

基礎から学ぶ光物性・補足試料

ラマン分光と赤外分光

佐藤勝昭

CONTENTS

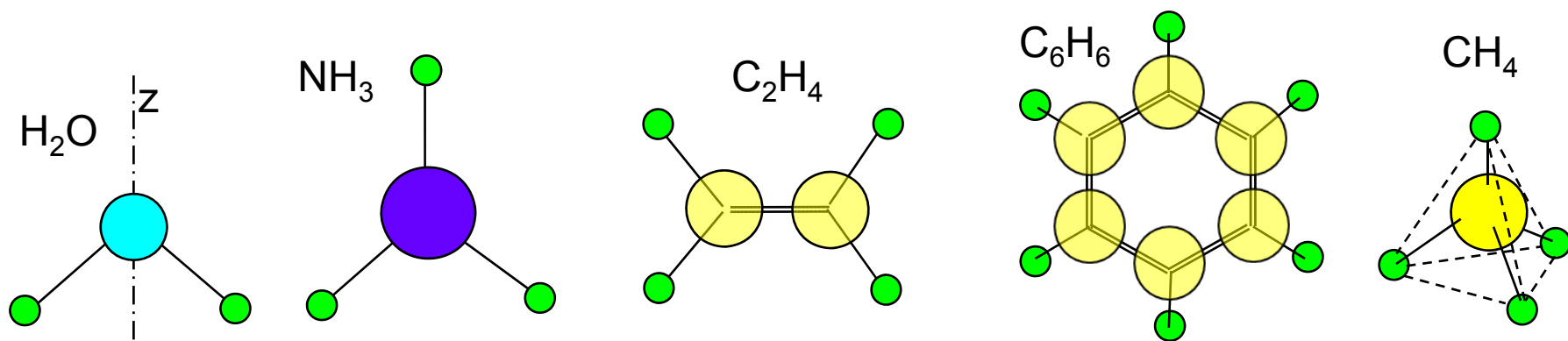
1. 分子振動と対称性(点群の応用)
 2. 格子振動とフォノン
 3. 赤外活性とラマン活性
 4. ラマン分光と選択則
 5. 結晶性の評価
-

1. 分子振動と対称性

- 分子のように質点でできている系が、ある対称性をもっているとする。それがもつ対称操作が作る群のことを点群といい、32種類ある。そして、対称要素には次のようなものがある。
 - 恒等操作 E
 - 軸についての $2\pi/n$ ラジアン回転操作 C_n
 - 面についての鏡映 σ
 - 中心についての反転 i
 - 回映 $S_n = \sigma h C_n$ 、ただし σh は C_n に垂直

分子の点群

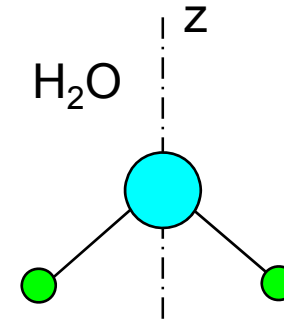
- 水の分子は、E(恒等操作)、 C_2 (z軸の周りの 180° 回転)、 σ_v (z軸を含む面についての鏡映)、 σ_v' (紙面についての鏡映)という4つの操作について対称で C_{2v} という点群に属す。
- 下の図のように分子の対称性は、点群で記述できる。



分子	H ₂ O	NH ₃	C ₂ H ₄	C ₆ H ₆	CH ₄
点群の記号	C _{2v}	C _{3v}	D _{2h}	D _{6h}	T _d

H₂O分子の対称操作(C_{2v})

- H₂Oの対称操作は群を作る。
 - 対象となる系AにP₁を作用させ、次にP₂を作用して得られるobjectを(P₂P₁)Aとすると、P₂P₁もGに含まれる。(演算の定義)
 - 恒等操作 EがGに含まれる。(単位元の存在)
 - P₂P₁=E が成り立つ。すなわち逆操作P₂=P₁⁻¹ がGに含まれる。(逆元の存在)
 - (P₁P₂)P₃=P₁P₂(P₃) が成り立つ。(結合法則)



C _{2v}	E	C ₂	σ _v	σ _v '
E	E	C ₂	σ _v	σ _v '
C ₂	C ₂	E	σ _v '	σ _v
σ _v	σ _v	σ _v '	E	C ₂
σ _v '	σ _v '	σ _v	C ₂	E

既約表現

- 単一のユニタリ行列Uで、G'のすべての要素 $\Gamma(i)$ を変換する(直交変換 $U\Gamma(i)U^{-1}$ を行う)。
- もし図のようなブロック構造に変換することができれば、 $\{\Gamma(i)\}$ は可約表現であるといい、 $A(i)$ と $B(i)$ を既約表現という。
- $A(i)$ と $B(i)$ は正方行列であり、 1×1 (つまりスカラー)でもよい。

$$\Gamma^{(i)} \xrightarrow{U} \begin{pmatrix} A^{(i)} & 0 \\ 0 & B^{(i)} \end{pmatrix}$$

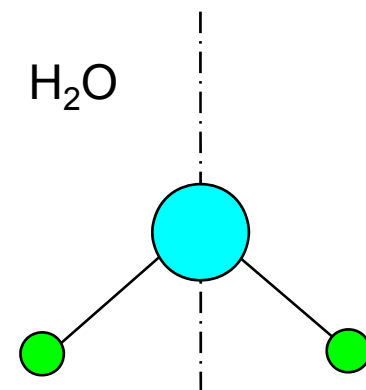
H₂O分子の点群の表現の指標表

- 既約表現の対角和(trace)を指標 χ といい、 $\chi(i)=\text{Tr}[\Gamma(i)]$ と書く。
- 指標は $G=\{P_1, P_2, \dots\}$ に同型であって直交関係が成り立つ。

$$\sum_k \chi(i)(P_k)^* \chi(j)(P_k) N_k = h \delta_{ij} \quad (\text{和は縦に})$$

$$\sum_i \chi(i)(P_k)^* \chi(i)(P_m) = (h/N_m) \delta_{km} \quad (\text{和は横に})$$

C_{2v}	E	C_2	σ_v	σ_v'	変換性1	変換性2
$\Gamma_1(A_1)$	1	1	1	1	z	x^2, y^2, z^2
$\Gamma_2(A_2)$	1	1	-1	-1	Rz	xy
$\Gamma_3(B_1)$	1	-1	1	-1	x, Ry	xz
$\Gamma_4(B_2)$	1	-1	-1	1	y, Rx	yz



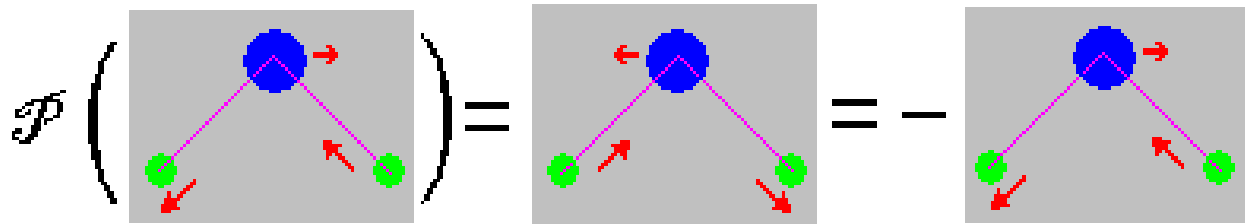
水分子の振動

- 水 H_2O には鏡映面 σ_v がある。従って、水の振動についても σ_v で対称変換が存在する。

- 例えば、非対称伸縮振動 r_{as} については

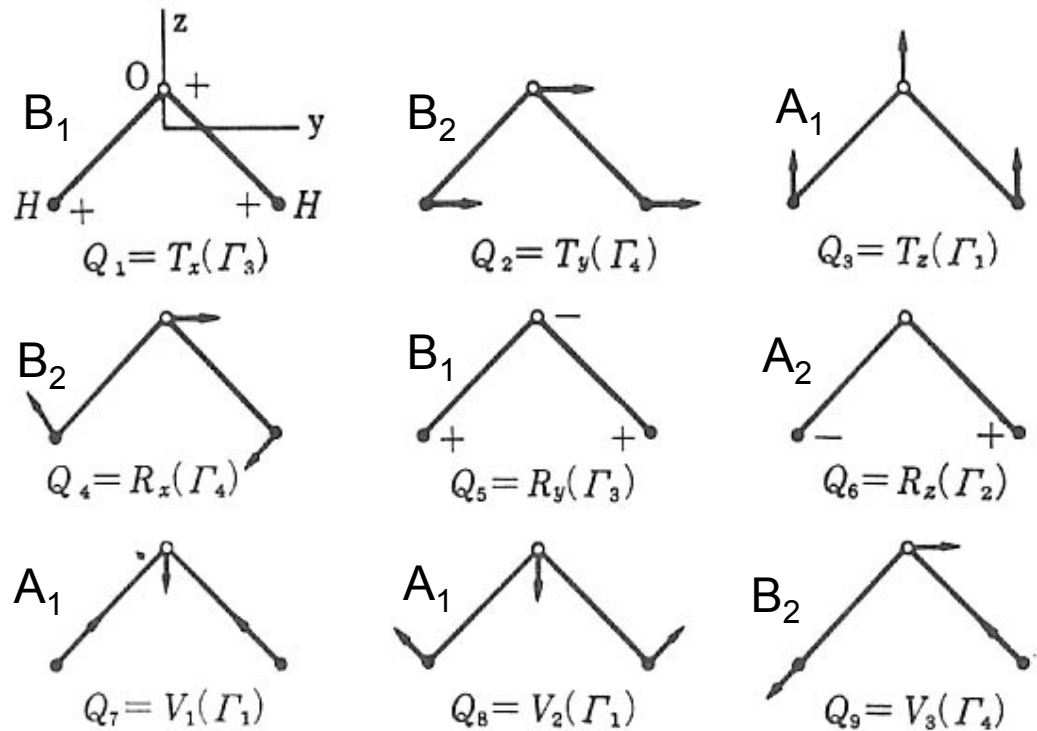
$$P\varphi(r_{as}) = \varphi(\Gamma_P^{-1} r_{as}) = \varphi(-r_{as})$$

が成り立つ。



水分子の基準振動モード

- H₂Oの各原子は3個の自由度を持つから合計9個の変位の組合せがある。
 - それらは、並進(T_x, T_y, T_z)、回転(R_x, R_y, R_z)、振動(V_1, V_2, V_3)の3種類、計9個の基準モード Q_i としてまとめることができる。
 - 各基準モードは各分子が属する点群の対称操作に対して不変でなければならない。



H₂O 基準振動モード

対称操作 R とポテンシャルエネルギー ϕ

- $\phi = (1/2)(\text{一重縮退モードの } \sum \omega_i^2 Q_i^2) + (1/2)(\text{二重縮退モードの } \sum \omega_i^2 Q_i^2) + (1/2)(\text{三重縮退モードの } \sum \omega_i^2 Q_i^2)$
- H_2O のように、一重縮退モードの場合、振動数がそれぞれのモードで異なるから、対称操作 R によって ϕ が不変であるためには、 $RQ_i = \pm Q_i$ であればよい。従って R の指標は ± 1 を指標とする一次元変換である。
- H_2O の基準モードに対して点群 C_{2v} の対称操作 $R(E, C_2, \sigma_v, \sigma_v')$ を施して、 $(+1)$ か (-1) かを調べると C_{2v} の指標表が得られる。

H₂Oの基準モードのC_{2v}指標表

C _{2v}	E	C ₂	σ _v	σ _v '	変換性	基準モード
Γ ₁ (A ₁)	1	1	1	1	V ₁ , V ₂ , T _z	
Γ ₂ (A ₂)	1	1	-1	-1	R _z	
Γ ₃ (B ₁)	1	-1	1	-1	T _x , R _y	
Γ ₄ (B ₂)	1	-1	-1	1	V ₃ , T _y , R _x	

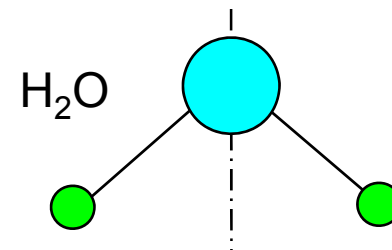
光と相互作用するモード

- 分子振動が光と相互作用するには、赤外吸収においては振動によって電気双極子が0でないこと、ラマン散乱では、ラマン選択則で0でない散乱確率が出る必要がある。
- 音響モードである並進 (Tx, Ty, Tz) および純回転 (Rx, Ry, Rz) は光と相互作用しない。従って、全ての変位を表す表現 Γ_{tot} から並進の表現 $\Gamma_{\text{trans}} = \Gamma_{\text{xyz}}$ と回転の表現 Γ_{rot} を除いた残りの表現 Γ_{vib} を求めればよい。

簡約の手続き

- H₂Oの場合
- n_R 各対称操作で動かない原子の数 n_R Eでは3, C₂では1, σ_v では1, σ_v' では3
- T_x, T_y, T_zを底とする表現の指標の計 Γ_{xyz} を求める。
 Γ_{xyz} : Eでは3, C₂では-1, σ_v では1, σ_v' では1
- n_R と Γ_{xyz} の積として Γ_{tot} を求める
 Γ_{tot} : Eでは9, C₂では-1, σ_v では1, σ_v' では3
- このうち並進によるもの $\Gamma_{trans} = \Gamma_{xyz}$ および、回転によるもの Γ_{rot} (Rを底とするものの合計) を引く。
 Γ_{rot} : Eでは3, C₂では-1, σ_v では-1, σ_v' では-1
- Γ_{VIB} の指標 Eでは3, C₂では1, σ_v では1, σ_v' では3
- この手続きを次のスライドに表で示す。

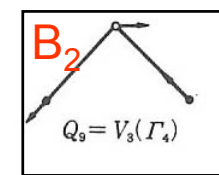
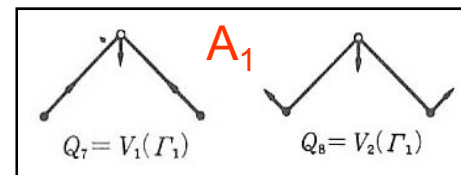
H₂Oの分子振動の指標



