

五月祭資料

Physics Lab. 液体班

2011年5月28日

0 はじめに

液体は非常に身近なものでありながら、気体と比べると物質の密度が高く、物質を構成する粒子の間の相互作用が強い上に、同じように密度の高い物質でも、原子や分子などが規則的に並んだ固体と違い、その内部構造は不規則なため、扱いが難しいものです。そのため、液体はこれまで物理学の研究対象とされることは多くありませんでした。そのため、私たち液体班は、五月祭という機会を通して、液体に関する理解を少しでも深めることを目標として研究を行いました。

1 イオン液体のラマン分光

1.1 イオン液体とは**

物質は様々な種類の結合力によって液体・固体を形作っています。結合力には、イオン結合・金属結合・共有結合などがありますが、我々が題材として選んだ「イオン液体」はイオン結合による物質です。通常イオン結合の物質は NaCl(塩化ナトリウム) や NH_3NO_3 (硝酸アンモニウム) など、常温で固体の状態であるのがほとんどですが、イオン液体とは、読んで字の如く、イオンのみから構成されている塩でありながら常温で液体の物質を指します。イオン液体の巨視的特性として低粘性・不揮発性・不燃性・両新媒性^{*1}などが挙げられることから、様々な活躍の場が期待されています。

例えば酵素反応溶媒としての応用例が挙げられます。既存の溶媒は疎水性であることが多く、使える酵素が限られてしまったり、酵素的な活性を落としてしまう溶媒もあり、なかなか酵素反応に適した溶媒が見つかりませんでした。しかしイオン液体の持つ両新媒性が疎水性と親水性のバランスを自由に調整することができ、これらの問題を解決できるといいます。

また一方でイオン液体は、理想の電解液としての可能性も秘めている。最近よく蓄電池の電解液として使われているものは有機溶媒であることが多く、これはその揮発性・引火性による寿命と安全面の観点からかなりの工夫が必要でした。しかしイオン液体は一般に不揮発性・難燃性ですのでこれらの問題点をほぼ全て解消できます。(ただ、粘性やコストの面などで今のところまだ実用化の段階には至っていません。)

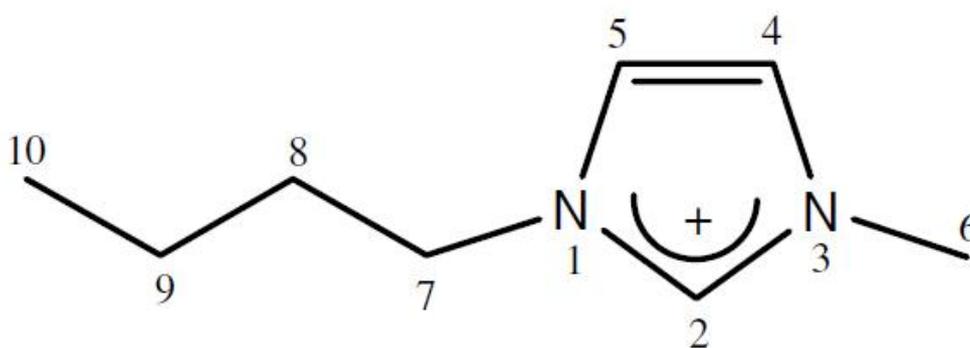
その他 CO_2 を大量に吸収できたり、高分子と合わせて新たな材料を開発できたりと、イオン性の液体というだけで幅広い応用が期待されているのです。

そこでなぜ今回このイオン液体という物質を題材に実験するかといいますと、実はこの物質がどういう結合状態で液体を形作っているのか未だに謎が多いからです。通常の液体は気体のように分子はバラバラで、気体よりも温度が低いため気体よりも結合力が若干強く目に見える形を形成しています。しかし、イオン液体はある領域では気体のように不規則な分子の状態を持ちながら、またある領域では固体のように規則的な結晶構造

*1 一つの分子に水になじむ親水基と油になじむ疎水基を含むもの。洗剤などの界面活性剤が有名。

を作っていることがわかっています。つまりイオン液体は通常の液体とは違い空間的にむらができています。そこから、「では単純に温度を上げていけば固体のような局所的な結晶構造が壊れるのではないか?」「イオン液体に仮に電場をかけてみると何か面白いことが起きるのでは?」というように様々な疑問が生まれてきます。未だに謎が多いイオン液体、次からの節でイオン液体の特出すべき特徴、局所構造の実験的証拠などを紹介していこうと思います。

1.1.1 イオン液体の分子構造



代表的なイオン液体のカチオン、 $[\text{bmim}]^+$

図1 bmim イオンの構造式

今日まで様々なイオン液体が発見されていますが、多くの実験で使用されているものとしてブチルメチルイミダゾリウムイオン ($[\text{bmim}]^+$; 構造式を図 1.1.1 に示します) のハロゲン化物が挙げられます。液体班の実験でもこの塩化物 ($[\text{bmim}]\text{Cl}$) を使用しています。見る限りにおいて比較的単純な構造ですが、このイオンには回転異性体^{*2}が存在し、ブチル基の部分が TT 型 (トランス型) か GT 型 (ゴーシュ型) かで区別されます^{*3}。この 2 つの異性体はラマン分光において別々のバンド^{*4}で観測されます。実はこの 2 つの異性体の存在が、イオン液体の物性を考えるためのヒントとなることのあるのです。

まず 2 つの回転異性体は TT 型に比べ GT 型の方が電子の配置において化学的に不安定であることがわかっています。しかし、実際イオン液体中の結晶構造に見られるのは GT 型が支配的なのです。この現象は何らかの局所構造が存在することで実現されるのではないかと考えられています。

また、ある文献のラマン分光測定^{*5}によりますと、液体状態の $[\text{bmim}]$ イオンのアニオン (陰イオン) の種類によって TT 型と GT 型の存在比が異なることがわかりました。実は常温では陰イオンが I^- の時は液体で、 Br^- 、 Cl^- の時は常温では結晶として存在します^{*6}。この違いが結晶化のしやすさ、つまり融点の違いを示しているということです。詳しく説明しますと、イオン液体中の結晶構造の部分が I^- イオンの場合結晶に見られる親水構造が存在しうる大きさで、さらに油であるブチル基の疎水性相互作用により弱くその領域が結合しているのです。この親水性の領域がイオンの結合力であるクーロン力を遮蔽し結晶化を起こしにくくしているのです。このようにイオン液体が常温で液体であるという事実は、液体中に部分的な結晶構造があると

^{*2} 有機分子において組成式は同じだが分子を構成する各原子同士の結合の立体的構造において区別されるもの。

^{*3} 図 1.1.1 で $\text{C}_7\text{-C}_8$ ボンドの周りに生じる立体配座の違い。

^{*4} TT 型が 625cm^{-1} 、GT 型が 600cm^{-1} にピークとして観測される。

^{*5} レーザー光による分子の構造解析。詳しくは次節。

^{*6} 次の項で説明しますが、一度液体に融解したイオン液体は結晶化させるのが難しいです。これら 2 つのイオン液体も、常温においても過冷却状態の液体に留まることが多いのです。

いうことを考えるとうまく説明できます。

1.1.2 熱物性からの観点

このように複雑な構造をもつイオン液体は熱物性の測定においても奇異な特性を示します。以下に [bmim]Br でのある文献の測定によって考えられたことを紹介します。

奇異な特性の一つ目として、過冷却状態が極めて安定であることが挙げられます。^{*7}我々がなじみ多い水 (H₂O) もこの過冷却状態が存在しますが、わずかな衝撃でも一気に氷になってしまうことは知っている人も多いでしょう。しかしこのイオン液体の場合、この過冷却状態が数 10K ~ 100K にもわたり存在し、極めて安定であることがわかりました。文献によると、過冷却状態が安定であるということは結晶化に必要な活性化エネルギーが温度を冷やしただけでは得られないようです。これはイオン液体に通常の液体にはない局所的な構造があることが要因の一つとして挙げられます。

二つ目に、前駆融解現象の存在があります。前駆融解現象とは融点よりも低い温度でその前兆が起こる現象のことで、通常の物質の融解は融点において一瞬に起こるもので、この現象は見られることはないのですが、このイオン液体の場合はこの現象が観測されるのである。文献の実験では融解の際の発熱現象が融点の手前で観測されたことから発見されました。これはどういうことかという、通常 [bmim]Br の結晶 (固体) の立体配座は GT 型です。イオン液体 (液体状態) は 2 つの異性体の混合物ですので、融解の際、融点の手前で一部のブチル基が GT 型から TT 型へと変化し、部分的な融解が起きたのではと考えられています。この例の他にも [bmim] イオンの 2 つの回転異性体間の協同現象として、非常にゆっくりとイオン液体の結晶を加熱した際、部分的な融解が起こったときの吸熱により周辺が冷やされ逆に結晶化し、更に結晶化による発熱で周辺が温められ融解するといったような、リズム的に相変化が起こる現象も観測されています。これはイオン液体の構造変化が非常にゆっくりなことから観測される事実です。(逆に、bmimCl の結晶を融点以上の温度に瞬間的に上げた際、結晶自体は 30 秒と経たずに融解したのに、回転異性体の比率が結晶の物から液体の物に変わるのに数分かかったといった実験データも存在します。そこが面白いところです。)

三つ目は、イオン液体の結晶が個性と記憶をもつということです。これはどういうことかといいますと、結晶化したイオン液体の一粒一粒が異なる融点や融解曲線を持ち、それぞれを何度も融解と結晶化を繰り返しても同じ物性を示すということです。これはイオン液体の結晶において TT 型と GT 型の構造を持った領域がところどころ存在し、その存在比によって結晶の一粒一粒の物性が異なると思われています。また、2 つの異性体間の構造変化が非常に長い時間を要するため記憶を持った結晶として観測されるのです。これはイオン液体が局所構造をもつ有力な証拠と考えられます。

以上のように、イオン液体の固相液相転移を調べるだけでも、普通の液体とは大きく異なった物性的現象が見られることがわかります。一環として言えることに、その原因は液体状態においても分子が完全にバラバラにならずにある程度の領域において 2 つの回転異性体の集合体が存在し、それぞれの領域が互いに複雑な機構で協同現象を引き起こすことにあると考えられています。

1.1.3 この節のまとめ

以上のようにイオン液体とは、辞書的には「単に塩化ナトリウムや硝酸アンモニウムのようなイオン性の塩で常温で液体のもの」と言い表すことができますが、あるゆる実験から測定された物性は極めて奇異なものなのです。今現在でもイオン液体の基本的な物性値は定かではなく不明な点も多く残っていますし、局所構造の存在はラマン分光、数値計算、X 線などを様々な手法を用いた研究結果から示唆されてはいますが、未だに存在するという確定的な証拠はつかめていません。我々液体班はイオン液体の特異な物性が局所構造に起因するものであるなら、局所構造が加熱によって壊れないだろうかということで、ラマン分光による測定を行いました

^{*7} 物質を冷却する際、凝固点を過ぎても固体とならず準安定な液体の状態を保っている場合、この状態を過冷却状態という。

た。どういふことかと言いますと、[bmim] イオンは、二種類の回轉異性体を持っていると述べましたが、本来不安定なゴーシュ異性体が他の分子性液体に比べ比較的安定になっていて、局所構造の影響ではないかと考えられていますので、加熱することで局所構造が壊れればゴーシュ異性体が不安定に戻る様子が見れないだろうかと考え、回轉異性体の存在比率をラマン分光で測定したということです。

1.1.4 参考文献

- [1] 『現代化学』2010年9月号 No.474
- [2] 『現代化学』2007年3月号 No.432
- [3] CHEMICAL PHYSICS LETTERS "Structure of an ionic liquid, 1-n-butyl-3-methylimidazolium iodide, studied by wide-angle X-ray scattering and Raman spectroscopy."
- [4] Alessandro Triolo, Olga Russina, Hans-Jurgen Bleif, and Emanuela Di Cola *J. Phys. Chem. B* 2007, 111
- [5] Yanting Wang and Gregory A. Voth, *J. Phys. Chem. B* 2006, 110
- [6] H. Hamaguchi and R. Ozawa, *Adv. Chem. Phys.* 131, 85(2005)

1.2 ラマン分光の理論**

1.2.1 ラマン分光法とは

ラマン分光法とは、ラマン散乱光を利用して物質の分子構造などを調べる方法です。物質に決まった振動数の光を当てると、一部の散乱光の振動数はもとの振動数からずれます。これをラマン散乱といいます。(ラマンスペクトル*⁸の例を図2に示します。)
エネルギー保存則から光の失うエネルギーと物質が得るエネルギーは同じですから、散乱前後での光の振動数のずれから光を当てる前後での物質のもつエネルギーの差が分かります*⁹。よってラマンスペクトルを観測することで、物質の振動・回轉準位*¹⁰などを調べることができ、物質の同定や分子構造の解明に役立ちます
また、ラマン分光法の特長として、物質の状態*¹¹に関わらず非破壊な状態分析が可能であることやガラス容器中の試料のスペクトル測定が可能であることが挙げられます*¹²。

1.2.2 ラマン散乱の古典論

古典的に考えるとラマン散乱光は光によって誘起された電気双極子が放射する電磁波と解釈できます。入射する電磁波の時刻 t , 位置 \vec{r} での電場が

$$\vec{E} = \vec{E}_0 \cos(2\pi\nu t - \vec{k} \cdot \vec{r}) \quad (1)$$

であるとし、 ν は振動数、 \vec{k} は波数ベクトル
このとき光の強度 I は下のようになります：

$$I = \frac{c}{8\pi} \vec{E}_0^2 \quad (2)$$

\vec{E}_0 方向の単位ベクトルを \vec{e} と表わすことにします。すると、分子の位置を $\vec{r} = 0$ として入射光によって分子の感じる電場 \vec{E}_i は

*⁸ ラマン散乱光の波長ごとの強度の分布を示したもの。

*⁹ ラマンシフトを ν_k とすれば、エネルギー差は $h\nu_k$ である。

*¹⁰ 物質特有のとびとびのエネルギー値のこと。

*¹¹ 気体、液体、固体、高温、高圧などさまざま。

*¹² 同様に物質の振動スペクトルを測定する実験手法である赤外分光法はガラス容器中では測定できない。

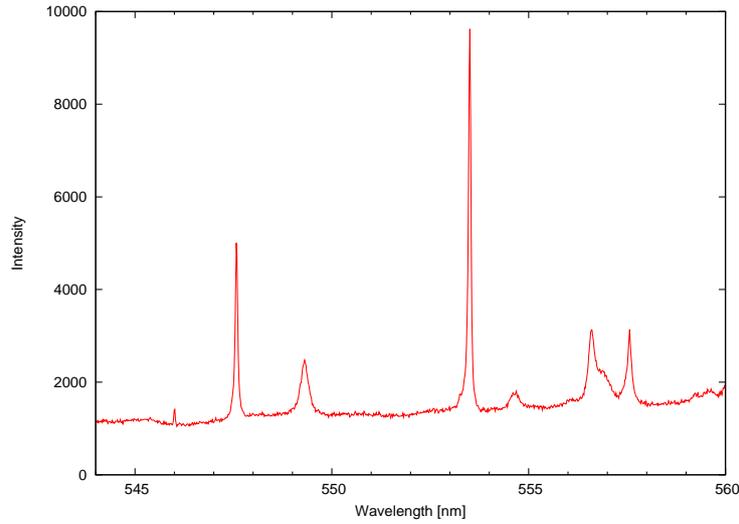


図2 ラマンスペクトルの例 (インデンという物質のラマンスペクトル。横軸は散乱光の波長 (nm) で縦軸が強度。入射光の波長は 532nm のみであるが、散乱光のスペクトルはいろんな波長にピークがあることがわかる。)

$$\vec{E}_i = E_{i0} \vec{e}_i \cos 2\pi\nu_i t \quad (3)$$

と表わされます。これによって分子の電子分布が変化し、双極子モーメント \vec{P} が誘起されます。 \vec{P} は電場が弱い時には、これは電場に比例すると考えてよく

$$\vec{P} = \alpha \vec{E}_i = E_{i0} \alpha \vec{e}_i \cos 2\pi\nu_i t \quad (4)$$

と書ける。 α は分極率テンソルという。

ここで、分子が振動数 ν_R で周期運動しているとすると、 α も ν_R で振動する成分をもち下のようにかけるはず*¹³。

$$\alpha = \alpha_0 + \alpha_1 \cos 2\pi\nu_R t \quad (5)$$

これを (4) に代入すると

$$\vec{P} = E_{i0} \alpha_0 \vec{e}_i \cos 2\pi\nu_i t + \frac{1}{2} E_{i0} \alpha_1 \vec{e}_i \cos 2\pi(\nu_i - \nu_R)t + \frac{1}{2} E_{i0} \alpha_1 \vec{e}_i \cos 2\pi(\nu_i + \nu_R)t \quad (6)$$

となります。この式から \vec{P} は振動数 ν_i で変化する成分に加え、振動数 $\nu_i \pm \nu_R$ で振動する成分を含むことがわかります。

周期的に変化するモーメントをもつ電気双極子は自身と同じ振動数をもった電磁波を放射しますので、この式の第2項・第3項がラマン散乱を表していることが分かります。

*¹³ α が ν_R で振動する成分を持たないラマン非活性な周期運動もある。

このうち、振動数 ν_s をもつものによる電磁波の放射を考えます。この電磁波の原点から十分離れた位置 \vec{R} での振幅 \vec{E}_s を双極子近似を用いて計算すると、

$$\vec{E}_s = E_{s0} \vec{e}_s \cos(2\pi\nu_s t - \vec{k}_s \cdot \vec{R}) = \frac{4\pi^2\nu_s^2}{c^2 R} (\vec{e}_s \alpha \vec{e}_i) E_{i0} \vec{e}_s \cos(2\pi\nu_s t - \vec{k}_s \cdot \vec{R}) \quad (7)$$

