

### 第3章 分光実験で見ていること

#### (1) 光の吸収 (UV-Vis, XANES, EELS, FT-IR, Raman, NMR, ESR, XPS)

- ① 光の吸収は準位間の遷移
- ② 電子のエネルギー準位の復習から UV-Vis, XANES, EELS, XPS へ
- ③ UV-Vis 紫外-可視吸収分光
- ④ XANES X 線吸収分光
- ⑤ EELS 電子エネルギー損失分光
- ⑥ XPS X 線光電子分光
- ⑦ FT-IR フーリエ変換赤外吸収
- ⑧ Raman ラマン散乱
- ⑨ NMR 核磁気共鳴

#### (2) 光の発光 (PL, 炎色反応, ICP, EDS, 蛍光 X 線分析)

- ① 電子の軌道間遷移に伴う発光
- ② 炎色反応からはじめる発光メカニズム
- ③ PL フォトルミネッセンス法
- ④ EDS エネルギー分散スペクトル

#### (3) 光の回折 (X 線回折、電子線回折)

- ① 波は干渉する
- ② 回折は散乱波の干渉
- ③ X 線回折の最初は電子の振動による散乱 (トムソン散乱)
- ④ 原子による散乱 (原子散乱因子)
- ⑤ 単位格子による散乱 (構造因子)
- ⑥ 結晶全体からの散乱 (ラウエ条件とブラッグ条件)
- ⑦ エワルドの反射球

#### (4) 光の散乱 (Raman, 反射率)

- ① ラマン散乱は電子分極をつかって分子振動の情報を得ている
- ② ラマン散乱のメカニズム
- ③ 反射率

#### (5) 光の屈折 (屈折率、偏光顕微鏡)

- ① 一般的な媒質では可視光の屈折率は赤が小さく青が大きい (正常分散)
- ② 複屈折 (光学的異方性)
- ③ 偏光顕微鏡

## (1) 光の吸収 (UV-Vis, XANES, EELS, XPS, FT-IR, Raman, NMR, ESR)

---

光の吸収は準位間の遷移

電子のエネルギー準位の復習から UV-Vis, XANES, EELS, XPS へ

UV-Vis 紫外-可視吸収分光

XANES X 線吸収分光

EELS 電子エネルギー損失分光

XPS X 線光電子分光

FT-IR フーリエ変換赤外吸収

Raman ラマン散乱

NMR 核磁気共鳴

---

光の吸収は準位間の遷移

すでにいろいろなところで光の吸収について述べてきましたが、ここでまとめておきましょう。光が物質により吸収されるというのは光のエネルギーが別のエネルギーに変換されたと考えてよいでしょう。散乱、回折、屈折などにおいてもいったん吸収が起こっていることは折に触れ述べてきました。変換されてすぐまた光に変換されるとあたかも光の向きが変わっただけのように見えますが、いったん吸収が起こっているのだということに注意しましょう。

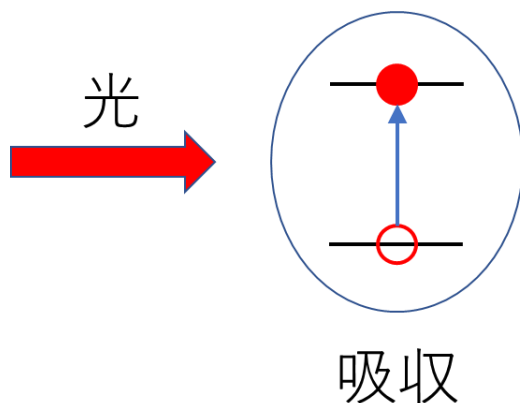


図1 光のエネルギーが何かのエネルギー（図ではエネルギー準位間の遷移）に変換されることで光の吸収が起こる。

この光の吸収を利用した分光実験は非常にたくさんあります。光エネルギーが何か別のエネルギーに変換されるわけですが、エネルギー準位間の遷移にも利用されますのでこれを利用してエネルギー準位に関する情報を得ようという分光実験が多いです。光の吸収を使う分光法が表題にまとめられていますが、電子の軌道エネルギー準位を調べるものが UV-Vis, XANES, EELS, XPS であり、振動のエネルギー準位を調べるのが FT-IR、エネルギー準位の磁場分裂を調べるのが NMR, ESR となります。順にみていくことにしましょう。

## 電子のエネルギー準位の復習から UV-Vis, XANES, EELS, XPS へ

第1章で原子軌道、分子軌道についていろいろな角度から議論しました。化学系の学生があまり強く意識することが少ない軌道エネルギーの大きさのイメージについても具体的な例をまじえながらみてきました。内殻、価電子まわりの電子について第一章で使った図を眺めながら、もう一度みていきましょう。

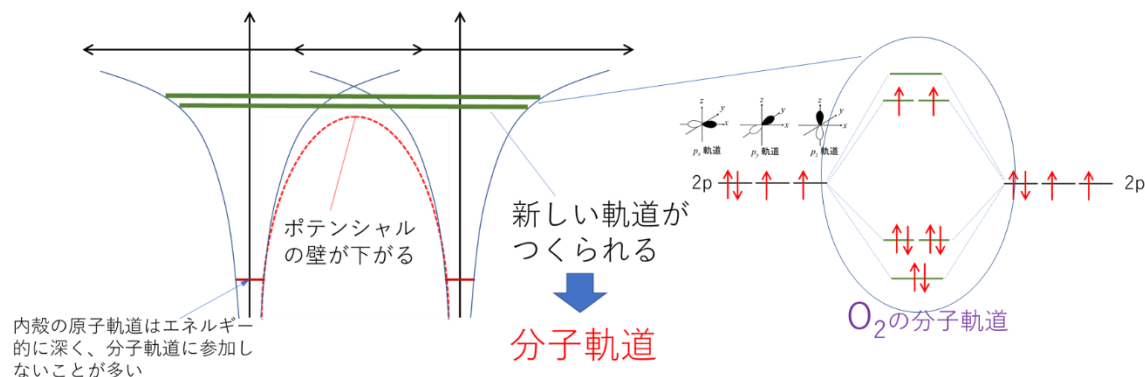


図2 酸素の2原子分子の分子軌道が構築されるイメージ。酸素の1sは-530 eV くらいなのに対し、2s、2pはおおざっぱなところで-30 eV、-20 eV くらいですから内殻がすごく深いことがわかります。そうすると、分子軌道はおもに2s、2pで構築されるイメージになります。

原子番号が大きくなるにつれ、内殻準位は急激に深くなるが価電子は多くの元素で真空準位から10-20 eV くらいの浅いところにいます。第1章(3)で議論したように深い内殻の電子は分子軌道にはあまり関わらず、価電子付近のエネルギーの近い電子のところで分子軌道がつけられるイメージです(図2)。

さて、酸素の2原子分子について図2の感覚をもったところで、少し大胆ですがこの分子軌道のイメージで固体材料の電子構造をみていきましょう。ふつうは固体の中の電子の状態については第一章でみてきたバンド図で議論しますが、図2の拡張版のような形で酸化チタン(バンドギャップ約3 eV)の電子構造を描いてみたい。

1sの準位は原子番号が増えるにつれ急激に深くなっていきます。陽子の数が増えて内殻電子を強く束縛するからです。しかし、多くの原子において価電子くらいの外側の電子の軌道エネルギーは原子の種類によらず同じくらいになります。この価電子くらいの電子が原子間の結合に活躍するわけですが、そうしたエネルギーの高い電子間で分子軌道がつけられるようなイメージとなります。3d遷移金属のTiになると1sの軌道エネルギーは-5000 eV くらいまで深くなりますが、3dの軌道エネルギーは酸素の2pより少し高いくらいのところまで上がります。したがって、チタンの酸化物においてはチタンの3dと酸素の2pとで形成される分子軌道が重要だということがわかります。酸素の2原子分子のときと同じく酸素の1sは分子軌道にはあまり関わらず孤立原子のときと同じくらいの軌道エネルギーだろうと推測できます。化合物の種類によらず、酸素の1sは同じくらいのエネルギーだということはこれを使って酸素がいるかどうか、つまり元素分析を行うことができるということを意味しています。具体的には酸素の1sのXPSスペクトル(束縛エネルギーが530 eV くらいのところにピークがある)を観測できれば酸素が存在しそうだと言えます。チタンの場合はどうかというと、1sはもちろんのこと、2sや2pも十分に深いので分子軌道形成にほぼ関わらないと考えてよさそうです。そうするとこのあたりの軌道エネルギーをみることで元素分析できそ

うです。チタンの蛍光 X 線  $K\alpha$  は 2p から 1s への電子遷移によるものですが、2p も 1s も化学結合によって大きく動かないとすれば、蛍光 X 線のエネルギーで元素分析できそうだとわかります。そんなこんなをまとめると次のような図を描けます。

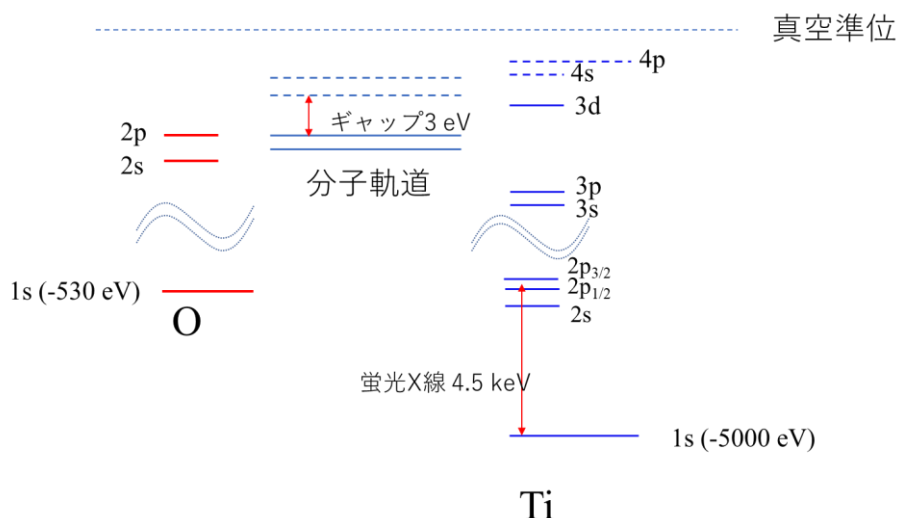


図 3 酸化チタンの電子構造を分子軌道風に描写した図。

図 3 をコンパクトにまとめると図 4 左のように描けます。分子軌道の横に原子軌道を書いていますですがすぐ横の軌道というわけではなく分子軌道を作る際は上下の分子軌道に絡んでいくので誤解しないようにしてください。3d 遷移金属酸化物の場合には価電子回りのところは遷移金属の 3d と酸素の 2p が主体の分子軌道が作られているイメージでよいと思いますが、対称性により例えば遷移金属の 4p が加わっていることもあります。

第 1 章でいくつかのバンド構造の描き方を見てきましたが、模式図的なバンド構造で図 3 をとらえると図 4 右のような絵となります。上で議論したように価電子帯、伝導帯のところは遷移金属の 3d と酸素の 2p が主体ととらえることができると思います。

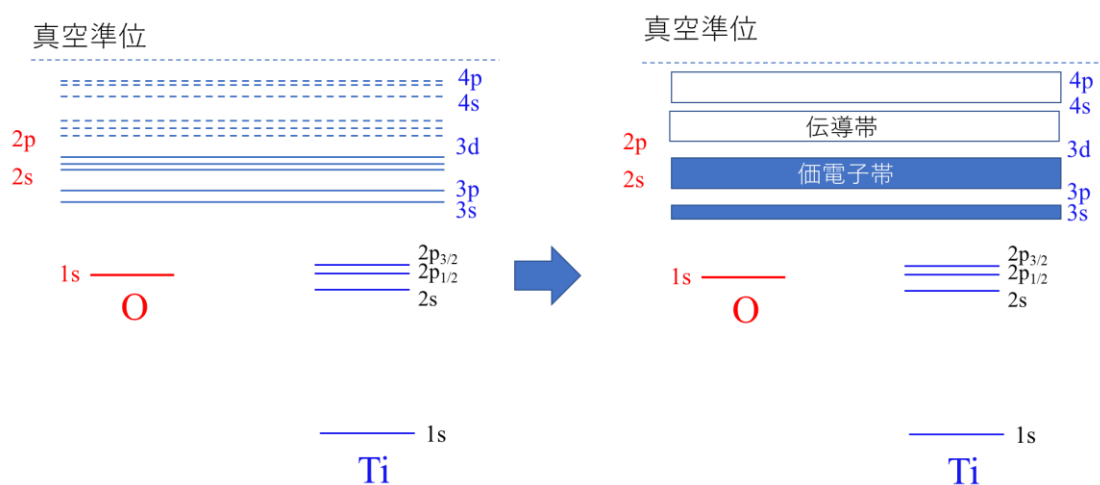


図 4 図 3 をコンパクトにしたもの (左) とそれを模式図的なバンド構造に書き直したもの (右)。

## UV-Vis 紫外-可視吸収分光

この図 3, 4 をもとに UV-Vis, XANES, EELS, XPS をみていきましょう。UV-Vis は紫外-可視分光といいます。一般には近赤外から近紫外（装置によりですがおよそ 0.5～6 eV くらいの範囲）を測定領域とする光吸収分光です。このくらいの範囲で光吸収が起こりそうなところはどこかと図 3 をみると価電子回りだと気がつきます。酸化チタンに限らず多くの分子の HOMO-LUMO 近辺の準位間遷移に対応する光吸収を測定します。ただし、第 1 章で議論したように占有準位と非占有準位があればいつでも遷移が起こるわけではなくさまざまな選択則があることに注意しなければなりません。一見この方法で HOMO-LUMO ギャップやバンドギャップが測定できそうな気がするのですが、遷移が許されるような準位間ギャップしか測定できないので、この方法で求めたギャップのことを光学ギャップなどと呼ぶことがあります。どのような遷移が許されるのかといった選択則については第一章（9）をご参照ください。

