

液体内に於ける光の分子散亂 並にラーマン効果

今 堂 健 雄

1. 序

2. 分子散亂(分子チンダル効果)

I. 基礎的假定

II. 一つの分子からの二次的放射

III. 整向散亂

IV. 密度散亂

V. 散亂光の亂偏極及びその強さ

3. 螢光

4. コムプトシ効果

5. ラーラン効果

I. ラーマン効果と螢光との相違

II. ラーマン効果の發起する機作

III. ラーマン効果の線

IV. ストークスの法則に反する線

V. 水溶液並に固體に於けるラーマンスペクトル

VI. ラーマン線の偏極状態

VII. 光の分散論との關係

VIII. ラーマン線は粘着波か否か

6. 文献

序

暗室内に太陽の光線を導いて是を是と直角の方向から観測して光束を認め得る。是は所謂チンダル現象 (Tyndall phenomenon) であつて空氣中に浮遊してゐる塵埃などの微粒子による光の散亂 (Scattering) に原因して起る光の二次的放射による現象である。この現象は亦塵埃などの全くない空氣或は全ての瓦斯及び透明な液體並に固體についても認められるのである。この場合には塵埃などの微粒子に代るものはそれ等の分子自身で、分子チンダル効果或は分子散亂と稱せられるものである。こゝには特に透明な液體についてその分子散亂の理論並に實際を述べる。この他光の二次的放射の現象としてよく知られてゐるものに或種瓦斯液體の示す螢光 (Fluorescence) がある。勿論この中には或種固體に認められる燐光 (Phosphorescence) 並に金屬瓦斯等によく知られてゐる共振 (Resonance) の現象も含まれてゐる。猶X-線の範圍に於ては上の何れとも全く異なる二次的放射が認められる。それは所謂コムプトン効果 (Compton effect) であつて、X-線が電子或は原子に衝突してそこから入射光線に全く含まれてゐない新しいX-線(即波長の全く異なるX-線)が二次的に放射されるのである。最近 Raman は分子散亂の研究から更に新しい二次的放射を発見した。光が分子にて散亂するとき一つの光量子の一部分のエネルギーはその分子を興奮させる (excite) に用ひられエネルギーの残りの部分がその分子から二次的に放射される。この二次的放射(ラーマン効果: Raman effect)は光の散亂とも異り又コムプトン効果、螢光とも異なる性質のものである。

こゝには分子散亂、螢光、コムプトン効果最後にラーマン効果を説明

し、その各の見解の相違を述べたいと思ふ。

分子散亂(分子チンダル効果)

分子散亂は透明な瓦斯、液體並に固體について認められる現象で故に Lord Rayleigh は大空の青色について始めて分子散亂を以て説明した。若し空氣によつて光が散亂しなければ如何に太陽が強く輝いても大空は暗黒で太陽はその暗い背景の中から強く浮き出る筈であらう。又海の水の青く見え、氷の大きな塊が青く見えるも更に又硝子の青味を帯びるも皆この分子散亂に起因するのである。瓦斯の場合にはその散亂光の強さが弱いから是を實驗室で行ふのは困難であるが液體などの場合には容易に是を實驗室にて觀測することが出来る。

然らばこの分子散亂は何によつて起るか。光が入射してゐるときにはそこには必ず電場があり、その電場内に介在する分子を考へればその分子は一種の能率 (moment) を持ち、電場の振動に従つて振動する、即その分子の振動自身は新しい二次的の粘着波動 (Coherent wave) の源となる。吾々が散亂光を認め得るのはこれ等の粘着波動の合成波である。従つて若し分子が球對稱形にて規則正しく配列して居れば干涉の結果その合成光波は皆無である。散亂現象は分子の配列が亂れれば亂れるほど著しくなる。又一般に分子の形は簡單な球形のものではなく、非球形の複雑な形をして居り、それ等分子の各は任意の方向に向いて入り亂れてゐる。この整向 (orientation) が亂れれば亂れるほど散亂現象も亦著しくなる。故に散亂現象に關係するものは分子の光學的異方性及び密度並に整向の變動 (fluctuation) である。瓦斯又は溶液は臨界溫度に於て分子の配列が著しく亂され、即素體積を考へてその中に含まれる分子の数の變動が著しくなり、従つて散亂光の強さも著しく強くなり、所謂臨界乳光 (critical opalescence) の現象を呈する。

(28)

(今堂健雄) 液体内に於ける光の分子散亂並にラーマン効果

散亂現象の理論についてはこの臨界乳光に関する Smoluchowski¹⁾ 並に Einstein²⁾の研究を特記しなければならぬ。散亂現象は其の他多くの學者³⁾によつて研究を遂げられその理論と實驗結果とはよく一致してゐる。Culcutta の Raman⁴⁾ の研究室にては數年前からこの問題について研究をなして居り實驗的結果も澤山にあけられてゐる。こゝにはそれ等に基づいて液體の場合の分子散亂現象を理論的に説明する。然し吾々の求むるものは散亂現象の理論的の詳しい討議ではなくして如何にして散亂なる現象が起るかといふその機作についてである。従つてこゝにもこの現象の機作についてその概念を明とかにしたいと思ふ。

I. 基礎的假定

この問題の理論を明らかにする爲には先づ液體を形成してゐる分子の光學的性質空間に於けるそれ等の配列並に整向及び分子に働く實際の電場を考へなければならぬ。分子の光學的性質として分子はその主光軸と稱せられる三つの方向に對して各異る偏極をなし得ると假定する。分子の空間に於ける配置並に整向に關しては今日吾々は充分な材料を持つてゐない。液體を形成してゐる分子は恐らく理想結晶固體と完全瓦斯との二つの極端な場合の中間の特性を持つだらうといふことは誰しも想像することである。若し液體を充分長い時間放置して置けば個々の分子はその時間の間に凡ての可能な位置及整向をとり得て宛も瓦斯と同様の状態にある。又一方隣り合ふ分子相互の關係を見れば液體は固體と似た状態にある。分子は或有限の大きさを持つて居りそれが密に集つて液體を形成してゐるのであつて、従つて分子相互は互に或程度まで他の運動の自由度を抑制するから分子の空間配置は任意であり得ないと考へるのが至當である。

—(紹介)—

他方分子の整向の自由度は多くの場合液体中にて比較的抑制を受けない。分子間の衝突は分子の空間配置に對して一の抑制となるけれども、この場合にも整向の自由度は變らないと見做される。

概念を更に明瞭にする爲に分子の大きさに比して遙かに大きい素體積を液体内にとり、その中に含まれる分子の数の變動及び整向を考へる。先づ次の假定を認める。

(1) 素體積 δv 内に起る液体の密度の變動は Smoluchowski-Einstein の式にて表はされる。即

$$\overline{\delta n^2} = \frac{RT\beta n_0^2}{N\delta v} \dots \dots \dots (1)$$

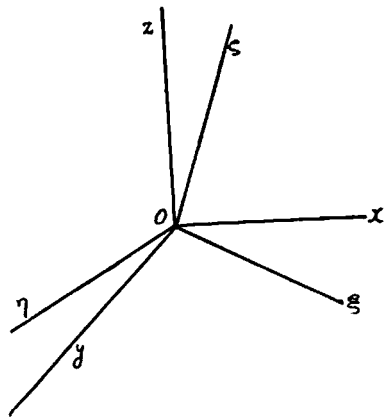
こゝに $\overline{\delta n^2}$ は單位容積内の分子の數 n_0 からの偏差の自乗の平均値である。R及Nは瓦モルに對する瓦斯恒數及アボガドロ數である。 β は等溫壓縮度(isothermal compressibility) Tは絶對溫度である。

(2) 素體積内に持つ分子の數は常にそれ等が全く抑制なしに任意に整向してゐても同様である。又整向の變動は密度の變動と無關係である。

第一圖

II. 一つの分子からの二次的放射

空間に固定した坐標 x, y, z 系の x -軸の方向に液体の中を直線偏光の光束が入射すると考へ、光波の電氣ベクトルEは z -軸の方向にあるとし、光波の影響の下に原点にある分子が放射すると考へる。分子に固定した他の坐標系 ξ, η, ζ の軸を分子の光軸の方向にとる。空間に於ける整向は Euler の角 θ, ϕ, ψ によつて



(30)