となります。散乱光は球面波ですから、式 (2) であらわされる I の代わりに、単位時間に単位立体角を流れる電磁エネルギー $I \vec{R}^2$ を用いて強度を表します。すると、散乱光の強度 $I_s \vec{R}^2$ は入射光の強度 I_i と以下のような関係で結ばれます：

$$I_s \vec{R}^2 = \frac{16\pi^4 \nu_s^4}{c^4} (\vec{e}_s \alpha \vec{e}_i)^2 I_i \quad (8)$$

これから散乱光の強度が散乱光の振動数 ν_s の 4 乗に比例することが分かります。

1.2.3 ラマン散乱の量子論

ラマン散乱を量子的に扱うために、光をエネルギー $E = h\nu$ を持つフォトンの集合として、フォトン数 n が強度に対応していると考えます。

光の状態をモード $\vec{k}_\alpha, \vec{e}_\alpha$ に存在するフォトンの数 $n_{\vec{k}_\alpha \vec{e}_\alpha}$ を用いて

$$|n_{\vec{k}_1 \vec{e}_1}, \dots, n_{\vec{k}_\alpha \vec{e}_\alpha}, \dots\rangle \quad (9)$$

と表わし、エネルギー $h\nu_m$ をもつ物質のエネルギー固有状態を $|m\rangle$ と表わすことにします。

ここで、物質の状態が始状態 $|m\rangle$ から終状態 $|n\rangle$ へ遷移するとともに、 \vec{k}_i, \vec{e}_i のフォトン 1 個が消滅し、 \vec{k}_s, \vec{e}_s のフォトンが 1 個生成するラマン散乱過程を考えると、系全体の始状態 $|i\rangle$ 、終状態 $|s\rangle$ は以下のように表わされます。

$$|i\rangle = |m\rangle \left| \dots, n_{\vec{k}_i \vec{e}_i}, \dots, n_{\vec{k}_s \vec{e}_s}, \dots \right\rangle \quad (10)$$

$$|s\rangle = |n\rangle \left| \dots, n_{\vec{k}_i \vec{e}_i} - 1, \dots, n_{\vec{k}_s \vec{e}_s} + 1, \dots \right\rangle \quad (11)$$

ラマン散乱の起きる確率は、時刻 $t = 0$ に始状態 $|i\rangle$ にあった系が、時刻 $t = T$ に終状態 $|s\rangle$ になっている確率として、時間を含む摂動論を用いて計算されます。

光の強度を単位時間に単位面積 (あるいは立体角) を通過するフォトン数 $F = \frac{I}{h\nu}$ を用いて表すと、摂動論による計算結果は以下ようになります*14。

$$F_s \vec{R}^2 = \left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{m \rightarrow n} F_i \quad (12)$$

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{m \rightarrow n} = \frac{16\pi^4 \nu_s^3 \nu_i}{c^4} (\vec{e}_s \alpha \vec{e}_i)^2 \quad (13)$$

$$a_{\rho\sigma} = \sum_{e \neq m, n} \left[\frac{\langle m | D_\sigma | e \rangle \langle e | D_\rho | n \rangle}{h(\nu_e - \nu_m - \nu_i) - i\Gamma_e} + \frac{\langle m | D_\rho | e \rangle \langle e | D_\sigma | n \rangle}{h(\nu_e - \nu_m + \nu_i) - i\Gamma_e} \right] \quad (14)$$

ここで、 $\left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{m \rightarrow n}$ は状態 $|m\rangle$ から $|n\rangle$ への遷移によるラマン散乱の微分断面積、 $a_{\rho\sigma}$ はラマン散乱テンソル α の $\rho\sigma$ 成分、 D_ρ, D_σ は物質の双極子モーメント D の ρ, σ 成分、 Γ_e は共鳴条件のもとでの発散を避ける

*14 詳しい導出は Appendix (第4章) 参照。

ためのダンピング定数です。この式は、量子論的にラマン散乱の強度を表す式で、Kramers-Heisenberg-Diracの分散式といえます。

1.2.4 参考文献

[1] 口宏夫・平川暁子編「ラマン分光法」学会出版センター

1.3 実験装置*

この章では実験装置について説明する。

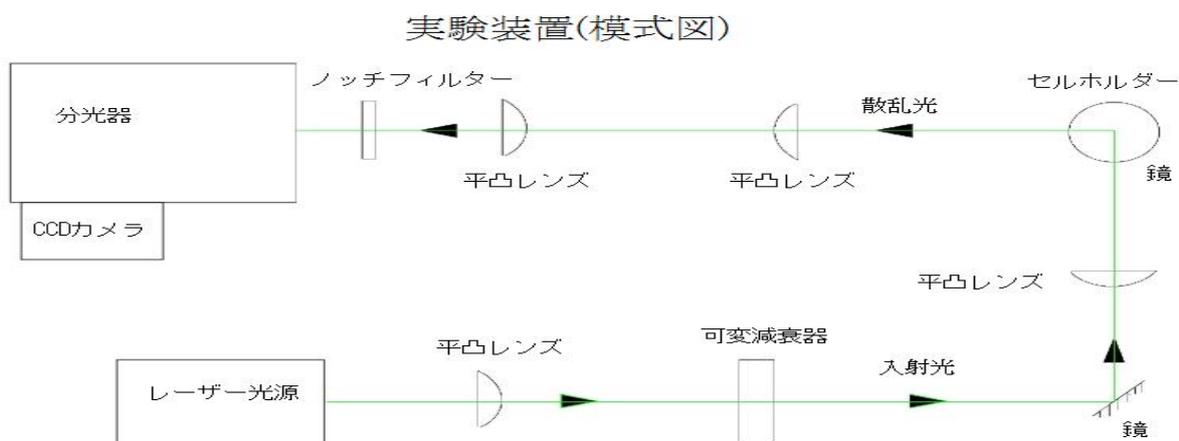


図3 実験装置の模式図

実験装置は図 1.3 のように組みました。この装置の働きは、

1. レーザー光源から射出された緑色 (波長 532nm) のレーザー光が二枚の鏡とレンズによってセルホルダー内のセルに焦点を結び散乱光を得て、
2. 散乱光がセルホルダーから射出されてレンズによって分光器に入射して、
3. 分光器と CCD カメラでラマンスペクトルを測定する

ことです。なお図 1.3 ではわかりにくいですが、後述するようにセルホルダーの下に鏡があり、セルホルダーの底面からホルダー内にレーザー光を入射させています。

以下では実験器具の配置、実験器具のセルホルダーと分光器について説明します。

1.3.1 分光器

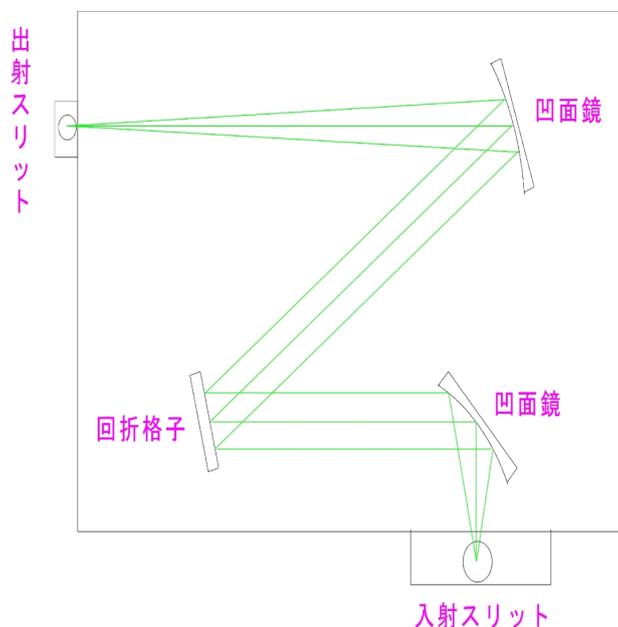


図 4 分光器の模式図

分光器の働きは様々な波長の混ざった光から、回折格子によって強度を測定したい波長の光のみを取り出すことです。以下では上図を参照して分光器の仕組みを述べます。

まず入射スリットから入射した光が凹面鏡で反射されて平行光になります。ここで入射する光は様々な波長の混ざった光です。

次にその平行光を反射型回折格子に照射して、平行光を回折させます。ここで、回折格子で回折される方向は光の波長によって異なるという性質がありますので、ある特定の方向に向かう回折光は特定の波長を持ちます。したがって回折格子をあらかじめ適度に回転させておくと、測定したい波長付近の波長の光のみが凹面鏡で反射してから出射スリットに焦点を結びます。

出射スリットに入った光はその先にある CCD カメラによって波長ごとに強度が測定され、スペクトルが得られます。また、CCD カメラは接続されているコンピューターによって露光時間と撮影回数を指定できます。例えば 5 秒の露光を 10 回繰り返すと総計 50 秒間の露光によるスペクトルを得ます。総計の露光時間が長いと見たいスペクトルがはっきりと見られる。

1.3.2 セルホルダー

セルホルダーは、試料の入ったセルを入れるためのものです。ゴムヒーターが金属の筒に巻いてあり、ヒーターにかける電圧を調整することでセルホルダー内部の温度を約 280 ° C まで変化させることができます。セルの温度はセルホルダー内に熱電対を入れて測定します。

ホルダーの上面から試料を入れ、底面からレーザー光を入射し、散乱光を側面の窓から取り出します。

1.3.3 実験器具の配置の説明 1 レーザー光源からセルホルダーまで

緑のレーザー光は平凸レンズ、鏡、平凸レンズ、鏡の順に通ってセルに入射する(図)。

まずレーザー光は平凸レンズ 1 で平行光になり、鏡で反射して平凸レンズ 2 へと入ります。平凸レンズ 2 で

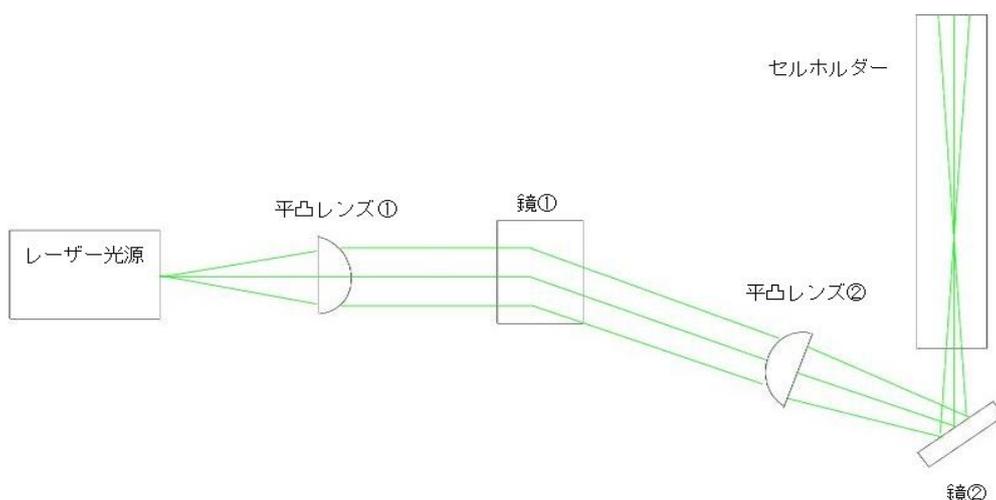


図5 実験器具の配置 レーザー光源からセルホルダーまで

平行光を屈折させて、焦点距離先の位置に焦点を結ぶ光にします。次にセルホルダーの下に置かれた鏡でセルホルダーに入射させて、セルホルダー内のセルの位置でレーザー光は焦点を結びます。

なお、2枚の鏡と平凸レンズ2の位置を調整することによってレーザー光が焦点を結ぶ位置を変えることができます。よって、このように配置するとパス合わせ(後述)の際に入射するレーザー光の焦点を変えることができるようになっているのです。

1.3.4 実験器具の配置2 セルホルダーから分光器まで

セルホルダーから分光器までは平凸レンズを2枚、ノッチフィルターを用いています。

レーザーがセルホルダー内のセルに入射して焦点を結ぶと散乱光が放射状に出ます。平凸レンズによってその散乱光を平行光にしたのち、2枚目の平凸レンズで分光器の入射スリットに焦点を結ばせます。

また、レーザーの光が分光器の入射光に入ることを防ぐため、532nm付近の光を限定的に遮断するフィルター(ノッチフィルター)を分光器の入射口の前に配置します。反射などによって分光器に入るレーザー光は強いいため、遮断しないと後述するCCDカメラが焼き切れたり、測定邪魔になるためです。

1.4 実験手順

次に実験手順の説明を行います。実験装置の粗い配置を行った後の実験手順は

1. パス合わせ
2. バックグラウンド測定
3. 校正用試料のスペクトル測定
4. 試料のスペクトル測定

の順になります。以下ではその詳しい手順を述べます。

1.4.1 パス合わせ

装置をおおざっぱに配置しただけでは、散乱光が分光器の入射スリットにうまく入りません。そこでまずは、散乱光が分光器のスリット上で結像するように調整します。このときに用いられるのがパス合わせという手法です。その手順は

- 試料とセルホルダーを外した状態で分光器から（散乱光が入ってくる方向とは逆の方向に）赤いレーザーを出す
- 前述の散乱光系のレンズを調整して、試料を置く予定の位置に赤色のレーザーの焦点を結ばせる
- 緑のレーザーをつけて、赤色のレーザーの焦点の位置に焦点を結ぶように入射光系の鏡とレンズを調整する。

ポイントは、緑と赤のレーザーの焦点が合うと、実際に試料を置いた際には散乱光が赤いレーザーと逆の経路をたどり分光器に入るようになるということです。

1.4.2 バックグラウンド測定

測定中は余計な光が入らないように電気を消して測定を行います。散乱光以外にも分光器に入ってくる光があります。そこで、あらかじめレーザーをつけず散乱光を分光器に入れない状態でスペクトルをとり、試料のスペクトルから引くことによって、散乱光以外の光の影響を取り除くことができます。これをバックグラウンド測定といいます。

1.4.3 波数較正用試料のスペクトル測定

次に波数較正用試料のスペクトル測定を行います。波数較正用の試料としてインデンを用いました。

ここで波数較正について説明しておきます。

ラマン分光では散乱光が入射光からどれだけずれているかを波数 $\nu = 1/\lambda$ を用いて表します。例えば 542nm の散乱光が得られたとすると、ラマン散乱による波数のずれは $\frac{1}{532nm} - \frac{1}{542nm}$ である。

ラマン分光の目的は、得られる散乱光の波数のずれを測定することで、試料に吸収されたエネルギーを計算することである。すなわち入射光と散乱光の真空中での波数を ν_1, ν_2 として、 $\delta E = hc(\frac{1}{\nu_1} - \frac{1}{\nu_2})$ を求めることです。しかし測定して得られる波長の値は空気中での波数のずれでして、空気の屈折率を $n(\nu)$ とすると、 $\nu_{air} = n(\nu)\nu_{vac}$ で表されます。空気の屈折率は光の波長にも依存しているため、求めたい δE は空気中の波数を用いると簡単な関係にはなりません。そこであらかじめ真空中での散乱光のスペクトルがわかっている物質のスペクトルを空気中で測定して、両者を比べることにより空気中での波数のずれを真空中での値に換算します。その作業が波数較正なのです。

正確な値を得るためには波数較正は欠かせず、ラマンスペクトルを測定するときには較正用試料のスペクトルも共にとらなければなりません。

1.4.4 加熱、測定

次に加熱して測定を行います。加熱は前述のセルホルダーに巻いてあるゴムヒーターに電圧をかけます。加熱していき、試料が目的の温度になったところでスペクトルの測定を行います。なお試料の温度が目標の温度であることを確実にするために、スペクトルの測定はその温度より 1 低い温度に到達してから 3 分待ってから行います。つまり 150 の試料のスペクトルが見たいときは、149 に到達してから 3 分以内に 150 になってもすぐに測定を行わずに、3 分たつまで待って測定するということです。

1.5 解析 **

1.5.1 解析方法

実験結果を解析するために、まずインデンのピークが文献値と一致するように横軸のラマンシフトを修正する波数較正を行いました。

そうした上でイオン液体のスペクトルを調べる訳ですが、今回見たのはゴーシュ異性体の 600 [cm⁻¹] 付近のピークと、トランス異性体の 625 [cm⁻¹] 付近のピークです。検出された光の強度比を測定で得られたスペ

クトルから調べるに、最小二乗法を適用しました。適切なフィッティング関数を用いて、見たいスペクトル付近の曲線をフィットさせました。

各回転異性体からの散乱光のピークそのものはガウス関数として近似できます。しかし今回は見たいスペクトル以外の光が結構たくさん検出されてしまいましたので、検出された光のうちどのくらいが見たいスペクトルで、どのくらいがそれ以外かを見極める必要があります。よってフィッティング関数は

$$A_1 \exp\left(-\frac{(x-x_{01})^2}{w_1}\right) + \sum_{k=2}^n A_1 r_k \sqrt{\frac{w_1}{w_k}} \exp\left(-\frac{(x-x_{0k})^2}{w_k}\right) + \sum_{k=1}^m a_k (x-h)^k$$

(h は二つの異性体のピークの位置を平均した x の値。)