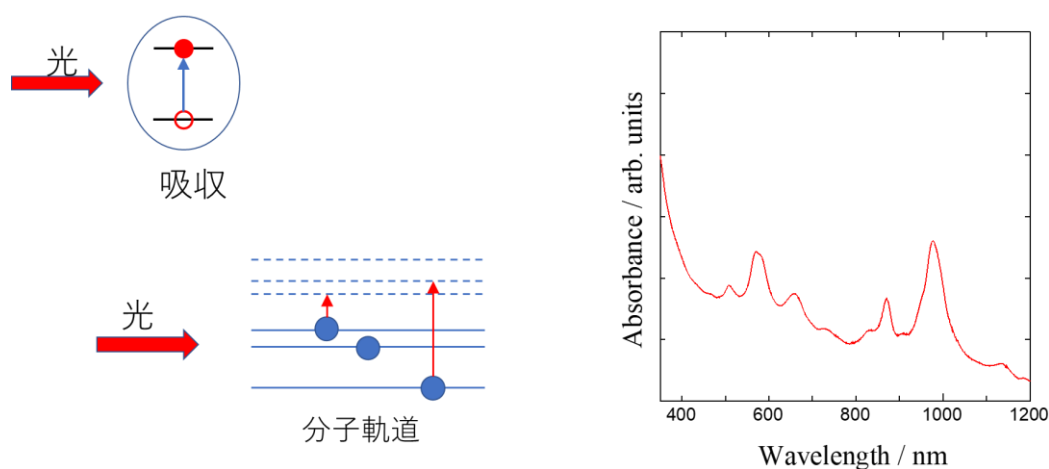


図 5 UV-Vis は HOMO-LUMO まわりの電子遷移にともなう吸光をみる。

UV-Vis のスペクトルは一般には横軸を波長でとることが多いと思いますが、エネルギーでとることもあります。また、縦軸は吸光度だったり透過率だったりといろいろです。溶液の濃度などの議論をするときにはモル吸光係数をもとめてこれを縦軸とすることがあります。また、粉末試料の拡散反射からクベルカムンク変換ということを行って吸光度を算出することもあります。固体試料では図 5 の分子軌道のところがバンド間遷移になるわけですが模式図的なバンド図をもとに考えるといろんなエネルギーで遷移が可能のように思えます。一番エネルギーが小さくかつ励起する電子の数も少なそうなので吸収ピークの低エネルギー側の裾をみればギャップが読めそうです。

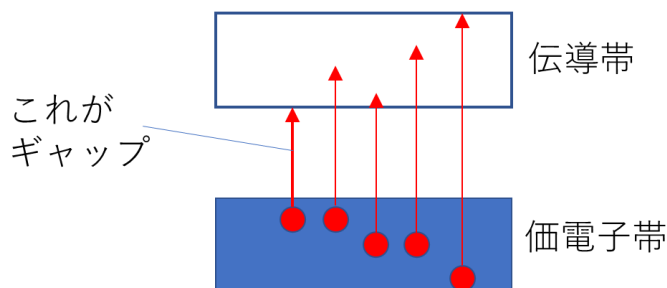


図 6 価電子帯-伝導帯間でどこでも遷移できそうですが。

しかし、第1章(5)で議論したように電子の運動量についても考慮しなければいけませんし、(9)で議論した選択律についても考えないといけないのでどこでも遷移できるというわけではありません。直接ギャップ、間接ギャップについて復習しておくと、運動量変化がない図7の青色の遷移はOKですが、間接ギャップの赤色の遷移はダイレクトにはいけません。

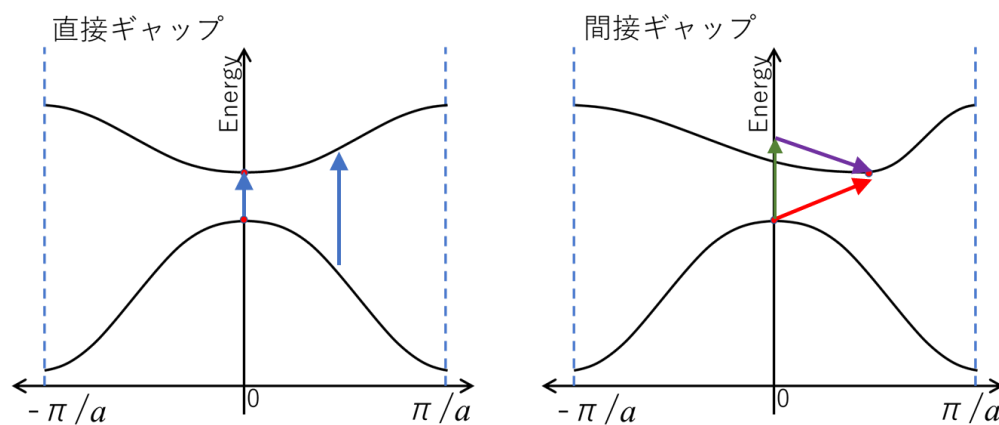


図7 電子の遷移においても運動量保存が求められる。

それでは間接ギャップの場合に遷移が起こらないかということではありません。運動量のつじつまをあわせないとはいけませんが、それにはフォノンの助けを借ります。運動量は  $mv$  のイメージですが質量の大きい原子を(少し)動かして運動量を稼ぐことで帳尻をあわせませす。電子を緑のように遷移させて紫のフォノンをはくと赤色の遷移が実現するというしかけです。

固体材料の光学ギャップを実測した UV-Vis スペクトルからどのように見積もるのかということについては Tauc プロットをキーワードに調べてもらおうと具体的な方法が見つかると思います。この Tauc プロットでは直接ギャップの許容遷移か禁制遷移か、あるいは間接ギャップかで係数が変わってきます。かなり大胆な仮定をしているように思いますのでどこまで厳密な議論に耐えられるのかやや疑問ではあります。

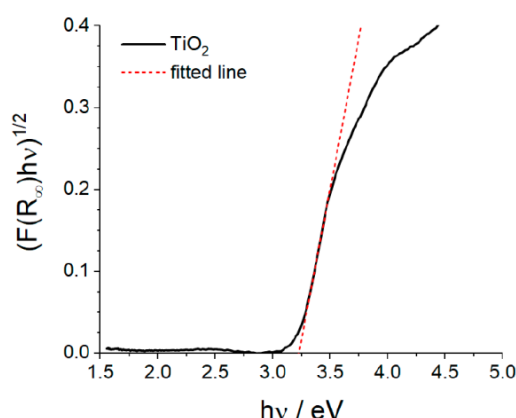


Figure 1. Method of band gap energy ( $E_g$ ) determination from the Tauc plot. The linear part of the plot is extrapolated to the x-axis.

図8 “How To Correctly Determine the Band Gap Energy of Modified Semiconductor Photocatalysts Based on UV-Vis Spectra”, J. Phys. Chem. Lett. 2018, 9, 6814-6817 の Fig.1. Tauc プロットで酸化チタンのバンドギャップ(図で約 3.2 eV)を評価している。

## XANES X 線吸収分光

X 線吸収はその名の通り高エネルギーの X 線の吸収をみます。UV-Vis と比べると 2 桁くらい大きなエネルギーになるわけですが、一般には内殻の電子の空軌道への遷移を見ることができます。1s の電子を飛ばすときは K 端 XANES といいます。L 端 XANES の場合は 2s, 2p<sub>1/2</sub>, 2p<sub>3/2</sub> のいずれかの電子を飛ばすので 3 つの XANES スペクトルが得られます (順に L<sub>I</sub>, L<sub>II</sub>, L<sub>III</sub> 端 XANES となります)。遷移金属の K 端 XANES がよく実験されるので図 3 のチタンの K 端 XANES を例に考えてみましょう。X 線の吸収により Ti の 1s 電子が空準位 (分子軌道と書いたところの点線部分) へ遷移します。この点線の一番下のもの (LUMO に相当) は酸素の 2p とチタンの 3d で形成されていると思います。もしそうだとするとここへはチタンの 1s 電子は遷移できません (電気双極子近似のもとではという断り書きが必要: 第一章 (9))。1s 電子は p の空軌道にしか基本的に飛ばませんので、図 3 をみると 4p がからむ分子軌道がおもな飛び先だと理解できます。

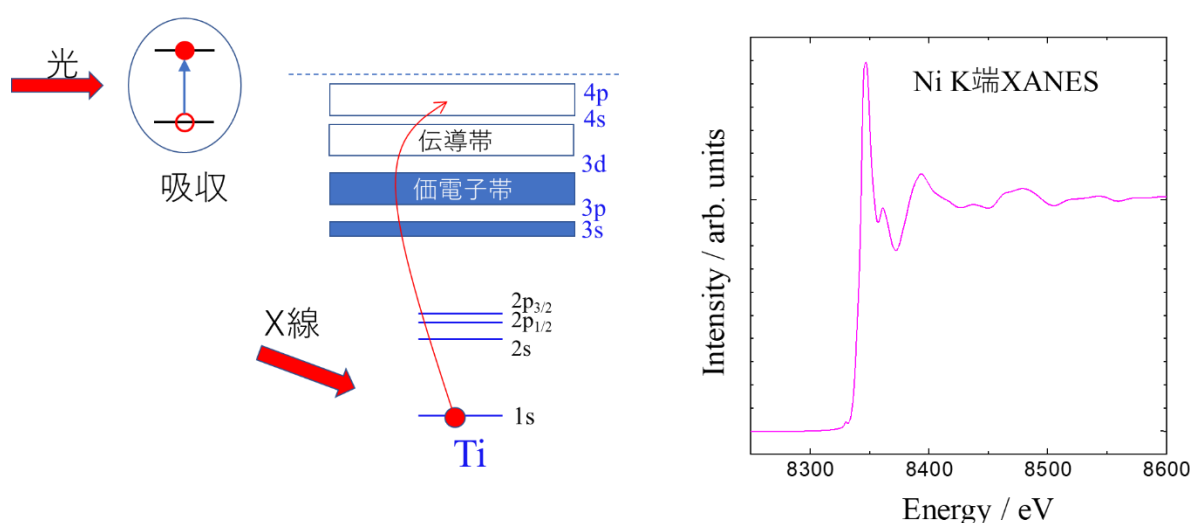


図 5 XANES は内殻電子から空軌道へのたたき上げ。(すみません、実測 XANES ニッケル K 端のものです。)

伝導帯の方にも飛びそうにみえますが、ここは基本的に 3d なので電気双極子近似のもとでは 1s からは飛ばないことになります。4p の一番下の空軌道のところが吸収端という理解になります。ただし、伝導帯のところに 4p の成分が混じっているとここにも飛べるようになります。そうすると先に説明した吸収端より低エネルギー側に吸収ピークがされることになりますが、これをプレエッジピークといいます。



## EELS 電子エネルギー損失分光

EELS は吸収分光には普通はいれないのかもしれませんが、細かいことを飛ばすと XANES とよく似ているのでここで扱うことにします。一般的な試料の TEM 観察では加速電圧として 100 kV とか 200 kV とかを使用します。すると電子線のエネルギーは 100 keV とかになるわけですが、図 5 の X 線のエネルギーより桁違いに大きいことがわかります。十分に内殻の電子を空軌道に飛ばせそうだなと理解できるわけですが、実際に飛ばすとその分だけ電子線のエネルギーが減ります。この減少分（すなわちエネルギー損失）を横軸にとり、いくつ吸収したか（エネルギー損失した電子がいくつ）を縦軸にグラフを描くと XANES と同じようなスペクトルが得られます。EELS は軽元素の分析を得意としていることは何となく想像できますね。

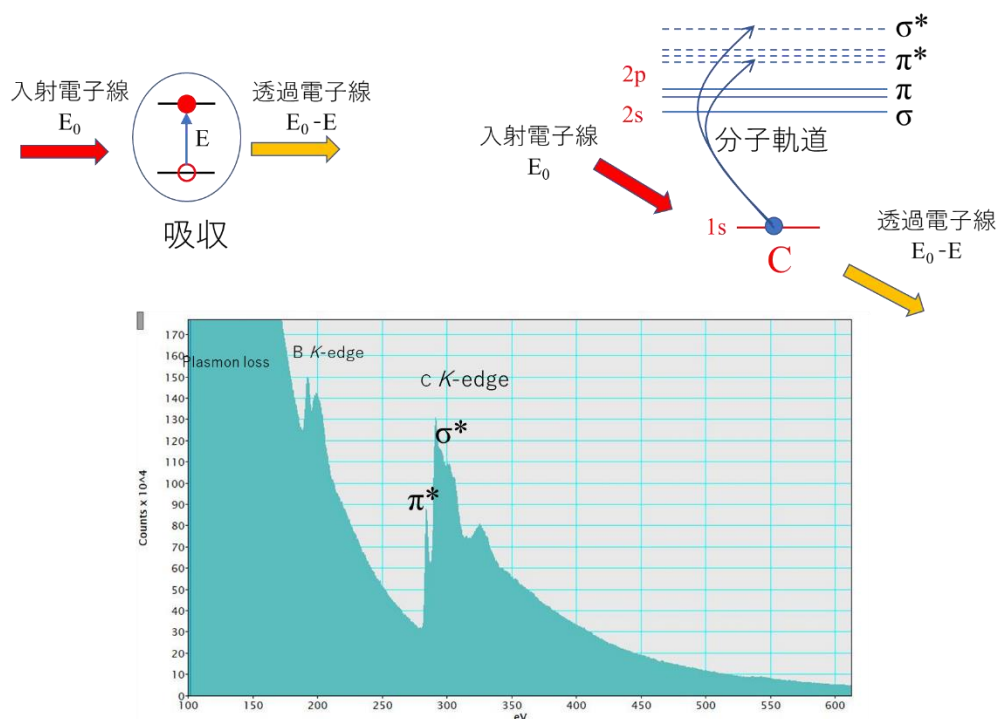


図 6 EELS は XANES と同じような情報が得られる。

図 6 の炭素の  $\pi^*$ ,  $\sigma^*$  ついては図 7 のようなものを想像してもらえばよいかと思います。2p から構成されているというのが重要なところです。1s から飛ぶのは p の空軌道ですね。

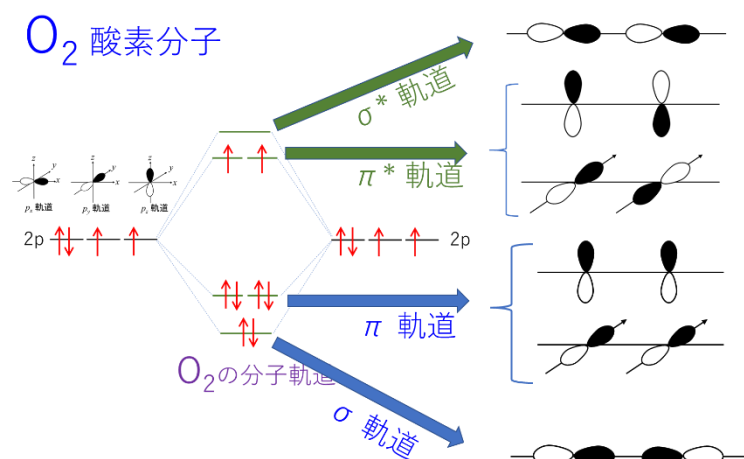


図 7 酸素分子の分子軌道  $\pi^*$ ,  $\sigma^*$  が 2p からできている。



## XPS X 線光電子分光

XPS も吸収分光に入らないかもしれませんがここも細かいことは抜きにして先に進めましょう。X 線を使って電子を叩き出し、叩き出した電子の運動エネルギーを測定することで叩き出される前に電子がいた準位のエネルギーを調べるのは XPS です。XPS の線源としては Mg の  $K\alpha$  (約 1.2 keV) や Al の  $K\alpha$  (約 1.5 keV) を使いますので、そのくらいのエネルギーで叩き出せる電子を見ることになります。軽元素の内殻電子や金属の最内殻ではないけれどそこそこ深いところを見ることが多いです。原理的には X 線で叩き出した電子の運動エネルギーさえ測定できればよいので価電子の準位を測定したり仕事関数を求めたりすることも可能です。

