラスやマイナスがないただの丸がバネで結ばれている状態をイメージする）の振動だと外部電場によるアシストを受けられないので赤外線の吸収がおこらないだろうと推測できますね。

## 光による分子振動のアシストとブレーキ

固有振動数にちょうどぴったりの周波数の光でもっとも分子が伸び縮みさせられるというのはよさそうですが、そこからはずれるとどうなるのでしょうか。最初にみた分子の回転のところであまりに速い周波数の光だと分子の回転がおいつかないということをお話しました。分子振動の場合も同じであまりに速い周波数の光にはどこかについていけなくなります。固有振動数の近くでのみ光により分子の伸び縮みのアシストがおこると考えてよさそうです。それでは固有振動数より遅い周波数の光から始めて少しずつ周波数を高めていくことを考えましょう。

遅い周波数のところでは分子の動きが追従できますのでそれなりの外部電場からのアシストがあります。共鳴周波数のところでそのアシスト力は急激に高まります（厳密に計算すると誘電率のピークは共鳴周波数よりやや小さいところにあるようですが、およそそのあたりで誘電率が大きくなり分極も大きくなるというイメージで大きくは間違っていないと思います）。光によるアシストをうけて分子振動が大きくなりますが共鳴周波数より大きくなると今度は振動を大きくするところから逆の作用が効き始め光がブレーキをかけるようなイメージになります。さらに周波数が高くなると何度か述べたようにイオンの動きが光の電場の向きを変える速さについていけなくなります。それやこれやをまとめると図9のような分極率の変化が分子の固有振動数のあたりで起こりそうだとわかります。図9をもっと極端に描けばよかったですのですが固有振動数を挟んで低周波数側のベースラインと高周波数側のベースラインの高さが違います（高周波数側が低い）。高周波数側ではイオンの動きが追いついていけなくなるのでその寄与が無い分小さくなっているわけです。

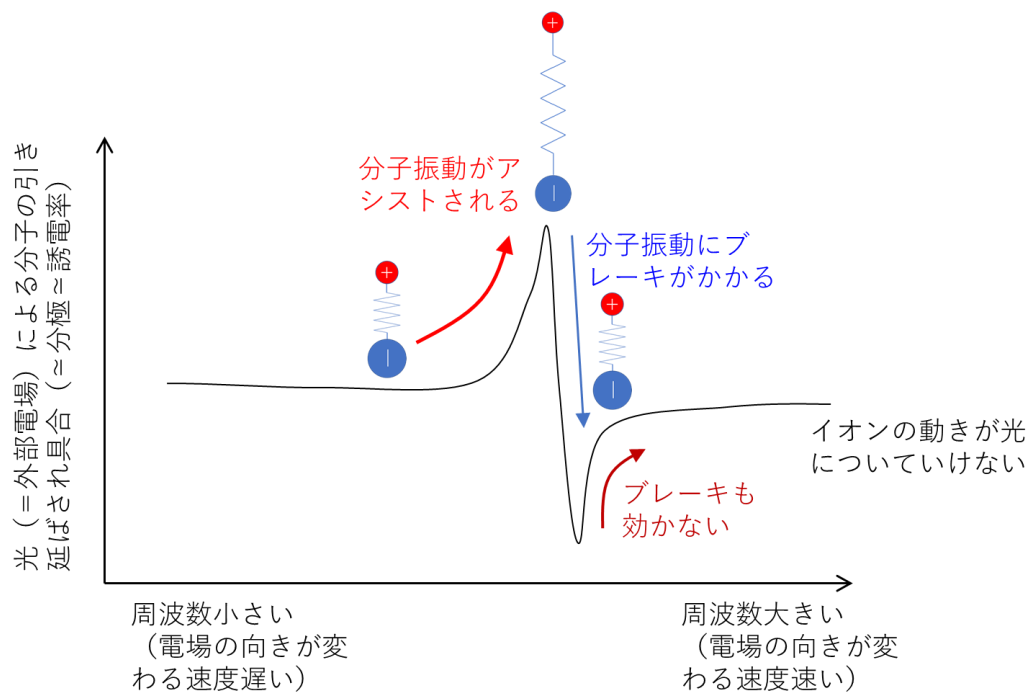


図9 光の周波数と分極(誘電率)が分子振動の固有振動数あたりでどのように変化するかをまとめたもの。

### 電子の動きだけの電子分極

さて、ここまでで分子全体が光の電場によりくると回転させられる配向分極と分子を構成するイオンが光の電場で引っ張られるイオン分極とをみてきました。配向分極はマイクロ波くらいのところ、イオン分極（分子振動）は赤外線あたりの光の領域で起こる現象で、それらより速い電場の動き（すなわち振動数の大きい光）にはついていけなくなることを確認しました。分子全体が動くより、分子を構成するイオンの動きのほうが速いのですが可視光くらいの振動数にはついていけなくなるということです。イオンより高速に動くことができるものは何でしょうか。それは原子やイオンを構成する電子や陽子ですね。

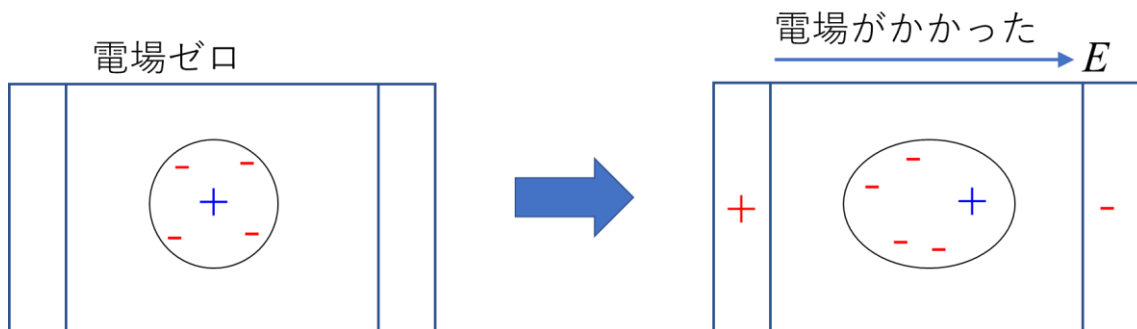


図 10 原子に電場がかかり、電子の移動が起こって分極する様子。



## ドルーデモデルとローレンツモデル

電子や陽子が高速に動けると書いたのですが、原子核にくらべて電子は圧倒的に軽く俊敏に動けますので電子の動きだけを考えます。といっても皆さんもご存知のように原子の中の電子を図 10 のように書くこと自体とても乱暴なことなのですが、あくまでおおざっぱなイメージをつかむことが本稿のねらいなのでできるだけ簡単なモデルで考えます。

ここでひとつ分かれ道がきます。原子の中の電子をどういうモデルで単純化するかという分かれ道です。ひとつは電子が原子核にバネで結ばれたようなモデルで、もう一つはバネをはずした自由な電子を扱うモデルです（ローレンツモデル、ドルーデモデル）。どちらにしても単純化されたモデルであることに注意が必要で、2つのモデルでハミルトニアンをたててシュレディンガー方程式を解いていく過程を教科書で追いかけてさせられるとそれが真実であるかのように誤解しないようにしてください。本稿ではそうした数式は見せない（見せられない）のでその心配はないのですが、2つのモデルは容易に想像できるようにドルーデモデルは金属を、ローレンツモデルは非金属をそれぞれ想定しています。

ここでは（1）で取り扱った「空が青い」「虹の色」を理解することを目的としていますのでローレンツモデルのほう（空気中の分子や水のことを考える）で考えていきましょう。すでに説明したようにローレンツモデルは電子がバネに結ばれているようなモデルです。

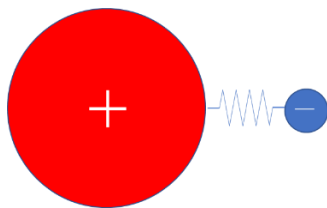


図 11 原子核にバネで結ばれた電子（ローレンツモデル）。

この原子核にバネで結ばれた電子を図にしてみると図 11 のようになります。この図どこかで見覚えがありますね。そうです、分子振動のところでも見たモデルと同じです。調和振動子モデルと呼ばれるものですが、分子振動のところではイオンがバネで結ばれていたのですが、今度は電子が結ばれています。分子振動の固有振動数は光でいうと赤外線領域であることを説明してきました。電子の振動の固有振動数はどうかというと、これはあとで述べるように少し幅がありそうですがおよそ紫外線領域であると考えてよいかと思えます。固有振動数はバネ定数をバネで結ばれたものの質量で割りつけたもののルート（ $\sqrt{\frac{k}{m}}$ ）に比例します。イオンより電子のほうがずっと軽いので固有振動数は高くなりそうだなと見当がつかます。