の形になります。 r_k は 1 番目のピークの強度に対する k 番目のピークの強度であり、 n の値は bmimCl では 2、bmim[Tf₂N] ではゴーシュ異性体のスペクトルのすぐ近くに陰イオン由来のスペクトルが存在しますので 3 となります。また今回は、土台の部分を近似する多項式は 2 次としました。この関数を使ってフィッティングするのは計算量がとてつもなく多くなるため、専用のソフトウェアを使うことになります。今回は Igor というソフトウェアを用いた。

このようにして得られた強度比の自然対数を縦軸に、 $1/RT$ を横軸にしてプロットしたグラフ (アレニウスプロット) を作りました。熱化学において、濃度の比 K について

$$\ln K = -\frac{1}{RT} \Delta G = -\frac{1}{RT} (\Delta H - T \Delta S) = -\frac{\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R} \quad (15)$$

という関係式が知られています。強度比 r は K に比例するので

$$\ln r = -\frac{\Delta H}{RT} + (\text{定数}) \quad (16)$$

となります。ここで、 $G = U - TS + PV$ は Gibbs エネルギー、 $H = U + PV$ はエンタルピー (但し U, S, P, V はそれぞれ系の内部エネルギー、エントロピー、圧力、体積。 R は気体定数。) で、 $\Delta G, \Delta H, \Delta S$ は 2 つの回転異性体の G, H, S の差です。なのでアレニウスプロットの傾きからエンタルピーの差、つまり 2 つの回転異性体の相対的な安定性がわかります。相対的に安定なら傾きは小さいです。相対的な安定性が変化しないのであれば、このグラフは直線になるはずである。

(なぜ存在比率がカノニカル分布の時のように $\exp(-\Delta U/RT)$ ではなく $\exp(-\Delta G/RT)$ となってしまうのだろうかとお考えの方もいらっしゃるでしょうが、通常の化学実験では圧力を固定するので、分子構造が変化した時の体積変化 ΔV も考慮して、実質的なエネルギーの差は $\Delta U + P\Delta V = \Delta H$ であり、また、それぞれの異性体になる確率は、一分子がそれぞれの異性体として許される状態の数 $W = \exp(S/R)$ にも比例するため、存在比率は $\exp(-\Delta U/RT) \cdot \exp(TS/RT) = \exp(-\Delta G/RT)$ となるのです。ここで、 U, H, S, G などはモル毎の量としています。)

1.5.2 結果

アレニウスプロットは bmimCl が図 6、bmim[Tf₂N] が図 7 のようになりました。これらの図での傾きは、ゴーシュ異性体のエンタルピーからトランス異性体のエンタルピーを引いたものです。

図 6 と図 7(a) はおおよそ直線に合っているように見えます。このことから温度による相対的な安定性の変化はなく、局所構造があるとは言えません。ですが、図 7(b) を見ると、直線よりも高温 (グラフの左側) で傾きが大きくなる方が合っているように見えます。もし本当に高温で傾きが大きくなっているのなら、室温付近 (グラフの右側) では局所構造のために比較的安定だったゴーシュ異性体が、高温になり局所構造が壊れたために不安定に戻った可能性があります。しかしデータごとに直線に合う、合わないが変わる上に、先行研究

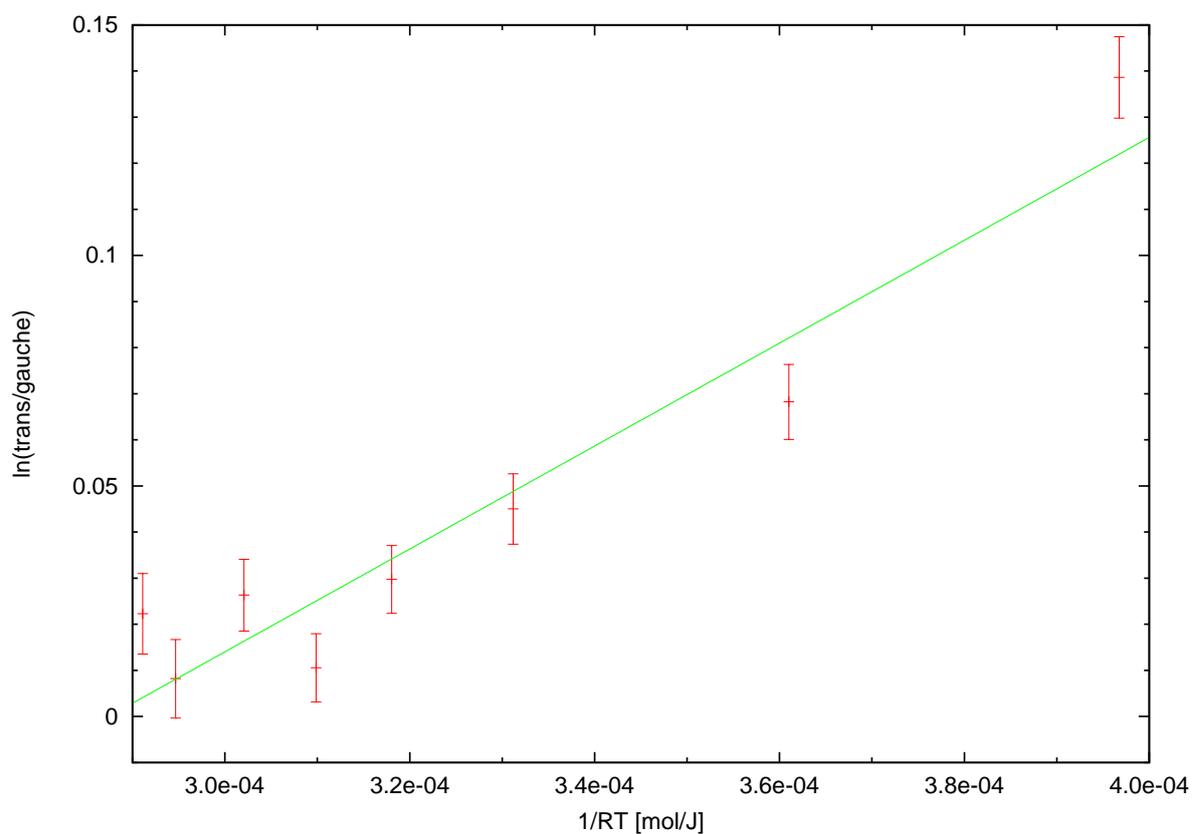
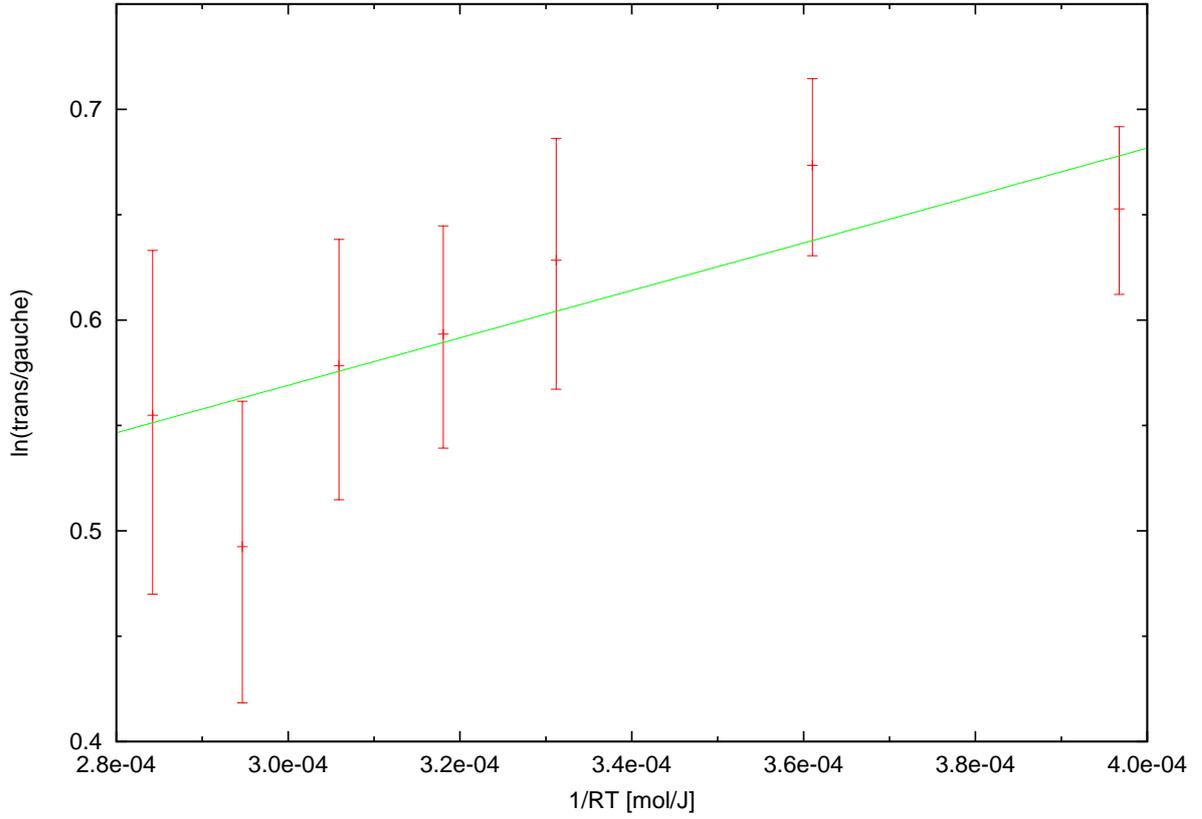
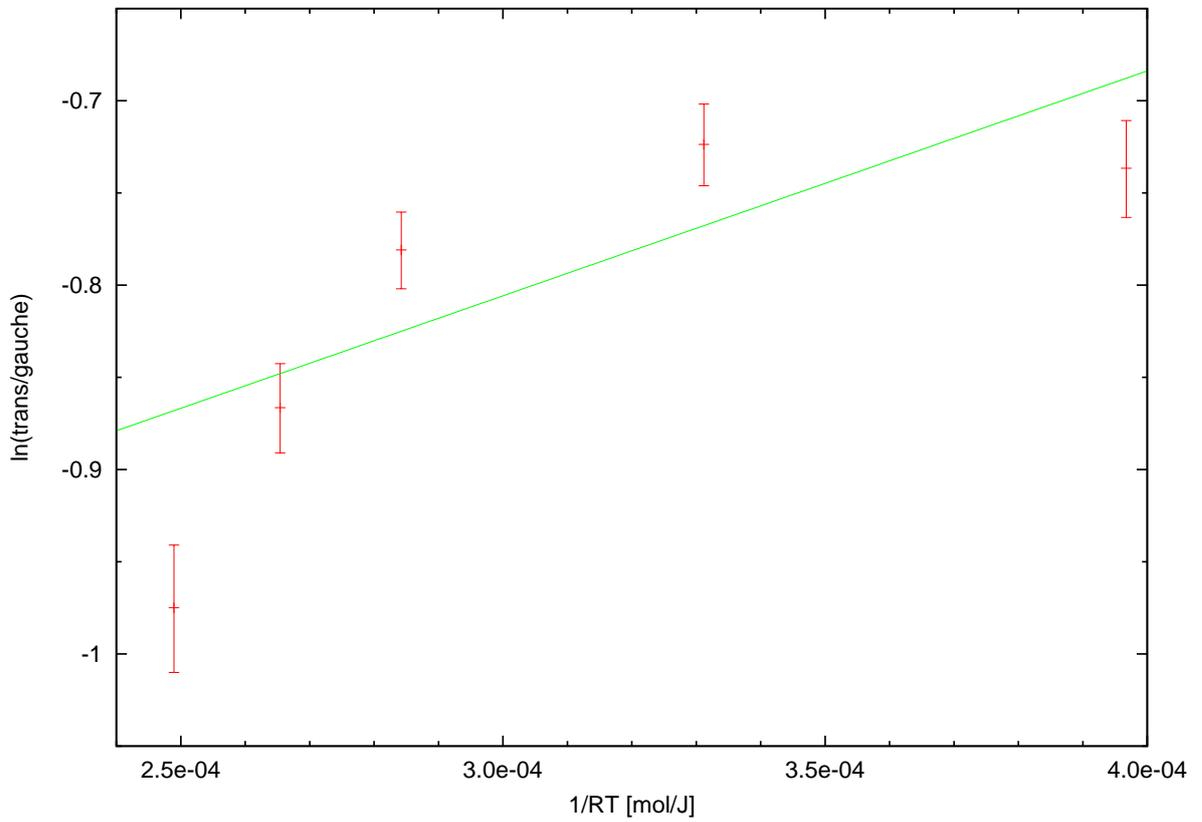


図6 bmimClのアレニウスプロット。直線の傾きは 1.115 ± 0.088 [kJ/mol]。

での傾きの値よりもずっと大きいです。そのため、今回の実験では局所構造について言及するのは難しいと言わざるを得ません。



(a) 直線の傾きは 1.12 ± 0.52 [kJ/mol]。



(b) 直線の傾きは 1.21 ± 0.22 [kJ/mol]。

図7 bmim[Tf₂N]のアレニウスプロット。(a)と(b)は違う日に測定。

2 流体力学の限界とケイ効果

2.1 「点」から「物体」へ - 連続体の力学 *

この項では、いまの物理学がニュートンの力学の枠組みを応用してどのように物体の運動を捉えようとしているかをご紹介します。詳細に・正確に扱おうとしますと、それだけで書物何十ページ分にもなってしまいますので、詳しくはこの項の最後に挙げる参考文献に委ね、ここでは「ニュートンの力学」「連続体の考え方」「流体を扱う方程式とその限界」の3点にメインテーマを絞ってお話しようと思います。基本的に、中学校までの数学・理科より高度な知識を前提にはしておらず、教科書の知識を中心に記述しておりますので、高校や大学で物理学を学ばれている方は、程度に応じて適宜読みとばして下さい。

2.1.1 数式を使って自然を観る - ニュートンの運動の法則

アイザック・ニュートン。りんごの逸話で有名な彼の名を御存じの方は多いだろうと思います。ニュートンは、万有引力の法則をはじめ物理学の歴史に様々な業績を残しましたが、ここでは運動に関する3つの法則をご紹介します。

1. 静止する物体は、力を加えられない限り静止し続け、動いている物体は、力を加えられない限り同じ速さで直線運動を続ける。(慣性の法則)
2. 質量 m の物体が力 \vec{F} を受けていると、物体は、力と同じ方向で、力の大きさに比例し、質量に反比例した大きさの加速度を得る。つまり、物体の質量 m 、加えられた力 \vec{F} および加速度 \vec{a} の間に関係式

$$m\vec{a} = \vec{F} \quad (17)$$

が成り立つ。(運動の法則・運動方程式)

3. 2つの物体1, 2があり、物体1が物体2に力 \vec{F} を与えた時、物体1は物体2から、 \vec{F} と同じ大きさで逆向きの力 $-\vec{F}$ を受ける。(作用・反作用の法則)

ひとつひとつの法則を順に見て参りましょう*15：

慣性の法則は、慣性系と呼ばれる、物体が、力を加えられない限り静止あるいは等速直線運動をするような座標系*16が存在することを言っています。部屋のテレビは私たちが動かそうとしたり、何らかの原因でテレビ台や床ごと揺れたりしない限り、勝手に動き出すようなことはありません。これは、家の部屋が、特殊な状況を除いて慣性系と見なせることを意味しています。「何を当たり前な事を」とお思いになるかもしれませんが、慣性系と見なせないような状況を私たちは身近に経験しています。駅に近付き、減速していく(より極端には、急ブレーキを掛けている)電車がその良い例です。電車の乗客から見た時、空き缶は電車の走行中は止まっても、減速しだすとひとりりで転がり出しますし、私たちが急ブレーキを掛けられれば、誰かに押されるでもなく前につんのめりますよね。これは、減速する電車とともに動く人から見たら、慣性の法則は成り立っていない事を意味しています。しかし、(日常的には考えづらい状況ですが)電車の外から電車内の様子を見ますと、等速で走行している最中は、空き缶は一定の速さで動いているように見え、減速を開始しても、空き缶は減速開始前の速さを保って動いているように見えます*17。慣性の法則は非常に重要な要請で、すぐ後に述べる運動の法則(運動方程式)も、慣性系でなければ適用できません(慣性力なるものを導入することで、慣性系のようなものと見なす事が出来る場合もありますが。)

*15 以下に述べる説明は、あくまでひとつの解釈の仕方と捉えて下さい。法則の解釈には、複数の立場が存在します。たとえば、慣性の法則を、運動の法則の特別な場合とする立場もあります。

*16 原点と座標軸の取り方のことを指します。

*17 尤も、現実の自然において厳密に言えば、床からの摩擦によって、少しずつ減速するのですが...

