

ラマン散乱について少しだけ詳しい説明

(名古屋工業大学・川崎晋司)

ラマンの教科書は難しすぎるという学生のために教科書への橋渡しを行えるようなメモ的なものを書いてみようと 2025 年の年初めに企画しました。いつものことですが、終わりが見えない迷路に入り時間だけが過ぎていく事態になりました。年度が切り替わったのでタイムアップとし、これもいつものことですが多くの間違いを残したまま校了としました。

(2025.04.22)

【目次】

- [1] ラマン散乱についてよくある説明
- [2] 光はなぜ散乱するのか
- [3] 分子振動の速さと光の振動数
- [4] 分極について
- [5] 電子分極と分子振動はどう関係する？
- [6] 電子分極とラマンの関係
- [7] 分極率テンソル
- [8] 結晶の振動（ラマンは Γ 点のフォノンをみる）
- [9] 指標表からラマン活性の振動モードを読み取る
- [10] ラマンテンソルと偏光ラマン

(1) ラマン散乱についてよくある説明

ラマン散乱は分子振動や格子振動を調べる手段として利用されます。同じ振動分光手法に赤外吸収 (IR 吸収) があります。分子振動のエネルギー (より正確には分子振動を励起するのに必要なエネルギー $h\nu_{\text{vib}}$) は数 10 meV くらいで赤外線エネルギー程度です。

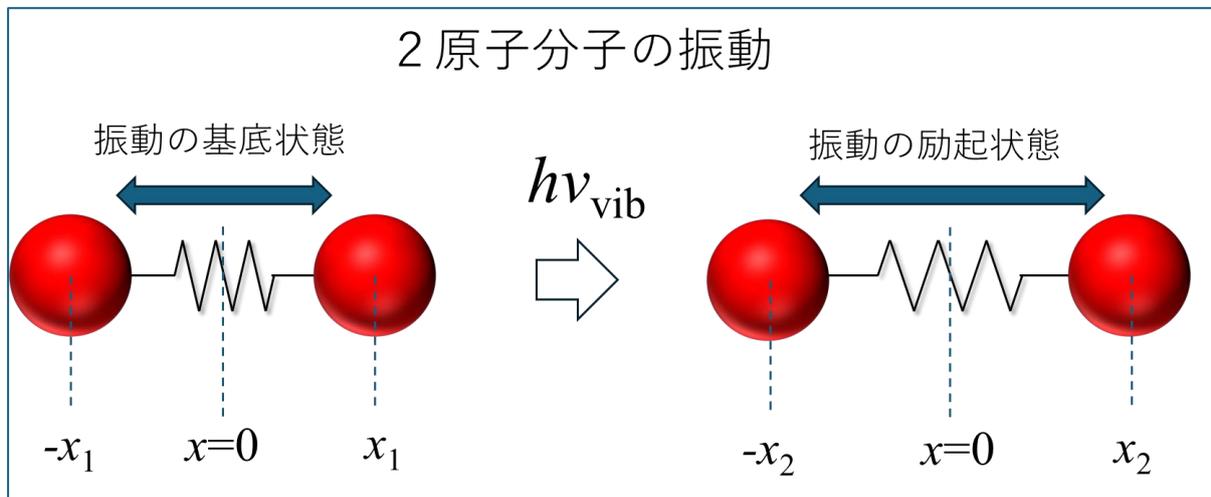


図 1 2原子分子の振動を原子がバネでつながれて振動するモデルで表したもの (調和振動子モデル)。左の基底状態から右の一つ上の励起状態に励起するのに $h\nu_{\text{vib}}$ が必要。

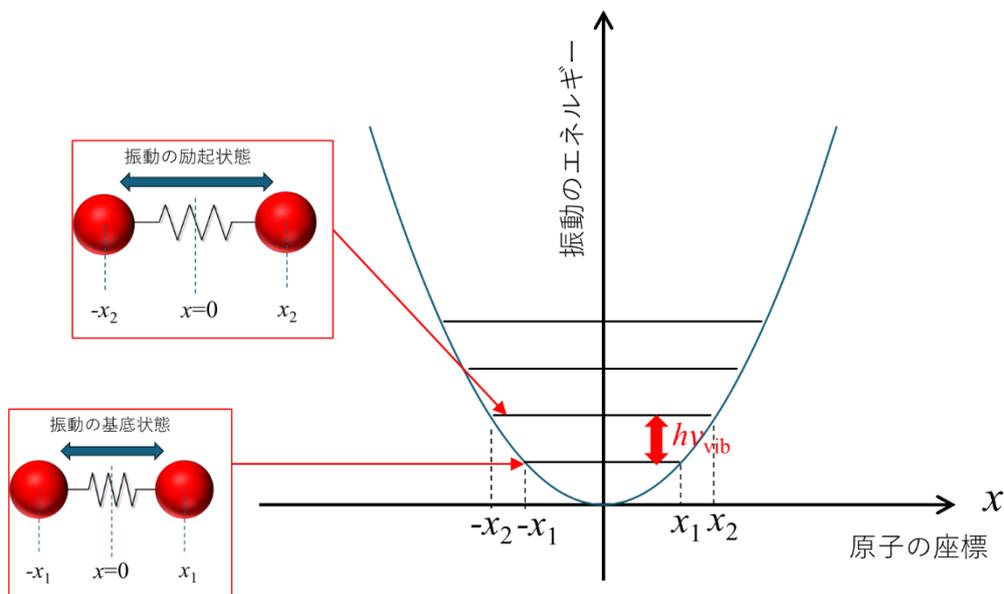


図 2 調和振動子モデルについて量子論を当てはめると振動のエネルギーは $h\nu (n+1/2)$ のように量子化される (n は整数)。図の横棒のところは許される状態で一番下の横棒が基底状態になる。ひとつ上の励起状態にあがるには $h\nu_{\text{vib}}$ が必要なことが示めされている。固体の中の原子の振動には上とよく似ているが双曲線ではなく非対称のポテンシャル曲線になっていることがある (図 3)。それは熱膨張を表すためですが詳細は図 3 で。

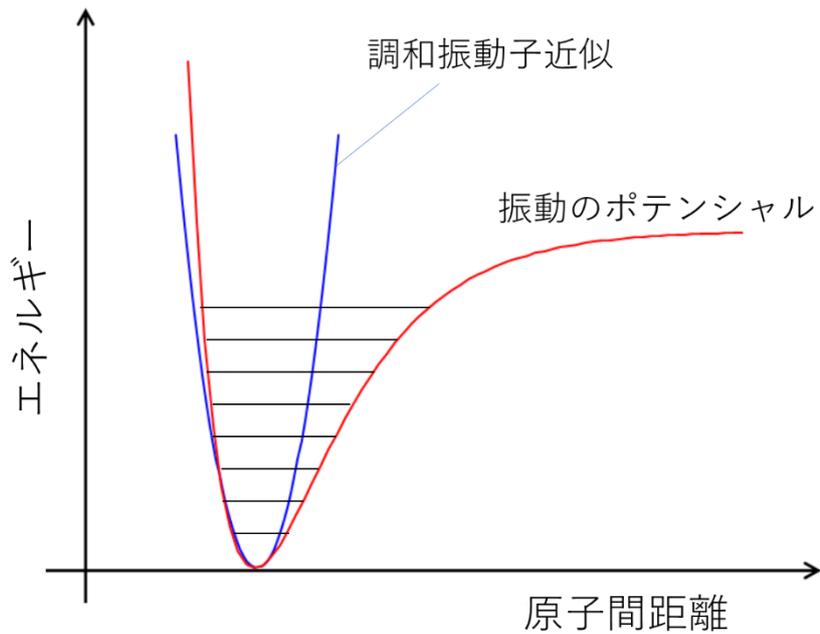


図3 調和振動子モデルと非調和熱振動のモデルの重ね書き。調和振動子モデルだと振動中心の位置が変わらないのに対して、赤色の方では上の横棒になるほど中心位置が距離が長いほうにずれていくことに気がつきます。横棒において上の方というのはエネルギーが高い側ということになります。振動は光でも励起できますが、熱でも励起できます。横棒の上側というのは高温側に対応します。調和振動子では高温になっても中心位置が変化しないのに対して赤色の方は中心位置が右側にずれる。これは高温になると熱膨張することを示しています。

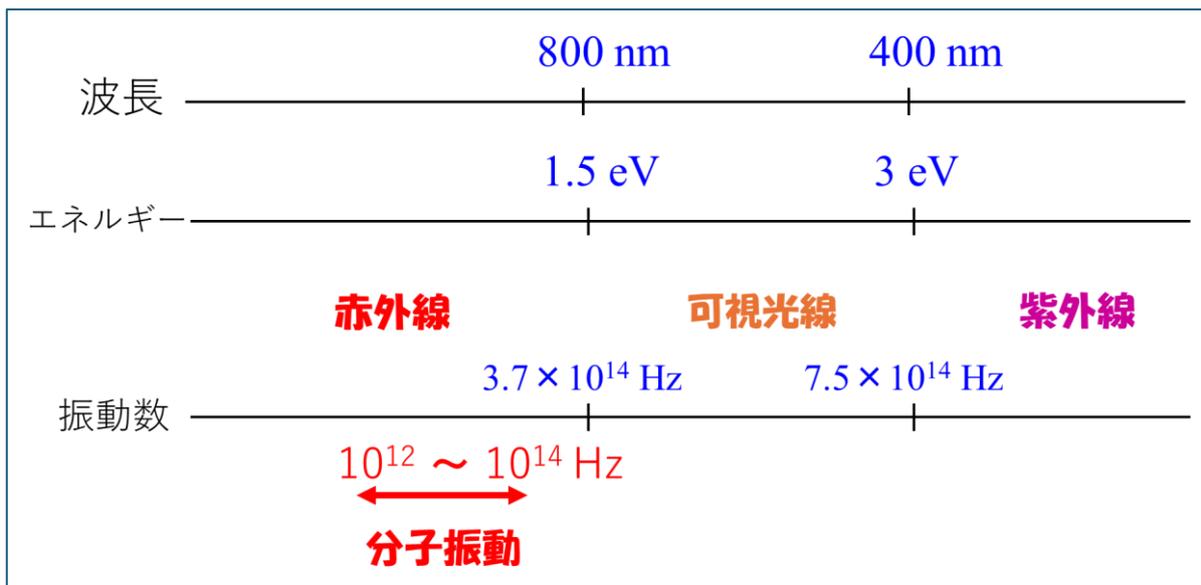


図4 光の波長、エネルギー、振動数と分子振動の振動数。

$h\nu_{\text{vib}}$ と同じエネルギーをもつ赤外線を分子に照射して振動が励起されれば赤外線が吸収されることになります。

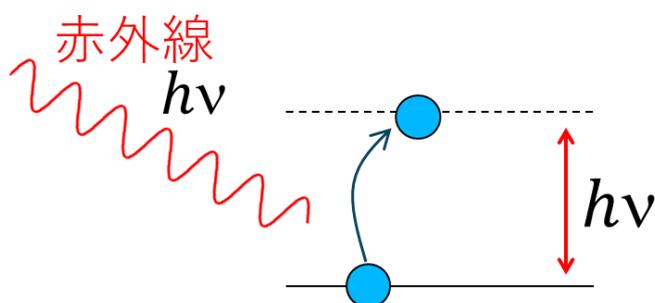


図5 分子振動の基底状態から励起状態への励起エネルギー $h\nu_{\text{vib}}$ と同じエネルギーの赤外線を照射すると赤外線の吸収が起こる。

一方、ラマン分光では一般に波長 400~800 nm 程度の可視域の光を分子や結晶に照射します。可視光のエネルギーは 1.5~3.0 eV くらいですから $h\nu_{\text{vib}}$ よりも格段に大きい。この可視光を分子に照射するとまっすぐに抜ける透過光に加えて四方八方に散乱する光が観測されます。散乱光の多くはもとの入射光と同じ振動数 ν_0 をもちレーリー光と呼ばれます。レーリー光に比べると強度は桁違いに小さくなるが振動数が ν_0 から少しずれた散乱光が観測されます。この振動数がずれた散乱光がラマン光であり、振動数のずれが ν_{vib} になっているのでラマンで分子振動を調べることができるのです。ラマン光には振動数が小さくなるストークス光と振動数が大きくなるアンチストークス光があります。

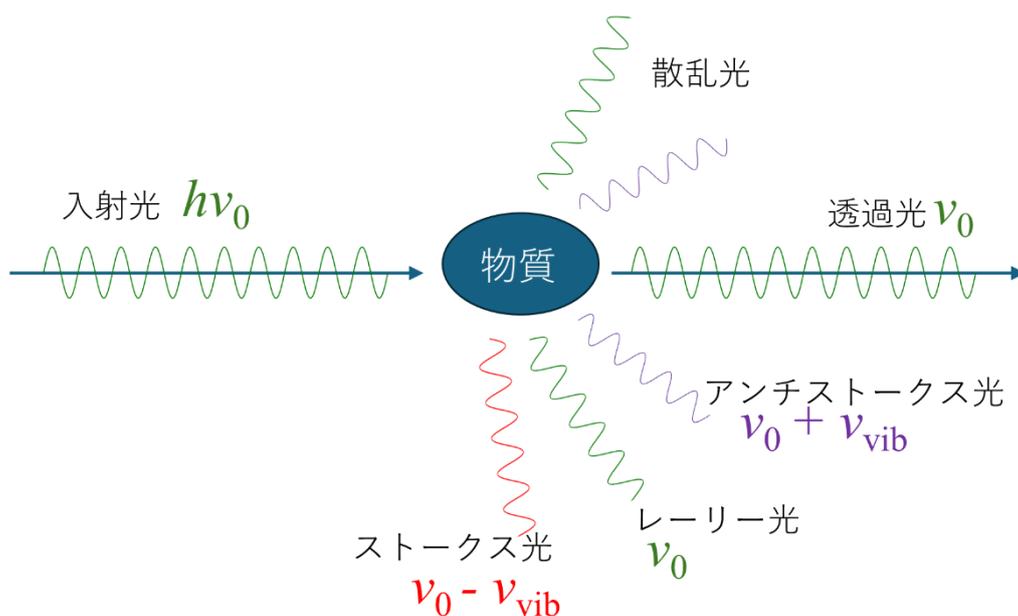


図6 物質に光が入ると透過光以外に散乱光も観測される。その散乱光の中には入射光と異なる振動数を有するラマン光がある。

振動数の“ずれ”を測定するのがラマン分光であり、ラマンスペクトルの X 軸には“Raman Shift”が採用されることが多い（ただし、Raman Shift は直接的な振動数のずれではなく光速を振動数で割り付けた cm^{-1} という波数単位で示されるのが一般的である）。

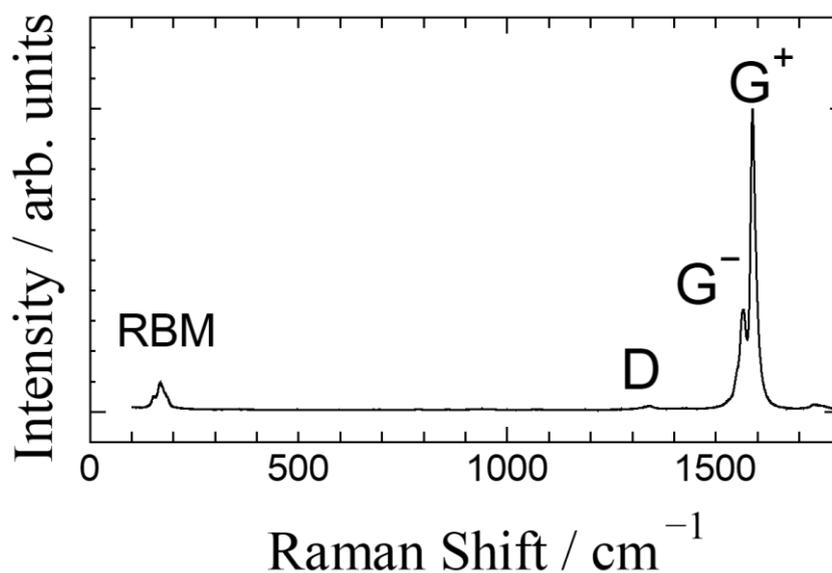


図7 カーボンナノチューブのラマンスペクトル。

さて、このラマン散乱という現象をどのように理解したらよいのでしょうか。ラマン散乱の説明によく利用されるのが図8です。振動準位を横棒であらわして一段高い準位に励起するのに $h\nu_{\text{vib}}$ のエネルギーが必要なことを示しています。

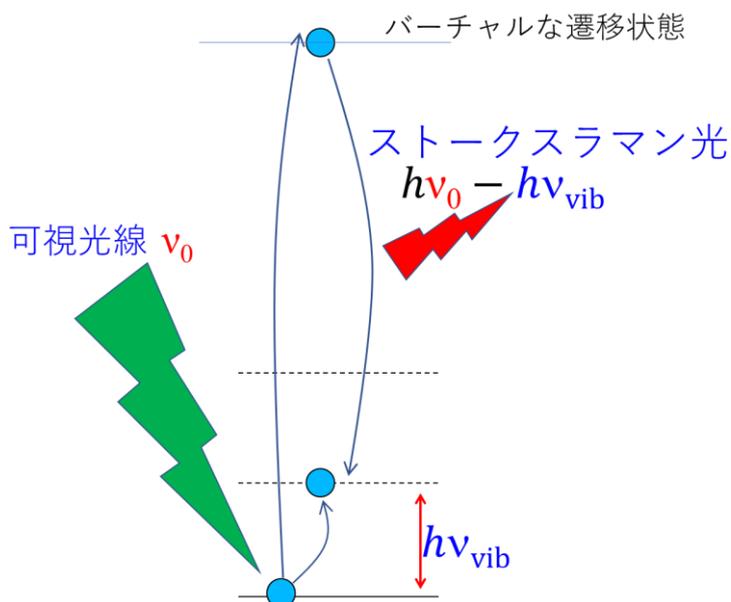


図8 ラマン散乱の説明によく使われる図。振動の励起が起こることで入射光より振動数の小さいラマン光が散乱光として観測される。

さきに説明したようにラマンでは $h\nu_{\text{vib}}$ よりも格段に大きなエネルギーの可視光を物質に照射するので振動準位の励起に使ったエネルギーを差し引いた光が散乱されるというイラストになっています。この図 8 では散乱光のエネルギーが入射光のエネルギーよりも小さくなっていますが、これはストークス光に対応します。これに対してアンチストークス光は図 9 のように説明されます。

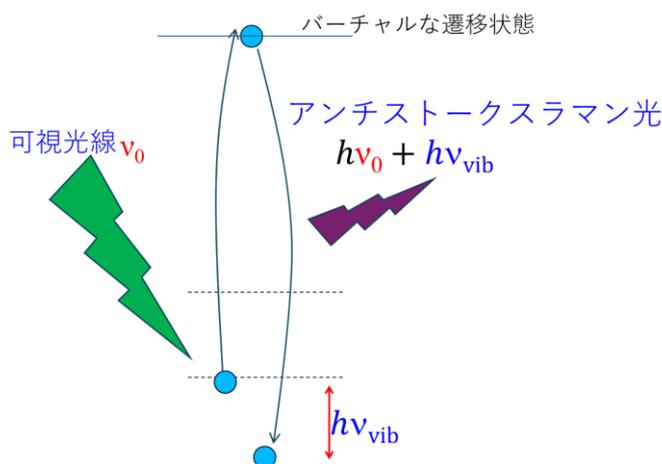


図 9 アンチストークス光の説明としては上図のようにすでに励起した状態にある振動を可視光により基底状態に戻すイメージで説明される。

たまたま、励起状態にあったところに光が入射し、基底状態に落ちたと考えます。そうすると散乱光のエネルギーは入射光のエネルギーよりも $h\nu_{\text{vib}}$ だけ大きくなります。基底状態からスタートするのがストークスで、励起状態からスタートするとアンチストークスになるという具合です。励起状態にあることはあまりなさそうだと考えると、ストークス光の方が起こりやすそうだと予測できます。実際に多くの場合で、ストークス光の方が強度が大きく一般的なラマン分光ではストークス光の測定を行います。

