

3. 光の散乱 (ガウス単位系を用いる)

はじめに

光 (光子) と物質の相互作用には大きく分けて吸収と散乱があるが、本章では媒質中での光の散乱について学ぶ。

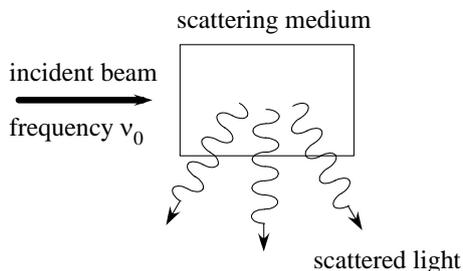
半導体のフォノンやエキシトン、分子結晶の分子内・分子間振動など、物質中にはさまざまな素励起が存在している。それらは固有の振動数を持ち、その振動数に応じた光を散乱したり吸収したりする。したがって光の吸収や散乱を調べることで物質中の素励起について知ることができる。巨視的な観点から見ると、一般に光の散乱は誘電率(テンソル)の実部の素励起あるいは緩和過程による時間的・空間的な変調によって生じる。一方、光の吸収は誘電率の虚部に対応しており、その吸収スペクトルはやはり素励起の共鳴周波数、あるいは緩和時間に依存している。入射する光によって媒質の光学的特性が変化しない場合、すなわち線形な誘電率あるいは感受率で記述できる場合は自然光散乱(Spontaneous light scattering)過程という。自然散乱に対して、入射する光の強度が十分強く、媒質の光学特性が変化するような非線形な散乱は誘導光散乱(Stimulated light scattering)と呼ばれる。誘導光散乱過程や非線形光吸収(Nonlinear light absorption)過程については別の章で議論する。

最初に誘電率のスカラー成分(誘電率テンソルの対角項)の変動による光の散乱、すなわちスカラー光散乱(Scalar light scattering)のメカニズムについて解説する。スカラー光散乱にはブリルアン散乱、レイリー散乱が含まれる。次にラマン散乱のメカニズムについて解説する。ラマン散乱はレイリーウィング散乱とともに、誘電率テンソルの非対角項の変動による散乱に対応している。このような散乱はテンソル光散乱(Tensor light scattering)と呼ばれる。

ラマン散乱は固体の光学フォノンあるいは分子振動によって分極率テンソル(非対角項)が変調されることによる散乱として理解することができるが、ラマン散乱のスペクトルを解釈するためには散乱の原因となっているフォノン及び分子の振動モードの対称性について理解することが重要である。例えば振動モードはその対称性によりラマン活性モードと赤外活性モードに分類することができる。すなわち、ラマン散乱で観測されやすいが、赤外吸収で観測されにくいもの、逆にラマン散乱で観測されにくい、赤外吸収で観測されやすいものがある^{注1}。このような振動モード (基準振動モード) の特性はモードの対称性を用いて説明することができる。以下、散乱の種類とメカニズムについて説明する。

注1 ただし、ラマン活性であり、かつ赤外活性なモードも存在し、両者は特別の場合、すなわち中心対称性をもつ結晶の場合を除き一般に完全に排他的ではない。

(a)



(b)

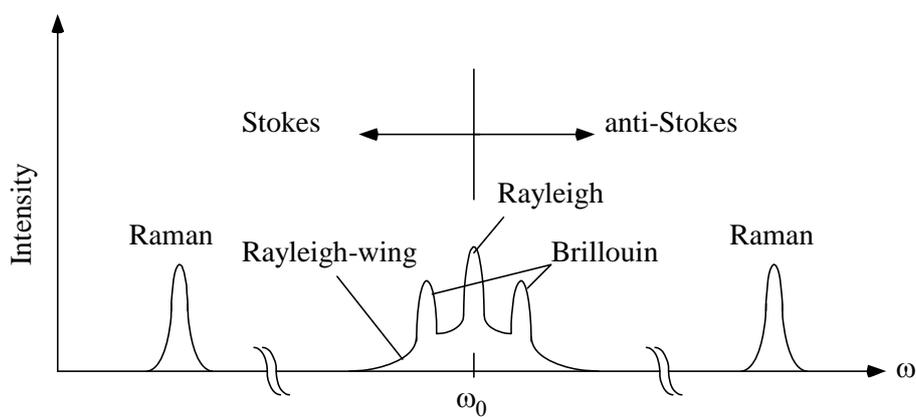


図 3. 1 光散乱スペクトル。

3. 1 自然光散乱 (Spontaneous Light Scattering)

この節では“自然光散乱 (Spontaneous Light Scattering)”について記述する。“自然光散乱”という言葉はここでは入射した光によって物質の光学的な特性が変化しないような状況での光の散乱を意味している（それに対して“誘導光散乱 (Stimulated Light Scattering)”では入射した光によって物質の光学的な特性が変化する）。ここで図 3.1.1(a)で示されるような散乱実験について考えてみよう。もっとも一般的な状況では、散乱光は図 3.1.1(b)に示されるようなスペクトルを示す。図 3.1.1(b)では、ラマン散乱(Raman scattering)、ブリルアン散乱(Brillouin scattering)、レイリー散乱(Rayleigh scattering)、及びレイリーウィング散乱(Rayleigh-Wing scattering)の各特長が示されている。散乱された光の成分のうち、もとの周波数より低い側に散乱されるものをストークス(Stokes)成分といい、もとの周波数より高い側に散乱されるものを反ストークス(Anti-Stokes)成分という。図 3.1 ではストークスラマン散乱と反ストークスラマン散乱は同じ大きさで表されているが、熱励起状態では振動状態はほとんど基底準位にあるので、ストークスラマン散乱に比べ、反ストークスラマン散乱の成分は非常に小さいものになる。表 3.1.1 にはそれぞれの光散乱過程に対応した物理パラメーターの典型的な値を示している。線幅と緩和時間は互いに逆比例の関係にある(線幅と緩和時間の積は表では一定値 $5 \times 10^{-12} \text{ sec/cm}$ になっている)。

表 3.1.1 各種光散乱過程に対応した物理パラメーターの典型値

散乱過程	シフト (cm^{-1})	線幅 (cm^{-1})	緩和時間 (sec)	誘導過程 の場合のゲイン (cm/MW)
ラマン	1000	5	10^{-12}	5×10^{-3}
ブリルアン	0.1	5×10^{-3}	10^{-9}	5×10^{-2}
レイリー	0	5×10^{-4}	10^{-8}	10^{-4}
レイリーウィング	0	5	10^{-12}	10^{-3}

- (i) ラマン散乱は散乱媒質を構成している分子の振動モードによる光の散乱である。固体媒質による場合は、光学フォノン (Optical phonon) による散乱として記述される。
- (ii) ブリルアン散乱は音波すなわち伝播する圧力波 (したがって密度波) による光の散乱である。固体媒質による場合は音響フォノン (Acoustic phonon) による散乱として記述される。
- (iii) レイリー散乱は非伝播の密度変動による光の散乱である。形式的には、エントロピーの変動による光の散乱として記述される。
- (iv) レイリーウィング散乱 (レイリー線の裾野のスペクトルに対応) は非等方的な分子の配向が変動することによる散乱である。分子配向の変化 (緩和時間) は非常に早い (10^{-12} 秒オーダー) ので、この成分はスペクトル的に広がったものになる。等方的な分極率テンソルを持つ分子の場合はレイリーウィング散乱は起こらない。

<光散乱の原因としての媒質の変動>

光散乱は媒質の光学的特性が変動した結果として起きる。したがって完全に均一で時間変動のない媒質では前方散乱(散乱のない伝播)しか起こらない。これは図 3.1.2 を使って次のように説明される。図 3.1.2 では完全に均一な媒質に平面波の光が入射する場合を考える。体積素辺 dV_1 が光を角度 θ の方向へ散乱すると考える。しかし $\theta=0$ の前方散乱以外のどの方向でも、隣接するある体積素辺からの散乱成分と打ち消しあうような干渉が起こる (図では波長を λ とすると $\lambda/(2\sin\theta)$ だけ離れた体積素辺 dV_2 からの θ 方向への散乱は dV_1 からの同方向への散乱に対して半波長すなわち位相が π だけずれることになるので互いに打ち消しあう。同じ議論が他のすべて体積素辺に対して成り立つので、 $\theta \neq 0$ 方向への散乱はゼロになる)。したがって $\theta=0$ でないいかなる方向への散乱強度もゼロになる。 $\theta=0$ 方向への散乱はコヒーレント前方散乱(coherent forward scattering)と呼ばれており、屈折率の起源になっている。

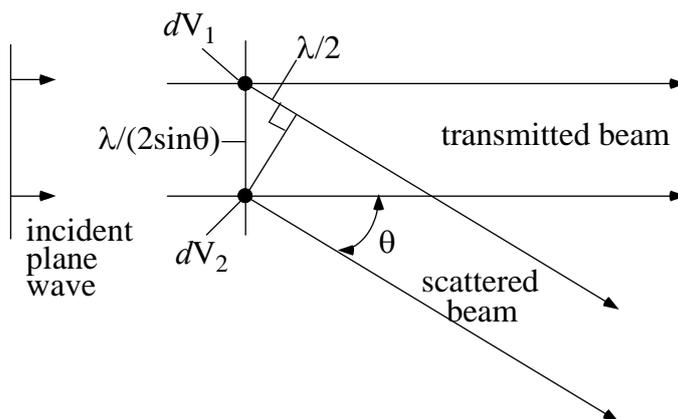


図 3.1.2 完全に均一な媒質中では前方散乱($\theta=0$)以外の方向には光は散乱されない。

前方散乱以外の散乱が起きないという上の議論は完全に均一な媒質に対してのみ成り立つ。もし、媒質になんらかの光学特性の（空間的、時間的）揺らぎがあると散乱が起こる。例えば、媒質の密度が均一でない場合、体積素辺 dV_1 に含まれる分子の数は体積素辺 dV_2 に含まれる分子の数と等しくなくなる。その結果2つの体積素辺により散乱された光の振幅の干渉による打ち消しあいは完全ではなくなる。

光散乱は媒質の光学特性すなわち誘電率の変動により起こるので、媒質の誘電率テンソルを次のように表す（簡単のためここでは平均的な特性として等方的な媒質を仮定する）。

$$\epsilon_{ik} = \epsilon_0 \delta_{ik} + \Delta\epsilon_{ik} \quad (3.1.1)$$

ここで ϵ_0 は媒質の平均的な誘電率を表し、 $\Delta\epsilon_{ik}$ は散乱を引き起こす誘電率テンソルの変動（時間的または空間的）を表す。誘電率の変動 $\Delta\epsilon_{ik}$ をスカラー的な寄与 $\Delta\epsilon\delta_{ik}$ （対角項）とテンソル的な寄与 $\Delta\epsilon_{ik}^{(t)}$ （非対角項）の和で表すと都合が良い。すなわち

$$\Delta\epsilon_{ik} = \Delta\epsilon\delta_{ik} + \Delta\epsilon_{ik}^{(t)} \quad (3.1.2)$$

スカラー的な寄与 $\Delta\epsilon$ は圧力、エントロピー、あるいは温度などの熱力学的な量の変動によって生じる。化学的な溶媒中では濃度による変動の寄与も含まれる。 $\Delta\epsilon$ による散乱はスカラー光散乱(scalar light scattering)と呼ばれている。ブリルアン散乱やレイリー散乱はこれに含まれる。

$\Delta\epsilon_{ik}^{(t)}$ による散乱はテンソル光散乱(tensor light scattering)と呼ばれている。テンソル $\Delta\epsilon_{ik}^{(t)}$ は、スカラー成分を分離した残りの成分なので、トレース成分がゼロ（つまり $\sum_i \Delta\epsilon_{ii}^{(t)} = 0$ ）である。さらに $\Delta\epsilon_{ik}^{(t)}$ を次のように表現しておくとう便利である。

$$\Delta\epsilon_{ik}^{(t)} = \Delta\epsilon_{ik}^{(s)} + \Delta\epsilon_{ik}^{(a)} \quad (3.1.3)$$

ここで $\Delta\epsilon_{ik}^{(s)}$ は $\Delta\epsilon_{ik}^{(t)}$ の対称(symmetric)成分でレイリーウィング散乱の原因となる。ここで対称というのは、 $\Delta\epsilon_{ik}^{(s)} = \Delta\epsilon_{ki}^{(s)}$ という意味である。 $\Delta\epsilon_{ik}^{(a)}$ は $\Delta\epsilon_{ik}^{(t)}$ の反対称(anti-symmetric)

成分で、ラマン散乱の原因となる。ここで反対称というのは、 $\Delta\epsilon_{ik}^{(a)} = -\Delta\epsilon_{ki}^{(a)}$ という意味である。

誘電率のスカラール、対称テンソル、反対称テンソルの変動成分、 $\Delta\epsilon$, $\Delta\epsilon_{ik}^{(s)}$, $\Delta\epsilon_{ik}^{(a)}$ は統計的に独立であることを示すことができる。 $\Delta\epsilon$ による散乱は偏光散乱(polarized scattering)とも呼ばれる。それに対して $\Delta\epsilon_{ik}^{(a)}$ による散乱は、散乱された光の偏光度が入射光のそれよりも低くなるので、減偏光散乱(depolarized scattering)と呼ばれる。

<散乱係数>

散乱過程の効率を記述するのに使われる量が散乱係数(scattering coefficient) R である。これは図 3.1.3 で示されるような物理量を用いて定義される。ここで I_0 は散乱領域の体積 V を照射する光のビーム強度で、 I_s は散乱領域から距離 L はなれたところで測定される散乱光の強度である。散乱光の強度は入射光の強度 I_0 及び相互作用する体積 V に比例すると考えることができる。また散乱光の強度は観測点までの距離 L の自乗に反比例すると考えることができる。したがって、散乱強度 I_s は次のように表すことができる。

$$I_s = \frac{I_0 R V}{L^2} \tag{3.1.4}$$

ここで比例定数の R が散乱係数として知られる量である。

ここで散乱光は投影面積 dA を持つ小さな検出器に入射するとする。検出器に当たる光のパワーは $dP = I_s dA$ で与えられる。散乱領域から見たとき、検出器の張る立体角は $d\Omega = dA/L^2$ なので、単位立体角あたりに散乱されるパワーは $dP/d\Omega = I_s L^2$ あるいは

$$\frac{dP}{d\Omega} = I_0 R V \tag{3.1.5}$$

で与えられる。(3.1.4)式あるいは(3.1.5)式を散乱係数 R の定義式と考えることができる。 $\theta=90$ 度方向への可視光の散乱では、例えば空気の場合で $R=2 \times 10^{-8} \text{ cm}^{-1}$ 、水の場合で $R=1 \times 10^{-6} \text{ cm}^{-1}$ である。

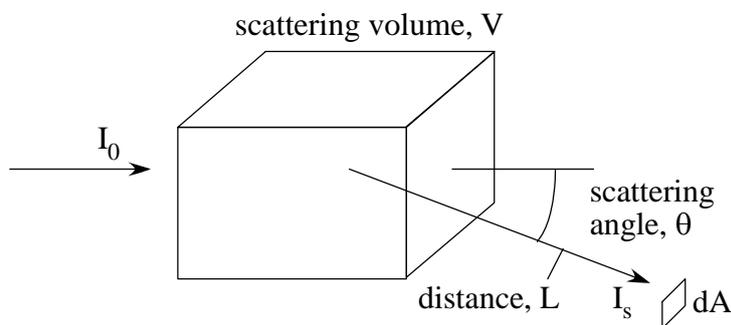


図 3.1.3 散乱係数の定義に関連した物理量とその配置。

<散乱断面積>

散乱断面積の概念も有用である。今、図 3.1.4 のように強度 I_0 の光ビームが個々の分子に当たると考える。ここで P を分子によって散乱される全パワーを表すとする。 P は入射光強度 I_0 に比例すると考え次のように書く。

$$P = \sigma I_0 \tag{3.1.6}$$

ここで比例係数 σ は、全散乱断面積(Total scattering cross section)として知られる。光強度 I_0 は単位面積当たりのパワーの単位を持つので、 σ は面積の単位を持つ。これが散乱断面積と言われる理由である。散乱断面積は分子が幾何学的に入射ビームを切り出した（あるいはブロックした）と考えたときの実効的な分子の面積と解釈することができる。

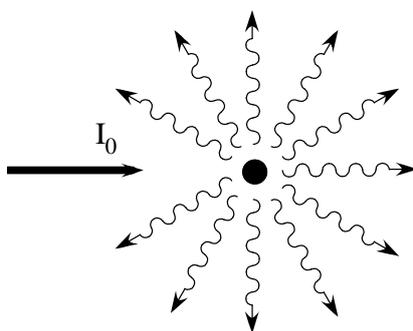


図 3.1.4 1 個の分子による光の散乱の様子。

微分散乱断面積は次のように定義する。微分散乱断面積は、特定の散乱方向の微小立体角 $d\Omega$ に散乱されるパワーを記述する。単位立体角当たりの散乱光のパワー $dP/d\Omega$ が入射光強度 I_0 に比例するとすると

$$\frac{dP}{d\Omega} = I_0 \frac{d\sigma}{d\Omega} \tag{3.1.7}$$

と書ける。ここで $d\sigma/d\Omega$ が微分散乱断面積と知られる量である。全散乱光パワー P は $\int (dP/d\Omega)d\Omega$ に等しいので、(3.1.6)式と(3.1.7)式とから

$$\sigma = \int_{4\pi} \frac{d\sigma}{d\Omega} d\Omega \tag{3.1.8}$$

の関係がある。

次に微分散乱断面積と散乱係数の間の関係を考えてみよう。図 3.1.3 のような体積 V の領域に含まれる N 個の分子が、それぞれ独立に散乱すると考える。このとき単位立体角当たりに散乱される全光パワーは(3.1.7)式で与えられるものの N 倍になる。したがって、散乱係数を与える(3.1.5)式との比較から、

$$R = \frac{N}{V} \frac{d\sigma}{d\Omega} \tag{3.1.9}$$

が得られる。この式を一般的な結果として受け入れるには注意が必要である。完全に均一

な媒質は光をまったく散乱しないことを思い起こそう。したがって、完全に均一な媒質の場合は $R=0$ であり、 $R = (N/V)(d\sigma/d\Omega)$ ではない。この食い違いは(3.1.9)式の導出において N 個の分子がそれぞれ独立に散乱すると考えたことによる。次の節で、どのような状況で各分子が独立に光を散乱するとみなすことができるかを考える。一般に、疎な媒質（気体など）に対しては(3.1.9)式は有効であるが、固体に対してはまったく成り立たなくなる。