運動の法則は、慣性系における、加える力と運動の関係を表しています。力や加速度は、その大きさだけでなく、向きも問題になりますので、 \vec{a} のように、文字の上に矢印を書く事で、向きにも興味が有る事を明確にしておきます。このように、大きさだけでなく向きも持った量の事をベクトルと言います。加速度という表現が聞きなれないと思いますが、これは、速度の変化の割合のことを指します。速度は大きさと向きをともに持つ量^{*18}（つまりベクトル）ですから、その変化を表す加速度もベクトルになります。式の直感的な意味は、「同じ力を加えても、重い物体ほど動きにくく、軽い物体ほど動きやすい」という、私たちも経験的に良く知っていることなのですが、その関係は、「加速度」という概念を考える事で、きわめて簡単に語られたのでした。運動方程式が日常スケールの運動を精度良く予言することも確かに驚くべきことではありますが、何よりも、運動の法則は、様々な物体の運動を 1 本の式で記述しようとしたニュートンの試みの成果であり、ニュートンは、数学を道具にして自然現象を支配する「原理」を表そうとする、いまの物理学の流れを作り出した第一人者のひとりと言う事が出来ます。

作用・反作用の法則は、力とは相互作用によって生じるものであることを言っています。「作用・反作用」という名前からは、如何にも「作用」が先あって、その結果「反作用」が発生するのだという印象を受けがちですが、それは必ずしも正確な理解とは言えません。（机を押そうとするときのように）一方が相互作用を起こそうとしなければ起きない相互作用が有るのは確かですが、いざ相互作用をする段では、どちらが原因でどちらが結果ということはなく、2 つの作用が一種のペアとなって存在しているのです。作用・反作用の身近な例を挙げますと、ボールを壁にぶつけたとき、ボールは跳ね返ってきます。これは、ボールが壁とぶつかったから離れるまでの短い時間の中に、2 者の間で「ボールが壁を、壁がボールを互いに同じ大きさ・逆向きの力で押す」という相互作用をしたために起こる現象と考えられています。作用・反作用の法則は、いまの例で挙げたような「身近な」力に限らず、あらゆる力に関して成り立っているものと考えられています。少し意外と思われるかもしれませんが、私たちが地球の重力を受けているとき、地球も私たちから万有引力を受けているのです。

いまご紹介したこれらの法則は、日常的なスケールではおよそ正しいことが実験・経験で確認されています^{*19}。但し、ニュートンの法則をもとに物体の運動を考えると、それぞれの物体を、質量を持った「点」（以下では「質点」と呼びます）と見なすのが通常の慣例です。と言うのは、たとえばニュートンの運動方程式を考えた時、興味が有るのは、力が与えられたとき、物体がどのような速度を持って運動するか、そしてどのような軌跡を辿るかであって、そのようなときは、物体を点と見なしてしまっ、物体に関する他の情報（形など）を無視します。そのため、運動に関するニュートンの法則は、そのままでは、物体の変形はおるか、回転すら扱う事が出来ません。私たちがそのような現象に興味を持つならば、全く新しい理論体系をつくるか、ニュートンが作り上げた体系（以降「ニュートン力学」とか「質点の力学」などと呼びます）を適用できるように「形ある物体」を解釈する必要が出てきます。どちらの立場を取るかは価値判断の問題とも言う事が出来るかもしれませんが、いまの物理学は後者の立場をとっています。つまり、日常的なスケールで、質点に関して言えばかなり良い精度で経験を説明出来るニュートン力学の枠組みを応用して、形などを考慮した力学の体系を作ろうとする努力が為されました。そのひとつの成果が、これからお話しする連続体の力学なのです。

2.1.2 「かたちあるもの」をどう表す？ - 連続体の考え方

「かたちあるもの」と言っても、ドラマの主題歌ではありません^{*20}。それはさておき。

前のセクションでお話した通り、ニュートンが掲げた法則は、適用範囲が質点に限定されており、この体系でより多くの現象を捉えるためには、形をもつ物体を、如何にして質点の枠組みで解釈（表現）するかが問題

^{*18} 自動車の「制限速度」のように、大きさだけに興味が有る場合は、物理学では「速さ」と呼びます。

^{*19} 日常的でない、たとえば、原子と同じくらい小さなスケールの現象や、光の速さと比べても無視できないくらい速く動く物体に対しては、いくらかの訂正が必要になるのですが、ここではその詳細は省きます。

^{*20} そのドラマももう 7 年前のことなのですね…。

となります。そこで、連続体の力学と呼ばれる物理学の一分野では、物体を、微小な（限りなく小さい）質量を持った質点がすき間なく集まって形をとっているもの（集合体）と見なしているのです。

そう聞くと、中学校の理科を覚えていらっしゃる方は、次のような疑問を抱かれるかもしれません：

- 物質を構成する最小単位は原子であって、体積を持っているし、原子と原子の間にはすき間ができるし、そもそも物体を構成する原子の数は有限なのだから、世の中の物体は連続体とは違うのではないか？

この質問は、「連続体の力学」の存在意義に関わる問題です。中学校の理科で、私たちは、物質を構成する最小単位は原子であると教わりました。この問いかけが指摘するように、原子は実際に形を持っているわけでして、単体で形を持つもので集合体を作れば、どうしてもすき間が出来るのは間違いのない事実です。また、物体を構成する原子の数は有限である事も間違いございません。そのため、世の中の物体は、厳密な意味では「連続体」とは異なるものです。

しかし、「ならば連続体力学は意味の無い遊びか」と訊かれれば、「それは違う」と答えます。まず消極的な言い方をすれば、それぞれの原子に注目して、原子のふるまいを表現する式を用いて、物体全体の動きを表現しようとするのは、究極的には正しい事ですが、到底現実的とは言えません。たとえば 1L ボトル一杯に入った水（ H_2O という分子式は有名ですよ）を考えますと、その水は、約 3×10^{25} 個（何と 26 桁*²¹！）もの水分子でできており、それらの分子がお互い複雑に作用を及ぼし合っています。そのような分子の集合体が全体としてどのように振舞うかを、ひとつひとつの原子に働く作用を考え計算してゆくのは途方もなく困難*²²で、水の全体としての動きを語るには、別の処方箋が必要であることはお分かりになるでしょう。

原子の動きを愚直に追って全体の動きを捉える事は極めて困難であることを御理解いただいたところで、今度はより積極的な見方で、「連続体の力学」の意義を見出して参りましょう。ここで、抽象化というプロセスを踏みます。そう言うと如何にもアカデミックで、難しいことのように聞こえるかもしれませんが、実は私たちは日常的に抽象化を経験しています。紙に大きな円を描き、上の方に 12、右の方に 3、下の方に 6、左の方に 9 と書き、円の中心から（円からはみ出さない程度に）長い線と短い線を 1 本ずつ描いて、「これ何だ？」と言ってその紙を他人に見せれば、大体「時計」という答えが返ってきます。このとき、私たちは、「描かれた『時計』の絵に製造会社の名前があるか」など大抵気にしません。それは私たちにとって、描かれたものが時計であるか判断する上ではどうでも良い情報であって、無視しているのです。仮に全ての要素（針の太さや形は勿論、文字がどこにどれくらいの大きさで印刷されているかなど含めて！）を完璧な精確さで以て絵に描こうとすれば、時計 1 個スケッチするのも大変で、時計の絵であることを分かっただけに時計をそこまで細かくスケッチしようとは思わないでしょう。

連続体というものを考える時も、このように特徴を抜き出すために、些細なことを無視します。私たちは『運動するもの』として物体を見るとき、その「形」や「質量」などは気にすることはしばしばありますが、「その物体が何個の原子で出来ているか」、「原子の間のすき間はどのくらいか」などは、特殊な状況を除いて殆ど考えません。そこで、「すき間」は無いものと見なし、質点の具体的な数も考えない（粗い言い方をすれば無限個）こととします。（但し、変形や運動をするだけで質量が変化することは、少なくとも日常的には起こり得ませんから、連続体全体として質量が保存される事は要請しておきます。）このようにして構築された「連続体」は、物体の力学的な性質を抽出した、ある種のモデルという事が出来ます。真正面から取り扱うのが難しい実際の物体の代わりに、それを連続体と見立てたモデルを扱うことで、私たちは、より多くの経験（現象）を語る事が出来る可能性を手に入れることになるのです。

*²¹ 10 の何乗と略さずに書くと 30,000,000,000,000,000,000,000。世界の人口の約 5000 兆倍という比較からも、如何に法外な数かご理解頂けると思います。

*²² 実際、比較的簡単な式で表される万有引力だけで物体が相互作用しあうような状況でさえ、3 体以上が登場する場合はふつつ厳密には解けない事が知られています。

2.1.3 連続体いろいろ - 弾性体、流体

さて、「連続体」の一般的な考え方は前のセクションでお話しましたが、ひとくちに「連続体」と言っても、ゴムのようにだったり、「粘り気」があったりと、色々な性質を持ったものがあります。と言うより、「連続体」の定義を広く取れば、自然界の物体の殆どが連続体と言えるのですから、色々な性質を持ったものが有るのは当然と言えます。このセクションは、この項の一番はじめに掲げたメインテーマとは異なりますが、連続体のいくつかの典型的な例を簡単にご紹介します。

冒頭で述べた、「ゴムのような」性質を持った連続体は、弾性体と呼ばれます。「ゴムのような」とはどういうことか、つまり弾性とは何かと言いますと、力を加えられて変形しても、その力を取り除くと元の形に戻る性質の事を言います。より正確には、加えた力（以下「応力」と呼びます）と物体に生じる変形（ひずみ）の間に一对一の関係が成り立っている性質のことを指します。「弾性」というには、先に述べた定義を満たしていれば良いのであって、その「一对一の関係」が単純である必要は無いのですが、多くの場合は、応力とひずみには比例関係があるとされます（「線形弾性」などとも呼ばれます）。弾性体として、最も馴染みが深いのはバネやゴムでしょう。これらは、十分短い範囲では、手で引き延ばしても、手を離すとすぐに元の形に戻りますし、比較的引き延ばされやすいですから、応力を取り除くと元の形に戻ってゆくのが分かりやすいのです。ですが、実は、金属をはじめとする多くの材料は、変形が小さい範囲では弾性を示す事が知られています。そのため、弾性体は、いくつかの物体だけが該当する特別な分類と言うよりも、（ちょうど連続体が物体のモデルであるように）変形が十分小さい範囲で有用な固体のモデルであるという事が出来ます。

では、「固体のモデルが存在するなら、液体や気体のモデルは存在するのか」と言うと、確かに存在して、流体と呼ばれています。流体とは、簡単に言えば、容器の形に合わせてその形を変える連続体です。たとえば、飲料水を違った形をした容器に移したとき、飲料水がその容器の形に合って収まっていることを私たちは経験的に知っています。この性質を、物理的により扱いやすいように言いかえますと、静止しているときはその連続体の面に平行な応力は働いていないということになります。何故ならば、容器の形に合わせて形を変えるような物体の場合、面に平行な応力を受ければ変形を続けてしまうからです。さて、静止している流体にはたらく応力に関してお話しましたが、動いているときは、流れの方向に必ず抵抗がはたらきます。これは私たちが粘性と呼んでいるものであり、粘性を持つ流体の事を、粘性流体と呼びます。静止しているときは面に平行な応力ははたらかないはずの流体に、流れの方向に抵抗がはたらくのは、変形によってこれがもたらされた可能性を示唆しており、変形によって引き起こされるものだと思えば、抵抗は運動の変形に速さに関係しているものと推察されます。つまり、弾性は、いわば物体の変形に対して抵抗する性質であったのに対して、粘性は変形の速度に抵抗する性質のものであると考えられています。あんかけチャーハンの「あん」のように、一般的に「粘性が高い」と言われるような物質は、垂らそうとしてもなかなか流れませんが、かと言って放っておくと元の形に戻っているなどという事ありません。このような経験的事実も、いまの推察がおよそ尤もらしいことを裏付けています。

いま、弾性体と流体に関して説明いたしましたが、「自然界のあらゆる物体のふるまいを語るには、弾性体が流体のいずれか一方に分類して、あとは該当した分類の枠組みの中で処理してしまえば良い」と言えるほど話は単純ではありません。粘性と弾性の両方を示す物体（粘弾性体）も存在しますし、いずれか一方だけに注目するにしても、応力との関係が複雑な物体も存在しますので、粘性か弾性の一方にのみ注目しては説明出来ない現象も少なからず存在します。このことは、2つあとのセクションで重要になります。

2.1.4 連続体の動きを暴こう - 連続体・流体の運動

これまでのセクションで、ニュートンの法則と、物体の見方としての連続体の考え方についてお話をしました。では、ニュートンの法則を使って、流体の運動の見方を探ってみましょう。最終的に、流体を扱う運動方程式であるナビエ・ストークス方程式をご紹介しますが、その導出を全て行うのは、本稿の趣旨から大きく逸

れてしまいますので、詳細は最後に挙げる参考文献に委ね、ここでは、文献を読むために必要な考え方を中心にお話します。可能な限り平易な説明に努めますが、いくらか高度な数学が登場しますし、次のセクション以降のお話で、このセクションでの議論を大々的に使う事ありませんので、テクニカルな話には興味が無いという方は、次のセクションまで飛んで下さっても構いません。

本題に入る前に、まずは

- ニュートンの運動方程式
- 連続体の運動の見方

に関してもう少し立ち入ったお話をします。

ニュートンの運動方程式は、式 (17) で表されるものでした。ここに再掲しますと、質量 m の質点に力 \vec{F} が掛かっている場合の加速度 \vec{a} に関して

$$m\vec{a} = \vec{F}$$

が成り立つというものでした。一番はじめのセクションで、加速度は「速度の変化の割合」と説明しましたが、それを数学的に扱えるようにするには、数式を使って改めて表現する必要が有ります。このとき気をつけなくてはならないことは、ある時間経過した後の速度の変化を経過時間で割っても、それはその時間の間の速度の変化の割合の「平均」に過ぎないということです*23。そこで、特定の瞬間での加速度を求めるにはどのようにすれば良いかを考えます。加速度を求めたい時刻 t で速度が $\vec{v}(t)$ だったとし、それから時間 Δt だけ経過したときの速度を $\vec{v}(t + \Delta t)$ としますと、時刻 t から $t + \Delta t$ までの加速度の平均は

$$(\text{加速度の平均}) = \frac{\vec{v}(t + \Delta t) - \vec{v}(t)}{(t + \Delta t) - t} = \frac{\vec{v}(t + \Delta t) - \vec{v}(t)}{\Delta t} \quad (18)$$

と表されます。先にも申し上げた通り、これはあくまで平均に過ぎません。では、物理学（と言うより古典力学）の枠組みでは、如何にして瞬間の加速度を求めるかと言いますと、平均をとる時間の長さを限りなく短くすれば、瞬間の加速度に限りなく近づかずとを考えます。数学的に言えば、(18) 式で挙げた加速度の平均に関して、 Δt を 0 に限りなく近づけた（今後「 a を b に限りなく近づけた」をしばしば「 $a \rightarrow b$ とした」と略します）ときの極限を求めるという事で、別の言葉で言えば、 $\vec{v}(t)$ を t で微分するという事になります。ここまでの話を式に書きますと以下ようになります*24：

$$\vec{a}(t) = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{\vec{v}(t + \Delta t) - \vec{v}(t)}{\Delta t} = \frac{d\vec{v}(t)}{dt} \quad (19)$$

これを用いて、運動方程式 (17) を書き換えますと

$$m \frac{d\vec{v}(t)}{dt} = \vec{F} \quad (20)$$

となり、新しく「運動量」というベクトル \vec{M} を $\vec{M} = m\vec{v}$ と定義すれば、さらに

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = \vec{F} \quad (21)$$

と表されます。つまり、運動量の変化の割合は、力と等しいという事が出来るのです。次に、連続体の運動の見方について触れておきましょう。連続体の考え方を前のセクションでお話しましたが、その考え方をもとに、連続体の見方を、数学の言葉を

*23 100メートル走を10秒で走る陸上選手が、スタートからゴールまでずっと一定の速さで走っているわけではありませんよね？

*24 今後も、このように式を使って議論をまとめる事が有ります。その時、何の前触れもなく高度な数学が登場する記号を使う事が有りますが、それまでの話に出てきていない情報を数式に書く事はありませんので、式自体が分からない場合は、あまり悩まず「ここまでの話をまとめるところ書けるのか」程度に思って読み進められるのが良いと思います。

「質点の集合体」として連続体を考える場合、運動をはじめとした様々な物理量（物理的に測定が出来る量や、その測定値を使って計算出来る量）の時間変化を見る最も素朴な方法としては、連続体を構成するそれぞれの「質点」を追うことが挙げられ、これをラグランジュ記述と呼びます。前のセクションでの議論を覚えていらっしゃる方は「1個1個の動きを追跡して全体としての連続体の運動を把握するのは困難ではなかったのか。寧ろ原子をいちいち見るときより、扱う『点』の数が増えて不便になっただけではないのか」とお思いになるかもしれません。しかし、実際のところは、扱う点が増えたことによって、却って数学的に扱いやすくなったと言えます。と言うのは、連続体として物体を見る際、原子の間のすき間を無視したことによって、（実際にその場所に原子が有るかはおいておき）連続体の内部の点なら取り敢えず「質点」が存在するものと見ることが出来るようになったからです。ですが、取り扱いがいくらか簡単になったとは言え、それぞれの「質点」の動きを追うのは、全体の流れを把握するには不向きです。

そこで、連続体を1つのものとみて、視点の位置を固定して全体を見ようとする見方もあります。つまり、連続体の内部なら「質点」が存在すると見なせる事を利用して、各「質点」での動きを真面目に追跡するのをやめて、それぞれの位置での物理量の変化を見る事にします。これをオイラー記述と呼びます。たとえば、ラグランジュ記述が、川の流れを見るために、それぞれの水分子の動きを見てゆくようなものであったのに対して、オイラー記述は、流速計を固定してそれぞれの位置での流速の変化を見るようなものです。オイラー記述は、それぞれの「質点」での動きには無頓着になりますが、その代わりに、「数学的扱いがラグランジュ記述より簡単になる」、「全体の流れが見えやすくなる」という利点を備えています。

では、連続体の運動方程式を考えましょう。上でお話しした通り、質点を対象にしたときは、運動量の変化の割合が力と等しいという事が言えますので、連続体の運動方程式は、(21)式を連続体の場合に関して表現することを指すものとします。