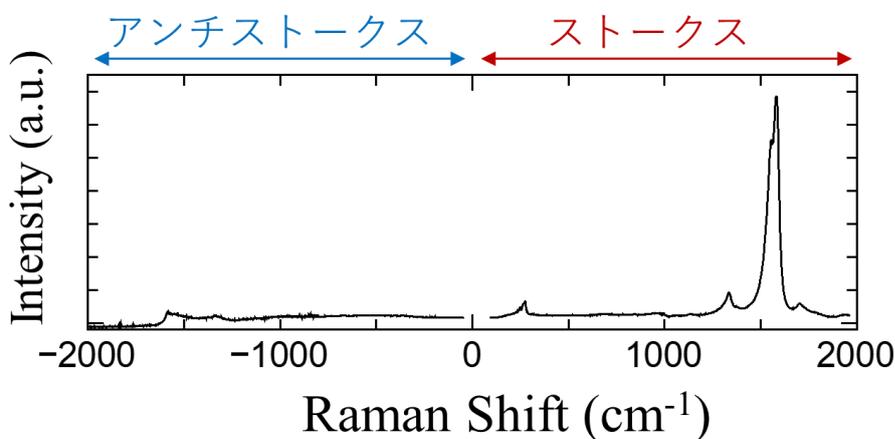


図 10 カーボンナノチューブのラマンスペクトル。

概論としてはこのような説明でよいのかもしれませんが、いろいろと説明が足りていないところがあります。IR 吸収分光とラマン散乱分光はともに分子振動を調べることができますが、両者は必ずしも同じ振動モードを検出できるわけではありません。IR 吸収分光は双極子モーメントが変化する振動モードを、ラマンでは分極率が変化する振動モードを検出可能などと訳知り顔で説明されたりもします。ただし、それはなぜなのかを初学者向けに解説しているものは少ないように思います。もちろん、ラマンの教科書にはこうしたところも説明はされているのですが、初学者にやさしい説明にはなっていないことが多いです。また、結晶の格子振動は分子振動と同様に扱える部分とそうでないところがあり、初学者向け解説書では“そうでないところ”に踏み込まないものが多いように思います。単結晶のラマンでは偏光を使って情報量を大幅に増やすことができます。しかし、偏光ラマンの“理屈”を説明するものの多くは電磁気学や結晶学などさまざまな学問の基礎知識を前提にしており、初学者（とくに物理のバックグラウンドを持たない化学系の学生）にはハードルが高すぎるように思います。本稿はラマン散乱について、よく見る初学者向け解説では理解が難しいところを専門書ほどには難しくならないように説明することを目指しています（目指しているのであってそれが実現できているかどうかはもちろん不明）。いつものように説明が不十分なところがあったり、場合によっては完全に間違っていたりするかもしれませんがこっそりご連絡いただければ幸いです。

(2) 光はなぜ散乱するのか

ラマン“散乱”と言うようにラマン分光では“光の散乱”を扱います。物質に光が入射すると光は透過したり、反射したり、散乱したり、ときには回折したりします。これを当たり前ととらえてしまうとラマン散乱が理解しにくくなるのではないかと思います。少し遠回りに思えますが光がなぜ散乱されるのかというところから始めます。

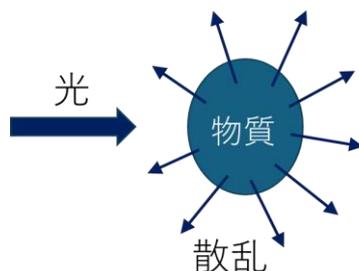


図 11 光はなぜ散乱するのか？

光が電磁波の一種という説明はよく見かけると思いますがこれは受け入れましょう。さらにもうひとつ受け入れなければならないものが電荷による“空間のゆがみ”です。

話は急に飛んでクーロン相互作用について考えます。プラスの電荷とマイナスの電荷は引き合い、プラス同士だと反発するというもので化学の世界でも当たり前のこととして捉えられていると思います。2つの電荷にかかる力は下記のように書けることもなかば自明のこととして受け入れている方も多いのではないかと思います。

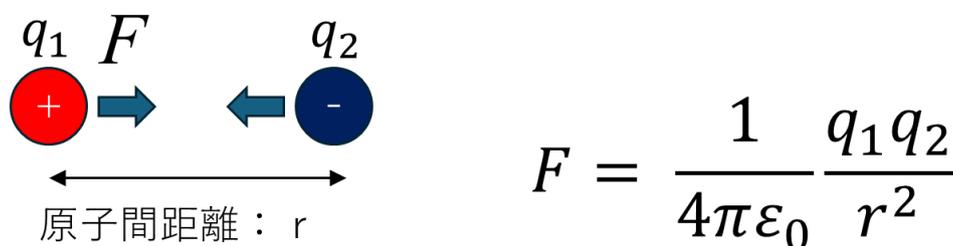
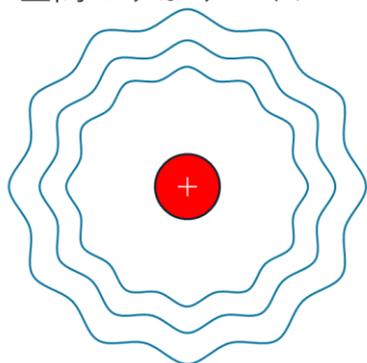


図 12 2つの電荷の間に働く力光：クーロン相互作用。

さて、この力の式をどう読むかが問題です。電荷が2ついて働く力と読んだ人が多いのではないのでしょうか。この読み方は2つの離れた電荷間に力が働くと読んでるので“遠隔相互作用による力”と呼ばれます。クーロン相互作用が発見された当初はこのように理解するのが学問の世界で主流であったようです。ところが製本屋の職人で当時の主流の教育を受けていないファラデーはそのような読み方をしませんでした。ファラデーは電荷が1つあるとまわりの“空間がゆがむ”と考えました。ゆがんだ空間にもう一つの電荷が入り込むと引き付けられたり、反発したりするのだと考えたのでした。これはさきの式を下記のように読むことに対応します。