3. 2 光散乱の微視的理論

さて、相互作用領域内に含まれる個々の分子により散乱される散乱光の振幅について考えよう。ここでの取り扱いは、分子間の相互作用による集団的効果(collective effects)が相対的に重要でない希薄ガスの場合には適している（固体による光の散乱は、次節で紹介する熱力学的な定式化によるほうがうまく記述できる）。図 3.2.1 に示されるように、振幅

$$\tilde{\mathbf{E}} = \mathbf{E}_0 \exp(-i\omega t) + \text{c.c.} \quad (3.2.1)$$

で、したがって強度 $I_0 = (nc/2\pi)|E_0|^2$ の光ビームが光の波長よりもずっと小さい 1 個の分子に照射されるとする。分子は入射波の電界に応答して、双極子モーメント $\tilde{\mathbf{p}}$ を生じる

$$\tilde{\mathbf{p}} = \alpha(\omega)\mathbf{E}_0 \exp(-i\omega t) + \text{c.c.} \quad (3.2.2)$$

ここで $\alpha(\omega)$ は分子の分極率である。あとで $\alpha(\omega)$ の具体的な表現を与えるが、とりあえずは一般性を保つために $\alpha(\omega)$ の形は指定しないでおく。

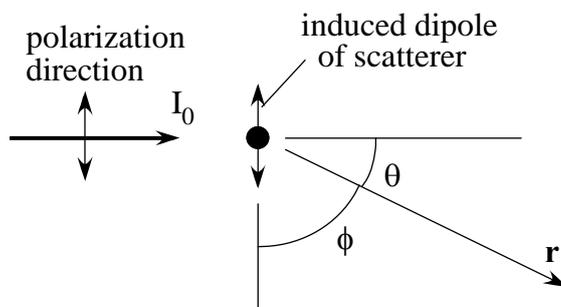


図 3.2.1 ひとつの分子による光散乱の様子。

さて、(3.2.2)式で与えられる時間変動する双極子により、分子は電磁波を放射する。散乱体（分子）からの距離 L での、その放射強度はその点でのポインティングベクトルの大きさで与えられ、far field での双極子放射の近似を用いると次で与えられる。

$$I_s = \frac{n \langle \ddot{\mathbf{p}}^2 \rangle}{4\pi c^3 L^2} \sin^2 \phi = \frac{n\omega^4 |\alpha(\omega)|^2 |E_0|^2 \sin^2 \phi}{2\pi c^3 L^2} \quad (3.2.3)$$

最初の表式での鍵括弧は、そのなかの量の時間平均をとることを意味する。図 3.2.1 に示す

ように ϕ は分子に誘起された双極子モーメントと観測点 \mathbf{r} の方向とのなす角である。

次に(3.2.3)式を使って、微分散乱断面積を求める。(3.1.5)式の導出の場合と同様に、単位立体角あたりに散乱される光パワーを $dP/d\Omega = I_s L^2$ で与える。(3.1.7)式の微分散乱断面積、 $d\sigma/d\Omega = (dP/d\Omega)/I_0 = I_s L^2/I_0$ を、(3.2.3)式を用いて書き直すと

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{\omega^4 |\alpha(\omega)|^2 \sin^2 \phi}{c^4} \quad (3.2.4)$$

ここで $I_0 = (nc/2\pi) |E_0|^2$ を用いた。微分散乱断面積 $d\sigma/d\Omega$ に対する上の表式は、どのような形の分極率 $\alpha(\omega)$ であっても散乱角依存は $\sin^2\phi$ になることを示している。この結論は散乱体の粒子の大きさが、光の波長に比べて非常に小さいと仮定した結果として得られており、従って散乱は電気双極子のみによるもので、高次の多重極子による寄与を含まない。微分散乱断面積 $d\sigma/d\Omega$ の角度依存はすべて $\sin^2\phi$ に含まれているので、全散乱断面積に対する表式は上の式をすべての立体角に対して積分することで得られる。

$$\sigma = \int_{4\pi} d\Omega \frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{8\pi}{3} \frac{\omega^4}{c^4} |\alpha(\omega)|^2 \quad (3.2.5)$$

微分散乱断面積の式、(3.2.4)式の導出には、入射する光は直線偏光していると仮定し、また簡単のために偏光方向は図 3.2.1 において紙面内にとった。この偏光方向の場合には、(3.2.3)式の角度 ϕ と散乱角 θ の間には $\phi + \theta = 90$ 度の関係があるので、したがって、(3.2.4)式を散乱角 θ で書きなおすと

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_p = \frac{\omega^4 |\alpha(\omega)|^2}{c^4} \cos^2 \theta \quad (3.2.6)$$

ここで添え字の p は入射波が p 偏光の場合であることをあらわす。図 3.2.1 で紙面に垂直な偏光方向の場合には誘起双極子と放射方向のなす角 ϕ は、散乱方向 θ が紙面内で変化しても常に 90 度である。したがって、微分散乱断面積はこのような入射偏光成分 (s 偏光)、に対しては紙面内での散乱方向 θ に依存せず次で与えられる。

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_s = \frac{\omega^4 |\alpha(\omega)|^2}{c^4} \quad (3.2.7)$$

無偏光の光はこれら 2 つの偏光成分が同じ強度でインコヒーレントに混ざっているので、一般の偏光していない入射光に対する微分散乱断面積は、(3.2.6)式と(3.2.7)式との平均 (算術平均でよい) を取ったもので与えられる。すなわち

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{\text{unpolarized}} = \frac{\omega^4 |\alpha(\omega)|^2}{c^4} \frac{1}{2} (1 + \cos^2 \theta) \quad (3.2.8)$$

(3.2.5)式を使って、その光学特性がローレンツモデル (したがって原子を単純な調和振動子と考える) で記述される原子による光散乱を考えてみる。 $\chi(\omega) = N\alpha(\omega)$ の関係と 2 章

で与えた線形感受率の表式を用いると、ローレンツモデルでの 1 個の原子の分極率は次で与えられる。

$$\alpha(\omega) = \frac{e^2 / m}{\omega_0^2 - \omega^2 - 2i\omega\gamma} \quad (3.2.9)$$

ここで ω_0 は原子の共鳴周波数で、 γ は双極子のダンピング率である。この表式を使って、(3.2.5)式で与えられた全散乱断面積は次のように書くことができる。

$$\sigma = \frac{8\pi}{3} \left(\frac{e^2}{mc^2} \right)^2 \frac{\omega^4}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + 4\omega^2\gamma^2} \quad (3.2.10)$$

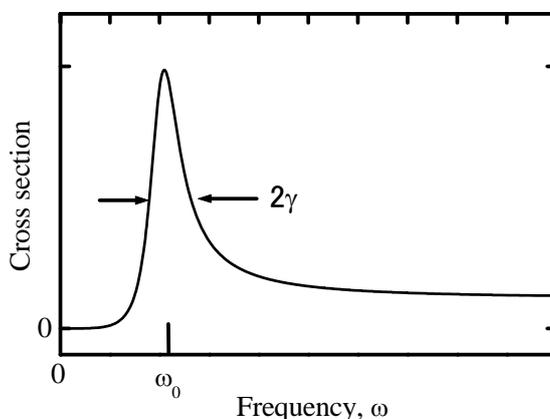


図 3.2.2 ローレンツ振動子の散乱断面積の周波数依存。

(3.2.10)式で与えられる散乱断面積の周波数依存を図 3.2.2 に示す。(3.2.10)式は周波数領域を分けて考えると、次のように近似できる。

$$\sigma = \frac{8\pi}{3} \left(\frac{e^2}{mc^2} \right)^2 \frac{\omega^4}{\omega_0^4}, \quad \text{for } \omega \ll \omega_0 \quad (3.2.11a)$$

$$\sigma = \frac{8\pi}{3} \left(\frac{e^2}{mc^2} \right)^2 \frac{\omega_0^2}{(\omega_0 - \omega)^2 + \gamma^2}, \quad \text{for } \omega \cong \omega_0 \quad (3.2.11b)$$

$$\sigma = \frac{8\pi}{3} \left(\frac{e^2}{mc^2} \right)^2 \quad \text{for } \omega \gg \omega_0 \quad (3.2.11c)$$

(3.2.11a)の式は周波数 ω が共鳴周波数 ω_0 よりもずっと小さい領域、 $\omega \ll \omega_0$ では散乱断面積は周波数 ω の 4 乗に比例して増加することを示している。この結果から例えば、短い波長の太

陽の光は長い波長の光よりも地球の大気によってより強く散乱されるので、空が青いことが説明できる。この領域での散乱はレイリー散乱として知られている（したがってレイリー散乱は周波数 ω の4乗に比例して強くなる）。(3.2.11b)の式は原子の共鳴周波数 ω_0 付近では、散乱断面積の周波数依存はローレンツ型のプロファイルをとることを示している。(3.2.11a)の式は周波数 ω が共鳴周波数 ω_0 よりもずっと大きい領域、 $\omega \gg \omega_0$ では散乱断面積は一定値に近づくことを示している。この値は古典電子半径 $r_e = e^2/mc^2$ の自乗程度の値になっている。この極限での散乱はトムソン散乱(Thomson scattering)として知られている。

次に(3.2.5)式を使って、微小誘電体球の集団による光散乱を考えてみよう。ここで ϵ_1 を誘電体球の誘電率、 ϵ を誘電体球外側を満たしている媒質の誘電率とする。誘電体球の半径 a が入射する光の波長に比べてずっと小さいと仮定すると、静電理論を用いて個々の誘電体の分極率を計算できる。誘電体微小球の分極率は次で与えられる^{注2}。

$$\alpha = \frac{\epsilon_1 - \epsilon}{2\epsilon_1 + \epsilon} a^3 \tag{3.2.12}$$

分極率の周波数依存性は ϵ_1 または ϵ の周波数依存性を通してのみ現れることがわかる。(3.2.5)式に(3.2.12)式を代入することにより、微小誘電体球による散乱断面積は次で与えられる。

$$\sigma = \frac{8\pi}{3} \frac{\omega^4}{c^4} a^6 \left(\frac{\epsilon_1 - \epsilon}{2\epsilon_1 + \epsilon} \right)^2 \tag{3.2.13}$$

ローレンツ原子の低い周波数の極限での場合と同様に、散乱断面積は周波数の4乗に比例していることが分かる。

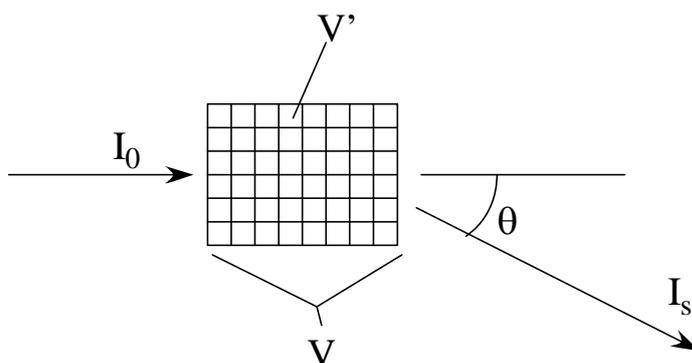


図 3.2.3 分子の集団による散乱。領域 V を細かい領域 V' に分割。 V' からのすべての分子の放射はコヒーレントと考える。

注2 証明は Clausius-Mossotti の式の場合と同じで、例えば”Classical Electrodynamics” by J. D. Jackson, 3rd Ed の pp.157~159 に詳しく記述されている。ただし分極率は1原子単位ではなく1微小誘電体球当たりで考える。

さて次にある分子の集まりによって光が散乱される場合の全散乱強度を計算するという、ちょっと微妙な問題を考えることにしよう。図 3.1.2 で示した媒質における光学特性に揺らぎがあれば、光の散乱を引き起こすという議論を思い出してみよう。図 3.2.3 に示されるように散乱領域の体積 V を同じ大きさの非常にたくさんの細かい領域（体積 V' ）に分割して考える。分割された体積 V' にあるすべての分子から放射される光の位相はそろっている（コヒーレントである）と仮定する。 V' 中にある分子から放射される、特定の方向における光の強度 $I_{V'}$ は、この場合次で表される。

$$I_{V'} = \nu^2 I_{mol} \quad (3.2.14)$$

ここで ν は V' に含まれる分子の数で I_{mol} は 1 個の分子で散乱される光強度を表す。散乱強度 $I_{V'}$ が ν ではなく ν^2 に比例していることに注意しよう（インコヒーレント放射の場合は ν に比例）。

さて次に全体積 V で散乱される全散乱強度を計算しよう。3.1 節で議論したようにある体積要素 V' で散乱された光は他の領域の体積要素 V' で散乱された光と打ち消し合うように干渉するというのを思い出そう。それぞれの体積に含まれる分子の数が正確に同じであるならば、この打ち消しあいは完全で散乱は起きない。しかし、 V' に含まれる分子数 ν が少しでもその平均数 $\bar{\nu}$ からずれると、なんらかの散乱を生じることになる。したがって実際の V' による光散乱強度は $\overline{\Delta \nu^2} I_{mol}$ で与えられる。ここで $\overline{\Delta \nu^2} = \overline{\nu^2} - \bar{\nu}^2$ である。したがって全体積 V で散乱される光強度は

$$I_V = I_{mol} \overline{\Delta \nu^2} \frac{V}{V'} \quad (3.2.15)$$

で与えられる。ここで因子 V/V' は相互作用領域 V に含まれる V' の数である。この結果は、全散乱光強度 I_V がどのように分子の数密度の揺らぎに依存しているかを表している。当然であるが変動 $\overline{\Delta \nu^2}$ がゼロになれば散乱強度 I_V はゼロになる。

個々の分子の位置の相関がないような十分希薄な媒質（つまり理想気体）の場合には、粒子密度の平均変動 $\overline{\Delta \nu^2}$ は容易に計算することができる。粒子密度の平均数を N とすると、 V' に含まれる平均粒子数は

$$\bar{\nu} = NV' \quad (3.2.16)$$

で与えられ、平均変動は次のようになる。

$$\overline{\Delta \nu^2} = \overline{\nu^2} - \bar{\nu}^2 = \bar{\nu}$$

ここで最後の式の導出には、分子間の相関がなく、変動がポアソン分布になるとき、ポアソン分布の変動が平均の数密度に等しいことを用いた。(3.2.15)~(3.2.17)を用いると、結局全散乱強度は

$$I_V = NVI_{mol} = \aleph I_{mol} \quad (3.2.18)$$

で与えられる。したがって理想気体の散乱強度は 1 個の分子で散乱される散乱強度に散乱領域に含まれる全分子数 $\aleph = NV$ を掛け合わせたものになるという、ごく自然な結果を得る。この結果から、分子が独立に散乱すると考えたときの、散乱係数と微分散乱断面積の関係式(3.1.9)式を使うことができ、散乱係数 R は(3.1.9)式と $\aleph = NV$ の関係を用いて

$$R = \frac{\aleph}{V} \frac{d\sigma}{d\Omega} = N \frac{d\sigma}{d\Omega} \quad (3.2.19)$$

と書くことができる。さらに(3.2.4)式を用いて微分散乱断面積を書き直すと、

$$R = N \frac{\omega^4}{c^4} |\alpha(\omega)|^2 \sin^2 \phi \quad (3.2.20)$$

となる。

もし散乱媒質が十分希薄で屈折率が 1 に近いとき、屈折率は次の式で近似できる。

$$n = \sqrt{\varepsilon(\omega)} = \sqrt{1 + 4\pi\chi^{(1)}(\omega)} = \sqrt{1 + 4\pi N\alpha(\omega)} \cong 1 + 2\pi N\alpha(\omega) \quad (3.2.21a)$$

あるいは

$$\alpha(\omega) = \frac{n-1}{2\pi N} \quad (3.2.21b)$$

ここで $\chi^{(1)}(\omega) = N\alpha(\omega)$ の関係を用いた。この式を用いて(3.2.20)式を書き直すと

$$R = \frac{\omega^4}{c^4} \frac{|n-1|^2}{4\pi^2 N} \sin^2 \phi \quad (3.2.22)$$

を得る。この式は 2 つの光学定数、すなわち屈折率 n と特定の角度 ϕ に対する散乱係数 R が分かれば、分子の数密度 N を決めることができることを示している。実際、ロシュミット数 (Loschmidt's number, 標準温度 0 °C と標準圧力 1 気圧における分子数密度で、 $N_0 = 2.7 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$) の最初の精密測定は(3.2.22)式を用いて行われた。

3.3 スカラー光散乱の熱力学的理論

次にこの節では光散乱過程の巨視的な記述を行う。ここでは、スカラー量としての誘電率の変動の結果として光散乱が起こり、またその誘電率の変動は熱力学的な変数、すなわち物質の密度や温度による変動の結果として起こると考える。前節の図 3.2.3 のように散乱体の体積 V は体積 V' の多数の微小なセルに分解できるとし、各 V' に含まれるすべての原子あるいは分子は θ 方向に位相のそろった（コヒーレントな）電磁波を放射すると考える。そして $\Delta\varepsilon$ は体積 V' のなかで平均した誘電率の変動を表すものとする。 $\varepsilon=1+4\pi\chi$ なので電気感受率 χ の変動は $\Delta\chi=\Delta\varepsilon/4\pi$ で与えられる。この感受率における変化により、体積 V' は付加的な分極を持つことになる。すなわち

$$\tilde{\mathbf{P}} = \Delta\chi\tilde{\mathbf{E}}_0 = \frac{\Delta\varepsilon}{4\pi}\tilde{\mathbf{E}}_0 \quad (3.3.1)$$

したがって付加的な双極子モーメントは

$$\tilde{\mathbf{p}} = V'\tilde{\mathbf{P}} = V'\frac{\Delta\varepsilon}{4\pi}\tilde{\mathbf{E}}_0 \quad (3.3.2)$$