連続体を自由に通す仮想的で固定された閉曲面^{*25} S を考え、 S に囲まれて出来た空間を $V(S)$ とおきます。そうしますと、 $V(S)$ 内の連続体の運動量は、 $V(S)$ の外部から連続体が流入・流出することによって増減しますし、(21)を考慮しますと、受ける力によっても変化するものであることが分かります。ですから、運動方程式の形は

$$(\text{運動量の変化の割合}) = ((\text{単位時間当たり}) \text{運動量が流入する割合}) + (\text{連続体に働く力}) \quad (22)$$

という形で表すことになります。まずは、その内部の連続体の運動量を求めます。運動量の議論では、「微小部分を考えて足し上げる」という、物理や数学に馴染みが無い方からすると慣れない、しかし重要でもある考え方を扱いますので、少々丁寧に説明します。さて、質点の力学では、運動量 \vec{M} は、 $\vec{M} = m\vec{v}$ と表されました。それを考慮し、連続体に関して言えば、それぞれの位置にある「質点」の運動量を「質点の力学」の枠組みで求め、求めた運動量を $V(S)$ の内部の「質点」すべてについて足しあわせれば、全体の運動量が求められそうです。

連続体の力学で登場するアイデアに慣れるために、実際にそのプロセスを踏んでみましょう：まず、連続体を微小部分に分割してゆき、その微小部分の体積を ΔV とおきます。連続体の密度や速度は、本来位置によって異なりますが、微小部分を十分に小さくとれば、その微小部分の中では、密度 ρ や速度 \vec{u} はほぼ一定と見なすことが出来、その微小部分の「運動量」は、 $\rho\Delta V \times \vec{u}$ と表す事が出来ます。このようにして求めた微小部分の「運動量」をそれぞれの微小部分に関して足し合わせます。このことを式として書いてみますと、足し合わせた結果得られるベクトルを \vec{M}_Δ とおきますと

$$\vec{M}_\Delta = \sum_{V(S) \text{ の各微小部分}} \rho\Delta V \vec{u} \quad (23)$$

となります（ ρ や \vec{u} は、「各微小部分での」密度や速度であることにご注意ください）。お気づきの方もいらっ

^{*25} 穴が無く、空間の一部を包み込んでいる曲面のことを指します。球面が典型例です。

しゃるかと思いますが、いまの段階では、各微小部分が、 ΔV という体積を持っていますので、微小部分は厳密な意味では質点とは違いますし、各微小部分での ρ, \vec{u} が各質点の情報を完全に表現出来ているわけでもありません。この問題は、このセクションのはじめに行った、加速度の件での議論と同様に考える事で解決されます。すなわち、微小部分の区切り方を限りなく細かくする（つまり $\Delta V \rightarrow 0$ とする）ことで、本来の「質点」たちが持つ情報を表せるはずだと考えます。このような、「区切り方を限りなく細かくして足し上げる」という操作は、数学の言葉で言えば（体積）積分をするということ*26。かくして、以下にまとめるような形で、運動量 \vec{M} が求められました*27（ \vec{M}_Δ は、(23) 式で定義したものです）：

$$\vec{M} = \lim_{\Delta V \rightarrow 0} \vec{M}_\Delta = \int_{V(S)} \rho \vec{u} dV \quad (24)$$

さて、連続体の運動方程式を導くにあたって、私たちが興味を持っているのは、運動量そのものではなく、その変化の割合です。つまり、考えたいものは

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = \frac{d}{dt} \int_{V(S)} \rho \vec{u} dV \quad (25)$$

ということになります。いまの場合、空間 $V(S)$ は固定されておりますので、全体としての運動量の変化の割合は、 $V(S)$ 内の各位置での運動量の変化の割合を $V(S)$ 全体で足し合わせた総和と見る事が出来ます。「各『位置』での運動量変化」を見るには、それぞれの位置での物理量の変化を見るオイラー記述が有効です。さて、今までの議論でもそうであったように、時間での変化の割合を記述するには、時間 t で微分するという事を行うのですが、オイラー記述における時間 t での微分（以下「時間微分」と呼びます）のことはオイラー微分と言い、 $\partial/\partial t$ で表します（ラグランジュ記述における時間微分は D/Dt と書いて、区別します）。

よって、 $V(S)$ 全体の運動量の時間微分は、各位置での運動量である $\rho \vec{u}$ をオイラー微分したものを $V(S)$ 全体で足し合わせた（つまり体積積分した）ものに等しいということになり、数式として書き下しますと、以下のようになります：

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = \frac{d}{dt} \int_{V(S)} \rho \vec{u} dV = \int_{V(S)} \frac{\partial(\rho \vec{u})}{\partial t} dV \quad (26)$$

今度は連続体にはたらく力を考えます。連続体に働く力は、大きく分けて体積力と面積力の2つに分けられます。体積力とは、重力、遠心力など、その大きさが物質の質量（体積）に比例している力のことです。いま、単位質量あたり*28にはたらく体積力を \vec{K} とおきます。 $V(S)$ 内の連続体を微小部分に区切って、運動量のときと全く同様に考える事で、体積力 \vec{F}_B は以下のように表されることが分かります：

$$\vec{F}_B = \int_{V(S)} \rho \vec{K} dV \quad (27)$$

一方、面積力とは、面 S を通じて、 $V(S)$ の外部にある連続体から受ける力のことを言います。「面を通して受ける」という力の性質上、面積力の大きさは、面の面積に比例します。それだけでなく、面積力はその法線の方向にも依存するものであることが分かっています。この、単位面積あたりの面積力の大きさを応力と言い、 $\vec{p}(\vec{n})$ と書いて、法線の方向 \vec{n} に依存することを明示します。面の法線とは、面と垂直に交わる直線のことを言い、法線の方向は平面を特徴づけるものです。というのは、少し実験して下されば分かることですが、平

*26 【発展】高校数学（特に IIB）までですと、積分は微分の逆操作であるというイメージが強いですが、本来積分と微分は定義は全く異なるものです。

*27 【発展】実はこのまで議論では、分かりやすさのため ΔV はどの微小部分に関しても等しいという仮定を暗に置いていたが、「等分割」でない区切り方であっても、最も体積が大きい「微小部分」の体積を限りなく 0 に近づけることが出来れば、「足し合わせ」の極限として積分をとる事が出来ます。ここでの議論は、他にも厳密で無い点があるかと思いますが、興味がある方は、数学書を参照しつつ補完なさと良いでしょう。

*28 物理学では、「単位～あたり」という表現を頻繁に使います。

面をひとつ決めると、その平面に直交する直線の方法はただ1通りに定まるからです。「法線の方法がどの向きに向いているか」と言ってもはっきりとしたイメージが持ちづらいと思われませんが、「面がどのような向きをしているか」と考えれば、面積力が法線の方法に依存することが理解しやすいでしょう。また、どちらかと言うと連続体力学での考え方と言うよりも幾何学的な議論によるものですのでここでは詳細を割愛いたしますが、 $V(S)$ として四面体を考えて、力のつり合いを考える事で、各成分 $p_i(\vec{n})$ に対して

$$p_i(\vec{n}) = \sum_j P_{ij} n_j, P_{ij} = p_i(\vec{e}_j) \quad (28)$$

と書く事が出来ます。但し、ここで、 \vec{e}_j は、軸が互いに直交する座標系の基本ベクトルとします。ところで、面積力 \vec{F}_S は、これまた運動量のと看同様に考えれば、応力 $\vec{p}(\vec{n})$ を用いて

$$\vec{F}_S = \int_S \vec{p}(\vec{n}) dS \quad (29)$$

と表される事が分かります(但し、今度は面上での積分になっている点にご注意ください)ので、 \vec{F}_S の i 番目の成分は ($i=1,2,3$)

$$F_{Si} = \int_S \sum_j P_{ij} n_j dS \quad (30)$$

と表されることが分かります。

運動量の流入・流出についてお話ししましょう。流入・流出を分けて議論するのは却って難しいですので、ここでは流出の場合を主眼に置き、流入は「マイナスの流出」と扱うことにいたします。さて、 S 上の各点で流出する運動量は、流出する質量と、その点での連続体の速度の積で表すことが出来ると考えます。ここで、 S をそれぞれの微小部分がほぼ平面と見なせるように微小部分に分割し、各微小面での法線の方法で $V(S)$ の外側に向かう向きを持つ大きさが1のベクトルを \vec{n} と表します。このとき、単位時間あたりに流出する連続体の質量は、連続体の速度自体ではなく、微小面と直交する方向の成分に比例するものであることに注意^{*29}して、また、連続体が流出する向きを正として微小面と直交する方向の成分を求めることは、数学的には、 $V(S)$ の外側に向かう長さ1のベクトルである \vec{n} との内積をとることということであることを考えますと、微小面 ΔS で単位時間あたりに流出する連続体の質量 Δm は

$$\Delta m = \rho(\vec{u} \cdot \vec{n}) \Delta S \quad (31)$$

と求まります。残りは運動量のと看同様に考える事によって、単位時間あたりに流出する運動量 $\Delta \vec{M}$ は

$$\Delta \vec{M} = \int_S \rho \vec{u} (\vec{u} \cdot \vec{n}) dS \quad (32)$$

と求められます。

(26), (27), (30), (32) の4つの式より、とうとう(22)に登場する物理量をすべて求める事が完了しました。極端に言えば、これを「連続体の運動方程式」と呼んでも良いかもしれませんが、積分範囲が異なる(体積積分だったり、面での積分だったり)積分が入り混じっていて、このままでは見通しが悪いのも確かです。ここから連続体の運動方程式を導くまでは、物理的なものの方と言うよりも、計算の問題ですので、途中過程を

^{*29} このことは、斜めに伸びた円柱の体積を求めるとき、あくまで底面積に掛けるのはあくまで底面から垂直に見た円柱の「高さ」であって、長さでない事を考えると比較的納得しやすいものと思われれます。

大きく省略してしまいますが、面での積分を体積積分で表す公式（但し、 n_i は、 \vec{n} の第 i 成分で、 $\partial A/\partial x_i$ は、 x_i 以外の変数を固定して x_i のみを変化させた時の A の「変化の割合」を指します）

$$\int_{V(S)} \frac{\partial A}{\partial x_i} dV = \int_S \vec{A} n_i dS \quad (33)$$

を用いてすべての項を体積積分に揃えてしまつて、(22) 式の等号は常に成立することから、体積積分される関数が両辺で等しくなくてはならないことを考慮することで、以下の方程式が導かれます：

$$\frac{\partial \rho u_i}{\partial t} + \sum_j \frac{\partial(\rho u_i u_j)}{\partial x_j} = \sum_j \frac{\partial P_{ij}}{\partial x_j} + \rho K_i \quad (34)$$

「いきなり飛躍し過ぎだ」という御叱りの声が聞こえて来そうです。しかし、このセクションの冒頭にもお話ししました通り、テクニカルな計算をお見せすることが本稿の趣旨では無く、寧ろ質点の力学の枠組みを利用しつつ如何にして連続体での力や運動量を観察するかに説明の重きを置くべきであるという判断からこのような措置を執らせて頂きました。

さて、連続体一般に成り立つ運動方程式を求めたところで、最後に粘性流体で成り立つ、ナビエ・ストークス方程式をご紹介します。(34) 式を見てみますと、 ρ や \vec{u} は測定などによって決定することが出来るものの、 P_{ij} を決定するには、それぞれの物体の性質に立ち入って考える必要が有るように見えます。実際、それぞれの物体に連続体の運動方程式を適用しようとする際には、変形に関する物体の性質（粘性や弾性なども含めて）を観察して、 P_{ij} を適切に決めてから取りかかるのが通常の慣例です。粘性流体の場合とは言いますと、前のセクションでもお話ししました通り、粘性流体は変形の数値に速度を持った抵抗を受けます。静止している時にはたらく応力を考え、応力と変形速度の関係を簡単なもの（具体的に言えば、1 次関数）と仮定して、 P_{ij} を評価してゆきます。 P_{ij} の決定の詳細は参考文献に譲りますが、決定された P_{ij} を、先の (34) に代入することで、以下のナビエ・ストークス方程式が得られます：

$$\frac{D\vec{u}}{Dt} = -\frac{1}{\rho}\nabla p + \frac{1}{\rho}\left(\chi + \frac{1}{3}\eta\right)\nabla(\nabla\cdot\vec{u}) + \frac{\eta}{\rho}\Delta\vec{u} + \vec{K} \quad (35)$$

ただし、 p は静水圧（静止しているときに流体にはたらく圧力）、 η は粘性率、 χ は粘性流体の体積変化に対する抵抗である体積粘性率を表しています。見るからにして、ニュートンの運動方程式より遥かに複雑です*30が、私たちはこれで、流体の運動を捉えるための道具を手に入れた事になります。

2.1.5 語れない現象が、ここにある - ナビエ・ストークス方程式の限界

前のセクションで、連続体の考えに基づいて連続体に働く力を観察した後、ニュートンの運動の法則を応用して導ける、連続体に適用される運動方程式、及び流体を扱う運動方程式であるナビエ・ストークス方程式をご紹介します。ここにナビエ・ストークス方程式を再掲します。この式の扱い方がこのセクションのテーマと言うわけではありませんので、前のセクションを飛ばしてこられた方は、「これが流体の運動を表すと言われているのか」「ニュートンの比較的単純にそんな考え方を応用すると、こんな複雑そうな式が得られるのか」くらいに思っておいて下されば十分です。

$$\frac{D\vec{u}}{Dt} = -\frac{1}{\rho}\nabla p + \frac{1}{\rho}\left(\chi + \frac{1}{3}\eta\right)\nabla(\nabla\cdot\vec{u}) + \frac{\eta}{\rho}\Delta\vec{u} + \vec{K} \quad (36)$$

先にもお話しした通り、ナビエ・ストークス方程式は、流体を扱う運動方程式とされています。流体が液体・気体のモデルであるという事を考えますと、これがあらゆる液体のふるまいを表現するものであるように見え

*30 実は、ナビエ・ストークス方程式に関しては、一般の場合に適用できる解が未だ見つかっておらず、数学・物理学の中で大変大きな問題になっています。しかし、ナビエ・ストークス方程式を元にシミュレーションを行うことは可能ですので、この方程式を得たことは有意義であると言えます。

ます。しかし、この方程式にもまた、大きな限界があります。ナビエ・ストークス方程式が扱う対象としているのは、弾性が粘性に比べて無視できる程度にしか効かない粘性流体なのです。さらに、粘性が応力によらない流体であることも前提になっています。

何故このようなことを態々書いたのかと言いますと、(2つ前のセクションでも触れましたが)自然界に存在する流体(とくに液体)には、この前提を満たさないものが少なからず存在するからです。と言うより、液体班の研究テーマであるケイ効果は、それらの前提を満たさない液体でこそ起きていることが確認されています。会場にいらした際ご覧になったかもしれませんが、ケイ効果とは、シャンプーのような液体を垂らすとシャンプーが跳ね上がるという現象です。この現象の原因は未だに良く分かって居りませんが(だからこそ研究テーマになり得るのです) シャンプーは基本的に、粘弾性体である上に、shear thinning という、応力が一定以上に大きくなると粘性が下がり始める性質を持っており、ナビエ・ストークス方程式が扱える範囲の液体ではありません。一方、ナビエ・ストークス方程式で扱える液体(たとえば蜂蜜など)でケイ効果を示したという報告はまだありません。したがって、ケイ効果が発生するメカニズムを語るときにナビエ・ストークス方程式を使うことは出来ないだろうと考えられます。



ケイ効果の様子を示した図 (J.M.Binder and A.J.Landig, Eur. J. Phys. 30 (2009) S115-S132 から引用)

この例に限らず、物理学で登場する方程式や理論は、殆どの場合適用できる範囲に制限があります。既存の物理学理論が扱えない範囲で特筆すべき現象が発見されるか、既存の理論体系では説明することが出来ない現象に遭遇したとき、その現象を物理学の体系に収めるべく、世界中で研究が進められます。そのようにして、物理学は、少しでも多くの経験を語れるようになることを目指し進歩し続けて行くのです。

2.1.6 参考文献

高校までの数学に関しましては、教科書や参考書が数多く存在しますので、必要な方は適宜教科書などをご参照ください。

本稿の前半でご説明した「ニュートンの運動の法則」を出発点にして質点の力学を説明する本としては、筆者が本稿を書く際に参考にした

兵頭俊夫：『考える力学』、学術図書出版社 (2001)

をはじめ、多くの本があります。

連続体の力学に関しては筆者は執筆に当たって

巽友正：『連続体の力学』、岩波書店 (1995)

を参考にしました。この書では、「連続体とは何か」の説明から入り、まず一般論として連続体の運動方程式を導き、それぞれの項の物理的意味を深く考察しています。その後は、弾性体・流体のそれぞれの場合に関して議論しています。説明が比較的丁寧でありながら、乱流など最先端の話題も含めて幅広くトピックを扱っている好著です。

2.2 ケイ効果の実験*

ケイ効果を起こすための装置は至ってシンプルで、底面の中心部に円形の穴を開けたアクリルの円筒容器を固定し、その下に一辺 3 [cm] の木製の立方体を設置しました。アクリル容器を高い位置に固定するために木の板を使いました。シャンプーの落ちる高さ H は、立方体を積み上げる数や木の板の高さを調節することで変化させました。またアクリルの円筒容器は半径 R_0 が 32 [mm] で、穴の半径 r は 2 [mm] のものと 3.5 [mm] のものを用意しました。更に容器に注ぐシャンプーの深さ D も変化させ、これらの 3 つの変数を変えつつケイ効果の発生の有無を調べました。