C _{2v}	E	C ₂	σ _v	σ _v '	変換性
Γ ₁ (A ₁)	1	1	1	1	V ₁ , V ₂ , T _z
Γ ₂ (A ₂)	1	1	-1	-1	R _z
Γ ₃ (B ₁)	1	-1	1	-1	T _x , R _y
Γ ₄ (B ₂)	1	-1	-1	1	V ₃ , T _y , R _x
n _R	3	1	1	3	
Γ _{xyz}	3	-1	1	1	
Γ _{tot} = n _R Γ _{xyz}	9	-1	1	3	
Γ _{rot}	3	-1	-1	-1	
Γ _{vib} = Γ _{tot} - (Γ _{xyz} + Γ _{rot})	3	1	1	3	

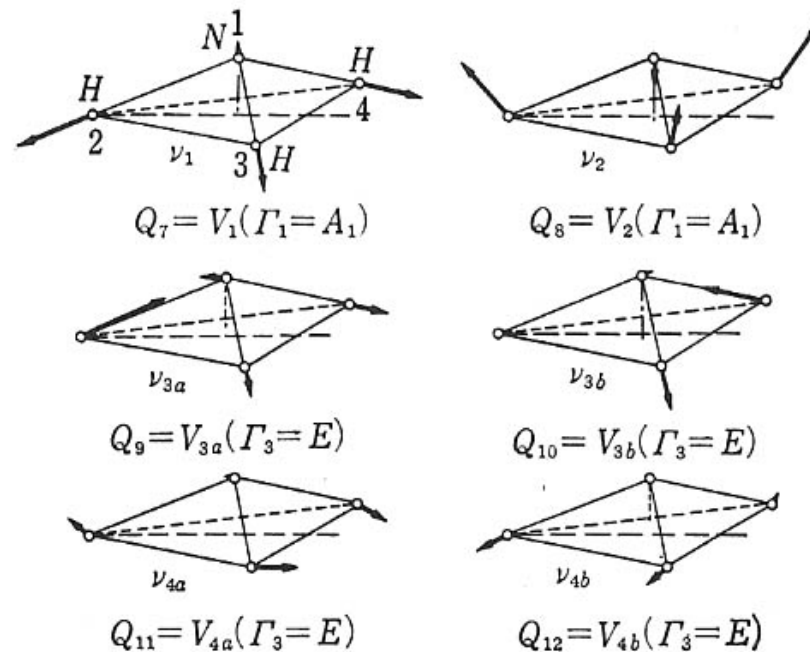
H₂OのΓ_{vib}を既約表現に簡約

- $\chi_{\text{vib}}(\mathbf{R}) = a_1 \chi_{A_1}(\mathbf{R}) + a_2 \chi_{A_2}(\mathbf{R}) + b_1 \chi_{B_1}(\mathbf{R}) + b_2 \chi_{B_2}(\mathbf{R})$
- $h=4$
- $a_1 = (1/h) \sum_{(\mathbf{R})} \{ \chi_{\text{vib}}(\mathbf{R}) \chi_{A_1}^*(\mathbf{R}) \} = (1/4) \{ \chi_{\text{vib}}(\text{E}) \chi_{A_1}^*(\text{E}) + \chi_{\text{vib}}(\text{C}_2) \chi_{A_1}^*(\text{C}_2) + \chi_{\text{vib}}(\sigma_v) \chi_{A_1}^*(\sigma_v) + \chi_{\text{vib}}(\sigma_v) \chi_{A_1}^*(\sigma'_v) \} = (1/4)(3 \times 1 + 1 \times 1 + 1 \times 1 + 3 \times 1) = 8/2 = 2$
- $a_2 = (1/4) \{ \chi_{\text{vib}}(\text{E}) \chi_{A_2}^*(\text{E}) + \chi_{\text{vib}}(\text{C}_2) \chi_{A_2}^*(\text{C}_2) + \chi_{\text{vib}}(\sigma_v) \chi_{A_2}^*(\sigma_v) + \chi_{\text{vib}}(\sigma_v) \chi_{A_2}^*(\sigma'_v) \} = (1/4)(3 \times 1 + 1 \times 1 - 1 \times 1 - 3 \times 1) = 0$
- $b_1 = (1/4) \{ \chi_{\text{vib}}(\text{E}) \chi_{B_1}^*(\text{E}) + \chi_{\text{vib}}(\text{C}_2) \chi_{B_1}^*(\text{C}_2) + \chi_{\text{vib}}(\sigma_v) \chi_{B_1}^*(\sigma_v) + \chi_{\text{vib}}(\sigma_v) \chi_{B_1}^*(\sigma'_v) \} = (1/4)(3 \times 1 + 1 \times 1 - 1 \times 1 - 3 \times 1) = 0$
- $b_2 = (1/4) \{ \chi_{\text{vib}}(\text{E}) \chi_{B_2}^*(\text{E}) + \chi_{\text{vib}}(\text{C}_2) \chi_{B_2}^*(\text{C}_2) + \chi_{\text{vib}}(\sigma_v) \chi_{B_2}^*(\sigma_v) + \chi_{\text{vib}}(\sigma_v) \chi_{B_2}^*(\sigma'_v) \} = (1/4)(3 \times 1 - 1 \times 1 - 1 \times 1 + 3 \times 1) = 4/4 = 1$
- 従って $\Gamma_{\text{vib}} = 2A_1 + B_2$ と簡約される。



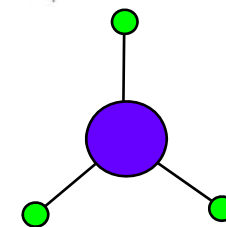
NH₃分子の振動と点群の指標

C_{3v}	E	$3C_3$	$3\sigma_v$	
A_1	1	1	1	V_1, V_2, T_z
A_2	1	1	-1	R_z
E	2	-1	0	$(V_{3a}, V_{3b})(V_{4a}, V_{4b})$ $(T_x, T_y)(R_x, R_y)$

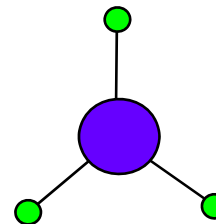


- NH₃の場合、4つの一重縮退モードと4つの二重縮退モードがある。

NH₃の基準振動モード



NH₃の分子振動の指標



C_{3v}	E	$3C_3$	$3\sigma_v$	変換性
$\Gamma_1(A_1)$	1	1	1	V1, V2, Tz
$\Gamma_2(A_2)$	1	1	-1	R _z
$\Gamma_3(E)$	2	-1	0	(V3a, V3b)(V4a, V4b) (Tx, Ty)(Rx, Ry)
n_R	4	1	2	
Γ_{xyz}	3	0	1	
$\Gamma_{tot} = n_R \Gamma_{xyz}$	12	0	2	
Γ_{rot}	3	0	-1	
$\Gamma_{vib} = \Gamma_{tot} - (\Gamma_{xyz} + \Gamma_{rot})$	6	0	2	

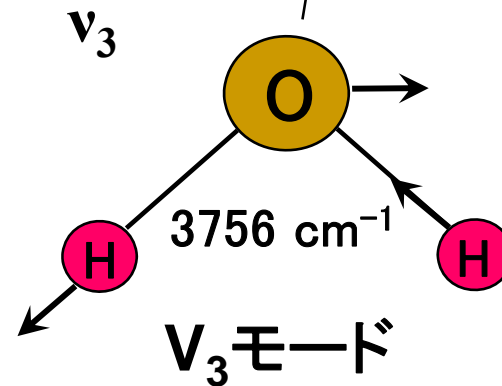
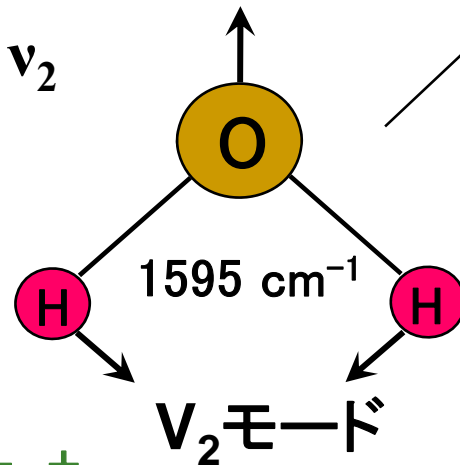
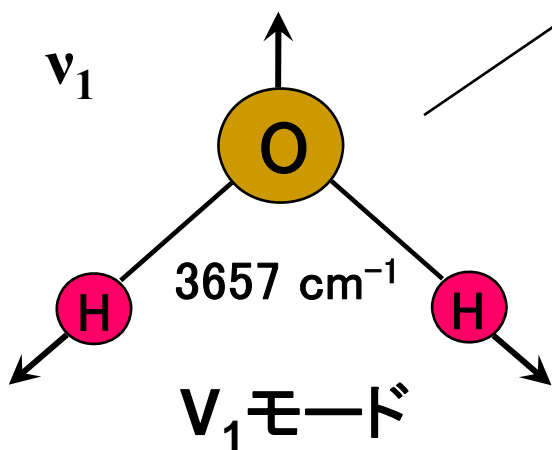
NH₃の Γ_{VIB} を既約表現に簡約

- $\chi_{\text{vib}}(\mathbf{R}) = a_1 \chi_{A_1}(\mathbf{R}) + a_2 \chi_{A_2}(\mathbf{R}) + e \chi_E(\mathbf{R})$
- $h=6$
- $a_1 = (1/h) \sum_{(\mathbf{R})} \{ \chi_{\text{vib}}(\mathbf{R}) \chi_{A_1}^*(\mathbf{R}) \} = (1/6) \{ \chi_{\text{vib}}(E) \chi_{A_1}^*(E) + 3 \chi_{\text{vib}}(C_3) \chi_{A_1}^*(C_3) + 3 \chi_{\text{vib}}(\sigma_v) \chi_{A_1}^*(\sigma_v) \} = (1/6)(6 \times 1 + 3 \times 0 \times 1 + 3 \times 2 \times 1) = 12/6 = 2$
- $a_2 = (1/6) \{ \chi_{\text{vib}}(E) \chi_{A_2}^*(E) + 3 \chi_{\text{vib}}(C_3) \chi_{A_2}^*(C_3) + 3 \chi_{\text{vib}}(\sigma_v) \chi_{A_2}^*(\sigma_v) \} = (1/6)(6 \times 1 + 3 \times 0 \times 1 - 3 \times 2 \times 1) = 0$
- $e = (1/6) \{ \chi_{\text{vib}}(E) \chi_{B_1}^*(E) + 3 \chi_{\text{vib}}(C_3) \chi_{B_1}^*(C_3) + 3 \chi_{\text{vib}}(\sigma_v) \chi_{B_1}^*(\sigma_v) \} = (1/6)(6 \times 2 - 3 \times 0 \times 1 - 3 \times 2 \times 0) = 2$
- 従って $\Gamma_{\text{vib}} = 2A_1 + 2E$ と簡約される。

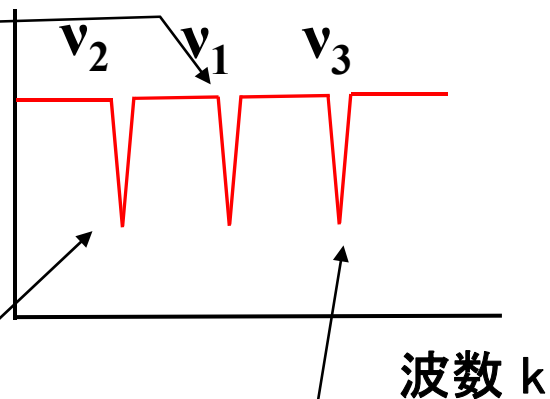
分子振動と光との結合

水分子の基準振動と光吸収

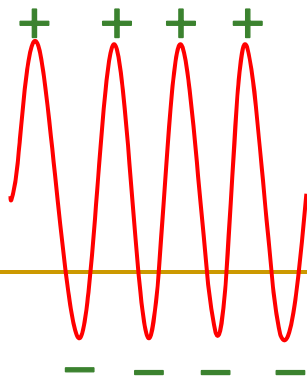
例) 水分子(H_2O)の3種類の基準振動



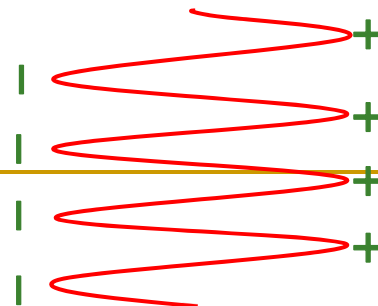
透過光の強度 I



縦偏光



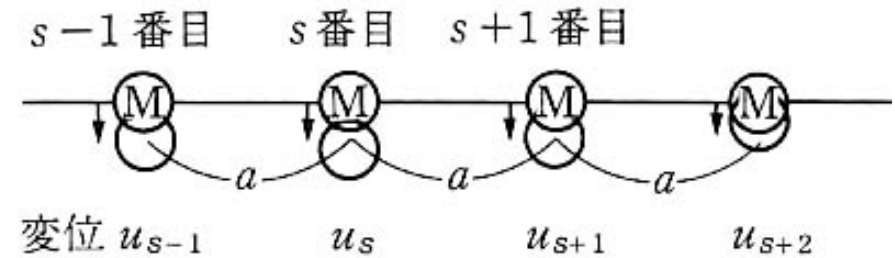
横偏光 



2. 格子振動とフォノン

格子振動の古典論[1]