固有振動数は分子振動より大きそうだという違いはあるにしても同じ調和振動子モデルですから周波数（振動数）の異なる光に対する振る舞いは大きく異なることはありません。したがって光の周波数が変化した際のバネに結ばれた電子（あくまでモデルですが）による分

極の変化、すなわち誘電率の周波数依存性は図8と同じようになります。ただし、分子の固有振動数が赤外線領域にあったのに対して、バネで結ばれた電子の固有振動数は一般に紫外線の領域となるのが異なっています。固有振動数より遅いところから始めて、固有振動数に近づいていくと徐々に振動をアシストする力が強まります。固有振動数を超える大きな振動数の光に対しては、最初ブレーキをかけるような作用が働きますが、ずっと速い光にはバネの伸び縮みとは無関係になります（ただし、電子は光の電場により振動させられる）。すでに述べてきたように図8に似たような下図のような形になります。

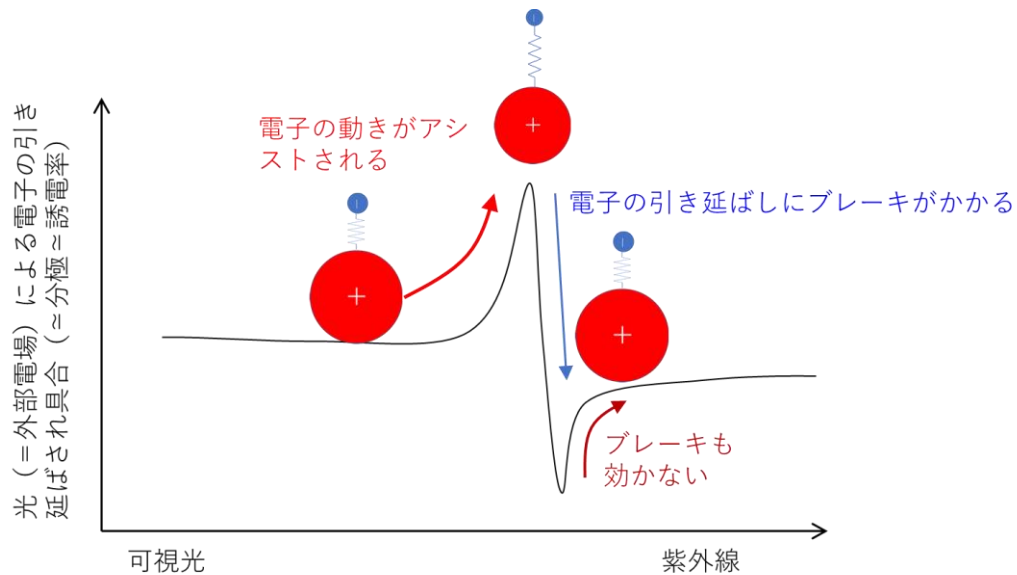


図12 原子核にバネで結ばれた電子による分極の光応答特性。

### 配向分極、イオン分極、電子分極の周波数依存性

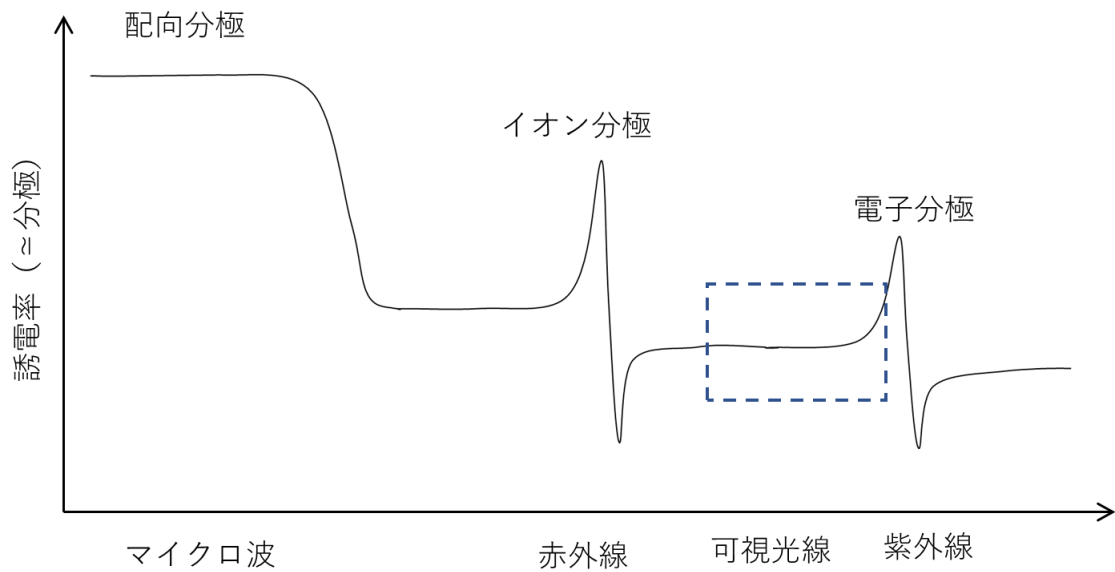


図 13 誘電率の周波数依存性。

非常にゆっくりした周波数の光の電場の向きの変化には分子全体がぐるっと回る動きは追いつくことができます。この分子の回転によりもたらされる配向分極は赤外線の領域でおいつけなくなります。イオンがバネで結ばれた（あくまでモデル）分子の固有振動数は赤外線の領域にあります。固有振動数にぴったりの振動数の光で共鳴的に分子の引き延ばしが起こります（ここが赤外吸収のピーク）。可視光の領域ではこの分子振動は追いつけなくなります。つぎに、ばねで結ばれた電子（あくまでモデル）の引き延ばしによる分極が現れます。これらをまとめたのが図 13 になります。なお、図 13 では電子分極が起こるところを紫外線の領域としていますが、これは物質により異なり可視光の領域にくるものもあります。

## 荷電粒子が動くとき電磁波が発生する（光の散乱）

分子の向きを変える配向分極、分子振動のばねを伸ばすイオン分極、電子が結ばれたばねを伸ばす電子分極の3つについてそれぞれの動きが違っていき光の振動数が異なるということを見てきました。(1)節でみた「空が青い」「虹の色」は可視光にかかわるところですが、分子振動は可視光の振動数にはついていけないのに対し、電子分極の固有振動数はたいていの場合紫外線領域であるので電子分極は可視光についていけそうです。電子分極の固有振動数が紫外線領域だとすると可視光により電子分極のアシストが起こり始めているようなイメージになります。空気中の分子や水はこのイメージでよいと思います。図13の点線で囲った部分を切り出してくると下の図のようになります。

