講座

散乱とその応用 第2講 ラマン散乱の基礎（結晶のラマン散乱）

重 成 武

電気通信大学 電気通信学部 電子物性工学科 東京都調布市調布ヶ丘 1-5-1 (〒182)

(1995年2月16日受理)

キーワード：ラマン散乱，フォノン，結晶，スペクトル形，対称性，選択則，赤外スペクトル

Light Scattering and Its Applications II. Fundamentals of Raman Scattering in Crystals

Takeshi SHIGENARI

Department of Applied Physics and Chemistry, University of Electro-Communications,
Choufugaoka 1-5-1, Chofu, Tokyo 182

(Received February 16, 1995)

Keywords: Raman Scattering, Phonon, Crystal, Spectral Lineshape, Symmetry, Selection Rules,
Infrared spectrum

1. はじめに

アジア人として最初のノーベル賞の受賞者となった C. V. Raman (インド) がラマン効果を発見してからやがて70年となる¹⁾。またレーザーの発明によってラマン分光学が広く用いられるようになってからでも30年になる。この間、数多くの教科書や解説論文が書かれ、新たに学習するにも事欠かない。中でも、水島三一郎先生の名著「赤外線吸収とラマン散乱」²⁾は日本人の多くの学生、研究者にとって貴重なテキストであり、現在でも基本的教科書といえよう。このほかにも内外に数多くのテキストがあるので³⁾、本講座ではなるべくそれらとの重複を避け、むしろラマン散乱について学び始めた学生にとって理解の助けになると思われる点を補い（2節-5節）、特に結晶のラマン散乱⁴⁾に生ずる固有の問題として、赤外との比較、スペクトルの解釈等（6, 7節）について、いくつかの事柄を選んで記してみたい。実験方

法、最近の Topics に関しては殆ど触れていないし、また筆者の独断や偏見があるかも知れないこともご了承いただきたい。

2. ラマン散乱の原理

ラマン散乱とは“物質による光の非弾性散乱である”といってしまうと簡単であるが、その説明には、光と物質をそれぞれ古典的（現象論的）に扱うか量子力学的に扱うかによっていく通りの方法も可能であり、目的に応じて適当に（勝手に）使い分けているところが初学者にとっては必然性が感じられずわかりにくい点でもある。ここでは典型的な三つの説明の仕方をまず行う。

2.1 振動するダイポールからの放射としてのラマン散乱

ラマンスペクトルがレーザー波長のサイドバンドとしての周波数スペクトルであることは、電気系の知識をもつ学生にとっては図1のようなラジオ波の振幅変調の

図1 ダイポールからの電磁波の放射と、変調波のスペクトル。(a)ラジオ波、(b)ラマン散乱。

例をとると理解しやすい。すなわち、周波数が ω (1 kHz 程度) の音声をマイクログホンを通じて電気信号に換え、その信号でキャリアー (搬送波) としての高周波数 Ω (1 MHz 程度) の電波の振幅 E_0 に変調をかけると、アンテナから放射される電波は

$$\begin{aligned} E(t) &= E_0(1 + m \cos \omega t) \cos \Omega t \\ &= E_0[\cos \Omega t + (m/2) \cos(\omega - \Omega)t \\ &\quad + (m/2) \cos(\omega + \Omega)t] \end{aligned} \quad (1.1)$$

となり ($m \ll 1$ は変調の深さ), そのスペクトルは Ω の両脇にサイドバンド $\omega_s = \Omega \pm \omega$ をもつ (図 1(a))。このときアンテナに誘起された振動ダイポール $\mu(t) = \mu_0 \cos \omega_s t$ が $\mathbf{k}_s$ 方向の単位立体角あたりに放射する電磁波のエネルギー (Poynting Vector の大きさ) は距離 R の遠方で

$$I(R) = (2\epsilon_0 n_s \omega_s^4 / c^3) (\sin^2 \psi / R^2) |\mu|^2 \quad (1.2)$$

で与えられる (ϵ_0 は真空の誘電率, ψ は $\mathbf{k}_s$ と μ のなす角, n_s は ω_s での屈折率)。搬送波周波数 ($\Omega \approx 1$ MHz) を光の周波数 ($\Omega \approx 10^{15}$ Hz) に、音声を原子の振動に、変調器を物質におきかえたのがラマン散乱である (図 1(b))。 (1.1) の右辺第一項は Rayleigh 散乱に、第 2 項が Stokes ラマン散乱に、第 3 項が Anti-Stokes ラマン散乱にそれぞれ対応する。このようにラマン散乱とは物質による光の変調・放射であり、東京タワーから発射されるラジオの電波も、物質からのラマン散乱波も、振動するダイポールからの電磁波である点では同じである。

重要な相違はその変調を与えているのが、ラジオ波のように意識的に外部から加えたものでなく、物質を構成している原子や分子の熱平衡状態での動きによるものである点である。それゆえにラマンスペクトルの測定によって原子の動きに関するミクロな未知情報が得られることになる。(意識的にレーザー光に変調を掛ける光音響素子のようなデバイスもあるがそれはラマン散乱とは言わず、Raman-Nath 効果とよばれている⁵⁾。)

物質中のミクロな電気双極子モーメント $\mu(t) = \sum_i p_i r_i$ は分子を構成している原子 (結晶の場合は単位胞中の原子) の電荷 p_i とその位置 r_i によってきまる。従って、 $\mu(t)$ は、分子にかかる電場 $\mathbf{E}$ 、および原子の熱振動 (より正確には基準振動 Q の熱的揺らぎ) によって変動する。そこで $\mu(t)$ をまず $\mathbf{E}$ の関数として展開し、

$$\mu(\mathbf{E}, Q) = \mu(Q) + \alpha(Q)\mathbf{E} + \beta(Q)\mathbf{E}\mathbf{E} + \dots \quad (2.1)$$

つぎに各項の係数を Q で展開すると

$$\begin{aligned} \mu(Q) &= \mu_0 + (d\mu/dQ)_0 Q + (d^2\mu/dQ^2)_0 Q^2 + \dots \\ &\quad (2.2) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \alpha(Q) &\equiv (d\mu/d\mathbf{E})_0 = \alpha_0 + (d\alpha/dQ)_0 Q \\ &\quad + (d^2\alpha/dQ^2)_0 Q^2 + \dots \end{aligned} \quad (2.3)$$

と書ける。これらの各項が振動するダイポールとなってそれぞれの時間依存性に従って電磁波を放射する。光の電場 $E(t)$ の周波数は約 10^{15} Hz, 分子振動 $Q(t)$ の周波数は約 10^{11} Hz であることを考えると、(2.2) の第 2

項以降は赤外線との相互作用を、(2.3)は可視光の吸収・放出・散乱等を表すことがわかる．分極率 $\alpha(Q)$ の展開式 (2.3) の第 1 項が Rayleigh 散乱を，第 2 項が 1 次のラマン散乱を，第 3 項は 2 次のラマン散乱を与える．同様に (2.2) の右边第 2 項が 1 次の赤外吸収に相当する．(2.1) の β 以下 E による展開の高次項およびその Q による展開は，光の第二高調波発生，電場誘起ラマン，ハイパーラマン散乱，CARS（コヒーレント反ストークス光分光），RIKES（ラマン誘起 Kerr 効果），誘導ラマン散乱等の多彩な非線形光学過程に対応しているが⁶⁾，ここでは話を主として 1 次のラマン過程に限ることとする．(2.1) の展開と (1.2) から直ちにわかることは，

(a) ある特定の基準振動 Q の 1 次のラマン散乱が観測されるためには，ラマンテンソルとよばれる係数 $(d\alpha/dQ)_0$ がゼロであってはならないこと．