空間のゆがみのイメージ



$$F = \left\{ \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_1}{r^2} \right\} q_2$$

~~~~~  
空間のゆがみ

図 13 電荷が置かれたことによる空間のゆがみのイメージ。

ひとつの電荷を置くとそのまわりの空間がゆがみ、その“空間のゆがみ”を感じたもうひとつの電荷に力が働く、と読むことができます。

$$F = \left\{ \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_1}{r^2} \right\} q_2 = E q_2$$

図 14 クーロン力は電場により電荷にかかる力と読める。

この“空間のゆがみ”を電場  $E$  といいます。

読み方を変えただけで結論は同じように思えるかもしれませんが、ファラデーのような電荷のまわりの“空間がゆがむ”という近接作用の考えに立つと電磁波の存在を予言できます。どういうことかというと電荷が1つあるとまわりの“空間がゆがむ”のであればその電荷が動くと“空間のゆがみ”が動きます。水面に置かれた枯葉が動くと枯葉のまわりに波紋がひろがるのをイメージしてもよいかもしれません。この“空間のゆがみ”は電場と呼ばれるのですが電荷を振動させると電場の波ができそうですね。そうです、これこそが電磁波です。電荷を振動させると電磁波が発生するというところをここで受け入れましょう。

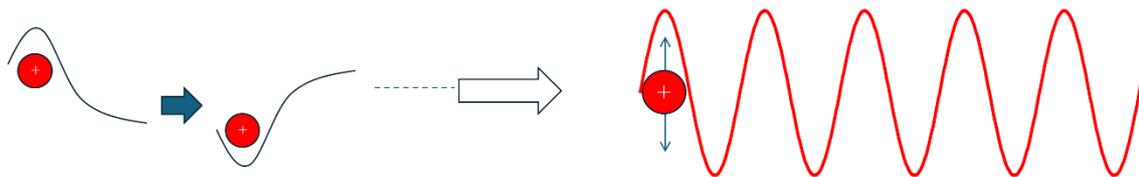


図 15 電荷が置かれると空間がゆがむ。その電荷が動くと空間のゆがみが変わる。電荷が単振動すると電磁波が生成する。

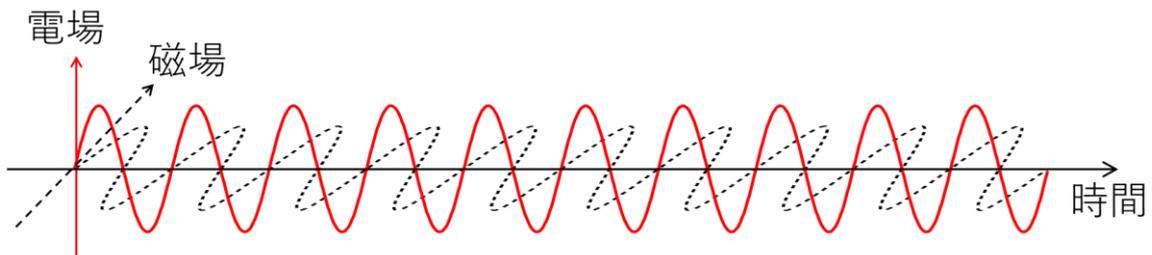


図 16 光は電磁波ですが、物質との相互作用においては磁場の影響は無視できることが多く、電場の波ととらえても問題ないことが多い。

光は電磁波の一種であるから電場の波と理解することができます。一方、物質は電荷の集合体と考えることができます。イオンという電荷を考えた方もいるかもしれないし、電子という電荷を考えた方もいるかと思います。とにかく物質の中には電荷が存在しています。その電荷に光が入射したらどうなるかを考えていきます。

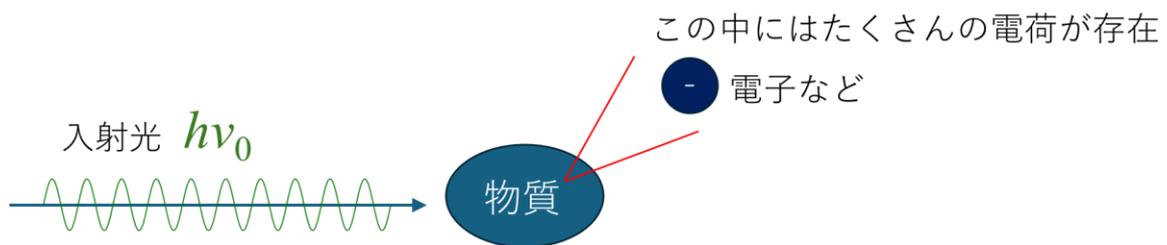


図 17 物質には電子などの電荷をもった粒子が含まれている。物質に光を照射したら何が起こるのかを考えるには、物質に含まれている電荷粒子に電磁波がどのような影響をあたえるのかを考えることが必要である。

まず電場は何かというのを考え出すと面倒なのでプラス（電位の高いところ）からマイナス（低いところ）への矢印だと考えます。電磁波は電場の波で、この矢印の大きさと向きが変わっていきます。

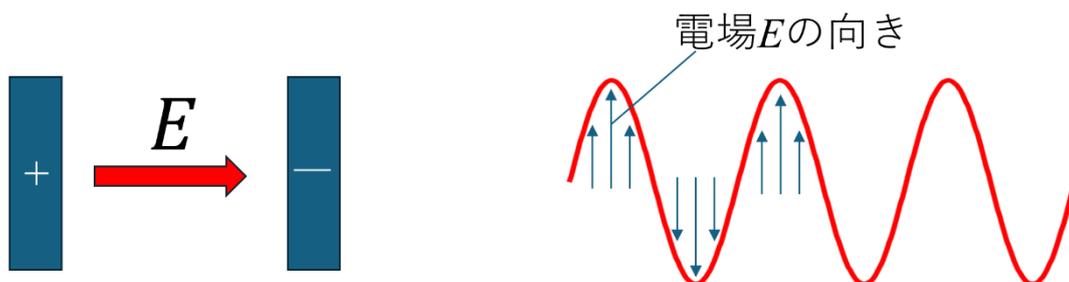


図 18 電磁波は電場の向きと強さが時々刻々変わっている。

次にプラスの点電荷をこの電場の中に置いてみます。この点電荷には（２）で確認したように  $F$  という力が働きます。このあとは点電荷の重さと電場の強さの兼ね合いで決まりますが、点電荷が軽くて電場が強ければ  $F$  の力で点電荷が動かされるでしょう。

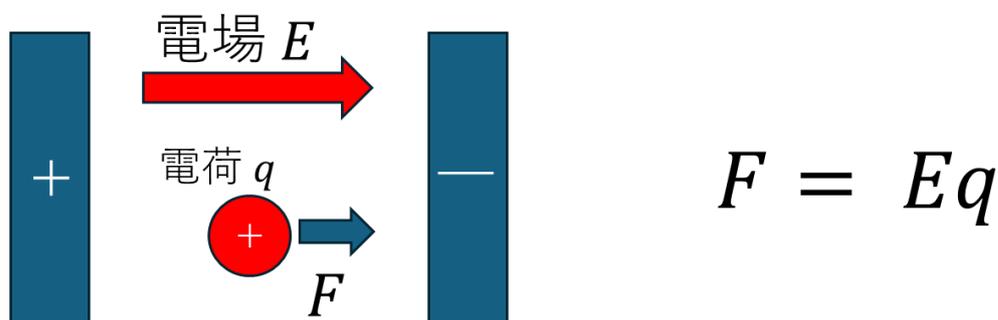


図 19 電場  $E$  に置かれた電荷  $q$  が電場から受ける力  $F$ 。

さて、ここで電場の向きが変わったらどうなるでしょう。点電荷に働く  $F$  の向きも変わります。点電荷の動く向きも当然変わります。

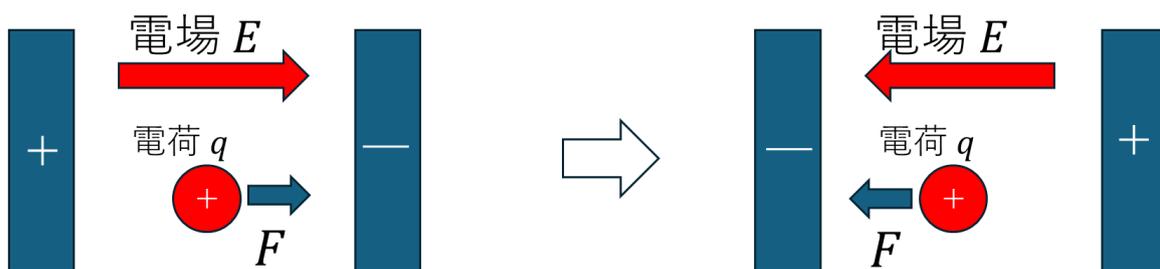


図 20 電場  $E$  の向きが変われば当然  $F$  の向きも変わる。

この電場の向きの反転を周期的に行うとどうなるかはもう想像がつかますね。そうです、点電荷は上に行ったり下に行ったりを繰り返します（本当は電場の強さや振動の周期と電荷の質量との関係で実際に動くかどうか決まる）。この上下の動きを単振動と言います。

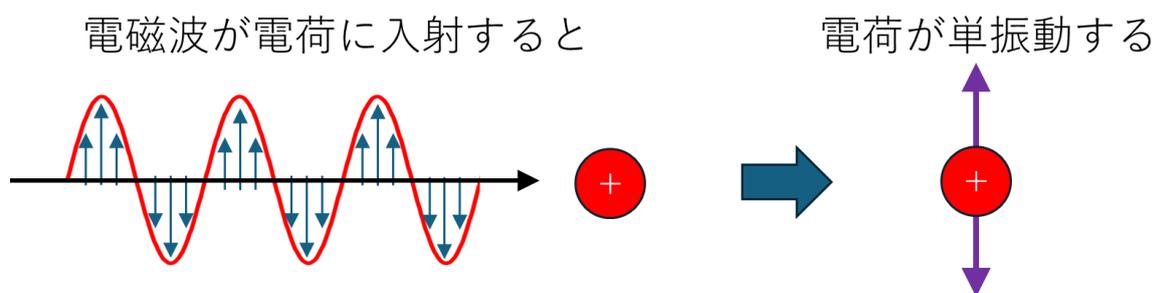


図 21 電磁波により電荷が単振動させられる、というイメージ。

電荷が単振動するとどうなるかは図 14 でみてきました。電荷の振動により電磁波が発生するのでしたね。この電磁波は水面に浮かべた枯葉の振動による波紋のように点電荷のまわりに四方八方に出ていきます。

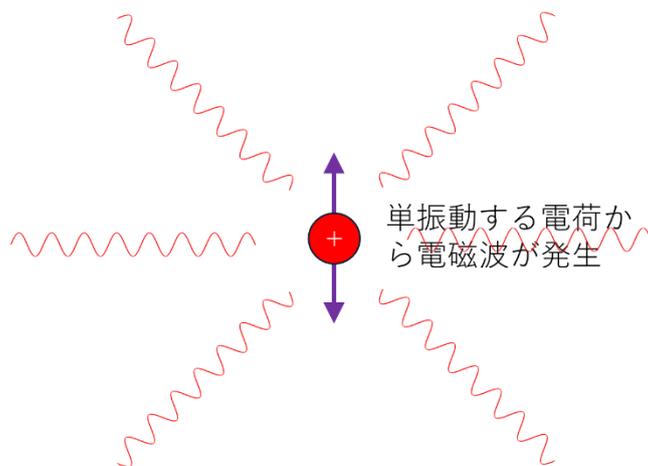


図 22 単振動する電荷からは電磁波が発生する。

この一連の流れを一つの絵にまとめると下の図のようになります。物質に光が入射すると、物質中の電荷が単振動し、そこから電磁波が四方八方に出ていきます。なお、詳細はスキップしますがこのようなプロセスでは四方八方に出ていく電磁波の振動数は入射光の振動数と同じになります。図の四方八方に出ていく電磁波を光だと気がつけばこの図は光が物質に入射して物質により光が散乱する過程を示していることに気がつくでしょう。

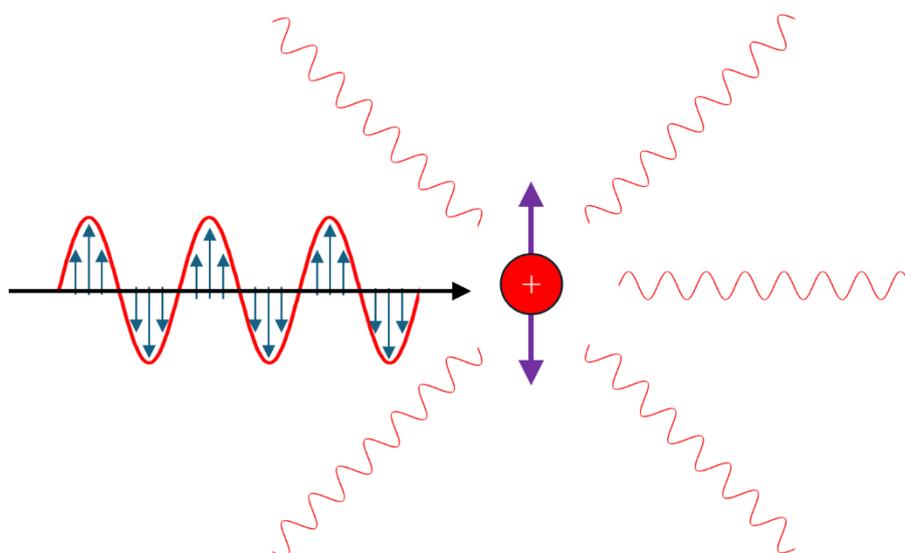


図 23 物質に光が入射すると物質中の電荷粒子が光の電場で振動させられる。振動する電荷粒子からは電磁波が発生する。遠くから眺めると入射した光が四方八方に散乱するように見える。

### (3) 分子振動の速さと光の振動数

光には紫外線、可視光線、赤外線などさまざまな名称が使われますが、これらは振動数（あるいは波長、あるいはエネルギーといってもよい）が異なるだけというのはたぶん説明不要でしょう。可視光と赤外だと可視光の方が振動数が大きい（けれども両者に明確な境界があるわけではない）ことも説明不要ですね。

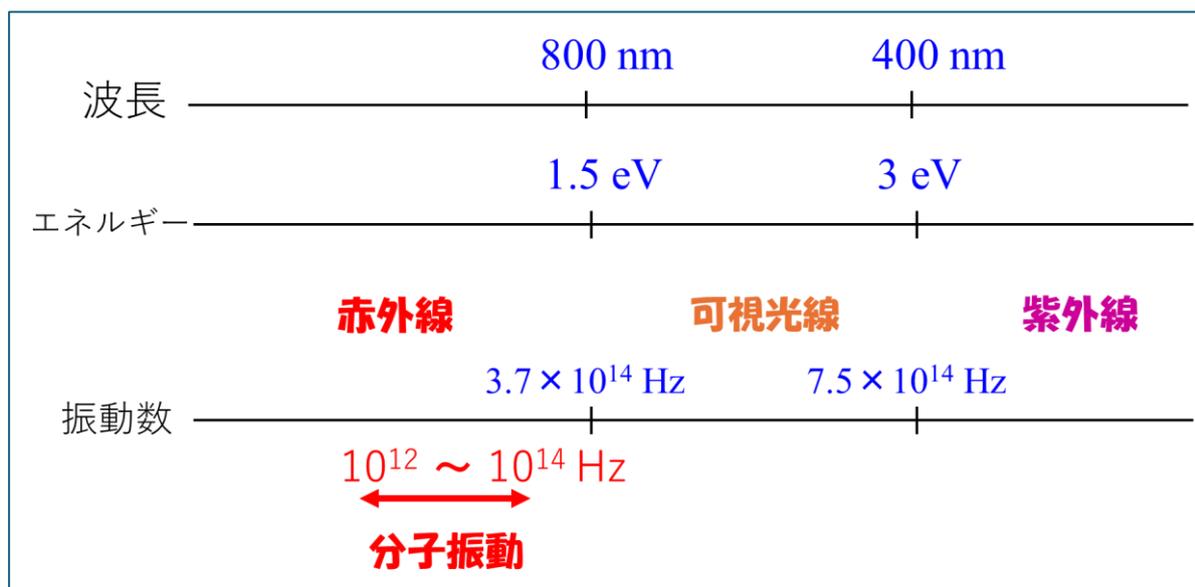


図 24 光の波長、エネルギー、振動数と分子振動の振動数。

ここで陽イオンと陰イオンからなる2原子分子を考えます。2つのイオンがバネで結ばれていてある一定の周期で伸び縮みしていると考えます（ようするに分子振動している）。

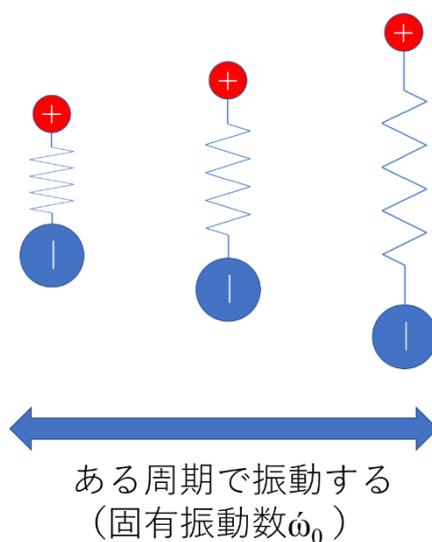


図 25 陽イオンと陰イオンの2原子分子の分子振動のイメージ。

ちょっと話が戻ってしまいますが分子振動の速さはどのくらいかをみておきましょう。もちろん速さは分子により異なりますし、同じ分子でも振動モードによりその速度は変わります。そんなこともあってか書物によっていろいろな表現がとられています。「分子振動の1周期は数ピコ秒から100フェムト秒くらい」と書いているものもあれば「分子振動のエネルギー（振動準位をひとつあげるのに必要なエネルギーの意味だと思う）は一般に数10 meV程度である」と書いているものもあるし「分子振動の振動数は $10^{13}$  Hz から  $10^{14}$  Hz くらい」と書いてあるものもあります。これら3つは矛盾していないかチェックしてみよう。すべてを振動数 Hz 表記にとってみます。

(A) 振動数は  $10^{13}$  Hz から  $10^{14}$  Hz くらい :  $10^{13}$  Hz から  $10^{14}$  Hz

(B) 1周期は1ピコ秒 ( $10^{-12}$  s) から100フェムト秒 ( $100 \times 10^{-15}$  s) :  $10^{12}$  から  $10^{13}$  Hz

(C)  $h\nu_{\text{vib}}$  が 10 meV とすると :  $4.135 \times 10^{-15} \nu_{\text{vib}} \approx 10 \text{ meV}$  から  $\nu_{\text{vib}} \approx 2.4 \times 10^{13}$  Hz

だいたいあっていると言えなくもないし、ちょっと違っているとも言えそうです。大きく範囲をとれば  $10^{12}$  Hz から  $10^{14}$  Hz ということになるのでしょうか。FT-IR やラマンの x 軸に一般的に取られる  $\text{cm}^{-1}$  単位に直すと

$$\nu_{\text{vib}} / c \approx \nu_{\text{vib}} 10^{12} \sim 10^{14} (1/\text{s}) / 3 \times 10^{10} (\text{cm}/\text{s}) \approx 30 \sim 3000 (\text{cm}^{-1})$$

だいたいこんな程度かなということでここでは分子振動の振動数として  $10^{12}$  Hz から  $10^{14}$  Hz と考えることにします。次に光の振動数はどの程度かという図 24 のようになります。赤外線と可視光の境界はここでは波長 800 nm としていますがもちろん厳密にはそのような境界があるわけではありません。しかし、その境界が多少動いたとしても分子振動の振動数範囲は赤外の領域にあることと、それに比べて可視光の振動数ははるかに大きいことがわかってと思います。

この分子に光（電磁波）が入ってきたら何が起こるかを考えます。光は一定の周期で電場の向きが変わるのでした。電場の向きが変わったらこの2原子分子はどうなるのでしょうか。分子が電場から受ける力の向きを確認しておきましょう。

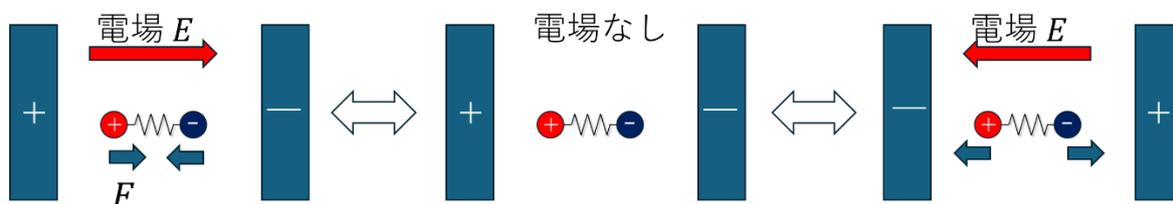


図 26 電場の向きによって分子は伸ばされる方向、縮められる方向に力をうける。

図 26 の電場の反転が起こる速度は光の振動数で決まります。図 26 と図 25 を落ちて眺めると、分子振動によりちょうど分子が伸びようとしているタイミングで図 26 の右の図のような方向に電場がかかれば分子の伸びを光がアシストできそうだと気づくと思います。

これこそが赤外線による分子振動の励起です。ただし、これはタイミングがちょっとずれるとうまくいかないこともわかると思います。分子が伸びようとしているタイミングで図 26 の左の図の方向に電場がかかると分子振動のブレーキになりそうですね。分子振動の伸び縮みのタイミングに外部電場の反転のタイミングがぴったり合ったところで IR 吸収が起こると予想できそうです。

図 26 で明らかなのですが、陽イオンと陰イオンの向きと電場の向きが重要そうだなということがわかると思います。分子の軸が電場の向きと垂直に向いていたらこの分子振動は電場によりアシストすることはできません（逆にこのことを利用して分子の配向を議論することができます）。また、同じ種類の元素から構成される 2 原子分子も外部電場からのアシストを受けられないことも理解できるかと思います。つまり、一酸化炭素 CO のように電荷の偏りがある分子（陽イオンの的なものと陰イオンの的なものでできた分子）の振動は赤外線で励起できそうなのでその分子振動を IR 分光で検出できます。しかし、H<sub>2</sub> のような同じ種類の元素の 2 原子分子では電荷の偏りがないので電場で振動をアシストできないので IR 分光でその分子振動は検出できないとわかります（図 27）。



図 27 外部電場（光）によって分子振動を励起できない例。

図 27 で外部電場により分子を動かさないケースを 2 つみましたがもうひとつあります。可視光の電場の反転のスピードは分子振動よりも圧倒的に速いことをこれまでに確認しました。この場合は陽イオンや陰イオンが電場を感じて力を受けるのだが実際にイオンが動く前に電場の反転が起こり、力の向きが変わってしまうイメージになります（分子振動は起こっているのにイオン自体は動いていますが、電場の動きとはほぼ無関係にみえる）。電場の反転速度によりどういう荷電粒子が電場に追従できるのかというところは次の章で見ていきます。また、可視光で分子を動かさせないとすると可視光で分子振動を観測するのは一見不可能なように思えますがどういう仕掛けなのかはさらに後の章で議論します。

#### (4) 分極について

前章で確認したように分子振動のスピードは可視光の電場反転のスピードにくらべて圧倒的に遅いので分子に可視光を照射しても分子を動かすことはできそうにないように思えます。可視光の電場でイオンは動かないというやや言い過ぎかもしれませんがそのようなイメージを持ってもらってもまずはよいのではと思います。(一方、ラマンで分子振動が検出できるというのは可視光で分子振動を励起できる、すなわち分子を動かせるということなのでちょっと混乱しますね。)

ちょっと寄り道になりますが、双極子モーメントと分極を整理しておきましょう。簡単のため2原子分子を想定しますが、容易に拡張できると思います。一酸化炭素のように電気陰性度の異なる原子で2原子分子を構築すると電荷の偏りが生じます。これにより双極子モーメントや分極が生成することになります。双極子モーメントと分極でベクトルの取り方が逆になっていることに注意(私も過去に取り方を間違っていたかもしれません)。

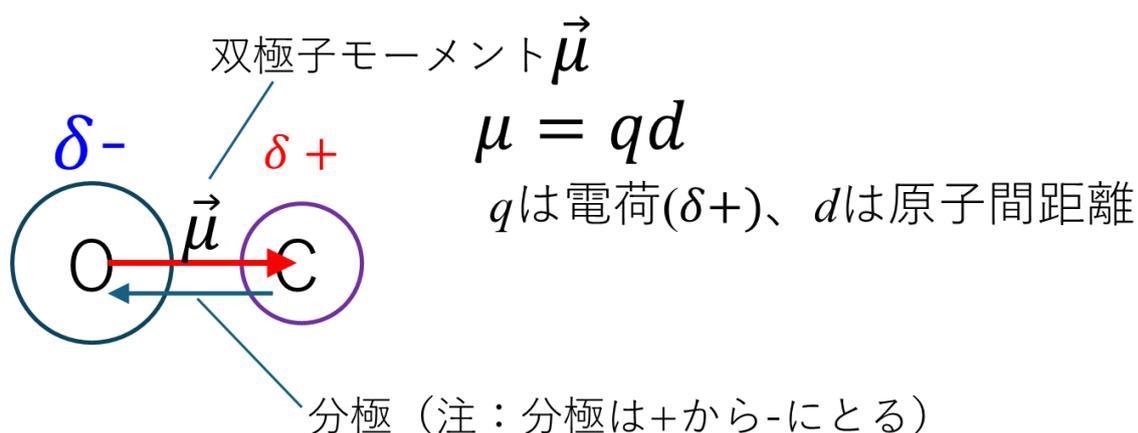
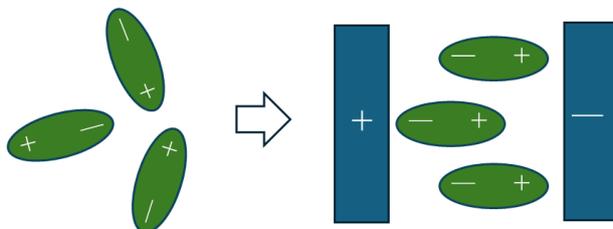


図 28 一酸化炭素分子の双極子モーメントと分極。

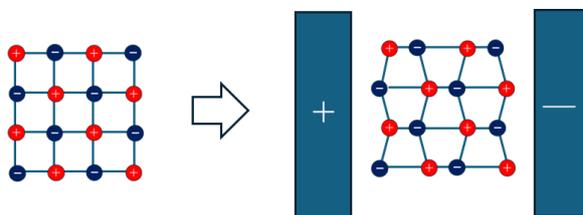
分子振動を直接的に共振させることができない可視光でどうやって分子振動を検出できるのか、ということを考えていきます。ラマンは分子振動により分極率が変化する振動モードを検出するのだ、ということをお聞きになったことがあるでしょう。図 28 に描いた分極は陽イオンと陰イオンのように原子レベルで電荷の偏りのあるもので化学で分極というところをイメージする方が多いと思います。ラマンを理解するうえで重要な“分極”はこれとは少し異なり電子が一時的に偏ることにより生じる“分極”です。分極にはそうした素性により区分けがあり配向分極、イオン分極、電子分極などとわけられます。これらの違いをおもに分極にいたるスピードの違いに着目してみていきましょう。

液晶のような電荷の偏りのある分子がごろんと転がることで向きをそろえて外部電場を打ち消すような内部電場をつくりだすのが配向分極です。イオン分極はその名の通り陰陽イオンが動くことで外部電場を打ち消そうとします。電子分極も同様にイオン分極と同じように理解できると思います（イオン分極の場合は陰陽イオンが動くイメージなのに対して、マイナスの電子の相手であるプラスの原子核は重いので止まっているイメージという点が少し違いますね）。

1. 配向分極



2. イオン分極



3. 電子分極

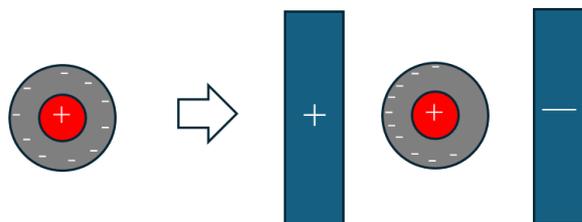


図 29 配向分極、イオン分極、電子分極のイメージ。

容易に想像できると思いますが、3, 2, 1 の順に速く動けます。上の図で電場が反転したときのことを考えてみてください。液晶がごろんと向きを変えるには相当時間がかかりそうですね。また、イオンと電子では重さが全然違いますので、電場反転に追従できる速度も相当異なると予想できます。もちろん、どういうイオンか（重元素か軽元素か）でも異なるので追従できる速度は分子や結晶により幅があります。一方、分極の強さは 1, 2, 3 の順です。分極の強さと電場の反転に追従できる速度をまとめたのが下記の誘電分散といわれるものです。縦軸は厳密には分極の強さではありませんが、それに対応するものと考えて問題ないと思います。なお、この分散の図は一つの例であって図中に矢印で示したピーク的位置は物質ごとに違うことに注意してください。矢印 A は赤外線領域に、矢印 B は（可視光寄り）紫外線領域にあるというイメージを持ってもらうとよいように思います。

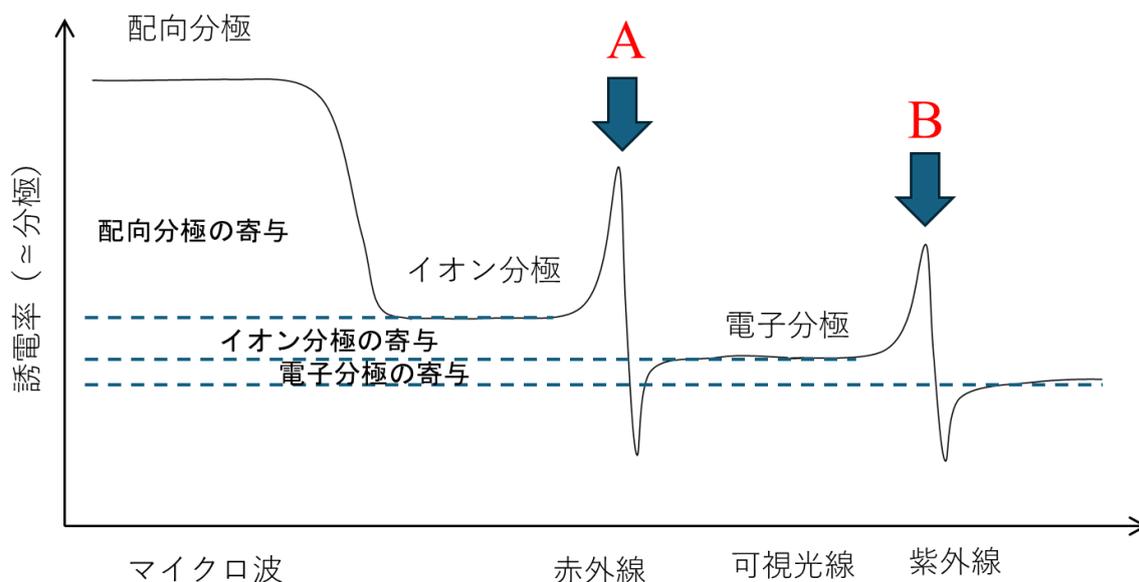


図 30 誘電分散：分極の要因と振動数の関係。

図中の矢印 A であらわしたところは分子振動が電磁波と共振するようなところですが。前章でみたように光の電場の反転の周期と分子振動の周期が一致すると振動が励起されるようなイメージになります。びよんと伸ばされることで分極が大きくなる（その後急に分極が小さくなるのは光の電場で分子振動にブレーキがかかるようなイメージ）と理解してもらおうとよいかなと思います。可視光になると電場の反転が速すぎて分子の動きは追いつけなくなることも前章で見た通りです。

可視光のうしろのほう（振動数の大きいほう）になると矢印 B のピークのすそのような形で少し分極が大きくなってきます。振動数が大きいほど電子分極が大きくなることと、2章でみたように電子の振動で電磁波が発生することをあわせて考えてみましょう。電子の振れ幅が大きくなると電磁波の振幅が大きくなります（振動の周期は入射光の周期と同じなので発生する電磁波の振動数は入射光の振動数と基本的に同じになる）。電磁波の振幅は光の強度になりますが、このことから可視光の散乱強度は振動数が大きくなるほど大きくなりそうと図 30 から読み取れます。ラマンでは一般に波長の短い励起光の方がラマン強度が大きくなりますが、これは振動数が大きいほど電子分極が大きくなるからと説明できそうです。