と表される。この振動する双極子モーメントからの放射強度 $I_s = (nc/4\pi) \langle \tilde{\mathbf{E}}_s^2 \rangle$ は(3.3.2)式を(3.2.2)式に代入することで得られる。

$$I_s = I_0 \frac{\omega^4 V'^2 \langle \Delta\varepsilon^2 \rangle \sin^2 \phi}{16\pi^2 L^2 c^4} \quad (3.3.3)$$

ここで ϕ は双極子モーメント $\tilde{\mathbf{p}}$ と観測点への方向とのなす角である。また入射光波の強度 $I_0 = (nc/4\pi) \langle \tilde{\mathbf{E}}_0^2 \rangle$ を導入した。(3.3.3)式はひとつの V' セルからの散乱光の強度を与えている。異なるセルにおける誘電率の変動は相関がない(インコヒーレント)ので、すべてのセルからの全散乱光強度はこれを V/V' 倍したもので与えられる。

次にひとつの任意のセルにおける誘電率変動の自乗平均を計算する必要がある。密度と温度を独立な熱力学変数とすると、誘電率の変化 $\Delta\varepsilon$ は密度変化 $\Delta\rho$ と温度変化 ΔT を用いて次のように書ける。

$$\Delta\varepsilon = \left(\frac{\partial\varepsilon}{\partial\rho} \right)_T \Delta\rho + \left(\frac{\partial\varepsilon}{\partial T} \right)_\rho \Delta T \quad (3.3.4)$$

誘電率は通常温度よりも密度に強く依存し、非常に良い精度で（エラーは2%程度と見積もられている）、2つ目の項は無視することができる。したがって

$$\langle \Delta\varepsilon^2 \rangle = \left(\frac{\partial\varepsilon}{\partial\rho} \right)^2 \langle \Delta\rho^2 \rangle \quad (3.3.5a)$$

と書くことができる（温度 T にほとんど依存しないという理由から、添え字 T を付けても付けなくても大きな問題ではないので、添え字は省いた）。あるいは電気ひずみ係数 γ_e を用いて、

$$\langle \Delta \varepsilon^2 \rangle = \gamma_e^2 \frac{\langle \Delta \rho^2 \rangle}{\rho_0^2} \quad (3.3.5b)$$

ここで ρ_0 は物質の平均密度を表し、電気ひずみ係数 γ_e は次で定義される。

$$\gamma_e = \left(\rho \frac{\partial \varepsilon}{\partial \rho} \right) \Big|_{\rho=\rho_0} \quad (3.3.6)$$

(3.3.5b)式に現れる量 $\langle \Delta \rho^2 \rangle / \rho_0^2$ は統計力学の法則を用いて計算することができる。証明は省略するが、統計力学の教えるところによれば

$$\frac{\langle \Delta \rho^2 \rangle}{\rho_0^2} = \frac{kTC_T}{V'} \quad (3.3.7)$$

ここで

$$C_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \quad (3.3.8)$$

は等温圧縮率 (Isothermal compressivity) である。この式は次のように解釈できる。すなわち、(3.3.7)式は、密度揺らぎは熱的励起(kT)により引き起こされるが、圧縮率が大きければ大きいほど、また考えている領域の体積 V が小さいほど、その程度は大きくなる、ということを表している。

さて、(3.3.5)式と(3.3.7)式を(3.3.3)式に代入し、全体積 V に含まれる小領域の数 V/V' をかけると、散乱放射の全強度が次のように与えられる。

$$I_s = I_0 \frac{\omega^4 V}{16\pi^2 L^2 c^4} \gamma_e^2 C_T kT \sin^2 \phi \quad (3.3.9a)$$

この結果を用いると(3.1.4)式で定義された散乱係数 R は次で与えられる。

$$R = \frac{\omega^4}{16\pi^2 c^4} \gamma_e^2 C_T kT \sin^2 \phi \quad (3.3.9a)$$

<理想気体 (Ideal Gas) >

例として(3.3.9)式で与えられる結果を理想気体による光散乱の場合に当てはめて考えてみる。理想気体の状態方程式は \aleph を気体(体積 V)に含まれる全分子数とすると

$$pV = \aleph kT \quad (3.3.10)$$

で与えられる。このとき $\partial V / \partial p = -\aleph kT / p^2$ であり、したがって等温圧縮率は次で与えられる。

$$C_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T = \frac{\aleph kT}{Vp^2} = \frac{1}{p} = \frac{V}{\aleph kT} \quad (3.3.11)$$

つぎに $(\epsilon-1)$ は密度 ρ に比例すると仮定する。すなわち比例係数を A として $\epsilon=1+A\rho$ で与える。これより $\partial\epsilon/\partial\rho=A=(\epsilon-1)/\rho$ が得られ、電気ひずみ係数は次で与えられる。

$$\gamma_e = \rho \frac{\partial\epsilon}{\partial\rho} = \epsilon - 1 \quad (3.3.12)$$

(3.3.11)式と(3.3.12)式を(3.3.)a)式に代入すると散乱光強度は

$$I_s = I_0 \frac{\omega^4 V}{16\pi^2 L^2 c^4} \frac{(\epsilon-1)^2}{N} \sin^2 \phi \quad (3.3.13)$$

と表すことができる。ここで粒子の平均密度 $N = \aleph/V$ を導入した。(3.1.4)式との比較から散乱係数 R は次で与えられる。

$$R = \frac{(\epsilon-1)^2 \omega^4 \sin^2 \phi}{16\pi^2 c^4 N} \quad (3.3.14)$$

ここで $(\epsilon-1) \ll 1$ の希薄気体の場合を仮定すると、 $\epsilon-1 = n^2 - 1 = (n-1)^2 + 2n - 2 \cong 2(n-1)$ ($n-1 \ll 1$ より)である。これを上の(3.3.14)式に代入すると微視的モデルにより求めた理想気体の光散乱の散乱係数の式(3.2.22)と一致する。

<散乱光のスペクトル>

これまでの議論で、熱平衡状態の物質系の密度揺らぎ、すなわち誘電率揺らぎの結果として光の全散乱強度が(3.3.9)式で表されることが分かった。一方、散乱光のスペクトルを求めるためには、光散乱の原因となる密度揺らぎのダイナミクスすなわち時間変動について考える必要がある。まず先にしたように、誘電率の変動を密度変動で次のように表す。

$$\Delta\tilde{\epsilon} = \frac{\partial\epsilon}{\partial\rho} \Delta\tilde{\rho} \quad (3.3.15)$$

ここで熱力学的な独立変数として(密度 ρ と温度 T の代わりに) エントロピー s と圧力 p を選ぶ。このとき密度変動は次で表される。

$$\Delta\tilde{\rho} = \left(\frac{\partial\rho}{\partial p} \right)_s \Delta\tilde{p} + \left(\frac{\partial\rho}{\partial s} \right)_p \Delta\tilde{s} \quad (3.3.16)$$

ここで最初の項は断熱密度変動、すなわち音響波を表し、ブリルアン散乱(Brillouin scattering)を引き起こす。第 2 項は等圧密度変動、すなわちエントロピーあるいは温度変動を表し、レイリー中心散乱(Rayleigh center scattering)を引き起こす。これら 2 つの寄与はまったく異なる性格を持っている。というのも、 Δp と Δs に対する運動方程式が非常に異なっているからである。したがって音響波による散乱と、温度変動による散乱は非常に異なった散乱スペクトル分布となって現れる。

まず、ブリルアン散乱について考えてみよう。

<ブリルアン散乱(Brillouin scattering)>

圧力波の運動方程式は音響物理学の分野では良く知られており、次で与えられる。

$$\frac{\partial^2 \Delta \tilde{p}}{\partial t^2} - \Gamma \nabla^2 \frac{\partial \Delta \tilde{p}}{\partial t} - v^2 \nabla^2 \Delta \tilde{p} = 0 \quad (3.3.17)$$

ここで、パラメーター Γ は減衰係数、 v は音波の速度である。 v は熱力学変数を使うと次で与えられる。

$$v^2 = \left(\frac{\partial p}{\partial \rho} \right)_s \quad (3.3.18)$$

この音速の式は次で定義される圧縮率 (compressibility) C あるいは体積膨張係数 (bulk modulus) K を用いて表すことができる。

$$C \equiv \frac{1}{K} = -\frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial p} = \frac{1}{\rho} \frac{\partial \rho}{\partial p} \quad (3.3.19)$$

圧縮率 C は温度一定またはエントロピー一定条件のいずれかで測定される。それぞれの場合の圧縮率を C_T (等温圧縮率) 及び C_s (断熱圧縮率) で表すと、それらの間には次の関係がある。

$$\frac{C_T}{C_s} = \frac{c_p}{c_v} \equiv \gamma \quad (3.3.20)$$

ここで c_p は定圧比熱 (specific heat at constant pressure)、 c_v は定積比熱 (specific heat at constant volume)^{注3} でそれらの比 γ は断熱指数 (adiabatic index) として知られる量である。以上から(3.3.18)式で定義された音速は次のように書き直すことができる。

$$v^2 = \frac{K_s}{\rho} = \frac{1}{C_s \rho} \quad (3.3.21)$$

この式の応用の重要な場合は理想気体である。先に示したように理想気体の状態方程式は(3.3.10)式, $pV = \aleph kT$, で与えられ、等温圧縮率は(3.3.11)式, $C_T = 1/p$, で与えられるので、断熱圧縮率は $C_s = C_T / \gamma = 1/\gamma p$ で与えられる。したがって(3.3.21)式より、理想気体の音速は次で与えられる。

$$v = \left(\frac{\gamma p}{\rho} \right)^{1/2} = \left(\frac{\gamma \aleph kT}{\rho V} \right)^{1/2} = \left(\frac{\gamma kT}{\mu} \right)^{1/2} \quad (3.3.22)$$

ここで μ は分子の質量(= $\aleph / \rho V$: 全粒子の数/全体の質量)である。この式から音速は熱力学的運動をしている気体分子の平均速度と同じオーダーであることが分かる。

表 3.3.1 に一般的な媒質の音速をあげておく。

注3 比熱 (heat capacity) は、単位質量当たりの熱容量で、単位は CGS 系の場合 erg/gK。

表 3.3.1 各種媒質中の音速

物質	v (cm/sec)
気体	
乾燥空気	3.31 x 10 ⁴
He	9.65 x 10 ⁴
H ₂	12.84 x 10 ⁴
水蒸気	4.94 x 10 ⁴
液体	
CS ₂	11.5 x 10 ⁴
CCl ₄	9.3 x 10 ⁴
エタノール	12.1 x 10 ⁴
水	15.0 x 10 ⁴
固体	
熔融石英	59.7 x 10 ⁴
アクリル樹脂	26.8 x 10 ⁴

波動方程式(3.3.17)式で現れた減衰係数 Γ' は次のように表すことができる。

$$\Gamma' = \frac{1}{\rho} \left[\frac{4}{3}\eta_s + \eta_b + \frac{\kappa}{c_p}(\gamma - 1) \right] \quad (3.3.23)$$

ここで η_s はせん断粘性率、 η_b は体積粘性率、 κ は熱伝導率である。光学に関係するほとんどの材質では最後の項の寄与は最初の2つの項よりもずっと小さい。

さて(3.3.17)式の波動方程式の性質を知るために、次の式で表される波の伝播を考えよう。

$$\Delta \tilde{p} = \Delta p \exp\{i(qz - \Omega t)\} + c.c. \quad (3.3.24)$$

この式を音響波の波動方程式(3.3.17)式に代入すると q と Ω は次の分散関係を満たさなければならないことが分かる。

$$\begin{aligned} & \frac{\partial^2 \Delta \tilde{p}}{\partial t^2} - \Gamma' \nabla^2 \frac{\partial \Delta \tilde{p}}{\partial t} - v^2 \nabla^2 \Delta \tilde{p} \\ & = (-\Omega^2 - i\Omega \Gamma' q^2 + v^2 q^2) \Delta \tilde{p} = 0 \end{aligned}$$

より、

$$\Omega^2 = q^2(v^2 - i\Omega \Gamma') \quad (3.3.25)$$

この関係式は次のように書き直すことができる。

$$q^2 = \frac{\Omega^2}{v^2} + i \frac{q^2 \Omega \Gamma'}{v^2} = \frac{\Omega^2}{v^2} \left(1 + \frac{i q^2 \Gamma'}{\Omega} \right) \quad (3.3.26)$$

したがって ($\sqrt{1+\delta} \cong 1 + \delta/2$, $\delta \ll 1$ より)

$$q \cong \frac{\Omega}{v} \left(1 + \frac{i \Gamma' q^2}{2\Omega} \right) = \frac{\Omega}{v} + \frac{i \Gamma'}{2v} \quad (3.3.27)$$

ここでフォノン減衰率 Γ を次で定義した。

$$\Gamma = \Gamma' q^2 \quad (3.3.28)$$

(3.3.27)式で与えられる q の表式を(3.3.24)式へ代入すると、音響波の空間的強度変化は次で与えられる。

$$|\Delta p(z)|^2 = |\Delta p(0)|^2 \exp(-\alpha_s z) \quad (3.3.29)$$

ここで音の吸収係数 α_s を導入した。

$$\alpha_s \Gamma = \frac{q^2 \Gamma'}{v} = \frac{\Gamma}{v} \quad (3.3.30)$$

フォノン寿命を次のように定義しておくとう便利である。

$$\tau_p = \frac{1}{\Gamma} = \frac{1}{q^2 \Gamma'} \quad (3.3.31)$$

次にこのような音響波により光のビームから光が散乱される率を計算する。入射光波の電界は

$$\tilde{E}_0(z, t) = E_0 \exp\{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)\} + \text{c.c.} \quad (3.3.32)$$

とし、散乱波の電界は次の波動方程式に従うとする。

$$\nabla^2 \tilde{E} - \frac{n^2}{c^2} \frac{\partial^2 \tilde{E}}{\partial t^2} = \frac{4\pi}{c^2} \frac{\partial^2 \tilde{P}}{\partial t^2} \quad (3.3.33)$$

ここで \tilde{P} は散乱の原因となる分極であり、(3.3.1)式により誘電率の変化 $\Delta\tilde{\epsilon}$ と関係づけられており、誘電率の変化 $\Delta\tilde{\epsilon}$ は(3.3.15)式で与えられるとする。すなわち

$$\tilde{P} = (\partial\epsilon/\partial\rho)\Delta\tilde{\rho}E_0/4\pi \quad (3.3.34a)$$

である。ここで密度変化は(3.3.16)式の第1項、すなわち $\Delta\tilde{\rho} = (\partial\rho/\partial p)\Delta\tilde{p}$ で与えられるとする。結局 \tilde{P} は次のように表される。

$$\begin{aligned} \tilde{P}(\mathbf{r}, t) &= \frac{1}{4\pi} \frac{\partial\epsilon}{\partial\rho} \left(\frac{\partial\rho}{\partial p} \right)_s \Delta\tilde{p}(\mathbf{r}, t) \tilde{E}_0(z, t) \\ &= \frac{1}{4\pi} \gamma_e C_s \Delta\tilde{p}(\mathbf{r}, t) \tilde{E}_0(z, t) \end{aligned} \quad (3.3.34b)$$

ここで(3.3.6)式で与えられる電気ひずみ係数 γ_e と(3.3.19)式で与えられる断熱圧縮率 C_s を導入した。相互作用領域において熱的に誘起される圧力擾乱の周波数 Ω を持つ成分は

$$\Delta\tilde{p}(\mathbf{r}, t) = \Delta p \exp\{i(\mathbf{q} \cdot \mathbf{r} - \Omega t)\} + \text{c.c.} \quad (3.3.35)$$

と書くことができる。(3.3.33)~(3.3.35)式をあわせると、散乱波は次の波動方程式に従わなければならないことが分かる。

$$\begin{aligned} \nabla^2 \tilde{E} - \frac{n^2}{c^2} \frac{\partial^2 \tilde{E}}{\partial t^2} &= -\frac{\gamma_e C_s}{c^2} [(\omega - \Omega)^2 \mathbf{E}_0 \Delta p^* \exp\{i(\mathbf{k} - \mathbf{q}) \cdot \mathbf{r} - i(\omega - \Omega)t\} \\ &+ (\omega + \Omega)^2 \mathbf{E}_0 \Delta p \exp\{i(\mathbf{k} + \mathbf{q}) \cdot \mathbf{r} - i(\omega + \Omega)t\} + \text{c.c.}] \end{aligned} \quad (3.3.36)$$