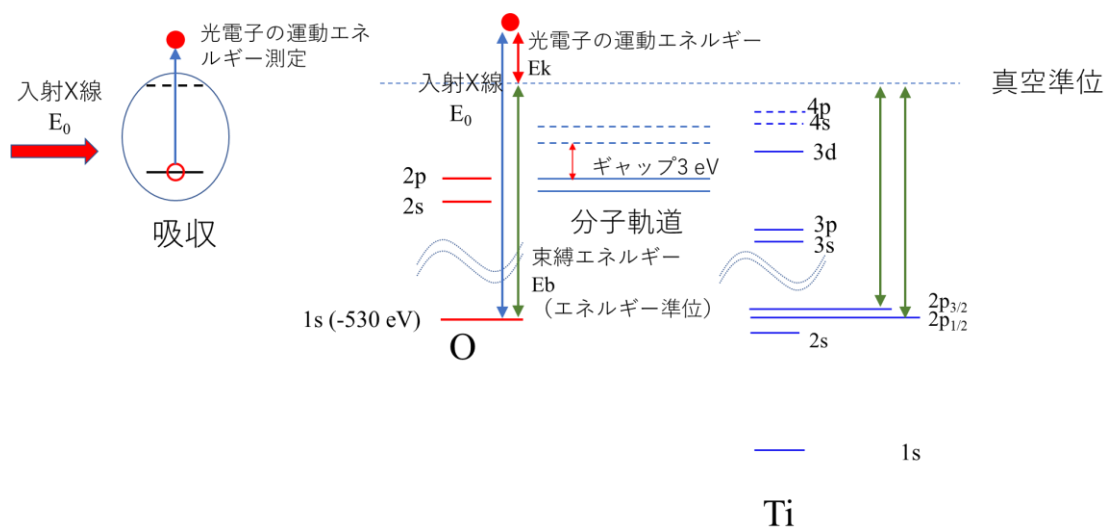


図 8 XPS の測定原理。

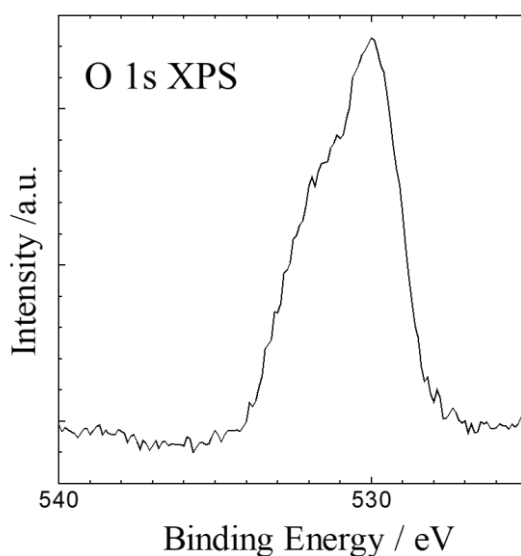


図 9 O 1s XPS の測定例。

図9はO 1sXPSの測定例です。XPSのグラフはなぜか高エネルギー側を左側に書くのが一般的です。図9に示したものは明らかに2つ以上のピークの重ね合わせ（ダブレット）になっていると思います。このようにO 1sのピーク位置の異なるのは同じOでも化学状態の異なるOが存在することを意味しています。化学状態の違いによりピーク位置がずれることをケミカルシフトといいます。これにより化学状態の分析ができます。どうしてこのようなシフトが起こるのかを非常に単純化したモデルで考えてみよう。

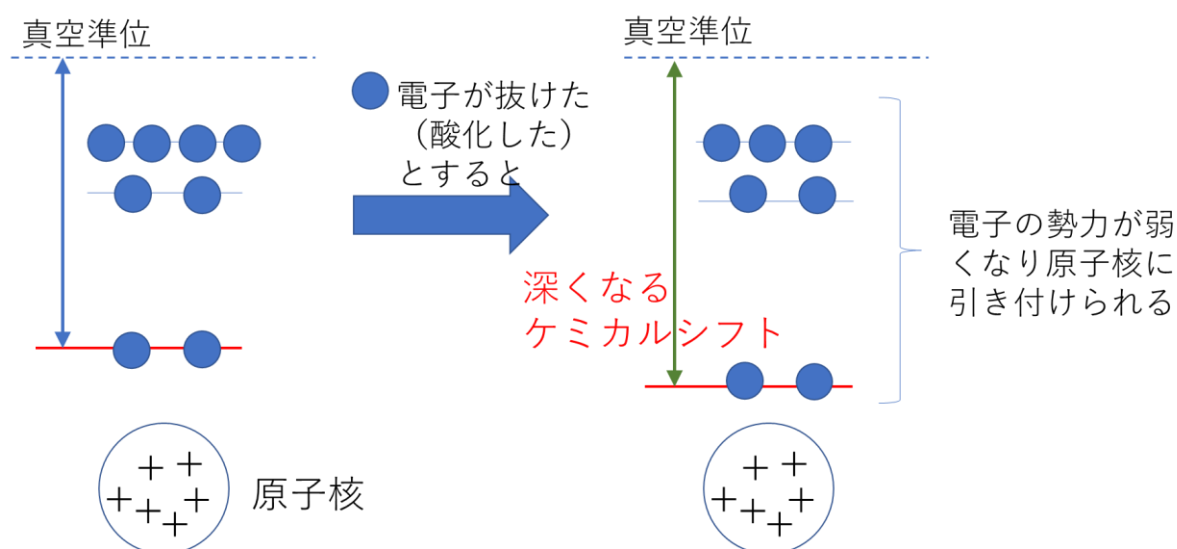


図10 ケミカルシフトはなぜ起こるのか。

ある元素が図10の左の状態から右の状態（酸化した）に変わった時を考えます。酸化される前の図10左の状態のときの内殻のレベル（図の赤色の線）は原子核の強さによって決まっています。酸化されると電子の数は少なくなるのに対し、原子核の陽子の数は変わりません。そうすると相対的に原子核が強くなるので赤色のラインは原子核に引き寄せられ低くなります。束縛エネルギーでいうと青矢印の大きさから緑矢印の大きさに大きくなります。つまり、束縛エネルギーは酸化により高エネルギー側にシフトしたということになります。

## FT-IR フーリエ変換赤外吸収

なんとなく FT-IR、フーリエ変換を入れてしまいましたがこれは分光をどう行うかという実験テクニックなのでここでも同じです。すでに第2章のところで赤外吸収がおこるメカニズムについては詳細を述べていますが、赤外吸収は振動準位の励起に伴う光の吸収です。

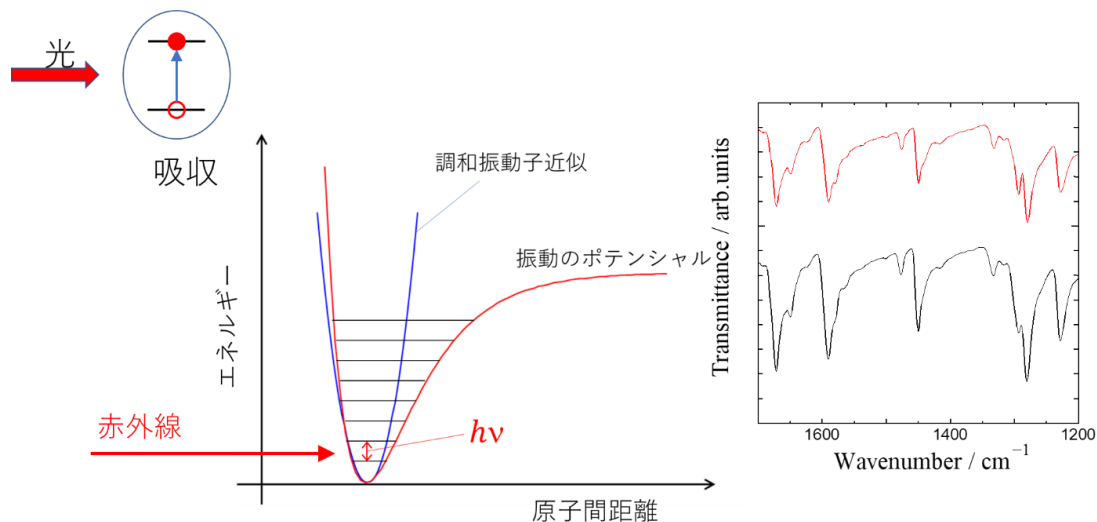


図 11 赤外吸収は振動準位の励起。

赤外吸収スペクトルは図 11 に示すように横軸に波数を取り、高波数側を左にとることが多いと思います。縦軸は図のように透過率で示す場合と、吸光度（上下反転したような図）で示す場合があります。

赤外吸収は「振動により双極子モーメントが変化する」振動をみるのだとの解説をよくみますが、それはどうしてなのかということは第2章（2）（かなり長い）をみてください。とても簡単に記すと次のようになります。誘電率（分極）の振動数依存性がカギになっていて、赤外線くらいの振動数の電場変化に対してはイオンの動きが追従できる。この光の電場でイオンが動かされるような振動の場合は光によって分子の伸び縮みが起こる。光により伸び縮みさせられるということは光エネルギーがそれに使われたということですから光の吸収が起こるということです。

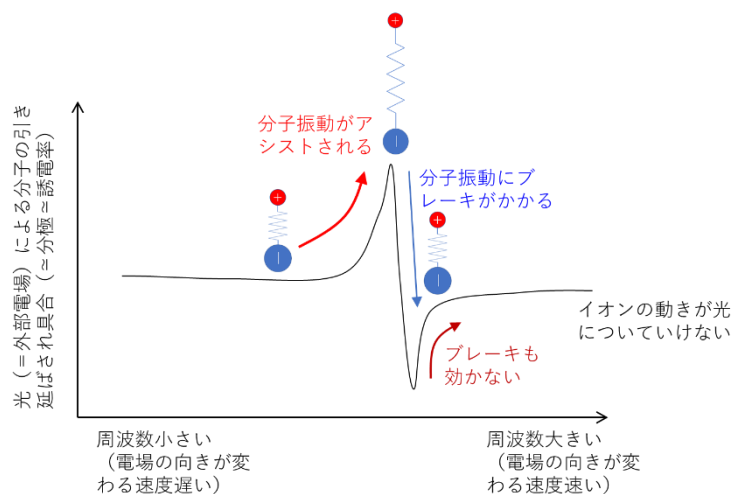


図 12 第2章（2）の図9。

## Raman ラマン散乱

ラマンは光の散乱をみるのだから光の吸収のところにいれるのはおかしいよ、という声が聞こえてきそうです。ラマンは FT-IR と同じく振動分光です。この FT-IR とラマンの関係は少し前の XANES と EELS の関係と似ています。XANES と FT-IR は共鳴的な吸収で光エネルギーが励起エネルギーにかわります。それに対して EELS は励起エネルギーよりずっと大きなエネルギーの光（電子線）をいれて励起エネルギー分だけ光のエネルギーが変化することをみます。Raman もまったく同じで、振動準位の励起に必要なエネルギーは赤外線くらいですがこれよりずっとエネルギーの大きい可視光を入射します。この可視光で振動準位の励起を行うと少しその分だけエネルギーが小さくなった光が出ていきます（アンチストークスは逆に大きくなりますが話がややこしくなりますのでお許してください）。

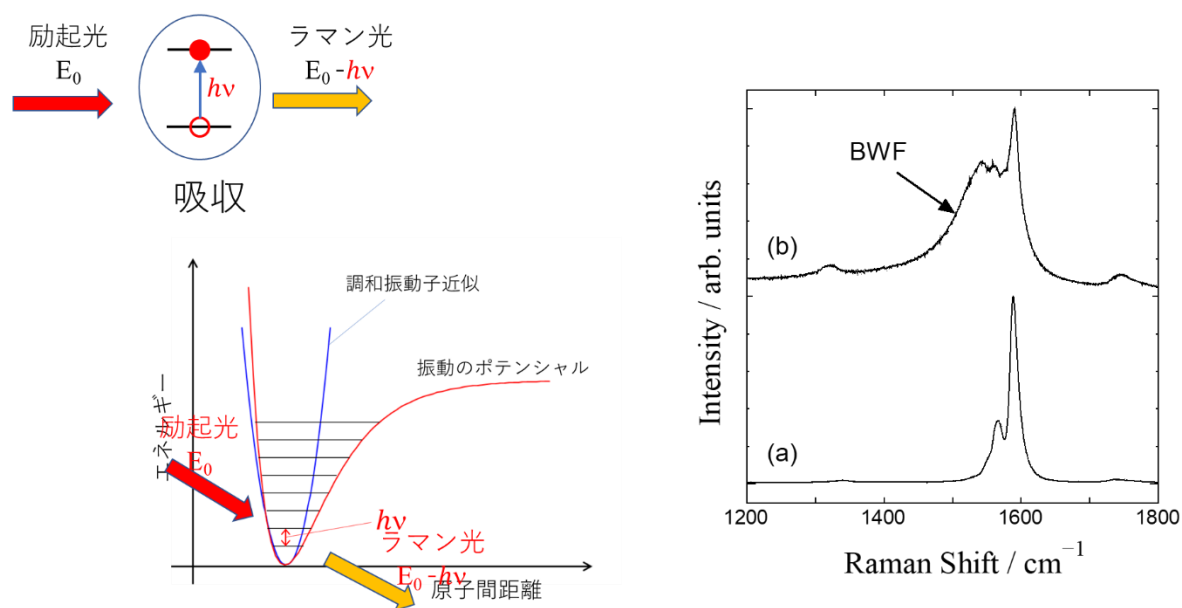


図 13 ラマン分光も赤外吸収と同じ振動分光ですがエネルギーの大きい可視光を使用します。

ラマンスペクトルは横軸をラマンシフトと書くことが多いですが、これは赤外吸収の横軸の波数と同じで分子振動のエネルギーに対応します。ラマンスペクトルの場合は横軸の波数が大きくなる方を右にとるか左にとるかは同じくらい（？）ありそうな気がします。