実験はまず shear thinning との関係性を調べました。レオメータという装置で液体の粘性を調べたところ、用意したシャンプーはすべて shear thinning を起こし、蜂蜜や水飴は起こしませんでした。一方ケイ効果は、何種類かのシャンプーは起きたものの、その他のシャンプーと蜂蜜、水飴では起きませんでした。このことから shear thinning はケイ効果に必要なけれども、シェアシングがあるからといって必ずケイ効果が起きる訳ではないと言えます。

次に粘弾性との関係性を調べました。ケイ効果が起きるシャンプーと起きないシャンプーについてレオメータで粘性、弾性を測定しましたが、両者の間に明確な違いは見られませんでした。そのため、粘弾性、シェアシング以外にもケイ効果の原因がある可能性があります。これを確認するため、ケイ効果が起きないシャンプー L を L10:水 1 の割合で薄め、ケイ効果が起きるシャンプーと近い粘弾性を持つ液体を作り、ケイ効果が起こるか実験しました。ケイ効果が起きるシャンプー H、R と薄めたシャンプー L の粘弾性は図 8、図 9 のように近い値を取っています。にもかかわらず、水で薄めたシャンプー L では、ケイ効果は全く起きませんで

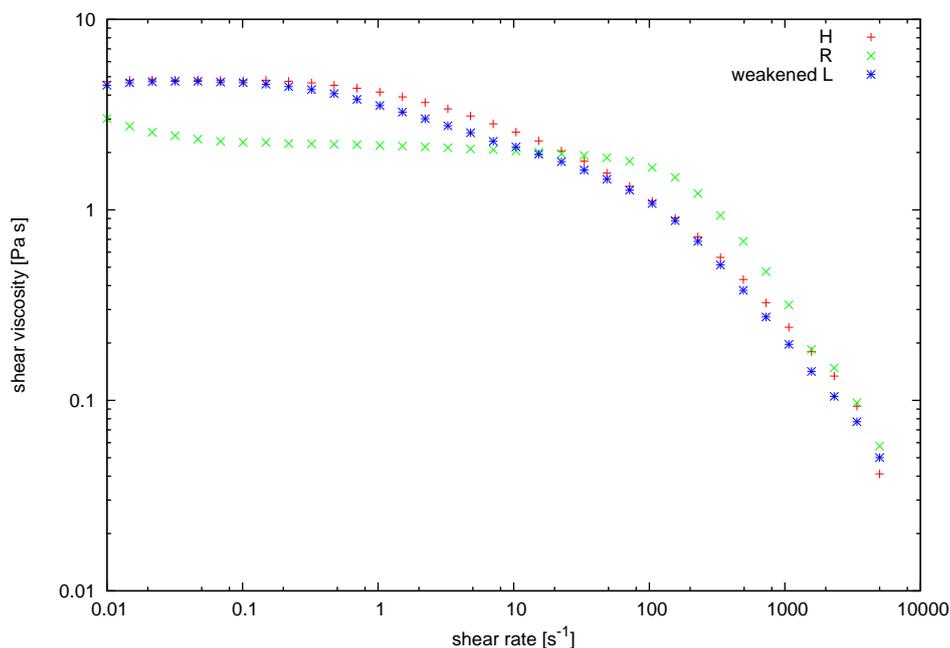


図 8 シャンプー H、R、薄めた L の粘性。

した。このようになった原因としては、ケイ効果の発生に関して

- レオメータで測定できた範囲よりも速い時間スケールでの粘性や弾性が重要になっている
- 表面張力など、今回考慮していなかった要因も重要になっている

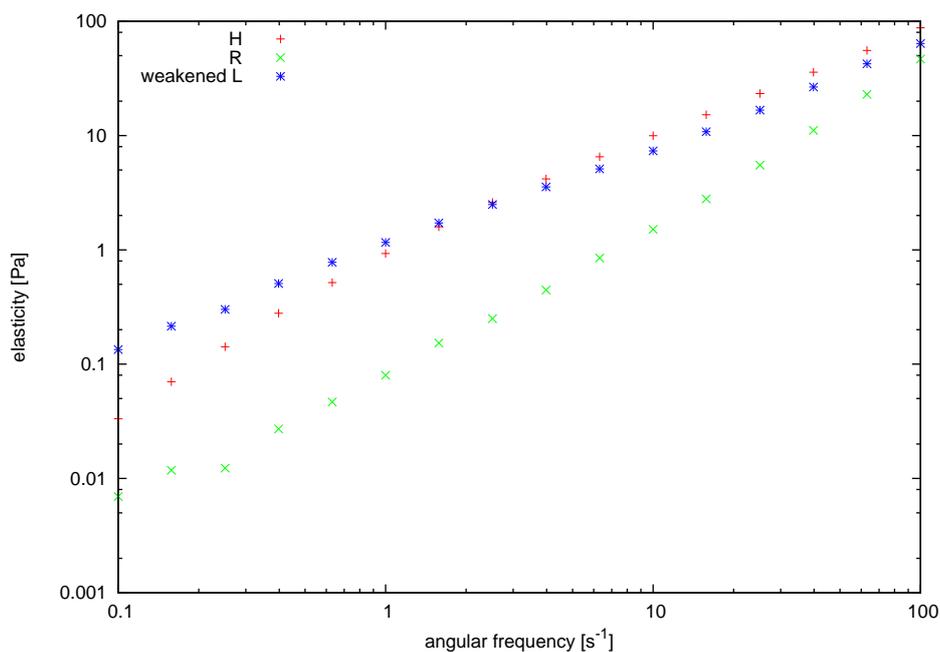


図9 シャンプー H、R、薄めた L の弾性。

といったものが考えられます。

最後にケイ効果、が起きるシャンプー H について、塊に流入する直前部分のシャンプーの直径 ϕ 、速度 v とケイ効果発生の有無の関係を調べました。 ϕ は、落ちるシャンプーと真横に固定した 1 マス 5 [mm] の方眼紙をカメラと一緒に撮影して測りました。 v は直接測るのは難しいため、容器の液面が Δd だけ下がるのに要する時間 Δt から液面の落下速度 $V = \Delta d / \Delta t$ を求め、単位時間あたりに容器から無くなったシャンプーの量と単位時間あたりに床に落ちたシャンプーの量が等しいという仮定

$$V\pi R_0^2 = v\pi \left(\frac{\phi}{2}\right)^2 \quad (37)$$

を使って推算しました。シャンプー H について様々な ϕ, v とケイ効果の発生の有無をグラフにまとめると、図 10 のようになります。これを見ると流れが速すぎても遅すぎても、また太すぎてもケイ効果は発生しないということが分かります。

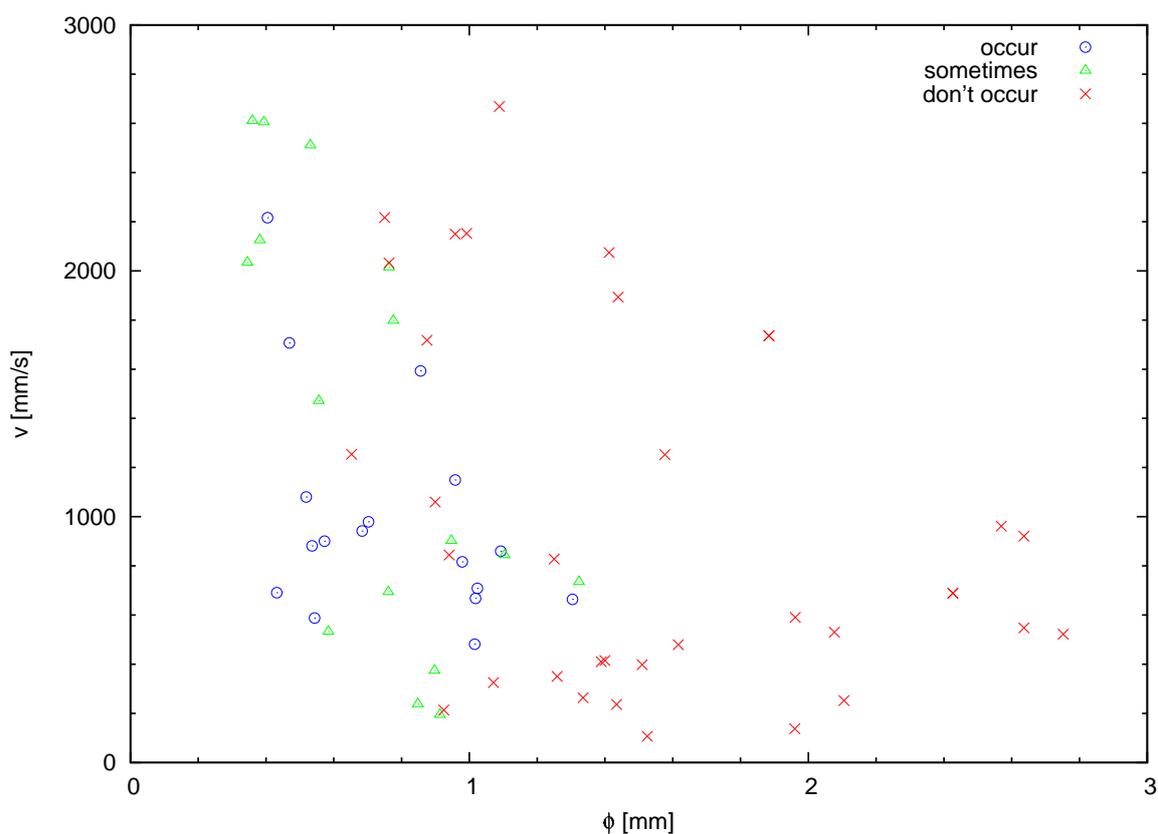


図 10 シャンプー H の ϕ, v とケイ効果の発生の有無。

3 謝辞

ラマン分光の実験においては、レーザーや分光器他光学機器類は物理学科の島野研究室から、イオン液体やインデンといった試薬や加熱用の変圧器、カメラレンズといった器具は化学科の口研究室からお借りし、また、ケイ効果の実験において使用したレオメータやカメラ、温度計は物理学科の佐野研究室からお借りしました。また、実験をする際には上に挙げた三つの研究室の先生方から多大なご助言を頂き、その他実験の方針を定める際に学内、学外双方の先生方に相談に乗って頂きました。この場を借りてお礼申し上げます。

4 Appendix

4.1 Kramers-Heisenberg-Dirac の式の導出 ***

この Appendix では、本編の 1.2.3 節（以下「本編」と略します）で紹介した Kramers-Heisenberg-Dirac の式の導出を試みます。

4.1.1 時間に依存する摂動論

量子論的な系の状態 $|\psi\rangle$ の時間発展は時間に依存する Schrödinger 方程式

$$H|\psi\rangle = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi\rangle \quad (38)$$

に従うということはよく知られていますが、一般に特殊な状況を除いてこれを解くのは困難です。しかし、エネルギー固有状態が判明しているハミルトニアン H_0 が存在し、系のハミルトニアン H の H_0 に対するずれが小さい場合、つまり H_0 に比べ小さい（何を以て演算子を小さいと呼ぶのかは実は難しい所ですが）とされる演算子 H_{int} を用いて

$$H = H_0 + H_{int} \quad (39)$$

と表される場合は近似的に式 (38) を解くことが出来ます。この方法を時間に依存する摂動論と呼びます。ラマン散乱の強度を表す式も、摂動論を用いて導出されるものなので、まずは Schrödinger 方程式 (38) を実際に近似的に解いてみます。

まずは、

$$|\psi_{int}\rangle = \exp\left(\frac{iH_0 t}{\hbar}\right) |\psi\rangle \quad (40)$$

とおきます。すると

$$|\psi\rangle = \exp\left(-\frac{iH_0 t}{\hbar}\right) |\psi_{int}\rangle \quad (41)$$

ですから

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi\rangle = i\hbar \exp\left(-\frac{iH_0 t}{\hbar}\right) \frac{\partial}{\partial t} |\psi_{int}\rangle + H_0 |\psi\rangle \quad (42)$$

となります。これを式 (38) や (39) と比較すれば

$$H_{int} |\psi\rangle = i\hbar \exp\left(-\frac{iH_0 t}{\hbar}\right) \frac{\partial}{\partial t} |\psi_{int}\rangle \quad (43)$$

を得られます。左辺の $|\psi\rangle$ に式 (41) を代入したら

$$\exp\left(\frac{iH_0 t}{\hbar}\right) H_{int} \exp\left(-\frac{iH_0 t}{\hbar}\right) |\psi_{int}\rangle = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi_{int}\rangle \quad (44)$$

となります。よって

$$H_I = \exp\left(\frac{iH_0 t}{\hbar}\right) H_{int} \exp\left(-\frac{iH_0 t}{\hbar}\right) \quad (45)$$

とおけば

$$H_I |\psi_{int}\rangle = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi_{int}\rangle \quad (46)$$

という式が得られます。この一連の操作の物理的意味は、状態の時間依存性のうち H_0 に由来する部分が演算子の方に押しつけてしまうことで、状態そのものには H_{int} に由来する時間依存性のみ残るといえるものです。これを Schrödinger 描像から相互作用描像に移ったと言います。

すると、時間 $t = t_0$ において $|\psi_{int}\rangle = |\psi_{int}\rangle_0$ であった場合、式 (46) を積分することで

$$|\psi_{int}\rangle = |\psi_{int}\rangle_0 - \frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t dt_1 H_I(t_1) |\psi_{int}\rangle \quad (47)$$

を得ます。この式の右辺に現れる $|\psi_{int}\rangle$ にこの式自身を代入すると

$$|\psi_{int}\rangle = |\psi_{int}\rangle_0 - \frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t dt_1 H_I(t_1) |\psi_{int}\rangle_0 - \frac{1}{\hbar^2} \int_{t_0}^t dt_1 \int_{t_0}^{t_1} dt_2 H_I(t_1) H_I(t_2) |\psi_{int}\rangle \quad (48)$$

となります。この右辺に更に式 (47) を代入する操作を繰り返していくと

$$|\psi_{int}\rangle = |\psi_{int}\rangle_0 + \sum_{n=1}^{\infty} \left(-\frac{i}{\hbar}\right)^n \int_{t_0}^t dt_1 \cdots \int_{t_0}^{t_{n-1}} dt_n H_I(t_1) \cdots H_I(t_n) |\psi_{int}\rangle_0 \quad (49)$$

が得られます。これが時間に依存する摂動論に基づく状態の時間発展の一般的な表し方ですが、もう少し手を加えて、見やすい表記を得ておきます。そのために、演算子の T 積というものを以下の式に従って導入します：

$$TA(t_1)B(t_2) = \begin{cases} A(t_1)B(t_2) & (t_1 > t_2) \\ B(t_2)A(t_1) & (t_2 > t_1) \end{cases} \quad (50)$$

というように、T 積とは左に未来、右に過去の演算子が来るように積の順番を並び変えたものです。三つ以上の演算子の T 積についても同様に定義します。式 (49) 中の $H_I(t_1) \cdots H_I(t_n)$ という部分は、 t_1, \dots, t_n の大小関係を考えると $T(H_I(t_1) \cdots H_I(t_n))$ と置き換えてもよく、また、このようにすることで積分変数 t_1, \dots, t_n の入れ替えに対して積分の値そのものが不変となることに注意すると

$$\begin{aligned} \int_{t_0}^t dt_1 \int_{t_0}^{t_1} dt_2 H_I(t_1) H_I(t_2) |\psi_{int}\rangle &= \int_{t > t_1 > t_2 > t_0} dt_1 dt_2 T(H_I(t_1) H_I(t_2)) |\psi_{int}\rangle \\ &= \frac{1}{2} \int_{t_0}^t dt_1 \int_{t_0}^t dt_2 T(H_I(t_1) H_I(t_2)) |\psi_{int}\rangle \end{aligned} \quad (51)$$

などの式変形が出来ますので、式 (49) は

$$|\psi_{int}\rangle = |\psi_{int}\rangle_0 + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n!} \left(-\frac{i}{\hbar}\right)^n \int_{t_0}^t dt_1 \cdots \int_{t_0}^t dt_n T(H_I(t_1) \cdots H_I(t_n)) |\psi_{int}\rangle_0 \quad (52)$$

と書き直せます。この式は形式的に

$$|\psi_{int}\rangle = T \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t dt_1 H_I(t_1)\right) |\psi_{int}\rangle_0 \quad (53)$$

と表すことが多いです。

式 (52) 又は (53) の右辺の和のうち、 $n = k$ の項を k 次の摂動といいます。 k 次の摂動は物理的には、 H_I が時刻 t から t_0 までに状態に k 回作用する、つまりは光子の吸収や放出などといった、 H_0 の異なるエネルギー固有状態間の遷移を伴うイベントが k 回起こった場合を表しています。なお、このような摂動を具体的な物理系において実際に計算した際、しばしば積分が発散してしまうのですが、この問題を解決する方法 (繰り込み) については今回は立ち入らないことにします。

4.1.2 電磁場の量子化

前節で時間に依存する摂動の一般論を扱いましたが、実際に電磁場と相互作用する分子が量子論的にどのように語られるかが分からなければ、具体的な計算は出来ません。電磁場と分子の相互作用を量子論的な語り方を理解するためには、まず電磁場、則ち光子の場が量子論的にどのように語られるかを知る必要があります。

N 粒子からなる系の量子化は、系のハミルトニアンに現れる正準変数 p_i, q_i を演算子と解釈しなおし、更に交換関係 $[p_i, q_j] = -i\hbar\delta_{ij}$ を課すことで出来ました。電磁場において各粒子の位置を表す正準変数 q_i に該当するものは、各点での電磁ポテンシャル $A_\mu(x)$ となります。物質との相互作用の無い電磁場のラグランジアンは

$$L = \int d^4x \mathcal{L} = -\frac{1}{16\pi} \int d^4x F^{\mu\nu} F_{\mu\nu} \quad (54)$$