1原子からなる1次元格子

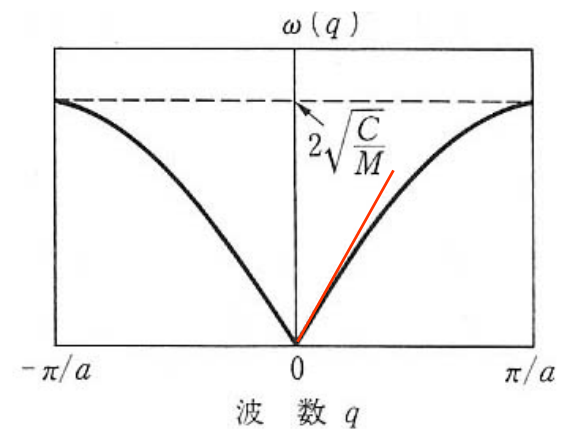


(a) 1次元の原子の列と変位 u

- 固体では原子どうしが化学結合というバネで結びついていると考えられる. このような系では原子の重さとバネ定数で決まるような固有振動数が存在する. 規則格子をもつ結晶ではこの振動は, ある一定の波動ベクトルをもつ波として扱うことができる. 図 (a)に示すように, 基本格子に質量 M の原子を1個だけ持ち, 格子間隔 a で一直線に並んだ1次元の鎖の格子振動を考えよう. いま, 簡単のため隣合う原子どうしの間のみ力が働くとする. s 番目の原子の変位 u_s について運動方程式を立てると
- $$M(d^2u_s/dt^2) = C(u_{s+1} - u_s) + C(u_{s-1} - u_s) = C(u_{s+1} + u_{s-1} - 2u_s) \quad (1)$$
となる。

格子振動の古典論[2]

分散関係



(b) 1次元格子の格子振動の角周波数の分散曲線

■ 解として

$$u_s = u_{q0} \exp(i\omega t - iqx) = u_{q0} \exp(i\omega t - iqsa) \quad (2)$$

の形のを仮定すると

$$-\omega^2 M = C(e^{-iqa} + e^{iqa} - 2) = 2C \{ \cos(qa) - 1 \} = -4C \sin^2(qa/2) \quad (3)$$

となり、固有振動数 ω_q として

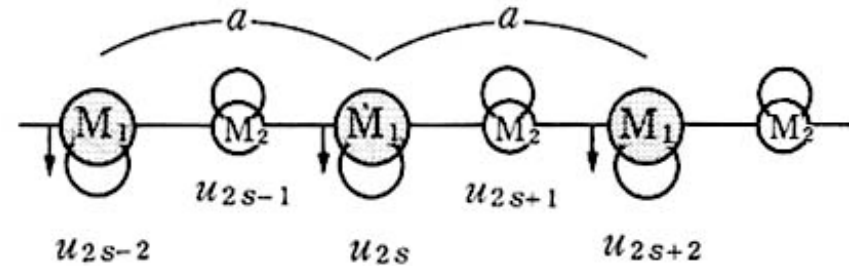
$$\omega_q = 2(C/M)^{1/2} |\sin(qa/2)| \quad (4)$$

が得られた。これを振動数の分散関係という。

- この振動数 ω と波数 $q (= 2\pi/\lambda)$ の関係を図 (b) に示す。
- 波数 q が0の付近、すなわち、波長 λ が十分長いときは、振動数と波数とはほぼ比例する関係を示す。
比例係数が音速である。すなわち、 $v = \omega/q$ である。
- 格子振動の波長 λ の半分が原子間距離 a に近づく、すなわち、波数 q がブリルアン域の端($q_m = \pi/a$)に近づくとその比例関係はなくなり分散関係は上に凸の曲線になる。

格子振動の古典論[3]

2原子からなる1次元格子



(a) 2種の原子からなる1次元原子列と原子の変位

- 図 (a)のように単位格子に質量 M_1 と M_2 の2種類の原子があって、原子の間隔 $a/2$ で一直線上にならんだ鎖を考えると、分散関係はより複雑なものになる。原子2が奇数番目、原子1が偶数番目にあるとすると、運動方程式は、
- $$M_1(d^2u_{2s}/dt^2)=C(u_{2s+1}+u_{2s-1}-2u_{2s}) \quad (5)$$
- $$M_2(d^2u_{2s+1}/dt^2)=C(u_{2s+2}+u_{2s}-2u_{2s+1}) \quad (6)$$
の2つとなる。ここで
- $$u_{2s} = u_{2q0} \exp\{i\omega t - iqs a\} \quad (7)$$
- $$u_{2s+1} = u_{1q0} \exp\{i\omega t - iq(2s+1)a/2\} \quad (8)$$
と置き換えると、運動方程式として
- $$-M_1\omega^2 u_{2q0} = -2C\{u_{2q0} - \cos(qa/2) \cdot u_{1q0}\} \quad (9)$$
- $$-M_2\omega^2 u_{1q0} = -2C\{u_{1q0} - \cos(qa/2) \cdot u_{2q0}\} \quad (10)$$
を得る。

格子振動の古典論[4]

2原子からなる1次元格子 分散関係

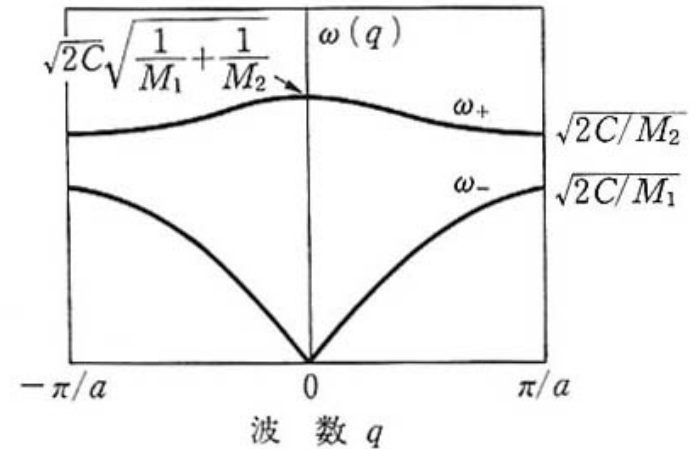
- これより固有方程式

$$\begin{vmatrix} 2C - M_2\omega^2 & -2C \cos(qa/2) \\ -2C \cos(qa/2) & 2C - M_1\omega^2 \end{vmatrix} = 0 \quad (11)$$

を解いて、2つの固有振動数 ω_+ と ω_- を得る。

$$\omega_{\pm}^2 = C \left[(1/M_1 + 1/M_2) \pm \left\{ (1/M_1 + 1/M_2)^2 - 4 \sin^2(qa/2) / M_1 M_2 \right\}^{1/2} \right] \quad (12)$$

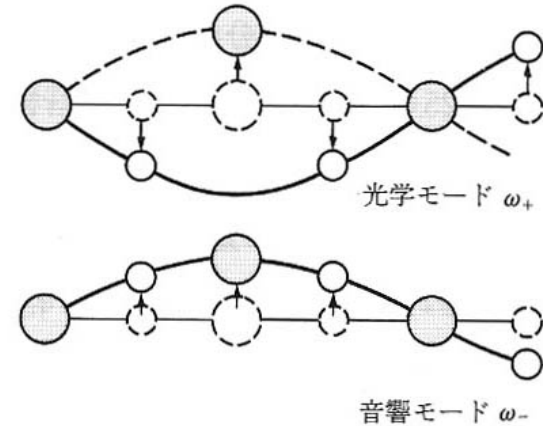
- 分散曲線は、図 (b) のように2つの曲線(分枝と呼ばれる)に分かれることがわかる。



(b) 上のような1次元2原子列における格子振動の角周波数の分散

格子振動の古典論[5]

2原子からなる1次元格子 音響モード・光学モード



(c) 2種類の原子からなる1次元の格子における光学モードと音響モードの原子の変位

- ω_- は $q=0$ 付近で展開すると

$$\omega_- = [C / \{2(M_1 + M_2)\}]^{1/2} \cdot aq \quad (13)$$

となり, 1種類の原子の場合と同じように $q=0$ で $\omega=0$ であるような分散関係の枝となる. この格子振動を音響モードとよぶ。
- 一方, ω_+ はこれより高いエネルギーをもち, $q=0$ 付近で展開すると
- $\omega_+ = \{2C(1/M_1 + 1/M_2)\}^{1/2} \quad (14)$
 となつて, ω は0でない一定値となり, q に対して ω があまり大きく変化しないような格子振動の分枝となる. これを光学モードという。

格子振動の量子論[1]

- 今までの格子振動の扱いでは、格子振動の振幅はアナログ量で表され、そのエネルギーは振幅の二乗で与えられる。しかし、量子力学の教えるところによれば、いかなる調和振動子もそのエネルギーは任意の連続的な値をとることは許されず、ある基本単位があってその整数倍の値しかとることができないのである。角振動数 ω をもつ格子振動のエネルギーの単位は $\hbar\omega$ で与えられ、これをフォノン(phonon)と呼ぶ。
- この描像に立つと角振動数 ω の格子振動の振幅が大きいということは、エネルギー $\hbar\omega$ のフォノンがたくさん励起されたと見るのである。
 $\hbar\omega$ よりも熱エネルギー kT が十分大きい場合には、 kT の中に $\hbar\omega$ がいくつも含まれるのでとびとびであることは無視できてほとんど連続量のように見なされる。
低温になって kT が $\hbar\omega$ と同程度かそれより小さくなると格子振動のつぶつぶ性、すなわち、フォノンとしての性質が見えてくる。

格子振動の量子論[2]

- 絶対零度においてはフォノンは励起されないはずであるが、不確定性原理のために $(1/2)\hbar\omega$ だけの格子振動が存在する。これを零点振動と称する。
- したがって、 n 個のフォノンが励起された状態のエネルギー E_n は、
$$E_n = (n + 1/2)\hbar\omega \quad (15)$$
で与えられる。
- ある温度でどのような格子振動がどれだけ生じているかを知るには、量子統計力学の知識を用いる。フォノンは電子とは異なる統計的性質をもつ。フォノンはパウリの排他律に従う電子と違って、同じエネルギーにいくつもの状態が存在し得るのである。このような性質をもつ粒子をボース粒子(boson)と呼んでいる。この統計によると、単位体積中のフォノンの濃度 N は
$$N \propto 1 / \{ \exp(\hbar\omega / kT) - 1 \} \quad (16)$$
で与えられる。

半導体のフォノン

- Γ 点におけるフォノンがどのような既約表現に属するかは、因子群解析が使われる。結果だけを示すと、表のようになる。ダイヤモンド型、閃亜鉛鉱型は立方対称をもち、光学フォノンは3重に縮退した $F_{2g}(F_2)$ 表現に属するがウルツ鉱では六方対称と対称性が下がり、2重縮退の E_1, E_2 モードと縮退のない A_1 モードと B_1 (光学不活性)モードに分裂する。

構造	ダイヤモンド	閃亜鉛鉱	ウルツ鉱
空間群	Oh^7	Td^2	$C6v^4$
物質例	Si, Ge	GaAs, cubicZnS	GaN, CdS, ZnO
単位胞の原子数	2	2	4
光学フォノン(Γ 点)	$F_{2g}(T_{2g})$	$F_2(T_2)$	$E_1+A_1+2E_2+2B_1$
音響フォノン(Γ 点)	$F_{2u}(T_{1u})$	$F_2(T_2)$	E_1+A_1

格子振動の対称座標(基準座標)

- 結晶中の各原子の占める点のサイトシンメトリがわかると、ある既約表現に属する振動モードに対し原子がどのように変位するかを表す対称座標(基準座標)を求めることができる。
- 対称座標は、因子群の既約表現の底になっていて、各サイトの原子の微小変位の線形結合で表される。

基準振動の因子群解析[1]

- WZを例に因子群解析を説明する。
- 基本単位胞に4個の原子が含まれるから、12個の基準指導の分枝(branch)ができる。フォノンが光と相互作用するためには、 $|q|$ (フォノン) $=|k|$ (フォトン) ≈ 0 でなければならない。4個の原子からなる単位胞が $q=0$ で振動数 ω_j の振動を行っているとき、各原子の変位を $u(r)$ とすると、その基準振動は、
 - $Q_j = l_i \sum_{\alpha} e_{j\alpha}(r) u_{\alpha}(r) = l_i \sum_{r=1}^4 \{e_{jx}(r) u_x(r) + e_{jy}(r) u_y(r) + e_{jz}(r) u_z(r)\}$ で表される。従って、固有ベクトル e_j がわかれば、 u_x, u_y, u_z の1次結合で基準座標を知ることができる。
 - Q_j は単位胞中の全ての原子が各特定の方向に同一位相、同一振動数 ω_j で振動している状態(振動モード)を表す。

基準振動の因子群解析[2]

- ある基準振動 Q_j を図示するには、便宜上平衡状態にある単位胞の各原子に、 $e_{j\alpha}(r)u_\alpha(r)$ に比例する矢印を付けて表す。
- Q_j が決まると、その単位胞の運動エネルギー T とポテンシャルエネルギー ϕ が次式で表され、 T および ϕ は、 C_{6v} の対称操作 R に対して不変でなければならない。
 - $T=(1/2)\sum_j(dQ_j/dt)^2=(1/2)\sum_j(RdQ_j/dt)^2$
 - $\phi=(1/2)\sum_j\omega_j^2Q_j^2=(1/2)\sum_j\omega_j^2(RQ_j)^2$

基準振動の因子群解析[3]

- 12個の振動モードに対する運動方程式を $q=0$ に対してブロック対角化して解く.
- 各既約表現 Γ_i に含まれる基準モードの数を n_i とすると、

$$\Gamma = \sum n_i \Gamma_i$$

- $n_i = (1/N) \sum_R h_R \chi'_R \chi_{iR}$
- $N = \sum_R h_R$
- $\chi'_R = U_R Z_R$
- $Z_R = \pm 1 + 2 \cos \beta_R$
 $\beta_R = \pm (2\pi/n)l$

C_{6v}	E	$2C_6$	$2C_3$	C_2	$3\sigma_v$	$3\sigma_d$
A_1	1	1	1	1	1	1
A_2	1	1	1	1	-1	-1
B_1	1	-1	1	-1	1	-1
B_2	1	-1	1	-1	-1	1
E_1	2	1	-1	-2	0	0
E_2	2	-1	-1	2	0	0

3. 赤外活性とラマン活性

- 赤外吸収：
振動に伴い双極子モーメントが変化するとき活性
- ラマン散乱：
振動に伴い分極率が変化するとき活性
- 反転対称性のある分子では交互禁制律が成り立つ
 - 赤外活性の基準振動はラマン活性でない
 - ラマン活性な基準振動は赤外活性でない
 - これに従う分子の例：酸素分子、二酸化炭素、ベンゼン、.....
 - 従わない分子の例：一酸化炭素、水、四塩化炭素、.....