図 11 と図 13 を見比べるとラマン分光でも赤外吸収分光でもおなじ情報がえられそうですが、これについては第 2 章で議論しているように必ずしも同じ情報が得られるわけではありません。ひとつ前の赤外吸収のところで「赤外吸収は振動により双極子モーメントが変化する振動をみる」と書きましたが、同じように「ラマンは振動により分極率が変化する振動をみる」と解説されますがその意味は第 2 章（2）で議論しています。簡単には書けませんが、散乱が起こる時には電子分極が起こっていることを理解することが重要です。

## NMR 核磁気共鳴

NMR と ESR はともに準位を磁気分裂させ、その分裂した準位間の励起を光吸収でみるものです。NMR はその名の通り核スピンの磁気分裂を見るのですが、強力な磁場をかけても分裂幅は小さく準位間の励起はラジオ波～マイクロ波くらいの光（電磁波）により行います。

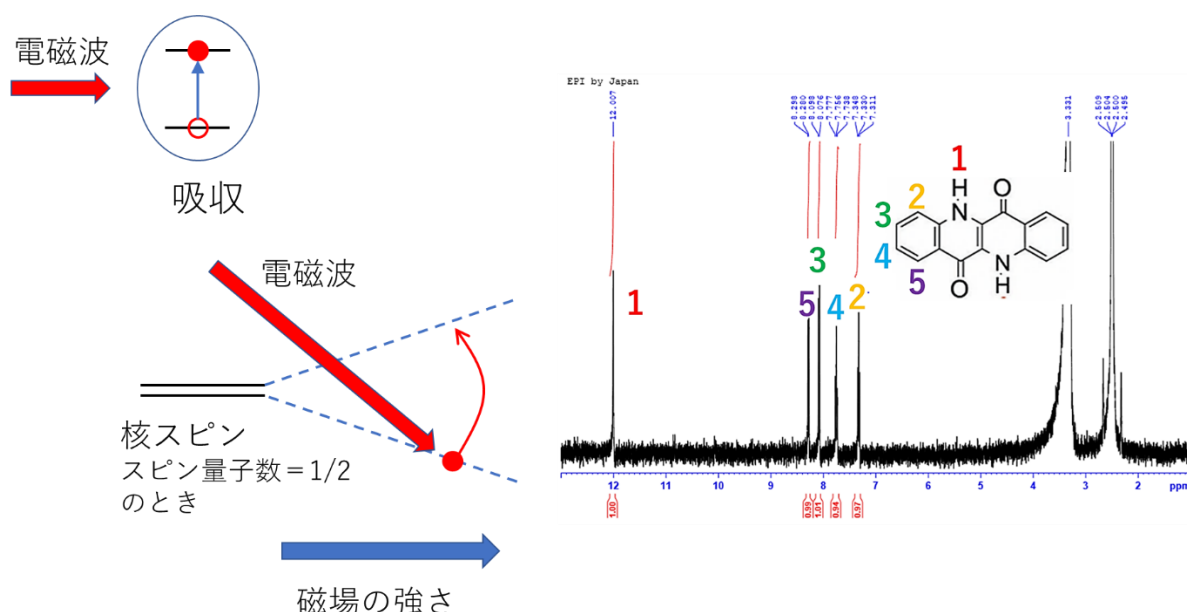


図 14 NMR は核スピンの準位を磁気分裂させたのちにその準位間の励起を光吸収でみる。

NMR スペクトルは横軸を化学シフト ppm でとります。軸名を書かずに単に ppm だけ書くものも多いです。この ppm は基準物質の共鳴周波数  $\omega_0$  に対し測定した物質の共鳴周波数が  $\omega$  だった時に  $(\omega - \omega_0) / \omega_0$  に対応するものです。なんでこんな面倒なものを横軸にするのかというと図 14 に示す様に共鳴周波数は磁場の強さ（すなわち分裂幅）により異なるからです。NMR スペクトルにおいては ppm が左側に向かって大きくなるようにするのが一般的です。化学シフト ppm が大きくなるというのは共鳴周波数が大きくなることに相当します。この左側の周波数が大きい側のことを低磁場側、右側を高磁場側といいます。高周波側は同じ磁場に対して分裂幅が大きいわけですが、もし一定周波数で共鳴を得ようとしたときは左側の方が低い磁場ですむということに起因しているのだと思います。

同じ水素なのになぜ共鳴周波数が異なるのか（すなわちなぜ化学シフトが起こるのか）というのが重要なポイントになりますが、残念ながら正確なところは私は理解しておりません。よく言われるのは化学結合状態によりその原子のまわりの電子密度が異なっており、電子密度が異なると磁場がかかったときの誘導磁場強度が異なるので核にかかる実効的な磁場強度に差が出るためだという解説です。しかし、局所磁場にはもっとさまざまなものが影響するだろうから簡単ではなさそうです。

## (2) 光の発光 (PL, EDS, 蛍光 X 線分析)

---

電子の軌道間遷移に伴う発光

炎色反応からはじめる発光メカニズム

PL フォトルミネッセンス法

EDS エネルギー分散スペクトル

---

電子の軌道間遷移に伴う発光

光の発光は日本語としておかしいのですが第 3 章の見出しを「光の」でそろえるためなので目をつぶってください。ここでは電子の軌道間遷移に伴う発光をみていきます。黒体輻射のようなものは扱いません。黒体輻射、制動放射については第 4 章 (2) の「光源のしくみ」のところをご参照ください。

## 炎色反応からはじめる発光メカニズム

高校生のときに覚えたリチウムは赤、ナトリウムは黄色という炎色反応から始めていきましょう。リチウムは3番目の元素ですから基底状態では  $1s$  に2個、 $2s$  に1個の電子が収まります。熱せられると一部の電子はエネルギーの高い準位を占めるようになります。図1では  $2p$  にあがった状態を励起状態としています。さて、このような励起状態はエネルギー的に不安定ですのでいずれ基底状態に戻ってきます。このときに  $2p$  と  $2s$  のエネルギー差を何らかの形で放出しないといけないわけですが、炎色反応においては光で出ていきます。この  $2p$  と  $2s$  のエネルギー差が炎色反応の色を決めます。容易に想像できると思いますが、ナトリウムの炎色反応では  $3p$  から  $3s$  への遷移により発光し、ナトリウムの黄色は  $3p$  と  $3s$  のエネルギー差に対応します。赤の光と黄色の光では赤の方がエネルギーが小さいのでリチウムの  $2p$  と  $2s$  のエネルギー差はナトリウムの  $3p$  と  $3s$  のエネルギー差より小さいと予測できます。また、これらの遷移はいずれも  $s$  から  $p$  または  $p$  から  $s$  であるので電気双極子近似のもとで許容遷移です。

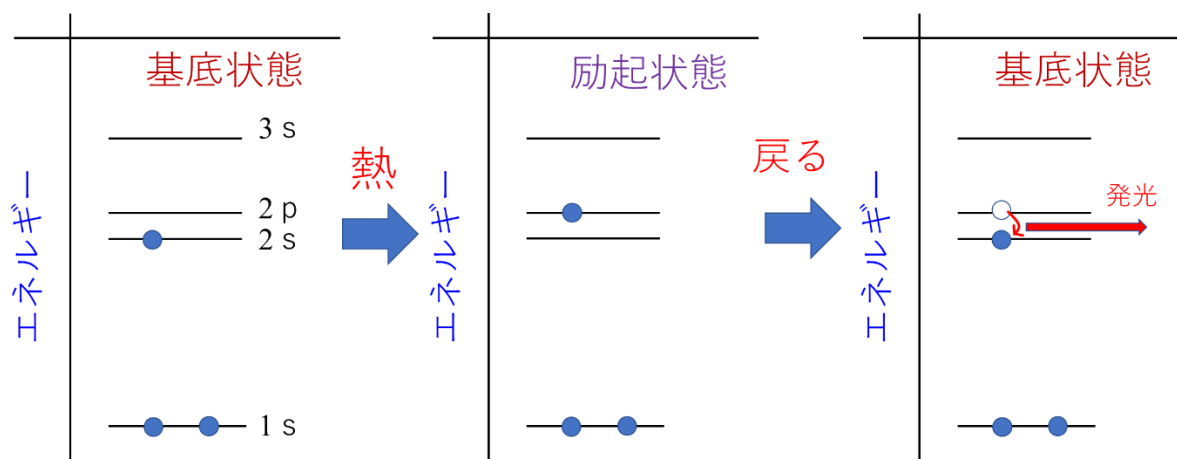


図1 リチウムの炎色反応の発光メカニズム。

さて、ナトリウムの炎色反応のメカニズムを利用したナトリウムランプが高速道路のトンネルなどに利用されている。このランプの輝線を分光すると波長  $589.6\text{ nm}$  と  $589.0\text{ nm}$  の2本が観測されます。これはスピン-軌道相互作用により  $p$  軌道が  $p_{1/2}$  と  $p_{3/2}$  に分裂することによって起因しています。

ここまで熱エネルギーで励起させた電子が基底状態に戻る際のエネルギー準位間の遷移に伴う発光現象（炎色反応）をみてきました。ここからは電子の励起を光で行う発光についてみていきたいと思います。



## PL フォトルミネッセンス法

フォトルミネッセンスは励起状態を可視光～紫外光の照射によりつくりだし近紫外～近赤外の発光をみることが多いと思います。この場合は HOMO-LUMO まわりの準位間遷移になるなということは UV-Vis 吸収実験のところで話したのと同じです。

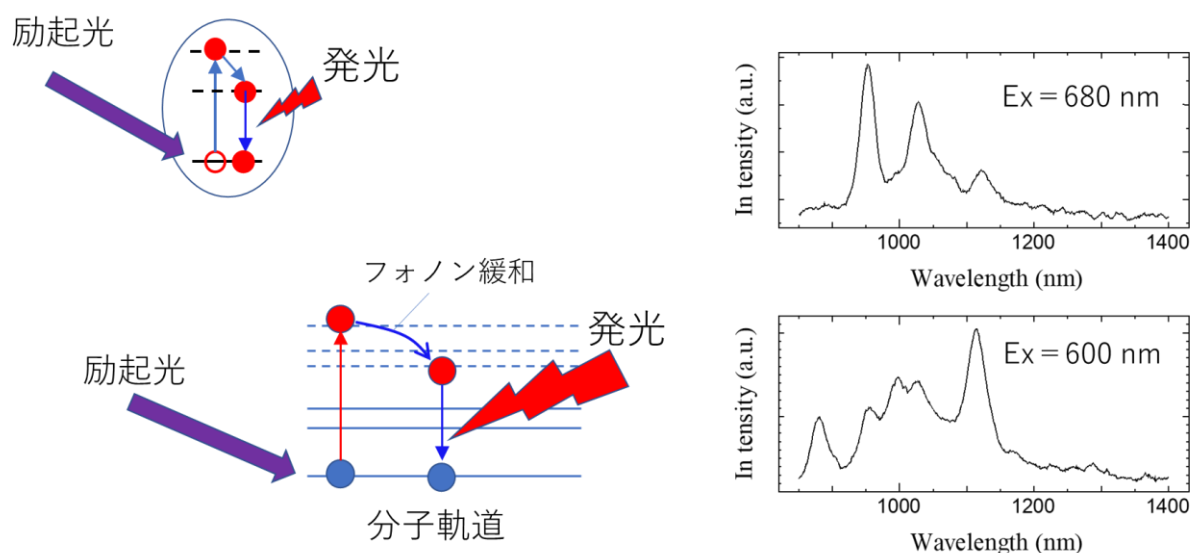


図2 PL測定概念図(左)、励起光が異なるSWCNTの2つのPLスペクトル(右)。

一般的なPL測定では励起光は何らかの方法(多くの場合は回折格子で単色化)で単色化し物質に照射します。この励起光により電子はエネルギーの高い非占有軌道に遷移します。ここから熱失活というかフォノン緩和というか少しエネルギーを熱に逃がして低い準位に落ちてきます。ここから占有準位(こちらはこちらで電子の動きがあつて)の空席のところへ電子が落ちていき最初の基底状態に戻ります。非占有準位から占有準位への遷移のさいに準位間エネルギーを光のかたちで放出すれば発光ということになります。

励起光のエネルギーを変えるとどこの電子をどこまで飛ばせるかが変わってきますので発光のスペクトルも変化することがあります。励起光のエネルギーを変えて発光強度の変化をみるような測定も可能です。

このPL測定でカーボンナノチューブのカイラリティを決定するという面白い実験があります。カーボンナノチューブはグラフェンシートを四角に切り取ってくるっとまるめるとできあがりますが、カイラリティというのはどういう四角形を切り取ってどういう風に巻き上げるかという指標です。このカイラリティによりチューブ径やチューブ端の構造など外形的なところが変わるだけでなく電子構造が大きく変化することが特徴です。具体的にはカイラリティにより金属になったり半導体になったりしますし、バンドギャップも大きく変化します。

図3に直径が同じくらいなのだけれどカイラリティが異なる2つのチューブの状態密度図(DOS)を示します。片方はギャップが開いて半導体になっており、もう一方はフェルミのところでも一続きのバンドになっていて金属だとわかります。このようにカイラリティはナ

ノチューブの特性を大きく左右する重要な指標ですが、残念ながら現在のナノチューブ合成技術ではカイラリティを指定した選択合成はできません。したがって、現在入手できるナノチューブは複数のカイラリティの混合物になります。入手した試料にどのようなカイラリティのチューブがどの程度含まれているのかという情報を得るために PL が強力な手段となります。