さらに紫外線のほうに進むと矢印 B のピークがやってきます。矢印 A と似たような形になっているので同じような起源なのだろうと見当がつきます。矢印 A のほうはバネで結ばれた陽イオンと陰イオンの振動が赤外線と共振するようなイメージと話しましたが、矢印 B のほうは紫外線領域ですから電子の動きによるものだとわかります。この矢印 B のところはプラズマ振動というものと関係していて金属の全反射を理解するときに重要なところとなります。

### (5) 電子分極と分子振動はどう関係する？

前章で分子振動を共振させるには分子振動と振動数が同じくらいの赤外線が必要だとわかりました。ラマン分光では可視光を使って分子振動をみているのですがどういう仕掛けなのかを考えていきましょう。

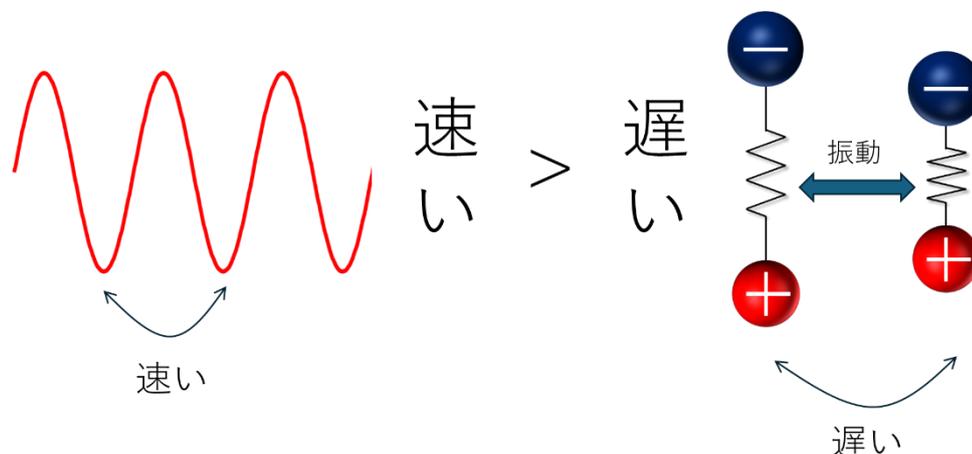


図 31 可視光の波は分子振動の速度より早く変化する。

可視光の電場の反転のスピードは分子振動のスピードよりも圧倒的に速いのだということを図であらわしてみよう。分子に可視光が入射することを考えます。このときはもちろん電磁波の方が分子の方に向かって進んでいくのですが、電磁波に向かって分子が移動していくと考えてもよいですね。

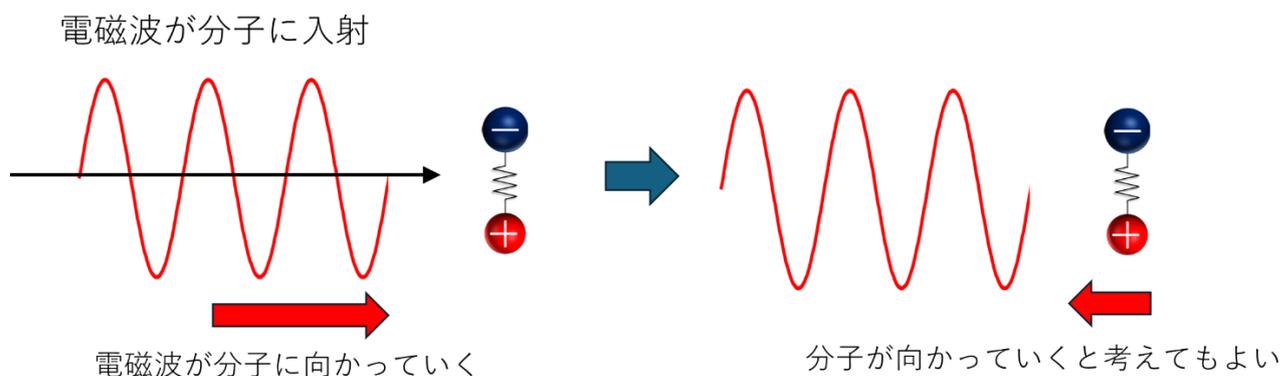


図 32 可視光の波は分子振動の速度より早く変化する。

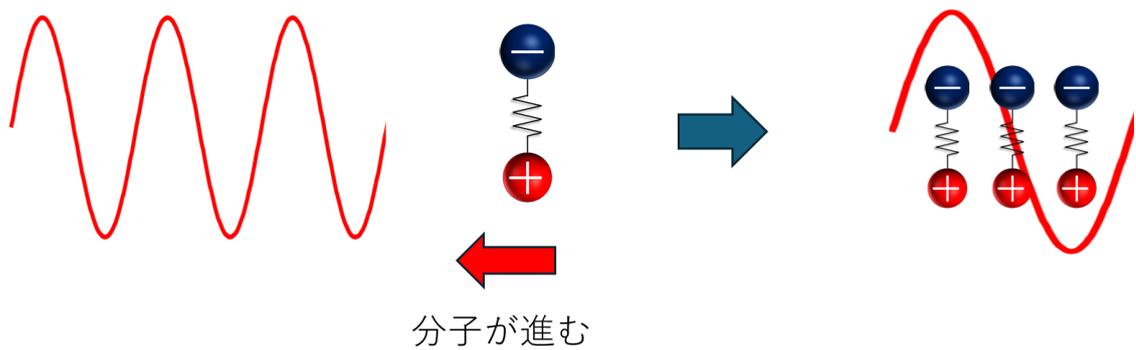


図 33 分子が可視光（電磁波）の電場の山と谷を越えていく様子。

そのように分子が可視光（電磁波）の電場の山と谷を次々に突き進んでいく様子を想像してください。その想像した様子を写真にとって重ねると上の右の図が描けるかと思います。分子が電場の山と谷を越えていくときのストロボ写真のようなものです。ここで重要な点は、何度も繰り返しますが可視光の電場の反転速度はきわめて速いので“イオン”を動かすことはできないということです。ですから上のストロボ写真でもイオンは止まっている描像になっています（厳密には分子振動しているのだから非常にわずかには“イオン”は動いているのですが外部電場により動かされているわけではないということ）。

図 33 のように“分子が止まったまま”可視光の電場の山と谷がいくつか通り抜けていくわけですが、一方で分子振動するので分子振動による伸び縮みは当然あります。伸びた状態の分子の上を“分子が止まったまま”可視光の電場の山と谷がとおりぬけていくし、縮んだ分子の上を“分子が止まったまま”可視光の電場の山と谷がとおりぬけてもいきます。このあたりのことを図であらわそうとすると下の図のようになります。

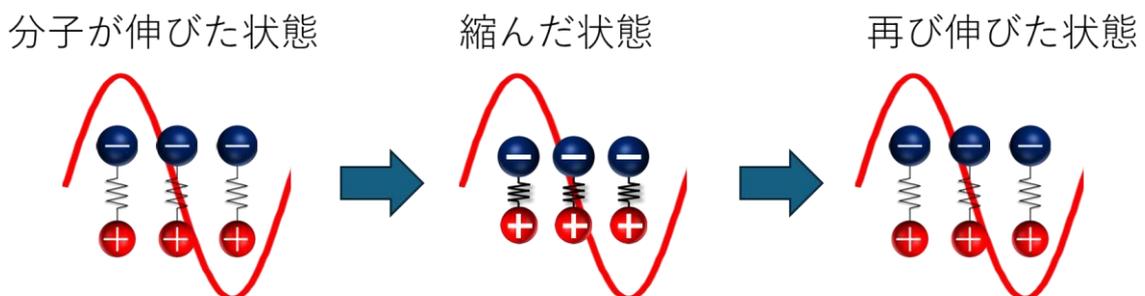


図 34 分子振動している分子に可視光が入射した様子。

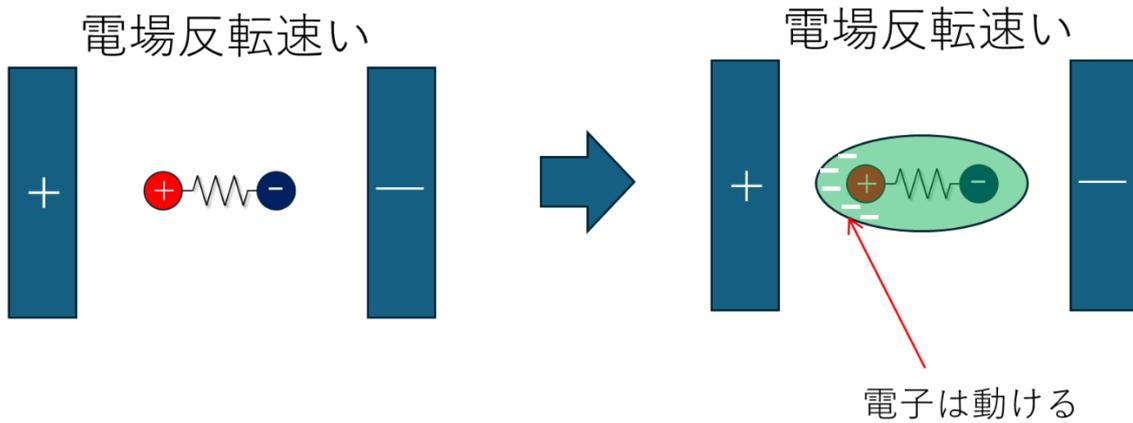


図 35 可視光のような電場の反転が速いところでは“イオン”は動けないが電子は動ける。したがって、可視光の電場の強度・向きに追随して分子の分極が起こる。

何度も書いてきたように可視光の高速な電場反転に“イオン”は追随できないので分子は止まっているようなイメージです。ですが、もう少し分子に近づいてみると、可視光の電場に電子は追随できるので可視光の電場により分子に電子分極が生じています（図 35）。当然ながら、この電子分極は可視光電場の向き・強度に追随して変化します。そこで図 34 に可視光で誘起された電子分極を上書きしてみましょう。

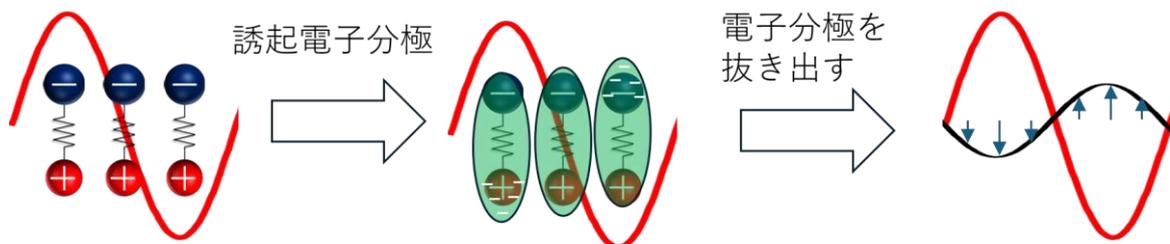


図 36 図 34 に描いたように分子は止まって見えるが、電子は可視光の電場の反転に追随する。可視光の電場により誘起された分極は右の図のようになる。

上の図のように“止まっている”分子の中でも電子の動きはあります。可視光で動かされた電子による分極の部分を強調して書きだしたのが図 36 の右の図です。この誘起された分極がラマン散乱を生じる“もと”となっています。この分極の大きさは分子の大きさとも関係しています。もう一度図 34 に戻って、誘起された分極を書き込んでみると図 37 のようになるかと思えます。

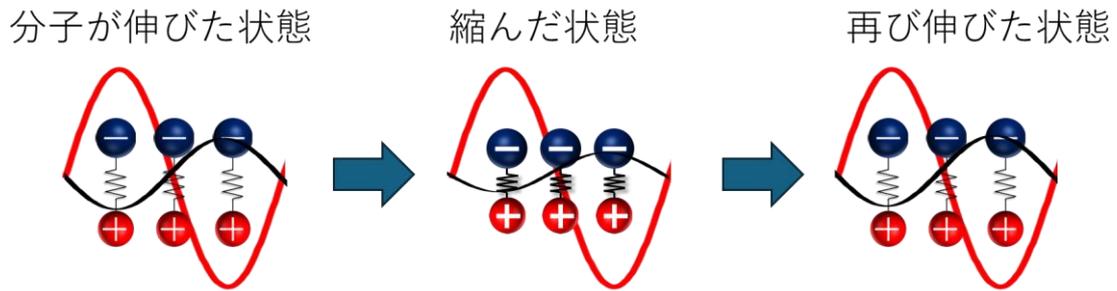


図 37 図 34 に可視光の電場で誘起された電子分極を黒色で書き込んだもの。

図 37 に示すように可視光の電場で誘起される電子分極の大きさは分子が伸びた時と縮んだ時で違っていきそうです。つまり、この電子分極は分子振動を反映していて、だからこそラマンで分子振動がとらえられるということになります。また、図 37 では極性のある 2 原子分子をみっていますが、可視光の電場による電子分極は極性のない  $I_2$  や  $H_2$  などの等核 2 原子分子でも起こります。つまり、ラマン分光ではこうした等核 2 原子分子の分子振動もとらえることができます。一方、図 27 でみたように等核 2 原子分子の原子を赤外光の電場で動かすことはできないので一般に等核 2 原子分子の分子振動を赤外吸収で観測することはできません。

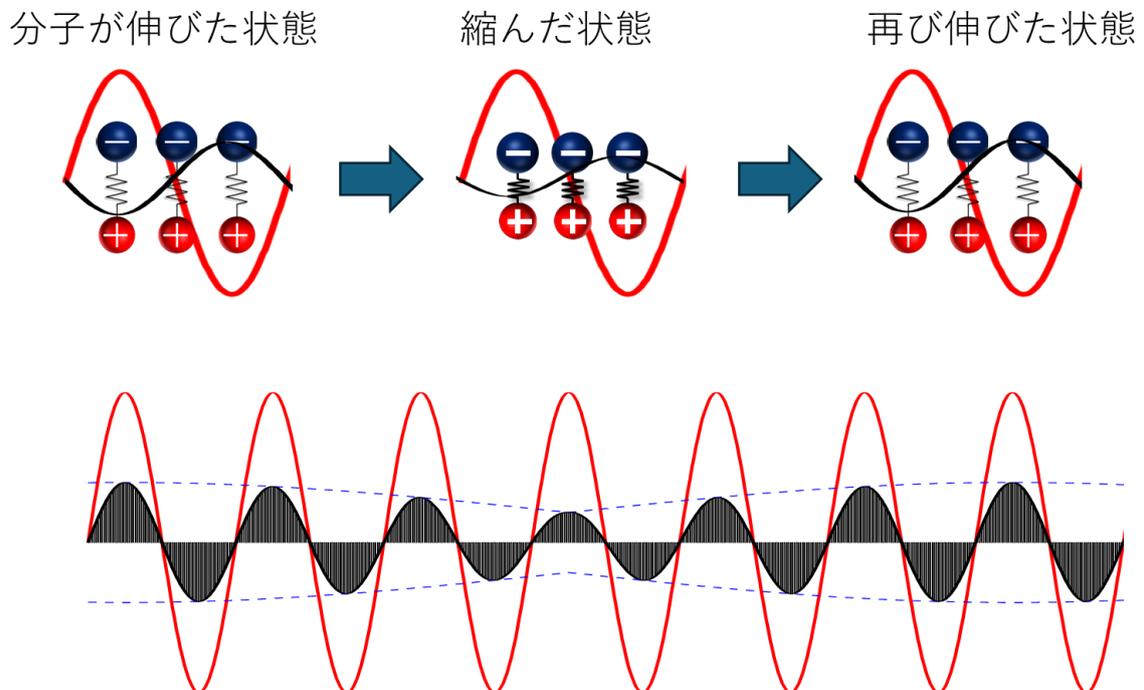


図 38 赤線は可視光の電場、黒線はそれに誘起された電子分極を示す。

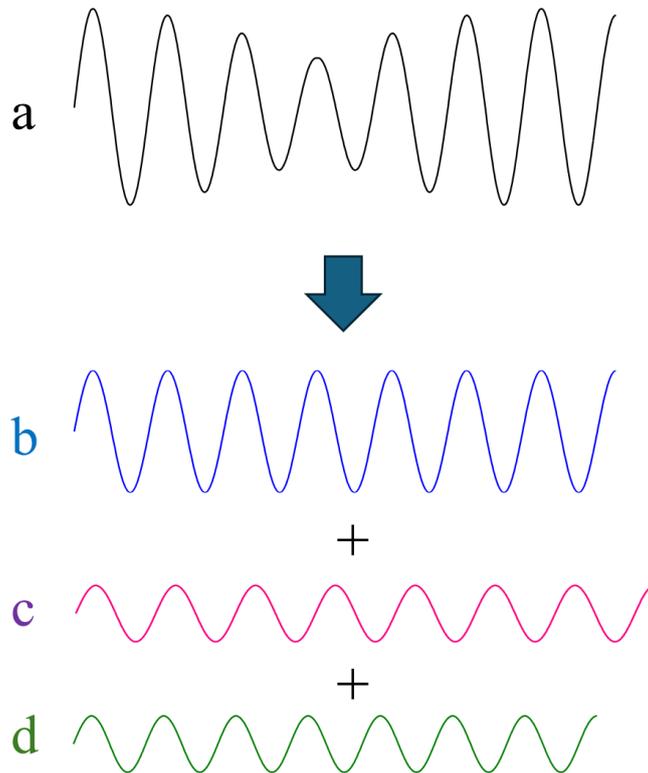


図 39 (a) 赤線は可視光の電場に誘起された電子分極、(b) レーリー光、(c) ストークス光、(d) アンチストークス光を示す。

図 38 は可視光の電場で誘起された電子分極が分子振動による分子の伸び縮みに応じてどのように変化するかを示したものである。また、図 39(a) は図 38 の黒線を抜き出したもので同様に可視光の電場に誘起された電子分極を示している。この電子分極を生じさせた電子の動き（振動）が散乱光を生じさせます。図 39(a)は波の振幅が大きくなったり、小さくなったりしています。このような現象は“波のうなり”として知られるものです。“波のうなり”は振動数がわずかに異なる2つの波が重なり合うことで生じることがわかっています。図 39(a)の“波のうなり”は図 39(b)の波（これは電子分極を引き起こすもとになった可視光と同じ振動数のもの）と(b)の波よりわずかに振動数の小さな(c)または(b)の波よりわずかに振動数の大きな(d)の波との重ね合わせでつくることができます。図 39(b)の波は可視光の振動数と同じであり、これはレーリー光に相当します。一方、図 39(c), (d)はいずれもラマン光に対応しており、励起光の振動数より小さな振動数のストークス光(c)と大きな振動数のアンチストークス光(d)をそれぞれ示しています。

ここまでの説明で分子振動する分子に可視光を照射した際に分子に電子分極が誘起され、それにより散乱光のうなりが生じレーリー光、ラマン光が観測されることを定性的に説明してきました。

## (6) 電子分極とラマンの関係

可視光の電場により誘起された電子分極がラマン散乱の“もと”となっていることを(2)章から(5)章までかけて説明してきました。ラマン散乱を少し詳しく説明する教科書ではこの部分の説明がないか、きわめて少ないので初学者の方には難しいのではないかと考えたのが本稿を書き始めた動機です。その意味では本稿の使命は(5)章までで果たされているように思います。(6)章から先のことは“普通”のラマンの教科書にも書かれていることですが初学者の方が躓きそうなところをより簡単に説明することを新たな目的にしてもう少し書き進めようと思います。

さて、電子分極について少しだけ数学的にどのように取り扱うべきかを見ていきます。

物質に外部電場がかかると物質内部にはこの電場を打ち消すように“電荷の偏り”をつくること、すなわち分極することは何度も話しました。可視光という速い動きの電場に対しては分子やイオンは動けないけれども電子はなんとか追従できることも説明してきました。可視光の電場により電子分極が引き起こされるのですが図 28 に示すようにこのことは可視光により双極子モーメント  $P$  が誘起されたという言い方でもよい。双極子モーメント  $P$  は可視光の電場により誘起されたのですから外部電場  $E$  と何らかの関係にあります。あまり分極が大きい場合は  $P = \alpha E$  のように書いてもよさそうです。この  $\alpha$  のことを分極率といいます。実  $E$  は  $(x, y, z)$  の方向をもったベクトルで双極子モーメント  $P$  も同様にベクトルなので  $\alpha$  は  $3 \times 3$  のテンソルになるのですがそれはのちに偏光ラマンのところであらうことにしてここではただの係数のようにとらえておきましょう。

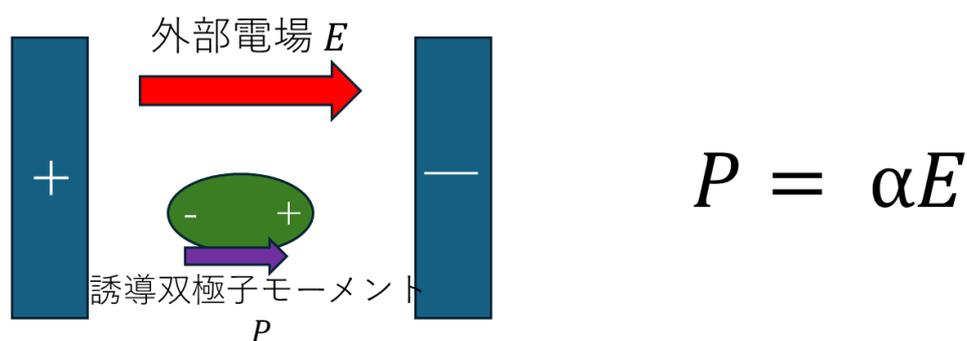


図 40 外部電場  $E$  によって引き起こされる物質の分極とそれに誘起された双極子モーメント  $P$  の関係。 $\alpha$  は分極率。

可視光の電場により物質の電子がわずかに動かされる。その電子の動きにより散乱光が発生する。それがラマン散乱の“もと”であることは何度も書いてきましたが、上の  $P$  がラマン散乱の“もと”だと言ってもよさそうです。“ラマン散乱は分極率が変化する振動を...” というのも  $P$  が分極率と紐づいていることと関係していそうだなと見当がつきます。

さて、そうすると  $P$  が分子振動とどう関係してるのかを考えなければいけません。分子振動している分子に可視光が入射するとどのようなことが起こるのかを図 38 で確認しました。分子が伸びた状態のところと可視光の電場がかかるのと、分子が縮んだ状態のところにかかるのでは分極の大きさが異なりそうだということを図 37 に示しています。つまり、 $\alpha$  が分子振動とともに変化すると考えなければいけないようです。分子振動の振動数を  $\nu_{vib}$  とし分極率が分子振動で変化するのを下記のように書きます。この  $\alpha_1$  は重要だということがすぐわかりますが、いまはちょっと天降り的に使用しておき後でもう少し詳細を述べることにします。

$$\alpha = \alpha_0 + \alpha_1 \cos(2\pi\nu_{vib}t)$$

分極率  $\alpha$  を振動によらない部分  $\alpha_0$  と  $\alpha_1$  にわけています。一方、可視光の電場  $E$  は光の振動数を  $\nu_0$  とすると下記のように書けます（本当はベクトルなんだけどとかいうことはここでは目をつぶります）。

$$E = E_0 \cos(2\pi\nu_0t)$$

可視光の電場により誘起された電子分極がラマン散乱の“もと”であることは繰り返し述べてきましたが、これはすなわち図 40 で示した誘導双極子モーメント  $P$  がラマン散乱の“もと”ということです。その  $P$  は次のように書けます。

$$P = \alpha E = \{\alpha_0 + \alpha_1 \cos(2\pi\nu_{vib}t)\}E_0 \cos(2\pi\nu_0t)$$

三角関数の掛け算になっているところは加法定理だったかなんという名前かわかりませんが次のような展開が可能です。

$$\cos A \cos B = \frac{1}{2} \{\cos(A + B) + \cos(A - B)\}$$

この関係を使うと上の  $P$  はかなり長くなりますが次のように展開できます。

$$P = \alpha_0 E_0 \cos(2\pi\nu_0t) + \frac{1}{2} \alpha_1 E_0 \{\cos(2\pi(\nu_0 + \nu_{vib})t) + \cos(2\pi(\nu_0 - \nu_{vib})t)\}$$

誘導双極子モーメント  $P$  が 3 項にわけられたのですが、振動数はそれぞれ、 $\nu_0$ ,  $(\nu_0 + \nu_{vib})$ ,  $(\nu_0 - \nu_{vib})$  になっています。これは第 1 項がレーリー光、第 2 項がアンチストークス光、第 3 項がストークス光に対応していることを示しています。ここまできるとラマン散乱が起こるためには  $\alpha_1$  が重要だと気がつきます。 $\alpha_1$  がゼロだとラマン光が起こらないということがわかります。それでは  $\alpha_1$  は何者だということを次に考えましょう。

ここでやや唐突ですが Taylor 展開を復習しておきます。関数  $f(x)$  を  $x$  がゼロのところで Taylor 展開すると下記のようになります。

$$f(x) = f(0) + f'(0)x + \frac{1}{2}f''(0)x^2 \dots$$

次に分極率  $\alpha$  が分子振動の振動座標  $Q$  の関数  $\alpha(Q)$  だと考えます。振動座標  $Q$  は 2 原子分子であれば平均の分子長さ  $r_e$  からのずれ  $r - r_e$  をあらわすもので振動の平均位置からのずれのようなものと考えてよいと思います。

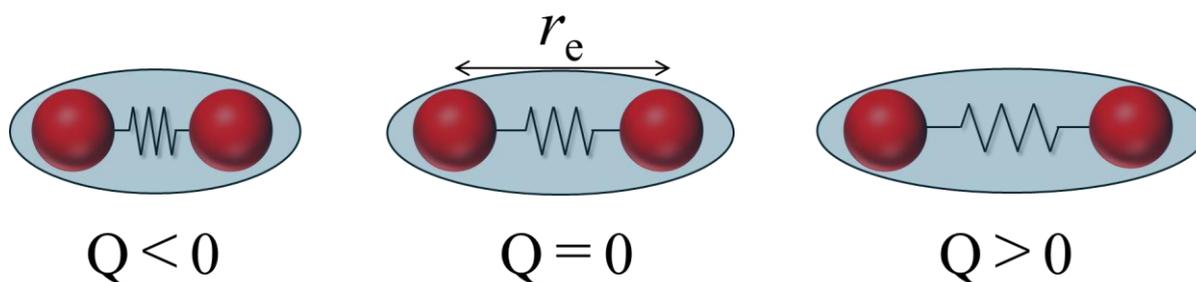


図 41 2 原子分子の振動座標  $Q$  の考え方。平衡位置からのずれに対応する。

振動座標  $Q$  は次のように書けます。

$$Q = Q_0 \cos(2\pi\nu_{vib}t)$$

ちょっと変数が入り乱れてフォローしにくくなりますが分極率  $\alpha(Q)$  を  $Q = 0$  (平衡位置) のまわりで Taylor 展開します。微係数のところは 1 次の項までとすると下記のようなかたちになります。

$$\alpha(Q) = \alpha(0) + \left( \frac{\partial \alpha(Q)}{\partial Q} \right)_{Q=0} Q_0 \cos(2\pi\nu_{vib}t) + \dots$$

この関係式と最初に天下りの示した分極率  $\alpha$  を振動によらない部分  $\alpha_0$  と  $\alpha_1$  にわけたものを見比べると  $\alpha_1$  に相当するのは下記の部分だとわかります。

$$\alpha_1 = \left( \frac{\partial \alpha(Q)}{\partial Q} \right)_{Q=0} Q_0$$

ラマン散乱が起こるためには  $\alpha_1$  がゼロにならないことだと述べましたが、上の式からわかるように振動の平衡位置からのずれにより分極率  $\alpha$  の微係数がゼロにならないことだとわかります。

H<sub>2</sub>やI<sub>2</sub>のような等核2原子分子の振動について考えてみましょう。振動座標は平衡位置からのずれでとればよいことはこれまでも説明してきた通りです。振動により分子長が伸びると結合に関わる電子の行動範囲がひろがるようなイメージになります。電子が緩く分子につながっているイメージでよいと思います。そうすると外部電場に対して動きやすくなると考えられ、分極率は大きくなります。一方、分子が縮むとこれとは逆のことが起こりそうですから、分極率は小さくなります。振動座標に対して分極率の変化をグラフにすると下の図のようになるかと思えます。大事なのは振動の midpoint のところで  $Q$  に対して単調に増加しているということです。これはすなわち、振動の midpoint  $Q=0$  のところで分極率の微係数がゼロにならないということです。これにより H<sub>2</sub>やI<sub>2</sub>のような等核2原子分子の振動はラマン活性であるという結論になります。

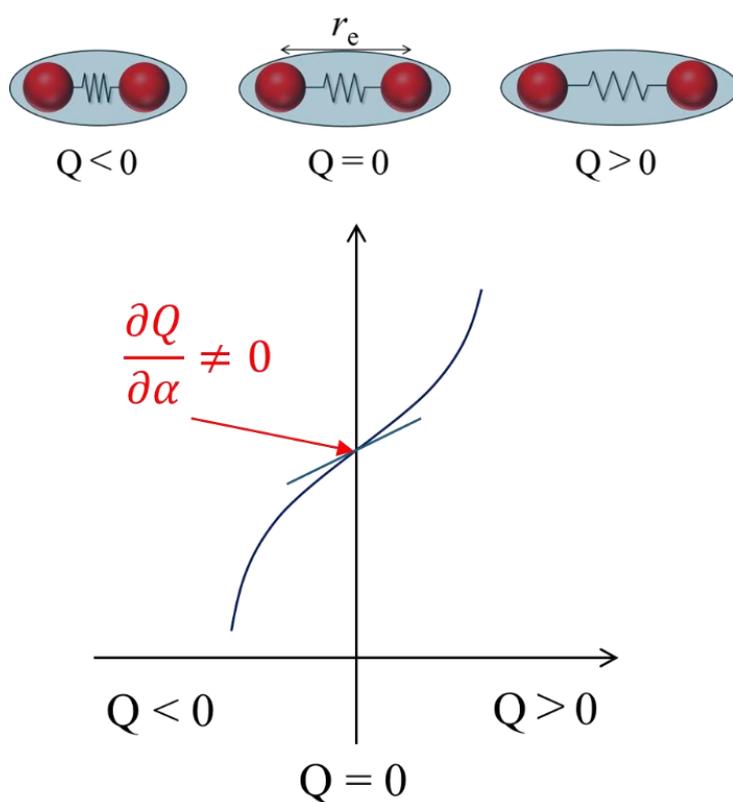


図 42 2原子分子の振動の場合には分極率  $\alpha$  の微係数がゼロにならないのでラマン活性であると確認できる。

さて、いろいろなところで「IR 吸収分光では振動で双極子モーメントが変化する振動を観測でき、ラマンでは振動により分極率が変化する振動を観測できる」というような解説をみます。振動で双極子モーメントが変化するかどうかはまあまあわからなくもありません（例えば図 40）。一方、ラマンの「振動により分極率が変化する」は私にはちょっと直観的にはピンとこないのですが図 42 のように考えて「振動の真ん中で微係数がゼロにならない」は少しわからなくもない。

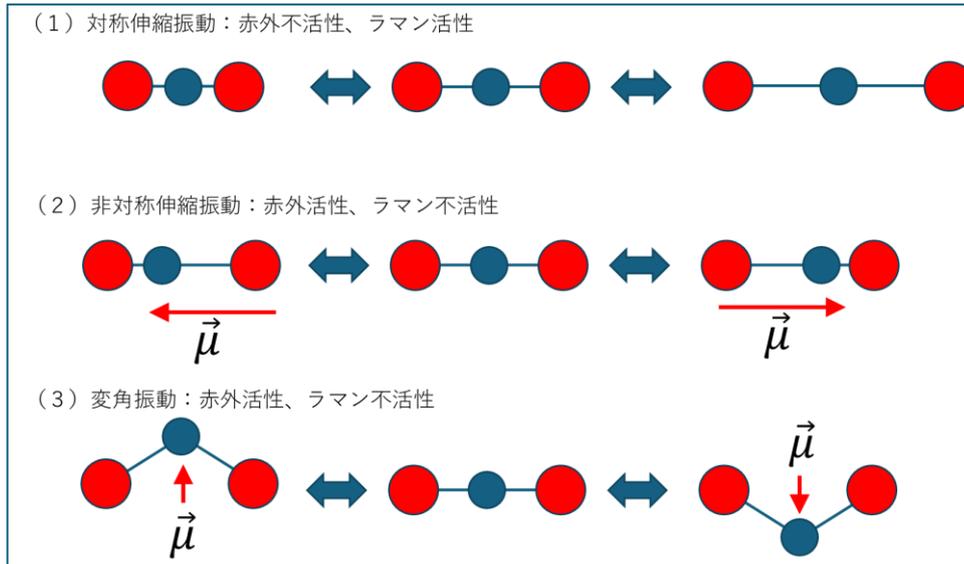


図 43 CO<sub>2</sub> 分子の振動モードと赤外・ラマン活性の関係。双極子モーメントを  $\mu$  で書いている。