赤外とラマンの選択律(群論的表現)

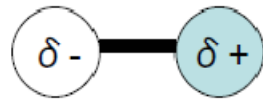
■ 赤外吸収

- 電気双極子モーメント μ が考慮している振動により変化すれば赤外吸収を示す
- 基準振動の属する既約表現が x, y, z のいずれかと同じであれば赤外活性である。

■ (非共鳴)ラマン散乱

- 分極率テンソルが考慮している振動により変化すればラマン散乱を生じる
- 基準振動の属する既約表現が $x^2, y^2, z^2, xy, yz, zx$ のいずれかと同じであればラマン活性である。

双極子モーメントと分極率



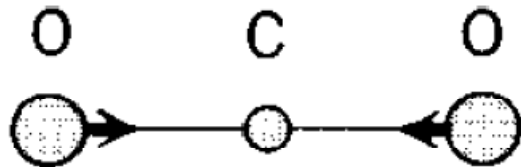
双極子モーメントが振動によって変化する例



赤外活性

分極率が振動によって変化する例

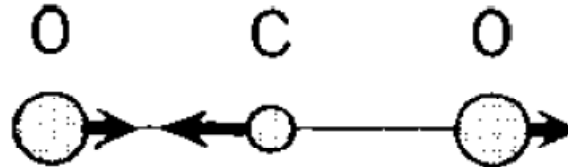
$$\left(\frac{p}{2} + \frac{\Delta p}{2}\right) + \left(\frac{p}{2} + \frac{\Delta p}{2}\right) = p + \Delta p$$



赤外不活性 ラマン活性

分極率が振動によって変化しない例

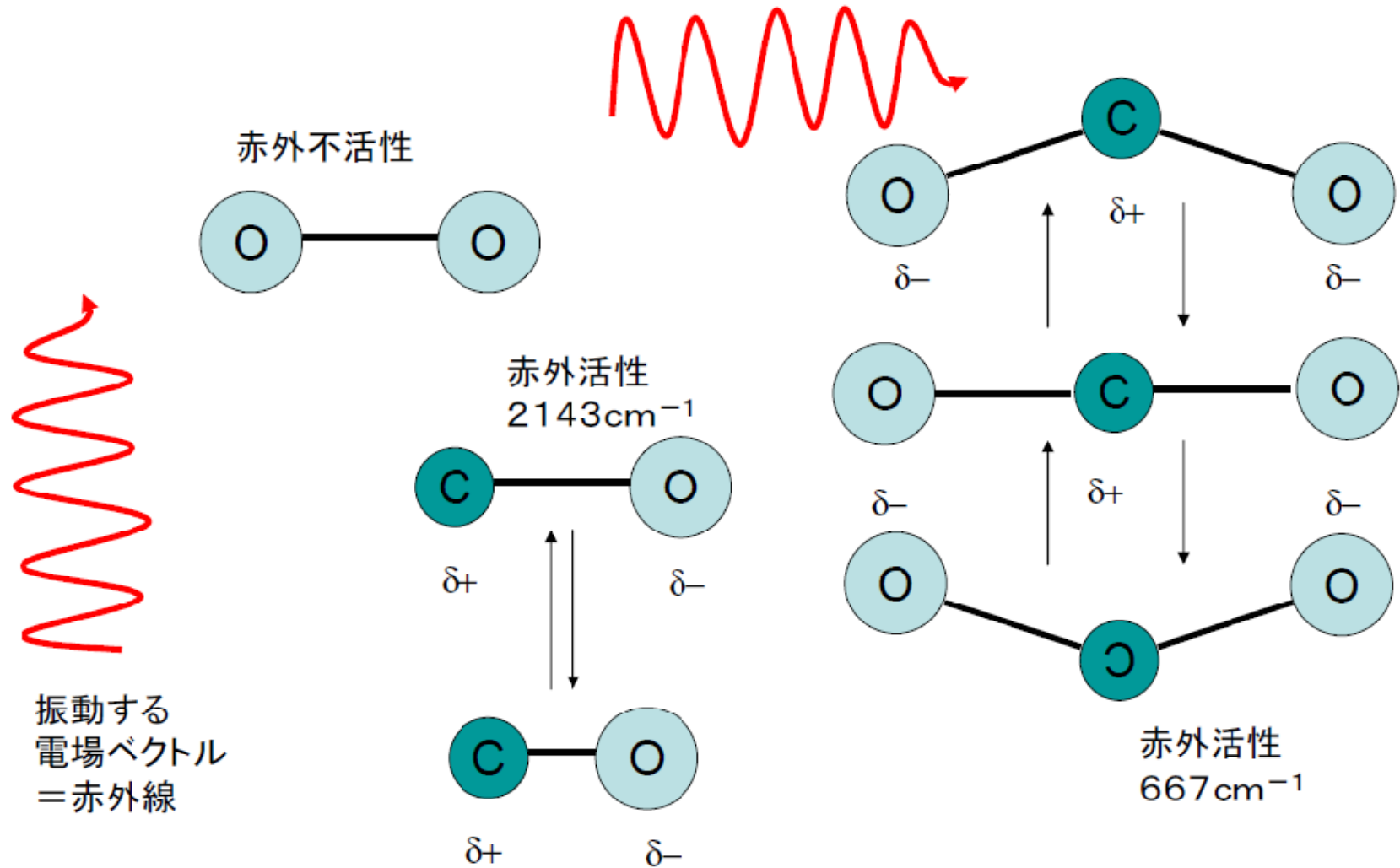
$$\left(\frac{p}{2} + \frac{\Delta p}{2}\right) + \left(\frac{p}{2} - \frac{\Delta p}{2}\right) = p$$



赤外活性 ラマン不活性

赤外吸収

ある振動遷移が
赤外線を吸収して状態遷移できるか否か？（選択律）



選択律(選択則)の違い—赤外吸収とラマン散乱の使い分け

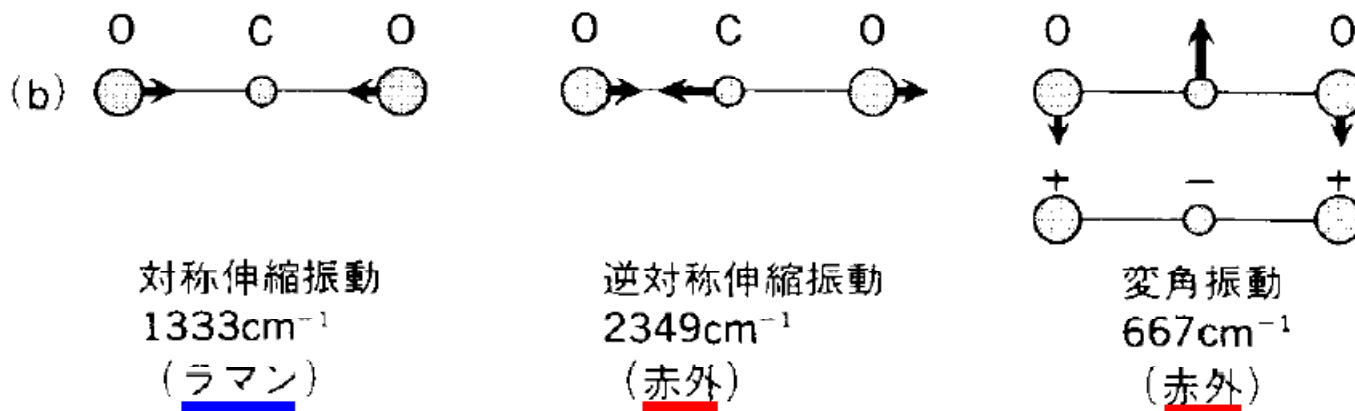
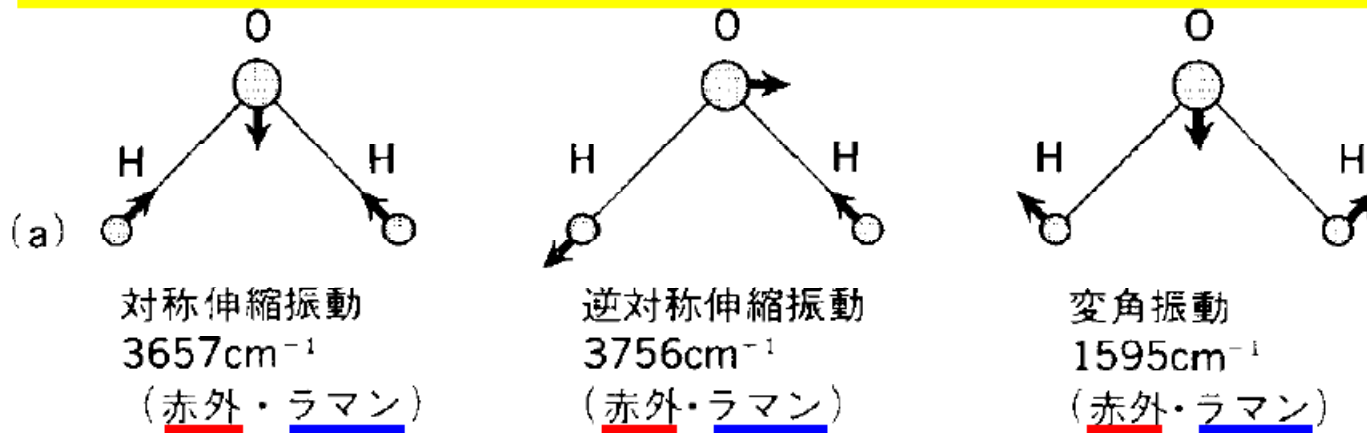


図4・2 水(a)および二酸化炭素(b)の基準振動

結晶構造の反転対称性とフォノンモード

- NaCl構造ではすべての原子が対称中心にあるため原子変位 x_i は反転対称に対し符号を変えない偶(gerade)モードは存在しない。従ってラマン不活性である。
- ダイヤモンド構造では対称中心は隣り合う原子の間にある。単位胞中の2つの原子が反位相で振動する光学モードでは、対称座標は反転対称に対し符号を変えないから、必ず偶であり、赤外不活性である。
- 閃亜鉛鉱構造では対称中心は存在しない。TOモードは赤外・ラマンともに活性である。LOモードは光とは直接相互作用しないので赤外不活性であるが、巨視的電場の発生のため、ラマン活性である。
- ウルツ鉱型では、光学モードはE1(赤外・ラマン活性)、E2(ラマン活性)、A1(赤外・ラマン活性)、B1(光学不活性)モードに分裂し、E1とA1モードのTO,LOフォノンがラマンで観測される。

4. ラマン分光と選択則

- 4.1 ラマン散乱の古典論
 - (1) 分子のラマン散乱
 - (2) 結晶のラマン散乱
- 4.2 ラマン散乱の量子論
- 4.3 ラマン散乱の選択則
 - Siのラマン選択則
 - ZB結晶のラマン選択則
 - WZ結晶のラマン選択則
 - GaNにおける選択則

4.1 ラマン散乱の古典論

(1) 分子のラマン散乱[1]

- 真空中に置かれた1個の分子に光が入射した場合を考える。任意の電磁波は次の形の平面波の重ね合わせで表すことができる。
 - $\mathbf{E}=\mathbf{E}_0 \cos(\omega t-\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}), \mathbf{H}=\mathbf{H}_0 \cos(\omega t-\mathbf{k}\cdot\mathbf{r})$
- \mathbf{k} は波数ベクトルで、平面波の進行方向を向き、その大きさは $k=\omega/c$ で与えられる。ベクトル \mathbf{E}_0 を振幅 E_0 と単位ベクトル \mathbf{e} (偏光ベクトル)の積で表す。 $\mathbf{E}_0=E_0 \mathbf{e}$ 。
- 電磁波の強度 I は、 $I=(\varepsilon_0/2) E_0^2$ と表される。
- 次に分子による光の散乱を考える。

分子のラマン散乱[2]

- 光の散乱は、波数ベクトル k_i , 偏光ベクトル e_i , 強度 I_i でラベルされる電磁波のモードが、それぞれ k_s , e_s , I_s でラベルされる電磁波に変換される過程である。
- 分子の位置を原点にとると、分子が感じる光の電場は、 $E_i = E_{i0} e_i \cos \omega_i t$ と表される。
- 分子に電場が加わると、分子の電子分布がごくわずかに変化し、電気分極 P (単位体積あたりの双極子モーメントの総和であるが、ここでは1個の分子を間上げているので、双極子モーメントそのもの)が誘起される。電場が十分弱いときは、 P は電場に比例し、 $P = \alpha E_i = E_{i0} \alpha e_i \cos \omega_i t$ と書ける。

分子のラマン散乱[3]

- PとEはともにベクトルなので、 α は $3 \times 3 = 9$ 個の要素をもつ2階のテンソル(分極率テンソル)である。
 $P_\mu = \alpha_{\mu\nu} E_\nu$ と書く。
- 分子が周期運動をしていると α も周期的に時間変化する成分をもつ。すなわち、
 $\alpha = \alpha_0 + \alpha_1 \cos \omega_R t$ と表される。

分子のラマン散乱[4]

- この結果分極Pは、次式のようにになる。

$$P = E_{i0} \alpha_0 \mathbf{e}_i \cos \omega_i t \\ + (1/2) E_{i0} \alpha_1 \mathbf{e}_i \cos (\omega_i - \omega_R) t \\ + (1/2) E_{i0} \alpha_1 \mathbf{e}_i \cos (\omega_i + \omega_R) t$$

- 第1項は入射光と同じ振動数をもつRayleigh散乱項、
第2項は入射光より ω_R だけ低い角振動数をもつ
ストークス・ラマン散乱項
第3項は入射光より ω_R だけ高い角振動数をもつアン
チストークス・ラマン散乱項である。

分子のラマン散乱[5]