(今堂健雄) 液体内に於ける光の分子散亂並にラーマン効果

x, y, z 軸に關して定義される。異なる方向の間の角の餘弦は次の表によつて與へられる。

	x	y	z
ξ	$\alpha_{11} = \cos\theta \cos\phi \cos\psi$ $-\sin\phi \sin\psi$	$\alpha_{12} = \cos\theta \sin\phi \cos\psi$ $+\cos\phi \sin\psi$	$\alpha_{13} = -\sin\theta \cos\psi$
η	$\alpha_{21} = \cos\theta \cos\phi \sin\psi$ $-\sin\phi \cos\psi$	$\alpha_{22} = -\cos\theta \sin\phi \sin\psi$ $+\cos\phi \cos\psi$	$\alpha_{23} = \sin\theta \sin\psi$
ζ	$\alpha_{31} = \sin\theta \cos\phi$	$\alpha_{32} = \sin\theta \sin\phi$	$\alpha_{33} = \cos\theta$

次に液体内の分子に作用する實際の電場について考へるに、是が瓦斯の場合ならば是は全く入射光波によるものゝみであるが、この場合には周囲の分子に生じた doublet による電場をも加へなければならぬ、簡單の爲に光波の單位ベクトルによつて液体内に偏極電場が出來、この爲に一つの分子に ξ, η, ζ 軸に沿ふて附與される能率を夫々 A, B, C とすれば光波の電氣ベクトル E によつてその軸に沿ふて 0 に於ける分子に生じる實際の能率は夫々

$$\left. \begin{array}{l} AE\alpha_{13} \\ BE\alpha_{23} \\ CE\alpha_{33} \end{array} \right\} \dots\dots\dots (2)$$

を以て表はされる。是等の x -軸への分能率の和をとれば

$$M_x = E(A\alpha_{13}\alpha_{11} + B\alpha_{23}\alpha_{21} + C\alpha_{33}\alpha_{31}) \dots\dots\dots (3)$$

となる。入射光の傳播の方向及振動の方向の各に直角な方向即 x -軸の方向に沿ふて分子から遠ざかつた位置に及ぼすこの x -分放射の振幅は

$$\frac{\lambda^2}{d} M_x \dots\dots\dots (4)$$

—(紹介)—

に等しい、こゝに $k=2\pi/\lambda$ である。

同様にこの分子からの分放射の振幅は

$$\frac{k^2}{d} M_z \dots\dots\dots (5)$$

に等しいこゝに M_z は分子に附與された能率の z -軸に沿ふての分能率の和であつて、

$$M_z = E(\Delta\alpha_{13}^2 + B\alpha_{23}^2 + C\alpha_{33}^2) \dots\dots\dots (6)$$

を以て表はされる。

III. 整 向 散 亂

假りに光學的に等方性の分子からなる液體を考へて見るに、この場合には整向の變動は存在しない、従つてこれに Z -方向にベクトルを有する光が入射すれば分子から二次的に放射する光も矢張り Z -方向にのみベクトルを有し、 X -方向の分放射を持たない。故に x -方向の分放射は分子が光學的異方性である爲に起る整向の變動のみによつて起り、是に反し Z -方向の分放射は整向の變動と密度の變動とによつて起る放射が同時に含まれてゐる。

電場の占めてゐる空間を正六邊形の素體積からなる格子に分けて考へその素體積の一邊は波長に比して小さく、同時に非常に澤山の分子を含むに充分な大きさと考へる。一つの素體積内の分子の數及整向の變動は隣り合はせる素體積等のものゝ變動と無關係と考へられる。従つて任意の瞬間に於て一つの素體積内の分子からの放射は同位相と考へられ、觀測の位置に及ぼすそれ等の効果は單に個々の分子からの振幅を加へ合はして得られる。かくして例へば任意の瞬間に於ける素體積 δv からの x の方向の分放射の振幅は

$$X = \frac{k^2}{d} \sum M_x \dots\dots\dots (7)$$

—(紹 介)—

(32) (今堂健雄) 液体内に於ける光の分子散亂並にラーマン効果

にて與へられ、こゝに Σ は δv 内の全ての分子についての總和を示す。

次に異なる素體積による効果を組合はせる。是等の各は澤山の分子を含んで居り、分子は前に述べた如く何等抑制なしに任意に整向してゐるから ΣM の異なる素體積についての平均値は零となる。然し乍ら任意の一つの素體積については實際の値は一般に與へられた瞬間に於てその中に含まれてゐる分子の整向の機會 (chance) によつて決定される。従つて異なる素體積からの全體の効果は振幅を加へ合はせるのではなく振幅の自乗即光の強さを加へ合はせることによつて得られる。かくして問題は凡ての素體積について放射の強さの平均値を見出すことになり、又是は一の素體積からの光の強さの見込 (expectation) を見出す所謂確率 (probability) の問題に歸着する。

(1) から明らかな様に密度の變動は平均密度に比して非常に小であるから計算上色々の場合に於て素體積内の分子の全體の數は變らず只それ等の整向のみが任意に變化すると假定することが出来る。従つて δv からの X^2 の見込は

$$\overline{X^2} = \frac{k^4}{d^2} \times \left[\delta v \text{ からの } (\Sigma M_x)^2 \text{ の見込} \right]$$

にて與へられ

$$= \frac{k^4}{d^2} n_0 \delta v \overline{M_x^2} \dots \dots \dots (8)$$

に等しいこゝに $\overline{M_x^2}$ は素體積内の分子の凡てについての M_x^2 の平均値を示す、即凡ての可能な整向についてその總和をとりそれをその試みの數について平均する。次の式にて與へられる。

$$\overline{M_x^2} = \frac{\int_{\theta=0}^{\theta=\pi} \int_{\phi=0}^{\phi=2\pi} \int_{\psi=0}^{\psi=2\pi} E^2 (A\alpha_1\alpha_{11} + B\alpha_2\alpha_{21} + C\alpha_3\alpha_{31})^2 \sin\theta d\theta d\phi d\psi}{\int_{\theta=0}^{\theta=\pi} \int_{\phi=0}^{\phi=2\pi} \int_{\psi=0}^{\psi=2\pi} \sin\theta d\theta d\phi d\psi} \dots \dots (9)$$

$$= E^2 F, \dots \dots \dots (10)$$

こゝに

$$E = \frac{1}{10} [(A-B)^2 + (B-C)^2 + (C-A)^2] \quad (11)$$

(8)式から單位體積に對する散亂の x - 分放射の強さが得られる

$$I_x = \frac{k^4}{a^2} E^2 n_0 F \quad (12)$$

次に x -分放射に關して M_x に對する (6) 式を簡單に

$$M_x = EL \quad (13)$$

と書き得る。こゝに

$$L = A\alpha_x^2 + Bn_x^2 + C\alpha_z^2 \quad (14)$$

である。前に述べた x -分放射の場合の如く任意の瞬間に於て δv 内に於ける個々の分子からの放射の振幅を加へ合はせて振幅の總和を得。

$$Z = \frac{k^2}{d} E \Sigma L \quad (15)$$

Σ は前の如く δv 内の凡ての分子についての總和を意味す。前に述べた如く x -分放射の中には密度並に整向の變動の両者が含まれてゐるから Z を次に示す如く二つの項に分けて考へる。第一項は後に述べる如く密度の變動によつて起る放射の振幅となるものであるから便宜上一旦この項を加へて第二項に於て是を差引く。

$$Z = \frac{k^2}{d} E \left[\Sigma \frac{A+B+C}{3} + \Sigma \left(L - \frac{A+B+C}{3} \right) \right] \quad (16)$$

$$= \frac{k^2}{d} E \frac{A+B+C}{3} n \delta v + \frac{k^2}{d} E \Sigma \left(L - \frac{A+B+C}{3} \right) \quad (17)$$

$$= Z_1 + Z_2 \quad (18)$$

先づ Z_2 について考へる。任意の瞬間に於て異なる素體積に對する $\Sigma \left(L - \frac{A+B+C}{3} \right)$ の平均値が零となることは X の場合と同様に容易に理解される。然しこの場合にも亦任意の一つの素體積についての