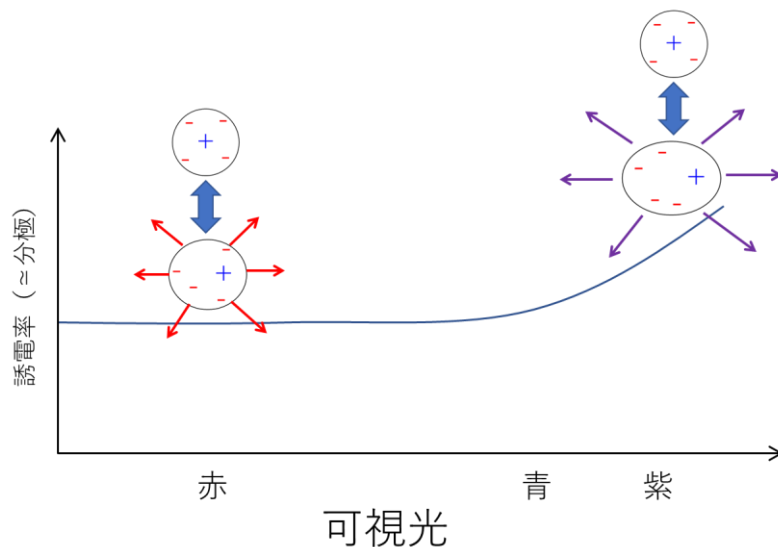


図14 可視光領域での誘電率の周波数依存性。

さてひとつ前の図のところを眺めながら確認すると可視光の青から紫にむかって電子分極のアシストによる分極が大きくなっていくところだということがわかります。振動のアシストを行っている領域では振動数が高くなるほど分極が大きくなるイメージです。光により分極されるということは電荷が揺さぶられるということです。電荷が揺さぶられるとそこが光源となって電磁波が発生します。ということは強く分極させられるほど電磁波がたくさん発生しそうです。分子振動（イオン分極）は可視光の振動数についてこれないので関係なさそうです。電子分極の固有振動数が水や空気中の分子であれば紫外線領域だとすると電子分極は可視光の赤から紫と振動数が大きくなるにつれて分極が大きくなっていきます。分極が大きくなると電磁波がたくさん発生すると考えると赤よりも紫のほうが分極が原因となる電磁波がたくさんでということになります。分極が原因となる電磁波は分極の場所が起点となって四方八方にでていきます。くどくど話してしまいましたが、赤で揺さぶられて四方八方に散乱される光よりも紫で散乱される光のほうが強いということになります。赤より紫のほうが散乱されやすいということです。「空が青い」「夕焼けは赤」はこれでよさそうです。

### 水中に入った時に赤はあまり曲がらず、紫はよく曲がる（屈折率の振動数依存性）

次は「虹の色」のところでも問題になった水の中で赤はあまり曲がらず、紫はよく曲がるのはなぜかということです。屈折率と誘電率の関係は  $n \propto \sqrt{\epsilon}$  であるので先ほど振動数が大きくなるほど分極が大きくなるのをみたのと同様に屈折率も赤より紫のほうが大きくなることがわかります。しかし、なぜ、 $n \propto \sqrt{\epsilon}$  であるのかという新しい問題が現れてしまいます。きちんと説明するのはここでも難しいのですが、光が媒質中を進む際、媒質と無関係に進むのではなく媒質を揺さぶりながら進んでいるというイメージをもつとよいのだと思います。水中を進むときに水分子の電子を引き伸ばしながら可視光が進みます。大きく引き伸ばす光のほうが少し進みが遅くなります。紫の光のほうが水中では遅くなります。速度が変化するとなぜ屈折するのかということについてはたくさん解説があるのでここでは省略します。注意していただきたいのは光のエネルギーは変化していないので  $h\nu$  は媒質中でも同じです。つまり、 $\nu$  は変化していません。一方、速度  $v = \lambda\nu$  は遅くなっている（小さくなっている）のですから媒質中で波長  $\lambda$  が短くなったということになります。

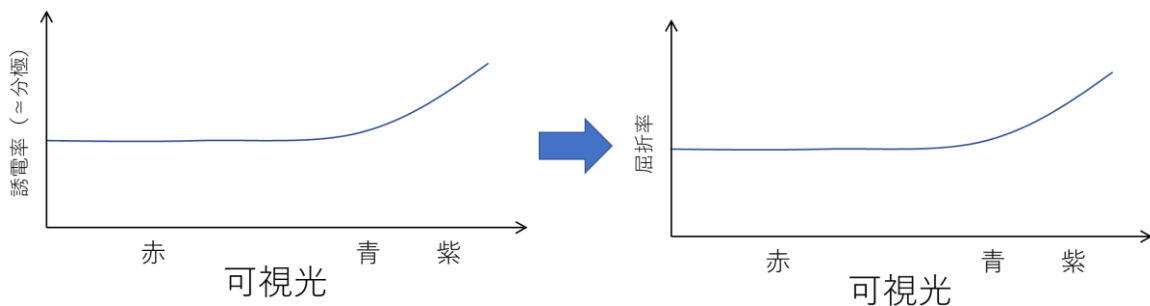


図 15 可視光領域での誘電率の周波数依存性。

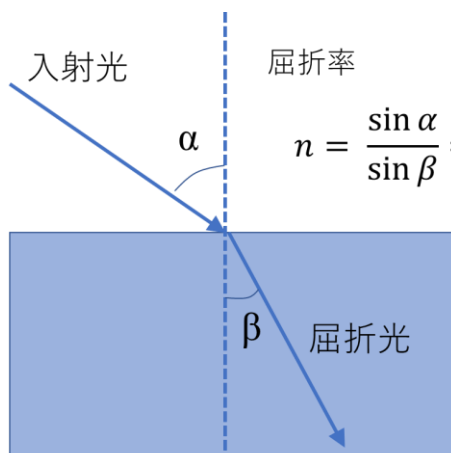


図 16 屈折率の一般的な説明。

上で解説がたくさんあるので省略しますが、と書きましたが、その解説の多くにおいて入射光と屈折光を矢印（つまり直線）で書いていると思います。さて、光が屈折するのは媒質中で媒質を分極させるため光の速度が低下するためだと説明しました。また、物質が分極させられると電荷が動くのでそこを起点として電磁波が発生する、すなわち光の散乱が起こるということも記しました。そうすると、仮に媒質中にまっすぐ光が入ったとしても、散乱により四方八方に散乱されるという図になりそうです。

「空が青い」ではそういう散乱をみてきました。ただし、「空が青い」では空気中の分子（酸素や窒素の分子）による散乱だったことを思い出してください。分子の大きさは可視光の波長よりも十分に小さいです。このようなケースでは分極されてそこを起点に光が散乱されると、各分子が点光源となって光を四方八方に出します。

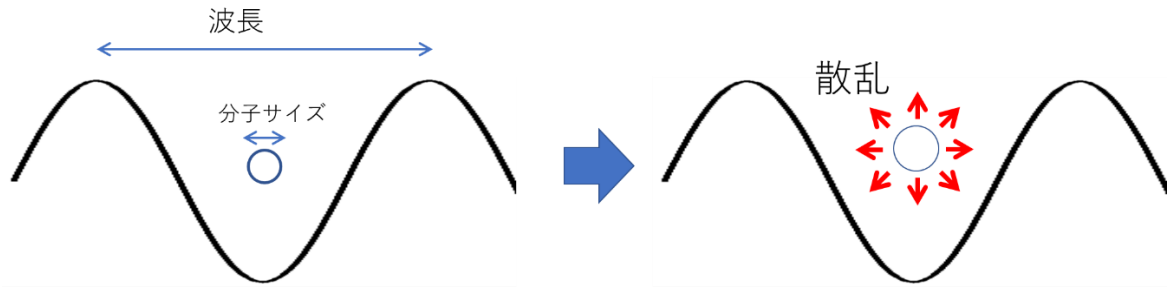


図 17 波長より十分小さい分子からは四方八方に散乱光がでる。

一方、図 16 の水色で示したところは水などをイメージしてもらえばよいのですが大きさとしてはミリメートルくらいの厚みはあると想像しましょう（光の波長より十分に大きい媒質を想像します）。するとその中に水分子はたくさん存在しています。空気中の分子と同様に各水分子は分極されて光を散乱するはずですが、たくさんの水分子（点光源）から光が発生したときに光の干渉ということが起こります。簡単のため点光源が 2 つある場合を想定してみましょう。2 つの分子に光が入射し（図 18 左）、それにより分子が分極し光が散乱する（図 18 中央）。この散乱された光のうち特定の方向（青矢印の方向）に注目すると、2 つの分子から散乱光が同時に出たとしてこの方向では散乱光の波の山の位置がずれていて光が弱めあうことがわかります。