で与えられます。ここで、 $F_{\mu\nu}$ は電磁テンソルであり、Minkowski 計量は時間成分を正にとりました。 $A_\mu(x)$ に共役な「運動量」 π^μ は

$$\pi^\mu(x) = \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial(\partial_0 A_\mu(x))} \quad (55)$$

です。よって、 $A_\mu(x)$ と対応する時刻の π^μ に関して交換関係

$$[\pi^\mu(x^0, \vec{x}), A_\nu(x^0, \vec{y})] = -i\hbar\delta_\nu^\mu \delta(\vec{x} - \vec{y}) \quad (56)$$

を要請すればよさそうですが、実際の所そうはいきません。なぜなら、第一に、 π^μ は空間成分に関しては

$$\pi^i(x) = -\frac{1}{4\pi} (\partial^0 A^i(x) - \partial^i A^0) = \frac{1}{4\pi} E^i \quad (57)$$

となりますが、時間成分 π^0 がゼロになってしまうためであり、第二に空間成分に関しても、上の式から分かるように電場 E^i に比例するため、真空中の Maxwell 方程式のうちの $\text{div} \vec{E} = 0$ によって、発散がゼロであると分かるので、例えば

$$[\pi^i(x^0, \vec{x}), A_j(x^0, \vec{y})] = -i\hbar\delta_j^i \delta(\vec{x} - \vec{y}) \quad (i, j = 1, 2, 3) \quad (58)$$

というように、空間成分だけに関して交換関係を要請し、 A_0 に関しては適当なゲージで固定することにするといったことをしても、まだ正しい量子化は出来ないのです。(実際、式 (58) の両辺に ∂_i を作用させると、左辺のみがゼロとなってしまう、矛盾します。)

これらの条件は、系の自由度を減らす、言わば拘束条件の一種です。これらに対処するためには、電磁場をゲージ変換し、 $A_0 = 0$ (Weyl ゲージ) と $\text{div} \vec{A} = 0$ (Coulomb ゲージ) を満たすようにしてしまふことで、電磁場そのものの自由度を減らし、更に交換関係を

$$[\pi^i(x^0, \vec{x}), A_j(x^0, \vec{y})] = -i\hbar\delta_j^i \delta(\vec{x} - \vec{y}) \quad (59)$$

$$\begin{aligned} \delta_j^i(\vec{x} - \vec{y}) &= -i\hbar \int \frac{d^3k}{(2\pi)^3} \left(\delta_j^i - \frac{k^i k_j}{k^2} \right) e^{i\vec{k} \cdot (\vec{x} - \vec{y})} \\ &= -i\hbar \left(\delta_j^i - \frac{\partial^i \partial_j}{\nabla^2} \right) \delta(\vec{x} - \vec{y}) \end{aligned} \quad (60)$$

$$(61)$$

と修正することで量子化が出来ます。ここで、電磁場 $\vec{A}(\vec{x})$ を

$$\vec{A}(x) = \sqrt{4\pi} \int \frac{d^3k}{(2\pi)^3} \frac{\hbar}{\sqrt{2k_0}} \sum_{\lambda=1,2} \vec{\epsilon}(\vec{k}, \lambda) \left(a(\vec{k}, \lambda) e^{-ik \cdot x} + a^\dagger(\vec{k}, \lambda) e^{ik \cdot x} \right) \quad (62)$$

と平面波展開します。 $\vec{\epsilon}$ は電磁波の偏光を表すベクトルであり、 λ が 1, 2 までしか動かないのは、独立な成分が拘束条件により二つに減らされたことを反映しています。

ここで、この表し方は Heisenberg 描像という、演算子に時間依存性を与える代わりに状態の時間依存性をなくす表し方を用いています。この描像は前節で述べた相互作用描像において $H_{int} = 0$ としたものに等しいので、Schrödinger 方程式で系を記述する際の Schrödinger 描像に戻す方法は前節を参照してください。

何故 Heisenberg 描像にしたかと言いますと Heisenberg 描像では運動量演算子が表しやすいからです。これはどういうことかということの説明しておきます；Schrödinger 描像で X と表される演算子を Heisenberg 描像で書き直したものの $X_H(t)$ は

$$X_H(t) = \exp\left(\frac{iHt}{\hbar}\right) X \exp\left(-\frac{iHt}{\hbar}\right) \quad (63)$$

と表されるので、これを時間微分すると

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} X_H(t) &= \frac{i}{\hbar} \left[H \exp\left(\frac{iHt}{\hbar}\right) X \exp\left(-\frac{iHt}{\hbar}\right) - \exp\left(\frac{iHt}{\hbar}\right) X \exp\left(-\frac{iHt}{\hbar}\right) H \right] \\ &= \frac{i}{\hbar} [H, X_H(t)] \end{aligned} \quad (64)$$

という方程式を得られます。すると、例えば一次元の外力場ポテンシャル $U(q)$ の中で運動する粒子のハミルトニアン

$$H = \frac{p^2}{2m} + U(q) \quad (65)$$

の下で、式 (64) の X_H に位置の演算子 q を代入すれば

$$[H, q] = \frac{1}{2m} [p^2, q] = \frac{1}{2m} (p[p, q] + [p, q]p) = -i\hbar \frac{p}{m} \quad (66)$$

より、 $dq/dt = p/m$ という、古典力学と同じ形の式が現れます。今回の電磁場でも、計算はやや面倒ですが、実は式 (57) という、量子化する前と同じ形の式が使えます。

話を本題に戻しましょう。今回のゲージのもとで Maxwell 方程式が

$$0 = \partial_\mu F^{\mu\nu} = \partial_\mu \partial^\mu A^\nu \quad (67)$$

という形になるため、これを式 (62) に代入すると $p^0 = \pm |\vec{p}|$ が得られます。

同様に、Coulomb ゲージの条件 $\text{div } \vec{A} = 0$ からは

$$\vec{\epsilon}(\vec{k}, \lambda) \cdot \vec{k} = 0 \quad (68)$$

が得られます。(これは、真空中の電磁波が横波成分しか持たないことを表します。) よって、 $\vec{\epsilon}(\vec{k}, \lambda)$ 及び $\vec{\epsilon}(-\vec{k}, \lambda)$ は二つとも、 \vec{k} と直交する平面内のベクトルですので

$$\vec{\epsilon}(\vec{k}, \lambda) \cdot \vec{\epsilon}(\vec{k}, \lambda') = \delta_{\lambda\lambda'}, \quad \vec{\epsilon}(\vec{k}, \lambda) \cdot \vec{\epsilon}(-\vec{k}, \lambda') = (-1)^\lambda \delta_{\lambda\lambda'} \quad (69)$$

となるように定めることが出来ます。すると、式 (57) より

$$\begin{aligned} \vec{\pi}(x) &= -\frac{1}{4\pi} \partial_0 \vec{A}(\vec{x}) \\ &= \frac{i}{\sqrt{4\pi}} \int \frac{d^3k}{(2\pi)^3} \sqrt{\frac{\hbar k_0}{2}} \sum_{\lambda=1,2} \vec{\epsilon}(\vec{k}, \lambda) \left(a(\vec{k}, \lambda) e^{-ik \cdot x} - a^\dagger(\vec{k}, \lambda) e^{ik \cdot x} \right) \end{aligned} \quad (70)$$

であり、計算によって

$$[a(\vec{k}, \lambda), a^\dagger(\vec{k}', \lambda')] = (2\pi)^3 \delta_{\lambda\lambda'} \delta(\vec{k} - \vec{k}') \quad (71)$$

が式 (59) と等価であることが確認できます。この際、 $\epsilon^i(\vec{k}, \lambda)\epsilon_j(\vec{k}, \lambda)$ を行列とみなすと、 \vec{k} 、 $\vec{\epsilon}(\vec{k}, 1)$ 、 $\vec{\epsilon}(\vec{k}, 2)$ が三次元空間上の基底であり、また、

$$\sum_{\lambda} \epsilon^i(\vec{k}, \lambda)\epsilon_j(\vec{k}, \lambda)k^j = \left(\delta_j^i - \frac{k^i k_j}{k^2} \right) k^j = 0 \quad (72)$$

$$\sum_{\lambda} \epsilon^i(\vec{k}, \lambda)\epsilon_j(\vec{k}, \lambda)\epsilon^j(\vec{k}, \lambda') = \left(\delta_j^i - \frac{k^i k_j}{k^2} \right) \epsilon^j(\vec{k}, \lambda') = \epsilon^i(\vec{k}, \lambda') \quad (73)$$

であるために

$$\sum_{\lambda} \epsilon^i(\vec{k}, \lambda)\epsilon_j(\vec{k}, \lambda) = \delta_j^i - \frac{k^i k_j}{k^2} \quad (74)$$

が成立することに注意してください。

この交換関係は調和振動子におけるフォノンの生成、消滅演算子と同じ形のものであるため、この a, a^\dagger が、各運動量、各偏光の光子の生成、消滅演算子であると分かります。

最後に、後で使いやすいように演算子を Schrödinger 描像に戻しておきます。Heisenberg 描像の演算子 $\vec{\pi}(x)$ を Schrödinger 描像の演算子 $\vec{\pi}(\vec{x})$ に戻すには

$$\vec{\pi}(\vec{x}) = \exp\left(-\frac{iH_0 t}{\hbar}\right) \vec{\pi}(x) \exp\left(\frac{iH_0 t}{\hbar}\right) \quad (75)$$

とおけば良いのですが、(式 70) を見る限り、それには

$$\exp\left(-\frac{iH_0 t}{\hbar}\right) a(\vec{k}, \lambda) \exp\left(\frac{iH_0 t}{\hbar}\right), \exp\left(-\frac{iH_0 t}{\hbar}\right) a^\dagger(\vec{k}, \lambda) \exp\left(\frac{iH_0 t}{\hbar}\right) \quad (76)$$

が計算できればよさそうです。しかし、 H の固有状態で状態空間の基底を取るとして、各エネルギー固有状態 $|\phi\rangle$ にこれらの演算子を作用させると、 $a(\vec{k}, \lambda), a^\dagger(\vec{k}, \lambda)$ がそれぞれエネルギー $p^0 = \hbar k^0$ の光子を一つ消したり表したりする演算子ですから

$$\begin{aligned} \exp\left(-\frac{iH_0 t}{\hbar}\right) a(\vec{k}, \lambda) \exp\left(\frac{iH_0 t}{\hbar}\right) |\phi\rangle &= a(\vec{k}, \lambda) \exp(ik^0 x^0) |\phi\rangle, \\ \exp\left(-\frac{iH_0 t}{\hbar}\right) a^\dagger(\vec{k}, \lambda) \exp\left(\frac{iH_0 t}{\hbar}\right) |\phi\rangle &= a^\dagger(\vec{k}, \lambda) \exp(ik^0 x^0) |\phi\rangle \end{aligned} \quad (77)$$

となるので

$$\begin{aligned} \exp\left(-\frac{iH_0 t}{\hbar}\right) a(\vec{k}, \lambda) \exp\left(\frac{iH_0 t}{\hbar}\right) &= a(\vec{k}, \lambda) \exp(ik^0 x^0) \\ \exp\left(-\frac{iH_0 t}{\hbar}\right) a^\dagger(\vec{k}, \lambda) \exp\left(\frac{iH_0 t}{\hbar}\right) &= a^\dagger(\vec{k}, \lambda) \exp(ik^0 x^0) \end{aligned} \quad (78)$$

となります。よって、特に式 (57) と式 (70) より、電場 \vec{E} は Schrödinger 描像で

$$\begin{aligned} \vec{E}(\vec{x}) &= 4\pi i \vec{\pi}(\vec{x}) = \sqrt{4\pi i} \int \frac{d^3 k}{(2\pi)^3} \sqrt{\frac{\hbar k_0}{2}} \sum_{\lambda=1,2} \vec{\epsilon}(\vec{k}, \lambda) \\ &\quad \times \left(a(\vec{k}, \lambda) e^{i\vec{k}\cdot\vec{x}} - a^\dagger(\vec{k}, \lambda) e^{-i\vec{k}\cdot\vec{x}} \right) \end{aligned} \quad (79)$$

という演算子になります。ちなみに、磁場 \vec{B} は

$$\begin{aligned} \vec{B}(\vec{x}) &= \mathbf{rot} \vec{A} = \sqrt{4\pi i} \int \frac{d^3 k}{(2\pi)^3} \sqrt{\frac{\hbar}{2k_0}} \sum_{\lambda=1,2} \vec{k} \times \vec{\epsilon}(\vec{k}, \lambda) \\ &\quad \times \left(a(\vec{k}, \lambda) e^{i\vec{k}\cdot\vec{x}} - a^\dagger(\vec{k}, \lambda) e^{-i\vec{k}\cdot\vec{x}} \right) \end{aligned} \quad (80)$$

すると、系のハミルトニアンは

$$\begin{aligned}
H = \int d^3x \frac{\vec{E}^2 + \vec{B}^2}{8\pi} &= -\frac{4\pi}{8\pi} \int \frac{d^3k}{(2\pi)^3} \int \frac{d^3k'}{(2\pi)^3} \int d^3x \frac{\hbar}{2\sqrt{k_0 k'_0}} \\
&\sum_{\lambda, \lambda'=1,2} \left\{ k_0^2 + (\vec{k} \times \vec{\epsilon}(\vec{k}, \lambda)) \cdot (\vec{k}' \times \vec{\epsilon}(\vec{k}', \lambda')) \right\} \\
&\times \left(a(\vec{k}, \lambda) e^{i\vec{k} \cdot \vec{x}} - a^\dagger(\vec{k}, \lambda) e^{-i\vec{k} \cdot \vec{x}} \right) \\
&\times \left(a(\vec{k}', \lambda') e^{i\vec{k}' \cdot \vec{x}} - a^\dagger(\vec{k}', \lambda') e^{-i\vec{k}' \cdot \vec{x}} \right) \tag{81}
\end{aligned}$$

で与えられます。このうち空間 x に対する積分を先に行うと、 $a^2, a^{\dagger 2}$ に比例する項は $\delta(\vec{k} + \vec{k}')$ が現れるが、式 (69) などを用いると、 $\left\{ k_0^2 + (\vec{k} \times \vec{\epsilon}(\vec{k}, \lambda)) \cdot (\vec{k}' \times \vec{\epsilon}(\vec{k}', \lambda')) \right\}$ がゼロになります。よって、考慮すべきは $a \cdot a^\dagger, a^\dagger \cdot a$ に比例する項でして、これらを計算すると

$$\begin{aligned}
H &= \frac{1}{2} \int \frac{d^3k}{(2\pi)^3} \hbar k_0 \sum_{\lambda=1,2} \left\{ a^\dagger(\vec{k}, \lambda) \cdot a(\vec{k}, \lambda) + a(\vec{k}, \lambda) \cdot a^\dagger(\vec{k}, \lambda) \right\} \\
&= \int \frac{d^3k}{(2\pi)^3} \hbar k_0 \sum_{\lambda=1,2} \left\{ a^\dagger(\vec{k}, \lambda) \cdot a(\vec{k}, \lambda) + \frac{(2\pi)^3}{2} \delta(0) \right\} \tag{82}
\end{aligned}$$

というようになります。調和振動子からの類推で、 $a^\dagger \cdot a$ は各波数、偏光の光子の数を表す演算子であるため、この式から波数 k の光子のエネルギーは確かに $\hbar k_0$ となっています。また、この式に現れる $\delta(0)$ は、無限の値さえ取りはするものの、定数であるため物理的意味は殆ど無いので、無視してしまっても構いません。

(本当は正準座標 A_i と正準運動量 π_i を用いてハミルトニアンを表すこともした方がよいのでしょうかけれど、先に述べたように電磁場には拘束条件があるため、若干扱いが面倒になりますので、このように \vec{E} と \vec{B} で表した電磁場のエネルギーを用いました。)

4.1.3 Kramers-Heisenberg-Dirac の式の導出

以上の前置きの下、実際にラマン散乱の断面積を計算してみる。分子と電磁場の相互作用は、分子の双極子モーメントの演算子を \vec{D} として、 $H_{int} = \vec{D} \cdot \vec{E}$ と与えられます。 \vec{D} は分子の方にかかる演算子で、また、前節によって \vec{E} は光子の数を一つ増やすか減らすかする演算子であると分かります。そのため、 H_{int} もやはり、状態に作用すると光子の数が一つ増えた状態と減った状態の重ね合わせが現れるようなものです。

ラマン散乱は、系が中間状態を一つ経ることで、入射光の光子を一つ吸収して、散乱光の光子を一つ放出する過程であるため、前々節の言葉を使うとこれは H_I が二回作用することで生じる現象、つまり 2 次の摂動の結果によって現れる現象です。そのため、以後注意すべきは式 (52) のうちの $n = 2$ の項

$$-\frac{1}{\hbar^2} \int_{t_0}^t dt_1 \int_{t_0}^{t_1} dt_2 H_I(t_1) H_I(t_2) |\psi_{int}\rangle_0 \tag{83}$$

のみとなります。(今回は T 積の表示は使いません。) 今回は、始状態が本編 (1.2.3 節) で与えられた $|i\rangle$ で、終状態が $|s\rangle$ です。これらを相互作用描像に移したものを $|i_{int}\rangle, |s_{int}\rangle$ と表しておくことにします。すると

$$S = \langle s_{int} | -\frac{1}{\hbar^2} \int_{t_0}^t dt_1 \int_{t_0}^{t_1} dt_2 H_I(t_1) H_I(t_2) |i_{int}\rangle \tag{84}$$