(34) (今堂健雄) 液体内に於ける光の分子散亂並にラーマン効果

その實際の値は一般に零ではなく、その中の分子の整向の機會によつて全く決定される。従つて Z^2 に關しては前の如く異なる素體積による放射の強さを加へ合はせて全體の強さを得られる。

x -分放射の場合と同じ理由によつて Z^2 に關しての素體積 δv からの光の強さの見込は

$$Z_x^2 = \frac{k^2}{d^2} E^2 n_0 \delta v \left(L - \frac{A+B+C}{3} \right)^2 \dots\dots\dots (19)$$

にて最後の項の上の横線は凡ての整向についての平均を示す。

$$= \frac{k^4}{d^2} E^2 n_0 \delta v \times \frac{2}{45} \left[(A-B)^2 + (B-C)^2 + (C-A)^2 \right] \dots\dots\dots (20)$$

$$= \frac{k^4}{d^2} E^2 n_0 \delta v \times \frac{1}{4} F \dots\dots\dots (21)$$

かくして單位體積について散亂する分放射のこの部分の光の強さに對して

$$I_{x2} = \frac{4}{3} \frac{k^4}{d^2} E^2 n_0 F \dots\dots\dots (22)$$

を得。従つて

$$I_x + I_{x2} = \frac{7}{3} \frac{k^4}{d^2} E^2 n_0 F \dots\dots\dots (23)$$

なる式は單位體積に對する整向の變動による散亂即“整向散亂”を與へる。特別の場合として $A=B=C$ 即分子に附與される能率が等方性であれば $F=0$ にて整向散亂はなくなる。

IV. 密 度 散 亂

(12)式の第一項即

$$Z_1 = \frac{k^2}{2} E \frac{A+B+C}{3} n \delta v \dots\dots\dots (24)$$

に於て $\frac{A+B+C}{3}$ は外から加はる單位電場によつて分子に附與され

(今堂健雄) 液体内に於ける光の分子散亂並にラーマン効果 (35)

る平均能率である。この際素體積内の分子の密度の變動によつて電場は影響されないものと見做す、事實この影響は極めて僅かのものである。(24)を書き改めて

$$Z_1 = \frac{k^2}{d} E \frac{A+B+C}{3} n_0 \delta v + \frac{k^2}{d} E \frac{A+B+C}{3} \delta n \delta v \quad \dots\dots\dots(25)$$

第一項は素體積について一定の値のものであり、異なる素體積のものを組合はせてお互の干涉の結果消える。それは液体内の素體積の配置が規則正しい爲になくなるのである。然し第二項によつて表はされる振幅は機會の變動によつて決定されるものであり、その自乗を加へ合はせて結果として現はれる光の強さを得られる即

$$Z_1^2 = \frac{k^4}{d^2} E^2 \left(\frac{A+B+C}{3} \right)^2 \delta n^2 \delta v^2 \quad \dots\dots\dots(26)$$

(1)の關係及び

$$n_0 \frac{A+B+C}{3} = \frac{\mu^2 - 1}{4\pi} \quad \mu: \text{液體の屈折率}$$

の關係を用ひ

$$\overline{Z_1^2} = \frac{k^4}{d^2} E^2 \frac{RT\beta}{N} \left(\frac{\mu^2 - 1}{4\pi} \right)^2 \delta v^2 \quad \dots\dots\dots(67)$$

従つて單位體積に對してその密度の變動によつて起る散亂即“密度散亂”は

$$I_{z1} = \frac{k^4}{d^2} E^2 \frac{RT\beta}{N} \left(\frac{\mu^2 - 1}{4\pi} \right)^2 \quad \dots\dots\dots(28)$$

にて與へられる。 z -分放射の全體の強さは(22)及(28)から

$$\begin{aligned} I_z &= I_{z1} + I_{z2} \\ &= \frac{k^4}{d^2} E^2 \frac{RT\beta}{N} \left(\frac{\mu^2 - 1}{4\pi} \right)^2 + \frac{1}{3} \frac{k^4}{d^2} E^2 n_0 F \quad \dots\dots\dots(29) \end{aligned}$$

V. 散亂光の亂偏極及びその強さ

——(紹介)——

(36) (今堂健雄) 液体内に於ける光の分子散亂並にラーマン効果

Ox に沿ふて進む入射光が偏光でなければ入射光線の方角の分振動も亦考に入れなければならぬ。而して y-軸の方角の振動によつて x 及び z の方向に生ずる分放射は夫々 (12) 式に與へる量のものである。従つて x-分放射の強さは $2I_x$ に等しく z-分放射の強さは $I_x + I_z$ に等しい。それ等分放射の強さの比即亂偏極 (Depolarization) は

$$\tau = \frac{2I_x}{I_x + I_z} = \frac{2n_0 F}{\frac{RT\beta}{N} \left(\frac{\mu^2 - 1}{4\pi} \right)^2 + \frac{7}{15} n_0^2 V} \dots\dots\dots (30)$$

にて與へられる、 τ は観測によつて測定し得る値であるから、これから F の値を決めることが出来る。入射光の強さを $I_0 = 2E^2$ にて表はせば y-方向に散亂する光の全體の強さは

$$I = I_0 \frac{\pi^2}{24F} \frac{RT\beta}{N\lambda^4} (\mu^2 - 1) \frac{6 + 6r}{5 - 7r} \dots\dots\dots (31)$$

にて與へられる。かくして入射光のエネルギーは非常に僅か宛ではあるがその一部のエネルギーを散亂現象の爲に費し従つて光はそれだけ強さを減じて行く。

この分子散亂光の強さを Raman 及 Krishnan⁴⁾ の研究に基づいてその實驗的に得た値と (31) から計算によつて得た値とを比較して見るに非常によく一致してゐるのを認める(第一表)。

第一表に於て第二列は實驗的に測定した亂偏極 (depolarization) を示し第三及四列は夫々計算並に實驗から得た I の値をエーテルの場合の I の値を 1 にとり、それに對する比を以つて表はす。

第 一 表

散亂光の強さの計算値と観測値との比較

液 體	r (観 測)	1 (エーテル=1)に對する比)30°Cに於て	
		(31)式よりの計算値	観 測 値
水	0.085	0.19	0.19
メチルアルコール	0.060	0.51	0.56
エチルアルコール	0.053	0.58	0.57
酢酸エチル	0.230	0.95	0.98
四鹽化炭素	0.053	0.06	1.02
クロホルム	0.240	1.31	1.26
酢酸	0.455	1.39	1.42
鹽化エチレン	0.36	1.40	1.44
臭化エチレン	0.250	1.55	1.58
ベンゼン	0.47	3.13	3.2
トルエン	0.51	3.22	3.4
アニリン	0.60	3.59	3.42
メタキシレン	0.57	3.90	3.87
クロールベンゼン	0.58	4.00	4.10
ニトロベンゼン	0.74	7.6	10.5
二硫化炭素	$\begin{cases} 0.64 \\ 0.685 \end{cases}$	$\begin{cases} 10.7 \\ 14.1 \end{cases}$	12.9

多くの液體の分子散亂の研究は最近に至つて發達して來たので以前にはこの分子散亂現象は螢光と誤認される場合が屢あつたのである。液体内を通る光束を是を是と直角の方向から觀測して光束を認め得る事實を若し是が以前ならば分子散亂と考へず液体内に浮游してゐる粒子或は瓦斯の泡等による普通のチンゲル効果か或は液體自身又はその中に含まれてゐる不純物の爲に起る螢光に歸せられる場合が屢あつた、實際色素の稀薄溶液又有機物を僅かに加へることによつて生ずる二次的放射は全く螢光によるものである。

(38)

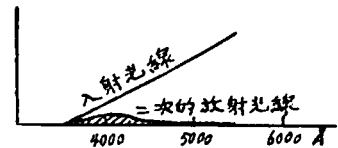
(今堂健雄) 液体内に於ける光の分子散亂並にラーマン効果

螢 光

螢光と分子散亂即分子チンダル効果との間には外観的にも亦その成生の機作の上にも全く相違がある。散亂現象は全く密度或は整向の變動によつて起るものであつて、その光は入射光と全く同じ波長のものである。(31)の式にて明らかな様に散亂光の強さは波長の四乗に逆比例する。即波長が短くなるに従つて散亂光の強さが強くなる。又入射光が單色光であれば散亂する光も矢張りその波長の單色光にて振動数は全く變らない。只入射光が赤に近づくに従つて散亂する光の強さが入射光のに比して著しく弱くなる。入射光が白色光であれば散亂する光は既に前に述べた様に色に對するその強さの分布が異なる爲に青紫色である。第二圖に於て入