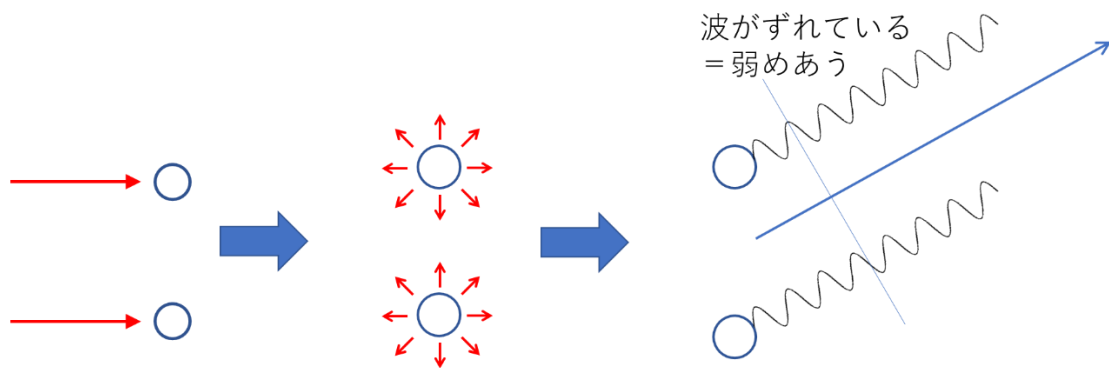


図 18 2 つの分子を光源とした光の干渉。

離れた点光源から光（波）が出てきますが波の位相がそろっている保証はないので少しずれた波の重ね合わせで干渉するわけです。この干渉のために一つ一つの水分子からは四方八方に光が出ているはずなのですが、図 16 に書いたような厚みのある水の場合は多くの分子から構成され、多くの光源がランダムに存在しています（液体なので結晶のように分子が規則正しく配列しているわけではない）。このような場合は散乱光のほとんどは弱めあってしまい、実質的に進行方向の光のみを考えればよいということになります（図 19）。スーパーで粒の大きな岩塩を買ると一粒一粒が透明だとわかります。しかし、これをすりつぶして細かい粒子にすると白く見えると思います。これは、可視光の波長に対して十分に大きな岩塩

結晶では干渉によって散乱が消されるのに対して、粒子を細かくするとその干渉がなくなり粒子からさまざまな波長の光が散乱されるので白く見えます。したがって、屈折率を扱うような解説において光を直線のように図示してよいのだということになります。

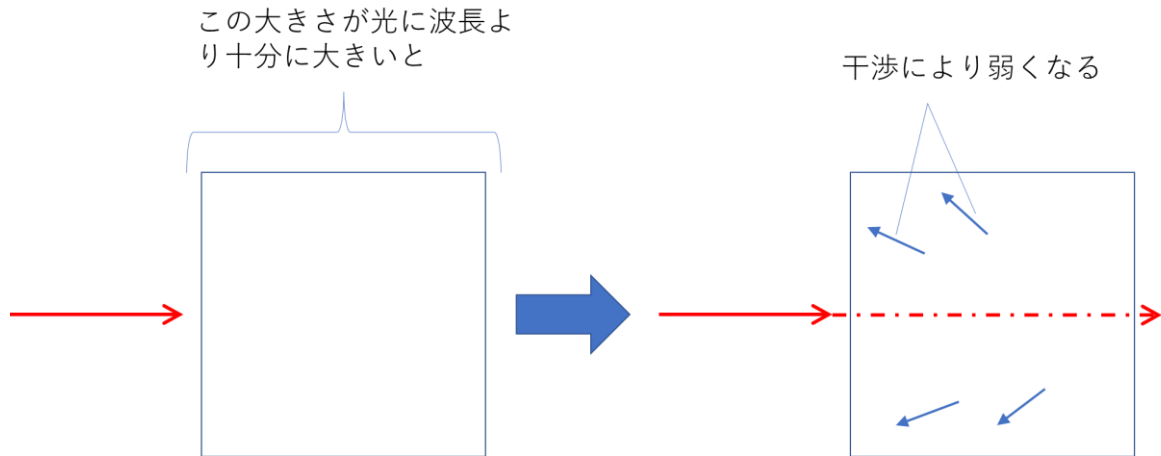


図 19 バルク試料の中で散乱は起こっているのですが多くの場合は干渉で弱められる。

図 18 のところで2つの点光源からの光の波がずれていて光が弱めあうということを見ました。しかし、点光源の位置が少しずれると散乱光の波がぴったり合う場合があることを図 20 でみるすることができます。

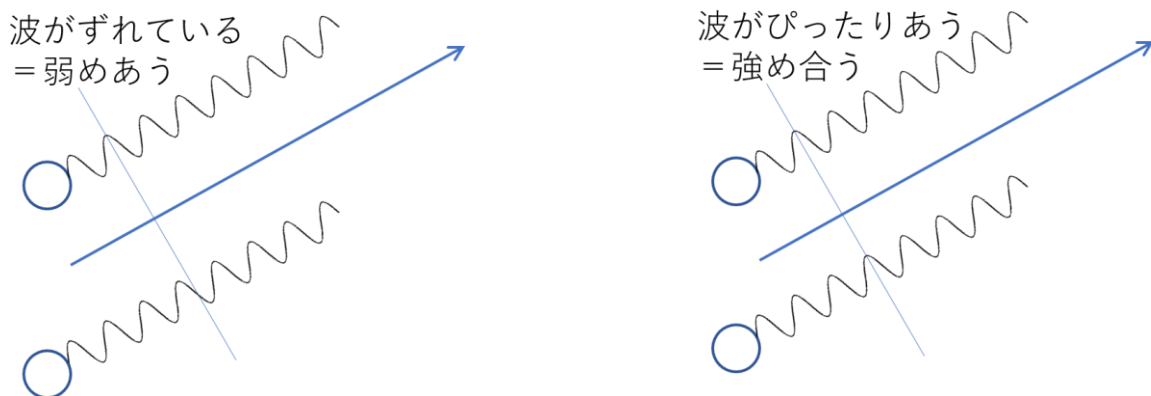


図 20 散乱光は弱めあう場合と強め合う場合がある。

X線回折という現象はこの強め合う干渉に相当します。可視光の散乱のときは分子が点光源でしたが、X線の場合は原子が点光源になります。原子の中の電子がX線により揺さぶられ、ここが起点となってX線を散乱します(トムソン散乱)。結晶の中で原子はX線の波長程度の間隔で規則正しく配列しています。各原子から四方八方にX線が散乱されるのですが特定の方向のときはうまく光の波の山と山が重なって強く光が出ていきます。この干渉効果が回折という現象です。ただし、注意しないとイケないのは図 20 は2つの点光源での干渉をみっていますが、実際に回折線が強く観測されるのは点光源が規則正しく数10個以上並ん



でいるときです。X線回折線の強度は単位格子中にどうい原子がどのくらいの間隔で並んでいるのかということ（点光源が電子なのでたくさん電子をもつ重原子ほど散乱能が大きい）で決まる構造因子とその単位格子がどのくらい並んでいるのかというラウエ関数の積で決まります。図21はラウエ関数を示したのですがNが単位格子の数に対応します。Nが大きくなるとだんだんと強度が大きくなり、またデルタ関数的にシャープになっていきます。単位格子の数が少ない微粒子で回折実験を行うと回折線がブロードになるのはこの図から理解できると思います。同様に結晶の場合は原子が規則正しく並んでいるので干渉効果が強く出のですが、アモルファス物質の場合は原子配列に周期性がないため干渉効果が強く出ることなく、鋭い回折線は生じません。

ラウエ関数

$$f(x) = \frac{\sin^2(\pi N x)}{\sin^2(\pi x)}$$

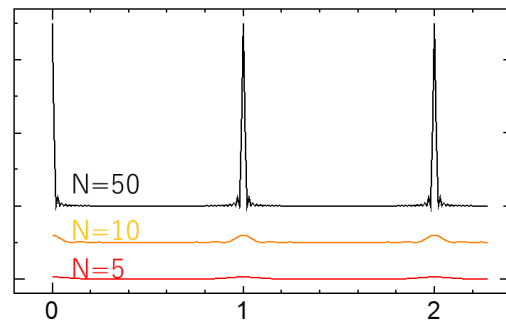


図21 ラウエ関数はNが大きくなるとデルタ関数的になる。

屈折率を議論するところで、しばしば「水中では」と断りをいれてきました。図15のように赤から紫に向かって屈折率が大きくなるものを正常分散と言います。これは話の流れを逆回転していくとわかりますが、バネで結ばれた電子の固有振動数が紫外線領域にあることからこのような関係が導かれています。この固有振動数が可視光の領域に入ってくると屈折率の変化が上の図とは異なってきます。例としては少ないようですが、下の図のようなケースの媒質（フクシンのアルコール溶液）も知られておりこれを異常分散と呼びます。「屈折率は赤より紫が大きい」は正確ではなく「正常分散の媒質中では」という断りが必要です。

