

## 炭酸塩鉱物におけるラマンピークと鉱物内振動の関係性

土屋 貴嗣<sup>1)</sup>、馬 蓓<sup>2)</sup>、石谷 善博<sup>2)</sup>、三野 弘文<sup>3)</sup>

<sup>1)</sup> 千葉大学大学院教育学研究科

<sup>2)</sup> 千葉大学大学院工学研究院

<sup>3)</sup> 千葉大学大学院国際学術研究院

### Relationship between Raman peaks and intramural vibrations in carbonate minerals

TSUCHIYA Takatsugu, MA Bei, ISHITANI Yoshihiro, MINO Hirofumi

#### 要旨

本研究では、方解石 ( $\text{CaCO}_3$ )、苦灰石 ( $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ )、菱苦土石 ( $\text{MgCO}_3$ ) の3種類の炭酸塩鉱物を対象として、それぞれのラマンピークと結晶内部の振動運動の関係性について議論すると共に、広い分野で活用されているラマン散乱分光法に着目し、光と物質の相互作用によるラマン散乱の理解を目指したコンテンツの制作を目指した。ラマン散乱スペクトルの測定では、バネ振動と関連付けながら考察し、結晶を構成する元素の質量によってラマンピークがシフトすることを示した。また、第一原理計算に基づいたラマン散乱における結晶内振動運動の可視化では、ラマンピークに対応する各振動運動が異なる様子を示し、ピークのシフト量が小さい1100  $\text{cm}^{-1}$ 付近では、各鉱物に共通した酸素原子による振動運動に起因していることを明らかにした。これらの結果を反映させたコンテンツの使用を通して、バネ振動を用いて振動の様子を確認しながらラマン散乱の原理について理解を目指せると考える。

#### キーワード

炭酸塩鉱物、ラマン散乱、ラマン散乱分光法、第一原理計算、3D教材

## 1 序論

身の回りには様々な物質が存在しており、それらを分析する手法は多岐にわたる。例えば、スペクトルを用いる分光法<sup>[1-3]</sup>やX線回折による分析<sup>[4]</sup>、電子顕微鏡を用いた分析<sup>[5, 6]</sup>などがあるが、それぞれの分析方法にはメリットとデメリットがあるため目的に応じて使い分ける必要がある。その中で本研究では、物質に可視域の光を照射するだけで分析が行えるラマン散乱分光法に着目した。この手法は、固体、気体、液体のあらゆる状態の物質に対して非破壊で分析できる<sup>[7]</sup>ことから、気体分子や医薬品、宝石の分析など、広い分野で活用されている。

また、筆者は以前からラマン散乱分光法を用いた鉱物の分析に取り組んでおり<sup>[8]</sup>、ラマン散乱分光法によって着色や模様などの見た目によらない母体結晶の存在を確認できるとして、ラマン散乱分光法を活用した鉱物や結晶に対する学習の充実を目指してきた。しかし、ラマン散乱の現象の理解には古典論と量子論的解釈が必要であり<sup>[9]</sup>、光学を専門としない者にとってこれらの解釈を理解するのは決して容易ではないという課題が存在する。

以上を踏まえ本研究では、ラマン散乱光が放出される原理の理解を容易にするため、光と物質のエネルギーの受け渡しによって生じる物質内の振動運動を可視化し、バネ振動を例に挙げながらラマン散乱スペクトルのピークが見られる仕組みをイメージさせる教材制作を目指した。そこで、基本となる結晶構造が類似する炭酸塩鉱物（方解石、菱苦土石、苦灰石）に着目し、それらに含まれる2価の陽イオンの質量で生じるラマンピークのシフトと、そのピークにおける振動の様子を分析することを通して、ラマン散乱の原理を理解させるような教材を検討した。

## 2 理論

### 2.1 炭酸塩鉱物

炭酸塩鉱物とは岩石を形成している鉱物の一つであり、堆積岩、火成岩、変成岩などに広く分布している。最も有名な炭酸塩鉱物として方解石があり、透明なこの鉱物を劈開面が下になる状態で文字が書かれた紙の上に置き真上から見ると、複屈折という現象で文字が二重に見えることが鉱物図鑑や光科学の参考書で紹介されている<sup>[10, 11]</sup>。さらに、方解石は石灰岩や大理石の主要な構成成分でもあるため建設資材としても広く活用されており、その他にも研磨剤や農業用土壌処理剤、顔料、医薬品、炭素の貯蔵としてなど様々な用途で使用されている<sup>[12]</sup>。方解石を代表とする炭酸塩鉱物の化学組成は一般的に $\text{ACO}_3$ の形であり、炭酸イオン ( $\text{CO}_3^{2-}$ ) と主に2価の陽イオン ( $\text{A}^{2+}$  :  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{Co}^{2+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$ 、 $\text{Cd}^{2+}$ ) から構成されている。具体的には、方解石 (calcite、 $\text{CaCO}_3$ )、菱苦土石 (magnesite、 $\text{MgCO}_3$ )、菱鉄鉱 (siderite、 $\text{FeCO}_3$ )、菱亜鉛鉱 (smithsonite、 $\text{ZnCO}_3$ )、菱マンガン鉱 (rhodochrosite、 $\text{MnCO}_3$ )、菱コバルト鉱 (sphferocobaltite、 $\text{CoCO}_3$ )、菱ニッ