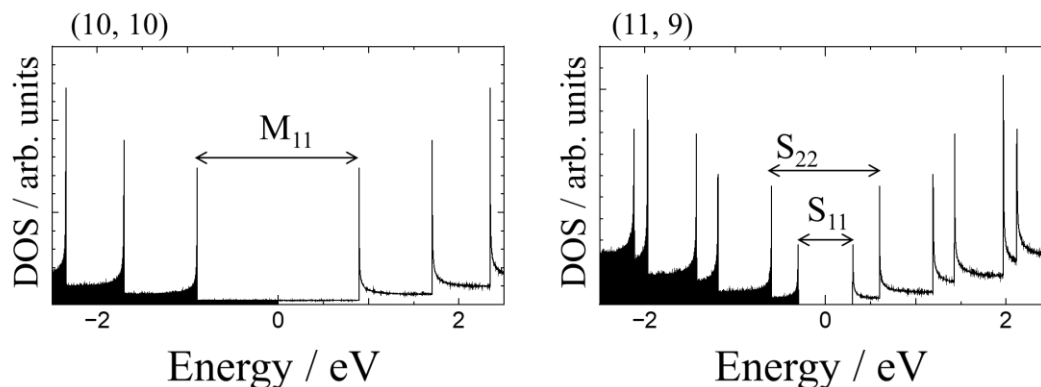


図3 (10,10) および (11,9) SWCNT の状態密度図。

図3に示したカーボンナノチューブのDOSは魚の骨のような形をしています。この骨の部分、あたかも分子軌道のように線状に見える部分はファンホーブ特異点と呼ばれます。このファンホーブ特異点はフェルミをはさんで対称になっていて、対称な特異点間のギャップは図のようにS11、S22のように呼ばれます。S11だけだと同じくらいのギャップをもつものがいくつかあるのでカイラリティを明確に決めることができないのですがS11とS22の2つの情報があればカイラリティを特定できます。この2つの情報を得るために励起光の波長を変えながら発光スペクトルを測定し、励起光と発光の2軸で発光強度をプロットするという手法がとられます(図4)。図4に示す様にカイラリティの特定ができるのですがこの手法が適用できるのは半導体チューブだけで、金属チューブの場合は励起した電子がフォノン緩和してしまうために発光をみることはできません。

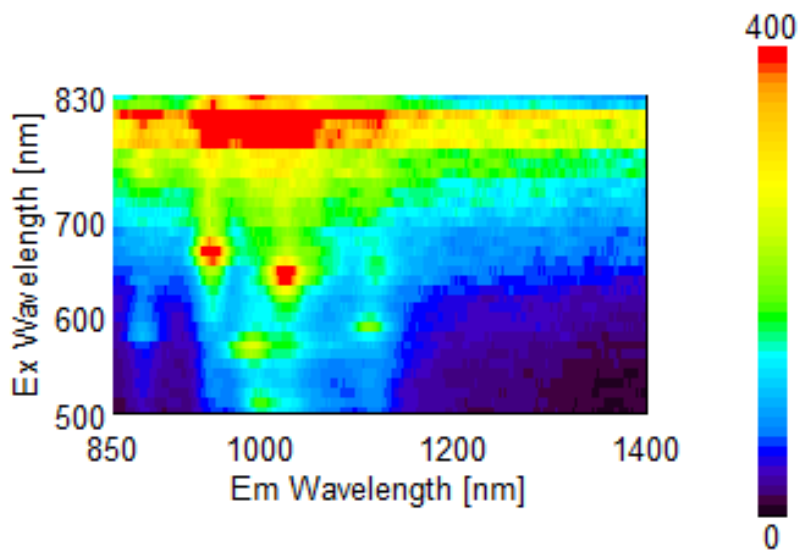


図4 SWCNT の励起光-近赤外蛍光2次元マップ。

## EDS エネルギー分散スペクトル

電子顕微鏡 TEM や SEM に付属した EDS は大変簡便な元素分析手法としてよく利用されます。電子線で電子がたたきだされたのちに上の準位から電子が遷移し、準位間のエネルギー差に相当する光を出します。たたき出される電子が内殻の電子であれば準位間のエネルギー差は大きくなり X 線の領域の光が出ていきます。図 5 では 1s 電子がたたきだされた後、2p、3p から電子を埋めに来た時に  $K\alpha$ 、 $K\beta$  がそれぞれ放出されることを示しています。何度も話しているように内殻準位は化学状態によらずに元素にほぼ固有の値をとります。特性 X 線もそれに準じて化学状態によらずあまり変化しません（とくに金属元素のように原子番号が大きくなると遷移してくる電子も内殻電子とみなせるような場合）。

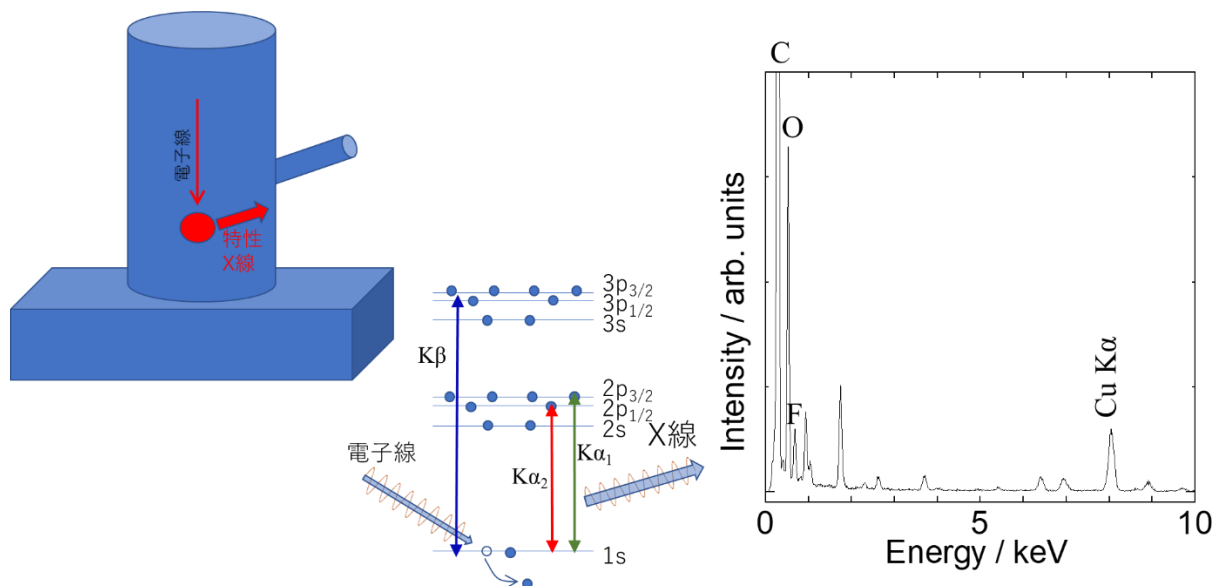


図 5 EDS は電子線で内殻電子を叩き出し特性 X 線を評価する。

さて、図 5 では 1s 電子がたたきだされたときに本来  $K\alpha_1$ 、 $K\alpha_2$  のエネルギーの異なる特性線が出ているはずですが、Cu  $K\alpha$  のところをみても 2 本にはなっていません。これは EDS（エネルギー分散型）ではエネルギー分解能が低く、 $K\alpha_1$ 、 $K\alpha_2$  を分離できないためです。

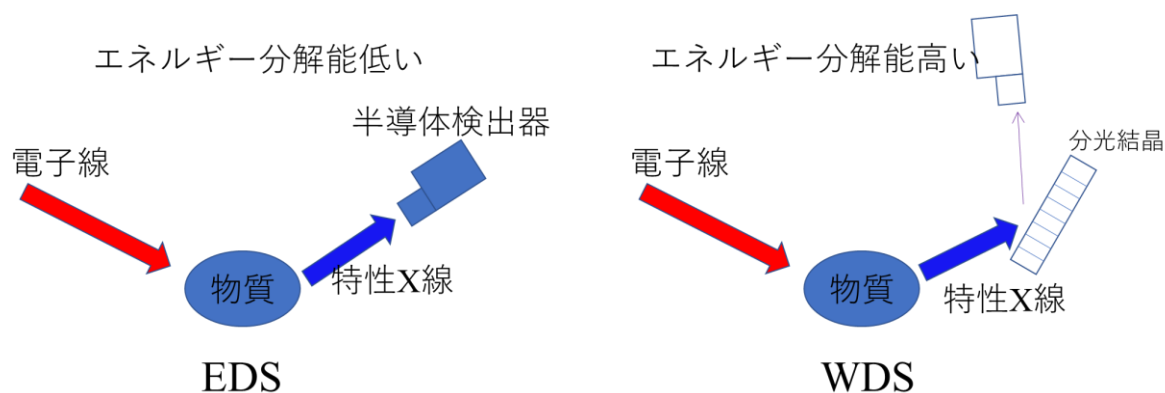


図 5 EDS では半導体検出器によりエネルギー分解を行っているのに対し WFS（波長分散型）では分光結晶により単色化してエネルギー分解している。

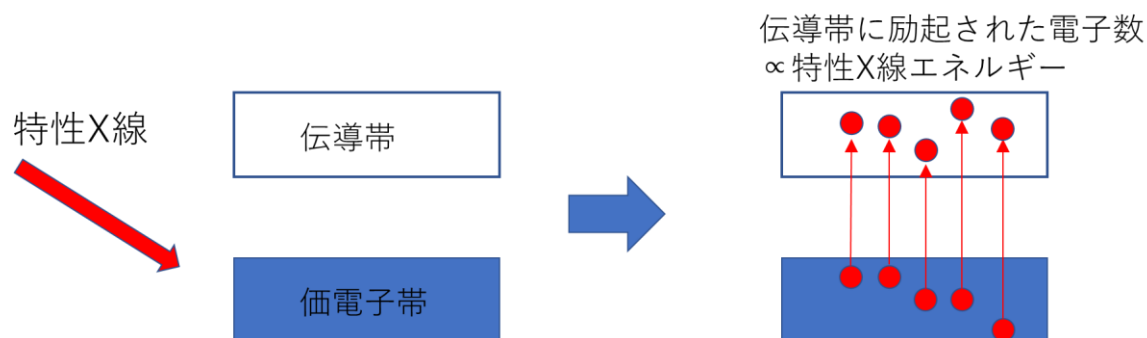


図 6 EDS で利用される半導体検出器は入射線で励起され伝導帯に上がった電子数によりエネルギー分解を行っている。100 eV 以下の分解は一般に困難である。

図 6 に示す様に EDS の半導体検出器では 100 eV 以下の分解は一般に困難ですから、Cu の  $K\alpha_1, K\alpha_2$  (両者のエネルギー差は約 20 eV) の分解は困難です。一方、同じ蛍光 X 線分析実験でも波長分散型の場合は格段に分解能は高くなり、Cu の  $K\alpha_1, K\alpha_2$  の分解はもとより、ピークプロファイルの微妙な違いを議論することも可能です。EPMA は分光結晶を何組か装置に組み込み多数の元素に対して WDS 分析を行うことができるものが一般的です。

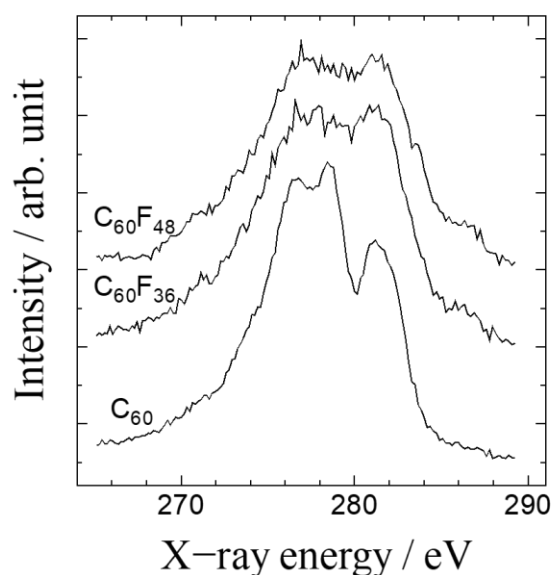


図 7 WDS で測定した発光 X 線スペクトルの例。

また、電子線ではなく白色 X 線により電子を叩き出し蛍光 X 線进行分析する装置もよく利用されます。この場合、X 線源としてタングステンやロジウムのように特性 X 線のエネルギーの大きい (つまり加速電圧を高くしないと特性 X 線がでない、制動放射による白色 X 線だけができる) 金属をターゲットとすることが一般的です。

### (3) 光の回折 (X線回折、電子線回折)

---

波は干渉する

回折は散乱波の干渉

X線回折の最初は電子の振動による散乱 (トムソン散乱)

原子による散乱 (原子散乱因子)

単位格子による散乱 (構造因子)

結晶全体からの散乱 (ラウエ条件とブラッグ条件)

エワルドの反射球

---

波は干渉する

光は粒子であり波であるということを繰り返し述べてきましたが、光の回折現象は光が波であることを強く意識させます。回折を理解するうえで波の干渉がカギとなります (図 1)。また、光と物質の相互作用において、光のエネルギーと物質の電子や振動のエネルギー準位あるいは準位間のエネルギーとが近いところで大きな相互作用があることをみてきました。しかし、回折現象においては光の大きさと物質の大きさ (周期性) の関係が重要になります。

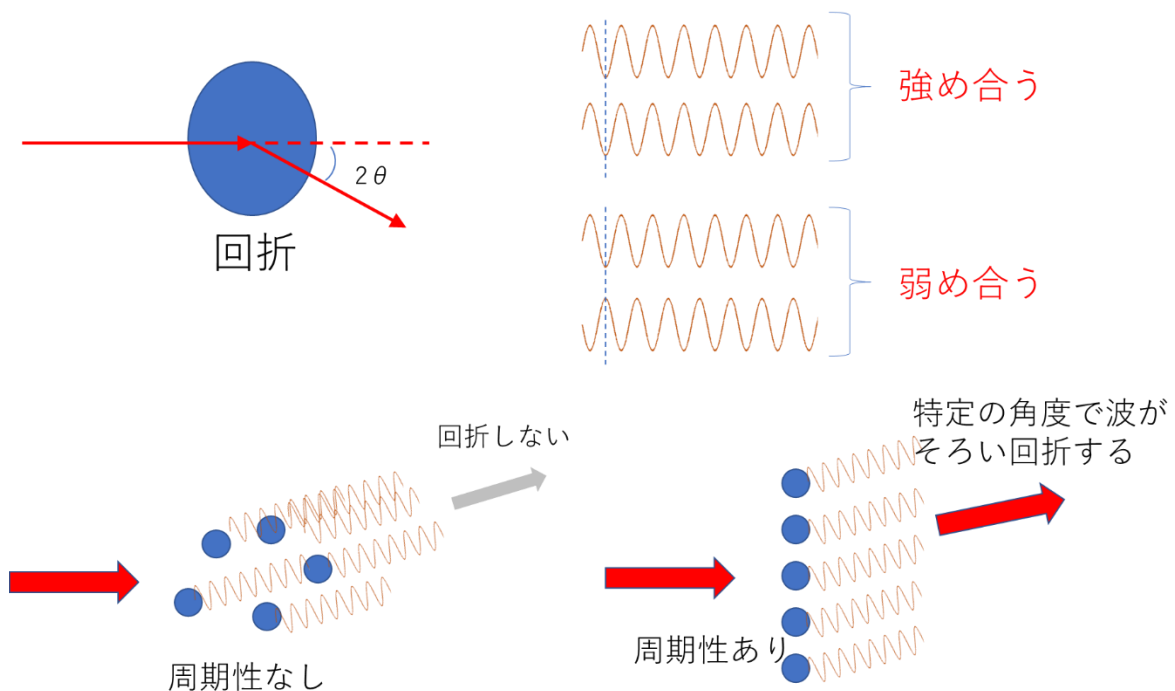


図 1 回折は波の干渉で起こる。

## 回折は散乱波の干渉

回折現象は入射した光が直進方向に対してある角度に開いて進む現象ですが、これには波の干渉が大きく関与します。図 1 に書いたように 2 つの波が山と山がそろっていれば強め合いますし、逆になっていれば弱めます。今は 2 つの波ですが、光源が増えて波の数がふえるとピッタリ山と山があったところしか光が出ていかないと考えるのがよいと思います。山と谷になっていなくても少しでもずれていると足し算していくと強い光は出ていかないと考えるのです。ピッタリ山と山があったところだけ光が出ていくので、特定の角度のところだけ回折線が観測されるということになります。