第 二 圖

入射光線が白光である場合にチンダル效果に於ける入射及二次的光線のスペクトル強のきの關係



射光並に散亂する光のスペクトルの強さの分布を示す。是に對し螢光には或種興味のある單一原子瓦斯の共振放射を除外しては全く是と異り入射光よりも一般に長波長の光即振動数の少い光が二次的に放射され

る。所謂 Stokes の法則に従ふのである。液體について言へばその放射スペクトルは紫外光線又は可視光線の範圍にある一つ又は澤山の不鮮明な帶狀スペクトルからなる。一般の螢光が起る場合に是等帶の光の強さの分布は入射光の波長に無關係である。是を發起させるに白色光を用ひても單色光を用ひてもその二次的放射の強さの分布には變りなく、只光の強さの總和に影響あるのみである(第三圖A)。

Stokes の法則に従つて或特殊の溶液例へば硫酸キニンの氷溶液はそれに特有な青紫色の螢光を呈す。螢光は液體に吸收される入射光

の一部のエネルギーによつて起る、従つて等しいエネルギーの入射光にて螢光を惹起せしめる際入射光の波長と溶液の吸収帯の位置とが一致する場合には光の強さが最も著しくなる。一般に吸収したエネルギーの全部を螢光として放射させることは出来ない、大部分は他の方法即熱場合によつては化學反應に用ひられる。然し特別の場合には吸収したエネルギーの殆んど 100% を螢光として放射することがある。螢光によつて一般に前に述べた共振放射にもあてはまるが時間的に二つの階梯が行はれる。その第一は吸収で次いで行はれるものが放射である。第一の階梯から第二の階梯を半分経過する迄に要する時間(平均消耗時間)は極めて短く 10^{-7} — 10^{-9} 秒の程度のものである。是に反し散亂現象は全く鏡像作用と同様に入射光が他の方向に曲つて直接傳播すると考へられる。光が弱い爲に正確に觀測出来ないけれども入射光が遮斷されて後に猶光つてゐる時間は 10^{-9} 秒に比して遙かに小である。分子散亂の場合には吸収の階梯は全く行はれない。例へば透明な液體について見るにそれ等は可視光線の範圍に於ては吸収帯を持たない。従つて入射光のうち散亂するものは極めて僅かで青紫の光にて 10^{-5} の程度である。是に反しその有効率は 100% である。即入射光のうち散亂するエネルギーは完全に定量的に散亂放射として見出される。

コムプトン効果

この定量的といふ言葉は實際は近似的のものであつて、殊に X-線の散亂の場合にその間に大きな偏差のあることは長い間認められて來た事實で、それから導き出されたのがコムプトン効果(Compton effect)である。X-線の散亂は X-線の光量子と電子又は原子との間の弾性衝突によつて起るのである。今單色 X-線を金屬に投射してそれから散

(40)

(今堂健雄) 液体内に於ける光の分子散亂並にラーマン効果

亂する X-線を観測して見るに入射 X-線の外にそれよりも波長の長い即エネルギーの小さい線が含まれてゐる。光量子は衝突によつて運動の方向を轉じ即散亂し又そのエネルギーの一部を衝突した原子に與へる。衝突によつて電子又は原子は反動運動をなし、X-線の光量子はそのエネルギーを減少し即その振動数が少くなり従つて X-線は長波長の方にずれた新しい線として散亂放射する。

ラーマン効果

分子散亂現象の研究に於て散亂とも異り又螢光とも異る、その機作の全く未知な放射が附隨して起るとは Raman, Ramanathan 等によつて早くから認められてゐた。Ramanathan 等はこの未知の現象を“微弱螢光”と名付け常にこの現象の爲に散亂現象の研究を妨けられて來た。

Raman 等はこの微弱螢光の研究に於て偶然にも新しい二次的放射を發見した。⁵⁾ Raman 等は分子チンダル効果を發起せしめるに白色光を用ひずに濾光板にて紫以下の短波長の光のみを通し他の長波長の光を遮斷した光を液體に入射せしめ、是を是と直角の方向から観測した。前に述べた散亂の事實のみに従へば紫よりも長波長の光は混じてゐない筈である。然し是を紫以上の長波長の光のみを通す濾光板即補色濾光板 (Compensating filter) を用ひて観測するに弱い乍らも綠味を帯びた橙色の光束を認め得るのである。Raman はかゝる現象を連鎖族の脂肪酸ベンゼン、水等について確めた。⁶⁾ 外觀螢光に似てゐる。この場合濾光板にて入射光の長波長の部分を遮ぎるよりも單色器 (Monochromator) を使用してスペクトルの狭い範圍の光をあて、その平均波長を徐々に移動せしめ是を分光器にて観測してこの現象は更に明瞭となる。單色器を出て來る光即入射光に近接して常に一定の距

を置いて第二の狭い範囲の弱い放射があり、單色器を出て来る光の變化に従つて是と平行に移動する(第三圖B)。更に是を明瞭にするには太陽又は炭素弧光燈の代りに水銀燈を使用して線スペクトルにて興奮せしめその散亂光のスペクトルを寫眞に撮つて原線の近傍に何本かの弱い線を認めることが出来る。異なる液體についてその線の位置は一部分一致するものもある、然し個々のスペクトルの間には液體によつて本質的の相違が認められる。

I. ラーマン効果と螢光との相違

外觀螢光と似てゐるが實は全く異なるものである。その異なる證據として Raman は二つの點を擧げてゐる。第一はこの新しい二次的放射は普通のチンダル効果の如く著しく偏極してゐる點で、第二はその光の強さが螢光に比して著しく弱い點である、一般に螢光は偏極してゐないのであるが時には著しく偏極してゐることもある。蒸氣の螢光は或狀態の下に於て殆んど純粹に偏極してゐるので嚴密な意味に於ては偏光によつて兩者を區別されない。又光の強さについても螢光は是を薄めることによつて如何ほどにても弱められるので又適當な區別とはならない。然し兩者の間には完全な相違がある。Pringsheim は是に對し螢光は吸収に關係し又非常に明るくなし得るに反しこの新しい放射は吸収に關係なく又その光を強め得られない點を以て兩者を區別してゐる。以下この新しい二次的放射の現象をラーマン効果 (Raman effect) と稱す。第三圖A及Bは夫々螢光及ラーマン効果につき横に波長を縦に強さを表はしてその入射光線及二次的放射線との間の關係を示す。螢光の場合には入射光線の波長が變つても螢光の全體の強さに變化があるのみにてその位置並に分布には變り

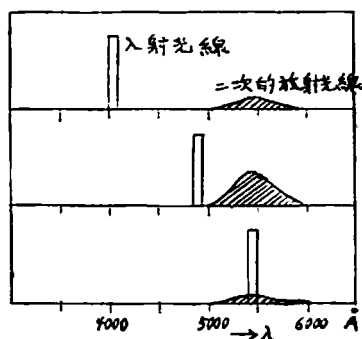
(42)

(今堂健雄) 液体内に於ける光の分子散亂並にラーマン効果

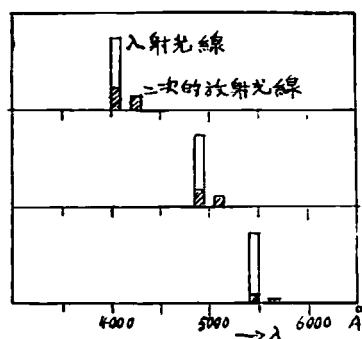
ない是に反しラーマン効果は入射光線の波長の變化に従つてその都度スペクトルの他の位置をとる。

第 三 圖

A
螢光の場合に於ける入射及二次的
光線のスペクトルの強さの関係



B
チンダル及ラーマン効果に於ける
入射及二次的光線のスペクトルの
強さの関係



II. ラーマン効果の發起する機作

Raman はこの新しい放射とコムプトン効果とを平行に置いてその機作を想像した。分子に吸収された入射光即光量子自身はその一部のエネルギーを他の方途に用ひられその残りのエネルギーの光量子が更に放射される従つてその光の振動数は入射光のよりも少なくなつてゐる。即散亂する光の内その一部は波長の長い光として放射されその結果としてスペクトルに於て入射光よりも赤の方に移動した新しい線が現はれることになる。ここまではコムプトン効果と相似である、是に對し衝突によつて取り去られたエネルギーはこの場合分子の運動エネルギーには用ひられず、他の形のものとなる。このエネル