この式の第1項はストークス散乱に対応し、第2項は反ストークス散乱に対応している。以下にそれぞれの項について考察する。

< (音響波の) ストークス散乱 >

(3.3.36)式の第1項は波数ベクトル

$$\mathbf{k}' \equiv \mathbf{k} - \mathbf{q} \quad (3.3.37)$$

と周波数

$$\omega' \equiv \omega - \Omega \quad (3.3.38)$$

を持つ分極を表している。ここで入射波の周波数 ω と波数 \mathbf{k} 、及び音響波の周波数 Ω と波数 \mathbf{q} はそれぞれ次の式で関係付けられる。

$$\omega = |\mathbf{k}|c/n \tag{3.3.39}$$

$$\Omega = |\mathbf{q}|v \tag{3.3.40}$$

この分極成分はその周波数 ω' と波数 \mathbf{k}' が光波の分散関係と一致したときのみ、散乱波と効率的に結合することができる。すなわち

$$\omega' = |\mathbf{k}'|c/n \tag{3.3.41}$$

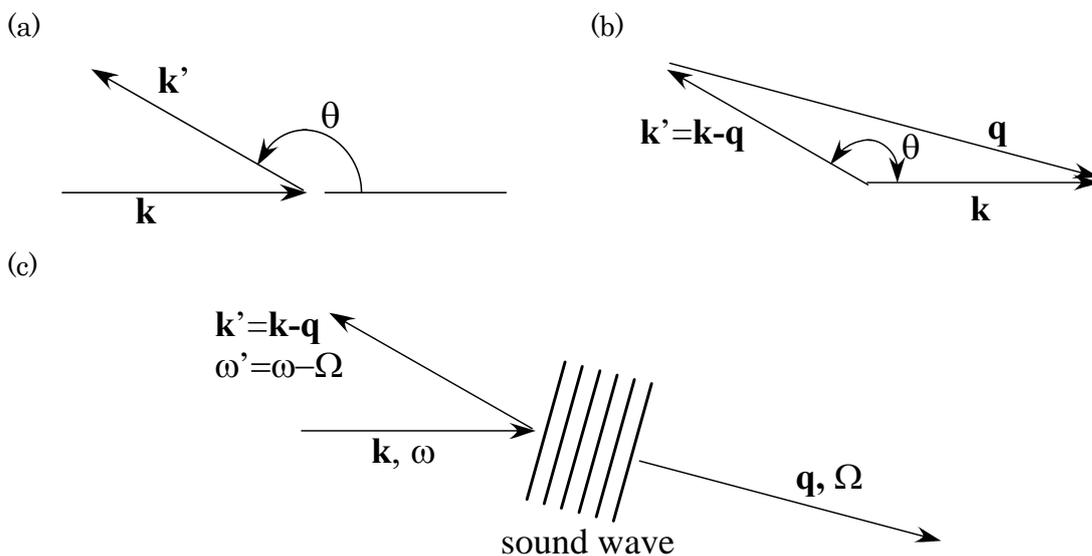


図 3.3.1 音波によるストークス散乱

(3.3.37)から(3.3.41)までが同時に満たされるためには、それぞれの散乱方向について、音響波の周波数とその波数はそれぞれ特定の値を持たなければならない。つまり、角度 θ への散乱の場合、図 3.3.1 に示されるような状況になっていなければならない。図 3.3.1(a)は入射波と散乱波の波数の相対的な角度関係を示している。図 3.3.1(b)は(3.3.37)式の関係を表しており、音響波の波数ベクトルが入射光波と散乱光波の波数とどのような関係にあるのかを表している。

音響波の振動数は光波の振動数 ω よりずっと小さいので、 $|\mathbf{k}|$ はほとんど $|\mathbf{k}'|$ と等しくなる。したがって図 3.3.1(b)より

$$|\mathbf{q}| = 2|\mathbf{k}| \sin(\theta / 2) \tag{3.3.42}$$

である。したがって、分散関係(3.3.40)式より音響波の周波数は

$$\Omega = 2|\mathbf{k}|v \sin(\theta / 2) = 2n\omega \frac{v}{c} \sin(\theta / 2) \quad (3.3.43)$$

と表される。この式からストークスシフト周波数 Ω は $\theta=0$ の前方散乱ではゼロになり、 $\theta=180$ 度の後方散乱で最大になることが分かる。その最大周波数シフトは

$$\Omega_{\max} = 2n \frac{v}{c} \omega \quad (3.3.44)$$

である。例えば光の周波数 $\omega/2\pi = 3 \times 10^{14} \text{ Hz} = 300 \text{ THz}$ (波長 $\lambda=1\mu\text{m}$)、音速 $v=1 \times 10^5 \text{ cm/s} = 1\text{km/s}$ (典型的な値)、 $n=1.5$ の場合、最大ストークスシフト $\Omega_{\max} / 2\pi = 3 \times 10^9 \text{ Hz} = 3 \text{ GHz}$ を得る。ストークス散乱は図 3.3.1(c)に示されるように、離れていく音響波による光の散乱に対応している。

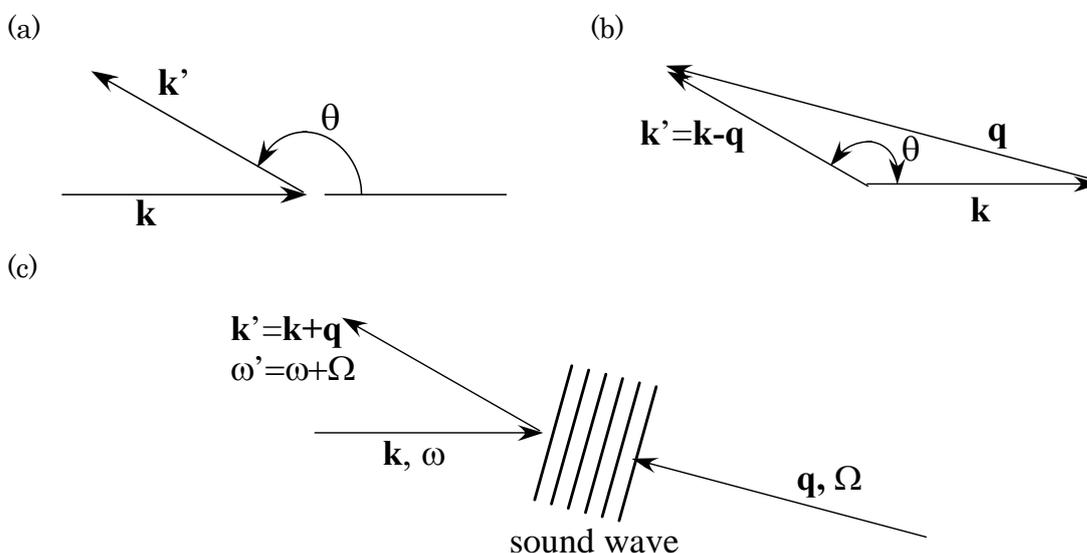


図 3.3.2 音波による反ストークス散乱

<(音響波の)反ストークス散乱>

反ストークス散乱についての議論はストークス散乱についての議論とまったく同じである。

(3.3.36)式の第2項は波数ベクトル

$$\mathbf{k}' \equiv \mathbf{k} + \mathbf{q} \quad (3.3.45)$$

と周波数

$$\omega' \equiv \omega + \Omega \quad (3.3.46)$$

を持つ分極を表している。入射波の周波数 ω と波数 \mathbf{k} 、及び音響波の周波数 Ω と波数 \mathbf{q} の関係は同様に $\omega = |\mathbf{k}|c/n$ 及び $\Omega = |\mathbf{q}|v$ である。この分極成分もその周波数 ω' と波数 \mathbf{k}' が光波の分散関係 $\omega' = |\mathbf{k}'|c/n$ と一致したときのみ、散乱波と効率的に結合することができる。再び θ を図 3.3.2 で示される散乱角を表すとすると、条件(3.3.45)は図 3.3.2(b)で示される。ストークス散乱の場合同様、 $|\mathbf{k}|$ はほとんど $|\mathbf{k}'|$ と等しいので、音響波の波数ベクトルの大き

さは、図 3.3.2(b)より

$$|\mathbf{q}| = 2|\mathbf{k}|\sin(\theta/2) \quad (3.3.47)$$

である。したがって、分散関係(3.3.40)式より音響波の周波数は

$$\Omega = 2|\mathbf{k}|v\sin(\theta/2) = 2n\omega\frac{v}{c}\sin(\theta/2) \quad (3.3.48)$$

反ストークス散乱は図 3.3.2(c)に示されるように、向かってくる音響波による光の散乱に対応している。

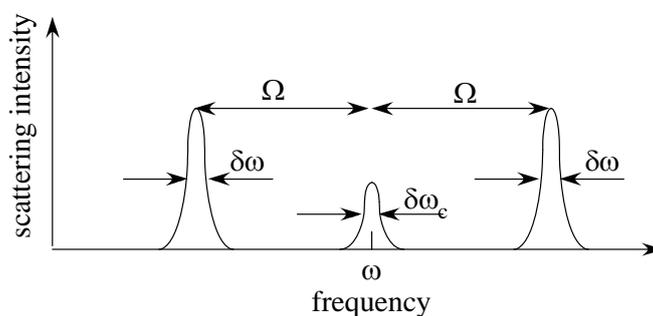


図 3.3.3 ブリルアン散乱とレイリー散乱のスペクトル分布

以上の議論では音響波の減衰による影響を無視していた。もし、減衰の影響を含めると、θ方向に散乱された光は単色ではなく、次のスペクトル幅 (Full Width at Half Maximum, FWHM) を持つ。

$$\delta\omega = 1/\tau_p = \Gamma'q^2 \quad (3.3.49)$$

(3.3.42)式を使えば

$$\delta\omega = 4\Gamma'|\mathbf{k}|^2\sin^2(\theta/2) = 4n^2\Gamma'\frac{\omega^2}{c^2}\sin^2(\theta/2) \quad (3.3.50)$$

と表せる。誘起溶液中の後方散乱(θ=180度)の場合、周波数広がりδω/2πは、およそ 100MHz くらいである。音響波の周波数は(3.3.43)式で与えられるので、ブリルアン散乱の線幅と周波数シフトとの比は次で与えられる。

$$\frac{\delta\omega}{\Omega} = \frac{2n\Gamma'\omega}{vc}\sin^2(\theta/2) \quad (3.3.51)$$

散乱光のスペクトルは図 3.3.3 に示されるような形をとる。

<レイリー中心散乱>

次に等圧密度変動に起因する $\Delta\tilde{\rho}$ (したがって $\Delta\tilde{\varepsilon}$) への寄与を考えよう。これは(3.3.16)式の第 2 項に対応しており、エントロピーの変動 $\Delta\tilde{s}$ に比例している。エントロピーの変動は温度変化を記述する式と同じ形で書ける。

$$\rho c_p \frac{\partial \Delta\tilde{s}}{\partial t} - \kappa \nabla^2 \Delta\tilde{s} = 0 \quad (3.3.52)$$

これまでと同様、 c_p は等圧比熱、 κ は熱伝導率である。ここで注意すべきなのは、変動 $\Delta\tilde{s}$ は波動方程式ではなく、上式で表される拡散方程式に従うということである。拡散方程式(3.3.52)式の解のひとつは次で与えられる。

$$\Delta\tilde{s} = \Delta s_0 \exp(-\delta t) \cdot \exp(-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}) \quad (3.3.53)$$

ここでエントロピー変動の減衰係数は δ は次で与えられる。

$$\delta = \frac{\kappa}{\rho c_p} q^2 \quad (3.3.54)$$

(3.3.53)式で表されるエントロピー波は圧力波(音波)とは異なり、伝播しない。したがって Δs に比例する非線形分極は周波数が入射波と変わらない散乱スペクトル成分を生じる。この散乱成分の幅 $\delta\omega_c$ は δ で与えられ、したがって

$$\delta\omega_c = \delta = \frac{\kappa}{\rho c_p} q^2 = \frac{4\kappa}{\rho c_p} |\mathbf{k}|^2 \sin^2|\theta/2| \quad (3.3.55)$$

代表的な例として、例えば水では、 $\kappa = 6 \text{ mW/cm K}$ 、 $\rho = 1 \text{ g/cm}^3$ 、 $c_p = 4.2 \text{ J/g K}$ とすると(3.3.55)式より予想される幅は、500nm の光の後方散乱($\theta=180$ 度)で $\delta\omega_c / 2\pi = 1.4 \times 10^7 \text{ Hz} = 14 \text{ MHz}$ になる。このレイリー中心散乱とブリルアン散乱の強度比は次で与えられることが知られている。

$$\frac{I_c}{2I_B} = \frac{c_p - c_v}{c_v} = \gamma - 1 \quad (3.3.56)$$

ここで I_c はレイリー中心散乱のスペクトルを積分した散乱強度で、 I_B はブリルアン散乱のストークスあるいは反ストークス散乱のスペクトルを積分した散乱強度である(ストークスと反ストークスの散乱強度はほぼ等しいので全散乱強度は $2I_B$ である)。 γ は先に述べたように断熱指数(adiabatic index)である。この関係式はランダウ・プラチェックの関係(Landau-Placzek relation)と呼ばれている。

3. 4 ラマン散乱

3. 4. 1 ラマン散乱の起源

ラマン散乱は分子振動あるいは光学フォノンの振動により媒質を構成する原子あるいは分子の分極率が変動することによる散乱である。入射光の電気ベクトルを \mathbf{E}_i とするとラマン散乱を生じる分極ベクトル \mathbf{P} はラマン散乱の分極率テンソル（ラマン活性なフォノンあるいは分子振動によって生じた付加的な分極に対応し、対称な2階のテンソル） α_R により

$$\mathbf{P} = \alpha_R \mathbf{E}_i \quad (3.4.1)$$

で与えられる。 α_R が分子振動や光学フォノンの振動により時間的に変動すると、 \mathbf{P} も時間的に変動することになる。変動する分極 \mathbf{P} はその2次の時間微分に比例した電磁波を放射する（双極子放射）。これがラマン散乱の起源である。

<双極子放射の強度>

振動する分極 \mathbf{p} （原子の1個の分極と考えても、単位体積当たりの分極と考えてもよい）からは位置 \mathbf{R} （波長よりも十分離れたところ、すなわち Far field）で下記の式で表される放射が観測される

$$\mathbf{E}_s = \frac{\ddot{\mathbf{p}}}{c^2 R} \sin \theta \mathbf{e}_s = \frac{\ddot{\mathbf{p}} \cdot \mathbf{e}_s}{c^2 R} \frac{1}{c^2} \frac{\mathbf{R}}{R} \times \frac{\mathbf{R} \times \frac{d^2 \mathbf{p}}{dt^2}}{R^2} \quad (3.4.2)$$

ここで θ は双極子 \mathbf{p} の方向と観測方向 \mathbf{R} のなす角、 c は真空中の光速である。 \mathbf{e}_s は偏極ベクトルで、 \mathbf{R} と垂直で \mathbf{R} と \mathbf{p} の作る面内にある。右辺のベクトル積は放射される電界強度がベクトル \mathbf{R} に垂直な面上への $\ddot{\mathbf{p}} = d^2 \mathbf{p} / dt^2$ の射影に比例することを示している。 \mathbf{R} における電磁エネルギーの流れは Pointing ベクトルで表され、

$$\mathbf{S}_s = \left(\frac{c}{4\pi} \right) \mathbf{E}_s \times \mathbf{H}_s = \frac{c}{4\pi} |\mathbf{E}_s|^2 \frac{\mathbf{k}_s}{k_s} = \frac{1}{4\pi c^3} \frac{\mathbf{k}_s}{k_s} \left(\frac{\ddot{\mathbf{p}}}{R} \right)^2 \sin^2 \theta \quad (3.4.3a)$$

で与えられる。強度はポインティングベクトルの時間平均で与えられ、 \mathbf{p} が ω で振動する場合は $\ddot{\mathbf{p}} = \omega^2 \mathbf{p}$ なので散乱強度は

$$\bar{S}_s = \frac{1}{4\pi R^2 c^3} \langle \ddot{\mathbf{p}}^2 \rangle \sin^2 \theta = \frac{1}{2} \frac{\omega^4}{4\pi R^2 c^3} p_0^2 \sin^2 \theta \quad (3.4.3b)$$

ここで $\langle \rangle$ は時間平均をとることを意味する。 p_0 は分極 \mathbf{p} の振幅である。また最後の式の前の $1/2$ の因子は平均化によるものである。任意の偏光 \mathbf{e}_s 方向（ただしベクトル \mathbf{R} に垂直な面内にある）に対する放射強度の成分は、放射電界強度がベクトル \mathbf{R} に垂直な面上への $\ddot{\mathbf{p}} = d^2 \mathbf{p} / dt^2$ の射影に比例することから、

$$\bar{S}_s = \frac{1}{4\pi R^2 c^3} \langle |\ddot{\mathbf{p}} \cdot \mathbf{e}_s|^2 \rangle = \frac{1}{2} \frac{\omega^4}{4\pi R^2 c^3} \langle |\mathbf{p} \cdot \mathbf{e}_s|^2 \rangle \quad (3.4.3c)$$

で与えられる。

ラマン散乱は気体、液体、固体の各相で起こるが、気体と液体の場合の記述と固体の場合の記述では少し異なる。固体の場合は、原子が規則正しく配列しており、原子の平衡点を中心とした振動はある波数ベクトル \mathbf{q} をもった格子の集団運動（フォノン）を形成するが、ラマン散乱が起こるためには、フォノンの波数ベクトル \mathbf{q} と入射光波及び散乱光波の波数ベクトル $\mathbf{k}_i, \mathbf{k}_s$ 、の間には

$$\mathbf{k}_s = \mathbf{k}_i \pm \mathbf{q} \quad (3.4.4)$$

という波数保存則、すなわち位相整合が成立する必要がある。また、量子論的ラマン散乱の記述には相互作用ハミルトニアンとして電子系と電磁波の相互作用ハミルトニアン H_{eR} だけでなく、電子と格子相互作用 H_{eL} 、電磁波と格子相互作用 H_{RL} の3つを考慮する必要がある。以下では固体の場合のラマン散乱を想定して説明する。

3. 4. 2 古典論によるラマン散乱の記述（参考テキスト[1]参照）

分極率のフォノンによる変動はラマンテンソル（分極率と同じ 2 階のテンソル）によって記述される。ところで分極 \mathbf{P} と誘電率 ϵ 、原子あるいは分子の分極率 α ^{注4}、電気感受率 χ の間には

$$\mathbf{P} = (\epsilon - 1)\mathbf{E} = N\alpha\mathbf{E} = \chi\mathbf{E} \quad (3.4.5)$$

の関係がある。ここで N は単位体積あたりの原子あるいは分子の数である。ラマンテンソルを導出するには、比誘電率 ϵ 、原子の分極率 α 、電気感受率 χ のいずれかに注目し、フォノンの振幅で展開する。教科書によってどの方法を採用するかまちまちであるが、ここでは分極率 α について展開することにする。

さて、入射光と散乱光をそれぞれ

$$\mathbf{E}_i = \mathbf{e}_i E_{0i} \exp(i\omega_i t - i\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{r}) \quad \text{入射光} \quad (3.4.6a)$$

$$\mathbf{E}_s = \mathbf{e}_s E_{0s} \exp(i\omega_s t - i\mathbf{k}_s \cdot \mathbf{r}) \quad \text{散乱光} \quad (3.4.6b)$$

で表す。ここで \mathbf{e} は偏光方向の単位ベクトル(偏極ベクトル)である。また添え字 i は入射光を、添え字 s は散乱光を表す。1 原子当たりの分極（すなわち双極子モーメント） $\mathbf{p} = \mathbf{P}/N$ を分極率テンソルを用いて書き表すと

$$p_\rho = \sum_{\sigma} \alpha_{\rho\sigma} \mathbf{E}_{i\sigma}, \quad (\rho, \sigma = x, y, z) \quad (3.4.7a)$$