ここまでで光と物質の相互作用をいくつか見てきました。光が入射すると光の電場により物質を構成する電荷が揺さぶられます。電荷が振動するとそこが起点となり電磁波が発生します。四方八方に光が出ていくので、遠くから見て人には物質に光が入って、それが散らされたようにみえるので途中のプロセスはみなかったことにして散乱と解釈します。

第 2 章で詳しく議論しましたが、物質に光が入射したときに光の電場で動かされる電荷の種類は光の電場の方向を変える速度すなわち振動数（周波数）によって変わることをみました。分子全体の動きが一番遅く、次いでイオンの動き、バネに結ばれた電子の振動（ローレンツモデル）という順番でした。配向分極、イオン分極、電子分極という順番で最後の電子分極は多くの物質で紫外線の領域であることも確認しました（図 2）。

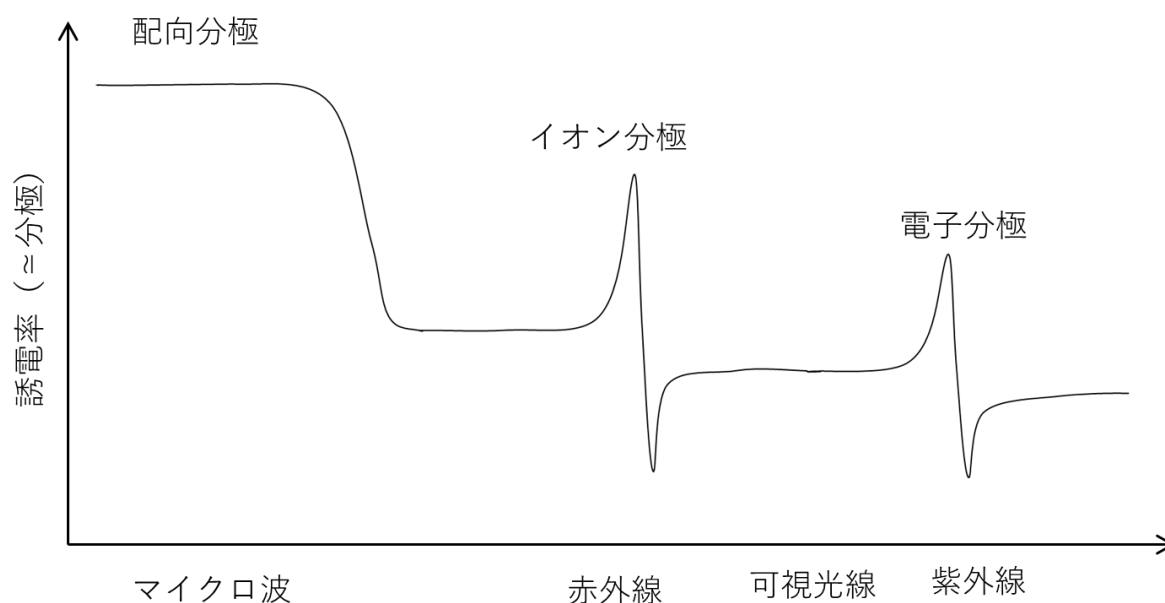


図 2 分極の振動数依存性。

### X線回折の最初は電子の振動による散乱（トムソン散乱）

さて、ここからX線回折について考えていきましょう。図2に示す様にX線の領域ではもはや電子ですらバネを伸ばすような動きは追いつかなくなっています。ではX線が入射したときにX線の電場で何も動かないかというということではありません。

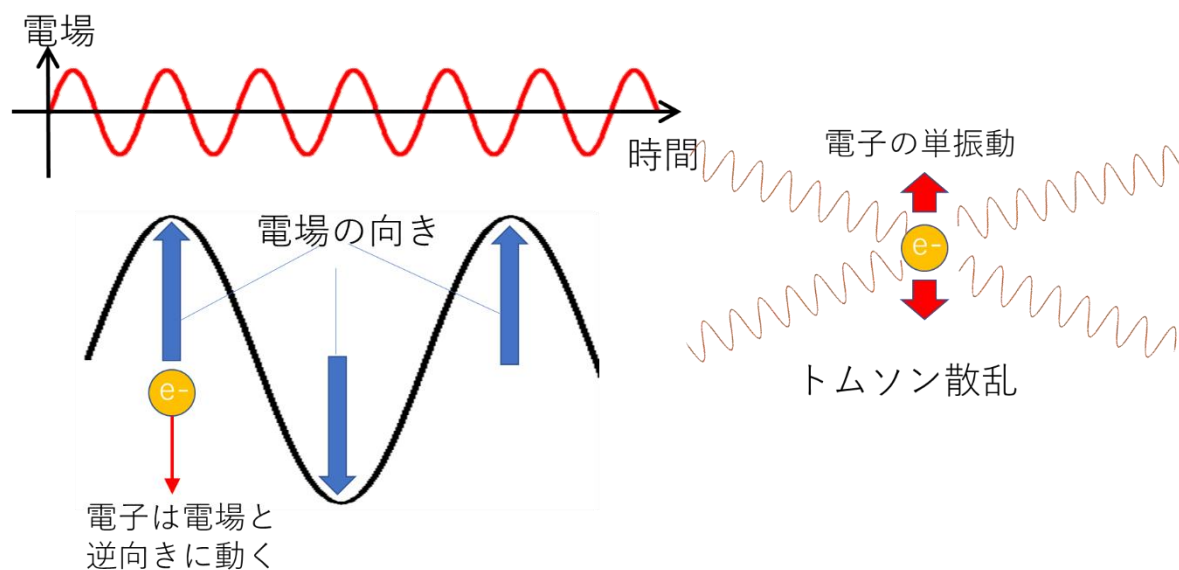


図3 X線の電場により電子は単振動させられる（トムソン散乱）。

### 原子による散乱（原子散乱因子）

図 3 に書いたように電子はその場で X 線の電場により上下に単振動させられ、その単振動の振動数は X 線の振動数と一致します。電子が単振動するとそこを起点に電磁波が出ます。入射した X 線と同じ振動数の X 線がでていきますので弾性散乱です。このようなプロセスの散乱をトムソン散乱といいます。

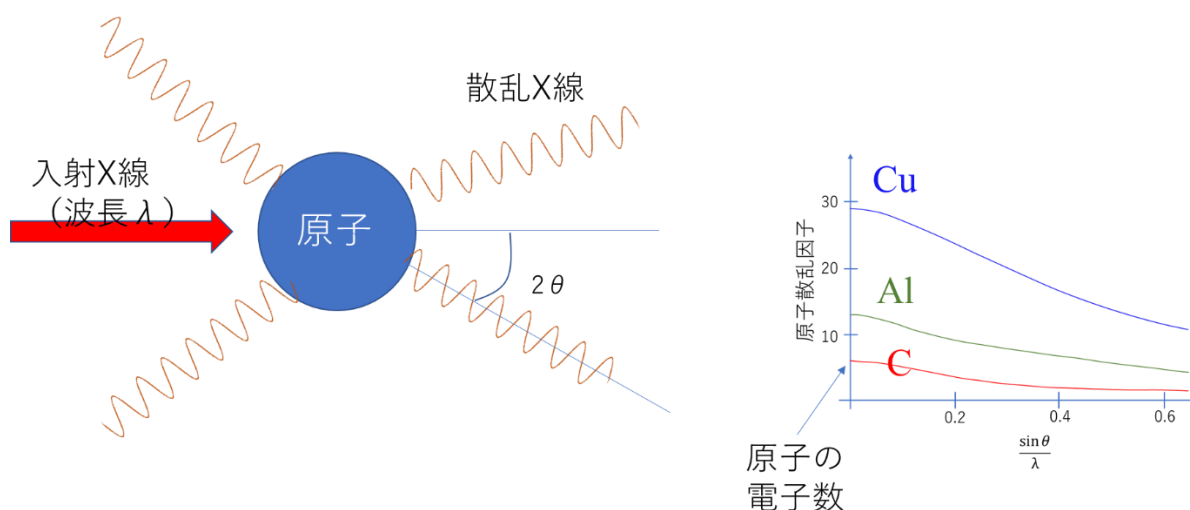


図 4 X 線の原子による散乱（原子散乱因子：電子密度をフーリエ変換したものになる）。

さて、原子に X 線が入射するとどうなるかを考えましょう。X 線により電子が揺さぶられるのは図 3 で確認した通りです。陽子も揺さぶられますが電子にくらべて圧倒的に重いのでもっぱら電子が揺さぶられると考えてよさそうです。原子の中の電子が揺さぶられて X 線が散乱されるので、電子数の多い原子ほど強く散乱します。また、散乱強度は入射 X 線に対する角度に依存して変化します。図 4 右にいくつかの元素について散乱強度をまとめています（これを原子散乱因子といいます）。



## 単位格子による散乱（構造因子）

次に結晶の単位格子による散乱をみていきましょう。単位格子の中には複数の原子が含まれています。入射 X 線により各原子の電子が揺さぶられ散乱 X 線がでてきます。各原子からの散乱波は原子の位置が異なりますからその位相差を考慮して足し算します。この足しあわされたものを構造因子といいます。この構造因子を解析することでいわゆる構造解析を行うことができ、原子の位置座標  $(x,y,z)$  に関する情報を得ることができます。また、面心立方格子ではミラー指数  $hkl$  についてすべて奇数かすべて偶数の回折線しか観測されない、といった消滅測もこの構造因子から導くことができます。面心立方格子では独立な原子位置は  $(0,0,0)$ ,  $(1/2,1/2,0)$ ,  $(1/2,0,1/2)$ ,  $(0,1/2,1/2)$  なので実際にこの座標を図 5 の構造因子の式に代入するとすべて奇数かすべて偶数以外の場合にこの構造因子がゼロになることを確認できます。

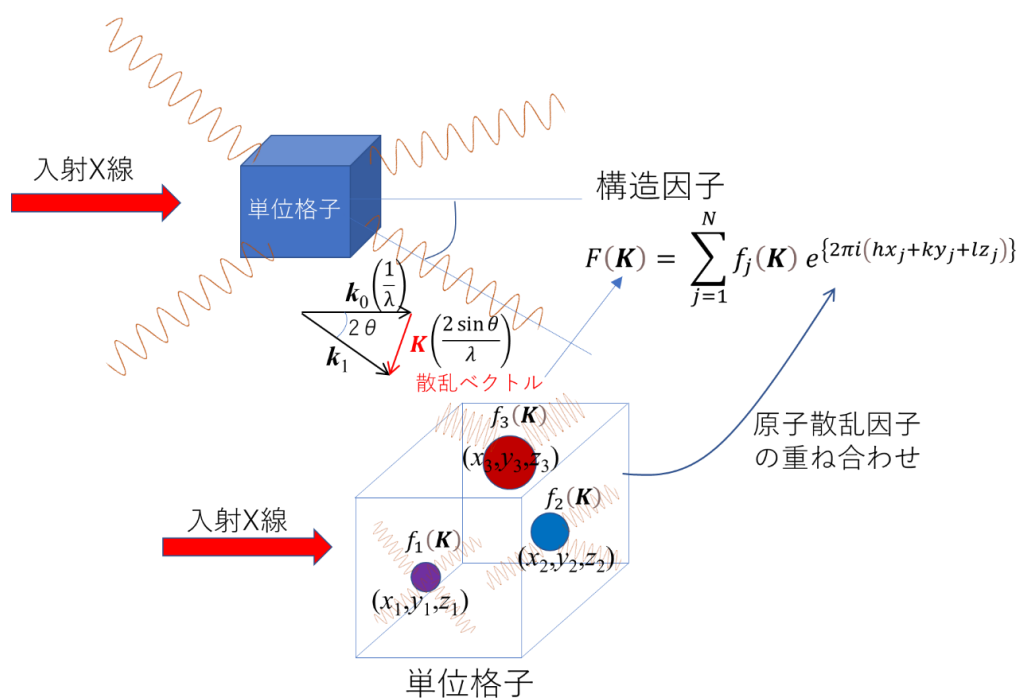


図 5 結晶の単位格子による散乱（構造因子）。

## 結晶全体からの散乱（ラウエ条件とブラッグ条件）

単位格子からの散乱がわかったところで、結晶全体からの散乱について考えていきましょう。結晶は単位格子が上下左右に規則正しく配列したものです。その単位格子からの散乱波を足し合わせれば結晶全体からの散乱がわかるはずです。足し合わせをおこなった結果が図6に示されていますが回折強度はラウエ関数と構造因子の絶対値の2乗の掛け算で表せます。ラウエ関数は単位格子の数（ $N_a$  は  $a$  軸方向の単位格子の数）が増えるとデルタ関数のようにふるまいます。その場合、散乱ベクトルと単位格子ベクトルの内積（ $\mathbf{K} \cdot \mathbf{a}$  のようなところ）が整数となる場合のみ値をもつということになります。この条件は散乱ベクトルが逆格子ベクトルを使って  $\mathbf{K} = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^*$ （ただし、 $hkl$  は整数）のようにかける場合のみ回折するという条件（ラウエ条件）になります。この回折条件は一見するとよく知られたブラッグ条件とは全然違うもののように見えるかもしれませんが、回折条件がいくつもあつたらそれはおかしいので2つはつながるはずです。

まず、散乱ベクトル  $\mathbf{K}$  の大きさは図6に示すように  $\frac{2\sin\theta}{\lambda}$  です。一方、 $h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^*$  の大きさは  $1/d_{hkl}$  になることが知られています。この2つを結び付けるとぴったりブラッグの式になることがわかります。