(b) ラマン散乱の強度はモード Q の 2 乗熱平均 $\langle Q^2 \rangle$ に比例することである．

(a) については 5, 6 節で，(b) については 3, 4 および 7 節で論じる．

2.2 粒子（フォトンとフォノン）の衝突としてのラマン散乱

電磁波や格子振動のような“波”を適当な境界条件のもとで固有モードに分解し，各モードを調和振動子として量子化したものが“粒子”としてのフォトン (photon) およびフォノン (phonon) である．波動ベクトル $\mathbf{k}$ ，角振動数 $\omega(\mathbf{k})$ の固有モードの n 番目の励起状態は，運動量 $\hbar\mathbf{k}$ ，エネルギー $\hbar\omega(\mathbf{k})$ のフォトン（またはフォノン）が n 個存在する状態に対応する．従って，前節に述べた光の“入射—変調—放射”の過程は，これらの粒子間の衝突現象と見做すことができる（図 2）．衝突の舞台（空間）が一樣なら（完全結晶も一樣である）これらの“粒子系”に外力は働かないので，衝突の前後でエネルギーと運動量の保存則が成り立つ．

$$\hbar\omega_i = \hbar\omega_s \pm \hbar\omega_{ph} \quad (2.4)$$

$$\hbar\mathbf{k}_i = \hbar\mathbf{k}_s \pm \hbar\mathbf{k}_{ph} \quad (2.5)$$

（±は Stokes, Anti-Stokes に対応．）

(2.5) の運動量保存則は，液体や気体中での分子振動のように空間的に伝播しないモードによる散乱の場合は通常考慮する必要はない．しかし結晶中では特定の波動ベクトル $\mathbf{k}_{ph}$ を持つフォノン（またはフォノンの組合わせ）のみが選択的に散乱に寄与するという意味で，(2.5) は 5 節で述べる点対称性とは別の，並進対称性にもとづくラマン選択則を与える．即ち (2.5) 式で光の波数は $|\mathbf{k}_i| \doteq |\mathbf{k}_s| = 2\pi/\lambda = 10^5 \text{ cm}^{-1}$ であり，Brillouin zone の

図2 フォトンとフォノンの衝突としてのラマン散乱．観測されるフォノンの波動ベクトル $\mathbf{k}_{ph}$ の大きさは散乱角 θ に依存する．

端の波数 $2\pi/a = 10^8 \text{ cm}^{-1}$ よりはるかに小さいので，結晶のラマン散乱では Brillouin zone の原点 (Γ 点) $\mathbf{k}_{ph} = 0$ の（正確には Γ 点の極く近傍の）フォノンしか測定できない．言い換えればラマン散乱では光の波長程度のマクロな領域での平均値を見ている事になる． $\mathbf{k}_{ph}$ の大きさ (Γ 点からのずれ) は，散乱角 θ に依存し（図 2(b)）

$$k_{ph} = 2k_i \sin(\theta/2) \ll 2\pi/a \quad (2.6)$$

となる． $\mathbf{k}$ ベクトルに関するこの制約の結果，次のような状況が起こることがわかる．

(a) ω と k の関係（分散関係）が線形な，音響フォノンによる散乱（Brillouin 散乱）や，後述する極性フォノンの前方ラマン散乱（Polariton 散乱）では，(2.6) 式の角度依存性が特に顕著にあらわれる．

(b) 2 次のラマン散乱では 2 個のフォノン Q, Q' の波動ベクトルの和がゼロに近ければよい ($\mathbf{k}_{ph} + \mathbf{k}'_{ph} \doteq 0$) ので，Brillouin Zone 内の任意の $\pm\mathbf{k}_{ph}$ を持つフォノンがペアとして散乱に関与でき，その強度はフォノンの状態密度を反映する．Perovskite 構造の BaTiO_3 結晶は立方晶 (O_h) に属す温度範囲 ($T > 130^\circ\text{C}$) では 1 次のラマンは禁制であるにも拘わらず，実際には非常に強くかつ幅の広いラマンスペクトルが得られるが，それは 2 次のラマンと考えられている．

(c) k ベクトルに関するこの制約は，もともと散乱媒質が光の波長程度で空間的に一樣であることから要請される条件であるから，もし不純物等のため波長より短い

スケールでの結晶格子の乱れがある場合にはこの条件は成り立たなくてもよくなり、Brillouin Zone のあらゆるモードの 1 次のラマンが観測可能となる。

(d) 層状構造を持つ人工結晶や不整合相をもつ結晶のように、下地結晶より長周期 (λ_m) の構造をもつ場合は、 $|\mathbf{k}_m| = 2\pi/\lambda_m$ のところで Brillouin Zone の畳みこみ (folding) がおこるので、いわゆる folded mode が現れ、下地結晶の (点対称性による) 選択則から期待される数より多くのラマン線が観測されることになる。これはラマン分光が結晶構造変化の良いプローブとなる一つの例である (図 4 が一つの例である)。

2.3 量子状態間の遷移としてのラマン散乱

衝突の前後の二つの量子状態 (図 3) の間の遷移としてラマン散乱を説明するのは最も正統的な方法である。単位時間あたりの遷移確率 w は Fermi の Golden Rule より、次式で与えられる。

$$w = \frac{2\pi}{\hbar} \left| \sum_j \frac{\langle g, n | H'_{ep} | j, n \rangle \langle j, n+1 | \Xi | j, n+1 \rangle \times \langle j, n+1 | H'_{ep} | g, n+1 \rangle}{(\omega_i - \omega_j)(\omega_i - \omega_j - \omega_{ph})} \right|^2 \times \delta(\omega_i - \omega_s - \omega_{ph}) \quad (2.7)$$

上式には光子と電子間の電気双極子相互作用、

$$H'_{ep}(t) = -\mu(t) \cdot E(t) \quad (2.8)$$

および原子変位による電子の感じるポテンシャルの変化 (deformation potential)

$$H'_{el}(t) = \Xi(Q, r) \quad (2.9)$$

が含まれている。式 (2.7) ではあたかも中間状態 $|j\rangle$ への遷移がおこっているように見えるため、 $|j\rangle$ 準位が図

3 (c) の点線の位置にあるかのように誤解されがちであるが、基底状態 $|g\rangle$ と励起状態 $|j\rangle$ の間では、いかなる光の吸収も発光も起こっていない。ラマン散乱過程は、図 3 (b) のように $H'_{ep}(t)$ に関しては 2 次の過程であり、蛍光のように 2 つの 1 次過程の連続したものではない。その時間変化は励起レーザーの時間変化に完全に追従しており蛍光のような遅れはない。(蛍光と共鳴ラマンとの相違は興味深い問題であるがこの点については本誌前号の講座⁷⁾を参照)

このような摂動論的取り扱いの有利な点としては、(a) 任意の次数の非線形分極率の表式をミクロな相互作用の言葉で書き下すことができることがある。実際 Ward⁸⁾ は多くの非線形光学過程について図 3 (a), (b) と同様の摂動のダイアグラムを与えている。また、(b) 入射光または散乱光のエネルギーが $|j\rangle$ 準位のエネルギーに近くなった時の共鳴効果 (共鳴ラマン散乱) は (2.7) 式で最も容易に理解できる。しかし量子力学的にミクロな立場からすべてを説明しようとすると、却って本質が見えにくくなることは他の分野でも同様であろう。

きわめて強いレーザー励起の場合は摂動的な取り扱いが成り立たないが、分光学としてのラマン散乱においては、これまで観測されているすべての非線形ラマン効果も摂動論で説明されている。尚、光散乱の理論的取り扱いについては柴田⁹⁾による詳細な解説があることを付記しておきたい。

図 3 量子力学的遷移としてのラマン散乱. (a) 電子状態間のラマン, および, (b) フォノンによるラマン散乱に対する摂動のダイアグラム. 時間の順序を入れ替えた同様のダイアグラムが他に 5 個ある. (c) フォノンラマン散乱に関するエネルギー準位.