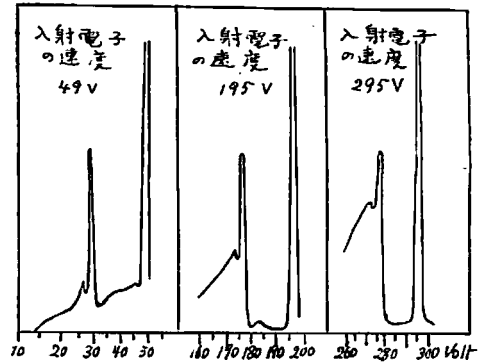
ギーの形に關し Raman はその最初の論文に於て恐らく分子内の原子核の振動を興奮させるに用ひられると考へた。

興奮 (excitation) の楷梯が行はれる場合には衝突の際のエネルギー授與は最早や普通の衝突の法則によつては決まらないのであることは電子と原子との間の衝突の多くの實驗から知られてゐる。若し例へば餘り大きくない速度(20 ボルトより小さいポテンシャルの差にて加速される)電子をヘリウムを満した器に送れば、電子はヘリウム原子との衝突により著しいエネルギーの消耗なしに運動の方向を變へる、丁度コムプトン効果の場合に於ける光の如く散亂する。實際に於て各衝突によつて運動エネルギーの極く小部分は原子に授與される。その個々の場合の證據は充分に測定されないけれども一つの電子が數多い衝突の後に減するその總和は著しくなる。原子の質量は電子の質量に比して大きいからこのエネルギーの消耗は小さくコムプトン効果に相當する。是に對し電子の速度が大きく(50 又はそれ以上のボルトのポテンシャルの差にて加速される)なればこの場合にも電子の大部分は著しい速度の消耗なしに散亂する、然し他の部分は衝突によつて該 He-原子を光學的に興奮した状態に齎らす。その際興奮せしめるには最小のエネルギー 20.7 ボルトを必要とする。原子を興奮させるに用ひたエネルギーは電子から失はれ従つて電子はかゝる散亂の後小さな速度となつて他の方向に飛ぶ。この現象はラーマン効果と似てゐるがその間に亦異なる點が存在する。第四圖に於てその兩者を比較する。A は Dymond⁷⁾ の結果に従つて種々の初速度の電子が He 原子にて散亂するときの散亂した電子の速度の分布を示し、B は第三圖 B に示した圖を繰り返して擧げたので只この場合には波長

(44) (今堂健雄) 液体内に於ける光の分子散亂並にラーマン効果

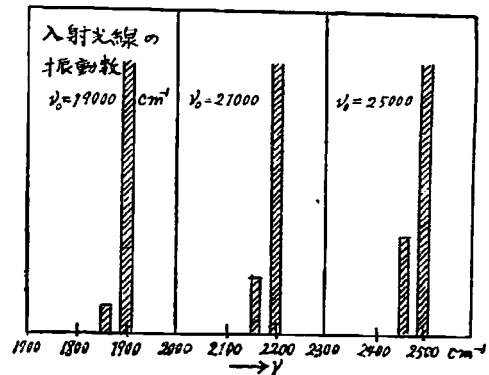
第 四 圖
A

種々の速度の電子をヘリウム瓦斯に入射せしめたときの散亂電子の速度分布



B

種々の振動数の光を入射せしめたときの散亂光のスペクトルの強さの分布



の代りに横に振動数をとつた、電子の場合には各衝突に於けるエネルギーの消耗が附随して起る爲に結果として速度の各階級のものが混じてゐる。ラーマン効果の場合にはその失はれたエネルギーは分子の原子核の振動に用ひられる。この原子核の振動エネルギーは小さく入射光のエネルギーは僅かにそのエネルギーを減じたものとして散亂する即振動数 ν は僅かに小さくなり結局赤の方に僅かにずれた新しい線として現はれる。

III. ラーマン効果の線

Raman がこの新しい効果を發表するや各地に於て種々の物質について是が研究行はれ今日では相當に澤山の結果が

現はれてゐる。ラーマン効果の研究の對稱となるものは光に對して透明な又光によつて分解され難い液體、瓦斯並に固體である。光を吸収し又螢光を呈するものは測定が困難である。今日までに研究された物質は多くの透明な有機液體⁸⁾ 水⁹⁾ 又 HNO_3 , NaNO_3 , NaNO_2 , NH_4NO_3 ¹⁰⁾ 等の水溶液並に氷¹¹⁾、水晶¹²⁾、方解石等の透明結晶體である。

入射光線は是等物質の分子と衝突してその原子核は分子内にて振動し、その残りの光量子がラーマン線として散亂する。従つて一つの物質についてラーマン線は一本に限られて居ず一般に一本の入射光線に對して數本のラーマン線を作ふのである。ラーマン線は入射光よりもエネルギーが減じてゐる、即振動數が少なくなつて居り換言すれば入射光よりも長波長のものとして二次的に放射される、即 Stokes の法則に従ふものである。入射光の振動數とそれに伴ふラーマン線の振動數との差はとりもなほさず核の振動の振動數である。而もこの核の振動はその物質の赤外部に於ける吸收帶の振動數に相當するものである。例へば C-H-基を持つ有機液體、クロ、ホルム、二鹽化アセチレン、ベンゼン、トルオール等について考へるに是を水銀燈の青 4358 Å にて興奮せしめて散亂光の中に 5000 Å の線が現はれる、このラーマン線は四鹽化炭素 (CCl₄) 四鹽化エチレン (C₂Cl₄) 等には存在しない(第三表及び第六圖参照)振動數の差 $\frac{1}{4358} - \frac{1}{5000} \sim 3000\text{cm}^{-1}$ は赤外部の吸收帶の研究から知られてゐる 3.4μ に對應する。従つてこの場合入射光の一部はこれ等分子の C-H-基を興奮させることになる。複雑な構造の有機分子は一般に澤山の核振動を持つて居り各の入射光に對して澤山のラーマン線があらはれる。例へば第二表に於てベンゼンについて Wood が觀測した結果を示す。第二表に於て第一並に第二列は入射光の波長並にその振動數を示し第三並に第四列は二次的に放射されるラーマン線の波長並に振動數を示し第五列は入射光とラーマン線の各の振動數の差にて是が分子内の核振動の振動數に相當するものである。第五列の數字をずらせて表はしたのは只同じ振動數のものが縦に同列に来る様に配列したのである。第三列の波長の後の括弧内に示した數字は光の強さの割合を示す

(46)

(今堂健雄) 液体内に於ける光の分子散乱並にラーマン効果

第 二 表

ベンゼンのラーマンスペクトル

入射線の波長 Å	入射線の 振動数	ラーマン線 の波長 Å	ラーマン線 の振動数	振動数の差
4339	230393	4538.5	220514	9879
4347.5	229953	4549.1	220101	9852
4358.3	229383	4473.7 (7)	223316	6067
		4525.8	220896	8487
		4555.8 (5)	219439	9944
		5029.6 (4)	198768	30515
		4681.7	213538	15845
		4687.1	213297	16086
		4594.7 (3)	219581	11702
		4177.2	239322	-9939
4046.8	247039	4147.7	241024	6015
		4190.5	238568	8471
		4215.7 (10)	237142	9897
		4090.8	244382	2654
		4618.8 (3)	216446	30593
		4322.9	231261	15778
		4327.3	231026	16013
4077.8	245161	4180.9	239116	6045
		4215	239142	8019
		4243.9 (4)	235289	9872
		4123.7	242491	2670
		4657.5	214648	30513
4108.1	243353	4282.2	233459	9894
3650	273883	4109.7	243317	30566
3654	273535	4115.1 (4)	242945	30590
3662.9	272937	4125.5 (4)	242326	30605

—(紹介)—

赤外部に於ける吸収帯の研究はCoblentz其の他の人々によつてなされて居り多くの物質について測定されてゐる。然し實際に吸収の位置並に帯の鋭狭度 sharpness 等は正確に測定し得ないのである例へば非常に接近した二つの帯を二つとして區別することは困難なことで一つの廣い帯と見做されることがある。ラーマンスペクトルに現は