図 43 で (1) はプラスの電荷の青丸を挟んで等距離でマイナスの電荷の赤丸がいます。青と赤の距離は変化しても反対方向に等距離にいるので双極子が打ち消しあって全体では双極子モーメントはゼロになります。したがって、図 43 の (1) の振動は H<sub>2</sub> や I<sub>2</sub> のような等核 2 原子分子の振動と同じで双極子モーメントがありませんので IR 吸収では観測できません。一方、(2) や (3) ではプラスの電荷の青丸とマイナスの電荷の赤丸の配置が偏りますので振動によって赤矢印の方向に双極子モーメントが発生します。これにより IR 活性ということになります。という具合に IR 活性は比較的直観的に理解できます。

もう一方のラマン活性かどうかの判定はどうでしょうか。図 43 の (1) についてはすでにも述べたように等核 2 原子分子の振動と同様にとらえることができそうです。つまり、図 42 の議論が適用できそうです。ラマン活性と判断できますね。

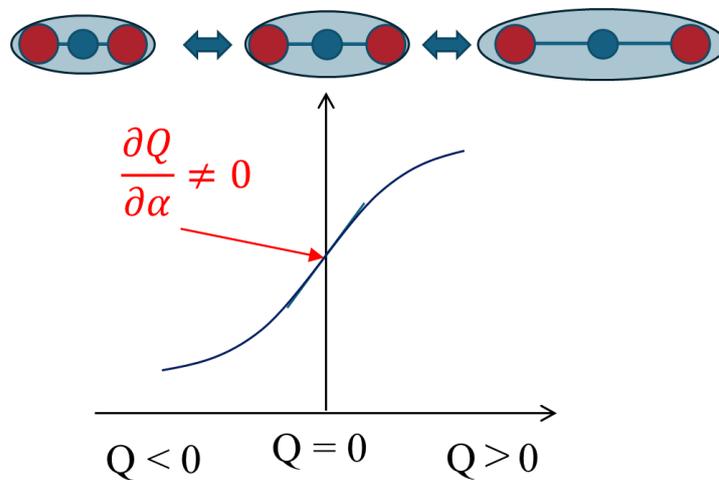


図 44 CO<sub>2</sub> 分子の対称伸縮振動の振動による分極率の変化。

図 43 の (2) と (3) ですが、共通点を確認しましょう。それは振動の真ん中を挟んで双極子モーメントの向きは逆になりますが、大きさは同じということです。電子のひろがり具合も振動の真ん中を挟んで同じになります。この電子の広がり具合はおおよそ分極率の大きさとみなしてよい(?) だろうと考えると、図 43 の (2) と (3) については振動の真ん中を挟んで両端の分極率は同じと判断できます。振動の真ん中の状態に対して分極率が大きくなる場合と、小さくなる場合の 2 通りが考えられるのですが、それぞれ下の図のように描くことができます。

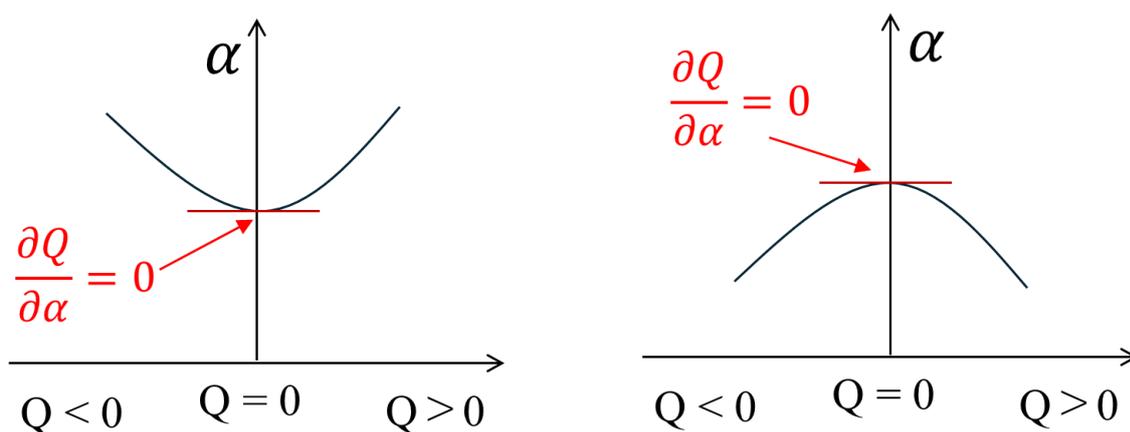


図 45 CO<sub>2</sub> 分子の変角振動 (左)、非対称伸縮振動 (右) の振動による分極率の変化。

実は図 43 (3) のときの変角振動の場合には振動により分極率が大きくなり、(2) の非対称伸縮振動の場合には振動により分極率が小さくなります。大きくなるか、小さくなるかは必ずしも直観的には理解しにくいとは思いますが、図 45 のどちらかになりそうだということは皆さんご同意いただけるかと思います。図 45 のどちらになっても重要なことは  $Q=0$  のところで分極率の微係数がゼロになることです。これは CO<sub>2</sub> の変角振動と非対称伸縮振動のいずれもがラマン不活性だということです。

## (7) 分極率テンソル

可視光で電子分極が起こるのがラマン散乱の“もと”であることをこれまで繰り返し確認してきました。その説明の中でひとつ抜けていることがあるのでそれを埋めていきます。これまでの説明の中で物質に電場がかかった時に電子分極が起こる向き、すなわち誘導双極子モーメントの向きは電場の向き（あるいはその反対向き）であるように描いてきました。これは物質に図 46 の右の図のように  $z$  方向に電場が振動する可視光が照射されると物質に誘起される電子分極（あるいは誘導双極子モーメント）の向きも  $z$  方向だと“誤解”を誘導してしまいます。

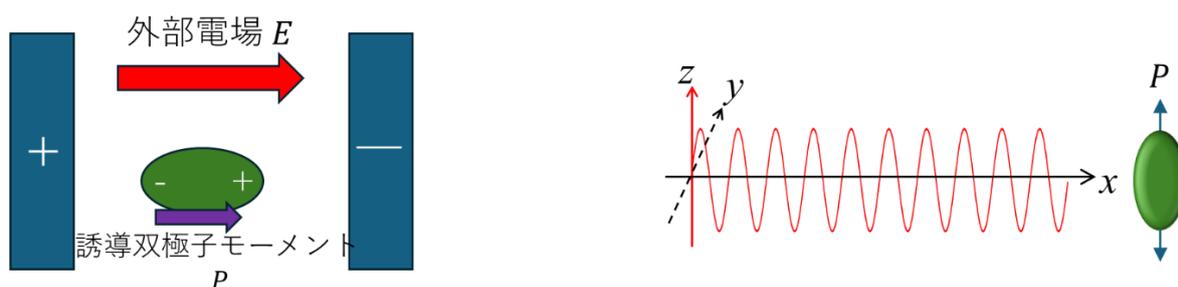


図 46 可視光の電場の中で物質に誘起される誘導双極子モーメントを左の図のように説明してきた。この左の図のイメージだと、右の図のように物質に可視光が入射したときに電子分極あるいは誘導双極子モーメントの向きは  $z$  方向だと“誤解”しそうです。

図 46 のように理解すると、 $z$  方向に電場が振動する可視光（これを  $z$  方向に偏光した光と言います）が入射すると電子分極が  $z$  方向に起こるのであるから、散乱光もまた  $z$  方向に電場が振動する光となるように思うかもしれません。

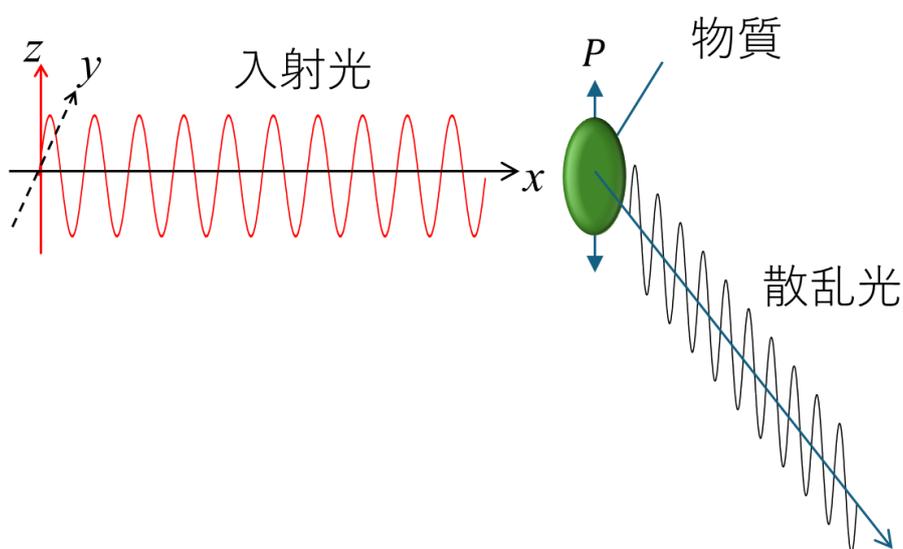


図 47 図 46 のような分極が起こると考えると  $z$  方向に偏光した入射光からは  $z$  方向に偏光した散乱光しか生じないように“錯覚”する。

誤解とか錯覚とかという断りをいれて図 46 や図 47 のようなイメージは正しくないことをほのめかしておりました。どのように正しくないかというと、一般論としては仮に z 方向に偏光した光であっても散乱光には z 方向以外の電場の揺れが観測されてもおかしくないということです (図 48)。図 48 では図 47 と同様に z 方向に偏光した光が物質に入射していますが物質の誘導双極子モーメントの方向は z 方向にはなっていません。電子の揺れが z 方向のみではないので、散乱光には図 47 で示した z 方向の振動である黒い波とそれに垂直な赤色の波が加わっているのが図 48 の散乱光です。

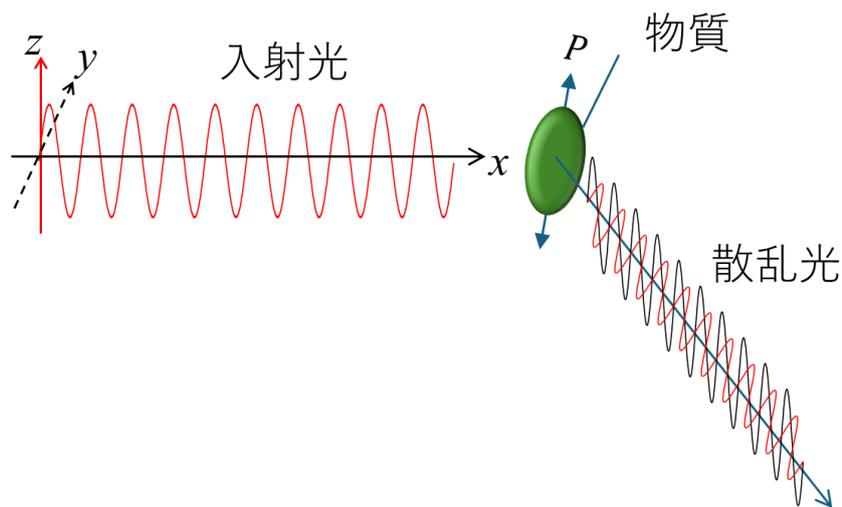
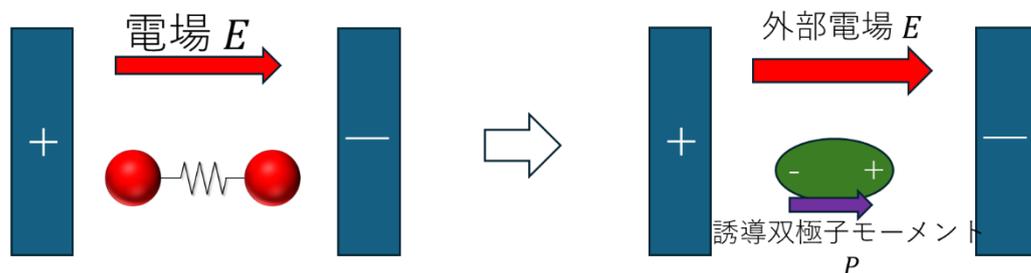


図 48 物質に z 方向に偏光した光が入射したとしても、必ずしも誘導双極子モーメントの方向は z 方向になるとは限らない。

なぜ図 48 のようなことが起こるのかを考えてみましょう。分子に光が入射して外部電場がかかった時にどのような電子分極が起こるのか、それによってどのような双極子モーメントが誘起されるのかについて下記のようなことを説明してきました。これだと電場の向きに双極子ができるので図 49 のようなことしか想像できません。



$$P = \alpha E$$

図 49 分子に外部電場がかかると分子内に分極を生じ双極子モーメントが誘起される。このときの誘導双極子モーメントは電場の向きに一致している。

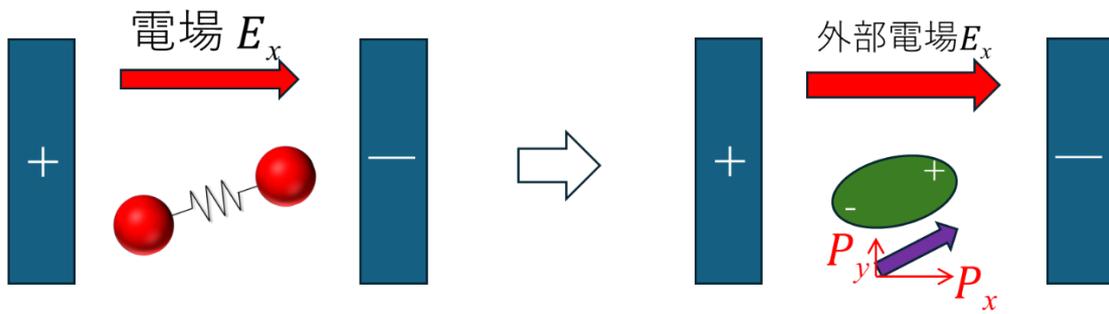


図 50 少し分子軸が傾いていると外部電場により誘起される双極子モーメントの向きは電場の向きと異なる方向にも成分を持つようになる。

ところが図 50 のように分子の向きが電場と異なっていれば（こちらの方がより一般的ですよ）誘導双極子モーメントの向きは電場の向きとは一致しません。したがって、分子などの物質に偏光した可視光が入射したときに生成するラマン光を含む散乱光の電場の振動方向は必ずしも入射光の偏光方向だけにはなりません（図 48）。このことを説明するときに分極率  $\alpha$  は図 49 に書き込まれているようなただの係数 ( $P = \alpha E$ ) ではなく、テンソルなのだ、という言い方がされます。どういうことかという、電場  $E$  も誘導双極子モーメント  $P$  もどちらもスカラーではなく  $x, y, z$  の方向性をもったベクトルであり、その 2 つを結び付ける分極率  $\alpha$  は  $3 \times 3$  のテンソルになるということです。

$$\begin{pmatrix} P_x \\ P_y \\ P_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{pmatrix}$$

この分極率テンソルは  $3 \times 3$  の成分からなりますが下記のようなことが知られています。

まず、 $\alpha_{xy}$  と  $\alpha_{yx}$  のように対角成分を挟んで対称の位置にある成分は等しくなることが知られています。したがって、 $3 \times 3$  の成分のうち 6 個が独立な成分ということになります。

また、上で示した  $x, y, z$  を取り直すことにより対角成分だけ残してあとはゼロにすることが可能だということも知られています。

$$\begin{pmatrix} \alpha_{x'x'} & 0 & 0 \\ 0 & \alpha_{y'y'} & 0 \\ 0 & 0 & \alpha_{z'z'} \end{pmatrix}$$

$x, y, z$  を  $x', y', z'$  に取り直すことにより対角成分だけになるのですが、これは  $x', y', z'$  が分子の分極率をとらえるのによい座標であることを示しています。

さて、この  $\alpha_{x'x'}$ ,  $\alpha_{y'y'}$ ,  $\alpha_{z'z'}$  を使って分子の分極率を図的に表す分極率エリプソイドというものを見ることがあります。

分極率エリプソイドは楕円球で示されます。下記のような関係式となります。

$$\frac{x^2}{\left(\frac{l}{\sqrt{\alpha_{x'x'}}}\right)^2} + \frac{y^2}{\left(\frac{l}{\sqrt{\alpha_{y'y'}}}\right)^2} + \frac{z^2}{\left(\frac{l}{\sqrt{\alpha_{z'z'}}}\right)^2} = 1$$

注意しないといけないのは  $\alpha_{x'x'}$ ,  $\alpha_{y'y'}$ ,  $\alpha_{z'z'}$  の逆数が各々の径と対応することです。つまり、分極率が大きくなるところで楕円球の径が小さくなります。

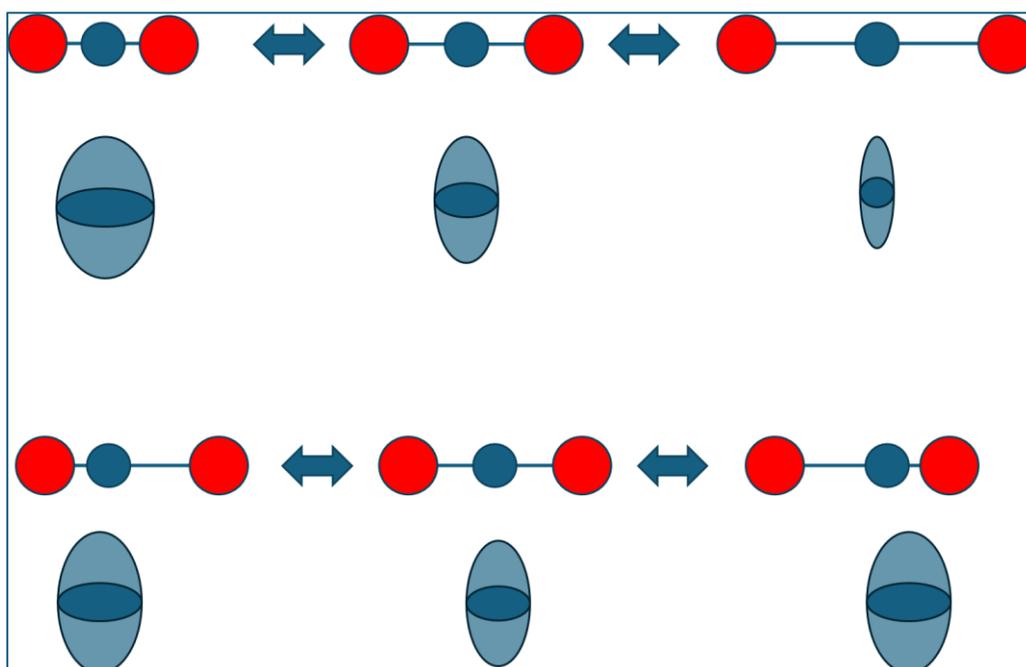


図 51 CO<sub>2</sub> 分子の対称・非対称伸縮振動の振動状態に対応する分極率エリプソイド。

図 44 や 45 の振動座標の関数としての分極率を議論するときこのエリプソイドを同時に示すことが多いように思います (私はこのエリプソイドを描くことの重要性を理解できていません)。

(8) 結晶の振動 (ラマンは $\Gamma$ 点のフォノンをみる)



図 52 孤立分子の振動と結晶中の分子の振動。

これまでラマン散乱の対象をなんとなく孤立分子を前提にして話を進めてきました。巨視的にみたときに孤立分子であれば“点”とみなせていろいろと簡単になるからなのですが、ここでは結晶の振動について考えていきます。しかし、本稿はあくまで“初心者に少しだけ詳しい”が基本路線なのでいろいろと端折るのですがとくに本章はそれが顕著なることをお許しください。さて、図 52 に示すように結晶中であっても孤立分子と同様な振動をみつけることができるのですが、どこが異なるのかというと結晶の中では単位格子がいくつも並んでいるということです。

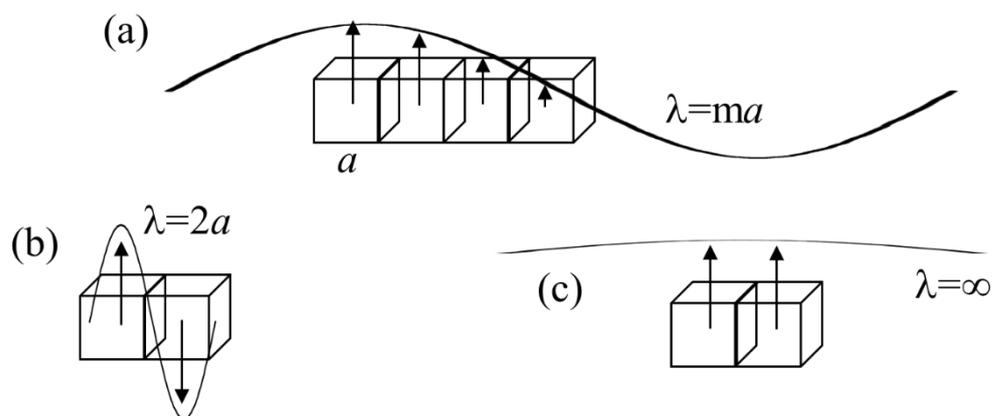


図 53 格子定数  $a$  の立方晶で振動による原子の変位を考える。(a)は一般的なケースで格子定数  $a$  の  $m$  倍の波にのって変位が進むと考える。(b)は一つの極限で隣同士で変位が真逆。(c)はすべての格子で変位が同じで、この時は波長無限大の波にのっていると考える。

単位格子がいくつも並んでいると孤立分子とは異なり、隣の振動を気にしながら振動することになります。同じ振動なのだけれど、少し隣とずれて振動する (図 53 (c) のように完全に同期して振動することもある)。遠目で眺めた時にこのずれ方を大きな波のようにとらえることができます (図 53)。この波の波長の逆数、すなわち波数 ( $k_R$ ) を横軸にとり格子振動のエネルギーをプロットしたものを格子振動の分散関係などといいます (図 54)。

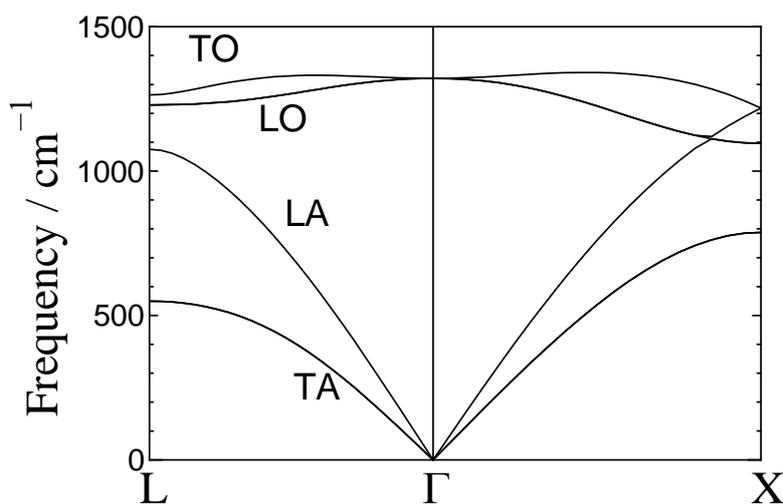


図 54 格子振動（フォノン）の分散関係。横軸は図 53 で示した波の波数 ( $\mathbf{k}_R$ ) に対応するもので、 $\Gamma$  点が波数ゼロになる。

横軸は波数 ( $\mathbf{k}_R$ ) なのですがなにやら変な記号が書かれています。 $\Gamma$  や X というのは逆格子空間で対称性の良い点を示しています。本来は逆格子空間内のすべての波数ベクトルに対して振動のエネルギーを描かなければいけないはずですがバンド構造などと同様に第一ブリルアンゾーンだけを示せば良いことになっています（ブリルアンゾーンを超えるところは逆格子ベクトルによりブリルアンゾーン内に戻される）。図 54 は逆格子空間の第一ブリルアンゾーンの対称性の良い点を結んだ分散関係になっています。図中の  $\Gamma$  点でエネルギーがゼロになるのが音響モードであり、T や L はそれぞれ横波、縦波を表します。

さて、ここから結晶のラマン散乱がこれまでみてきた孤立分子の散乱とどう異なるかをみていきましょう。記号が乱立して混乱しますが入射光の波数 ( $\mathbf{k}_i$ )、散乱光の波数 ( $\mathbf{k}_s$ ) に加えて格子振動の波数 ( $\mathbf{k}_R$ ) が入ってきます。また、孤立分子との大きな違いは図 55 のように入射光、散乱光を書いたとき散乱中心 O に孤立分子がいるのですが結晶の場合にはこの中心からずれたところにも単位格子が並んでいます。

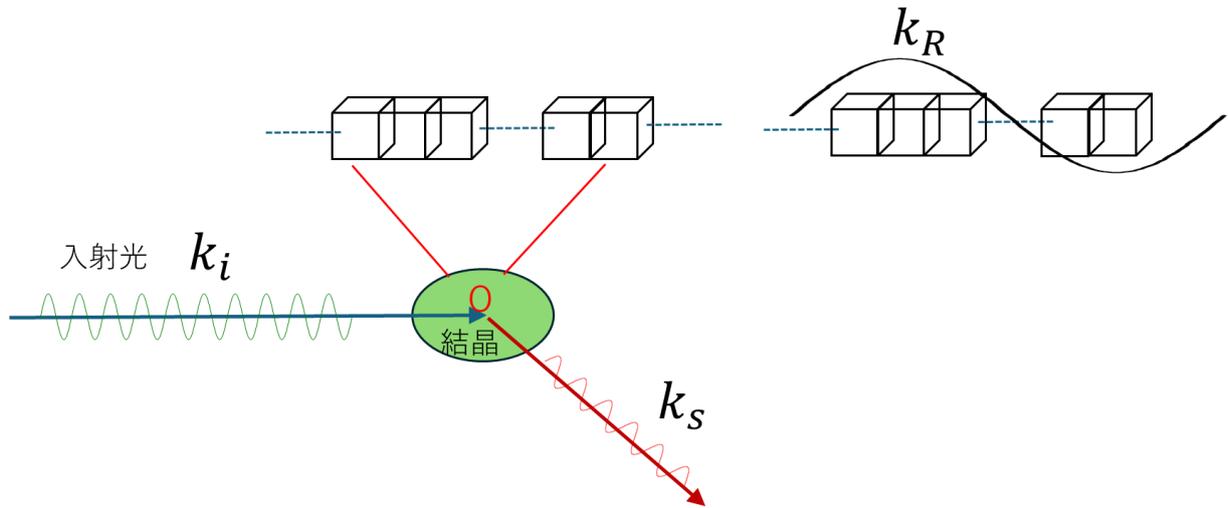


図 55 結晶による光の散乱。

当然ながら散乱中心 O からずれた位置にある単位格子からも散乱は起こります。単位格子に番号をふり、1, 2, 3, ..., n, と名前を付けたうえで O からの距離を  $r_n$  で示します。

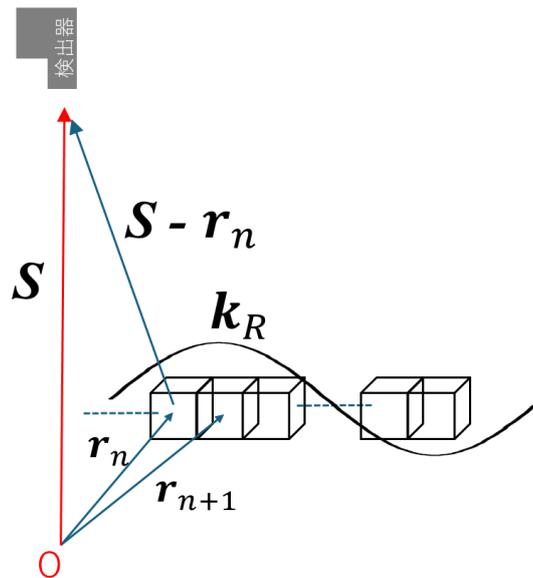


図 56 結晶の中にある単位格子による光の散乱。

散乱中心から離れた位置にある単位格子からの散乱は散乱中心からのものとは少しずれます。このずれは位相の違いであらわすことができます。(6) 章では散乱中心に入射光が入った時に分子が感じる電場は下記のようにあらわしていました。

$$E = E_0 \cos(2\pi\nu_0 t)$$

これまでこのように書いてきましたが、 $n$  番目の単位格子のところではこの位相のずれを考慮して次のような形になります。

$$E_n = E_0 \cos(2\pi\nu_0 t - \mathbf{k}_i \cdot \mathbf{r}_n)$$

また、分極率についても孤立分子のときは下記のように簡単でした。

$$\alpha = \alpha_0 + \alpha_1 \cos(2\pi\nu_{vib} t)$$

これが結晶中の  $n$  番目の単位格子のところでは少々ややこしくなります。

$$\alpha_n = \alpha_0 + \alpha_1 \cos(2\pi\nu_{vib} t - \mathbf{k}_R \cdot \mathbf{r}_n)$$

これらをもとに（6）章と同様の展開を行っていくとラマン光の部分を導くことができます。あくまで結晶中の  $n$  番目の単位格子のところでのということに注意して下記をみるのが重要です。

$$P_n = \alpha_n E_n = \{\alpha_0 + \alpha_1 \cos(2\pi\nu_{vib} t - \mathbf{k}_R \cdot \mathbf{r}_n)\} E_0 \cos(2\pi\nu_0 t - \mathbf{k}_i \cdot \mathbf{r}_n)$$

これを展開して三角関数の加法定理を頑張ってストークス光に関わる部分を抜き出すと下記のようにになります。

$$P_{sn} = \frac{1}{2} E_0 \alpha_1 \cos\{2\pi(\nu_0 - \nu_{vib})t - (\mathbf{k}_i - \mathbf{k}_R) \cdot \mathbf{r}_n\}$$

注意しないとイケないのはこれはあくまで結晶中の  $n$  番目の単位格子のところでのということです。結晶の中にはたくさんの単位格子が含まれており、これらの単位格子すべてが散乱体となります。検出器のところにはすべての単位格子からの散乱波が足し算されて届くこととなります。この足し算をするときに少し気をつけないといけないのは図 50 に書いた  $\bigcirc$  から検出器までの距離と  $\bigcirc$  から単位格子までの距離の違いです。前者は後者に比べて圧倒的に大きいことに注意すると検出器で感じる電場  $E_s$  は次のようになります。

$$E_s = E_0 \sum_n \cos\{2\pi(\nu_0 - \nu_{vib})t - \mathbf{k}_s \cdot \mathbf{S} - (\mathbf{k}_i - \mathbf{k}_s - \mathbf{k}_R) \cdot \mathbf{r}_n\}$$

ここがわかりにくいところなのですが、 $n$  についての足し算を行った時すこしずつ位相が異なる波を足し算するとお互いに打ち消しあってゼロになってしまいます。ゼロにならないためには  $n$  について位相の変化がないことが条件になります。このためには下記が要求されます。

$$\mathbf{k}_i - \mathbf{k}_s - \mathbf{k}_R = 0$$