3. ラマン散乱の強度（断面積）

ラマン散乱の強度はどの程度であろうか。

入射光のエネルギーの流れはフォトン数にして $cm_1|E_1|^2/\hbar\omega_1$ [個/sec·m²] と表される。この時に立体角 $d\Omega$ へ散乱されるフォトン数（微分散乱断面積）は (1.2)あるいは(2.7)式より次式であたえられる。

$$\frac{d\sigma(\omega)}{d\Omega} = \left(\frac{\epsilon_0 n_s}{3c^4 n_1} \right) \omega_s^3 \omega_1 \frac{N|\mu|^2}{|E_1|^2} \quad (3.1)$$

(N : 散乱体積中の分子数, E_1 : 入射レーザー光 (非偏光) の電界強度, n_1, n_s : ω_1, ω_s での屈折率)。

散乱断面積の値はいくつかの分子について実験的に求められている。たとえばベンゼンの全対称振動 (991 cm⁻¹) による強いラマン線の 1 分子あたりの散乱断面積は $(3.25 \pm 0.10) \times 10^{-29}$ cm²sr⁻¹ であることが知られている¹⁰⁾。 $\lambda_1=488$ nm, 100 mW のアルゴンレーザーは約 2.5×10^{17} sec⁻¹ のフォトン flux に相当するから、これを 100 μ m の径にレンズで絞って、5 mm の散乱長を立体角を $d\Omega=10^{-2}$ rad で観測する場合、散乱体積中の 3×10^{17} 個の分子による散乱フォトン数は約 10^4 sec⁻¹ となる。これは今日の高感度検出器にとっては十分過ぎるほどの強度である。このモードは実際に分光器を通して肉眼でも観察できる。ただしこれはめぐまれた場合であって実際に観測したい多くの試料では、散乱断面積そのものがはるかに小さかったり、不透明で散乱体積が表面の極く一部に限られていたり、励起光や蛍光によるバックグラウンドに妨害されたりするため、測定が困難になることが多い。それでも中性子や電子の非弾性散乱と比べれば非常に高効率の散乱であるといえる。

低波数 (100 cm⁻¹ 以下) のラマン散乱を測定する際に問題となるのは、より低い周波数域にある Brillouin 散乱と Rayleigh 散乱の強度である。

密度の揺らぎによる散乱である Brillouin の強度は、分極率の変化が大きい ($(d\alpha/d\rho)_0 \gg (d\alpha/dQ)_0$) ので、通常ラマンにくらべて約 100 倍強い (図 4(d) 参照)。一方、Rayleigh 散乱の強度は試料によって異なる。液体や気体の場合、その原子位置と配向のランダムさに由来するエントロピーの揺らぎが存在しそれが分極率の揺らぎを与えるので、Brillouin 散乱と同程度に強い Rayleigh 散乱が生ずる。(このときの Rayleigh 散乱は有限の幅を持つ‘準’弾性散乱である。) Brillouin 散乱と Rayleigh 散乱の強度比は Landau-Placzek 比として知られる比熱差 $(C_p - C_v)/C_v$ に等しい¹¹⁾。結晶の場合には事情が異なる。結晶では原子の平衡位置は定まっているからエントロピーの揺らぎが小さく ($C_p \cong C_v$) 完全結

図4 SiO₂ (Quartz) の Rayleigh, Brillouin および Raman スペクトル。良質の結晶であるため α および β 相 (図(c) および (a)) では殆ど Rayleigh 散乱は存在しない。不整合相(b)では準弾性散乱としての Rayleigh 散乱の増強が明瞭に見られる。(d)図は、不整合相での低波数のスペクトルを対数表示したもの。200 GHz 近傍のラマンは、1 GHz 近傍の Brillouin-Rayleigh 散乱 (b)にも示されている)に比べ約 10^{-3} 倍弱いことがわかる。(d)図のラマン線は2.2節で述べた不整合相のみで観測される folded mode (この場合は folded acoustic mode) の例である。(ref. 12)

晶であれば、たとえ高温であっても Rayleigh 散乱は殆ど存在しない。実際に光学的質のよい SiO₂ (quartz, 水晶) を注意深く測定すれば、図 4 に示したように殆ど Rayleigh 散乱は見られず、肉眼で見える結晶中のレーザーのパスは殆ど Brillouin 散乱によるもののみとすることができる¹²⁾。再結晶などによって結晶の質をあげることさえできれば Rayleigh 散乱は原理的になくすることができる。現実の大多数の結晶では不純物や格子欠陥のため、Brillouin 散乱よりはるかに強い Rayleigh 散乱がある場合が多く、その近傍の低波数のラマン線はマスクされ観測が難しくなる。この事情は太陽のそばの星を見ようとするのに似ており、それを解決するための（星の観測に日食を利用するような）実験的工夫もある¹³⁾。

4. ラマンスペクトルの形状とその温度依存性

(1.2), (2.3) より散乱強度は $|(d\alpha/dQ)_0 dQ|^2$ に比例する。このうちラマンテンソル $(d\alpha/dQ)_0$ は物質定数とみてよいが、 $dQ(t)$ は平衡位置からの熱振動をあらわす量（揺らぎ）であって温度に依存する。揺らぎはランダムに変動し周期性を持たないのでそのフーリエ変換は定義できない。従ってラマンスペクトルは、 $dQ(t)$ の単なる Fourier 変換ではない。ここが 2.1 節でのラジオ波の変調と異なるところである。ラマンで観測されるスペクトルは、相関関数 $\langle dQ(t)dQ(t+dt) \rangle$ の Fourier 変換として定義される $dQ(t)$ のパワースペクトル $\langle |dQ|^2(\omega) \rangle$ である (Wiener-Khinchin の定理)。一方、統計力学で揺動散逸定理として知られているように¹⁴⁾、時間的にランダムな変数のパワースペクトル $\langle |dQ|^2(\omega) \rangle$ は、周波数 ω の外力 f_Q に対する系の応答を表す感受率 $\chi_Q(\omega)$ の虚数部と温度因子の積で表される。

$$\langle |dQ|^2(\omega) \rangle = (\hbar/\pi) [n(\omega) + 1/2] \text{Im } \chi_Q(\omega) \quad (4.1)$$

ここで Bose 因子、 $n(\omega, T) = [\exp(\hbar\omega/k_B T) - 1]^{-1}$ は温度 T の熱平衡で存在するエネルギー $\hbar\omega$ のフォノンの数を表し、温度上昇と共に単調に増大する。(4.1) 式は直観的に理解しにくい式であるが¹⁵⁾、熱平衡状態において必ず存在する“揺らぎ” $dQ(t)$ のため、(入射光の) エネルギーが (ラマン散乱として) “散逸” してしまう事表している。抵抗 R の両端に生じる熱雑音の大きさ (バンド幅 $\Delta\nu$ 内のパワースペクトル) を与える Nyquist の式、

$$\langle |dV|^2 \rangle = 4k_B T R \Delta\nu \quad (4.2)$$

もこの式のひとつの表現で、 R (この場合 Impedance $Z(\omega)$ の実部) が、この定理の $\text{Im } \chi(\omega)$ に相当する。