第 三 表

(××, × を附せるは強い線を示す)

C_6H_6				$C_6H_5CH_3$				C_6H_5Cl				CH_2Cl_2			
$\Delta\nu$ cm ⁻¹	J	$\lambda_{Ira.}$ μ	$\lambda_{Irr.}$ μ	$\Delta\nu$ cm ⁻¹	J	$\lambda_{Ira.}$ μ	$\lambda_{Irr.}$ μ	$\Delta\nu$ cm ⁻¹	J	$\lambda_{Ira.}$ μ	$\lambda_{Irr.}$ μ	$\Delta\nu$ cm ⁻¹	J	$\lambda_{Ira.}$ μ	$\lambda_{Irr.}$ μ
(615)	3	16.26	—	210	3	47.59	—	191	3	52.34	—	285	2	35.08	—
—	—	—	12.95	515	2	19.42	—	240	3	41.66	—	700	3	14.28	—
—	—	—	12.45	620	2	16.12	—	418	3	23.92	—	2982	2	3.35	—
—	—	—	12.23	—	—	—	13.78	(617)	3	16.20	—	—	—	—	—
(867)	2	16.53	11.8	782	4	12.78	13.9	797	3	14.14	—	—	—	—	—
995	4	10.48	10.3	—	—	—	12.03	—	—	—	12.23	—	—	—	—
—	—	—	9.75××	—	—	—	11.15	—	—	—	12.2	—	—	—	—
1183	3	8.45	8.67××	—	—	—	10.6	—	—	—	11.1	—	—	—	—
—	—	—	7.8	998	5	10.18	19.2	—	—	—	10.6	—	—	—	—
—	—	—	7.25	1208	3	9.77	9.73×	1000	4	10.00	9.86×	—	—	—	—
1479	2	6.76	6.75××	—	—	—	9.27×	1019	2	9.81	—	—	—	—	—
1591	2	6.28	—	—	—	—	8.54	1087	2	9.18	9.28×	—	—	—	—
1605	2	6.23	6.2	1208	3	8.28	8.4	—	—	—	9.0	—	—	—	—
—	—	—	5.5	—	—	—	8.1	(1157)	2	8.64	8.7	—	—	—	—
—	—	—	4.9	—	—	—	7.7	—	—	—	8.0	—	—	—	—
—	—	—	4.4	1372	2	7.29	7.25	—	—	—	7.5	—	—	—	—
3059	3	3.27	3.25×	—	—	—	6.86××	—	—	—	6.94×	—	—	—	—
—	—	—	2.7	—	—	—	6.7	—	—	—	6.77××	—	—	—	—
—	—	—	2.49×	—	—	—	6.45×	1580	3	6.33	6.27	—	—	—	—
—	—	—	2.18	1602	3	6.24	6.2	—	—	—	5.4	—	—	—	—
—	—	—	1.68	—	—	—	5.8	—	—	—	4.3	—	—	—	—
—	—	—	1.43	—	—	—	5.51	3064	3	3.26	3.26×	—	—	—	—
—	—	—	1.02	—	—	—	5.25	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	5.1	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	4.0	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	2915	2	3.42	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	5052	3	3.28	3.34×	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	2.41	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	2.18	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	1.71	—	—	—	—	—	—	—	—

(48)

(今堂健雄) 液体内に於ける光の分子散乱並にラーマン効果

CHCl ₃				CCl ₄				C ₂ H ₂ Cl ₂				C ₂ Cl ₄			
$\Delta\nu$ cm ⁻¹	J	$\lambda_{Ra.}$ μ	$\lambda_{u.r.}$ μ	$\Delta\nu$ cm ⁻¹	J	$\lambda_{Ra.}$ μ	$\lambda_{u.r.}$ μ	$\Delta\nu$ cm ⁻¹	J	$\lambda_{Ra.}$ μ	$\lambda_{u.r.}$ μ	$\Delta\nu$ cm ⁻¹	J	$\lambda_{Ra.}$ μ	$\lambda_{u.r.}$ μ
257	4	38.9	—	217	4	46.07	—	(168)	3	59.20	—	234	4	42.72	—
368	4	27.17	—	315	5	31.74	—	400	2	25.90	—	341	2	29.32	—
666	4	15.00	—	458	5	21.83	—	714	3	14.00	—	383	0	26.10	—
(766)	3	13.05	—	757	5	13.21	13.6	1177	2	8.49	—	447	3	22.36	—
—	—	—	11.8	—	—	—	bis	1586	2	6.30	—	512	1	19.52	—
—	—	—	10.82*	793	5	12.61	12.3	3078	2	3.25	[3.51]	—	—	—	14.7
—	—	—	10.2	—	—	—	10.1	—	—	—	—	—	—	—	13.4
—	—	—	9.6	—	—	—	9.3	—	—	—	—	—	—	—	bis
(1214)	2	8.24	8.3*	—	—	—	9.0	—	—	—	—	—	—	—	12.5
—	—	—	7.2*	—	—	—	8.25	—	—	—	—	—	—	—	11.0
—	—	—	6.8	—	—	—	8.02	—	—	—	—	—	—	—	10.2
—	—	—	5.9	—	—	—	6.57*	—	—	—	—	—	—	—	9.9
—	—	—	5.6	(1539)	2	6.50	6.45	—	—	—	—	—	—	—	9.0
—	—	—	4.4	—	—	—	5.8	—	—	—	—	—	—	—	8.7
—	—	—	3.8	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	8.2
3009	2	3.32	3.32	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	8.0
—	—	—	2.75	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	7.5*
—	—	—	2.49	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	6.85
—	—	—	2.38	—	—	—	—	—	—	—	—	1570	4	6.37	6.3
—	—	—	1.69	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	6.6
—	—	—	1.2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	1.1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	0.97	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	0.89	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

れるものは多くは極めて鋭狭なもので殊に二つの物質の混合液の場合にそのラーマンスペクトルは個々の場合よりも遙に鋭狭となり各のスペクトルが重覆して現はれる。第三表はベンゼン(C₆H₆)、トルオール(C₆H₅CH₃)、一鹽化ベンゼン(C₆H₅Cl)、鹽化メチレン(CH₂Cl₂)、クロ、ホルム(CHCl₃)、四鹽化炭素(CCl₄)、二鹽化アセチレン(C₂H₂Cl₂)及四鹽化エチレン(C₂Cl₄)について Pringsheim 及 Rosen 及が測定した結果と亦外部に於ける吸収スペクトルの研究から知られてゐるそれ等の物質の吸収スペクトルの比較を示す。

第一列の各は入射光とラーマン線との各の振動數の差 $\Delta\nu$ を種々

—(結 介)—

の入射光の場合のものにつき平均した値である。括弧内に入れたものは明瞭を欠くものである。第三列の各は第一列の各をその逆數即波長を以て表はしたものである。是に對し第四列に赤外部の吸収から得た吸収スペクトルを示す。第二列はそのラーマン線の強さの割合を示す。ラーマン線から得られる核振動の波長は赤外部の吸収スペクトルとよく一致してゐる(14 μ 以上の部分は吸収スペクトルの測定され難い範圍である)。然し反對に強い赤外部吸収帶にて相當するラーマン線のないものがある、ベンゼンの 9.75 μ 、トルオール の 6.87 μ 、一鹽化ベンゼンの 6.77 μ 及クロ、ホルムの 7.2 及 6.8 μ 等である。又 3 μ より小さいものに相當するラーマン線は見出されない。

ラーマンスペクトルは確に量子論に對する最も適切な證據であり、物質の赤外部に於ける吸収帶の研究引いては物質の分子構造の研究の上に一新紀元を劃するものである。

IV. ストークスの法則に反する線

次の圖に於て Sommerfeld の考に従つて分子内のエネルギー關係を示す(第五圖)。水平線は分子の定つたエネルギー状態を意味す。分子は是等の状態にて可能な各異る振動をな

す。そのときの振動數は ν_k' ν_k'' 等にて、エネルギー量子にて表はして $h\nu_k'$ $h\nu_k''$ 等の値をとる。而も一定の核振動は常に量子にてのみ發起される。振動數 ν_k'' 及 ν_k' の振動が同時に起れば $\nu_k' + \nu_k''$ なる新しい組