あるいは行列を用いて

$$\mathbf{p} = [\alpha] \mathbf{E}_i, \quad [\alpha] = \begin{bmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} \end{bmatrix} \quad (3.4.7b)$$

注4 (3.4.1)式では分極率 α を単位体積当たりの巨視的な分極率として定義している。この場合の分極率は線形な電気感受率に等しい ($\alpha = \chi^{(1)}$)。媒質を構成する 1 原子あるいは 1 分子について分極率 α で考える場合は、(3.4.1)式の α は $N\alpha$ で置き換えられるので、(3.4.5)式のように書く。

ここで分極率 α を結晶中の原子の変位 \mathbf{Q} で展開する。基準振動モード $\mu(=1, 2, \dots)$ に対する原子変位を

$$\mathbf{Q}_\mu = \mathbf{e}_\mu A_\mu \exp[\pm i(\omega_\mu t - \mathbf{q} \cdot \mathbf{r})] \quad (3.4.8a)$$

と書くと (\mathbf{e}_μ は振動方向の単位ベクトル, A_μ は振動の振幅), α の $\rho\sigma$ 成分は次のように展開される。

$$\alpha_{\rho\sigma} = \alpha^0_{\rho\sigma} + \sum_{\mu} \alpha^0_{\rho\sigma,\mu} \mathbf{Q}_\mu + \frac{1}{2} \sum_{\mu\mu'} \alpha^0_{\rho\sigma,\mu\mu'} \mathbf{Q}_\mu \mathbf{Q}_{\mu'} + \dots, \quad (3.4.9a)$$

$$\alpha^0_{\rho\sigma,\mu} = \left(\frac{\partial \alpha_{\rho\sigma}}{\partial \mathbf{Q}_\mu} \right)_0, \quad \alpha^0_{\rho\sigma,\mu\mu'} = \left(\frac{\partial^2 \alpha_{\rho\sigma}}{\partial \mathbf{Q}_\mu \partial \mathbf{Q}_{\mu'}} \right)_0 \quad (3.4.10)$$

ここで()₀添え字”0”は原子の平衡点についての値をとることを意味する。

この式を(3.4.7a)へ代入すると次の式を得る。ここで次の量を定義する。

$$\mathfrak{R}^{(1)}_{\rho\sigma,\mu} = \left(\frac{\partial \alpha_{\rho\sigma}}{\partial \mathbf{Q}_\mu} \right)_0 \mathbf{e}_\mu, \quad \mathfrak{R}^{(2)}_{\rho\sigma,\mu\mu'} = \left(\frac{\partial^2 \alpha_{\rho\sigma}}{\partial \mathbf{Q}_\mu \partial \mathbf{Q}_{\mu'}} \right)_0 \mathbf{e}_\mu \mathbf{e}_{\mu'} \quad (3.4.11a)$$

$\mathfrak{R}^{(1)}_{\rho\sigma,\mu}$ は1次のラマンテンソルの $\rho\sigma$ 成分, $\mathfrak{R}^{(2)}_{\rho\sigma,\mu\mu'}$ は2次のラマンテンソル $\rho\sigma$ 成分である。

$(\partial\alpha/\partial\mathbf{Q})\mathbf{e}$ (添字 σ,ρ,μ は省略)はベクトル $(\partial\alpha/\partial\mathbf{Q}) = (\partial\alpha/\partial Q_x, \partial\alpha/\partial Q_y, \partial\alpha/\partial Q_z)$ とベク

トル $\mathbf{e} = (e_x, e_y, e_z)$ との内積を表しており, 次のように書くことができる。

$$(\partial\alpha/\partial\mathbf{Q})\mathbf{e} = \partial\alpha/\partial Q_x e_x + \partial\alpha/\partial Q_y e_y + \partial\alpha/\partial Q_z e_z = \partial\alpha/\partial Q \quad (Q = |\mathbf{Q}|) \quad (3.4.12)$$

$(\partial^2\alpha/\partial\mathbf{Q}_\mu\partial\mathbf{Q}_{\mu'})\mathbf{e}_\mu\mathbf{e}_{\mu'}$ についても同様である。すなわち

$$\begin{aligned} (\partial^2\alpha/\partial\mathbf{Q}_\mu\partial\mathbf{Q}_{\mu'})\mathbf{e}_\mu\mathbf{e}_{\mu'} &= \sum_{ij} \partial^2\alpha/\partial Q_{\mu i} \partial Q_{\mu' j} e_{\mu i} e_{\mu' j} \\ &= \partial^2\alpha/\partial Q_\mu \partial Q_{\mu'} \quad (i, j) = (x, y, z) \end{aligned} \quad (3.4.13)$$

(3.4.12)と(3.4.13)を使って(3.4.11a)を書き直すと

$$\mathfrak{R}^{(1)}_{\rho\sigma,\mu} = \left(\frac{\partial \alpha_{\rho\sigma}}{\partial Q_\mu} \right)_0, \quad \mathfrak{R}^{(2)}_{\rho\sigma,\mu\mu'} = \left(\frac{\partial^2 \alpha_{\rho\sigma}}{\partial Q_\mu \partial Q_{\mu'}} \right)_0 \quad (3.4.11b)$$

また, (3.4.9a)を書き直すと

$$\begin{aligned} \alpha_{\rho\sigma} = & \alpha^0_{\rho\sigma} + \sum_{\mu} \mathfrak{R}^{(1)}_{\rho\sigma,\mu} A_{\mu} \exp[\pm i(\omega_{\mu} t - \mathbf{q}\mathbf{r})] \\ & + \frac{1}{2} \sum_{\mu\mu'} \mathfrak{R}^{(2)}_{\rho\sigma,\mu\mu'} A_{\mu} A_{\mu'} \exp[i(\pm\omega_{\mu} \pm \omega_{\mu'})t - i(\pm\mathbf{q}_{\mu} \pm \mathbf{q}_{\mu'})\mathbf{r}] + \dots, \end{aligned} \quad (3.4.9b)$$

となる。この式を(3.4.7a)に代入すると、

$$\begin{aligned} p_{\rho} = & \sum_{\sigma} \alpha_{\rho\sigma} E_{i\sigma} = \sum_{\sigma} \{ \alpha^0_{\rho\sigma} e_{i\sigma} E_{0i} \exp(i\omega_i t - \mathbf{k}_i \mathbf{r}) \\ & + \sum_{\mu} \mathfrak{R}^{(1)}_{\rho\sigma,\mu} A_{\mu} e_{i\sigma} E_{0i} \exp[i(\omega_i \pm \omega_{\mu})t - i(\mathbf{k}_i \pm \mathbf{q}_{\mu})\mathbf{r}] \\ & + \frac{1}{2} \sum_{\mu\mu'} \mathfrak{R}^{(2)}_{\rho\sigma,\mu\mu'} e_{i\sigma} A_{\mu} A_{\mu'} E_{0i} \exp[i(\omega_i \pm \omega_{\mu} \pm \omega_{\mu'})t - i(\mathbf{k}_i \pm \mathbf{q}_{\mu} \pm \mathbf{q}_{\mu'})\mathbf{r}] \\ & + \dots \} \end{aligned} \quad (3.4.14)$$

この式の右辺で最初の $\alpha^0_{\rho\sigma}$ に比例する項は平衡状態での分極でラマン散乱には寄与しない(レイリー散乱に対応)。 $\mathfrak{R}^{(1)}_{\rho\sigma,\mu}$ 及び $\mathfrak{R}^{(2)}_{\rho\sigma,\mu\mu'}$ に比例する項は励起光によって励起された分極で、それぞれ1次のラマン散乱、2次のラマン散乱を引き起こす。それぞれの分極に対応した散乱光の周波数と波数の関係は次のようになっている。

$$\text{第1項(レイリー散乱)} \quad \omega_s = \omega_i, \quad \mathbf{k}_s = \mathbf{k}_i \quad (3.4.15)$$

$$\text{第2項(1次ラマン散乱)} \quad \omega_s = \omega_i \pm \omega_{\mu}, \quad \mathbf{k}_s = \mathbf{k}_i \pm \mathbf{q}_{\mu} \quad (3.4.16)$$

$$\text{第3項(2次ラマン散乱)} \quad \omega_s = \omega_i \pm \omega_{\mu} \pm \omega_{\mu'}, \quad \mathbf{k}_s = \mathbf{k}_i \pm \mathbf{q}_{\mu} \pm \mathbf{q}_{\mu'} \quad (3.4.17)$$

1次のラマン散乱は入射光により、一つのフォノンが生成(Stokes散乱, 周波数 $\omega_i - \omega_{\mu}$) または消滅(反Stokes散乱, 周波数 $\omega_i + \omega_{\mu}$) する過程、2次のラマン散乱は、2つのフォノンが生成または消滅する過程(周波数 $\omega_i \pm \omega_{\mu} \pm \omega_{\mu'}$) に対応している。

図3.4.1にエネルギー準位とラマン散乱周波数の関係を図示した。エネルギー準位の関係からラマン散乱は次のようにも解釈することができる。非共鳴のラマン散乱では入射光の周波数は電子励起の周波数からかなり離れており、電子を定常状態に励起しないが、非常に短い時間であれば、光は電子を仮想的な準位に励起することができる。入射光 ω_i の吸収により電子状態は仮想的準位に励起され、その後すぐに電子的基底状態へ脱励起されるが、その際、振動状態は最初のエネルギー状態よりもひとつ上の準位へ遷移し(フォノンが1つ励起される)、振動エネルギー $\hbar\omega_{\mu}$ を失った光子が放出される過程が Stokes 散乱に対応する。同様に、ひとつ下の振動状態へ遷移し(フォノンが消滅する)、振動エネルギー $\hbar\omega_{\mu}$ を得た光子が放出される過程が反 Stokes 散乱に対応している。

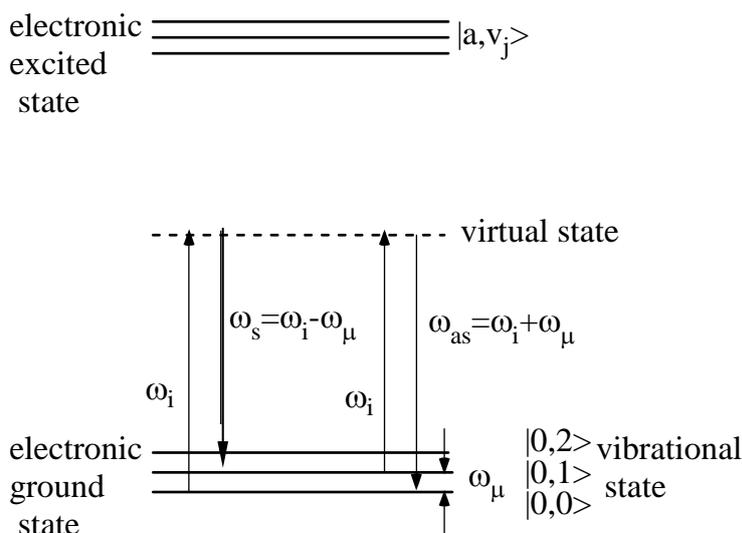


図 3.4.1 非共鳴のラマン散乱過程。左側の過程がストークス散乱，右側の過程が反ストークス散乱に対応。

さて、(3.4.14)式に分極による散乱強度を考える。分極 \mathbf{p} の放射強度は(3.4.3)式より、 \mathbf{R} におけるポインティングベクトルの時間平均 \bar{S}_s で与えられるが、距離 \mathbf{R} に依存しない強度として単位立体角辺りの放射強度 I を考える。 $I d\Omega = R^2 \bar{S}_s d\Omega$ より、

$$I = R^2 \bar{S}_s = \frac{1}{4\pi c^3} \langle \ddot{\mathbf{p}}^2 \rangle \sin^2 \theta \quad (3.4.18)$$

この式では分極の時間についての2次微分を取ったあとに、振幅を自乗する操作を行うが、周波数の異なる成分同士は時間平均するとゼロになるので、その結果は各周波数成分の自乗平均を独立に足し合わせたものになる。位相の因子も自乗することにより消える。また、単位体積当たりで考える場合は \mathbf{p} を $\mathbf{P} = N\mathbf{p}$ で置き換えればよい。また、ある特定の偏光方向 \mathbf{e}_s (\mathbf{R} に垂直) の強度は \mathbf{P} あるいは $\ddot{\mathbf{P}}$ の \mathbf{e}_s への射影成分 (すなわち内積) を考えればよいから((3.4.3c)式)、

$$I_s = R^2 \bar{S}_s = \frac{1}{4\pi c^3} \langle |\ddot{\mathbf{P}} \cdot \mathbf{e}_s|^2 \rangle \quad (3.4.19)$$

ここで $\alpha_{\rho\sigma}^0$ 、 $\mathfrak{R}_{\rho\sigma,\mu}^{(1)}$ 、 $\mathfrak{R}_{\rho\sigma,\mu\mu'}^{(2)}$ に対応する \mathbf{P} の成分を $\mathbf{P}^{(0)}$ 、 $\mathbf{P}^{(1)}$ 、 $\mathbf{P}^{(2)}$ と書くと $\mathbf{P} = \mathbf{P}^{(0)} + \mathbf{P}^{(1)} + \mathbf{P}^{(2)}$ より

$$I_s = -\frac{1}{4\pi c^3} \{ \langle |\ddot{\mathbf{P}}^{(0)} \cdot \mathbf{e}_s|^2 \rangle + \langle |\ddot{\mathbf{P}}^{(1)} \cdot \mathbf{e}_s|^2 \rangle + \langle |\ddot{\mathbf{P}}^{(2)} \cdot \mathbf{e}_s|^2 \rangle \} \quad (3.4.20)$$

いま $\mathbf{P}^{(1)}$ の項、すなわち1次のラマン散乱のみを考えると

$$\begin{aligned}
 I^{(1)}_s &= \frac{1}{4\pi c^3} \langle |\dot{\mathbf{P}}^{(1)} \cdot \mathbf{e}_s|^2 \rangle = \frac{1}{4\pi c^3} E^2_{0,i} \sum_{\mu} (\omega_i \pm \omega_{\mu})^4 A_{\mu}^2 \left\langle \left| \sum_{\rho\sigma} e_{i\rho} \mathfrak{R}^{(1)}_{\rho\sigma,\mu} e_{s\sigma} \right|^2 \right\rangle \\
 &= \frac{1}{2c^4} I_i \sum_{\mu} (\omega_i \pm \omega_{\mu})^4 A_{\mu}^2 \langle |\mathbf{e}_i \cdot \mathfrak{R}^{(1)}_{\mu} \cdot \mathbf{e}_s|^2 \rangle
 \end{aligned}
 \tag{3.4.21}$$

ここで光強度が $I = cE^2/(2\pi)$ に等しいことを用いた。同様に 2 次のラマン散乱強度は

$$\begin{aligned}
 I^{(2)}_s &= \frac{1}{4\pi c^3} \langle |\dot{\mathbf{P}}^{(2)} \cdot \mathbf{e}_s|^2 \rangle \\
 &= \frac{1}{4\pi c^3} E^2_{0,i} \frac{1}{2} \sum_{\mu} (\omega_i \pm \omega_{\mu} \pm \omega_{\mu'})^4 A_{\mu}^2 A_{\mu'}^2 \left\langle \left| \sum_{\rho\sigma} e_{i\rho} \mathfrak{R}^{(2)}_{\rho\sigma,\mu\mu'} e_{s\sigma} \right|^2 \right\rangle \\
 &= \frac{1}{2c^4} I_i \frac{1}{2} \sum_{\mu} (\omega_i \pm \omega_{\mu} \pm \omega_{\mu'})^4 A_{\mu}^2 A_{\mu'}^2 \langle |\mathbf{e}_i \cdot \mathfrak{R}^{(2)}_{\mu\mu'} \cdot \mathbf{e}_s|^2 \rangle
 \end{aligned}
 \tag{3.4.22}$$

で表される。これらの式からラマン散乱の強度は入射光強度に比例し、散乱光の振動数の 4 乗に比例することが分かる。ラマン散乱が散乱光の振動数の 4 乗に比例するので、短波長の光ほど散乱されやすいことが分かる。また 1 次のラマン散乱はフォノンの振幅の 2 乗(すなわち強度)に比例し、2 次のラマン散乱は関与するフォノンのそれぞれの振幅の 2 乗に比例することが分かる。これは古典論では格子振動が励起されていないとき、ラマン散乱は生じないことを意味している。実際にはフォノン振動が基底状態にある場合でも量子論から導かれるゼロ点振動により、ラマン散乱確率は有限の値を持っている。量子化されたフォノンの占有率を N_q とすると、Stokes 散乱の確率は $(N_q + 1)$ に比例し、Stokes 散乱の確率は (N_q) に比例することが示される。

ラマンテンソルのゼロでない成分は結晶の対称性から Loudon により求められている。(3.4.21)式及び(3.4.22)式から分かるように、ラマン散乱の強度は励起光(入射光)の偏光方向と散乱光の散乱方向とその偏光方向に依存している。したがって、それらの依存性をしらべることにより、ブリルアンゾーン中心付近(散乱される光の波数が小さいため)での特定のフォノンモードの振動数や対称性を調べることが可能である。

ラマン散乱の選択則

(3.4.21)式あるいは(3.4.22)式より、ラマン散乱の強度は入射波の偏光ベクトル \mathbf{e}_i 及び散乱波の偏光ベクトル \mathbf{e}_s とラマンテンソル \mathfrak{R} の関係で決まる。ラマンテンソルは 2 階のテンソルであり、対称テンソル ($\mathfrak{R}_{ij} = \mathfrak{R}_{ji}$) であるが、結晶の振動モード(光学フォノン)の対称性により、ゼロでないラマンテンソルの成分は制限される。ゼロでないラマンテンソル成分と入射波の偏光ベクトル \mathbf{e}_i と散乱波の偏光ベクトル \mathbf{e}_s との関係でラマン散乱強度が決まる。特定の振動モードによるラマン散乱は入射波の偏光方向及び散乱波の偏光方向を適