(4.1) 式は正負の ω についての平均として求められたものであるが、ラマン散乱の場合はフォノンの生成過程

である Stokes 散乱 ($\omega > 0$) と消滅過程である Anti-Stokes 散乱 ($\omega < 0$) を分けて観測することができるので、 ω の符号も考慮すると散乱強度は

$$I(\omega, T) = A(\hbar/\pi) [n(\omega, T) + 1] \text{Im } \chi_Q(\omega) \quad (4.3)$$

となる。係数 A はラマンテンソルの二乗に比例する定数である。Bose 因子に対して関係 $n(-\omega) + 1 = -n(\omega)$ が成り立つことと $\text{Im } \chi_Q(\omega)$ は奇関数であることに留意すると上式は Anti-Stokes 散乱にもそのまま適用できる。もし、 ω を正に限れば Anti-Stokes 散乱の表式は

$$I_{AS}(\omega, T) = A(\hbar/\pi) n(\omega, T) \text{Im } \chi_Q(\omega) \quad (4.4)$$

となり、低温では $n \approx 0$ ゆえ、非常に弱くなることがわかる。

スペクトルの温度依存性は Bose 因子 $n(\omega)$ と $\chi_Q(\omega)$ に現れる。Bose 因子は ω に関しては単調減少であり、スペクトル形状にふつうは深刻に影響しない。そのためしばしば $\hbar\omega \gg kT$ の高波数域 (室温では 300 cm^{-1} 以上) では、単に $kT/\hbar\omega$ と近似され、(4.2) 式は、

$$I(\omega, T) = A(k_B T/\pi\omega) \text{Im } \chi_Q(\omega) \quad (4.5)$$

となり $\hbar$ を含まない古典的式となる。低波数域のスペクトル形を問題とする場合には近似式は使えないことに注意する必要がある。尚、(4.2), (4.3) より Stokes と Anti-Stokes の強度は異なる温度依存性を示し、その強度比は

$$I_S(\omega)/I_{AS}(\omega) = \exp(\hbar\omega/kT) \quad (4.6)$$

となるので、これより試料の散乱部分の温度を推定することに利用できる。 $\hbar\omega = kT$ の時の例を図 5(c) に示した。

ラマンスペクトルの温度依存性は相転移の研究等で重要な知見を与えるが、その解釈は感受率 $\chi_Q(\omega)$ としてどのような形を仮定するかという問題に密接に関わってくる。比較的減衰の少ないモードに対して、感受率 $\chi_Q(\omega)$ として最もよく用いられるのは図 5 に示した中心周波数 ω_0 、半値全幅 γ の古典的減衰振動子 (Damped Harmonic Oscillator (DHO)) モデルから得られるものである。

$$\chi_Q(\omega) = \frac{\chi_Q(0)\omega_0^2}{[\omega_0^2 - \omega^2 - i\omega\gamma]} \quad (4.7)$$

その虚数部は

$$\chi_Q''(\omega) = \frac{\chi_Q(0)\omega_0^2\omega\gamma}{[(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \omega^2\gamma^2]} \quad (4.8)$$

となる。ただし、この関数にあらわれる γ の物理的意味については、緩和関数と感受率 $\chi_Q(\omega)$ の間に成り立つべき一般的な関係から検討する必要がある。この点については 7 節で触れる。

(a) 減衰振動子

(b) 感受率

$$\chi_Q(\omega) = Q/f_Q = \frac{\omega_0^2}{(\omega_0^2 - \omega^2 - i\omega\gamma)}$$

Re(χ_Q) ---
Im(χ_Q) —

(c) 揺らぎのパワースペクトル

$$(k_B T = \hbar \omega_0)$$

$$\langle |\Delta Q(\omega)|^2 \rangle$$

図5 (a)速度に比例した減衰項を持つ振動子のモデルと, (b)その応答をあらわす複素感受率 $\chi_Q(\omega)$ の実部と虚部. (c)感受率の虚数部に比例する $Q(t)$ の揺らぎのパワースペクトル. 温度因子 $[n(\omega) + 1]$ のため Anti-Stokes 側が弱い. 温度は $k_B T = \hbar \omega_0$ にとってある.

5. ラマン分光における群論の応用について

ひとつの分子または1単位胞に, N 個の原子があるとき, 自由度(基準振動)の数は $3N$ 個あり, それらは分子の対称性で区別される点群(結晶の場合は32個のうちのいずれか)の既約表現に分類される. 各基準振動がどのような偏光配置で観測できるかを表すラマンテンソル $(d\alpha_{ij}/dQ)_0$ については, R. Loudon¹⁶⁾ 以来多くの

Text に表として与えられている. ただなぜそうであるかの説明が必ずしも十分されていないため, ラマンテンソルが特殊な物理量という印象を与えがちである.

いま入射光の電界を $\mathbf{E}_{ii}$ (偏光方向 i), 観測する散乱光の電界を $\mathbf{E}_{sj}$ (偏光方向 j) とすると, (2.1) より $\mathbf{E}_{ii}$ による誘起ダイポール $\mu_j = (d\alpha_{ij}/dQ)_0 Q \mathbf{E}_{ii}$ と $\mathbf{E}_{sj}$ との相互作用は

$$H(t) = -(d\alpha_{ij}/dQ)_0 Q \mathbf{E}_{ii} \cdot \mathbf{E}_{sj} \quad (5.1)$$

であるから、このような相互作用のエネルギー（スカラー量）が存在するためには、分子の持つ全ての対称操作 R に対して、2 階の対称テンソルである $(E_{ij} : E_{ij})$ と、基準振動 Q (Q は 1, 2 または 3 次元のベクトルである) の積が不変でなければならない。そのためにはこの二つが、同じように変換する（同一の既約表現に属する）ことが必要で、その場合にのみゼロでない係数 $(d\alpha_{ij}/dQ)_0 \neq 0$ が存在し得る。これは基準座標 Q が 1 次のラマン散乱として観測されるための必要条件であり（十分条件ではない）、そのときこのモードはラマン活性であるという。表 1 にラマンテンソルおよび積表現の基底の例を掲げた。三方晶系の $D_3(32)$ 対称性を持つ結晶の場合、ラマン活性なのは A_1 および 2 重縮退の E モードであり、赤外活性なのは A_2 および E モードである。

ラマンテンソルがこのようにして得られる事を考えれば、(2.1) の高次の非線形散乱過程に対する選択則を導くことも容易となる。ただしそのためには、二つの既約表現の基底関数の積が、（積表現を簡約したとき）どの既約表現のどの基底関数になるかについての知識が必要となる。2 重、3 重に縮退したモードについてはそれらは自明ではない。積表現の係数は原子分子の分光學で Clebsh-Gordan 係数として知られているが、固体のラマン分光に関しては余り利用されていないように筆者に

は感じられる。指標の表に付加されている赤外、ラマン活性性だけを示したものよりも、表 1 の欄(3)のように積表現を与える方が利用範囲が広いであろう。

初等的群論を利用して、各分子の変位を基底とする可約表現の指標 $\chi(R)$ を求め、それから λ 番目の既約表現 $\Gamma^{(\lambda)}$ の出現頻度 $n(\Gamma^{(\lambda)})$ を計算する式

$$n(\Gamma^{(\lambda)}) = \frac{1}{h} \sum_R \chi(R) \chi^{(\lambda)}(R) \quad (5.2)$$

はよく知られている。（ h は対称操作の総数）しかしこれだけでは対応する原子変位を求めることはできない。中性子非弾性散乱と違って変位のパターンが実験からは得られないラマンの立場からすれば、対称性の考えから特定の既約表現に属する基準振動のパターンの概略を知りたいと思うことがある。多くの教科書に簡単な分子 (H_2O , C_6H_6 , SO_4 etc.) についてのモードパターンが与えられているが、同じ対称性のモードが複数個あったり、縮重したモードのように直感に頼りにくい場合については、どのようにすればよいだろうか。