- 双極子Pからの2次放射波は平面波ではなく、分子の置かれた座標原点を中心とする球面波である。
- 原点から十分離れた位置Rにおける2次放射波の電場ベクトルE_sは、Rに垂直な平面内にある。→k//R
- 平面内の任意の単位ベクトルe_s方向の2次放射波電場成分E_sは、Pのe_s方向への射影に比例しRに反比例する。
 - $E_s = E_{s0} e_s \cos(\omega_s t - k_s R) = (\omega_s^2 / c^2 R) (e_s \alpha e_i) E_{i0} e_s \cos(\omega_s t - k_s R)$
 - $I_{kses} R^2 = (\omega_s^4 / c^4) (e_s \alpha e_i)^2 I_{kiei} = (\omega_s^4 / c^4) \{ (\sum_{\rho\sigma} (\rho \cdot e_s) (\sigma \cdot e_i) \alpha_{\rho\sigma})^2 I_{kiei} \}$
 - $\alpha = \alpha_0$ Rayleigh,
 - $\alpha = (1/2)\alpha_1$ Raman

ラマン散乱テンソル

ラマン分光のしくみ

ラマン分光で何ができるか？

→光吸収と基本的に同じ(薄膜に強い)



分光器

散乱光

入射光 $E = h\nu_I = hck_I$

散乱光 $E = hck_R = hck_I$ レイリー光

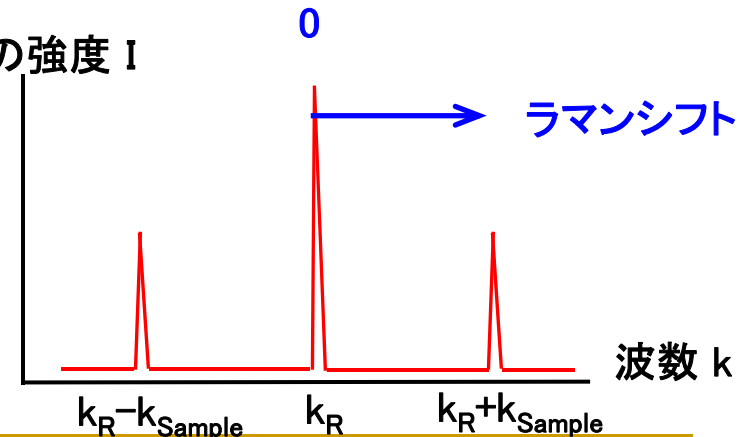
$E = h\nu_I \pm h\nu_{\text{Sample}} = hc(k_I - k_{\text{Sample}})$
(ラマン散乱光)

レーザー

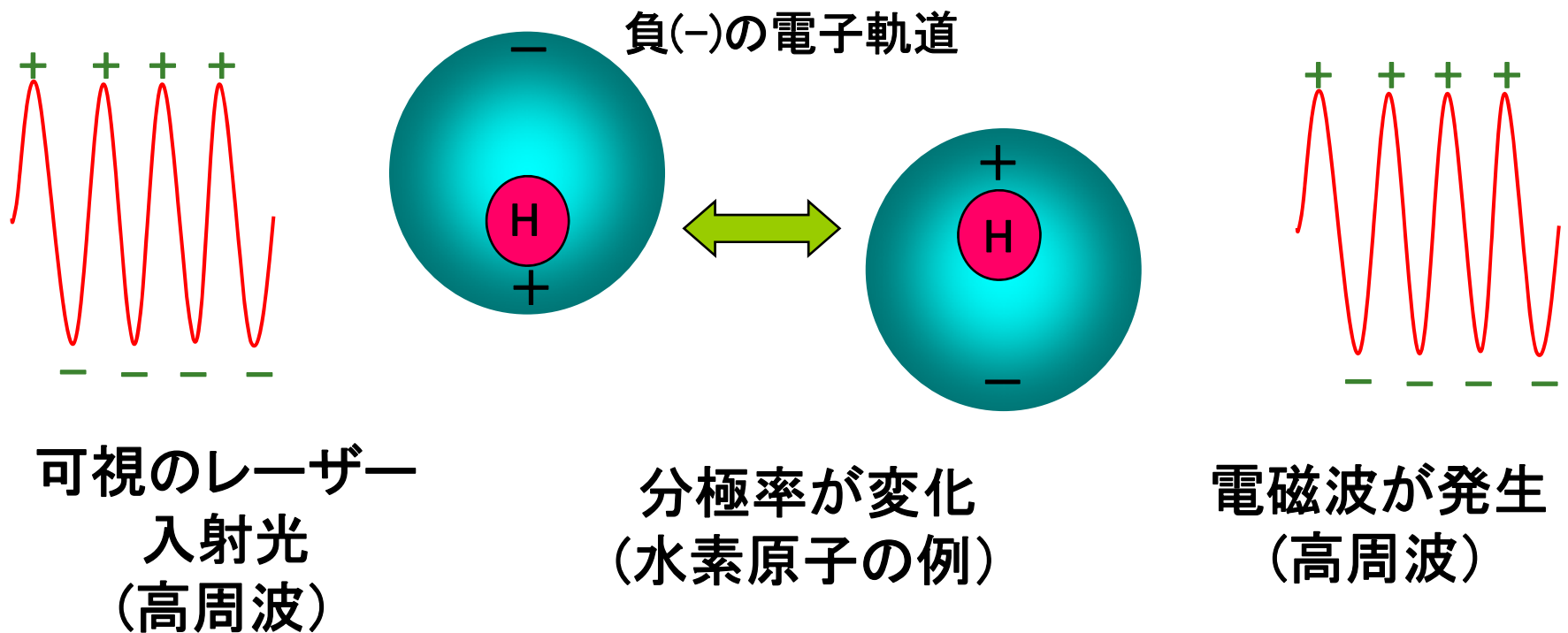
入射光

試料
 $h\nu_{\text{Sample}}$

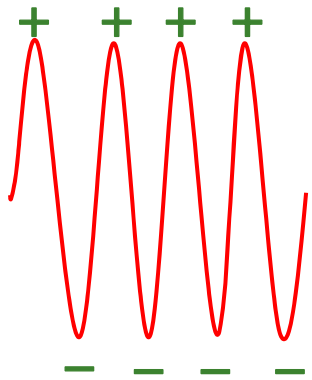
散乱光の強度 I



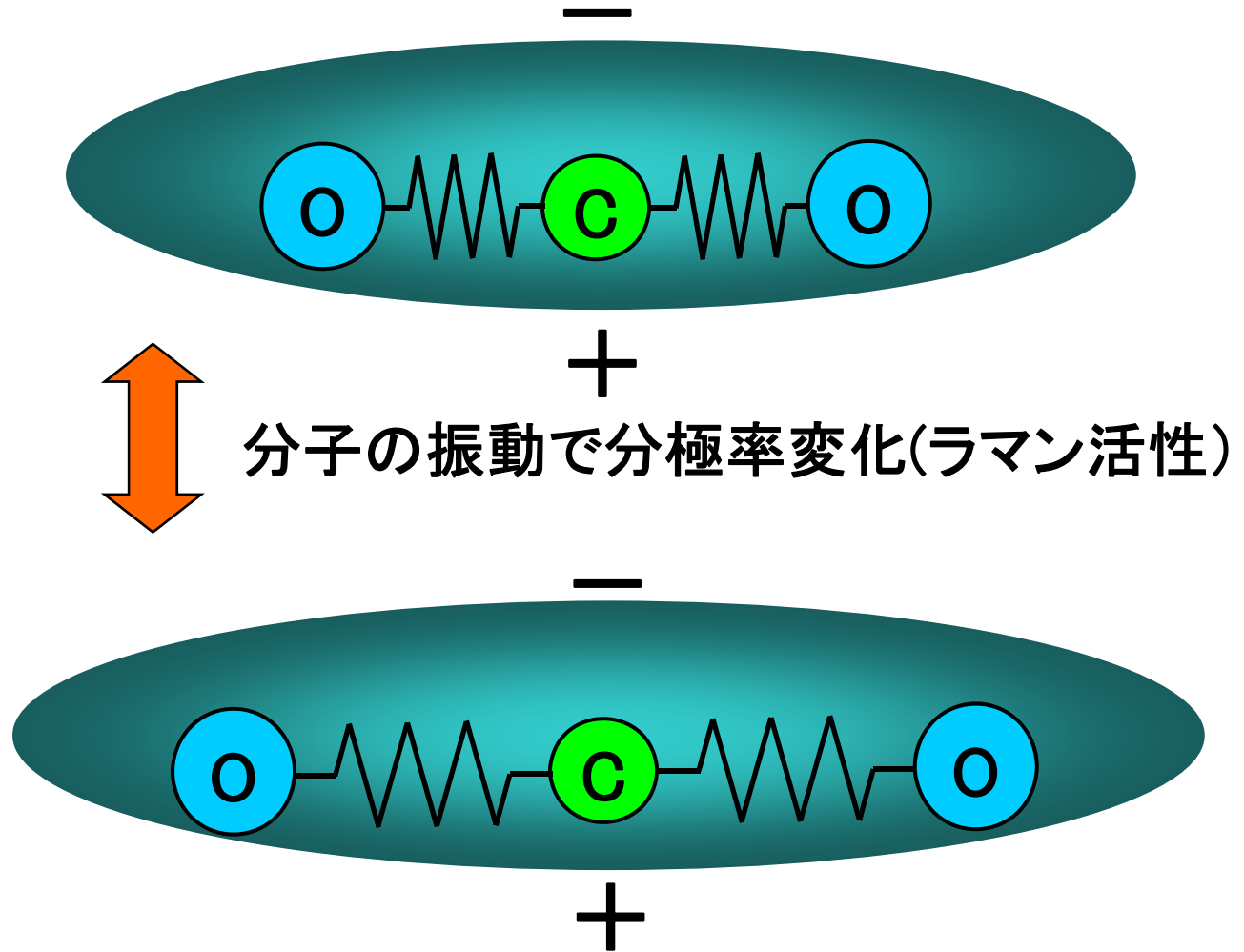
ラマン散乱のしくみ1



ラマン散乱のしくみ2

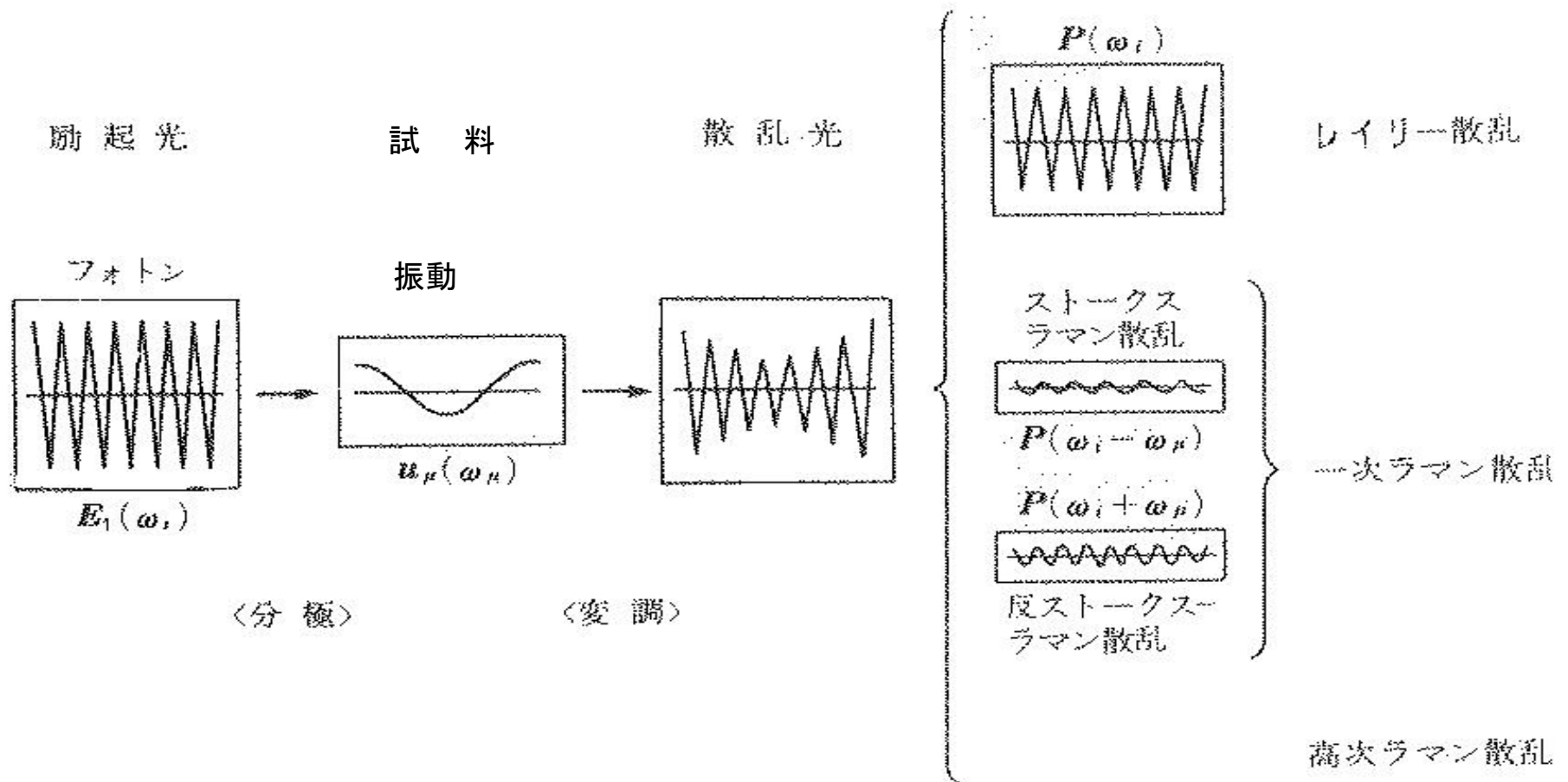


可視のレーザー
入射光
(高周波)