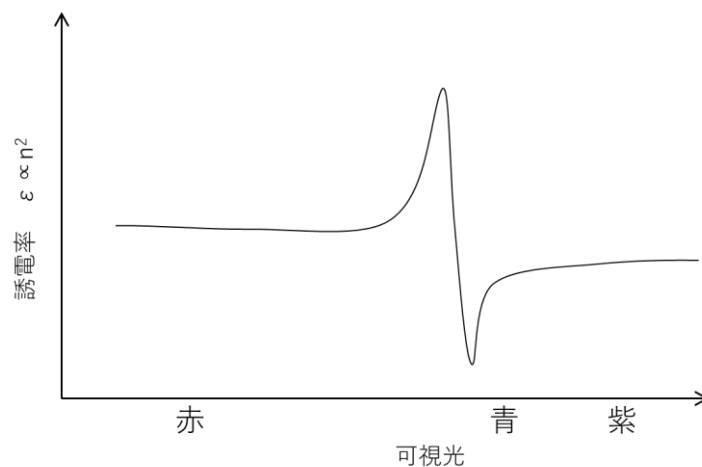


図22 異常分散を示す物質の誘電率（屈折率）の周波数依存性。



## 赤外吸収は双極子モーメントが振動で変化する場合、ラマンは分極率が変化する場合

赤外吸収実験とラマン散乱実験は振動をみる分光実験です。図 23 をみると測定方法は異なっていますが同じ振動エネルギー $h\nu$ を求めることができそうです。しかし、必ずしもいつも同じ振動を測定できるわけではありません。前節で振動により双極子モーメントが変化するものが赤外活性、分極率が変化するものがラマン活性と一般にいわれることを記しました。また、ラマン散乱分光の説明で可視光で振動がいったんバーチャルな遷移状態に遷移するというような表記をよくみかけますがバーチャルな遷移状態とは何でしょうか。さらに、ラマンでは励起光として可視光を使用しますが、可視光の波長が短いほどラマンが強く観測されるのはなぜでしょうか。こうしたことも誘電率の周波数依存性から議論することができます。

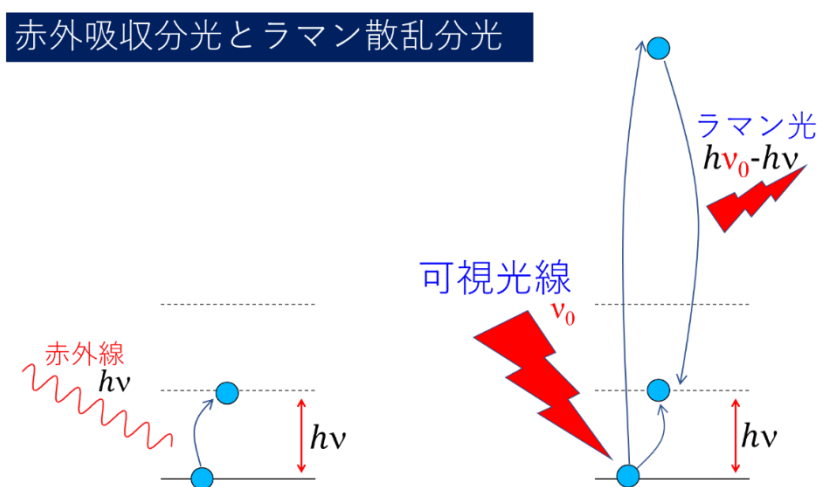


図 23 赤外吸収分光とラマン散乱分光の違い。

### 赤外吸収がおこるのは分子のバネをのばせるとき

分子の固有振動数は赤外線領域にあることを何度か確認してきました。イオン分極の図をもう一度眺めると赤外線の振動数領域であればイオンはついていくことができ、赤外線の電場をうけてイオンの移動が起こり分子の引き延ばしが起こります。これがイオン分極だったわけですが分子が引き延ばされれば当然引き延ばすのにエネルギーが必要ですからエネルギーの消費が起こります。赤外線の光のエネルギーが分子の引き延ばしに変わったのですから、光は吸収されたということになります。これが赤外線吸収です。

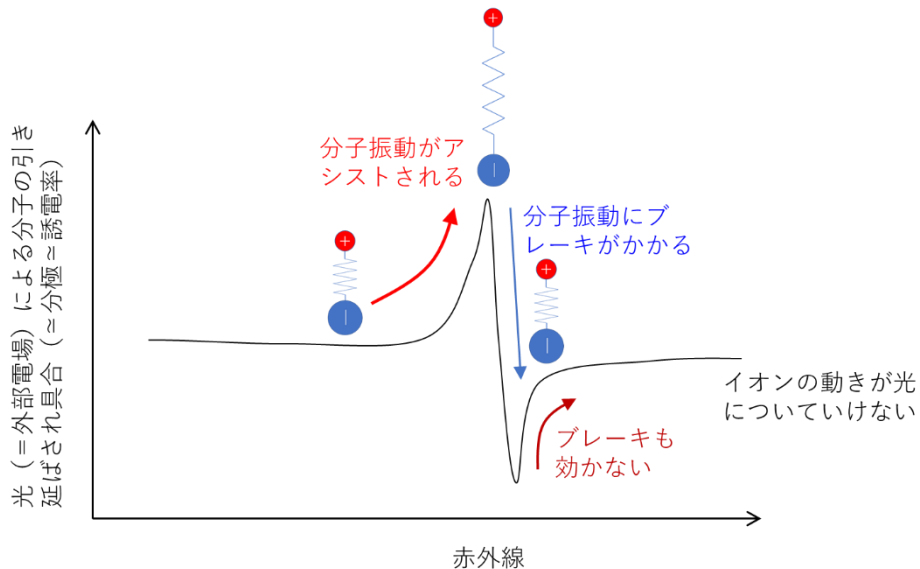


図 24 赤外線で分子が引き延ばされることが起これば赤外線が吸収される。

では次に、図 24 と同じ 2 原子分子ですが、イオン性のものではなく等核 2 原子分子 ( $H_2$  とか  $O_2$  など) を考えてみましょう。イオン性のものでは外部電場がかかったときに電場からの力をうけて分子の引き延ばしが起こりますが、等核 2 原子分子は図 25 のように外部電場の影響はうけません。外部電場 (赤外線) によって分子の引き延ばしが起こらないのであれば、赤外線の吸収は起こらないということになります。3 原子分子 (例えば  $CO_2$ ) になると複雑ですが電場による分子の引き延ばしがあるかどうかを考えれば赤外吸収が起こるかどうかを判断できると思います。

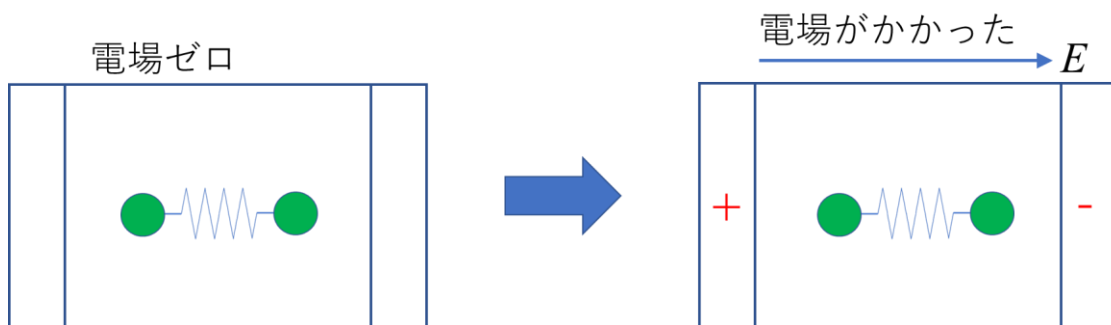
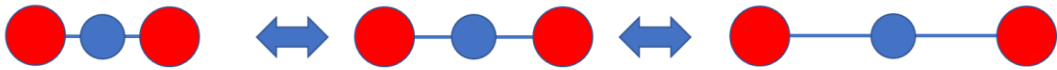