(5.2) を少し発展させた下記の射影演算子を用いるとモードパターン（固有ベクトル）についてある程度のイメージが得られる。 λ 番目の既約表現 $\Gamma^{(\lambda)}$ に属する基底（モードパターン）を分子内座標 q_m ($m=1, 2, \dots$)（ボンドの伸縮、変角振動等）で表すには、任意の q_s を一つ選んで、対称操作 R についての和

表 1 点群 $D_3(32)$ の既約表現とその積表現の基底。

(1)	(2)		(3)	(4)	(5)	(6)
	Γ の 基底	Γ' の 基底	積表現 $\Gamma \otimes \Gamma'$ の基底	極性 ベク トル	軸性 ベク トル	対称テンソル
A_1	a_1	a'_1	$a_1 a'_1, a_2 a'_2, \eta \eta' + \xi \xi'$	—	—	$\alpha_{xx} + \alpha_{yy}, \alpha_{zz}$
A_2	a_2	a'_2	$a_1 a'_2, a_2 a'_1, \eta \xi' - \xi \eta'$	Z	R_Z	—
E	$\begin{pmatrix} \eta \\ \xi \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} \eta' \\ \xi' \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} \eta a'_1 \\ \xi a'_1 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} \xi a'_2 \\ -\eta a'_2 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} \eta \eta' - \xi \xi' \\ -\eta \xi' - \xi \eta' \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} X \\ Y \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} R_y \\ -R_x \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} \alpha_{yz} \\ -\alpha_{xz} \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} \alpha_{xx} - \alpha_{yy} \\ -2\alpha_{xy} \end{pmatrix}$

$$R(A_1) = \begin{pmatrix} a & & \\ & a & \\ & & c \end{pmatrix}, \quad R(A_2) = \begin{pmatrix} & & \\ & & \\ 0 & & \end{pmatrix}, \quad R(E_x) = \begin{pmatrix} c & & \\ -c & d & \\ & & d \end{pmatrix}, \quad R(E_y) = \begin{pmatrix} & -c & \\ -c & & \\ & & -d \end{pmatrix}$$

欄(3)は、欄(2)で定義される 2 つの既約表現 Γ と Γ' の基底の積が、簡約後どの既約表現の基底になるかを示している。例えば(3)と(4)から(5)、(6)の高次のテンソル量が得られる。(6)の結果を Loudon のラマンテンソルの形に書いたものを、表の下部に示した。2 重縮退の E モードについては x, y 成分が別々に求められる。

$$\hat{P}(I^{(k)})q_s = \frac{1}{h} \sum_R D_{ij}^{(k)}(R) q'_s(R) \quad (5.3)$$

を計算すればよい。ここで、 $q'_s(R)$ は種 (seed) として選んだ分子内座標 q_s に対称操作 R を施したときの分子内座標で、 $D_{ij}^{(k)}(R)$ はその既約表現の表現行列（指標ではない）である。後者は簡単な既知の基底（例えばベクトル）と表 1 で与えたような積表現の基底の関係を用いて作ればよい。求めている既約表現が一次元表現ならば $D_{ij}(R)$ は指標に等しく、2 次元表現ならば $D_{ij}(R)$ の第 1 行成分 $D_{11}(R)$ 、 $D_{12}(R)$ を用いて、縮退した E モードの第 1、第 2 成分がそれぞれ求まる。平面分子 $XY_3(D_{3h})$ の縮退した E モードについての例を表 2 に示した。もちろんこれが真の基準振動である保証はないがモードのイメージをつかむにはこの方法がもっとも実用的であろう。

6. 極性（赤外活性）フォノンのラマンスpekトル

ある基準振動（フォノン）がその変位の結果、電気双極子モーメントを持つ（(2.2) 式で $(d\mu/dQ)_0 \neq 0$ となる）場合、そのフォノン Q は極性フォノンとよばれ、赤外活性であり、属する既約表現の基底は位置ベクトル (x, y, z) で代表される極性ベクトルのどれかである。

極性フォノンはどの結晶でも存在し、中心対称性を持つ結晶（32 点群中の 11 個）ではそれらはラマン不活性であるが、中心対称性を持たない多くの結晶（Piezo-electric 結晶）では、極性フォノンが同時にラマン活性でもあるケースが多い。極性フォノンのラマンは 1960 年代以前には“anomalous” スペクトルとも言われていたように非極性の場合と明らかに異なる。前節までの議論は非極性フォノンの 1 次のラマンについては正しいがこれを極性フォノンのラマンにはそのままは適用できない。また赤外・ラマン共に活性であるがゆえに、両面からの研究が可能であるが、その比較は必ずしも簡単ではない。

極性フォノンに対しては電界が外力として働くから、感受率 $\chi_Q(\omega)$ としては誘電率 $\varepsilon(\omega)$ が用いられる。 $\varepsilon(\omega)$ は現象論的に (4.7) と同じ形の減衰振動子の集合として、

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_\infty + \sum_i \frac{4\pi\rho_i\omega_{0i}^2}{(\omega_{0i}^2 - \omega^2 - 2i\omega\gamma_i)} \quad (6.1)$$

のように $\omega \gg \omega_{0i}$ での誘電率 ε_∞ と、それぞれのモードからの寄与の和で与えられる。 $4\pi\rho_i$ は各モードの寄与の大きさを表す量で振動子強度とよばれる。この式は実際に赤外吸収、反射のスペクトルの解析に広く用いられてきている。

表 2 D_{3h} 対称性の平面 XY_3 形分子の 2 重縮退 E モードの振動パターンの射影演算子による求め方。

	$\hat{R}$	E	C_3	C_3^{-1}	C_2	C_2'	C_2''	$\xi(e_1, e_2)$
I	$D_{ij}^{(E)}$	$\begin{pmatrix} 1 & \\ & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} c & s \\ -s & c \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} c & -s \\ s & c \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1 & \\ & -1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} c & -s \\ -s & -c \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} c & s \\ s & -c \end{pmatrix}$	
II	$\Delta r'_i = \hat{R}\Delta r_i$	Δr_1	Δr_2	Δr_3	Δr_1	Δr_3	Δr_2	
III	$D_{11}^{(E)}\Delta r'_1$	Δr_1	$c\Delta r_2$	$c\Delta r_3$	Δr_1	$c\Delta r_3$	$c\Delta r_2$	$2\Delta r_1 - \Delta r_2 - \Delta r_3$
	$D_{12}^{(E)}\Delta r'_1$	0	$s\Delta r_2$	$-s\Delta r_3$	0	$-s\Delta r_3$	$s\Delta r_2$	$\sqrt{3}(\Delta r_2 - \Delta r_3)$

$$c = -1/2, s = \sqrt{3}/2$$

$\xi(e_1)$

$\xi(e_2)$

左端の図は座標軸を示す。

I 列の既約表現行列の成分と、II 列に示した分子内座標 Δr_i の変換先との積 (III) の和として、右下に示したパターン $\xi(e_1)$ 、 $\xi(e_2)$ が得られる。反転を含む対称操作は同じ結果を与えるので表では略されている。

図6 縦波 (LO) の極性フォノンの作る電界 (反電場). 極性フォノンでは, 変位とともにダイポールの向きも半波長 (π/k) 毎に反転するので縦波では図のような“空間電荷”が生じ電界を物質中に作る. 横波 (TO) では“電荷”は無限遠方できるので反電場は生じない.