合はされた振動が起る。水平線 A は分子の興奮されてゐない正規状態で次の B は $h\nu_k'$ だけエネルギーの多い状態で、そこでは ν_k' の振動數を以て核が振動してゐる、而も分子内にて全ての可能な核振動の最小

第五圖

固有振動 ν_k' の分子内に於ける核振動のエネルギーの圖



(50)

(今堂健雄) 液体内に於ける光の分子散亂並にラーマン効果

のものである。 $\nu_k' < \nu_k'' < \nu_k''' \dots$ の関係がある。

核振動の振動数 ν_k' 及 ν_k'' 等は小さいから室温に於ても行はれる筈である即 B 及 C 或は D の状態に相當澤山の分子が存在してゐる。エオルギー水平線 A にある分子は光量子と衝突して光量子のエネルギーを一部奪つて B 水平線に飛び上るこの際放射される線は前に述べ來つた通常のラーマン線である。是に對し散亂の瞬間に B にあつた分子は光量子と衝突して核振動のエネルギーを光量子に與へ自らは A 水平線に落ちる。この経過は電子と原子との衝突の場合によく知られてゐる、興奮された原子の興奮エネルギーは電子に奪はれ、電子はその爲に速度を増して進む。又是は螢光の場合にも存在するので前には入射光よりも長波長の部にあらはれる所謂ストークス法則 (Stokes law) に従ふものゝみに就いて述べたが、入射光よりも波長の短いもの即エネルギー量の大きい螢光が存在する (第三圖 A 最下段の場合) 是はストークス法則に反するもので反ストークス螢光 (anti-Stokes fluorescence) と稱せられる。入射光を吸収しそれに分子の持つ興奮エネルギーを加へ、分子自身はそれよりも下位の状態に落ちて振動数の大きい放射線を二次的に出す。同様にしてラーマン効果の場合にも反ストークス線が現はれる。正規ラーマン線が赤の方へずれるのに對して丁度それと同じだけ紫の方へずれて現はれる。

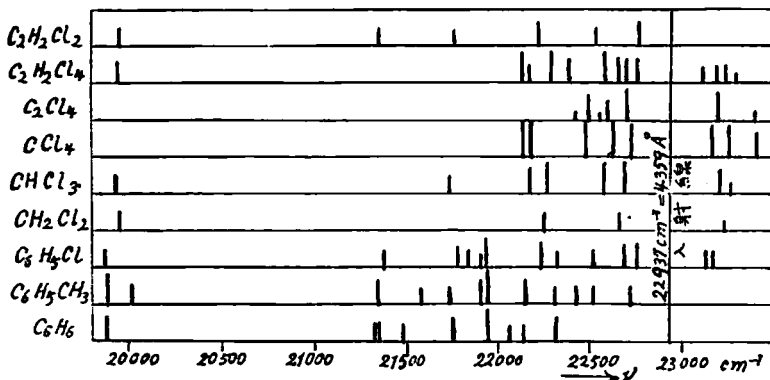
Raman はこの反ストークス線の存在を既に最初の論文に於て確かにではないが是を認めてゐる。反ストークス線は一般に非常に弱いが Pringsheim 及 Rosen は鹽化アセチレンについて又 Wood は四鹽化炭素について強い反ストークス線を見出してゐる。ラーマンスペクトルの寫眞に於て反ストークス線は常にストークス線に對し鏡像的に入射光線の兩側に對稱的に對立する。正規線即赤の方にずれる線

及紫の方にずれる反ストークス線の強さの割合は大いに異なる。ストークス線は振動数の ν_0 入射光が散亂の爲に $A \rightarrow B, A \rightarrow C$ 等の飛躍によつて起る放射にて、線の強さの割合はこれ等飛躍の確率に關係する。従つて常溫に於ては一般に入射光に近いラーマン線が強く、 ν_k^i の大きいラーマン線は弱い。然し ν_k^i の大きいラーマン線をそれよりも小さい ν_k^i のものよりも明るくすることも可能である(溫度を上げる等によつて)。反ストークス線は是に反し $B \rightarrow A, C \rightarrow A$ 等の飛躍の確率に關係する。最初 B, C 等の状態にある分子は $h\nu_0$ なる入射光の散亂によつてその持つてゐるエネルギー $h\nu_k^i$ を入射光に與へる。室溫に於ては入射光の最も近くにある反ストークス線が強くよらはれ易い、而してストークス線と異り入射線から遠ざかるに従つて急に強さを減ずる。

Pringsheim 及 Rosen は前に述べた種々の物質についての實驗的結果を基礎として、 $22937\text{cm}^{-1} = 4359\text{\AA}$ を入射せしめた場合のラーマンスペクトル

第 六 圖

種々の液體に $4359\text{\AA}$ を入射せしめたときのラーマンスペクトル



—(紹介)—

(52)

(今堂健雄) 液体内に於ける光の分子散亂並にラーマン効果

クトルを圖表を以て表はした(第六圖)。

入射光の振動數 2293cm^{-1} よりも左側にある線はストークス線を示し、右側にある線は反ストークス線を示す。 $\Delta\nu=3000\text{cm}^{-1}$ 即 20000 cm^{-1} の近くにあらはれるラーマン線は C-II-基によるものである、多少物質によつてその位置を異にするのは恐らく他の残りの基によつて影響を受けるからだらうと考へられる。

V. 水溶液並に固體に於けるラーマンスペクトル

水のラーマンスペクトルについては既に Raman がその液狀に於て又氷の狀態に於て同様な放射をなすことを認めた。

其後の諸家の研究によれば水の場合には赤外部の吸收帶 3.0μ に相當するラーマン線が巾廣い帶として現はれる。 Caralli, Pringsheim 及 Rosen⁹⁾ は HNO_3 , NaNO_3 , NaNO_2 , NH_4NO_3 , NaCl , NaCl 等の水溶液についてラーマン効果を研究し、そのうち HCl 及 NaCl については是を認められないことを報告してゐる。是は恐らく加水分解の爲に核振動をなす分子が存在しないのだらうと述べてゐる。 NO_3^- イオンを持つ化合物には共通に振動數の差 $\Delta\nu=1040\text{cm}^{-1}$ のラーマン線が存在し NO_3^- イオンの振動によると考へられる。

透明固體にては水晶、方解石、硝子等についてラーマン効果が認められてゐる。 Moskau の Landsberg¹⁰⁾ は數年前から水晶の結晶について分子散亂現象を研究して居り、主に溫度による變化を觀測してゐた。是も矢張り入射光に白色光を用ひてゐたので、最近に至つて Landsberg 及 Mandelstam¹¹⁾ は單色光を使用して觀測し Raman と全く獨立に結晶水晶について新しい二次的放射を發見した。而も是はラーマン効果と全く同一の現象である。その結果五種の二次的放射線を認めた、それ等から得られる核振動の逆數即波長は $\lambda=21.5, 48, 81, 13.5, 9\mu$ である。

このうち初めの三本 21.5 , 48 及 81μ は残渣光線の方法によつて得た赤外光線の吸放帯の結果と一致する。又水晶面による反射光線は 20.7 , 8.7 , 及 12.8μ にその極大値がある。又 Landsberg 及 Mandelstam は方解石について 9.1 及 34μ の二種に相當する新しい放射線を認めた。而して方解石は 8.80 及 30μ に於て反射光線の極大値が觀測されるのである。今日この新しい現象に對して既にラーマン効果の名が冠せられてゐるけれども吾々はこの新現象發見に對する Landsberg 及 Mandelstam の功績を忘れてはならないのである。Pringsheim 等の研究によれば結晶水晶にてはこの効果を示すけれども一旦融解した水晶にては全く是を示さないのである。又 Wood は結晶水晶、方解石についてこの現象を觀測し得るも岩鹽については此の現象を認め得られない事實を報告してゐる。