当に選ぶことにより、その成分がゼロになったり、強くなったりする。これを**ラマン散乱の選択則(Raman selection rule)**という。また、入射波の偏光ベクトルと散乱波の偏光ベクトルは入射波の伝播方向（入射波の波数ベクトルを \mathbf{k}_i とする）と散乱波を観測する方向（散乱波の波数ベクトルを \mathbf{k}_s とする）にも関係している。そこでラマン散乱の観測配置を入射波と散乱波の偏光ベクトルと波数ベクトルを用いて

$$\mathbf{k}_i(\mathbf{e}_i, \mathbf{e}_s)\mathbf{k}_s \quad (3.4.23)$$

と表すことが多い。

3. 4. 3 ラマン散乱の量子論的な記述

<相互作用ハミルトニアン>

ラマン散乱の正確な記述には量子論を用いる必要がある。そこでまず、ラマン散乱に関する相互作用ハミルトニアンについて考えよう。

固体のラマン散乱では関与する粒子（量子論的な意味で）の種類が光子、電子（または正孔）、及び音子（フォノン）であるので、3つの相互作用が関与している。すなわち、光-電子相互作用 H_{eR} 、電子-格子相互作用 H_{eL} 、及び格子-光相互作用 H_{RL} の3つである。これらの相互作用を用いて全系のハミルトニアンを表現すると

$$H = H_0 + H' = H_e + H_R + H_L + H_{eR} + H_{eL} + H_{RL} \quad (3.4.24)$$

と書くことができる。ここで、 H_0 は相互作用のない場合のハミルトニアンで、独立な電子系のハミルトニアン H_e 、光子系のハミルトニアン H_R 、フォノン系のハミルトニアン H_L の和である ($H_0 = H_e + H_R + H_L$)。ハミルトニアン $H' = H_{eR} + H_{eL} + H_{RL}$ は相互作用を表すハミルトニアンである(相互作用ハミルトニアン)。このうち、光-格子振動（フォノン）相互作用 H_{RL} の寄与は、光と格子振動の周波数が大きく異なるため、他に比較して非常に小さい。したがって、相互作用ハミルトニアンとしては $H' = H_{eR} + H_{eL}$ を考慮すればよい。このことはフォノンによる光散乱は光がフォノンと直接相互作用することで起こるのではなく、電子を介して光が変調を受けることによることを意味している。すなわちフォノンの振動が電子状態を変調し、電子状態の変調（分極率の変化に対応）が光を散乱するのである。

<光-電子相互作用 H_{eR} >

光-電子相互作用ハミルトニアン H_{eR} はベクトルポテンシャルを \mathbf{A} 、電子の運動量演算子を \mathbf{p}_e とすると

$$H_{eR} = \frac{e}{m} \mathbf{p}_e \cdot \mathbf{A} + \frac{e^2}{2m} \mathbf{A}^2 \quad (3.4.25)$$

で与えられる。 \mathbf{A}^2 の項は通常 $\mathbf{p}_e \cdot \mathbf{A}$ と比較して小さいので無視できる。したがって、

$$H_{eR} = \frac{e}{m} \mathbf{p}_e \cdot \mathbf{A} \quad (3.4.26)$$

と書くことができる。ベクトルポテンシャルは場の量子論における第2量子化（粒子の数を量子化し、生成、消滅演算子で表現すること）により、光子の生成、消滅演算子を用いて、次のように表現することができる（波の振幅を生成演算子、その共役成分を消滅演算

子に対応させることで得られる)。モードを l , 偏りを σ で表すと,

$$\mathbf{A}_{l\sigma}(\mathbf{r}, t) = \left(\frac{4\pi c^2 \hbar}{2\varepsilon_\infty V \omega_\sigma} \right)^{1/2} [\hat{a}_{l\sigma} \exp\{i(\mathbf{k}_l \cdot \mathbf{r} - \omega_l t)\} + \hat{a}_{l\sigma}^+ \exp\{-i(\mathbf{k}_l \cdot \mathbf{r} - \omega_l t)\}] \mathbf{e}_\sigma \quad (3.4.27)$$

ここで $\hat{a}_{l\sigma}$ と $\hat{a}_{l\sigma}^+$ はそれぞれ光子の消滅, 生成演算子, \mathbf{e}_σ は単位偏光ベクトルを表す。V は結晶の体積, ω_σ は光子のモード周波数, ε_∞ は光の誘電率である。

<電子-格子 (フォノン) 相互作用 H_{eL} >

ラマン散乱の強度及び角度依存性は(3.4.21)式あるいは(3.4.22)式に基づき, ラマン散乱テンソルから求められるが, ラマン散乱テンソルを求めるためには, 電子-フォノン相互作用の相互作用ハミルトニアンについて知る必要がある。電子-フォノン相互作用ハミルトニアンが分かれば, 量子論の摂動理論に基づいてラマンテンソルを計算することができる。電子-フォノン相互作用には次の2つのタイプのメカニズムが考えられている。すなわち**変形ポテンシャル(Deformation Potential)型**の電子-フォノン相互作用と**フレリッヒ相互作用型**の電子-フォノン相互作用である。以下にそれぞれの相互作用ハミルトニアンの導出の概略を示す。

・ 変形ポテンシャル(Deformation Potential)型の電子-フォノン相互作用 (参考テキスト [3]の 3.3.1 節参照)

電子のエネルギーバンド $E_{n\mathbf{k}}$ (n はバンドの指標で, \mathbf{k} は電子の波数ベクトル, また非縮退の場合を考える) が結晶格子のひずみにより変化する場合を考える。結晶内の点 \mathbf{r} における, n 番目のエネルギーバンドの波数 \mathbf{k} における変化量 $\delta E_{n\mathbf{k}}$ は, 結晶のひずみを表すひずみテンソルを W_{ij} (2 階のテンソル量) とすると

$$\delta E_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{ij} D_{n\mathbf{k},ij} W_{ij}, \quad (i, j) = (x, y, z) \quad (3.4.28)$$

で与えられる。ここで現れる係数 D_{ij} を変形ポテンシャル (2 階のテンソル量) と呼んでいる。変形ポテンシャルは現象論的で仮想的なポテンシャルであるが, 電子のフォノンとの相互作用を理解するのに役立つ。結晶中のひずみは長波長 (波数ベクトル \mathbf{k} が小さい) の音響フォノンなどによって引き起こされる。結晶格子の変位の勾配は, 変位 (フォノン振幅) を

$$\mathbf{u} = \mathbf{u}_0 \exp\{i(\mathbf{q} \cdot \mathbf{r} - \omega t)\} \quad (3.4.29)$$

で表すとすると (\mathbf{q} はフォノンの波数を表す),

$$d_{ij} = \frac{\partial u_i}{\partial r_j} = u_{0i} q_j \exp\{i(\mathbf{q} \cdot \mathbf{r} - \omega t)\} = u_{ij} q_j, \quad (i, j = x, y, z) \quad (3.4.30)$$

で与えられる。ひずみテンソルは, その定義により変位の勾配を用いて次で与えられる。

$$W_{ij} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_i}{\partial r_j} + \frac{\partial u_j}{\partial r_i} \right) = \frac{1}{2} (d_{ij} + d_{ji}) = \frac{1}{2} (u_i q_j + u_j q_i), \quad (i, j = x, y, z) \quad (3.4.31)$$

ひずみテンソルは (3.4.31) 式の形からも分かるように対称テンソルである。

ひずみエネルギー $\delta E_{\mathbf{nk}}$ は電子-格子相互作用の固有値に対応しているため、そのハミルトニアンは、変形ポテンシャル演算子 \mathbf{D} とひずみ演算子 \mathbf{W} を用いて (さらに (3.4.31) を用い)

$$H_{eL} = \mathbf{D} \cdot \mathbf{W} = \mathbf{D} \cdot \mathbf{q} \cdot \mathbf{u}, \quad (3.4.32a)$$

$$\mathbf{u} = \sum_q \left(\frac{\hbar}{2NV\rho\omega} \right)^{1/2} \mathbf{e}_q [c_q^+ \exp\{i(\mathbf{q} \cdot \mathbf{r} - \omega t)\} + c_q \exp\{-i(\mathbf{q} \cdot \mathbf{r} - \omega t)\}] \quad (3.4.32b)$$

と表現できる。ここでフォノン振幅 \mathbf{u} を (輻射場のベクトルポテンシャル \mathbf{A} を第 2 量子化により生成、消滅演算子で表したように) フォノンの生成演算子 c_q^+ 、及び消滅演算子 c_q で表した。(3.4.32b) において N は単位格子 (Unit cell) の数、 V と ρ はそれぞれ基本単位格子 (Primitive cell) の体積と密度を表す。また \mathbf{e}_q はフォノンの振動方向の単位ベクトルである。

(3.4.32) で与えた電子-フォノン相互作用ハミルトニアンは 1 次のラマン散乱に対応している。さらに高次の項を導出するには、相互作用ハミルトニアンをひずみテンソル \mathbf{W} の関数とし、 \mathbf{W} でテーラー展開することで得られる。

$$H_{eL}(\mathbf{W}) = \mathbf{D}^{(1)} \cdot \mathbf{W} + \frac{1}{2} \mathbf{D}^{(2)} \cdot \mathbf{W}^2 + \dots \quad (3.4.33)$$

ここで最初の項は (3.4.32) の 1 次のラマン散乱の相互作用ハミルトニアンに対応しており、第 2 項は 2 次のラマン散乱の相互作用ハミルトニアンに対応している。

・フレリッヒ相互作用型の電子-フォノン相互作用 (参考テキスト[3]の 3.3.5 節参照)

2 つの異なる原子を基本単位格子 (Primitive cell) に含む極性結晶の場合は、光学フォノンには横光学フォノン (TO フォノン) と縦光学フォノン (LO フォノン) モードに分裂する。フレリッヒ相互作用は長波長 (Γ 点近傍での) の LO フォノンと電子との相互作用である。

さて LO フォノンは巨視的な振動分極 \mathbf{E}_{LO} を誘起することができる。

$$\mathbf{E}_{LO} = -F \mathbf{u}_{LO} \quad (3.4.34)$$

ここで LO フォノンの振幅 \mathbf{u}_{LO} は負イオンに対する正イオンの変位量として与えられ、 F は次で与えられる係数である。

$$F = -[4\pi N\mu\omega_{LO}^2 (\varepsilon_\infty^{-1} - \varepsilon_0^{-1})]^{1/2} \quad (3.4.35)$$

N は単位体積あたりの単位格子の数、 μ は単位格子の有効質量で $\mu^{-1} = M_1^{-1} + M_2^{-1}$ (M_1 と

M_2 はそれぞれ 2 種の原子の質量), ω_{LO} は LO フォノンの振動数, ϵ_∞ と ϵ_0 はそれぞれ高振動数領域, 低振動数領域での誘電率である。縦波はスカラーポテンシャル ϕ_{LO} を用いて次の式で表すことができる。

$$\phi_{LO} = (F / iq)u_{LO} (= -\int \mathbf{E}_{LO} d\mathbf{r}) \quad (3.4.36)$$

電子と上の式で表される巨視的クーロンポテンシャルの相互作用はフレリッヒ (Fröhlich) 相互作用として知られる。フレリッヒ相互作用のハミルトニアンは次の形で与えられる。

$$H_{Fr} = (-e)\phi_{LO} = (ieF / q)u_{LO} \quad (3.4.37)$$

一方, u_{LO} は次の形で与えられることが知られている。

$$u_{LO} = (\hbar / 2 N\mu\omega_{LO})^{1/2} \{c_q^+ \exp[i(\mathbf{q} \cdot \mathbf{r} - \omega_{LO}t)] + c_q \exp[-i(\mathbf{q} \cdot \mathbf{r} - \omega_{LO}t)]\} \quad (3.4.38)$$

ここで c_q^+ および c_q はそれぞれフォノンの生成, 消滅演算子で \mathbf{q} はフォノンの波数ベクトルである。従ってフレリッヒ相互作用のハミルトニアンは次のように書くことができる。

$$H_{Fr} = \sum_q (iC_F / q) \{c_q^+ \exp[i(\mathbf{q} \cdot \mathbf{r} - \omega_{LO}t)] - c_q \exp[-i(\mathbf{q} \cdot \mathbf{r} - \omega_{LO}t)]\} \quad (3.4.39)$$

ここで係数 C_F は次で与えられる。

$$C_F = e \left[\frac{2\pi \hbar \omega_{LO}}{NV} (\epsilon_\infty^{-1} - \epsilon_0^{-1}) \right]^{1/2} \quad (3.4.40)$$

(3.4.39)式の消滅演算子の項の符号はマイナスになっているがこれは, H_{Fr} がエルミートであるためである。

以上で相互作用ハミルトニアンを得ることができた。これらの相互作用ハミルトニアンをもとに摂動論を用いてラマン散乱の遷移確率を表すことができれば, ラマン散乱強度を計算することができる。ラマン散乱の相互作用は弱い相互作用なので, 3 次の摂動まで計算する必要がある。ラマン散乱に関与する 3 次までのすべての摂動項を数え上げるのは容易な作業ではない。そこで登場するのが, ファインマンダイアグラムである。以下でファインマンダイアグラムについて説明し, 固体におけるラマン散乱の散乱確率を導出する。

<ファインマンダイアグラム (Feynman Diagram) の読み方と使い方> (参考テキスト[3]の 7.2.5 節参照)

自発(Spontaneous)ラマン散乱の場合、相互作用が弱いので、ラマン散乱過程は 3 次の摂動論で記述される。しかし、3 次の摂動計算にラマン散乱過程に含まれる全ての相互作用の項を漏らさず含めるのはそれほど簡単ではない (特に 2 次のラマン散乱の場合)。そこで相互作用の項を漏れなく数え上げるのにファインマンダイアグラム (Feynman Diagram) が用いられる。ここではファインマンダイアグラムがどのようなもので、どのように使われるのかを簡単に説明しておく。

ファインマンダイアグラムを描くときのルールは以下のようなものである。

(I) 光子, フォノン, 電子-正孔対などの素励起 (量子) は図 3.4.2 に示されるような線 (propagator) で表される。これらの線にはそれぞれ対応する波数, 周波数, 及び偏光などの特性を表す記号を添える。

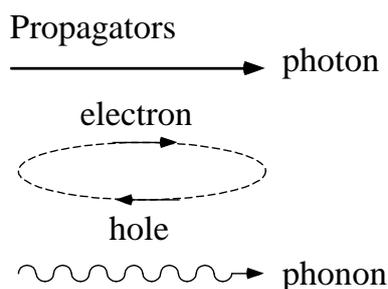
(II) 2 つの素励起の間の相互作用はそれらに対応する線の交点で表される。この交点を Vertex (頂点) と呼び, 中塗りの丸や白抜きの四角などで表される。

(III) 素励起を表す線には矢印を付け, 相互作用で生成するかまたは消滅するのを示す。Vertex に向かって矢印が付いている場合は消滅することを表し, Vertex から離れる方向に矢印が向いている場合は生成を表す。

(IV) 複数の相互作用がある場合は, つねに左から右へ (時間の進む向き), 順番に相互作用するものとする。

(V) ある過程について一つのダイアグラムをつくと, 個々の相互作用の順序 (時間) を入れ替えることにより, 他の可能なダイアグラムを描くことができる。

(本によって記号や描き方のルールに若干の違いがある。)



Vertices

- Electron-radiation interaction Hamiltonian
- Electron-phonon interaction Hamiltonian

図 3.4.2 ファインマンダイアグラムに使われる記号。

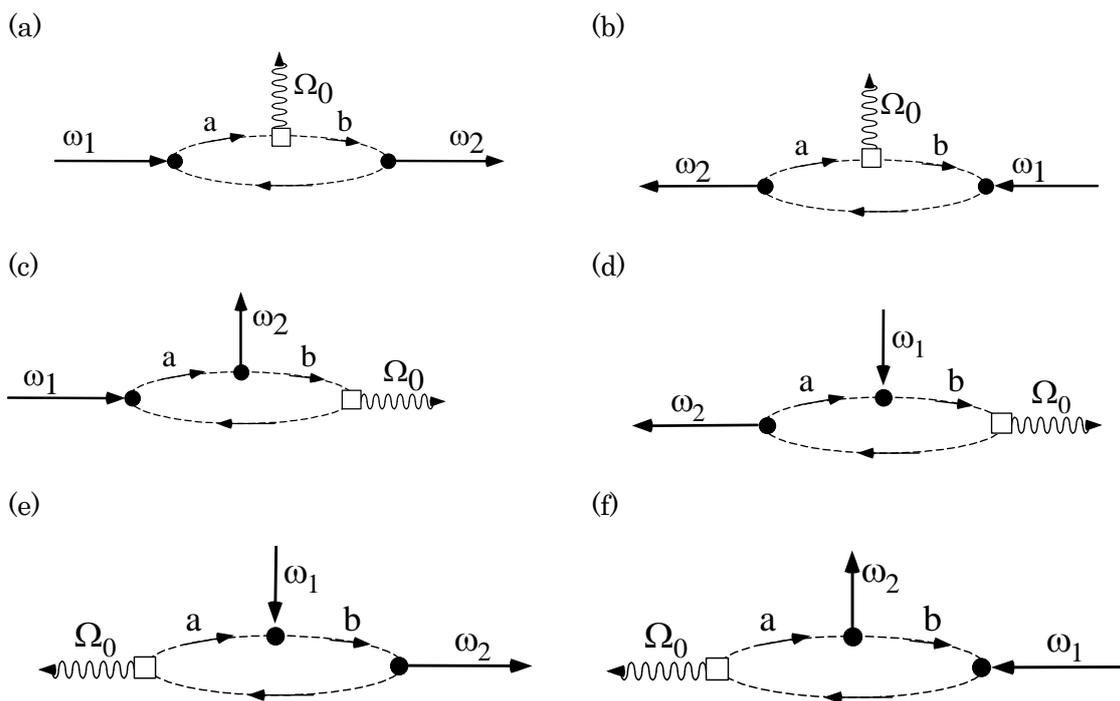


図 3.4.3 1 フォノンのラマン散乱に寄与する 6 つの過程のファインマンダイアグラム

<ファインマンダイアグラムを用いたラマン散乱確率の計算>

さてラマン散乱過程に対するファインマンダイアグラムがどのように描けるかみてみよう。1つのフォノンが生成されるラマン散乱過程（1 次の Stokes 散乱）のもっとも直感的に理解しやすい過程は，図 3.4.3(a)に示されるような過程である。まず，入射光子（周波数 ω_1 ）が電子と相互作用し，電子状態は中間状態 a へ励起される（エネルギー $E_a = \hbar\omega_1$ ）。ついで電子は一つのフォノンを生成し（周波数 Ω_0 ），別の中間状態 b へ緩和する（エネルギー $E_b = E_a - \hbar\Omega_0$ ）。状態 b の電子は最後に光子を放出し（周波数 $\omega_2 = \omega_1 - \Omega_0$ ），基底状態に戻る。この過程の順序を入れ替えることにより，他に 5 つの過程が得られる。それらのファインマンダイアグラムを図 3.4.3(b)～(f)に示す。