いま ξ 方向の双極子モーメント μ_Q をもつ極性フォノン Q が, 伝播方向 k で結晶中を伝播するとしよう. 図6に示したように ξ と k が平行 (縦波, LO) な場合, 分極 $P=N\mu_Q$ (N は単位体積中の分子数) の向きは伝播方向に添って周期 $\lambda_{LO}=2\pi/k_{ph}$ で反転するため, 結晶中には巨視的な電界 (反電場)

$$E = -N\mu_Q/\epsilon_0 = -P/\epsilon_0 \quad (6.2)$$

が誘起される. 極性フォノン自身がつくるこの長距離静電気力は変位を押さえる方向に働くからその振動数は反電場の無い場合より高くなる. ξ と k が垂直のとき (横波, TO) にはこのような長距離力は働かず, 非極性フォノンと同様の短距離力のみが復元力として働く. (6.2)式は電束密度 $D=\epsilon_0 E+P=\epsilon E=0$ を意味するから, 複素関数 $\epsilon(\omega)$ のゼロ点が ω_{LO} を与える. ω_{TO} は $\epsilon(\omega)$ の発散する点 pole (極) となる. その差 $|\omega_{LO}-\omega_{TO}|$ は, 振動子強度 $4\pi\rho_i$ に比例し, その比は減衰項 γ が小さければ, $(\omega_{LO}/\omega_{TO})^2=\epsilon_0/\epsilon_\infty$ [LSTの関係]で与えられる.

極性フォノンのラマンおよび赤外スペクトルが非極性フォノンにくらべて異なる点を以下に挙げよう.

(a) Γ 点近傍の TO モードはポラリトンとして伝播する

極性横波 (TO) フォノンの作る振動電界は, 電磁波として結晶中を伝播するので, Maxwell の式から得られる関係

$$\sqrt{\epsilon(\omega)}\omega = ck \quad (6.3)$$

も満たす筈である. 従って(6.1)よりそのときの分散関係は

$$(ck/\omega)^2 = \epsilon_\infty + \sum_i \frac{4\pi\rho_i\omega_{0i}^2}{(\omega_{0i}^2 - \omega^2 - 2i\omega\gamma_i)} \quad (6.4)$$

となる. 即ち TO フォノンと赤外フォトンとは結晶中では混成波 (ポラリトン) として伝播する. 図7に一軸性結晶の場合の分散関係を示した. (6.3)から明らかにように $k=0$ での ω_{TO} は (図7(b), (c)の $\omega_E^L, \omega_{A_2}^L$ に当たる上の分枝の $k=0$ での値) $\epsilon(\omega)=0$ を満たすので, その値は $\epsilon(\omega)$ のゼロ点である ω_{LO} に等しくなる. これは厳密に $k=0$ の所では TO, LO の区別が無くなることから当然の帰結といえる. 試料に入射した電磁波 (赤外線) は, このように物質中ではポラリトンとして伝播しており, 観測しているのは, ポラリトンが表面に到達したときに透過光又は反射光として外に出てくるフォトン成分である. 従って赤外の測定では必ずポラリトン効果があり, 赤外での実験ではポラリトン効果を考えなくてよいと書いた教科書もあるが誤りである.

ラマン散乱でも小角散乱 (前方散乱) で k_{ph} の値を小さくすれば TO モードはポラリトンとして観測できるが, 通常の90度ラマン散乱では, その k ベクトルの大きさはポラリトン効果の現れる領域よりずっと大きく, 図7の右端に相当するのでポラリトンの効果は無視できる.

(b) 縮退したモードの分裂を招く

ラマン散乱では LO と TO は, あたかも別個の独立し

図7 (a) フォノンの伝播方向 $\mathbf{k}_p$ が z 軸となす角度が θ の時は、純粋の TO, LO でなく quasi-LO, quasi-TO となる。一軸性結晶で、反電場効果 (LO と TO の差) が異方性 (A_2 と E の差) より大きい場合の、極性フォノンの分散関係を、(b) は $\theta=90^\circ$, (c) は $\theta=0^\circ$ の場合について示す。点線はポラリトン効果を考えないときの分散関係を示す。丸印のモードがラマン散乱 (散乱角 90°) で観測される。(D_3 対称性での選択則については表 1 を参照。)

たモードとして異なるピーク位置に観測される。従って縮退したモードの場合、スペクトル線の数是对称性の予想よりも増える。それに対して、赤外では図7に見られるように ω_{LO} と ω_{TO} の間のエネルギーをもつ赤外線 (ポラリトン) は伝播できない ((6.4) を解くと波動ベクトル k が純虚数となる) 事を反映して、赤外スペクトルには高い反射率を示すバンドが観測され、当然のことながら LO, TO 両方の影響が現れる。

両者の差は次の点に起因する。ラマン散乱では物質に吸収されない波長のフォトンが入射するので、フォノンの k ベクトルは実の値 (波動ベクトルの保存則 (2.5) を満たす値) に指定でき、それに対応する複素周波数 (各モードの ω_0 と幅 γ) が観測される。一方、赤外では入射した実の周波数 ω のフォトン (6.4) 式で定まる複素波動ベクトル $k(\omega) = k'(\omega) + ik''(\omega)$ をもち、それが赤外スペクトルを決定する。この相違のために同じ極性フォノンの情報を見ようとしてもスペクトルの現れ方が全く異なるものになる。

(c) スペクトルの結晶軸に対する角度依存性が現れ選択則の破れが起こる

一般にフォノンの進行方向 $\mathbf{k}_{ph}$ の角度 θ が結晶軸に対して傾いている場合には、純粋の LO, TO モードは存在せず、LO, TO あるいは、 $A_2(z)$, $E(y)$ モードというラベルを付けることはできなくなり quasi-LO 等という言い方をしなければならない。その影響の現れ方は、結晶の異方性と反電場効果の大小関係に依存する。図7は一軸性結晶 (D_3) で反電場効果が異方性より大きい場合を例にとり、 z 軸に垂直 (図7(b)) および平行 (図7(c)) な場合の分散関係の概念図を示したものである。表1に示したように $A_2(z)$ は赤外活性であるが、ラマン不活性であり、 $E(x)$, $E(y)$ は共に活性である。(b) では E モードの縮退は取れ二つのピークがラマンでは観測されるが、 $\theta=0$ の(c) では縮退した一つのピークが観測されるのみである。フォノンの伝播方向が結晶の主軸と一致しない場合は、一般に異なる対称性 (図7の例では $A_2(z)$ と $E(x, y)$) のフォノンが結合しその強

度を借りてくるため、2節で述べた1次のラマンに対する選択則はもはや成り立たなくなる。実際SiO₂ (Quartz) 結晶で θ を変化させると二つの極性フォノン $A_2(z)$ と $E(x, y)$ は混じりあって本来ならラマン不活性な $A_2(z)$ モードが観測されることが示されている¹⁷⁾。

(d) LO フォノンに対するラマンの強度にも反電場による寄与が加わる

赤外線に対するスペクトル応答はLO, TO併せて(6.4)式で与えられるが、ラマン散乱強度を与える感受率 $\chi_Q(\omega)$ として(6.4)式の $\varepsilon(\omega)$ の虚数部をそのまま用いることはできない。なぜならLOフォノンに対する反電場効果は、ラマンテンソルにも影響するからである。LOモードに対する散乱強度を与えるラマンテンソルは次式で表される¹⁶⁾。

$$R_{jk}^{LO} = \sum (\alpha \hat{\xi} + \beta \hat{k}) R_{jk}^{TO} \quad (6.5)$$

