

はじめにお読みください

この文章は、研究室に所属する学生が研究活動の一環として作成してくれたものです。研究室セミナーの時間に輪番で発表してもらい、研究に関連した事項の基礎知識の向上をはかりました。内容・文章ともに未だ不完全なものもありますが、2018 年度に調査してくれたものを公開いたします。

※学生の作成してくれたファイルをそのまま公開しております。ところどころ誤った記述もあるため、内容については保証いたしかねます。ご注意ください。
(2019 年度以降、少しずつ改訂していく予定です。)

2018 年 3 月 名古屋工業大学 川崎・石井研究室
<http://kawasaki.web.nitech.ac.jp/jp/tips/index.shtml>

【執筆者一覧】

・ 卒研究生

伊達 怜実、堀之内 理紗、山田 えみり、吉谷 駿、渡邊 裕介

・ M1

浅井 七海、亀岡 真祐子、近藤 航平、長谷川 毅、横井 和真、高橋 実夏子

・ M2

石亀 弘基、久野 潤也、中村 元海、林 遼治、松下 一樹、眞鍋 駿

・ D3

李 蒼昊

【ラマン・赤外分光法】

共鳴ラマン散乱ってどうして散乱強度が大きくなるのですか？

作成日： 2018 年 10 月 22 日

担当者： 眞鍋 駿

ラマン分光法では、物質に単色レーザーを入射した時の散乱光を観測し、分子振動の振動数分だけシフトしたラマン散乱光を測定することによって対象の振動状態や構造を評価する方法である。その中で、測定対象となった分子の電子吸収帯と一致する波長の光を入射すると、その電子遷移に共役する振動のラマン散乱光が著しく増大する。これを共鳴ラマン散乱という。^[1]

ラマン効果とは、入射光と分子の相互作用の結果、入射光の振動数が変化する光散乱現象である。入射光（光波）は電磁波であるが、ラマン散乱を引き起こすのは電場成分のみである。電場は原子核の周りの電子を平均的位置から変位させる。これによって分子中に誘起双極子モーメント π が生じる。^[2]

$$\pi = \alpha E \quad \dots \quad \textcircled{1}$$

(α : 電子分極率、 E : 電場)

誘起双極子モーメント π の x 、 y 、 z 方向の大きさ π_x 、 π_y 、 π_z の大きさは電場 E と次の関係にある。

$$\pi_x = \alpha_{xx} E_x \alpha_{xy} E_y \alpha_{xz} E_z \quad \dots \quad \textcircled{2}$$

$$\pi_y = \alpha_{yx} E_x \alpha_{yy} E_y \alpha_{yz} E_z \quad \dots \quad \textcircled{3}$$

$$\pi_z = \alpha_{zx} E_x \alpha_{zy} E_y \alpha_{zz} E_z \quad \dots \quad \textcircled{4}$$

ここで α_{ij} の添字 i 、 j は π の i 成分が α_{ij} によって E の j 成分に関係づけられていることを意味している。ここで z 方向の誘起双極子モーメント π_z のみに焦点をあてて考えると、その大きさは

$$\begin{aligned} \pi_z(t) = & \alpha_{zz}^{\text{equil}} E_{\text{max}} \cos 2\pi \nu_0 t \\ & + \frac{1}{2} (d\alpha_{zz}/dr) \Delta\gamma_{\text{max}} E_{\text{max}} \cos 2\pi(\nu_0 + \nu_{\text{vib}}) t \\ & + \frac{1}{2} (d\alpha_{zz}/dr) \Delta\gamma_{\text{max}} E_{\text{max}} \cos 2\pi(\nu_0 - \nu_{\text{vib}}) t \quad \dots \quad \textcircled{5} \end{aligned}$$

($\alpha_{zz}^{\text{equil}}$: 平衡位置にある分子の分極率成分、 E_{max} : E_z の最大値、 ν_0 : 入射光の振動数、 ν_{vib} : 分子の振動数、 γ : 分子の原子核間距離、 $\Delta\gamma_{\text{max}}$: 分子の原子核間距離の平衡状態からのずれの最大値)

で表される。⑤式は誘起双極子モーメント π_z が時間依存性の異なる三つの成分からなることを示している。⑤の第一項は、入射光と同じ振動数の光が放射されていることを表しており、これはレイリー散乱にあたる。第二項は入射光の振動数と分子振動の和で振動する成分を表しており、これは反ストークス散乱にあたる。同様に、第三項は入射光の振動数から分子の振動数で引いた振動数で振動する成分を表しており、ストークス散乱にあたる。

ここで、散乱光の強度 I は、

$$I = K(\nu_0 - \nu_{\text{vib}})^4 I_0 (d\alpha_{zz}/dr)^2 \cdots \cdots \textcircled{6}$$

(I_0 : 入射光の強度)

で表される。これはラマン線の強度が散乱光の振動数の 4 乗に比例していることを示している (ν^4 則) 。共鳴ラマン散乱による強度増大について解釈を与えるには、分子の励起状態を考慮に入れた量子力学的方法をとる必要がある。量子理化学的な取り扱いをする上では、 $d\alpha_{zz}/dr$ の項は遷移分極率テンソル $(\alpha_{\sigma\rho})_{nm}$ という値に置き換えられる。無秩序に配向した分子に対して、状態 m から n への分子遷移による散乱光の強度を表す式は、⑥から以下のように置き換えられる。

$$I = K(\nu_0 \pm \nu_{mn})^4 I_0 \sum_{\sigma\rho} |(\alpha_{\sigma\rho})_{nm}|^2 \cdots \cdots \textcircled{7}$$

$$\text{ここで } (\alpha_{\sigma\rho})_{nm} = \frac{1}{h} \sum_{\gamma} \frac{\langle n | \mu_{\rho} | \gamma \rangle \langle \gamma | \mu_{\sigma} | m \rangle}{\nu_{\gamma m} - \nu_0 + i\Gamma_{\gamma}} + \frac{\langle n | \mu_{\rho} | \gamma \rangle \langle \gamma | \mu_{\sigma} | m \rangle}{\nu_{\gamma m} + \nu_0 + i\Gamma_{\gamma}} \cdots \cdots \textcircled{8}$$

(h : プランク定数、 Γ_{γ} : 減衰定数、 $\langle n | \mu_{\sigma} | \gamma \rangle$ 、 $\langle \gamma | \mu_{\sigma} | m \rangle$: 遷移電気双極子モーメントの大きさ、 μ_{ρ} : 電気双極子モーメントの演算子、 $\nu_{\gamma m}$: 分子遷移に相当する振動数)

ここで⑦式は、分子が最初の状態 m から、振動数 ν_0 、強度 I_0 の電磁波によって摂動を受け、状態 n に遷移し、その結果振動数 $\nu_0 \pm \nu_{mn}$ の散乱光を生じることを表している。 ν_0 が $\nu_{\gamma m}$ の値に近づくと、 $\nu_{\gamma m} - \nu_0 + i\Gamma_{\gamma}$ が非常に小さくなるため、⑧式の最初の項が非常に大きくなり、 $(\alpha_{\sigma\rho})_{nm}$ の値が大きくなる。このとき、⑦式から散乱強度 I が非常に強くなることがわかる。これが共鳴ラマン散乱において、散乱強度が強くなる理由である。

[1] 2. 分光測定法 f. 共鳴ラマン分光法 野口 巧

file:///C:/Users/Owner/Desktop/%E3%83%9D%E3%83%86%E3%83%88Tips/raman1.pdf

[2] ラマン分光法 基礎と生化学への応用 キャリー 著 伊藤紘一、尾崎幸洋 訳