VI. ラーマン線の偏極狀態

既に Raman が最初に認めた如くラーマン線は普通のチンダル効果の光の如く著しく偏極してゐる。而もこの偏極の狀態はラーマン線の各々により著しく相違してゐるのである。今トルオール各ラーマン線の偏極度について Pringsheim 及 Rosen のなせる觀測の結果を示す(第四表)。是は入射光に直線偏光を用ひ、現はれるラーマン線について入射偏光の電氣ベクトルと平行並に直角の方向に於ける振動の強さの比をとつたのである。第四表に於て第一列は入射線とラーマン線との各の振動數の差 $\Delta\nu$ にて是を以て種々のラーマン線を表はす、第二及第三列は夫々 $4046\text{\AA}$ 及 $4358\text{\AA}$ を入射線として用ひた場合の直角及平行の方向の強さの比を示す。表から明らかな如く或種ラーマン線 $\Delta\nu=620$, 1602cm^{-1} の如きは殆んど完全に亂偏極して居り。是に對し或他のものは $\Delta\nu=872\text{cm}^{-1}$ の如く著しく直線偏極してゐる。C—

(54)

(今堂健雄) 液体内に於ける光の分子散亂並にラーマン効果

H-基によるラーマン線 (Δ $\nu=3052$) も著しく亂偏極してゐる。

猶ラーマン線に附隨してその近傍に連續スペクトルが二次的に放射されてゐる事實は諸家によつて認められてゐるけれども、それが發起する機作については今日尙明らかにされてゐない、この種連續スペクトルも亦著しく偏極してゐる。

第 四 表

トルオールに於けるラーマン線の偏極度

$\Delta \nu (\text{cm}^{-1})$	$\perp : \parallel$	
	入射線 4046Å	入射線 4358Å
210	—	1
515	—	0.7
620	—	0.9
782	0.1	0.2
998	} 0.3	0.1
1023		
1208	0.2	0.2
1372	0.8	0.7
1602	0.9	0.8
2915	0.3	0.2
3052	0.7	0.7

VII. 光の分散論との關係

振動數 ν_0 の光が個有振動數 ν_a^i の分子によつてその組合はせによつて起る線の振動數 $\nu_0 \pm \nu_a^i$ は Krammers-Heisenberg の分散論から言つてあり得べき現象である。Raman の發見以前に於ても多くの研究者がその最も簡単な條件即單一原子瓦斯又は蒸氣についてこの現象を實現せしむべく研究されてゐた。従つて吸収線は可視光線又は紫外光線の部分にある、例へばこの吸収線が 5000 Å の近くにあるとすれば紫外光線例へば 2500 Å の近くのものを入射せしめて $\nu_0 - \nu_a$ の線は尙未だ寫眞にうつり得る範圍内になければならぬ。この場合に二次的に放射される新しい線を強く現はす爲に瓦斯の壓力を高めてその密度を増さなければならぬ。然し今この金屬の蒸氣は短波長の部分に強い連續吸収スペクトルがあり、入射光の大部分は吸収されて散亂光

は極めて僅かであるといふ缺點がある。是に反しラーマン効果の場合には分子の吸収振動数 ν_0 が分子の核振動の振動数で赤外線範囲にあるといふ利益があり、従つて新しく二次的に放射される光は入射光線に對して僅かにずれるに過ぎないから吸収のない適當なスペクトルの部分を選んで實驗することが出来る。其他液體は非常に大きな密度を持つてゐるから二次的放射線も従つて強いといふ利益がある。實際入射光線との組合はせによつて起るラーマン線は今日まで吾々が赤外部の研究から豫期されなかつたほど鋭狭なものである。

Schrödinger の波動力学の考に従へば $\nu_0 \pm \nu_k'$ の放射線は上及下のエネルギー水平線に分子が存在するときのみ發起する。水平線 A, B, C 等にある分子の数を N_A, N_B, N_C 等にて表はせば個々の新しい放射線の強さは本質的に積 $N_A \cdot N_B, N_A \cdot N_C$ 等にて決まる。従つて常溫に於ては N_i は ν_k' が大きくなるに従つて減じ換言すれば入射光から距たるに従つて強さは弱くならなければならぬ。又與へられた ν_k' に對するストークス及反ストークス線は等しい強さでなければならぬ然しこの上の二つの點は事實と合致しないのである。

VIII. ラーマン線は粘着波 (Coherent Wave) か否か

ラーマン線の粘着性 (Coherence) の問題について Raman は既に最初の論文に述べてゐる。Raman は水及氷の場合にそのラーマンスペクトルが一致するのを認めてゐる。水晶の場合には結晶のときにラーマンスペクトルを認められる。普通の分子のチンダル効果は前に述べた如く結晶の場合には分子が規則正しく配列してゐるから散亂光線の粘着性の爲に干涉して非常に弱い。その強さは熱することによつて漸次強くなる熱すれば不規則に配列する分子の数が多くなるからで、Landberg が示した様に絶対溫度に比例する。同様の見解の下

(56) (今堂健雄) 液体内に於ける光の分子散亂並にラーマン効果

にラーマン線の強さが増して行けばラーマン線も亦粘着波動によるものである。一旦融解した水晶はその分子が完全に無秩序に配列されてゐる爲にラーマン効果の強さは優に結晶の場合よりも大でなければならぬ。然し事實は全く是に反して一旦融解した水晶にてはラーマン効果を認め得られないのである。従つてラーマン効果に於ては或はコムプトン効果の場合と相似に各の散亂光はエネルギー消費を伴ひ又或位相變化を伴ひ粘着性はあてはまらないのかも知れない。然し Raman は二酸化炭素の壓縮瓦斯を急に膨脹させるとき霧を生じ、このときラーマン効果も亦強くなることを認めて居り又二硫化炭素及メチルアルコールの混合液はその臨界温度に於てラーマン効果が著しく現はれることを認めて居り、ラーマン線は非粘着性のものと考えへるのは不適當であると述べてゐる。(昭和四年一月稿)

文 献

- 1) Smoluhowski, Ann. d. Physik, 25, 219 (1908).
- 2) Einstein, Ann. d. Physik, 33, 1295 (1910).
- 3) Cabannes, Ann. de Physique, 15, (1920).
 Late Load Rayleigh, Phil. Mag. 35. 375 (1918).
 Born, Deutsch phys. Gesell. Ver. 19, 243 (1917).
 Martin and Lehrman, Journ. Phys. Chemistry, 26, 75 (1922).
 Gans, ZS. f. Phys., 17, 353 (1923).
 V. King, Nature, 111. 667 (1923).
- 4) Raman, "Molecular Diffraction of Light", Calcutta, 1922.
 Raman & Ramanathan, Phil. Mag., 45, 213 (1923).

- Raman & Rao, *Phil. Mag.*, **45**, 625 (1923).
 Ramanathan, *Proc. Ind. Assn. Cultn. Sc.*, **7**, 1, 181 (1923).
 Krishnan, *Phil. Mag.*, **VI**, **50**, 697 (1925).
 Ramanathan, *Ind. Journ. of Physics*, **1**, 413 (1928).
 Raman & Krishnan, *Phil. Mag.*, **VII**, **5**, 498 (1928).
- 5) Raman, *Ind. Journ. Phys.*, **2**, **III**, 1 (1928),
 Raman & Krishnan, *Nature*, **121**, 501 (1928).
 Raman, *Nature*, **121**, 619 (1928).
 Raman & Krishnan, *Nature*, **121**, 711, **122**, 169, 278 (1928).
- 6) Raman & Krishnan, *Ind. Journ. of Phys.*, **2**, **IV**, 399 (1928).
- 7) Dymond, *Physic. Rev.*, **29**, 433 (1927).
- 8) Pringsheim, *Naturw.*, **16**, 597 (1928).
 Pringsheim u. Rosen, *ZS. f. Phys.*, **50**, 741 (1928).
 Blecker, *ZS. f. Phys.*, **50**, 781 (1928).
 Wood, *Phil. Mag.*, **6**, 729 (1928).
 Venkateswaran u. Karl, *ZS. f. Phys. Chem.*, **1**, 466 (1928).
- 9) Carrelli, Pringsheim u. Rosen, *ZS. f. Physik*, **51**, 511 (1928).
 Pokrowski, *ZS. f. Physik*, **52**, 448 (1928).
 Venkateswaran u. Karl, 8) 参照.
- 10) Carrelli, Pringsheim u. Rosen, 9) 参照.
- 11) Landsberg u. Mandelstam, *Naturw.*, **16**, 557 (1928), *ZS. f. Phys.*, **50**, 769 (1928).
 Wood 8) 参照. (1928).
- 12) Landsberg, *ZS. f. Phys.*, **43**, 773, **45**, 442 (1927).