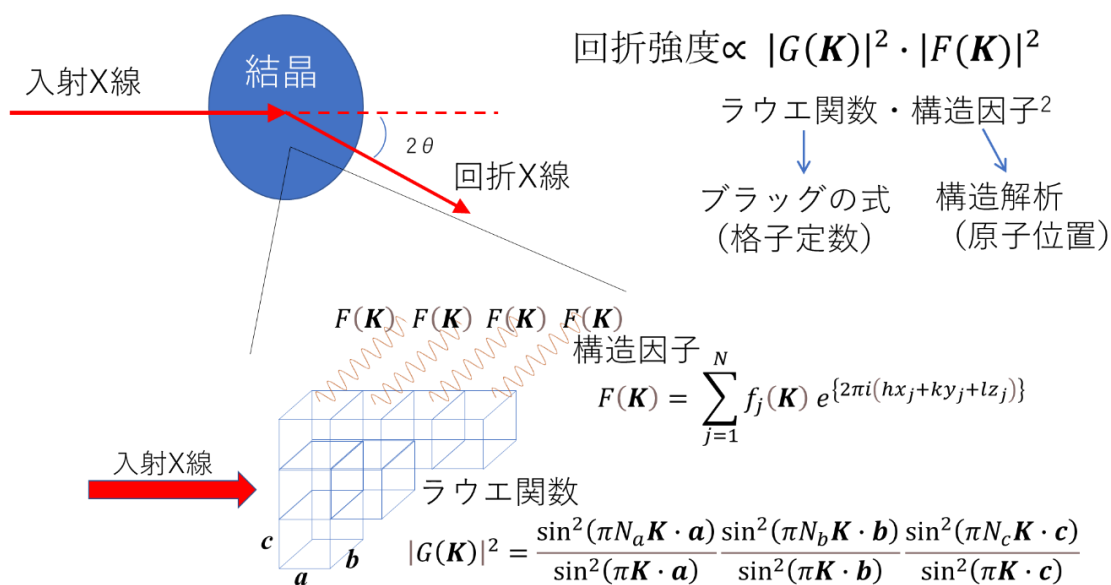


図6 結晶の単位格子による散乱（構造因子）。

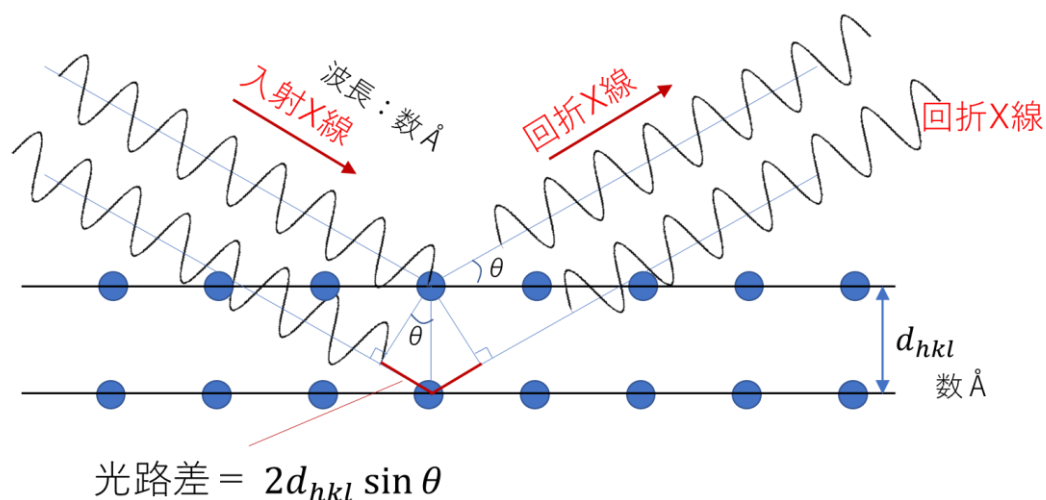


図7 ブラッグの式は光路差が波長分のときに波がそろうことから導かれる。

### エワルドの反射球

さて、ラウエ関数のほうの回折条件に戻しましょう。この回折条件を理解すると単結晶のX線回折を考えるときに便利なエワルドの反射球が理解できます。図8のように逆格子を描きます。この逆格子原点に入射X線のベクトルの先端を置きます。半径  $1/\lambda$  のこの入射X線のベクトルの根元を中心に半径  $1/\lambda$  の円(球)を描きます。この円(球)をエワルド円(球)といいます。回折条件は  $\mathbf{K} = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^*$  ですから散乱ベクトルの先端が逆格子点 ( $hkl$  回折線に相当する) にのったときに回折条件が满足されます。このとき、 $2\theta$  方向に回折線が出ていきます。実際の実験では入射X線の方法は固定なので単結晶をどう動かせばどの回折線が回折条件を満足するかがこの図を使うことで理解できます。

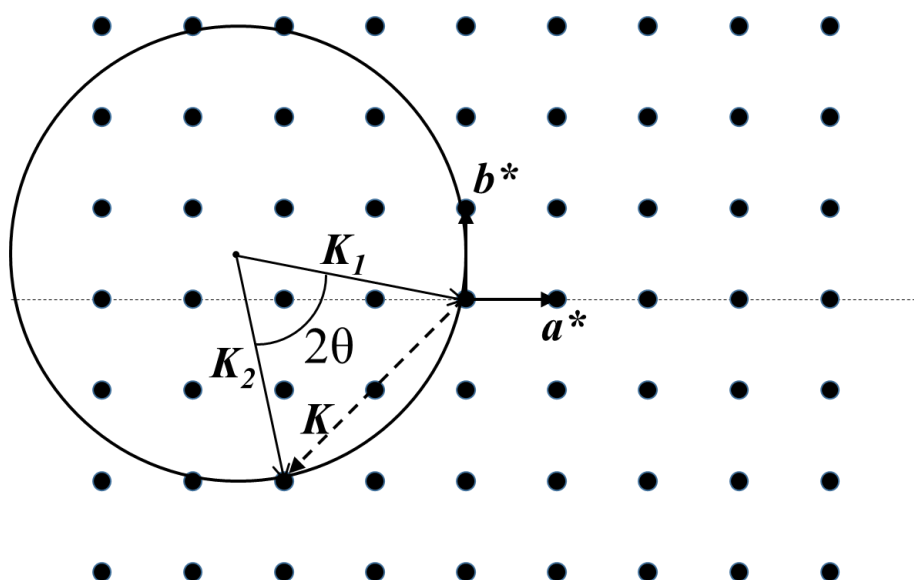


図8 エワルドの反射球(散乱ベクトルが逆格子点上にのると回折条件を満足し、 $2\theta$  方向に回折線がでる)。

#### (4) 光の散乱 (Raman, 反射率)

---

ラマン散乱は電子分極をつかって分子振動の情報を得ている

ラマン散乱のメカニズム

反射率

---

ラマン散乱は電子分極をつかって分子振動の情報を得ている

可視光の散乱を使って分子振動の情報を得るラマン散乱については第2章(2)および本章の(1)光の吸収のところで議論してきました。分子振動の振動数は赤外線領域にあり、可視光で直接的に分子の振動をアシストしたりブレーキをかけたりということはできません(図1)。しかし、分子振動により分子の電子雲の大きさに変化が生じると間接的に電子分極による散乱に分子振動の影響があらわれるということを利用した測定法になっています。

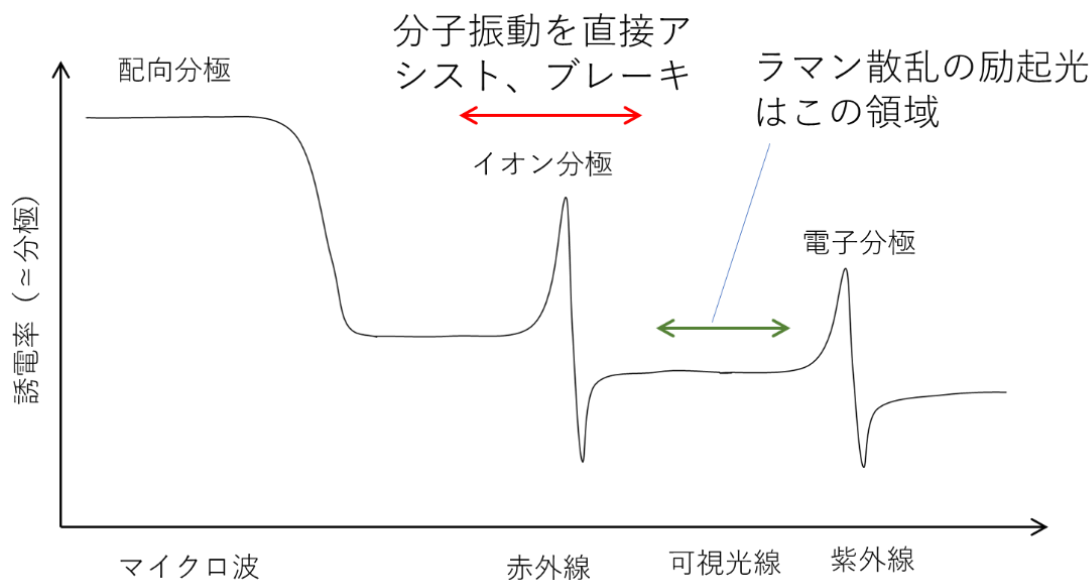


図1 分子振動の振動数領域とラマン励起光の振動数領域。

## ラマン散乱のメカニズム

すでに第2章（2）および本章の（1）で述べてきたことの繰り返しであるが、ラマン散乱のメカニズムをまとめると図2のようにかけます。振動の中点を挟んで電子雲の大きさが変化する振動についてはラマン散乱実験で捕らえることができます。

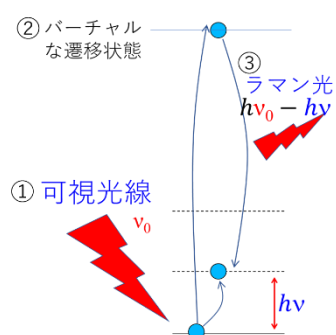
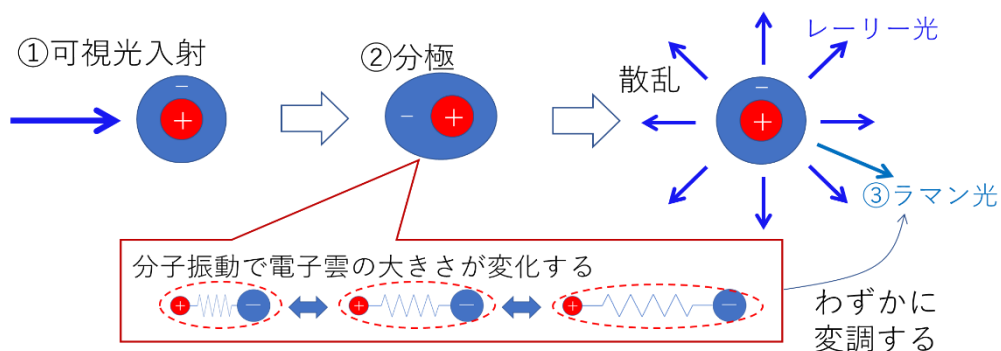


図2 ラマン散乱のメカニズム（上の絵と下の絵を照らし合わせる）。

## 反射率

図 1 の誘電率の周波数依存性を第 2 章（2）で議論した際、電子分極のところでは原子核とバネで結ばれた電子（ローレンツモデル）というものを採用しました。それは第 2 章のところでは光と相互作用する物質として分子あるいは水などの非金属をおもな対象としていたからです。バネで結ばれた電子というのは比較的束縛エネルギーの大きい電子をイメージしています。さて、金属においては自由電子が存在しており、この自由電子が金属の電気的特性を決めたり、結合の強さを決めたりと非常に重要な役割をしていることはみなさんよくご存じのとおりです。光に対する応答についてもこの自由電子の振る舞いが重要となります。

非金属の時にはローレンツモデルというものを採用し分極特性を議論し、図 1 の電子分極の周波数依存性を導きました。金属の自由電子はこのバネに結び付いた電子では少々具合が悪く、別のモデルが必要になる。よく議論されるのはドルーデモデルと呼ばれるもので、原子核のプラスの電荷の中を気体のガス分子のように電子が飛び回るようなモデルである。このドルーデモデルで比誘電率の計算を行うと図 1 の電子分極とはかなり異なった結果が導かれる（自由電子に散乱がある場合とない場合で少し異なりますが、比誘電率の実数部は図 1 のようになります）。

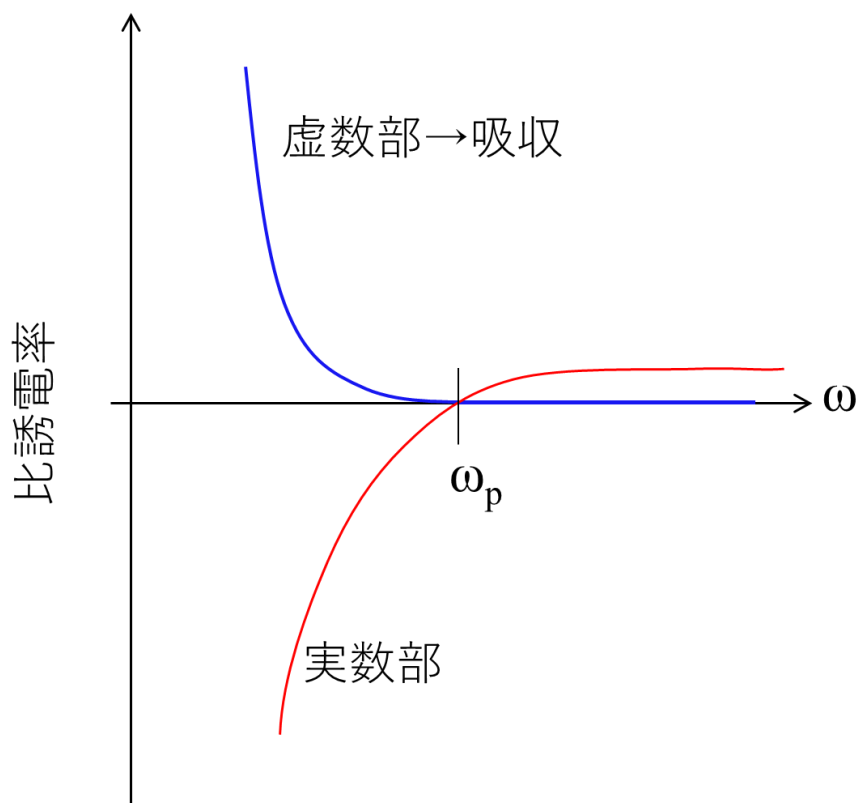


図 3 ドルーデモデルをもとに求めた比誘電率の周波数依存性。

$\omega_p$  はプラズマ振動数と呼ばれるものです。周波数がプラズマ振動数よりも小さくなると比誘電率の実数部は負になります。これは反射率が 100% すなわち全反射することを意味します。金属がピカピカと光沢を示すことがこれにより示されます。また、プラズマ振動数は金属により異なります。金、銀のプラズマ振動数はエネルギー換算でそれぞれ約 2.4 eV, 3.9 eV とのことです。そうすると金では赤の付近の光が全反射されて金色になり、銀においては可視光すべてが全反射されるので銀色になるのだとわかります。