図 25 赤外線で分子が引き延ばされることが起これば赤外線が吸収される。

(1) 対称伸縮振動：赤外不活性、ラマン活性



(2) 非対称伸縮振動：赤外活性、ラマン不活性



(3) 変角振動：赤外活性、ラマン不活性

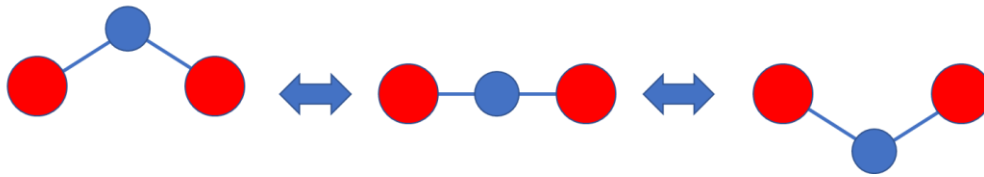


図 26 CO<sub>2</sub> の 3 つの振動モード。青の炭素は  $\delta+$ 、赤の酸素は  $\delta-$  であることに注意。

CO<sub>2</sub> の振動モードは 3 つあり、それぞれの振動が赤外活性かラマン活性かも書いています。赤外活性かどうかは双極子モーメントが振動により変化するかどうかをみればわかるということになっていますが、前ページに書いたように電場によってその振動方向に分子が引き延ばされる（あるいは引き縮められる）かをみることで判断できます。光の電場で引き延ばされるのであれば、引き延ばしにエネルギーが使われ光が吸収されるということです。

まず (1) の対称伸縮振動についてみていきましょう。この場合は  $\delta-$  の酸素を左右に引き延ばしたいのですが同じ電荷のものを逆方向に引っ張ることは電場の力ではできないので赤外不活性だと判断できますね。

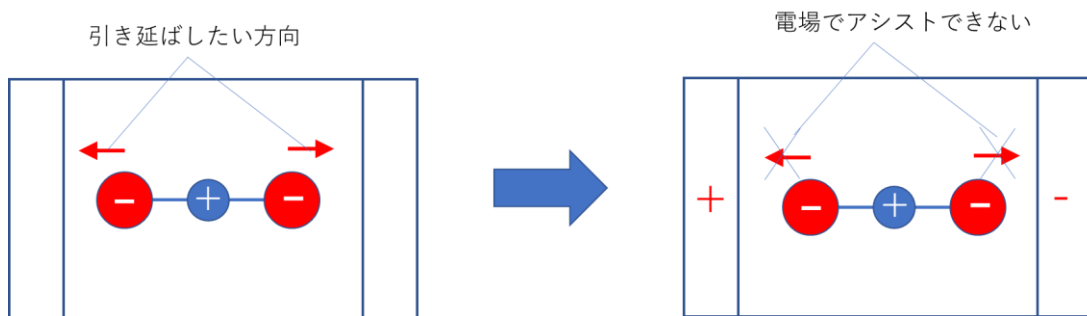


図 27 CO<sub>2</sub> の対称伸縮振動は電場により引き延ばせないなので赤外不活性。

次に (2) の非対称伸縮振動はどうでしょうか。これは  $\delta+$  の炭素を左右に動かせればよさそうです。図 28 のようにこの動きは電場でアシストできそうですね。すなわち赤外活性ということになります。

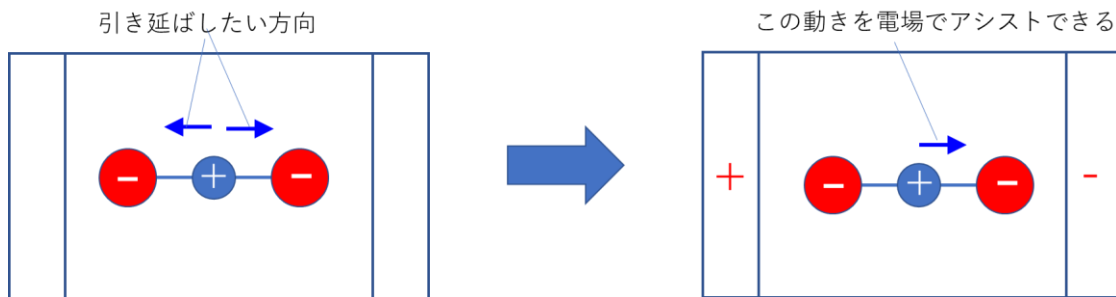


図 28 CO<sub>2</sub>の非対称伸縮振動は電場により引き延ばせるので赤外活性。

最後に（3）の変角振動をみていきましょう。この場合は図 29 のように  $\delta+$  の炭素と  $\delta-$  の酸素を逆方向に動かすことができればよいのですが、これは電場の力でできそうですね。すなわち赤外活性と判断できます。

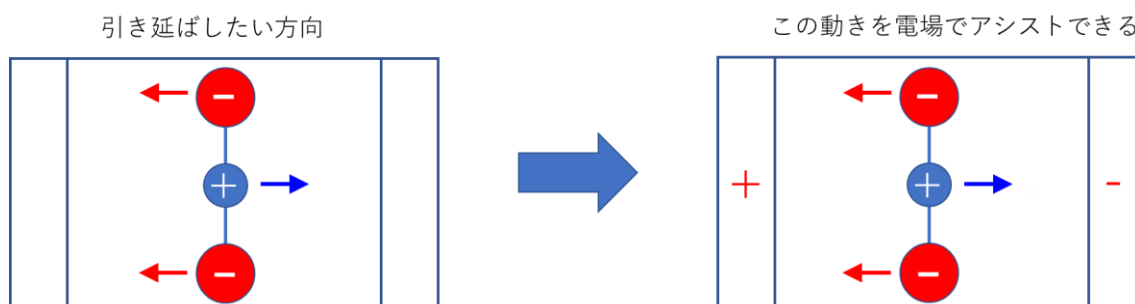


図 29 CO<sub>2</sub>の変角振動は電場により引き延ばせるので赤外活性。

さて、図 28 から図 29 で分子の向きを変えたことに疑問をもたれるかもしれません。CO<sub>2</sub> のような分子であれば、いろいろな方向を向いた分子がきっと存在しているので、図 28 や図 29 のように書いてもよさそうです。しかし、固体材料で自由に動けないような場合には必ずしもそのようになっていないこともあります。そのような場合には振動モードは赤外活性なのだけれども動きたい向きに電場がかかってくれなければ引き延ばしがおこらず赤外吸収されないということもありそうです。逆にこのことを利用して分子の振動の向きを確認するような実験も可能で、偏光フィルターを利用して電場の向きを制御する実験が行われます。

### 赤外吸収ピークはローレンツ関数でカーブフィットすべきか

分光実験を行ったあとで解析するときに正確なピーク位置をカーブフィットで決めるという方は多いでしょう。そのときに赤外吸収ピークはローレンツ関数でカーブフィットすべきということを耳にされた方はいないでしょうか。これも実はここまで議論してきた誘電率の周波数依存性と関係しています。

ここまで数式なしで進めてきたのにここで急にというわけにもいかないのですが、話が話だけに避けて通れないのでごく簡単に示します。ここまでさんざん示してきた調和振動子モデルの誘電率は複素数計算で得られる解の実数部になります。実数部があるということは虚数部もあるわけですが、この虚数部は光の吸収に対応します。両者の関係はおよそ下の図のような感じです（いいかげんなフリーハンドの絵なので正確性は欠きます）。

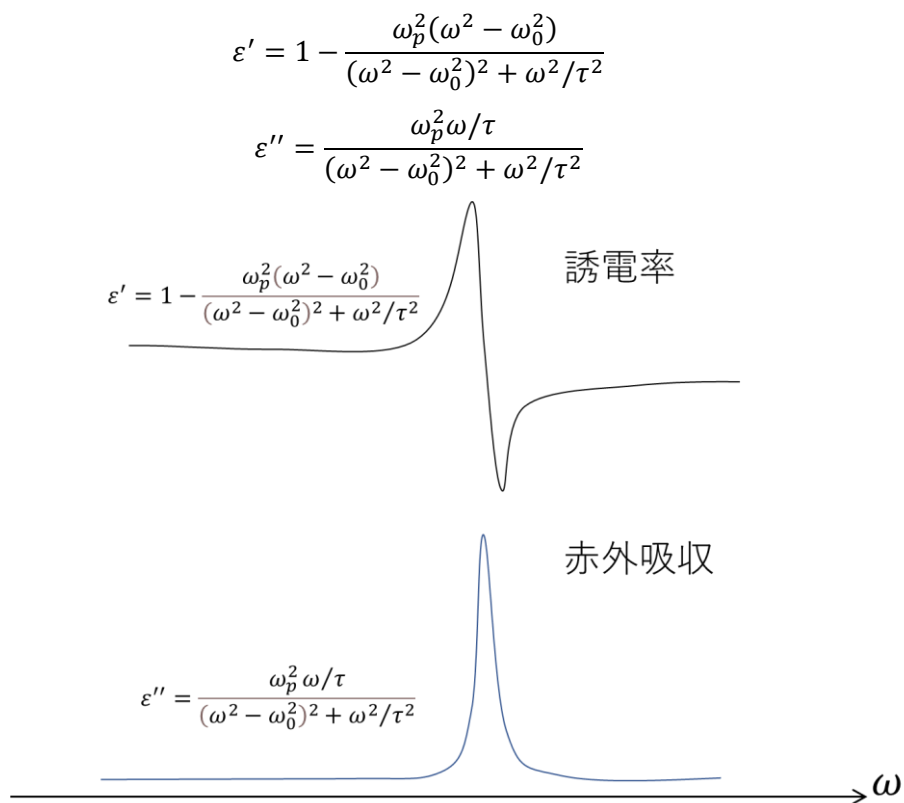


図 30 誘電率の実数部と虚数部（吸収）。

この虚数部の解というのが上記のようになります。そうです、ローレンツ関数になりますね。だから、ローレンツ関数を使うべきだ、という理屈なのですがもちろん実験にはいろいろと理論とずれる要因が付きまといまいます。また、そもそも調和振動子モデルの話でしょ、ということも忘れてはいけないような気がします。