1 次の Stokes ラマン散乱のファインマンダイアグラムが全て得られたので，次はダイアグラムから摂動論による散乱確率の項を書き出す作業を行う必要がある。初状態 $|i\rangle$ から終状態 $|f\rangle$ への散乱確率は，散乱の遷移行列要素（散乱振幅に対応） $\langle i | H_{\text{int}} | f \rangle$ を用いて Fermi の黄金率で与えられるので，ファインマンダイアグラムに対応した遷移行列要素を計算することになる。

フェルミの黄金率(Fermi's Golden Rule)

初状態 $|i\rangle$ から終状態 $|f\rangle$ への散乱確率 $P(i \rightarrow f)$ は、摂動理論を用いて、散乱の遷移行列要素 $\langle i | H_{\text{int}} | f \rangle$ により次のように表すことができる。

$$P(i \rightarrow f) = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle i | H_{\text{int}} | f \rangle|^2 \delta(E_f - E_i)$$

ここで H_{int} は相互作用ハミルトニアンを表す。 E_i は初状態のエネルギー、 E_f は終状態のエネルギーである。最後のデルタ関数は初状態と終状態のエネルギーが等しく、エネルギー保存則が保たれている場合のみ、遷移確率に寄与することを表している。実際の観測ではある有限のエネルギー幅（観測時間に対応）について観測するので、単位時間当たりの散乱確率は $E_f = E_i$ を含むある終状態のエネルギー範囲について積分し、

$$W(i \rightarrow f) = \int_{\Delta E_f} P(i \rightarrow f) \rho_f(E_f) dE_f = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle i | H_{\text{int}} | f \rangle|^2 \rho_f(E_i)$$

で与えられる。ここで ρ_f は終状態の状態密度である。この式をフェルミの黄金率という。

図 3.4.3(a)の過程を例にとり、どのようにファインマンダイアグラムから遷移行列要素 $\langle i | H_{\text{int}} | f \rangle$ の計算式を導出するか、以下に説明する。

(1) Vertex での式

最初の Vertex（交点）で次の形の項を作る。

$$\sum_a \frac{\langle a | H_{eR} | i \rangle}{[\hbar\omega_1 - (E_a - E_i)]} \tag{3.4.41}$$

ここで H_{eR} は電子-光子相互作用ハミルトニアン、 ω_1 は入射光子の周波数、 E_i は初状態 $|i\rangle$ の固有エネルギー、 E_a は中間状態 $|a\rangle$ の固有エネルギーを表す。ここで Summation は可能な全ての中間状態についてとる。分母の項はエネルギー収支を表している。入射するエネルギーをプラス、放射されるエネルギーをマイナスにとっている。したがって分母に現れる入射光子の周波数 ω_1 の符号はプラス (+) になっている。同様にして次の Vertex（フォノンの放出過程）については(3.4.41)と同様な形の項を追加的に掛け合わせて行く（ここでは左のほうから掛けることにする）。すなわち、2つ目の Vertex を含めた項は

$$\sum_{a,b} \frac{\langle b | H_{eL} | a \rangle \langle a | H_{eR} | i \rangle}{[\hbar\omega_1 - (E_a - E_i) - \hbar\Omega_0 - (E_b - E_a)][\hbar\omega_1 - (E_a - E_i)]} \tag{3.4.42}$$

となる。ここで、 E_b は 2 番目の中間状態 $|b\rangle$ の固有エネルギーを表す。ここで分母に現れるフォノンの周波数 Ω_0 の符号は、図 3.4.3(a)の過程はフォノンを放出する Stokes 過程であることから、マイナスの符号になっていることに注意してほしい。また、新たに掛け合わせる分母のエネルギー項（左側）は最初のエネルギー収支の項との和になっている。Summation は可能な中間状態 a と b について実行する。左側のエネルギー収支の項の中の足し算を実行し、簡単に書くと、

$$\sum_{a,b} \frac{\langle b | H_{eL} | a \rangle \langle a | H_{eR} | i \rangle}{[\hbar\omega_1 - \hbar\Omega_0 - (E_b - E_i)][\hbar\omega_1 - (E_a - E_i)]} \quad (3.4.43)$$

となる。時間順序における最後の Vertex に達するまでこのような手続きを行えば、遷移行列要素の計算式が完成する。一般に n 個の Vertex を持つ場合は n 個のエネルギー収支の項が現れる。最後の n 番目のエネルギー収支の項についてはエネルギー保存則からゼロになり、したがって、そのままでは発散してしまう。そこで最後のエネルギー収支の項（の逆数）をデルタ関数で置き換える。実際の散乱確率 $P(\omega_1 \rightarrow \omega_2)$ の計算では散乱周波数 ω_2 を含むある有限の範囲で積分を実行するので、これは散乱確率を散乱の中心周波数 ω_2 の値で代表させることに対応している。実際にはフォノンが有限の寿命を持つため、散乱確率はデルタ関数的ではなく、フォノンの寿命に対応した幅とプロファイルを持っている。

さて、いま考えている図 3.4.3(a) の過程の最後の Vertex に対応するエネルギー収支の項は

$$\begin{aligned} & [\hbar\omega_1 - (E_a - E_i) - \hbar\Omega_0 - (E_b - E_a) - \hbar\omega_2 - (E_f - E_b) -] \\ & = [\hbar\omega_1 - \hbar\omega_2 - \hbar\Omega_0 - (E_i - E_f)] \end{aligned}$$

で与えられる。さきにラマン散乱では電子が光子のフォノンによる散乱を媒介すると述べた。したがって、電子の初状態と終状態ではエネルギーに変化は生じないので、 $E_i = E_f$ であり、上の式は

$$[\hbar\omega_1 - \hbar\omega_2 - \hbar\Omega_0]$$

となる。ラマン散乱のエネルギー保存則を考慮するとこの式の値はゼロになるので、この式の逆数はフェルミの黄金率で散乱確率を与える場合には、 $[\hbar\omega_1 - \hbar\omega_2 - \hbar\Omega_0]$ をパラメーターとするデルタ関数で与えて置く必要がある。以上のことから、図 3.4.3(a) のファインマンダイアグラムに相当する散乱確率は

$$P^{(a)}(\omega_1 \rightarrow \omega_2) = \frac{2\pi}{\hbar} \left| \sum_{a,b} \frac{\langle i | H_{eR} | b \rangle \langle b | H_{eL} | a \rangle \langle a | H_{eR} | i \rangle}{[\hbar\omega_1 - \hbar\Omega_0 - (E_b - E_i)][\hbar\omega_1 - (E_a - E_i)]} \right|^2 \delta(\hbar\omega_1 - \hbar\omega_2 - \hbar\Omega_0) \quad (3.4.44)$$

で与えられる。同様に、図 3.4.3(b) のファインマンダイアグラムに相当する散乱確率は

$$P^{(b)}(\omega_1 \rightarrow \omega_2) = \frac{2\pi}{\hbar} \left| \sum_{a,b} \frac{\langle i | H_{eR}(\omega_1) | b \rangle \langle b | H_{eL} | a \rangle \langle a | H_{eR}(\omega_2) | i \rangle}{[-\hbar\omega_2 - \hbar\Omega_0 - (E_b - E_i)][-\hbar\omega_2 - (E_a - E_i)]} \right|^2 \delta(\hbar\omega_1 - \hbar\omega_2 - \hbar\Omega_0) \quad (3.4.45)$$

で与えられる。他の 4 つの過程についても同様に散乱確率が計算される。したがって、トータルの 1 次 Stokes ラマン散乱確率は次の式で与えられる。

$$\begin{aligned}
 P^{1\text{-Stokes}}(\omega_1 \rightarrow \omega_2) &= P^{(a)} + P^{(b)} + P^{(c)} + P^{(d)} + P^{(e)} + P^{(f)} \\
 &= \frac{2\pi}{\hbar} \left| \sum_{a,b} \frac{\langle i | H_{eR}(\omega_2) | b \rangle \langle b | H_{eL} | a \rangle \langle a | H_{eR}(\omega_1) | i \rangle}{[\hbar\omega_1 - \hbar\Omega_0 - (E_b - E_i)][\hbar\omega_1 - (E_a - E_i)]} \right. \\
 &\quad + \frac{\langle i | H_{eR}(\omega_1) | b \rangle \langle b | H_{eL} | a \rangle \langle a | H_{eR}(\omega_2) | i \rangle}{[-\hbar\omega_2 - \hbar\Omega_0 - (E_b - E_i)][-\hbar\omega_2 - (E_a - E_i)]} \\
 &\quad + \frac{\langle i | H_{eL} | b \rangle \langle b | H_{eR} | a \rangle \langle a | H_{eR}(\omega_1) | i \rangle}{[\hbar\omega_1 - \hbar\omega_2 - (E_b - E_i)][\hbar\omega_1 - (E_a - E_i)]} \\
 &\quad + \frac{\langle i | H_{eL} b \rangle \langle b | H_{eR}(\omega_1) | a \rangle \langle a | H_{eR}(\omega_2) | i \rangle}{[-\hbar\omega_2 + \hbar\omega_1 - (E_b - E_i)][-\hbar\omega_2 - (E_a - E_i)]} \\
 &\quad + \frac{\langle i | H_{eR}(\omega_2) b \rangle \langle b | H_{eR}(\omega_1) | a \rangle \langle a | H_{eL} | i \rangle}{[-\hbar\Omega_0 + \hbar\omega_1 - (E_b - E_i)][-\hbar\Omega_0 - (E_a - E_i)]} \\
 &\quad \left. + \frac{\langle i | H_{eR}(\omega_1) b \rangle \langle b | H_{eR}(\omega_2) | a \rangle \langle a | H_{eL} | i \rangle}{[-\hbar\Omega_0 - \hbar\omega_2 - (E_b - E_i)][-\hbar\Omega_0 - (E_a - E_i)]} \right|^2 \\
 &\times \delta(\hbar\omega_1 - \hbar\omega_2 - \hbar\Omega_0) \\
 &\equiv |\mathbf{e}_i \cdot \mathfrak{R} \cdot \mathbf{e}_s|^2
 \end{aligned} \tag{3.4.46}$$

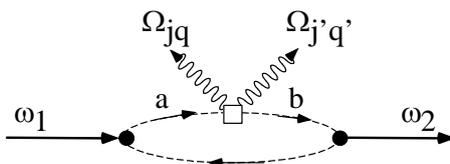
ここで最後の表式は(3.4.21)式で示したラマン散乱強度のラマンテンソル \mathfrak{R} と入射波と散乱光の偏光ベクトル \mathbf{e}_i 及び \mathbf{e}_s による表現である。半導体などの共鳴ラマン散乱では(a)と(b)以外は寄与が小さく省略しても良い (最初の 2 つの項で近似する)。1 次のラマン散乱強度の式(3.4.21)を書き直しておく

$$I(\omega_1 \rightarrow \omega_2) = B\omega_2^4 n_1(n_0 + 1)L(1 - r^2) |\mathbf{e}_i \cdot \mathfrak{R} \cdot \mathbf{e}_s|^2 \tag{3.4.47}$$

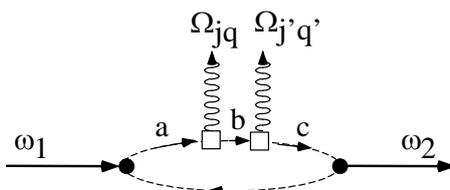
である。ここで B は定数、 n_1 は周波数 ω_1 の入射光子数、 n_0 はフォノンの数 (周波数 Ω_0)、 L は有効相互作用長、 r^2 は反射率である。この式は 1 次の Stokes ラマン散乱強度は入射強度 \propto 入射光子数 n_1 に比例し、入射前に存在しているフォノン数 $n_0+1 \sim n_0$ に比例することを示している。比例係数が n_0 ではなく n_0+1 になっているのは温度が絶対ゼロ度であっても、ラマン散乱確率はゼロではなく、量子論的な揺らぎ (ゼロ点振動) により有限の値を持つことを意味している。

2 次のラマン散乱についても同様にファインマンダイアグラムを描き、散乱行列の計算式を得ることができる。2 次のラマン散乱では、2 つのフォノンが関与する。その過程は図 3.4.4 に示されるような 3 つのタイプに分類される。最初の a タイプは 1 次のラマン散乱に類似している。この場合は 2 つのフォノンが同時に発生している (Anti-Stokes の場合は 2 つ同時に消滅)。Vertex の数は 1 次のラマン散乱の場合と同じなので、その散乱行列の分子は 3 つのブラケットの組で表され、1 次のラマン散乱の場合の計算式で用いている相互作用ハミルトニアンを 2 つのフォノン過程のものに置き換えるだけでよい (ただし、2 つのフ

a タイプ



b タイプ



c タイプ

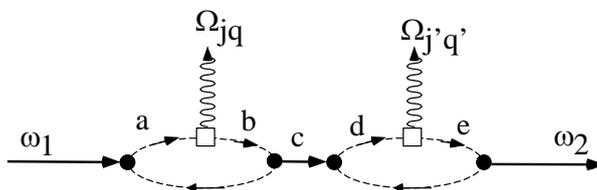


図 3.4.4 2 次ラマン散乱過程を表すファインマンダイアグラム。a,b,c の 3 つのタイプに分類される。

フォノンの波数ベクトルは光の波数が小さいために、互いに逆向きでほぼ大きさが等しい)。2 つめの分類の b タイプは 3 つの中間状態が介在し、Vertex の数は 4 つになるので、その散乱行列の分子は 4 つのブラケットの組で表される。このタイプの散乱行列の要素の数は 4 つのブラケットの並べ替えの順序の数、すなわち $4! = 24$ 個ある。c タイプは 1 次のラマン散乱過程が 2 つ連続して起こる過程に対応しており、それぞれ独立の 1 次ラマン散乱過程と考え、各要素を掛け合わせることで、散乱行列の計算式を構成できる。c タイプの確率は 1 次ラマン散乱の 2 乗に比例するので通常無視できるほど小さい。1 次ラマン散乱の場合は散乱確率は $n_1(n_0+1)$ に比例したが、2 次ラマン散乱の場合は、

$$n_1(n_{jq}+1)(n_{j'q'}+1) \quad (2 \text{ 次ラマン散乱の場合のボーズ統計因子}) \quad (3.4.48)$$

に比例する。ここで n_1 は入射光子数 (入射光強度)、 n_{jq} 及び $n_{j'q'}$ は関与する 2 つのフォノンの数である (相互作用する結晶体積中に存在しているもの)。

3. 4. 4 ラマン散乱の諸特性

<1 次のラマン散乱と 2 次のラマン散乱における波数制限>

ラマン散乱過程では光子系とフォノン系を合わせた系でエネルギーが保存される (電子系のエネルギーは変化しない)。またそれと同時に運動量すなわち、波数も保存される。1 次のラマン散乱では波数の保存則から散乱光の波数 \mathbf{k}_2 は $\mathbf{k}_2 = \mathbf{k}_1 \pm \mathbf{q}$ (\mathbf{k}_1 は入射光の波数、

\mathbf{q} はフォノンの波数) で与えられ、一方エネルギーの保存則から散乱光の周波数 ω_2 は

$$\omega_2 = \omega_1 \pm \omega_q \quad (\omega_1 \text{ は入射光の周波数, } \omega_q \text{ はフォノンの周波数}) \quad (3.4.49)$$

で与えられる。フォノンの周波数は数 THz から 10 数 THz でラマン散乱で用いられる光の周波数 (例えば Ar イオンレーザーの 514nm 線で 583THz) に比べると非常に小さい。したがって、散乱光の波数の絶対値の大きさは入射光の波数とほとんど変わらない。このことから、1 次のラマン散乱に関与できるフォノンの波数は入射光あるいは散乱光の波数の絶対値の大きさの 2 倍を超えることができない。

$$|\mathbf{k}_1| \sim |\mathbf{k}_2|, \quad |\mathbf{k}_1| + |\mathbf{k}_2| \sim 2|\mathbf{k}_1| \sim 2|\mathbf{k}_2| > |\mathbf{q}| \quad (3.4.50)$$

レーザー光の波長は 0.5~1 μm 程度なので、波数は数 10^6cm^{-1} 程度であり、したがって 1 次のラマン散乱に関与できるフォノンの波数も数 10^6cm^{-1} 程度である。一方、結晶格子の間隔は数オングストローム程度 (1 $\text{\AA} = 10^{-8}\text{cm}$) なので、フォノンバンドの第 1 ブリルアンゾーンの端での波数は数 10^8cm^{-1} 程度である。したがって、1 次のラマン散乱では $\mathbf{q} = 0$ 付近の第 1 ブリルアンゾーン領域全体からすると約 1/100 程度の領域を観測できるに過ぎず、実質上ゾーン中心の Γ 点付近のフォノンを観測していることになる。

一方、2 次のラマン散乱では 1 次ラマン散乱におけるような関与するフォノンの波数についての制限はない (ただし c タイプの過程を除く)。2 次のラマン散乱では関与する 2 つのフォノンの波数ベクトル \mathbf{q}_1 及び \mathbf{q}_2 は

$$2|\mathbf{k}_1| \sim 2|\mathbf{k}_2| > |\mathbf{q}_1 + \mathbf{q}_2| \quad (3.4.51)$$