## (5) 光の屈折 (屈折率、偏光顕微鏡)

一般的な媒質では可視光の屈折率は赤が小さく青が大きい (正常分散)

複屈折 (光学的異方性)

偏光顕微鏡

一般的な媒質では可視光の屈折率は赤が小さく青が大きい (正常分散)

第 2 章で屈折率は媒質の分極と関係していること、一般的な媒質では可視光の屈折率は赤が小さく青が大きい (正常分散) のはバネで結ばれた電子 (ローレンツモデル) の電子分極が紫外線領域にあることで定性的に説明できることを確認しました。

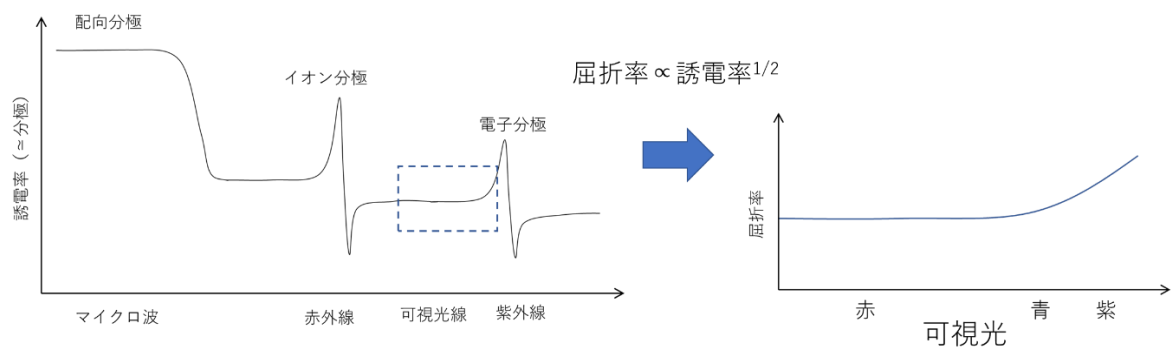


図 1 一般的な媒質 (正常分散の媒質) では屈折率は赤が小さく、青が大きい。

図 1 に示す様に屈折率は光の波長によって異なります。したがって、物質の屈折率はいくらと聞かれても光の波長を決めないと答えられないはずです。しかし、「ダイヤモンドの屈折率は 2.4 と他の宝石よりずっと高い値であるのでキラキラ光る」というような説明を読んだことはないでしょうか。あたかも屈折率は物質にひとつ決まった値であるかのように書かれているのです。実は、光学材料の屈折率はナトリウムの D 線 (589 nm) に対しての数字で表記されることが“慣習”であることから光の波長のことを省いて屈折率を書くことがあるのです。このことには注意が必要ですね。

## 複屈折（光学的異方性）

第2章でも議論したように光が媒質中を進むとき、媒質の分子を分極させながら進むので光の速度が遅くなり屈折するのだということをみてきました。もしそうだとすると、物質の構成元素が同じであれば物質の密度が高いほど光が進みにくくなるので屈折率が高くなりそうです。実際にガラスの密度と屈折率の関係はそうになっていることが知られています。

さて、屈折率が波長によって変化するというをここまで議論してきましたが、物質によっては方向によって屈折率が変化します。光学的異方性といったり、複屈折といったりします。

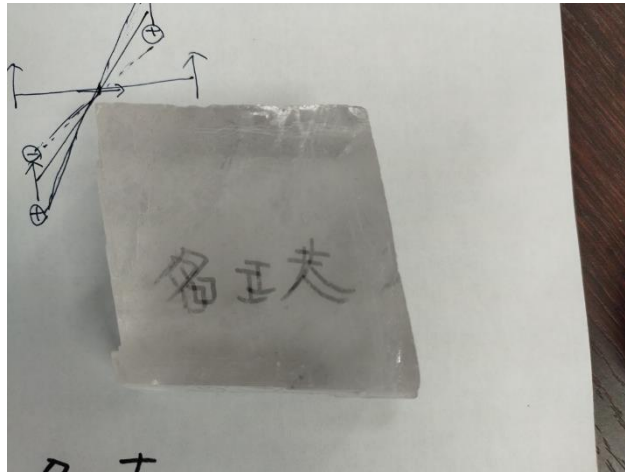


図2 方解石の複屈折（「名工大」が二重に見える、ピンボケではありません？）。



## 偏光顕微鏡

光学異方性（複屈折）をとらえる実験手法に偏光顕微鏡があります。一般的な光源の光は電場の振動方向が一方向ではなくいろんな方向に振動しています（円偏光）。偏光フィルターという光学素子を通すと一方向の振動の波だけを取り出すことができます。この偏光した光を試料に入射し、試料からの光をもう一枚の偏光フィルターを通して観察します。

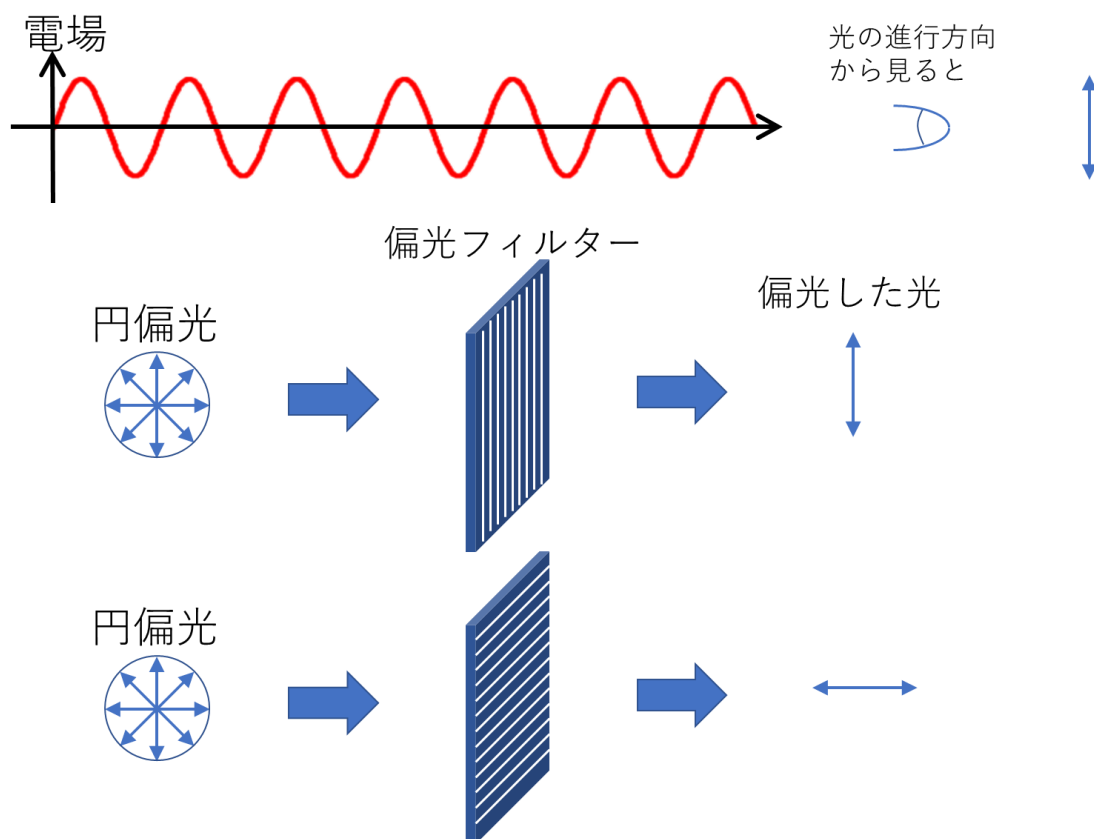


図3 光の電場の振動方向（上）。一般の光源の光は振動方向が一方向ではない（円偏光）が、偏光フィルターを通すことで一方向にできる。

入射側の偏光フィルターと検出側のフィルターを  $90^\circ$  向きをかえて観察する（クロスニコル）と、光学的に異方性のない試料は真っ暗になり観察できません。

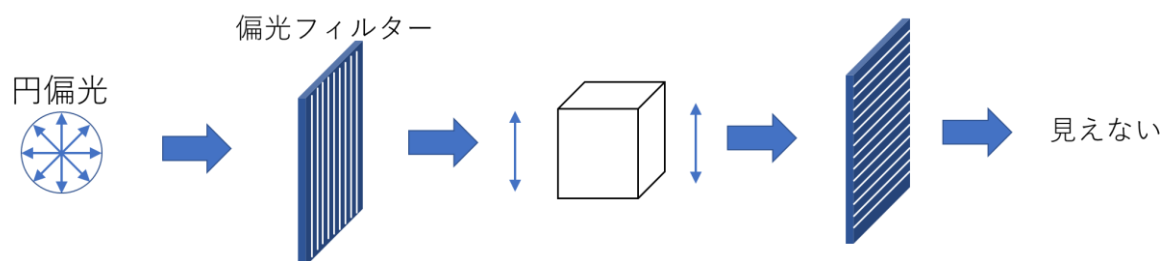


図4 異方性のない試料に縦偏光の光を入れると縦偏光のまま出てくるので、クロスニコルにしたときに像は見えなくなる。

これに対して光学的異方性のある試料の場合には図 5 に示すように縦偏光の光を入射したときに横偏光の光もでてくるのでクロスニコルにおいても像が見える。

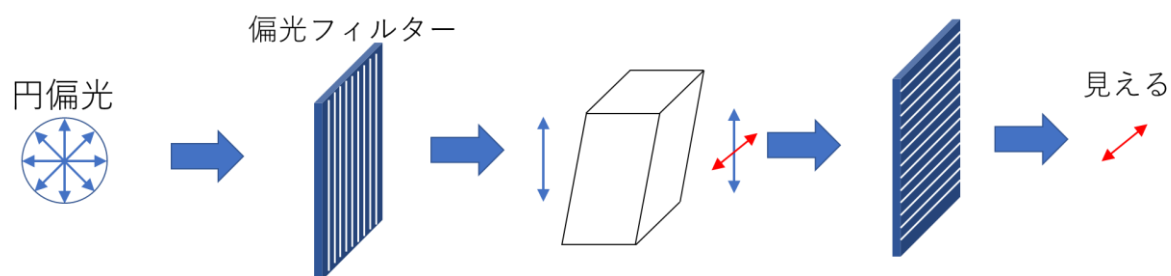


図 5 異方性ある試料ではクロスニコルにしても像は見える。

さて、問題はなぜ光学異方性のある試料で縦偏光の光を入射したときに横偏光の光が出てくるのかということである。すでに見てきたように屈折率は電子分極と関係していることがわかっています。光による電子分極は光の電場を外部電場とした分極ですが、原子にかかる電場は物質内部の局所電場も考慮しないといけません。図 6 に示すように等方性の立方晶では光の外部電場と局所電場の方向が同じになりますが、異方性のある結晶では外部電場と異なる向きにも分極が起こりそうです。

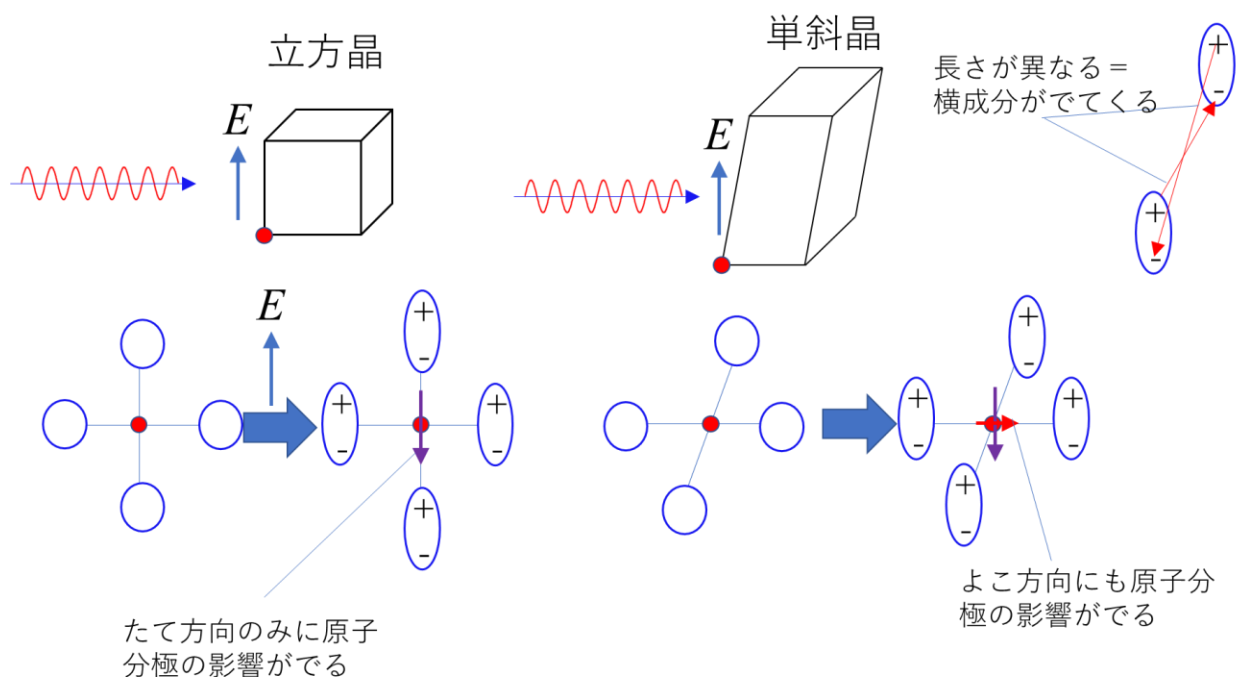


図 6 異方性のある結晶では縦偏光の光を入射したときにも横偏光の光が出てくる可能性がある。