## ラマン散乱のバーチャル遷移は電子分極

分子の固有振動数が赤外線領域にあること、原子核にばねで結びつけられた電子の固有振動数が多い物質で紫外線領域にあることをみてきました。ラマン散乱実験は可視光の光を物質に照射し、物質からの散乱光を測定するものです。可視光には分子振動はついてこれないはずなのに、その情報が得られるというのですがいったいどういうことでしょうか。

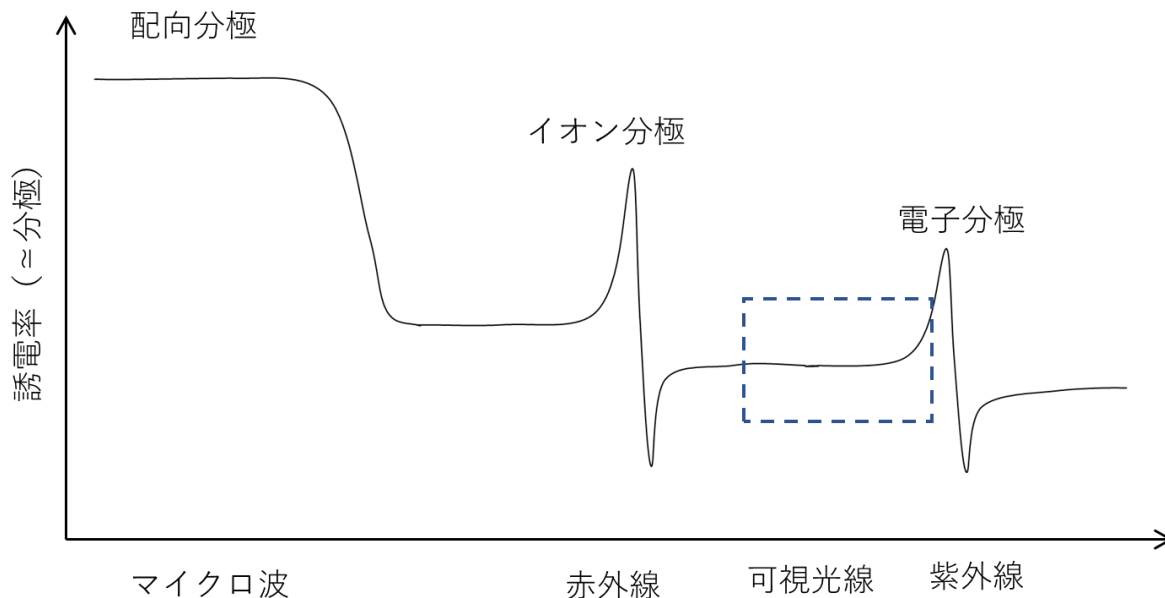


図 31 可視光には分子振動はついてこれないはずですが。

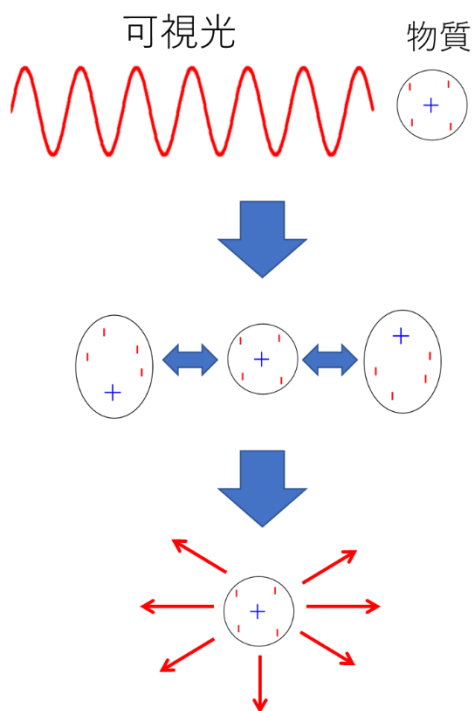


図 32 電子分極による光の散乱。

可視光のところで物質の応答は何かというと「空が青い」で確認した電子分極です。電子は可視光の電場の変化についていくことができます。可視光の振動数に呼応して電子分極の向きが変化します(図 32 の中央)。これも何度も述べていますが荷電粒子が動くところを起点に電磁波が発生します。図 32 のケースだと光により電子が上下に振動させられるようなイメージです。この電子の振動は光の電場の向きが変わることに対応して振動していますので、電子の振動の振動数は光の振動数と同じになります。そのような電子の振動により発生した電磁波の振動数はやはり同じになります。つまり、電子分極のもととなった光により電子が揺さぶられ、もとの光と同じ振動数の光が四方八方に出ていくという絵になっています(光のエネルギーが変わらない弾性散乱)。

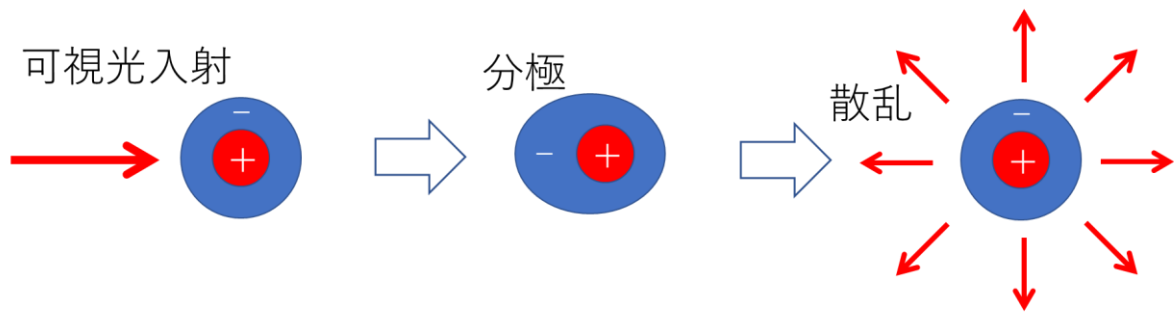


図 33 電子分極による光の散乱。

図 32 と同じことを図 33 にまとめています。可視光が入射して、分極が起こり、光が散乱されるというのが一連のプロセスです。前頁に書いた通り、このプロセスでは入射光と散乱光のエネルギーに変化はありません。「空が青い」を研究したレーリーのレーリー散乱です。