の関係を満たせばよいので、それぞれの大きさがほぼ等しく、向きが互いに逆の波数をもつフォノンの対は大きな波数を持っていてもラマン散乱に関与できる。このことを利用して 2 次のラマン散乱スペクトルから、フォノンのエネルギー状態密度を見積もることができる。すなわち、2 つのフォノンが同時に生成(または消滅)する過程に対応するラマンスペクトルを観測すれば、それを 2 次ラマン散乱の場合のボーズ統計因子 $\{n_{j\mathbf{q}}(\omega_{\mathbf{q}}) + 1\}^2$ で規格化してやることにより、フォノンエネルギー密度 $\rho_{\mathbf{q}}(\omega_{\mathbf{q}})$ に対応したスペクトルを得ることができる。

<赤外活性>

あるフォノンのモードが赤外活性であるかないか (簡単にいうとフォノンが光を吸収するかどうか) はフォノンモードのパリティ対称性 (空間反転 $(x, y, z) \rightarrow (-x, -y, -z)$ によって符号が反転するかどうか。反転すれば奇, 反転しなければ偶のパリティを持つ) による。赤外吸収に対応するダイポールモーメント \mathbf{p} のパリティは奇である。フォノンがゼロの基底状態 $\langle 0 |$ の対称性は Γ_1 (方向性を持たないスカラーに相当, 表 3.4.1 参照) でパリティは偶で

表 3.4.1 点群 Td の場合の規約表現の記号対応表

Koster 表現	BSW 表現	分子表現	基底関数
Γ_1	Γ_1	A_1	xyz
Γ_2	Γ_2	A_2	$x^4(y^2 - z^2) + y^4(z^2 - x^2) + z^4(x^2 - y^2)$
Γ_3	Γ_{12}	E	$\{(x^2 - y^2), z^2 - \frac{1}{2}(x^2 + y^2)\}$
Γ_4	Γ_{15}	$T_2(=F_2)$	$\{x, y, z\}$
Γ_5	Γ_{25}	T_1	$\{x(y^2 - z^2), y(z^2 - x^2), z(x^2 - y^2)\}$

ある。あるフォノンの状態関数を $\langle \mathbf{q} |$ とするとダイポールモーメントの遷移行列要素は $\langle 0 | \mathbf{p} | \mathbf{q} \rangle$ で与えられるが、 $\mathbf{p} | \mathbf{q} \rangle$ のパリティが $\langle 0 |$ のパリティ (偶) と等しくない場合はゼロになる。すなわち $|\mathbf{q}\rangle$ のパリティが奇であればそのフォノンは赤外活性であるといえる。例えば GaAs などの Zinc-blende 結晶構造の場合では波数 $\mathbf{q}=0$ の Γ 点付近で Γ_{15} 対称性 (あるいは Γ_4 と書く, 表 3.4.1 参照) をもつモード, すなわち TO フォノンが赤外活性である (対称性でいうと LO フォノンも赤外活性といえるが垂直入射では吸収は起こらない)。Si などのダイヤモンド型結晶構造では光学フォノンモードの TO フォノンと LO フォノンは波数 $\mathbf{q}=0$ 付近 (Γ 点付近) で縮退しており, Γ_{25} 対称性 (あるいは Γ_5 と書く) を持ち, パリティは偶である。したがって, Si や Ge などのダイヤモンド型構造の結晶では光学フォノンモードによる吸収は起こらない (ただし 2 つのフォノンが関与する場合は吸収が起きる)。

<ラマン活性>

一方, ラマン活性であるかないか (ラマン散乱に寄与するかどうか) はフォノンモードの規約表現の対称性で決まる。ラマン散乱では 2 つの光学遷移が過程に含まれる。光学遷移がダイポール (双極子) 遷移によるものとする, ダイポールモーメント \mathbf{p} の対称性が Γ_4 ($=\Gamma_{15}$) なので, Γ_4 対称性の直積 (Direct product) で得られる対称性のいずれかにフォノンモードの対称性が一致していれば, ラマン活性である。Zinc-blende 型結晶で Γ_4 の直積は Γ_4 は $\Gamma_1, \Gamma_3, \Gamma_4, \Gamma_5$ の対称性の直和 (Direct sum) で与えられる ($\Gamma_4 \otimes \Gamma_4 = \Gamma_1 \oplus \Gamma_3 \oplus \Gamma_4 \oplus \Gamma_5$)。したがって, GaAs などの Zinc-blende 結晶構造の場合では波数 $\mathbf{q}=0$ の Γ 点付近の TO フォノン及び LO フォノンは Γ_4 対称性を持っているのでラマン活性である (同時に赤外活性でもある)。一方, Si などのダイヤモンド結晶構造の波数 $\mathbf{q}=0$ 付近で対称性 Γ_{25} を持つ光学フォノンモードもラマン活性 (赤外不活性) である。ダイヤモンド結晶構造のフォノンでは, その他 Γ_{12} 及び Γ_1 の対称性を持つフォノンモードもラマン活性 (赤外不活性) である。

一般に中心対称性を持つ結晶で, あるフォノンモードがラマン活性であれば, そのモードは赤外不活性である。また逆にラマン不活性であれば赤外活性となる。

<ダイヤモンド型, Zinc-Blende 型半導体結晶のラマン散乱断面積の偏光, 入射, 散乱方向依存性>

ラマン散乱強度の偏光及び方向依存性は, 先述べたようにラマンテンソル \mathfrak{R} に依存する。特定の振動モードのラマンテンソル \mathfrak{R} は結晶の対称性に依存して, ゼロでない成分は限ら

れており (2~4 個), 独立な成分はせいぜい 2 個である。応用上重要な Si や Ge など単原子の半導体結晶に多くみられるダイヤモンド構造 (結晶の対称性は $m3m$ または O_h) の結晶, 及び GaAs や ZnTe などの化合物半導体に多く見られる Zinc-blende 構造 (閃亜鉛鉱構造, 結晶の対称性は $\bar{4}3m$ または T_d) の結晶の場合を例にとり, ラマン散乱強度の偏光, 入射, 散乱方向依存性見てみよう。ダイヤモンド型の結晶は, 一つの原子に注目すると, その原子と最近接する 4 つの原子が, 正四面体の 4 つの頂点を構成するように原子が配置されている。Zinc-blende 型の結晶構造はダイヤモンド型と同じだが中心原子とその隣接する正四面体の 4 つの頂点の原子の種類が異なるように配置されている点が異なっている。図 3.4.5 に Zinc-blende 型の結晶構造を示す。

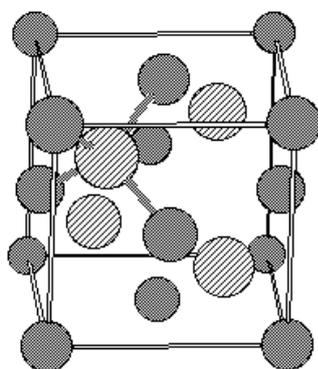


図 3.4.5 Zinc-blende 型の結晶構造。

立方晶系 (ダイヤモンド型, Zinc-Blende 型を含む) の場合の Γ_1 , Γ_{12} , $\Gamma_{25'}$ (Zinc-blende 型では Γ_{15} に対応) の各対称性に対応するフォノンモードのラマンテンソルは次で与えられる。

$$\mathfrak{R}(\Gamma_1) = \begin{bmatrix} a, 0, 0 \\ 0, a, 0 \\ 0, 0, a \end{bmatrix}, \quad \mathfrak{R}(\Gamma_{12}) = \begin{bmatrix} b, 0, 0 \\ 0, b, 0 \\ 0, 0, -2b \end{bmatrix} : \sqrt{3} \begin{bmatrix} b, 0, 0 \\ 0, -b, 0 \\ 0, 0, 0 \end{bmatrix}, \quad (3.4.52)$$

$$\mathfrak{R}(\Gamma_{25'/15} : X) = \begin{bmatrix} 0, 0, 0 \\ 0, 0, d \\ 0, d, 0 \end{bmatrix}, \quad \mathfrak{R}(\Gamma_{25'/15} : Y) = \begin{bmatrix} 0, 0, d \\ 0, 0, 0 \\ d, 0, 0 \end{bmatrix}, \quad \mathfrak{R}(\Gamma_{25'/15} : Z) = \begin{bmatrix} 0, d, 0 \\ d, 0, 0 \\ 0, 0, 0 \end{bmatrix}$$

入射光の偏光方向と散乱光の角度と偏光方向が分かれば, これらのラマン散乱テンソルから, (3.4.21)式を用いてラマン散乱断面積を計算することができる (フォノン振幅の絶対値は分からないので, あくまで偏光配置間の相対値だが)。Zinc-blende 型結晶ではブリルアンゾーン中心付近のフォノン対称性は Γ_{15} なので, 1 次のラマン散乱ではラマンテンソルの Γ_1 や Γ_{12} に相当する a や b のラマン散乱テンソル成分は観測されない (Si や Ge では観測さ

れる)。

散乱光の波数ベクトルを入射光の波数ベクトルと逆にとる後方散乱配置 (Back scattering geometry) における Zinc-blende 型結晶のラマン散乱強度を表 3.4.2 に示す。

表 3.4.2 Zinc-blende 型結晶の後方散乱配置におけるラマン散乱選択則。d_{TO} と d_{LO} はそれぞれ TO フォノンと LO フォノンからのラマンテンソル成分への寄与を表す。y' と z' はそれぞれ [011] 及び [0 $\bar{1}$ 1] 軸を表し、x'', y'', z'' はそれぞれ [111], [0 $\bar{1}$ 1] 及び [112] 軸を表す (互いに直交)。散乱配置を表すのに表現 $\mathbf{k}_i(\mathbf{E}_i, \mathbf{E}_s)\mathbf{k}_s$ を用いた。ここで \mathbf{k}_i は入射光の波数ベクトル, \mathbf{k}_s は散乱光の波数ベクトル, \mathbf{E}_i と \mathbf{E}_s とはそれぞれ入射光と散乱光の偏光を表す。

散乱面	散乱配置	ラマン散乱断面積 (1 次)	
		TO フォノン成分	LO フォノン成分
(100)	$x(y, y)\bar{x}, x(z, z)\bar{x}$	0	0
	$x(y, z)\bar{x}, x(z, y)\bar{x}$	0	$ d_{LO} ^2$
	$x(y', z')\bar{x}, x(z', y')\bar{x}$	0	0
	$x(y', y')\bar{x}, x(z', z')\bar{x}$	0	$ d_{LO} ^2$
(011)	$y'(x, x)\bar{y}'$	0	0
	$y'(z', x)\bar{y}'$	$ d_{TO} ^2$	0
	$y'(z', z')\bar{y}'$	$ d_{TO} ^2$	0
(111)	$x''(z'', z'')\bar{x}''$	$\frac{2}{3} d_{TO} ^2$	$\frac{1}{3} d_{LO} ^2$
	$x''(z'', y'')\bar{x}''$	$\frac{2}{3} d_{TO} ^2$	0

<GaAs(100)面での後方散乱配置のラマン散乱選択則>

後方散乱配置では入射光の波数 \mathbf{k}_i と散乱光の波数ベクトル \mathbf{k}_s は互いに反対方向を向いている ([100] に平行)。したがって波数ベクトル保存のために (100) 面でのラマン散乱ではフォノンの波数ベクトルも [100] 方向 (x 方向) を向いている。ブリルアンゾーン中心付近 (しかし波数 $q=0$ でない) の光学フォノンは 2 つに縮退している TO フォノンと 1 つの LO フォノンに分裂している。LO フォノンはフレリッヒ相互作用により巨視的な縦波電界 (分極) と相互作用して散乱されるので TO フォノンと LO フォノンとではラマン散乱テンソル成分 d の大きさが異なってくる。そこでこの違いを表すために TO フォノンと LO フォノンからのラマンテンソル成分への寄与をそれぞれ d_{TO} 及び d_{LO} と表すことにする。このとき TO フォノン及び LO フォノンに対応するラマン散乱テンソルは

$$\mathfrak{R}_{TO} = \mathfrak{R}(\Gamma_{15} : Y) + \mathfrak{R}(\Gamma_{15} : Z) = \begin{bmatrix} 0 & 0 & d_{TO} \\ 0 & 0 & 0 \\ d_{TO} & 0 & 0 \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} 0 & d_{TO} & 0 \\ d_{TO} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 & d_{TO} & d_{TO} \\ d_{TO} & 0 & 0 \\ d_{TO} & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad (3.4.37a)$$

$$\mathfrak{R}_{LO} = \mathfrak{R}(\Gamma_{15} : X) = \begin{bmatrix} 0, 0, 0 \\ 0, 0, d_{TO} \\ 0, d_{TO}, 0 \end{bmatrix} \quad (3.4.37b)$$

である。

入射光の偏光を[010]方向(y方向)にとり、散乱光の偏光も[010]方向(y方向)にとった場合(表 3.4.2 の $x(y, y)\bar{x}$ に対応)、ラマン散乱振幅は TO フォノン成分について

$$\mathbf{E}_i \mathfrak{R}_{TO} \mathbf{E}_s = [010] \begin{bmatrix} 0, d_{TO}, d_{TO} \\ d_{TO}, 0, 0 \\ d_{TO}, 0, 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{bmatrix} = [010] \begin{bmatrix} d_{TO} \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix} = 0 \quad (3.4.53)$$

同様に LO フォノン成分についても

$$\mathbf{E}_i \mathfrak{R}_{LO} \mathbf{E}_s = [010] \begin{bmatrix} 0, 0, 0 \\ 0, 0, d_{LO} \\ 0, d_{LO}, 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{bmatrix} = [010] \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ d_{LO} \end{bmatrix} = 0 \quad (3.4.54)$$

となりラマン散乱断面積はゼロとなる。入射光の偏光を[001]方向(z方向)にとり、散乱光の偏光も[001]方向(z方向)にとった場合 ($x(z, z)\bar{x}$ に対応) もまったく同様にラマン散乱断面積はゼロになる(表 3.4.2 の 1 行目)。

入射光の偏光を[010]方向(y方向)にとり、散乱光の偏光を[001]方向(z方向)にとった場合 ($x(y, z)\bar{x}$ に対応)、ラマン散乱振幅の TO フォノン成分は

$$\mathbf{E}_i \mathfrak{R}_{TO} \mathbf{E}_s = [010] \begin{bmatrix} 0, d_{TO}, d_{TO} \\ d_{TO}, 0, 0 \\ d_{TO}, 0, 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{bmatrix} = [010] \begin{bmatrix} d_{TO} \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix} = 0 \quad (3.4.55)$$

となり、したがって散乱断面積はゼロである。一方 LO フォノン成分については

$$\mathbf{E}_i \mathfrak{R}_{LO}(\Gamma_{15} : X) \mathbf{E}_s = [010] \begin{bmatrix} 0, 0, 0 \\ 0, 0, d_{LO} \\ 0, d_{LO}, 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{bmatrix} = [010] \begin{bmatrix} 0 \\ d_{LO} \\ 0 \end{bmatrix} = d_{LO} \quad (3.4.56)$$

で与えられる。ラマン散乱断面積は散乱振幅を自乗して得られるので $|d_{LO}|^2$ に比例する。

入射光の偏光を[001]方向(z方向)にとり、散乱光の偏光を[010]方向(y方向)にとった場合 ($x(z, y)\bar{x}$ に対応) もまったく同様である。すなわち TO フォノン成分のラマン散乱断面積はゼロで LO フォノン成分のラマン散乱断面積は $|d_{LO}|^2$ である(表 3.4.2 の 2 行目)。

入射光の偏光が[011]で散乱光の偏光が[0-11]方向の場合 ($x(y', z')\bar{x}$ に対応)、あるいは入射光の偏光が[0-11]で散乱光の偏光が[011]方向の場合 ($x(z', y')\bar{x}$ に対応)、ラマン散乱断面積は TO フォノン、LO フォノン成分ともにゼロである(表 3.4.2 の 3 行目)。入射光及

び散乱光の偏光がともに[011]方向 ($x(y', y')\bar{x}$ に対応), あるいは入射光及び散乱光の偏光がともに[0-11]方向 ($x(z', z')\bar{x}$ に対応)である場合は, TO フォノン成分のラマン散乱断面積はゼロで LO フォノン成分のラマン散乱断面積は $|d_{LO}|^2$ である (表 3.4.2 の 4 行目)。

以上のことから(100)面での後方散乱配置では TO フォノンに対応する 1 次ラマン散乱は観測されず, 上に述べた適当な入射光・散乱光の偏光の組み合わせにおいて LO フォノンに対応する 1 次ラマン散乱が観測される。このことを利用すると GaAs などの半導体の結晶方位を調べたり, 単結晶であるかそうでないかなどを調べたりすることができる。

<GaAs(011)面での後方散乱配置のラマン散乱選択則>

(011)面での後方散乱配置 (表 3.4.2 の 5 行目から 7 行目に対応) では, 入射光・散乱光の偏光方向の組み合わせが[100]x[100] ($y'(x, x)\bar{y}'$ に対応) ではラマン散乱は観測されず, [0-11]x[100] ($y'(z', x)\bar{y}'$ に対応) 及び[0-11]x[0-11] ($y'(z', z')\bar{y}'$ に対応) の組み合わせの時, TO フォノン成分 $|d_{TO}|^2$ に比例したラマン散乱が観測される。(100)面の場合とは逆に LO フォノン成分のラマン散乱は観測されない。

<GaAs(111)面での後方散乱配置のラマン散乱選択則>

(111)面での後方散乱配置 (表 3.4.2 の 8 行目と 9 行目に対応) では, TO フォノン成分及び LO フォノン成分がともに観測される。表 3.4.2 では入射光・散乱光の偏光方向の組み合わせが[11-2]x[11-2]の場合 ($x''(z'', z'')\bar{x}''$ に対応), 及び[11-2]x[1-10]の場合 ($x''(z'', y'')\bar{x}''$ に対応) が示されてり, それぞれ場合の散乱断面積は $\{(2/3)|d_{TO}|^2+(1/3)|d_{LO}|^2\}$, $(2/3)|d_{TO}|^2$ に比例することが分かる。

3.4 節 参考テキスト

- [1] 工藤 恵栄 著 「光物性基礎」(オーム社)
- [2] 大成 誠之助 著 「固体スペクトロスコピー」(裳華房)
- [3] Peter Y. Yu and Manuel Cardona, “Fundamentals of Semiconductors” (Springer)