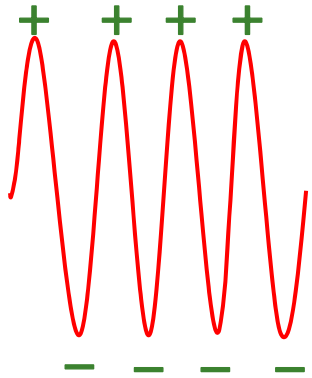


ラマン散乱のしくみ3

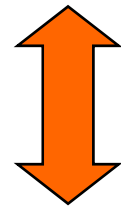
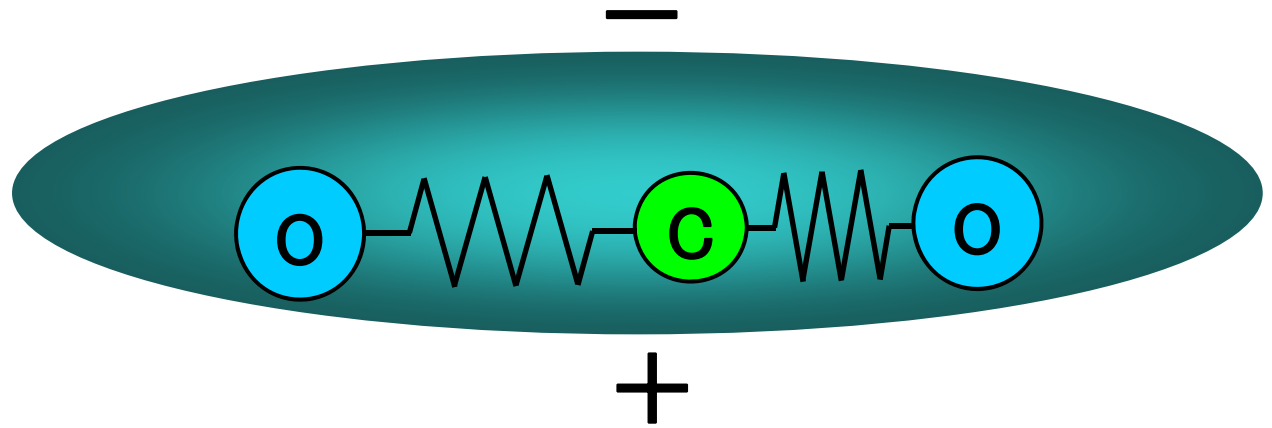
ラマン散乱の概念図



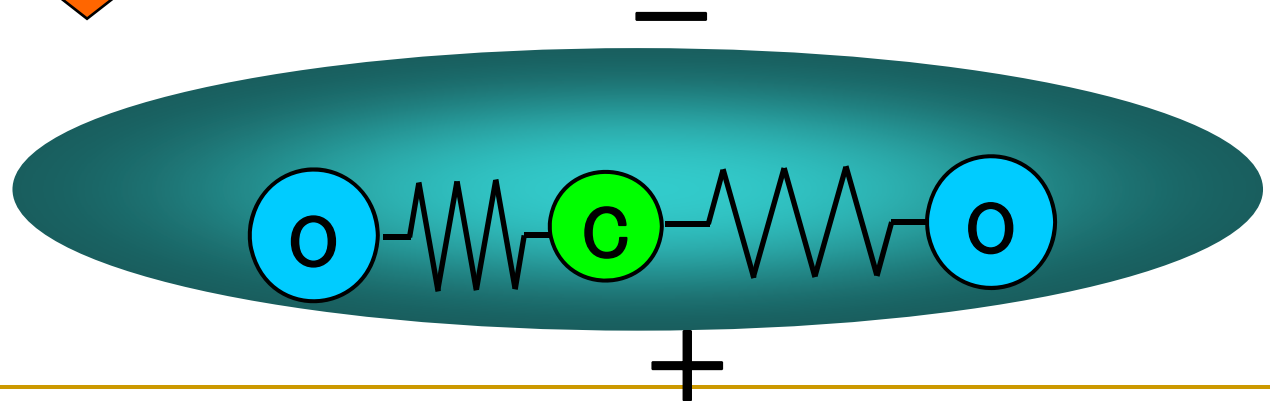
ラマン散乱のしくみ4



可視のレーザー
入射光
(高周波)



分子振動では分極率変化なし(ラマン不活性)



ラマン散乱の古典論

(2) 結晶のラマン散乱[1]

- 結晶においては構成要素が周期性をもっているのですから、それらの各々から2次放射波を、位相を考慮して加え合わせる必要がある。
- 各要素が角周波数 ω_R で周期運動をしており、 n 番目の要素の運動の位相が $\mathbf{k}_R \cdot \mathbf{r}_n$ であらわされるとすると、 n 番目の分極率の式は $\alpha_n = \alpha_0 + \alpha_1 \cos(\omega_R t - \mathbf{k}_R \cdot \mathbf{r}_n)$ のように周期的に変化する。従って双極子モーメント P は
 - $$P_n = E_{i0} \alpha_0 \mathbf{e}_i \cos(\omega_i t - \mathbf{k}_i \cdot \mathbf{r}_n) + (1/2) E_{i0} \alpha_1 \mathbf{e}_i \cos\{(\omega_i - \omega_R)t - (\mathbf{k}_i - \mathbf{k}_R) \cdot \mathbf{r}_n\} + (1/2) E_{i0} \alpha_1 \mathbf{e}_i \cos\{(\omega_i + \omega_R)t - (\mathbf{k}_i + \mathbf{k}_R) \cdot \mathbf{r}_n\}$$
 - この式は、分子の場合に比べて位相の項が付け加わっている。

結晶のラマン散乱[2]

- 各要素の P_n が観測位置 R に作る電場の e_s 方向成分 E_{sn} は、(ストークス散乱に限れば)
 - $E_{sn} = E_{s0} e_s \cos \{ \omega_s t - (\mathbf{k}_i - \mathbf{k}_R) \mathbf{r}_n - \mathbf{k}_s (\mathbf{R} - \mathbf{r}_n) \}$
- 全ての要素からの寄与の総和は
 - $E_s = E_{s0} e_s \sum_n \cos \{ \omega_s t - (\mathbf{k}_i - \mathbf{k}_s - \mathbf{k}_R) \mathbf{r}_n - \mathbf{k}_s \mathbf{R} \}$
 - 十分に多くの要素についての求和に対して上式が値をもつための必要十分条件は、 $(\mathbf{k}_i - \mathbf{k}_s - \mathbf{k}_R) \mathbf{r}_n = 0$ となることである。
 - 従って、 $\mathbf{k}_i = \mathbf{k}_s + \mathbf{k}_R$
- アンチストークス散乱の場合： $\mathbf{k}_i = \mathbf{k}_s - \mathbf{k}_R$

4.2 ラマン散乱の量子論[1]

- 量子論では光子数 $F = I/\hbar\omega$ を考える。
- 散乱光子数 $F_{k_s e_s} R^2$ については
 - $F_{k_s e_s} R^2 = (d\sigma/d\Omega)_{m \rightarrow n} F_{k_i e_i}$
 - $(d\sigma/d\Omega)_{m \rightarrow n} = (\omega_s^3 \omega_i / c^4) | \sum_{\rho\sigma} (\rho \cdot e_s)(\sigma \cdot e_i) \alpha_{\rho\sigma} |^2$
 - $\alpha_{\rho\sigma} = \sum_{e \neq m, n} [\langle m | D_\sigma | e \rangle \langle e | D_\rho | n \rangle / \{ \hbar(\omega_e - \omega_m - \omega_i) - i\Gamma_e \} + \langle m | D_\rho | e \rangle \langle e | D_\sigma | n \rangle / \{ \hbar(\omega_e - \omega_n - \omega_i) - i\Gamma_e \}]$
- 量子論のラマン散乱テンソルは古典論の分極率テンソルに対応するものである。

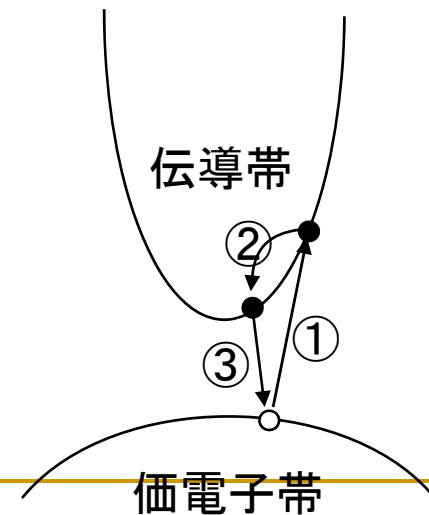
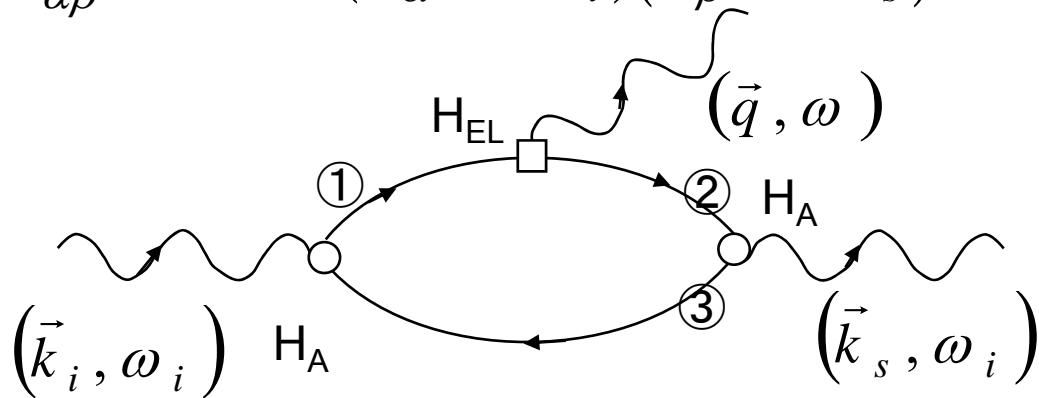
ラマン散乱の量子論[2]

- ラマン散乱テンソルの表式は始状態 $|m\rangle$ から中間状態 $|e\rangle$ への遷移と、中間状態 $|e\rangle$ から終状態 $|n\rangle$ への遷移が結合した形になっている。
- この場合中間状態は必ずしもエネルギー保存則を満たす必要が無く、その意味で中間状態 $\Sigma|e\rangle$ は仮想状態と呼ばれる。(共鳴ラマン散乱では中間状態は実状態である)
- ラマン散乱は、ごく短時間で起き、不確定性原理からエネルギー保存を要求されない仮想中間状態を介した2つの遷移の結合と考えられる。

ラマン散乱のファインマン・ダイアグラム

- ラマン過程は①入射光による基底状態 $|0\rangle$ から仮想的中間状態 $|\alpha\rangle$ への励起、②電子格子相互作用 H_{EL} による、フォノンの生成と消滅を通じた別の励起中間状態 $|\beta\rangle$ への遷移、③励起中間状態から散乱光を放出して基底状態への復帰、から成り立っている。
- 注意すべきは、①→②→③の過程が時間の遅れなく同時に生じることで、光吸収→発光の過程とは根本的に異なっていることである。

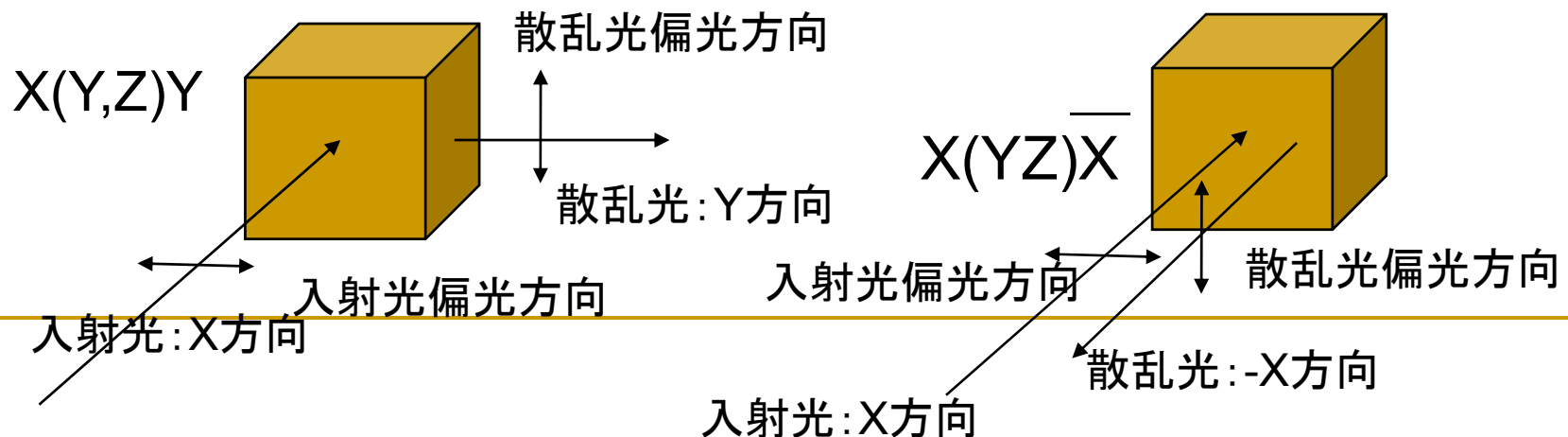
$$\sum_{\alpha\beta} \frac{\langle 0|H_A|\beta\rangle\langle\beta, n\pm 1|H_{EL}|\alpha, n\rangle\langle\alpha|H_A|0\rangle}{(E_\alpha - \hbar\omega_i)(E_\beta - \hbar\omega_s)}$$



4.3 ラマン散乱の選択則

ラマン散乱の散乱配置

- ラマン散乱強度が実験配置によってどのように変化するのであろうか。
- 散乱配置を表す表記法は $X(Y,Z)Y$ などと書かれるが、最初の X は入射光の入射方向、最後の Y は散乱光の進行方向、 $()$ 内は偏光を表し、最初の Y は入射光の偏光方向、 Z は散乱光の偏光方向である。
- $X(Y,Z)Y$ では、 x 軸方向正の向きに y 方向に偏光した光が入射し、 y 軸正の向きに出てきた z 方向に偏光した散乱光を観測する。
- $X(YZ)\bar{X}$ では、入射光の向きと逆向きに出てきた z 方向に偏光した散乱光を観測している場合である。