これは何を言っているのかというと、散乱の過程で運動量が保存されますよ、ということを言っています。

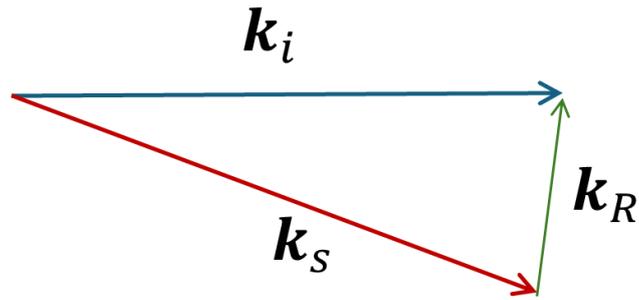


図 57 ラマン散乱では入射光、散乱光、フォノンの3者で運動量が保存される。

同様のことをアンチストークスについても行うことができます。すると重要な結論として下記が導かれます。

$$k_R = \pm(k_i - k_s)$$

これだけの準備をしたうえでよく言われる「ラマン散乱ではフォノン分散曲線の $\Gamma$ 点のところだけを見る」というのはどういうことなのかをみていきましょう。フォノン分散曲線の横軸は波数であることは説明しました。この波数の大きさはブリルアンゾーン内ということになります。単純化して単位格子長さ  $a$  の一次元結晶であれば  $0$  から  $\pm\pi/a$  までとなります。一般的な単位格子の大きさは数  $\text{\AA}$  であるから、仮に  $5 \text{\AA}$  として  $\pi/a$  は  $0.5\pi \times 10^8 \text{ cm}^{-1}$  となります。これに対して、ラマン散乱光ベクトル  $k_R$  の大きさは入射光ベクトル（波数ベクトル）  $k_i$  と散乱光ベクトル  $k_s$  の運動量保存を考え、この両者が平行のとき最大、最小となることに注意すると  $k_i - k_s \leq k_R \leq k_i + k_s$  となります。入射光は可視光で波長  $500 \text{ nm}$  とすると  $k_i$  が  $4\pi \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ 。ラマン散乱が  $1000 \text{ cm}^{-1}$  だとして  $k_s$  は  $3.8\pi \times 10^8 \text{ cm}^{-1}$  程度になります。すると、 $0.2\pi \times 10^4 \text{ cm}^{-1} < k_R < 7.8\pi \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$  となるがブリルアンゾーンの境界として見積もられた値と比較すると4ケタ近く小さいことがわかります。つまり、ラマン分光で観測されるのはフォノンの分散曲線のうち、ほぼ  $k_R = 0$ 、つまり  $\Gamma$  点付近だけ、ということがわかります。

## (9) 指標表からラマン活性の振動モードを読み取る

ラマン散乱を学習しているとあちこちで群論に関わる記述に出会います。本稿は“少しだけ詳しい”がモットーなので群論を網羅的に取り扱うわけでは毛頭なく、初学者の方の学習の手助けになりそうなところをいくつか拾い上げることを行います。私が同様の目的で別のところに書いたもののコピー&ペーストが主体になっていて主に指標表の使い方の簡単な説明書きになっています。

理論計算の論文の分子軌道に  $a_{1g}$ 、 $e_{2g}$  といった表記が出てくるなと思うと、同じ記号がラマンなどの振動分光の論文にもでてきます。無機化学の教科書で錯体の金属イオンの d 電子が八面体配位のときに  $t_{2g}$  と  $e_g$  に四面体配位のときには  $t_2$  と  $e$  に分裂すると必ず習うと思います。これらの記号はマリケンの記号といいます。とってつけたような説明を書けば以下のようになります。

- ① 一次元既約表現は **A or B** で表し、主軸に対して対称な場合は **A** (指標が 1)、主軸に対して反対称な場合は **B** (指標が -1) で表す。主軸に垂直な  $C_2$  を持つとき、これに対称なものは下付数字 1 を反対称なものは下付数字 2 をつける。
- ② 二次元既約表現は **E** で表し、三次元既約表現は **T** で表す。
- ③ 主軸に垂直な  $\sigma_h$  面に対して対称なものに ' をつけ、反対称なものに " をつける。
- ④ 反転に対して対称なものに下付 **g** を、反対称なものに下付 **u** をつける。

とこんな感じなのですが、規約表現や指標、1次元とか2次元とかといきなり言われても困るという方も多いと思います。この節ではこうしたものがどのようなものであるのかをみていきます。きわめて個人的な見解になりますが、群論はいろいろと役にたつのですが、とりわけ指標表というものがきわめて強力だと思います。ここでは指標とは何で指標表とはなにかということ言葉をではなく実例を通して理解していくことを試みてみます（このようなやり方は完全性に欠け、時にまどろっこしいことになるかもしれないけれど）。

群論と聞いて点群や空間群を連想された方は多いでしょう。分子や結晶の構造を対称性で分類するというもので点群や空間群はもちろん重要ですがここでは直接は取り扱いません。しかし、なじみあるいくつかの分子の対称性を例にとりながら目標となる指標表の理解を目指しましょう。

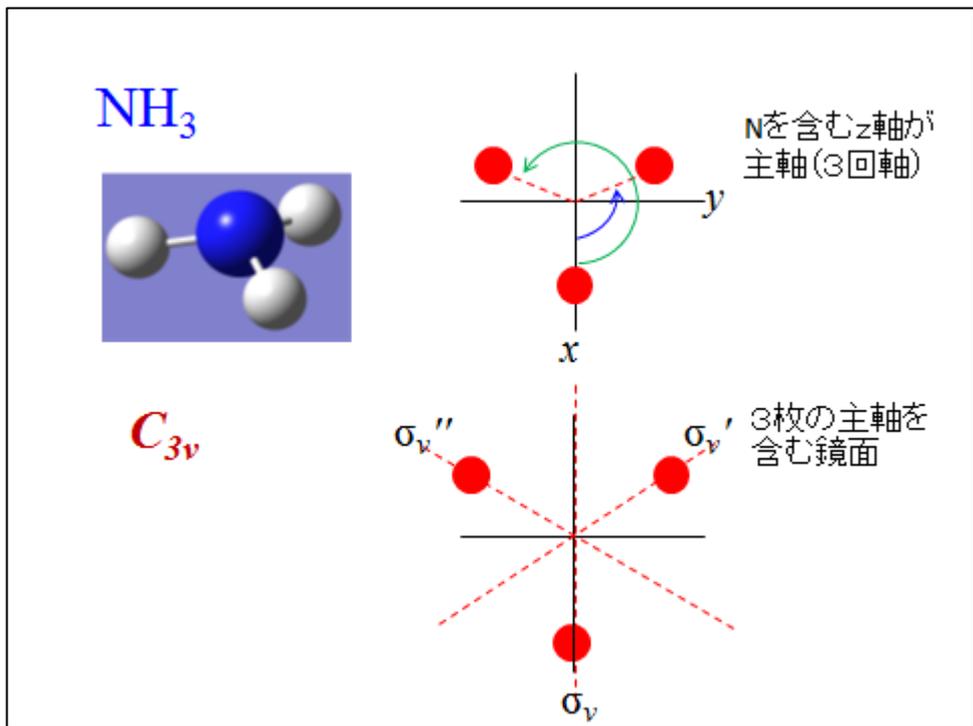


図 58 NH<sub>3</sub> 分子の対称操作。

さっそく、NH<sub>3</sub>分子をとりあげて考えていくことにしましょう。図 58 に示すような構造で点群は  $C_{3v}$  になります。N からまっすぐにおろした点線が主軸であり、この軸のまわりに 3 回軸があります。また、この軸を含み H を通る面が鏡面になります。ちょっとだけ面倒な話は 3 回軸のほうは対称操作としては主軸の回りに 120 度回転と 240 度回転の 2 つがあり、鏡面のほうは 3 つの H を含む 3 つの鏡面が対称操作としてあるということです。さらにもうどのような点群にも “何もしない” 対称操作 (E: 恒等操作) もあります。つまり、 $C_{3v}$  について E,  $C_3, C_3^2, \sigma_v, \sigma_v', \sigma_v''$  の 6 つの対称操作があります。この対称操作の一つ一つを群の「要素」といいます。要素の数のことは「位数」と言い、要素の中で  $C_3$  と  $C_3^2$  のようなものを「類」といいます。きちんとした類の定義や証明はなくとも見当はつくと思うのでここでは省略します。 $C_{3v}$  には E, ( $C_3, C_3^2$ ), ( $\sigma_v, \sigma_v', \sigma_v''$ ) の 3 つの類があります。この類の数はあちに出てくる規約表現の数に等しい。さて、対称操作を 2 つ続けて行くとそれは一つの対称操作と同じになります。この対称操作の掛け算を実際にやってみると図 61 の表のようになり、どの列にも一度ずつ対称操作が表れてきます。これを再配列の定理というらしいが証明は成書に譲りここでは実際に掛け算をやって楽しむにとどめます。

## 対称操作(群の要素)

$C_{3v}$ には以下の要素がある。

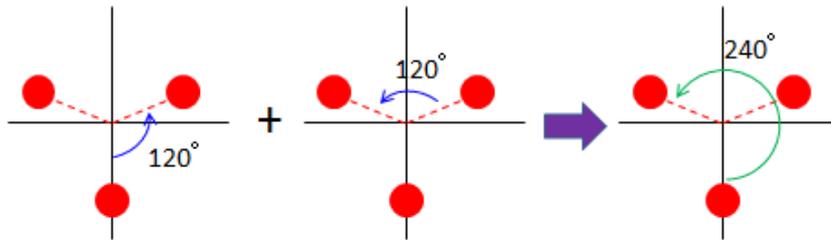
- ① 恒等操作E(すべての群にある)  
何もしないという操作
- ② 3回軸  
120° 回す $C_3$ と240° 回す $C_3^2$ の2つ
- ③ 鏡面(主軸を含む)  
前頁のように $\sigma_v, \sigma_v', \sigma_v''$



E,  $C_3, C_3^2, \sigma_v, \sigma_v', \sigma_v''$  の6つ

図 59 NH<sub>3</sub>分子の対称操作。

## 要素の掛け算 (対称操作2回)



$$C_3^2 = C_3 \times C_3$$

図 60 NH<sub>3</sub>分子の対称操作の掛け算。

## 掛け算表(積表)

|              | E            | $C_3$        | $C_3^2$      | $\sigma_v$   | $\sigma_v'$  | $\sigma_v''$ |
|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| E            | E            | $C_3$        | $C_3^2$      | $\sigma_v$   | $\sigma_v'$  | $\sigma_v''$ |
| $C_3$        | $C_3$        | $C_3^2$      | E            | $\sigma_v''$ | $\sigma_v$   | $\sigma_v'$  |
| $C_3^2$      | $C_3^2$      | E            | $C_3$        | $\sigma_v'$  | $\sigma_v''$ | $\sigma_v$   |
| $\sigma_v$   | $\sigma_v$   | $\sigma_v'$  | $\sigma_v''$ | E            | $C_3$        | $C_3^2$      |
| $\sigma_v'$  | $\sigma_v'$  | $\sigma_v''$ | $\sigma_v$   | $C_3^2$      | E            | $C_3$        |
| $\sigma_v''$ | $\sigma_v''$ | $\sigma_v$   | $\sigma_v'$  | $C_3$        | $C_3^2$      | E            |

←先

↑  
後

図 61 NH<sub>3</sub> 分子の対称操作の掛け算表。

さて NH<sub>3</sub> にもどりましょう。主軸（すなわち C<sub>3</sub> 軸）を z 軸にとり、x 軸上に H をひとつおく配置で考えていきます。最初に書いておくとこれから群の表現ということを考えていくのですが、端的にいうと対称操作を行列で表記しようということです。このように書き、以下のことを眺めていると一つの対称操作にひとつの表現があるかのように誤解してしまうかもしれないので注記しておきたいのは表現は 3 行 3 列に限らず、きわめてたくさんあるということです。

さて、実際に C<sub>3v</sub> の表現をみていくのですが、原子座標の変換がわかりやすいのでまずこれについて考えましょう。C<sub>3v</sub> の要素には E, C<sub>3</sub>, C<sub>3</sub><sup>2</sup>, σ<sub>v</sub>, σ<sub>v</sub>', σ<sub>v</sub>'' がありました。まず、恒等操作 E についてはどの原子もこの操作により位置を変えません。したがって、その変換を下記のように書くことができます。

$$\begin{pmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix}$$

このとき、 $\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$  を E の表現といいます。次に C<sub>3</sub> について考えましょう。図に示すようにこの操作により H<sub>1</sub> は H<sub>2</sub> に移動します。これを行列で表すと次のようになります。

$$\begin{pmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos 120^\circ & -\sin 120^\circ & 0 \\ \sin 120^\circ & \cos 120^\circ & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix}$$

同じように C<sub>3</sub><sup>2</sup> の表現は上の行列の 120 のところを 240 に代えればよい。C<sub>3</sub>, C<sub>3</sub><sup>2</sup> の表現は以下ようになります。

$$\begin{pmatrix} 1 & \sqrt{3} & 0 \\ -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

$$\begin{pmatrix} 1 & \sqrt{3} & 0 \\ -\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

のこりの  $\sigma_v, \sigma_v', \sigma_v''$  の表現はなかなか面倒だが高校生に戻ってごちゃごちゃやると次のようなものが得られると思います。

$$\begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

$$\begin{pmatrix} 1 & \sqrt{3} & 0 \\ \frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

$$\begin{pmatrix} 1 & -\sqrt{3} & 0 \\ \frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

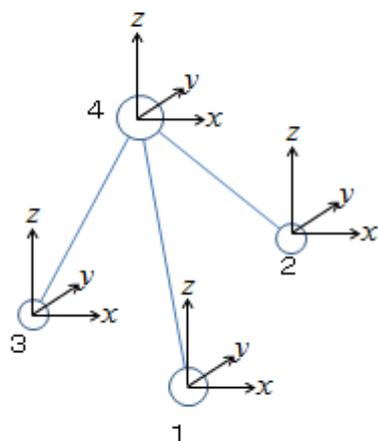
これらの表現が正しいかどうかはさきに確認した対称操作の掛け算表がこれらの行列でも再現できるかチェックすればよい。例えば、 $C_3$  を 2 回行えば  $C_3^2$  になるはずだ。

$$\begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

同様に  $\sigma_v$  後に  $\sigma_v'$  を実施すると  $C_3^2$  になるがこれも行列の掛け算で確認できます。

ここまででなかなか美しくまとまっているので最初の注意を忘れてしまいそうだが表現は 3 行 3 列に限らないことを再確認しましょう。図 62 に示すような各原子を起点とするカーテシアン座標軸の変換を考えましょう。いささか変な例だと思われるかもしれないが赤外吸収分光 (IR 分光) やラマン分光の振動モードの解析にはこのような変換を考える必要があります。 $C_3$  の表現はどうなるかという少々面倒ではあるが下記のようになります (図 63)。

## 大きな行列表現



各原子の座標変位ベクトルを基底とする表現を考える

図 62 NH<sub>3</sub> 分子の各原子の座標変位を基底にとる。

## 大きな行列表現

座標変位ベクトルに対する C<sub>3</sub> 表現

$$\begin{pmatrix} x1' \\ y1' \\ z1' \\ x2' \\ y2' \\ z2' \\ x3' \\ y3' \\ z3' \\ x4' \\ y4' \\ z4' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \dots & \dots \\ \dots & \dots \\ \dots & \dots \\ \dots & \dots \\ \dots & \dots \\ \dots & \dots \\ \dots & \dots \\ \dots & \dots \\ \dots & \dots \\ \dots & \dots \\ \dots & \dots \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x1 \\ y1 \\ z1 \\ x2 \\ y2 \\ z2 \\ x3 \\ y3 \\ z3 \\ x4 \\ y4 \\ z4 \end{pmatrix}$$

図 63 図 62 の基底に対する C<sub>3</sub> 対称操作の表現。

この大きな行列も繰り返しになるが表現です。

言葉が難しいがある行列を別の行列とその逆行列で挟んで積をとることを相似変換といいます。ある群の表現としての行列が E,A,B... のとき、同じ相似変換をするとその変換後の行列もまた、その群の表現となります。

**相似変換**

行列Aに対してある行列xとその逆行列x<sup>-1</sup>をつぎのように作用させることを相似変換という

$$\begin{pmatrix} A' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} x^{-1} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} A \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \end{pmatrix}$$

もし、A, B, C.....がある群の要素である時、A', B', C'.....もまた、その群の表現となる。

図 64 行列の相似変換。