$\hat{\xi}, \hat{k}$ は、それぞれ変位方向、伝搬方向の単位ベクトルを表す。

第1項は、TOのラマンと同じ $(d\alpha_{ij}/dQ)_0$ を与えるいわゆる短距離力((2.9)式の Ξ)の寄与であるが、そのほかに反電場による効果がelectro-optic係数 β (電場による屈折率の変化をあらわす)に比例する第2項として加わる。従ってLOフォノンのラマン強度はLOに対するラマンテンソル R^{LO} を用いて

$$I^{LO}(\omega) = (R^{LO})^2 (\hbar\omega/\pi) [n(\omega) + 1] \text{Im} [\varepsilon(\omega)^{-1}] \quad (6.5)$$

と書ける。ただしLOに対する感受率は ω_{LO} が $\varepsilon(\omega)$ のゼロ点を与えることから $\varepsilon(\omega)^{-1}$ を用いている。一般に、 $R_{LO} \neq R_{TO}$ であり、またラマンテンソルの大きさは、 $\varepsilon(\omega)$ の振動子強度($\omega_{LO} - \omega_{TO}$ に比例する)とは別のものであるから、TOに相当するラマン線が弱くてLOのピークのみが強く現れること(あるいは逆も)もあり得る。その意味で赤外スペクトルで求めた $\varepsilon(\omega)$ と $\varepsilon(\omega)^{-1}$ を(4.2)式の $\chi_Q(\omega)$ に置き換えた式を、そのまま極性フォノンのTO, LOのラマンスペクトルにあてはめると不一致が生じるのはむしろ当然である。

7. 感受率の表式について

固体中のラマン散乱スペクトル、とりわけ非調和項の寄与が顕著な相転移点近傍のスペクトルの解析にはその感受率 $\chi_Q(\omega)$ をどのようにとるかがその物理的解釈に決定的にかかわってくる。この問題に関連した二つの点についてコメントしておこう。

7.1 誘電関数 $\varepsilon(\omega)$ の4パラメータモデル

誘電関数(6.1)式は、これまで極性フォノンの赤外、

ラマンの解析に広く用いられて多くの成功をおさめているが、この式では必ずしもうまくいかない場合もある。それは原子やイオンの振動に対するポテンシャルの非調和性が大きく、系の記述を独立した振動子の和とみなせない場合である。そのような場合の(6.1)式に代わる表式として、提案されたのが次式(7.1)である。各モードに対し $\omega_{TO}, \gamma_{TO}, \omega_{LO}, \gamma_{LO}$ の4個のパラメータを用い、全系の応答を各々の極性フォノンの和でなく、積として一つの項

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_\infty \prod_j \frac{\omega_{LOj}^2 - \omega^2 - i\omega\gamma_{LOj}}{\omega_{TOj}^2 - \omega^2 - i\omega\gamma_{TOj}} \quad (7.1)$$

で表す。この形は、黒沢¹⁸⁾によって定式化された。ひとつのモードに対して3個のパラメータ $\omega_0, \gamma, 4\pi\rho$ (振動子強度)を与える(6.1)の場合に比して、(7.1)は全系の極(pole)とゼロ点の位置を複素平面上ではじめから必要個数与えているわけであるから、モード間の結合を、潜在的に含めていることになる。そして何よりパラメータの数が多く分、よく観測スペクトルをフィットすることができる。3-パラメータの表式(6.1)を通分した形(1個のモードのみで考える)、

$$\varepsilon(\omega) = \frac{\left(\frac{\varepsilon(0)}{\varepsilon_\infty}\right) \omega_{TO}^2 - \omega^2 - i\omega\gamma}{\omega_{TO}^2 - \omega^2 - i\omega\gamma} \quad (7.2)$$

と比較すればわかるように、(6.1)は、(7.1)で $(\varepsilon(0)/\varepsilon_\infty)\omega_{TO}^2 = \omega_{LO}^2, \gamma_{LO} = \gamma_{TO}$ と置いたものに等しい。即ち、(7.1)は、長距離力(反電場)によるLOモードのdampingのTOとの相違が強調されたものといえる。

4パラメータ表式の利点はこのように、減衰定数 γ の周波数依存性が考慮に入れられていることにある。(6.1)でも(7.1)式でも γ は現象論的に導入されたもので、周波数によらない(相転移の平均場近似では温度にもよらない)定数とみなされているが、極性フォノンに限らず一般にポテンシャルの非調和項の摂動理論によれば、減衰定数 γ 自身が周波数 ω の関数 $\gamma(\omega)$ となる。Gervais¹⁹⁾が指摘しているように4パラメータの式では $\omega = \omega_{TO}, \omega = \omega_{LO}$ の2つの固定周波数における $\gamma(\omega)$ の理論値(最も単純な3次の非調和項のみをとりいれたとき)が γ_{LO}, γ_{TO} として考慮されている形になっている。 γ の周波数依存性は特に赤外スペクトルのスペクトル形に敏感であり、4パラメータの式を用いることは赤外スペクトルの解析に適している。しかし前節に述べたように、 $\varepsilon(\omega)$ の虚数部がラマンの強度に直接には対応しないので、この式を用いてTO, LOのラマンのスペクトル形を同時にfitすることはできないことには注意しなければならない。

7.2 一般化感受率の表式

多くの場合ラマンスペクトルの lineshape を解析しその周波数、半値幅を求めるに際して、図5の減衰振動子 (DHO) に対する運動方程式

$$m\ddot{x} = -Kx - m\gamma\dot{x} + f \quad (f \text{ は外力}) \quad (7.3)$$

から得られる次式が使われることは4節で述べた。

$$\chi(\omega) = \chi_\infty + \frac{\Delta\chi \cdot \omega_0^2}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\gamma\omega} \quad (\Delta\chi = \chi(0) - \chi_\infty) \quad (7.4)$$

相転移にみられるように、固有振動数 ω_0 が温度や圧力の変化でゼロに近づく (soft 化する) 場合には、早晚そのモードは $\omega_0 < \gamma$ の overdamped となりラマンスペクトルは単に Rayleigh 線の裾野として観測されるに過ぎなくなる。一方復元力のない緩和型の振動子に対しては、Debye のモデル

$$\begin{aligned} \chi(\omega) &= \chi_\infty + \frac{\Delta\chi\gamma}{\gamma - i\omega} \\ &= \chi_\infty + \frac{\Delta\chi}{1 - i\omega\tau} \quad (\tau = 1/\gamma) \end{aligned} \quad (7.5)$$

が使われることが多い。(7.4), (7.5)のいずれを用いるべきかが物理的解釈に関わって重要となることがある。

一般に $\chi(\omega)$ は、外力を off にした時の緩和関数 $\psi(t)$ またはその時間微分である応答関数 $\phi(t) = -d\psi/dt$, から Fourier-Laplace 変換として

$$\chi(\omega) = \chi_\infty + \Delta\chi \int_0^\infty \phi(t) \exp(i\omega t) dt \quad (7.6)$$

で与えられる¹⁴⁾。Debye の(7.5)は緩和関数として

$$\psi(t) = \Delta\chi \exp(-\gamma t) \quad (t > 0) \quad (7.7)$$

をとれば(7.6)より求まる。ところが(7.7)の代わりに減衰振動をあらわす緩和関数

$$\psi(t) = \Delta\chi \exp(-\gamma t) \cos \omega_0 t \quad (7.8)$$

を用いても DHO の(7.4)は得られない。それは Van-Vleck-Weisskopf の式として知られる

$$\chi(\omega) = \chi_\infty + \frac{\Delta\chi[\omega_0^2 + \gamma^2 - i\gamma\omega]}{\omega_0^2 + \gamma^2 - \omega^2 - 2i\gamma\omega} \quad (7.9)$$