ラマン散乱の散乱効率

- ラマン散乱の古典論において、散乱効率は $(\sum_{\rho\sigma}(\rho \cdot \mathbf{e}_s)(\sigma \cdot \mathbf{e}_i) \alpha_{\rho\sigma})^2$ に比例することがわかった。
- 散乱テンソルを \mathbf{R}^j とすると散乱効率 S は
$$S = A \sum_j (\mathbf{e}_s \mathbf{R}^j \mathbf{e}_i)^2$$
 によって表される。ここに、縮退したモードについては各ラマンテンソルの和をとる。
- ラマンテンソルは、各既約表現に対し次表で与えられている。

Oh群、Td群のラマンテンソル

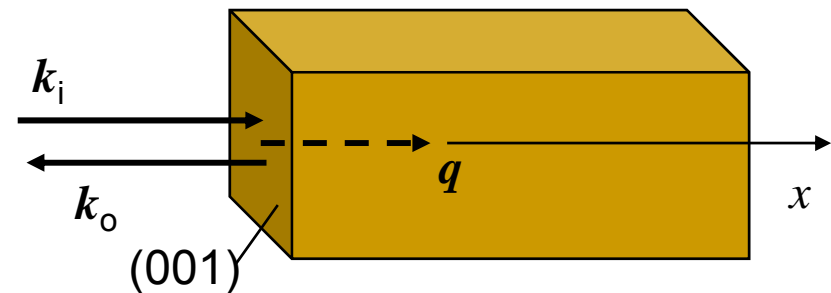
	$\begin{bmatrix} a & 0 & 0 \\ 0 & a & 0 \\ 0 & 0 & a \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} b & 0 & 0 \\ 0 & b & 0 \\ 0 & 0 & -2b \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} -\sqrt{3}b & 0 & 0 \\ 0 & \sqrt{3}b & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & d \\ 0 & d & 0 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0 & 0 & d \\ 0 & 0 & 0 \\ d & 0 & 0 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0 & d & 0 \\ d & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$
O_h	A_{1g}	E_g		F_{2g}		
T_d	A_1	E		$F_2(x)$	$F_2(y)$	$F_2(z)$

C_{6v} のラマンテンソル。

	$\begin{bmatrix} a & & \\ & a & \\ & & a \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} & & \\ & & c \\ c & & \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} & & -c \\ & & \\ -c & & \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} & d & \\ d & & \\ & & \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} d & & \\ & & \\ & & -d \end{bmatrix}$
C_{6v}	$A_1(z)$	$E_1(x)$	$E_1(y)$	E_2	E_2

Siのラマン選択則[1]

- (001)面をもつSiを用い後方散乱配置 $X(Y'Z')\bar{X}$ で測定したとする。(X//<100>)
- 入射光の偏光ベクトルの向きY'と結晶の<010>軸とがなす角度を θ とする。Z'をY'に垂直とすると
$$e_i = (0, \cos\theta, \sin\theta)$$
$$e_s = (0, -\sin\theta, \cos\theta)$$
- Z'をY'に平行とすると
$$e_i = e_s = (0, \cos\theta, \sin\theta)$$



Siのラマン選択則[2]

■ $S=A\Sigma_j(\mathbf{e}_s \mathbf{R}^j \mathbf{e}_i)^2$ に代入すると、散乱強度は F_{2g} モードに対し

■ $Y' \perp Z'$ の場合

$$X(Y',Z')\bar{X}:(0 \ \cos\theta \ \sin\theta) \begin{pmatrix} 0 & d & 0 \\ d & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 \\ -\sin\theta \\ \cos\theta \end{pmatrix} + (0 \ \cos\theta \ \sin\theta) \begin{pmatrix} 0 & 0 & d \\ 0 & 0 & 0 \\ d & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 \\ -\sin\theta \\ \cos\theta \end{pmatrix} + (0 \ \cos\theta \ \sin\theta) \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & d \\ 0 & d & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 \\ -\sin\theta \\ \cos\theta \end{pmatrix}$$

$$=(0 \ \cos\theta \ \sin\theta) \begin{pmatrix} 0 \\ d \cos\theta \\ -d \sin\theta \end{pmatrix} = d(\cos^2\theta - \sin^2\theta) = d \cos 2\theta$$

■ 散乱効率 $S=Ad^2(\cos 2\theta)^2$

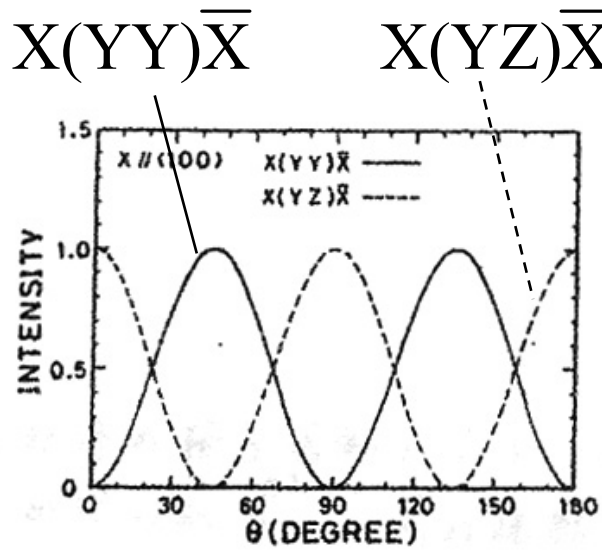
■ $Y' // Z'$ の場合

$$X(Y',Z')\bar{X}:(0 \ \cos\theta \ \sin\theta) \begin{pmatrix} 0 & d & 0 \\ d & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 \\ \cos\theta \\ \sin\theta \end{pmatrix} + (0 \ \cos\theta \ \sin\theta) \begin{pmatrix} 0 & 0 & d \\ 0 & 0 & 0 \\ d & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 \\ \cos\theta \\ \sin\theta \end{pmatrix} + (0 \ \cos\theta \ \sin\theta) \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & d \\ 0 & d & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 \\ \cos\theta \\ \sin\theta \end{pmatrix}$$

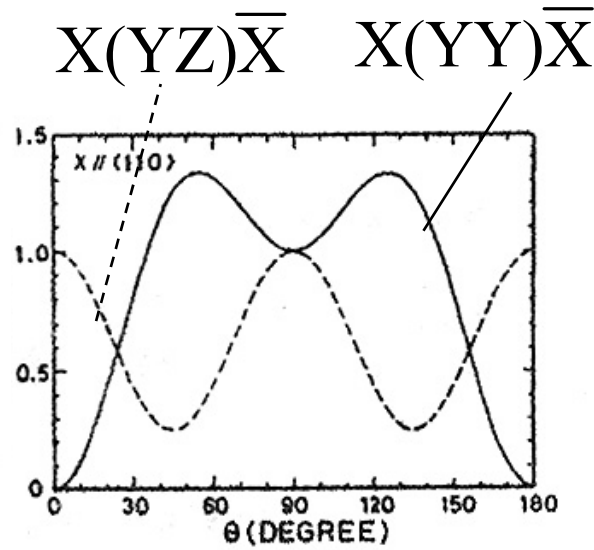
$$=(0 \ \cos\theta \ \sin\theta) \begin{pmatrix} 0 \\ d \sin\theta \\ d \cos\theta \end{pmatrix} = 2d \sin\theta \cos\theta = d \sin 2\theta$$

■ 散乱効率 $S=Ad^2(\sin 2\theta)^2$

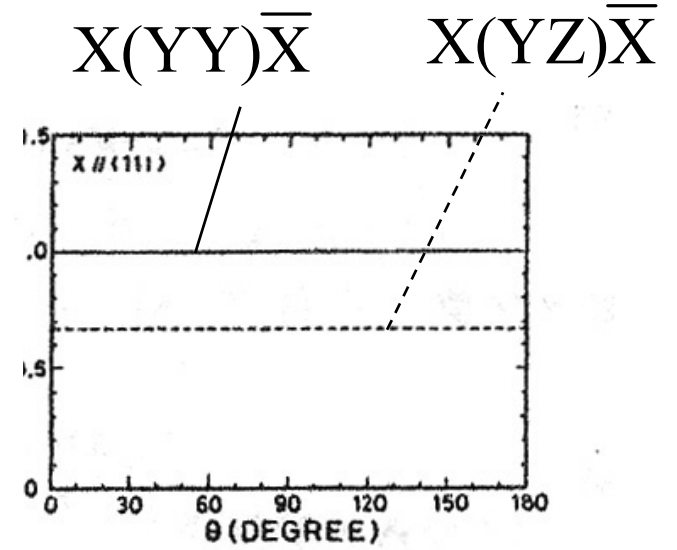
Siのラマン選択則[3]



$X \parallel (100)$



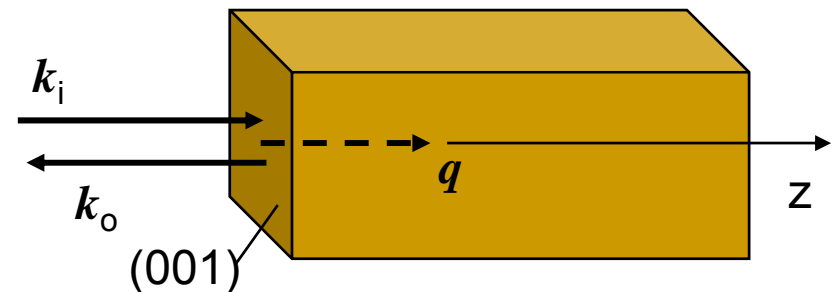
$X \parallel (110)$



$X \parallel (111)$

ZB結晶のラマン選択則(1)

- ラマン散乱が生じる条件は $e_s R^j e_i \neq 0$ である。
- GaAsなど閃亜鉛鉱結晶の対称性は点群Tdで表現される。点群Tdでラマン活性の有無を検討してみよう。
- 図の後方散乱配置では、波数ベクトルの選択則から、フォノンの波数ベクトル q の方向は[001]方向である。
 - 従って、LOフォノンの分極は $[R]=[A_1(z)]$,
TOフォノンの分極は(x, y)方向である。 $[R]=[E_1(x)], [E_1(y)]$
 - 入射光と散乱光の偏光ベクトルは $x=[100]$ または $y=[010]$ である
- この条件で全ての組合せに関して $e_s R^j e_i$ を計算する。



ZB結晶のラマン選択則(2)

LOフォノン

$Z(X, X)\bar{Z}$, $Z(X, Y)\bar{Z}$, $Z(Y, X)\bar{Z}$, $Z(Y, Y)\bar{Z}$ について式を計算

$$Z(X, X)\bar{Z} : \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & d & 0 \\ d & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 \\ d \\ 0 \end{pmatrix} = 0$$

$$Z(X, Y)\bar{Z} : \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & d & 0 \\ d & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} d \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} = d$$

$$Z(Y, X)\bar{Z} : \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & d & 0 \\ d & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 \\ d \\ 0 \end{pmatrix} = d$$

$$Z(Y, Y)\bar{Z} : \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & d & 0 \\ d & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} d \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} = 0$$

- 従って、LOフォノンによる散乱は、 $e_i \perp e_s$ の条件で観測される。

ZB結晶のラマン選択則(3)

TOフォノン, $F_2(x)$

$Z(X, X)\bar{Z}$, $Z(X, Y)\bar{Z}$, $Z(Y, X)\bar{Z}$, $Z(Y, Y)\bar{Z}$ について式を計算

$$Z(X, X)\bar{Z}: \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & d \\ 0 & d & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} = 0$$

$$Z(X, Y)\bar{Z}: \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & d \\ 0 & d & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ d \end{pmatrix} = 0$$

$$Z(Y, X)\bar{Z}: \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & d \\ 0 & d & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} = 0$$

$$Z(Y, Y)\bar{Z}: \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & d \\ 0 & d & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ d \end{pmatrix} = 0$$

- 従って、x方向に振動するTOフォノンによる散乱は、観測されない。

ZB結晶のラマン選択則(4)

TOフォノン, $F_2(y)$

$Z(X, X)\bar{Z}$, $Z(X, Y)\bar{Z}$, $Z(Y, X)\bar{Z}$, $Z(Y, Y)\bar{Z}$ について式を計算

$$Z(X, X)\bar{Z}: (1 \ 0 \ 0) \begin{pmatrix} 0 & 0 & d \\ 0 & 0 & 0 \\ d & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} = (1 \ 0 \ 0) \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ d \end{pmatrix} = 0$$

$$Z(X, Y)\bar{Z}: (1 \ 0 \ 0) \begin{pmatrix} 0 & 0 & d \\ 0 & 0 & 0 \\ d & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix} = (1 \ 0 \ 0) \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} = 0$$

$$Z(Y, X)\bar{Z}: (0 \ 1 \ 0) \begin{pmatrix} 0 & 0 & d \\ 0 & 0 & 0 \\ d & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} = (0 \ 1 \ 0) \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ d \end{pmatrix} = 0$$

$$Z(Y, Y)\bar{Z}: (0 \ 1 \ 0) \begin{pmatrix} 0 & 0 & d \\ 0 & 0 & 0 \\ d & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix} = (0 \ 1 \ 0) \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} = 0$$

- 従って、y方向に振動するTOフォノンによる散乱も、観測されない。

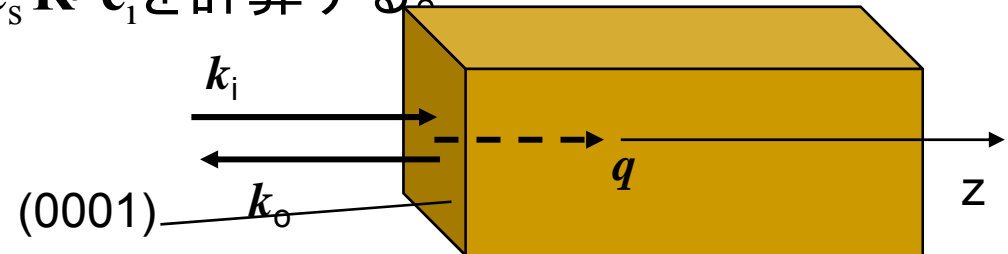
ZB結晶のラマン選択則(5)

結晶面方位	LOフォノン	TOフォノン
(001)	許容	禁止
(110)	禁止	許容
(111)	許容	許容

- この選択則から、結晶方位を決定することが出来る。

WZ結晶のラマン選択則(1)