**表現行列の区画因数化**

大きな行列においてうまく相似変換により次のような表現を見つけることができることがある。

**可約表現**  
もとの大きい行列

**規約表現**

図 65 行列の区画因数化と可約表現。

この相似変換のなかでうまくすると、さきにみたような大きな行列を図のように対角に区画整理されたような行列に変換することができる場合があります（区画因数化という）。この区画整理された部分の行列はそれ自体が群の表現となっています。この区画整理される前の大きな行列を可約表現といい、一方、これ以上区画整理できない小さい行列を既約表現といいます。

群の表現にはたくさんものがあるとすでに述べましたが、この規約表現については限りがあり、“規約表現の数は類の数に等しい”という規則があります。例えばさきほどから見ている  $C_{3v}$  という群では類の数は3であるから規約表現は3つということになります。なお、可約表現から規約表現をえるための相似変換を見つけるのは大変ではないかと思われた方も多いのではないかと思います。実際にはこの相似変換を見つける作業は必要ではなく（必要な場合もちろんあると思いますが、少なくとも本書の中では必要ではない）後で述べるようなトリックのような方法で規約表現の数や種類を決めることができます。

さきほど、トリックのようなど書いたが、実はトリックでもなんでもなくきちんと数学的に証明できるのだと思いますが、素養のない私にはトリックのように感じてしまうのが、この指標です。この指標というのは何のことなのかというと、先ほどまで扱っていた表現の行列の対角成分を足し算したものです。そんなものに何の意味があるのかと思われた方は、私と同じ感覚です。ところがこの指標はものすごく強力で群論の中でもっとも重要なのではないかと、と指標の数学的意味が理解できない私が言ってもダメですね。くどいですが、行列の対角成分のただの足し算が指標です。

$$\begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

の指標は1ですし、

$$\begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

の指標は0です。

**指標**

行列の対角成分を足し算したものを指標という

$E \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$ 
この行列では  
1+1+1 = 3 が指標

$C_3 \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$ 
この行列では  
-1/2-1/2+1 = 0 が指標

図 66 行列の指標。

指標の説明から一足飛びに指標表の説明に行くのは普通の群論の教科書ではありえないが、もともと教科書ではないのでお許しいただくことにします。群論の教科書においては巻末にこの指標表がずらっと並んでいます。いままでの知識でこの指標表が何をまとめたものかということは理解できるのでこれをまず説明します。しかし、この指標表がいかに強力であるのかといったことや、どうやったらこの指標表を作り上げることができるのかといったことはいままでの知識だけではさっぱり理解できないと思いますが、これらについては後回しにすることにいたします。

**指標表**

$C_{3v}$ の指標表

|       | $E$ | $2C_3$ | $3\sigma_v$ |                    |                          |
|-------|-----|--------|-------------|--------------------|--------------------------|
| $A_1$ | 1   | 1      | 1           | $z$                | $x^2+y^2, z^2$           |
| $A_2$ | 1   | 1      | -1          | $R_z$              |                          |
| $E$   | 2   | -1     | 0           | $(x,y) (R_x, R_y)$ | $(x^2-y^2, xy) (xz, yz)$ |

基底の例

既約表現の組      指標

類(要素)

図 67 指標表の例。

図 67 に書き込んだ説明を読んでもらえばすぐにわかると思いますが、表の上段に群の対称操作が書かれています。左の列には  $A_1$  とか  $E$  とかが書かれています。これは規約表現の組を表します。マリケンの記号と呼ばれます。A, B は一次元の表現、E は 2 次元、T は 3 次元の表現に対応します。右の 2 列は説明が難しいのですが、規約表現の組に対応する基底（そのものでも良いし、それに対応するものでも良い）になります。ややこしい言い回しになりますが、例えば  $C_{3v}$  においては“座標  $z$  は  $A_1$  のように変換される”といえます。説明を飛ばしてしまった表の中央部の 1 とか -1、2 といった数字は対応する規約表現の指標になります。

## 既約表現の記号

一次元の表現は A か B。二次元は E, 三次元は T。

1. 主軸の  $C_n$  軸の回転に対して対称的 A、反対称的 B
2. 添え字の 1, 2 は主軸に垂直な  $C_2$  軸 (または  $\sigma_d$ ) に対して対称的 1、反対称的 2
3. プライム、二重プライムは  $\sigma_h$  に対する対称性
4. 対称心がある群では反転に対して対称 g、反対称 u

図 68 規約表現の記号。

## 指標表に関わるルール

1. 既約表現の数は類 (要素の固まりの数) の数と同じ
2. 表現の次元の二乗和が位数  $h$  (要素の数) に等しい
3. 既約表現の指標の二乗和は位数  $h$  (要素の数) に等しい
4. 2つの規約表現の指標のベクトルは直交

図 69 指標表に関わるルール。

何が強力なのかさっぱりわからない方も多いと思いますので、指標表で何ができるのかをいくつか確認していきたいと思います。まずは分子の構造が決まった時、許される IR, Raman 振動モードを予測してみましょう。振動は原子位置の変位であるので最初に分子を構築する全ての原子の位置の変化を考えます。図に示したように各原子の座標変位を基底とし対称操作に対応する表現を考えその表現の指標を求めます。このように書くとその作業は絶望的に大変であるように思うかもしれませんが、しかし、指標は表現の対角成分の和であることを改めて思い浮かべてみると実際の作業量は思ったほど大変ではありません。何を言っているのか？と思った方は NH<sub>3</sub> 分子で C<sub>3</sub> 対称について座標変位ベクトルを基底として実際に指標を求めてみるとよいと思います。H 原子のところは直ちに考えなくてよいことに気がつくはずですが。なぜなら 1 番の H 原子は 2 番の H 原子の所に移動してしまうので x<sub>1</sub>, y<sub>1</sub>, z<sub>1</sub> は x<sub>2</sub>, y<sub>2</sub>, z<sub>2</sub> で書くことになり対角成分にはゼロが並ぶことになるからです。するとあとは N 原子について考えればよいことになります。z 軸は C<sub>3</sub> で不変であるからその対角成分は 1 になります。一方、x, y については 120° 回るので高校生に戻って

$$\begin{pmatrix} x' \\ y' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & -\sqrt{3} \\ \sqrt{3} & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix}$$

となります。つまり、指標はこの部分だけで -1 です。z 軸のところは 1 があったから合計でゼロとなります。

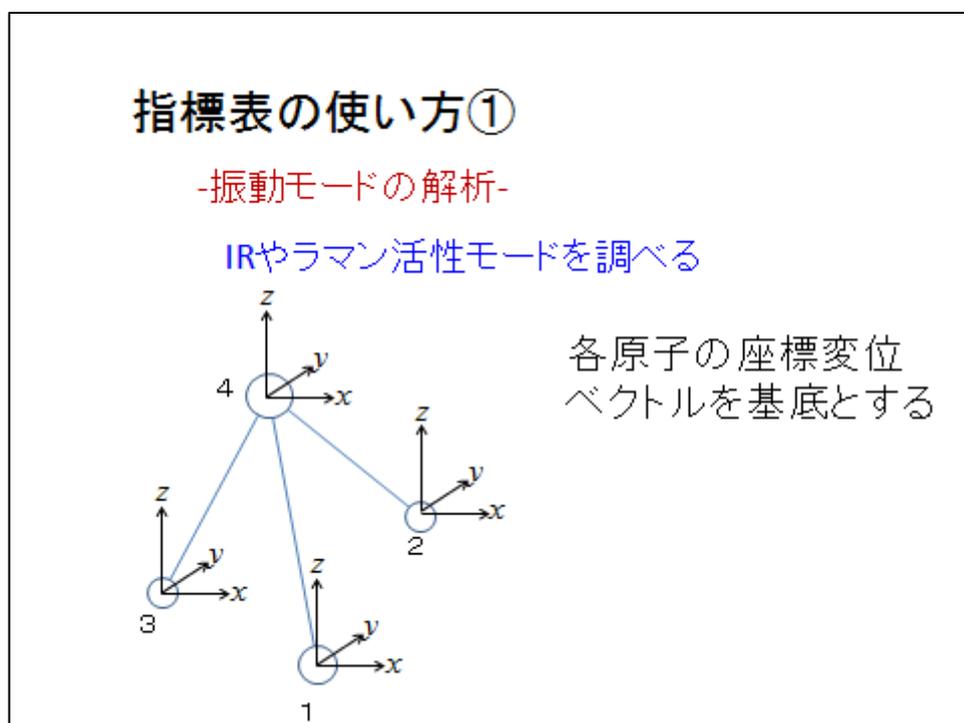


図 70 指標表の振動解析への応用。



### NH3

|                 | E  | 2C <sub>3</sub> | 3σ <sub>v</sub> |                                        |                                                 |
|-----------------|----|-----------------|-----------------|----------------------------------------|-------------------------------------------------|
| A <sub>1</sub>  | 1  | 1               | 1               | z                                      | x <sup>2</sup> +y <sup>2</sup> , z <sup>2</sup> |
| A <sub>2</sub>  | 1  | 1               | -1              | R <sub>z</sub>                         |                                                 |
| E               | 2  | -1              | 0               | (x,y) (R <sub>x</sub> R <sub>y</sub> ) | (x <sup>2</sup> -y <sup>2</sup> , xy) (xz, yz)  |
| Γ <sub>振動</sub> | 12 | 0               | 2               |                                        |                                                 |

この Γ<sub>振動</sub> の中にどんな規約表現があるかを数えます。

これには便利な規則があって次のようにして数えます。 指標表の指標

$$a_i = \frac{1}{h} \sum \chi(R)\chi_i(R)$$

↖ 指標表の指標
 ↖ 可約表現の指標

位数

$$a_1 = \frac{1}{6} \{1(1)(12) + 2(1)(0) + 3(1)(2)\} = 3$$

$$a_2 = \frac{1}{6} \{1(1)(12) + 2(1)(0) + 3(-1)(2)\} = 1$$

$$a_3 = \frac{1}{6} \{1(1)(12) + 2(-1)(0) + 3(0)(2)\} = 4$$

Γ<sub>振動</sub> = 3A<sub>1</sub> + A<sub>2</sub> + 4E が得られた

図 72 振動変位に対する表現に含まれる規約表現の求め方 1。

### NH3

Γ<sub>振動</sub> = 3A<sub>1</sub> + A<sub>2</sub> + 4E とわかりましたが、これは多すぎます。

なぜなら非直線型の4原子分子の基準振動の数は  
自由度 3 × 4原子 - 6 = 6個 だからです。

6を引いています、これは分子全体の並進と回転です。

すべての原子がx, y, zの同じ方向に  
動くときなので、指標表でx, y, zが基  
底となるものを探す

同じ理屈で、指標表で  
R<sub>x</sub>, R<sub>y</sub>, R<sub>z</sub>が基底となるもの  
を探す

A<sub>1</sub> + E

A<sub>2</sub> + E

これを引くと

$$\Gamma_{\text{振動}} = 2A_1 + 2E$$

図 73 振動変位に対する表現に含まれる規約表現の求め方 2。

NH<sub>3</sub>分子の場合は図 72 に示したように

$$\textcircled{1} \Gamma_{\text{振動}} = 3A_1 + A_2 + 4E$$

となります (すなわち 4つの一次元、4つの二次元規約表現)。これで解決かと言うとそうではなく、ここから真の (意味のある) 振動を抜き出す必要があります。何を言っているのかと言うと上の規約表現の中には分子の並進や回転が含まれているのでこれを取り除くのです。取り除く作業は指標表で  $x, y, z$  が基底になっているもの ( $A_1$  と  $E$ ) と  $R_x, R_y, R_z$  が基底となっているもの ( $A_2$  と  $E$ ) を探し出すことになります。①から ( $A_1$  と  $E$ ) + ( $A_2$  と  $E$ ) を引くと

$$\Gamma = 2A_1 + 2E$$

が得られます。これが NH<sub>3</sub> の振動モードということになります (図 73)。

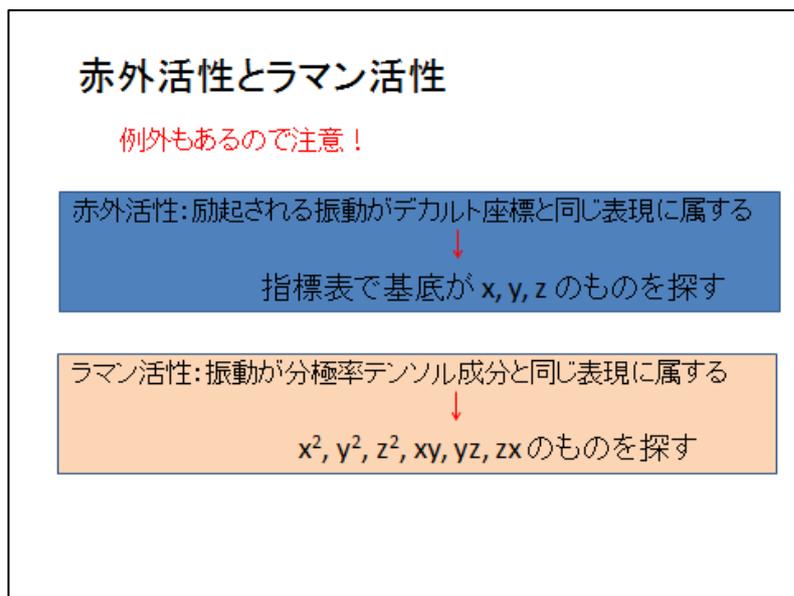


図 74 振動のラマン活性、IR 活性の見極め方。

### NH<sub>3</sub>

基準振動は  $\Gamma_{\text{振動}} = 2A_1 + 2E$  とわかった。

|       | $E$ | $2C_3$ | $3\sigma_v$ |                     |                          |
|-------|-----|--------|-------------|---------------------|--------------------------|
| $A_1$ | 1   | 1      | 1           | $z$                 | $x^2+y^2, z^2$           |
| $A_2$ | 1   | 1      | -1          | $R_z$               |                          |
| $E$   | 2   | -1     | 0           | $(x, y) (R_x, R_y)$ | $(x^2-y^2, xy) (xz, yz)$ |

前頁のルールから、赤外活性:  $A_1, E$ 、ラマン活性:  $A_1, E$

図 75 指標表からどの規約表現がラマン活性、IR 活性かを知る方法。

続いて IR 活性と Raman 活性について調べてみましょう。これらの活性については一次の近似のもとで IR 活性は

励起される振動がデカルト座標と同じ表現に属する（指標表で基底が  $x, y, z$  のものを探す）

Raman 活性は

振動が分極率テンソル成分と同じ表現に属する（指標表で  $x^2, y^2, z^2, xy, yz, zx$  のものを探す）

のようになります。本稿は“ラマン散乱について少しだけ詳しく”なのでこのラマン活性に関わるところをもう少しだけ解説しましょう。

分子にはさまざまな振動モードがあります。その中の一つのモード  $j$  だけが  $n=0$  から  $n=1$  に励起したと考えます（これを基音遷移というらしい）。この時の分子の振動の波動関数の変化は

$$\Psi_0(0)\Psi_1(0)\Psi_2(0)\cdots\Psi_j(0)\cdots$$

から

$$\Psi_0(0)\Psi_1(0)\Psi_2(0)\cdots\Psi_j(1)\cdots$$

というような感じになります。

$$\Psi_v^0 = \Psi_0(0)\Psi_1(0)\Psi_2(0)\cdots\Psi_j(0)\cdots$$

$$\Psi_v^j = \Psi_0(0)\Psi_1(0)\Psi_2(0)\cdots\Psi_j(1)\cdots$$

このように書けば  $\Psi_v^0$  が基底状態、 $\Psi_v^j$  がモード  $j$  だけが励起した励起状態の振動の波動関数ということになります。さて、ラマン散乱においては次のような積分を行った時にゼロにならないところがある、ということが散乱が現れるために要求されます。

$$\int \Psi_v^0 \alpha \Psi_v^j d\tau$$

ここで  $\alpha$  は分極率テンソルの成分を表す。

$$\begin{pmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} \end{pmatrix}$$