をあたえる。 ω_0 をゼロにする極限で(7.9)は Debye の(7.5)と一致するが、DHO はこの極限ではゼロになってしまう。(因みに、DHO で $\Delta\chi\omega_0^2 = \text{const.}$ のもとで $\omega_0 = 0$ にすると Debye でなく、自由電子に対する Drude の式 $(-\omega^2 - i\gamma\omega)^{-1}$ となる。) (7.4) の DHO で ω^2 の項 (加速度に相当する) を無視すると

$$\chi(\omega) = \chi_\infty + \frac{\Delta\chi \left(\frac{\omega_0^2}{\gamma} \right)}{\left(\frac{\omega_0^2}{\gamma} \right) - i\omega} \quad (7.10)$$

となり、形式的には(7.5)と同じ形となる。すなわち、 $\omega_0 \rightarrow 0$ の振動子型の $\chi(\omega)$ は、減衰定数が $\gamma_{\text{eff}} = \omega_0^2/\gamma$ の緩和型の $\chi(\omega)$ と識別できなくなってしまう。しかし明らかに(7.4)の γ と(7.5)の γ は異なった物理的意味を持っているはずである。

このことは気体のマイクロ波分光に関連して Van Vleck, Weisskopf らによって古くから指摘されているにも拘らず²⁰⁾、ラマン分光については余り省り見られていない。

筆者らは以前に両極限として(7.4), (7.5), (7.9)を含む次のような一般化感受率の式を提案した²¹⁾。

$$\chi(\omega) = \chi_\infty + \Delta\chi \frac{\omega_0^2 + \gamma\gamma' - i\gamma'\omega}{\omega_0^2 + \gamma\gamma' - i(\gamma + \gamma')\omega - \omega^2} \quad (7.11)$$

この表式で $\gamma = \gamma'$ とおくと Van Vleck, Weisskopf の表式(7.9)が得られ、 $\gamma' = 0$ とすると DHO (7.4) が、そして $\omega_0 = 0$ では Debye の(7.5)が得られる。言い換えれば通常用いられている $\chi(\omega)$ の表式では2つの異なる物理的意味を持つ γ と γ' が混同して使われている。Debye の(7.5)における γ は、一般式(7.11)の γ' にあたる。 $1/\gamma'$ は、外力が切れた後、変位が平衡値に向かって減衰していく時定数を表わしている。そのとき外力が働いた(あるいは切れた)直後の短い時間は無視して(粗視化して)いることに注意する。一方 DHO の(7.4)は、速度に比例した抵抗があるときの運動方程式の解であり、その γ は一般式(7.11)の γ に等しく、速度が平衡値ゼロに達する時定数 $1/\gamma$ を表す。外力がオフになった直後には速度の変化はないから時間の粗視化は行っていない、従って短時間の応答も記述していることになる。原子変位の揺らぎの相関時間 τ_c が時間の粗視化を許さない程短いときは γ' は使えない。問題とするスペクトル領域 $\Delta\omega$ (その逆数が観測時間にあたる)の大小によって、 $\tau_c \Delta\omega \gg 1$ ならば DHO が適用されるべきである。DHO はスペクトルの高周波数領域にも適用されるが、Debye の式は低波数領域 $\tau_c \Delta\omega \ll 1$ においてのみ成り立つ式である。従って、例えば overdamped なラマンスペクトルの高振動数部の tail の引き方から減衰振動型(7.4)か緩和型(7.5)かを判断することは出来ない。

$\tau_c \Delta\omega \ll 1$ の場合は、DHO による振動子としての解釈が正しいのか、(7.10)のように $\gamma_{\text{eff}} = \omega_0^2/\gamma$ を γ' として持つ緩和型なのかの判定は非常に難しくなる。むしろラマン以外の実験手段からの情報に頼らねばならないであろう。

非極性フォノンの場合も含めて低波数の光散乱スペクトルの解析は非調和性の強い Dynamics の問題では非常に微妙な問題を含んでいる。モデルの適用限界に応じて

γ の正しい解釈を与えかつ、実験屋が安心して使えるような $\chi(\omega)$ の表式を理論家が提示してくれることを期待したい。

8. おわりに

ラマン散乱についての導入的な話と、結晶のラマンに関する話が混在する結果となってしまったが、これからラマンを始める方の多少の手掛かりとなれば幸いである。

参考文献

- 1) C. V. Raman and K. S. Krishnan: *Nature* **121** (1928) 501.
- 2) 水島三一郎, 島内武彦: 「赤外線吸収とラマン散乱」(共立出版, 昭33).
- 3) 例えば D. A. Long: *Raman Spectroscopy*, (MacGraw-Hill, New York 1977).
北川禎三, Anthony T. Tu: ラマン分光学入門(化学同人, 1988).
- 4) 結晶のラマンについては ref. 16の他に, A. S. Barker, Jr. and R. Loudon: *Rev. Mod. Phys.* **44** (1972) 18.
中川一郎: 分光研究 **30** No. 4 (1981) 223.
三石明善, 中島信一: 日本物理学会誌 **27** No. 10 (1972) 815.
石井紀彦, 平石次郎, 高橋博彰: 化学の領域 **27** (1972).
中村輝太郎編著: 「強誘電体と構造相転移」(裳華房, 1988).
- 5) M. Born and E. Wolf: *Principles of Optics* (Pergamon Press, Oxford, 1959) Chapt. 12.
- 6) 非線形ラマン分光については例えば G. L. Easley: *Coherent Raman Spectroscopy*, (Pergamon Press, Oxford 1981).
- M. D. Evenson: *Introduction to Nonlinear Laser Spectroscopy* (Academic Press, New York, 1982)
- 7) 櫛田孝司: 分光研究 **44** (1995) No. 1.
- 8) J. F. Ward: *Rev. Mod. Phys.* **185** (1969) 1.
- 9) 柴田文明: 固体物理 **20** (1985) 181; 247; 327; 788; 857.
- 10) Y. Kato and H. Takuma: *J. Opt. Soc. America* **61** (1971) 347.
- 11) I. L. Fabelinskii: *Molecular Scattering of Light* (Plenum Press, New York, 1968).
- 12) B. Berge et al.: *J. Phys. C: Solid State Phys.* **17** (1984) L167.
重成武, 阿部浩二: 固体物理 **22** (1987) 415.
- 13) K. B. Lyon and P. A. Fleury: *J. Appl. Phys.* **47** (1976) 4898.
- 14) 久保亮五編 統計物理学 (現代物理学の基礎 6.) 岩波書店 (1972).
- 15) エネルギーの散逸が感受率の虚数部分に比例することは, 線形応答理論 (久保理論) で一般化されて導出されている. Fermi の Golden-rule を用いた簡潔な導出が Landau-Lifshitz の “連続媒質の電磁気学” の教科書に与えられているのは興味深い.
- 16) W. Hayes and R. Loudon: *Scattering of Light by Crystals*, (Joh Wiley & Sons, New York 1978)
- 17) S. M. Shapiro and J. D. Axe: *Phys. Rev.* **B6** (1972) 2420.
- 18) T. Kurosawa: *J. Phys. Soc. Jpn.* **16** (1961) 1298.
- 19) F. Gervais and B. Piriou: *J. Phys.* **C7** (1974) 2324.
- 20) J. H. Van Vleck and V. F. Weisskopf: *Rev. Mod. Phys.* **17** (1945) 227.
- 21) Y. Takagi: *J. Phys. Soc. Jpn.* **47** (1979) 567.
Y. Takagi and T. Shigenari: *J. Raman Spectr.* **10** (1981) 158.