として、遷移確率振幅 P は $|S|^2$ で与えられます。よって、まずは S を計算します。相互作用描像を Schrödinger 描像に戻して

$$\begin{aligned}
S &= \langle s | -\frac{1}{\hbar^2} \int_{t_0}^t dt_1 \int_{t_0}^{t_1} dt_2 e^{-iH_0(t_s-t_1)/\hbar} \vec{D} \cdot \vec{E}(\vec{x}_0) e^{-iH_0(t_1-t_2)/\hbar} \\
&\vec{D} \cdot \vec{E}(\vec{x}_0) e^{-iH_0(t_2-t_0)/\hbar} |i\rangle \tag{85}
\end{aligned}$$

となります。ここで、 $|i\rangle$ や $|s\rangle$ が H_0 の固有ベクトルであることを利用して、 H_0 の指数関数を単なる数に置き換えておいたのですが、それだけでは $\vec{D} \cdot \vec{E}$ に挟まれた指数関数をただの数には変えられません。しかし、 H_0 の固有状態 $|M\rangle$ に対して

$$\sum_{M:\text{全固有状態}} |M\rangle \langle M| = 1 \quad (86)$$

が成り立つことを用いると

$$\begin{aligned} S &= \sum_{M:\text{全固有状態}} \langle s| -\frac{1}{\hbar^2} \int_{t_0}^t dt_1 \int_{t_0}^{t_1} dt_2 e^{-iH_0(t_s-t_1)/\hbar} \vec{D} \cdot \vec{E}(\vec{x}_0) e^{-iH_0(t_1-t_2)/\hbar} \\ &\quad \times |M\rangle \langle M| \vec{D} \cdot \vec{E}(\vec{x}_0) e^{-iH_0(t_2-t_0)/\hbar} |i\rangle \\ &= \sum_{M:\text{全固有状態}} \langle s| -\frac{1}{\hbar^2} \int_{t_0}^t dt_1 \int_{t_0}^{t_1} dt_2 e^{-iE_s(t_s-t_1)/\hbar} \vec{D} \cdot \vec{E}(\vec{x}_0) e^{-iE_M(t_1-t_2)/\hbar} \\ &\quad \times |M\rangle \langle M| \vec{D} \cdot \vec{E}(\vec{x}_0) e^{-iE_i(t_2-t_0)/\hbar} |i\rangle \\ &= \sum_{M:\text{全固有状態}} -\frac{1}{\hbar^2} \int_{t_0}^t dt_1 \int_{t_0}^{t_1} dt_2 e^{-i(E_s t_s - E_i t_0)/\hbar} e^{i(E_s - E_M)t_1/\hbar} e^{i(E_M - E_i)t_2/\hbar} \\ &\quad \times \langle s| \vec{D} \cdot \vec{E}(\vec{x}_0) |M\rangle \langle M| \vec{D} \cdot \vec{E}(\vec{x}_0) |i\rangle \end{aligned} \quad (87)$$

となります。この $|M\rangle$ こそ、ここでで説明した中間状態のことですので、今後は中間状態と呼ぶことにします。まず、 t_2 に関する積分を実行すると

$$\int_{t_0}^{t_1} dt_2 e^{i(E_M - E_i)t_2/\hbar} = \frac{\hbar}{i(E_M - E_i)} \left(e^{i(E_M - E_i)t_1/\hbar} - e^{i(E_M - E_i)t_0/\hbar} \right) \quad (88)$$

となるのが分かりますが、この式は $E_M = E_i$ で発散するなどの面倒な性質を持ちます。よって、左辺の $e^{i(E_M - E_i)t_2/\hbar}$ を $e^{i(E_M - E_i - i\epsilon)t_2/\hbar}$ と修正します。ここで、 ϵ はごく小さい正の定数です。こうすると式 (88) の右辺第二項は、 $t_0 \rightarrow -\infty$ で消失し、右辺第一項のみが残ります。よって

$$\begin{aligned} S &= \sum_{M:\text{全中間状態}} \frac{i \langle s| \vec{D} \cdot \vec{E}(\vec{x}_0) |M\rangle \langle M| \vec{D} \cdot \vec{E}(\vec{x}_0) |i\rangle}{\hbar(E_M - E_i - i\epsilon)} \\ &\quad \times \int_{-\infty}^t dt_1 e^{-i(E_s t_s - E_i t_0)/\hbar} e^{i(E_s - E_i)t_1/\hbar} \end{aligned} \quad (89)$$

となります。すると、遷移確率振幅は

$$\begin{aligned} |S|^2 &= \left| \sum_{M:\text{全中間状態}} \frac{\langle s| \vec{D} \cdot \vec{E}(\vec{x}_0) |M\rangle \langle M|^2 \vec{D} \cdot \vec{E}(\vec{x}_0) |i\rangle}{\hbar(E_M - E_i - i\epsilon)} \right|^2 \\ &\quad \times \int_{-\infty}^t dt_1 \int_{-\infty}^t dt_2 e^{i(E_s - E_i)(t_1 - t_2)/\hbar} \end{aligned} \quad (90)$$

ここで

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \int_{-\infty}^t dt_1 \int_{-\infty}^t dt_2 e^{i(E_s - E_i)(t_1 - t_2)/\hbar} &= \int_{-\infty}^t dt_1 e^{i(E_s - E_i)(t_1 - t)/\hbar} + \int_{-\infty}^t dt_2 e^{i(E_s - E_i)(t - t_2)/\hbar} \\ &= \int_{-\infty}^0 dt' e^{i(E_s - E_i)t'/\hbar} + \int_0^{\infty} dt' e^{i(E_s - E_i)t'/\hbar} \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} dt' e^{i(E_s - E_i)t'/\hbar} = 2\pi\hbar\delta(E_s - E_i) \end{aligned} \quad (91)$$

より、単位時間毎の遷移確率振幅は

$$\frac{d(|S|^2)}{dt} = \frac{2\pi}{\hbar} \left| \sum_{M:\text{全中間状態}} \frac{\langle s | \vec{D} \cdot \vec{E}(\vec{x}_0) | M \rangle \langle M | \vec{D} \cdot \vec{E}(\vec{x}_0) | i \rangle}{(E_M - E_i - i\epsilon)} \right|^2 \delta(E_s - E_i) \quad (92)$$

と求められます。

式 (92) の絶対値の中身を計算しましょう：まず、波数 \vec{k}_i 、偏光 \vec{e}_i の光子が一つ消滅して、波数 \vec{k}_s 、偏光 \vec{e}_s の光子が一つ現れる過程を考察していたということを思い出すと、始状態、終状態は各々

$$\begin{aligned} |i\rangle &= |m\rangle |n_{k_i, e_i}, n_{k_s, e_s}\rangle \\ |s\rangle &= |n\rangle |n_{k_i, e_i} - 1, n_{k_s, e_s} + 1\rangle \end{aligned} \quad (93)$$

と表せます。但し、 $(\vec{k}_i, \vec{e}_i), (\vec{k}_s, \vec{e}_s)$ 以外の波数と偏光の光は散乱に寄与しないので省略して表しました。また、偏光を表すベクトルは、前節では指数関数との混同を避けるため \vec{e} と表しましたが、今回は本編に合わせて \vec{e} と表しました。今回は、 $n_{k_i} = N, n_{k_s} = 0$ とおきます。すると

$$\begin{aligned} & \sum_{M:\text{全中間状態}} \frac{\langle s | \vec{D} \cdot \vec{E}(\vec{x}_0) | M \rangle \langle M | \vec{D} \cdot \vec{E}(\vec{x}_0) | i \rangle}{(E_M - E_i - i\epsilon)} \\ &= \sum_{e:\text{分子の全中間状態}} \sum_{\rho, \sigma} \langle n | D_\rho | e \rangle \langle e | D_\sigma | m \rangle \\ & \times \left[\frac{\langle N-1, 1 | E_\rho | N-1, 0 \rangle \langle N-1, 0 | E_\sigma | N, 0 \rangle}{(E_M - E_i - i\epsilon)} \right. \\ & \left. + \frac{\langle N-1, 1 | E_\rho | N, 1 \rangle \langle N, 1 | E_\sigma | N, 0 \rangle}{(E_M - E_i - i\epsilon)} \right] \end{aligned} \quad (94)$$

となりますので、まず、 $\langle N-1, 1 | E_\rho | N-1, 0 \rangle$ などを計算してしまいましょう。そのためにはまず、系の体積を無限から有限値 V に置き換えて $\int \frac{d^3k}{(2\pi)^3} = \frac{1}{V} \sum_k, \delta(\vec{k}) = \frac{V}{(2\pi)^3} \delta_{k,0}$ とします。(こうしておかないと、デルタ関数の n 乗などが現れて面倒なことになります。) すると

$$[a(\vec{k}, \lambda), a^\dagger(\vec{k}', \lambda')] = V \delta_{\lambda\lambda'} \delta_{k,k'} \quad (95)$$

となるので、調和振動子の生成消滅演算子と同様の考察によって

$$\begin{aligned} a(\vec{k}_i, \vec{e}_i) |n_{k_i}, n_{k_s}\rangle &= \sqrt{n_{k_i}} |n_{k_i} - 1, n_{k_s}\rangle \\ a^\dagger(\vec{k}_i, \vec{e}_i) |n_{k_i}, n_{k_s}\rangle &= \sqrt{(n_{k_i} + 1)V} |n_{k_i} + 1, n_{k_s}\rangle \\ a(\vec{k}_s, \vec{e}_s) |n_{k_i}, n_{k_s}\rangle &= \sqrt{n_{k_s}} |n_{k_i}, n_{k_s} - 1\rangle \\ a^\dagger(\vec{k}_s, \vec{e}_s) |n_{k_i}, n_{k_s}\rangle &= \sqrt{(n_{k_s} + 1)V} |n_{k_i}, n_{k_s} + 1\rangle \end{aligned} \quad (96)$$

を得られるので、式 (79) を用いて

$$\begin{aligned} \langle N-1, 1 | E_\rho | N-1, 0 \rangle &= -\frac{\sqrt{4\pi i}}{V} \sqrt{\frac{\hbar\omega_s V}{2}} e_{s\rho} e^{-i\vec{k}_s \cdot \vec{x}_0} \\ \langle N-1, 0 | E_\sigma | N, 0 \rangle &= \frac{\sqrt{4\pi i}}{V} \sqrt{\frac{\hbar\omega_i NV}{2}} e_{i\sigma} e^{i\vec{k}_i \cdot \vec{x}_0} \\ \langle N-1, 1 | E_\rho | N, 1 \rangle &= \frac{\sqrt{4\pi i}}{V} \sqrt{\frac{\hbar\omega_i NV}{2}} e_{i\rho} e^{i\vec{k}_i \cdot \vec{x}_0} \\ \langle N, 1 | E_\sigma | N, 0 \rangle &= -\frac{\sqrt{4\pi i}}{V} \sqrt{\frac{\hbar\omega_s V}{2}} e_{s\sigma} e^{-i\vec{k}_s \cdot \vec{x}_0} \end{aligned} \quad (97)$$

となります

また、式 (94) に現れる分母の、 $E_M - E_i - i\epsilon$ についてですが、これは始状態、終状態各々における光子

のエネルギーを $h\nu_i, h\nu_s$ とおき、更に分子の始状態 $|m\rangle$ 、中間状態 $|e\rangle$ 、終状態 $|n\rangle$ におけるエネルギーを $h\nu_m, h\nu_e, h\nu_n$ とすれば、式 (94) の大括弧内の第一項については $h(\nu_e - \nu_m - \nu_i) - i\epsilon$ 、第二項については $h(\nu_e - \nu_n + \nu_i) - i\epsilon$ となります。ここで、式 (92) に現れるデルタ関数により、 $h(\nu_m + \nu_i) = h(\nu_n + \nu_s)$ とし、ても最終的には構わないということを用いました。以上より、式 (92) の絶対値の中身は

$$\begin{aligned}
& \sum_{e:\text{分子の全中間状態}} \sum_{\rho,\sigma} \langle n|D_\rho|e\rangle \langle e|D_\sigma|m\rangle \\
& \times \left[\frac{\langle N-1,1|E_\rho|N-1,0\rangle \langle N-1,0|E_\sigma|N,0\rangle}{(E_M - E_i - i\epsilon)} \right. \\
& \left. + \frac{\langle N-1,1|E_\rho|N,1\rangle \langle N,1|E_\sigma|N,0\rangle}{(E_M - E_i - i\epsilon)} \right] \\
& = \frac{4\pi\hbar}{2V} \sqrt{N\omega_s\omega_i} e^{i(\vec{k}_i - \vec{k}_s) \cdot \vec{x}_0} \sum_{e:\text{分子の全中間状態}} \sum_{\rho,\sigma} \langle n|D_\rho|e\rangle \langle e|D_\sigma|m\rangle \\
& \times \left\{ \frac{e_{s\rho}e_{i\sigma}}{h(\nu_e - \nu_m - \nu_i) - i\epsilon} + \frac{e_{i\rho}e_{s\sigma}}{h(\nu_e - \nu_n + \nu_i) - i\epsilon} \right\} \\
& = \frac{4\pi\hbar}{2V} \sqrt{N\omega_s\omega_i} e^{i(\vec{k}_i - \vec{k}_s) \cdot \vec{x}_0} \sum_{e:\text{分子の全中間状態}} \sum_{\rho,\sigma} e_{s\rho}e_{i\sigma} \\
& \times \left\{ \frac{\langle n|D_\rho|e\rangle \langle e|D_\sigma|m\rangle}{h(\nu_e - \nu_m - \nu_i) - i\epsilon} + \frac{\langle n|D_\sigma|e\rangle \langle e|D_\rho|m\rangle}{h(\nu_e - \nu_n + \nu_i) - i\epsilon} \right\} \quad (98)
\end{aligned}$$

この中括弧の中身を分子の全中間状態 e に関して足した和は本編で言うところの $a_{\rho\sigma}$ (の複素共役) です。よって、式 (92) は

$$\frac{d(|S|^2)}{dt} = \frac{2\pi}{\hbar} \cdot \frac{4\pi^4\hbar^2 N\omega_s\omega_i}{V^2} \left| \sum_{\rho,\sigma} a_{\rho\sigma} e_{s\rho} e_{i\sigma} \right|^2 \delta(E_s - E_i) \quad (99)$$

と変形されました。

遷移確率振幅が分かったところで、散乱断面積を計算しましょう。本編の式

$$F_{k_s e_s} R^2 = F_{k_i e_i} \left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right) \quad (100)$$

を立体角 $d\Omega$ で積分すると

$$\int d\Omega F_{k_s e_s} R^2 = F_{k_i e_i} \sigma \quad (101)$$

を得られます。定義上、 $F_{k_s e_s} R^2$ は単位時間に単位立体角を通る波数 \vec{k}_s 、偏光 \vec{e}_s 光子の数、 $F_{k_i e_i}$ は単位時間に単位面積を通る波数 \vec{k}_i 、偏光 \vec{e}_i 光子の数です。そのため、式 (101) の左辺は単位時間に散乱される (一偏光分の) 光子の数ですから、式 (99) で求めた $d(|S|^2)/dt$ を各波数に対して足し合わせた

$$\sum_{k_s} \frac{d(|S|^2)}{dt} = \frac{V}{(2\pi)^3} \int d^3k_s \frac{d(|S|^2)}{dt} = \frac{V}{(2\pi)^3} \int d\Omega \cdot k_s^2 dk_s \frac{d(|S|^2)}{dt} \quad (102)$$

で与えられます。また、入射光子の密度が N/V だから $F_{k_i e_i} = cN/V$ ですので、式 (101) は

$$\sigma = \frac{V}{cN} \cdot \frac{V}{(2\pi)^3} \int d\Omega \cdot k_s^2 dk_s \frac{d(|S|^2)}{dt} = \frac{V}{c^4 N} \cdot \frac{V}{(2\pi)^3} \int d\Omega \cdot \omega_s^2 d\omega_s \frac{d(|S|^2)}{dt} \quad (103)$$

と計算されます。これに式 (99) の結果を代入すると

$$\begin{aligned}
\sigma & = \frac{V}{c^4 N} \cdot \frac{V}{(2\pi)^3} \int d\Omega \cdot \omega_s^2 d\omega_s \frac{2\pi}{\hbar} \cdot \frac{4\pi^4\hbar^2 N\omega_s\omega_i}{V^2} \left| \sum_{\rho,\sigma} a_{\rho\sigma} e_{s\rho} e_{i\sigma} \right|^2 \delta(E_s - E_i) \\
& = \frac{1}{c^4} \int d\Omega \cdot dE_s 16\pi^4 \nu_s^3 \nu_i \left| \sum_{\rho,\sigma} a_{\rho\sigma} e_{s\rho} e_{i\sigma} \right|^2 \delta(E_s - E_i) \quad (104)
\end{aligned}$$

ここで、最後のデルタ関数と E_s に対する積分は、合わせてエネルギー保存則を与えるのみですので

$$\sigma = \frac{1}{c^4} \int d\Omega \cdot 16\pi^4 \nu_s^3 \nu_i \left| \sum_{\rho, \sigma} a_{\rho\sigma} e_{s\rho} e_{i\sigma} \right|^2 \quad (105)$$

と表して、暗にエネルギー保存則を要請するのによいのです。本編では微分散乱断面積であらわしているの
で、これをもう一度微分して

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{16\pi^4 \nu_s^3 \nu_i}{c^4} \left| \sum_{\rho, \sigma} a_{\rho\sigma} e_{s\rho} e_{i\sigma} \right|^2 \quad (106)$$

という式が得られます。