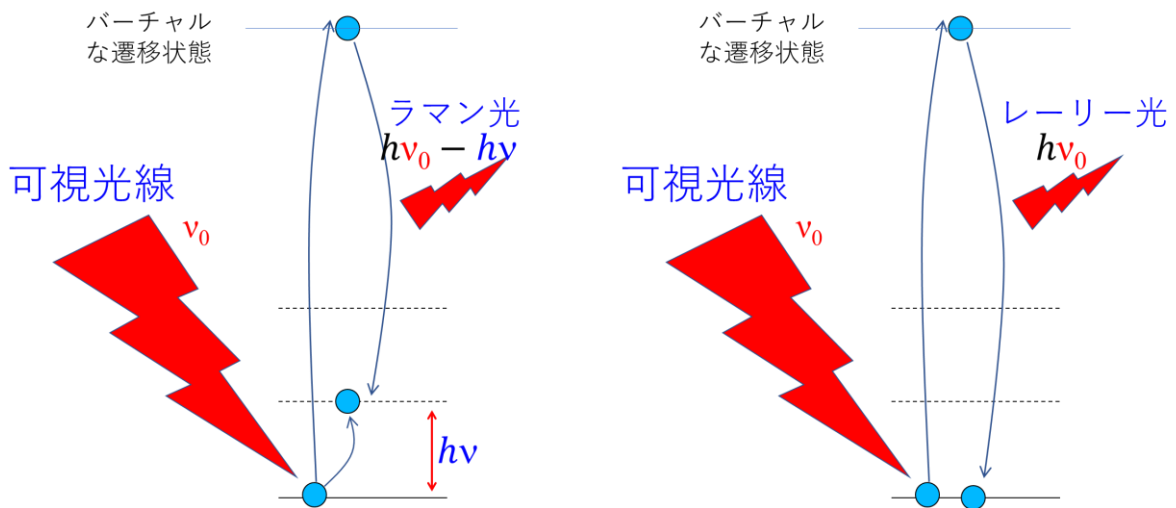


図 34 ラマン光、レーリー光の発光プロセス。

模式的にラマン光、レーリー光の発光プロセスを図 34 にまとめています。振動準位の励起を伴うことなくバーチャルな遷移状態からもとの位置へ戻ってきたときに散乱される光がレーリー光です。図 34 と図 33 を見比べてみるとバーチャルな遷移状態と呼んでいるものが図 33 の分極に相当しているなということがみてとれると思います。入射した光のエネルギーが分極にいったん使われ、分極が戻る際に光を散乱する、ととらえればよいかなと思います。

さて、肝心のラマン光についてはどう考えればよいのでしょうか。図 33 のプロセスに分子振動が絡んできたらどうなるか、ということを考えます。すでに何度も議論してきたように分子振動の固有振動数は赤外線領域にあって可視光にはついてこれないということがまず前提となります。また、可視光の散乱は電子分極によってもたらされるというのも忘れてはならない重要なことです。まず、一点目からみていきましょう。分子振動は可視光にはついてこれないので可視光によって分子の伸び縮みがアシストされるようなことはないのです。

が、だからといって振動が止まっているわけではありません。あくまで入射してきた可視光と直接的なエネルギーのやり取りがないだけで振動は続いています。さて、あたりまえですが分子が振動することは分子の形が変わります（図 35）。

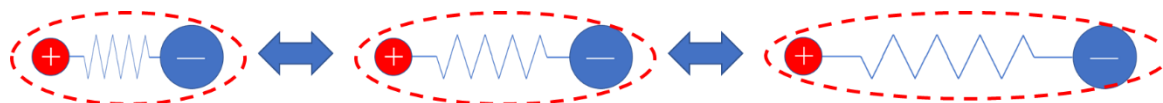


図 35 分子振動で分子の大きさが変化する。

図 27 で赤の点線で書いたのは分子の大きさ（電子雲の大きさと言い換えることもできる）のイメージです。この大きさの異なる分子（電子雲）に可視光が照射されると電子分極が誘起され、この分極が揺さぶられることにより分子が起点となり電磁波が発生する、すなわち散乱が起こります。

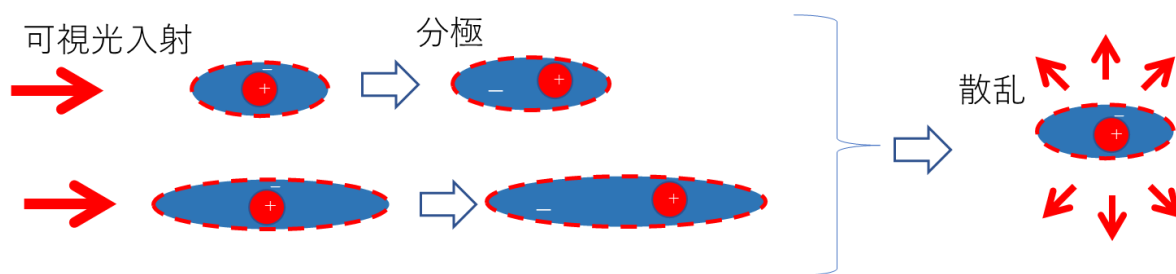


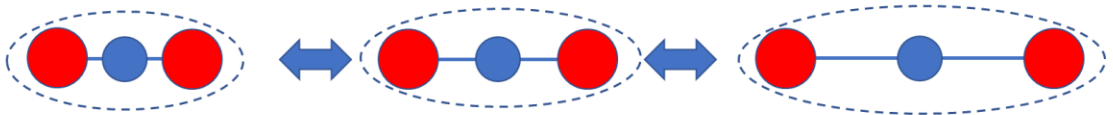
図 36 分子振動により大きさの変化した電子雲に可視光照射で誘起された分極が散乱光となるが、間接的に分子振動の影響が散乱光にあらわれる。

図 36 には非常に簡単化して書いていますが、分子振動により電子雲の大きさが変化したところへ可視光照射により電子分極が誘起され、それが戻る過程で散乱光がでるとすると何かしら散乱光に分子振動の影響が出てきそうです。それこそがラマン光ということになります。図 35 のように振動の midpoint を挟んで電子雲の大きさが変化するようなケースは散乱光に分子振動の影響がでます。すなわちラマン光がでてくる、ラマン活性ということになります。図 35 ではイオン性の分子を書いています、電子雲の大きさについてはイオン性でなくても図 35 と同じように分子振動で変化します。したがって、赤外吸収では不活性であった等核二原子分子の分子振動はラマンで測定可能ということになります。

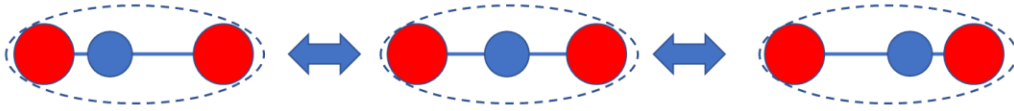
一方、振動の midpoint を挟んで電子雲の大きさが変化しないようなケースでは散乱光に振動の影響はでない、すなわちラマン不活性ということになります。図 36 の上下で電子雲が同じであれば散乱光に対する影響が振動の midpoint を挟んでキャンセルしてしまうと理解することができます。この振動の midpoint を挟んで電子雲の大きさが変化するかどうかという視点で  $\text{CO}_2$  の 3 つの振動モードをながめてみましょう。



(1) 対称伸縮振動：赤外不活性、ラマン活性



(2) 非対称伸縮振動：赤外活性、ラマン不活性



(3) 変角振動：赤外活性、ラマン不活性

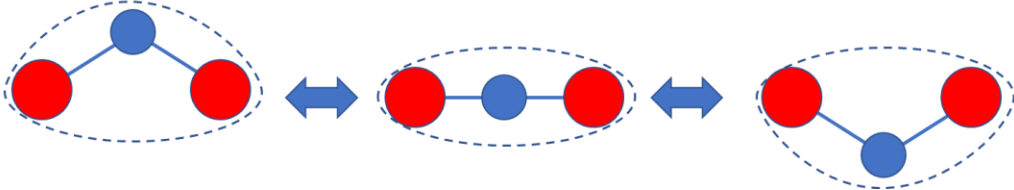


図 37 CO<sub>2</sub> の 3 つの振動モードの電子雲の変化。

図 37 の右端と左端の電子雲の大きさ（青色の点線）をくらべてみましょう。(1) のモードでは明らかに右と左で大きさが異なるのがわかると思います。したがってこのモードがラマン活性だと理解できます。次に (2) ですが、これは右端と左端で向きを変えただけですので電子雲の大きさは同じでラマン不活性となります。(3) の変角振動についてはどうかというところも右と左で上下の向きが異なるだけで電子雲の大きさは同じです。したがってこの変角振動もラマン不活性ということがわかります。

この同じ視点で考えると電子雲の大きさが振動により大きく変化する振動がラマンで強く観測されることがわかります。具体的には全対称振動のような振動モードは電子雲が大きく変化するのでラマンが強く観測されます。

また、「空が青い」で見てきたように多くの物質は正常分散といって赤よりも青で大きく電子分極されます。電子分極が大きければ散乱が強くなるはずなのでラマン散乱実験では一般に赤の励起光を使うより、緑の励起光を使ったほうが散乱強度が大きくなります。