$\alpha$  はデカルト座標の二次関数 ( $x^2, y^2, z^2, xy, yz, zx$ ) になることから、上記の積分でゼロにならないところがあるためには、基準振動が ( $x^2, y^2, z^2, xy, yz, zx$  あるいは  $x^2 - y^2$  のような組み合わせ) と同じ表現に属することが必要となります。

具体的に  $\text{CO}_3^{2-}$  について活性を調べると下記の指標表を頼りに

IR 活性 :  $2E' + A_2''$

Raman 活性 :  $A_1' + 2E'$

となります。

$\text{CO}_3^{2-}$   $D_{3h}$

コトンの「群論の化学への応用」の例そのまま

|                      | $E$ | $2C_2$ | $3C_2$ | $\sigma_h$ | $2S_3$ | $3\sigma_v$ |              |                 |
|----------------------|-----|--------|--------|------------|--------|-------------|--------------|-----------------|
| $A_1'$               | 1   | 1      | 1      | 1          | 1      | 1           |              | $x^2+y^2, z^2$  |
| $A_2'$               | 1   | 1      | -1     | 1          | 1      | -1          | $R_z$        |                 |
| $E'$                 | 2   | -1     | 0      | 2          | -1     | 0           | $(x,y)$      | $(x^2-y^2, xy)$ |
| $A_1''$              | 1   | 1      | 1      | -1         | -1     | -1          |              |                 |
| $A_2''$              | 1   | 1      | -1     | -1         | -1     | 1           | $z$          |                 |
| $E''$                | 2   | -1     | 0      | -2         | 1      | 0           | $(R_x, R_y)$ | $(xz, yz)$      |
| $\Gamma_{\text{振動}}$ | 12  | 0      | -2     | 4          | -2     | 2           |              |                 |

$\Gamma_{\text{振動}} = A_1' + A_2' + 3E' + 2A_2'' + E''$  並進と回転をとると

$\Gamma_{\text{振動}} = A_1' + 2E' + A_2''$

赤外活性:  $2E' + A_2''$   
 ラマン活性:  $A_1' + 2E'$

図 76  $\text{CO}_3^{2-}$  についてラマン活性、IR 活性の振動モードがいくつあるかの求め方。

## (10) ラマンテンソルと偏光ラマン

ここからは偏光ラマンについて考えていきます。これまでの説明においても偏光した光を描いてきていたのですが（下の図では光の電場の波を  $x$  方向だけに書いていますが、これは  $x$  方向に偏光した光ということになります）それはもっぱら非偏光の光を描くのが面倒だという理由からでした。実際の実験においては意図的に偏光フィルターを入れない限りは非偏光で実験することが多いと思います。しかし、偏光した光を使うことで分子振動の対称性に関する情報を得ることができるなどのメリットがあります。どういう仕掛けなのかを簡単にみていきましょう。

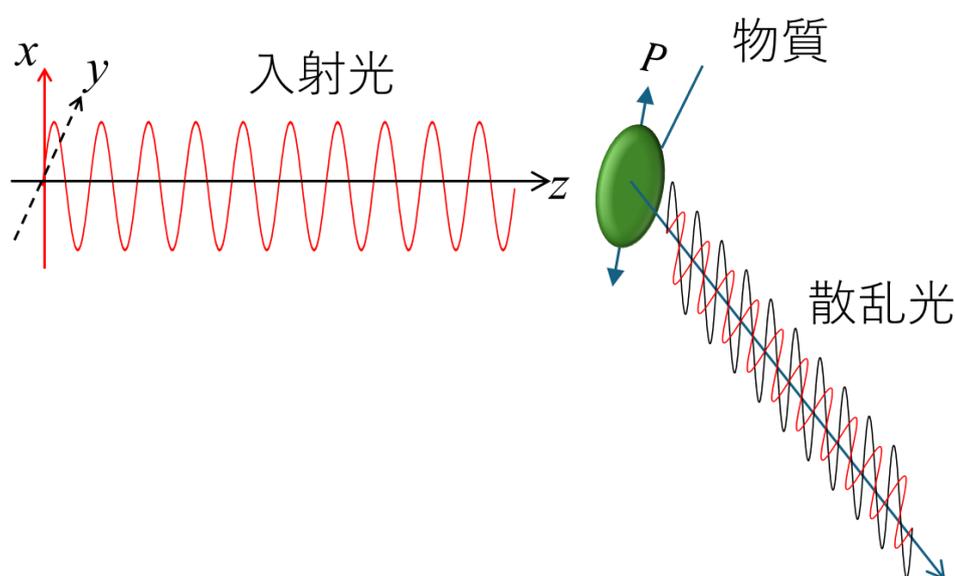


図 77 図 48 の再掲（座標を取り直しています）。

図 77 は物質に  $e_i$  方向（図では  $x$  方向）に偏光した光を照射しても散乱光にはさまざまな成分の光が含まれることを示しています。散乱光の特定の偏光成分  $e_s$  の散乱強度は古典的な導出により下記のように書けます。

$$I \propto |e_s \alpha_i e_i|^2$$

この部分の詳細な導出は成書に譲ることとしてこれまでの説明との関係を述べていきます。

(6) 章のところではラマン散乱の古典的描像を導くうえで下記のように記しました。

まず、入射する電場をこう書きました。

$$E = E_0 \cos(2\pi\nu_0 t)$$

その光が入射する物質の分極率について振動により変化するところを  $\alpha_i$  と書きました。

$$\alpha = \alpha_0 + \alpha_1 \cos(2\pi\nu_{vib} t)$$

誘導双極子モーメント  $P$  を計算するとレーリー光とラマン光が下記のように導けました。

$$P = \alpha E = \alpha_0 E_0 \cos(2\pi\nu_0 t) + \frac{1}{2} \alpha_1 E_0 \{ \cos(2\pi(\nu_0 + \nu_{vib})t) + \cos(2\pi(\nu_0 - \nu_{vib})t) \}$$

基本的にはこのような流れであることはここでも変わらないのですが電場の向きを明確化するために  $e_i$  を入れます。

$$E = E_0 e_i \cos(2\pi\nu_0 t)$$

図 77 だと  $x$  方向に偏光した光ですので  $e_i$  は次のようになります。

$$e_i = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$$

次に、 $\alpha_1$  のところはテンソルになることと  $\alpha$  の Taylor 展開のところを思い出しておきます。

$$\alpha_1 \propto \left( \frac{\partial \alpha(Q)}{\partial Q} \right)_{Q=0}$$

そうすると散乱光の偏光成分  $e_s$  の散乱強度は下記のようになります。

$$I \propto \left| e_s \left( \frac{\partial \alpha(Q)}{\partial Q} \right)_{Q=0} e_i \right|^2$$

さて、ここからは具体的に見ていくことにしましょう。分極率テンソルのところがカギとなりそうですが、これについては群論の力を借りることになります。今、例えば対象とする物質が  $D_{3h}$  の対称性を有していたとします。

表 1  $D_{3h}$  の指標表。

|         | E | $2C_3$ | $3C'_2$ | $\sigma_h$ | $2S_3$ | $3\sigma_v$ | linear, rotations | quadratic       |
|---------|---|--------|---------|------------|--------|-------------|-------------------|-----------------|
| $A'_1$  | 1 | 1      | 1       | 1          | 1      | 1           |                   | $x^2+y^2, z^2$  |
| $A'_2$  | 1 | 1      | -1      | 1          | 1      | -1          | $R_z$             |                 |
| $E'$    | 2 | -1     | 0       | 2          | -1     | 0           | $(x, y)$          | $(x^2-y^2, xy)$ |
| $A''_1$ | 1 | 1      | 1       | -1         | -1     | -1          |                   |                 |
| $A''_2$ | 1 | 1      | -1      | -1         | -1     | 1           | $z$               |                 |
| $E''$   | 2 | -1     | 0       | -2         | 1      | 0           | $(R_x, R_y)$      | $(xz, yz)$      |

表 1 は  $D_{3h}$  の指標表です。すでに学習したようにこの指標表からラマン活性の可能性のある振動は  $A_1'$ ,  $E'$ ,  $E''$  であることがわかります。

ここで、 $E'$  という振動モードがあったとして分極率テンソルのところがどのような表記になるのかを考えていきましょう。

$$\left(\frac{\partial \alpha(Q)}{\partial Q}\right)_{Q=0} = \begin{pmatrix} R_{xx} & R_{xy} & R_{xz} \\ R_{xy} & R_{yy} & R_{yz} \\ R_{xz} & R_{yz} & R_{zz} \end{pmatrix}$$

すでに議論したように  $R_{xy} = R_{yx}$  の関係を使って独立な成分を 6 つに減らしています。さて、指標表から  $E'$  においては  $R_{xy}$  と  $R_{xx} - R_{yy}$  がゼロでないことがわかります。また、 $R_{xx} + R_{yy}$  はここではゼロとなります。すると容易に  $R_{xx} = -R_{yy}$  の関係が導かれます。すると予測されるラマンテンソルは以下のように予測できます。

$$\begin{pmatrix} a & b & 0 \\ b & -a & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

ここからは実際の実験でよく使われるであろう顕微ラマンを念頭に議論を進めていきます。顕微ラマンでは図 78 のように試料にレーザー光を照射し、背面反射の方向 ( $360^\circ$  方向) の散乱光を観察することが多いと思います。この入射方向を  $z$  軸にとります。ややこしくなりますが、表 1 でとっていた  $x, y, z$  軸とたまたま合っていると仮定する、試料の主軸方向から光を入射したと考えます。試料が別の方向を向いている場合というのも当然考えないといけないのですが私の空間把握力では絶対に間違いを犯すのでもっとも簡単ケースで考えていきます。

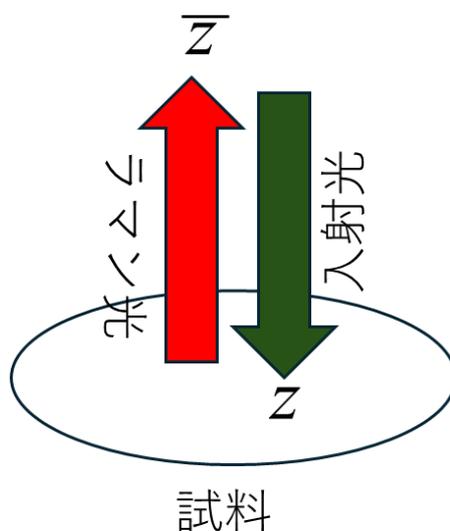


図 78 試料の主軸方向から光を入射し、背面反射で散乱光の観察を行う。

さてこのような条件の下で  $x$  方向に偏光した光で  $E'$  の振動をとらえるとどのようなことが予測されるでしょうか。

$$I \propto \left| e_s \left( \frac{\partial \alpha(Q)}{\partial Q} \right)_{Q=0} e_i \right|^2$$

のうちの2項について  $E'$  の振動を有する分子に  $x$  方向に偏光した光を照射した時について計算してみます。

$$\left( \frac{\partial \alpha(Q)}{\partial Q} \right)_{Q=0} e_i = \begin{pmatrix} a & b & 0 \\ b & -a & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a \\ b \\ 0 \end{pmatrix}$$

散乱光側に  $x$  方向の偏光フィルターを入れた場合（すなわち入射光を  $x$  方向の偏光させて試料に  $z$  方向から入れて背面反射した散乱光（ $z$  方向）の  $x$  方向の偏光を観測する：  $Z|XX|\bar{Z}$  のように書きます）には

$$e_s = (1 \ 0 \ 0)$$

ですので

$$(1 \ 0 \ 0) \begin{pmatrix} a & b & 0 \\ b & -a & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} = a$$

となりラマン光を観測できるはずですが、次に散乱光側の偏光フィルターを  $90^\circ$  回して  $y$  方向の偏光を観測するように変更してみましょう。  $Z|XY|\bar{Z}$  という測定を行うということです。この場合はつぎのようになります。

$$(0 \ 1 \ 0) \begin{pmatrix} a & b & 0 \\ b & -a & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} = b$$

したがって、この場合もラマン光は観測されることになります。

今度は  $A_1'$  の振動について考えてみましょう。ラマンテンソルは指標表を参考にすると  $R_{xx} + R_{yy}$  と  $R_{zz}$  がゼロでないことがわかります。

$$\begin{pmatrix} c & 0 & 0 \\ 0 & c & 0 \\ 0 & 0 & d \end{pmatrix}$$

となりますので、うえと同じように  $Z|XX|\bar{Z}$  という実験を行うと

$$(1 \ 0 \ 0) \begin{pmatrix} c & 0 & 0 \\ 0 & c & 0 \\ 0 & 0 & d \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} = c120$$

となつてラマン光を観測できますが、散乱光側に  $y$  方向の偏光フィルターをいれて  $Z|XY|\bar{Z}$  という実験を行うと

$$(0 \ 1 \ 0) \begin{pmatrix} c & 0 & 0 \\ 0 & c & 0 \\ 0 & 0 & d \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} = 0$$

となってラマン光が観測できません。

もう少し一般的なケースで考えてみましょう。試料側のカーテシアン座標と偏光フィルターの X, Y の向きは必ずしもそろっていないことが一般的です。

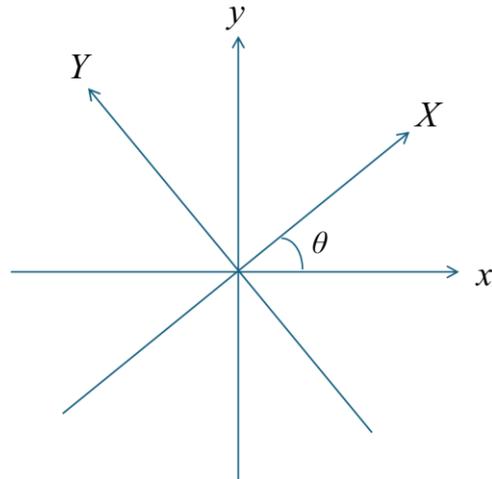


図 79 試料の座標軸と偏光フィルターの一般的配置の関係。

この場合

$$e_i = \begin{pmatrix} \cos \theta \\ \sin \theta \\ 0 \end{pmatrix} \quad e_s = (-\sin \theta \ \cos \theta \ 0)$$

となります。

$$(-\sin \theta \ \cos \theta \ 0) \begin{pmatrix} c & 0 & 0 \\ 0 & c & 0 \\ 0 & 0 & d \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \cos \theta \\ \sin \theta \\ 0 \end{pmatrix} = 0$$

となって結局 Z|XY|Z の偏光ラマン測定を行うと A<sub>i</sub>' の振動はみえないということになります。

今度は E' の振動を散乱光側のフィルターを回転しながら測定を行ってみましょう。

$$(\cos \theta \ \sin \theta \ 0) \begin{pmatrix} a & b & 0 \\ b & -a & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} = a \cos \theta + b \sin \theta$$

偏光フィルターの角度により少しずつ散乱強度が変わっていく様子を観測できるはずです。このような様子を観察することでどういうモードの振動かについての情報を得ることができます。偏光ラマンではもっと多くのことができるかと思いますが、本稿は初学者向けに“少しだけ”触れるだけにとどめます。