- GaNなど閃亜鉛鉱結晶の対称性は点群 C_{6v} で表現される。点群 C_{6v} でラマン活性の有無を検討してみよう。
- 図の後方散乱配置では、波数ベクトルの選択則から、フォノンの波数ベクトル q の方向は $[0001]$ 方向である。
 - 従って、LOフォノンの分極は従って、LOフォノンの分極は $[R]=[A_1(z)]$, TOフォノンの分極は (x, y) 方向である。 $[R]=[E_1(x)], [E_1(y)]$
 - 入射光と散乱光の偏光ベクトルは $x=[100]$ または $y=[010]$ である
- この条件で全ての組合せに関して $e_s R^j e_i$ を計算する。



	$\begin{bmatrix} a & & \\ & a & \\ & & a \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} & & c \\ & & \\ & & c \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} & & -c \\ & & \\ -c & & \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} & & d \\ & & \\ d & & \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} & & d \\ & & \\ & & -d \end{bmatrix}$
C_{6v}	$A_1(z)$	$E_1(x)$	$E_1(y)$	E_2	E_2

WZ結晶のラマン選択則(2)

LOフォノン $Z(X, X)\bar{Z}$, $Z(X, Y)\bar{Z}$ について式を計算

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

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

- 従って、LOフォノンによる散乱は A_1 が e_i/e_s の条件で観測される。TOフォノンは E_2 が観測される。

TOフォノン

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

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

WZ結晶のラマン選択則(3)

E1モード $Z(X, X)\bar{Z}$, $Z(X, Y)\bar{Z}$ について式を計算

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

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

- この配置では、E1モードは不活性である。

WZ結晶のラマン選択則(4)

$X(Z, Z)\bar{X}$, $X(Z, Y)\bar{X}$ について式を計算

E1モード

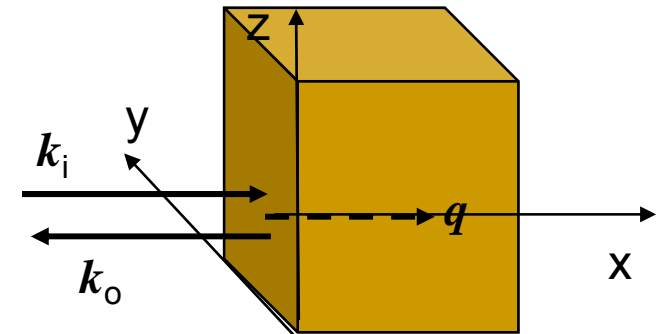
$$(0 \ 0 \ 1) \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & c \\ 0 & c & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} + (0 \ 0 \ 1) \begin{pmatrix} 0 & 0 & -c \\ 0 & 0 & 0 \\ -c & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} = (0 \ 0 \ 1) \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ -c \end{pmatrix}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

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

A1モード

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

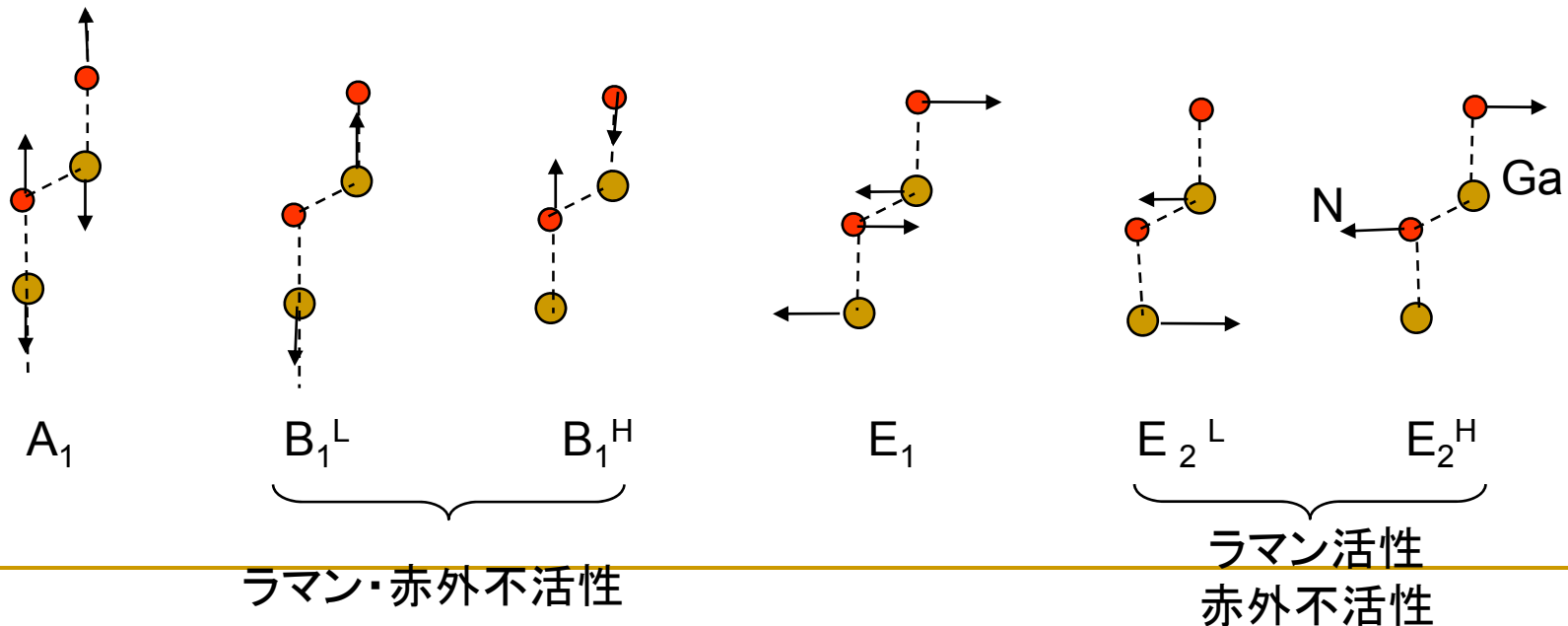
$$(0 \ 0 \ 1) \begin{pmatrix} a & 0 & 0 \\ 0 & a & 0 \\ 0 & 0 & a \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix} = (0 \ 0 \ 1) \begin{pmatrix} 0 \\ a \\ 0 \end{pmatrix} = 0$$



- 偏光配置ZZでは、A1とE1(y)モードが観測される。
- 偏光配置ZYでは、E1(x)が観測される。

GaNのラマンスペクトルと選択則

- 中心対称なし
- $\Gamma=2A_1+2E_1+2B_1+2E_2$ (2+4+2+4=12)
 - 3個の音響モード: A_1+E_1 (1+2=3)
 - 9個の光学モード: $A_1+E_1+2B_1+2E_2$ (1+2+2+4=9)
 - このうち、 B_1 モード2本は不活性。



5. 結晶性の評価

Γ点光学フォノンに対するひずみの効果

- 格子定数の異なる半導体のヘテロエピ成長においては、界面付近において結晶ひずみが生じる。ラマン分光はひずみの定量的で簡便な評価法として活用されている。
- 結晶に格子ひずみ存在する場合、ZBおよびダイヤモンド構造におけるΓ点フォノンの運動方程式は
 - $Md^2u_i/dt^2 = -[K_{ij}^0 u_j + \sum_{klm} (\partial K_{ik} / \partial e_{lm}) e_{lm} u_k]$
 - ここに u_i は2原子の相対変位で $u_i = A \exp(iqr - i\omega t)$, K_{ij}^0 はひずみがない状態での有効バネ定数、 $\partial K_{ik} / \partial e_{lm}$ はひずみによるバネ定数の変化、 l, m, k は立方晶の主軸方位 x, y, z のいずれかである。
- $\partial K_{ik} / \partial e_{lm} = K_{ik,lm}$
 - $K_{xx,xx} = K_{yy,yy} = K_{zz,zz} = Mp$, $K_{xx,y} = K_{yy,zz} = K_{zz,xx} = Mq$, $K_{xy,xy} = K_{yz,yz} = K_{zx,zx} = Mr$

フォノンの運動方程式(つづき)

$$\begin{vmatrix} p\varepsilon_{xx} + q(\varepsilon_{yy} + \varepsilon_{zz}) - \lambda & 2r\varepsilon_{xy} & 2r\varepsilon_{xz} \\ 2r\varepsilon_{xy} & p\varepsilon_{yy} + q(\varepsilon_{zz} + \varepsilon_{xx}) - \lambda & 2r\varepsilon_{yz} \\ 2r\varepsilon_{xz} & 2r\varepsilon_{yz} & p\varepsilon_{zz} + q(\varepsilon_{xx} + \varepsilon_{yy}) - \lambda \end{vmatrix} = 0$$

- 固有値は $\lambda = \omega^2 - \omega_0^2 \sim 2\omega_0(\omega - \omega_0) = 2\omega_0\Delta\omega$
従って、ひずみによる振動数の変化は近似的に
 $\Delta\omega = \lambda/2\omega_0$ となる。
- 従って、上の方程式を解いて、固有値 λ を歪みの関数として
求めてあれば、振動数のシフトから歪みを評価できる。

フォノンの運動方程式(つづき)

- (001)基板にエピ成長したとき、[100],[010]方向に2軸性のひずみ(ε)を仮定すると、

- $\varepsilon_{xx} = \varepsilon_{yy} = \varepsilon$, $\varepsilon_{zz} = [2S_{12}/(S_{11}+S_{12})] \varepsilon$, $\varepsilon_{xy} = \varepsilon_{yz} = \varepsilon_{zx} = 0$

$$\begin{vmatrix} \left((p+q) + \frac{2qS_{12}}{S_{11}+S_{12}} \right) \varepsilon - \lambda & 0 & 0 \\ 0 & \left(\frac{2qS_{12}}{S_{11}+S_{12}} + (p+q) \right) \varepsilon - \lambda & 0 \\ 0 & 0 & 2 \left(p \frac{S_{12}}{S_{11}+S_{12}} + q \right) \varepsilon - \lambda \end{vmatrix} = 0$$

$$\left\{ \lambda - \left(p + q + \frac{2qS_{12}}{S_{11}+S_{12}} \right) \varepsilon \right\}^2 \left\{ \lambda - \left(\frac{pS_{12}}{S_{11}+S_{12}} + q \right) \varepsilon \right\} = 0$$

$$\lambda = \left(p + \frac{S_{11}+3S_{12}}{S_{11}+S_{12}} q \right) \varepsilon \longrightarrow \Delta\omega_{xx} = \Delta\omega_{yy} = (1/2\omega_0) \left[p + q \frac{S_{11}+3S_{12}}{S_{11}+S_{12}} \right] \varepsilon$$

$$\lambda = \left(\frac{pS_{12}}{S_{11}+S_{12}} + q \right) \varepsilon \longrightarrow \Delta\omega_{zz} = (1/2\omega_0) \left[pS_{12}/(S_{11}+S_{12}) + q \right] \varepsilon$$

振動数の異方性が生じる。

混晶のフォノン

- 2種類の化合物半導体の混晶 $A_xB_{1-x}C$ (GaAlAsなど)、 AB_xC_{1-x} (GaAsPなど)では、混晶比に依存してフォノン振動数が変化するが、1モード型(融合型)、2モード型(自己主張型)、部分2モード型に分類できる。
- 1モード型: ZnSeTe, ZnCdS、2モード型: GaAlAs, GaAsP, AlGaN

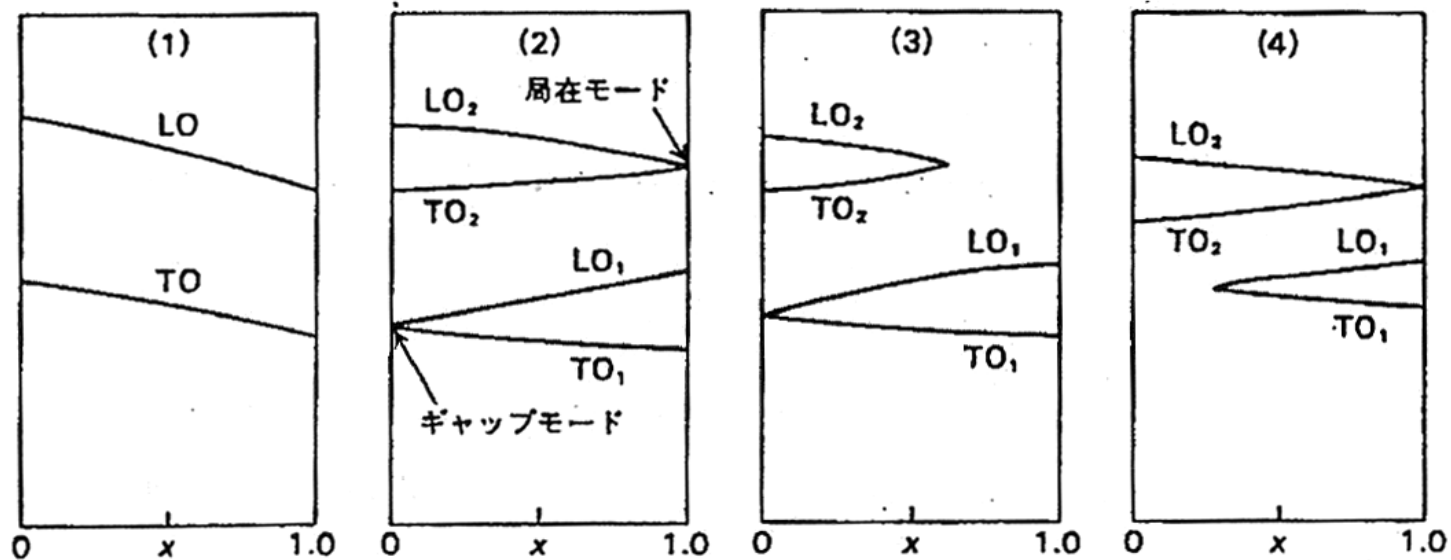


図4. ABC 3元混晶の Γ 点近傍における光学フォノン振動数の混晶比依存性[1]。(1)1モード型(融合型)、(2)2モード型(自己主張型)、(3),(4)部分的2モード型。