ケル鉱 (gaspeite、 $\text{NiCO}_3$ )、菱カドミウム鉱 (otavite、 $\text{CdCO}_3$ )、などが挙げられる<sup>[13]</sup>。

## 2.2 ラマン散乱光とラマン散乱分光法

物質に光を照射すると、その物質を構成する粒子中の電子が光の電場振動によって揺さぶられることで分極が生じる。その結果、粒子はさまざまな方向に広がる光を放出するが、この現象を光の散乱といい、散乱により放出される光のことを散乱光という。散乱光のうちほとんどは入射光と同じ振動数の光であるレイリー散乱光であるが、光と物質の相互作用により光が変調されることで、入射光とは異なる振動数の光も放出される。この光のことをラマン散乱光といい、ラマン散乱分光法ではこの光を用いて物質の分析を行っている。レイリー散乱光とラマン散乱光が放出される仕組みを図1にまとめる。また、ラマン散乱光が放出される原理を理解するには古典論的な解釈と量子論的な解釈が必要であるが、ここでは直感的に理解しやすい古典論的説明を行う。

図1でも示すように、ある分子に光の電界が振動数 $\omega$ で

$$E = E_0 \cos(\omega t) \quad \cdots (1)$$

のように振動しているときに生じる電気双極子モーメント $P$ は、分子の分極率 $a$ を用いて

$$P = aE_0 \cos(\omega t) \quad \cdots (2)$$

と表される。 $a$ が分子の内部座標（原子核の変位 $q$ ）の関数であるとする、 $a$ は $q$ で展開できる。変位が十分小さいとして一次までとると

$$a = a_0 + \left( \frac{\partial a}{\partial q} \right)_{q=0} q \quad \cdots (3)$$

のようになる（ $q = 0$ は平衡位置を表す）。また、分子が振動数 $\omega_p = q_0 \cos(\omega_p t)$ で振動していると電気双極子モーメント $P$ は

$$\begin{aligned} P &= \left[ a_0 + \left( \frac{\partial a}{\partial q} \right)_{q=0} q_0 \cos(\omega_p t) \right] E_0 \cos(\omega t) \\ &= a_0 E_0 \cos(\omega t) + \left( \frac{\partial a}{\partial q} \right)_{q=0} q_0 E_0 \cos(\omega_p t) \times \cos(\omega t) \\ &= a_0 E_0 \cos(\omega t) + \frac{q_0 E_0}{2} \left( \frac{\partial a}{\partial q} \right)_{q=0} \times [\cos\{(\omega + \omega_p)t\} + \cos\{(\omega - \omega_p)t\}] \quad \cdots (4) \end{aligned}$$

となる<sup>[14]</sup>。(4)から分子の振動によって電気双極子が3つの振動の重ね合わせになっていることがわかる。このことから、光と物質の相互作用により3つの振動成分を持つ散乱光（入射光と同じ振動数 $\omega$ のレイリー散乱光と、分子振動の振動数 $\omega_p$ 分だけ加減されたラマン散乱光）が放出されるのである（図1）。このとき、振動数の高い散乱光をアンチストークス散乱光（ $\omega + \omega_p$ ）、振動数の低い散乱光をストークス散乱光（振動数 $\omega - \omega_p$ ）といい、一般的にラマン散乱分光法においてはアンチストークス散乱光より強い強度で観測されるストークス散乱光を用いて分析を行う。

ラマン散乱分光法の測定結果の例として、図2に $\text{SiO}_2$ で三方晶系の結晶構造を持つ $\alpha$ -石英のラマン散乱スペクトルを示す。ラマン散乱光の測定では波長（Wavelength）を測

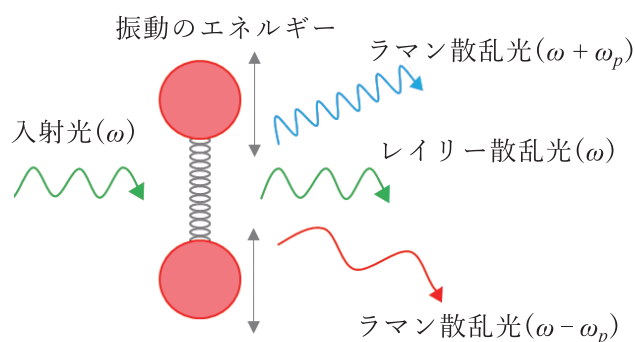


図1 光の散乱のイメージ図

定するが、入射光よりも振動の低いストークス光では、光の速さ $c$ 、振動数 $\omega$ 、波長 $\lambda$ の関係

$$c = f\lambda = \frac{\omega}{2\pi} \lambda \quad \dots (5)$$

より、入射光よりも波長の長い光となる。

図2は入射光532 nmの励起レーザーを用いて測定をしており、図2上では入射光と同じ532 nmの位置に強い強度でレイリー散乱光が測定されている。ラマン散乱分光法では入射光とは異なる振動数（波長）の光を用いて分析を行うが、図2上のように横軸を波長で表すと、同じ物質を対象としても励起レーザーの波長によって異なるスペクトルが得ら

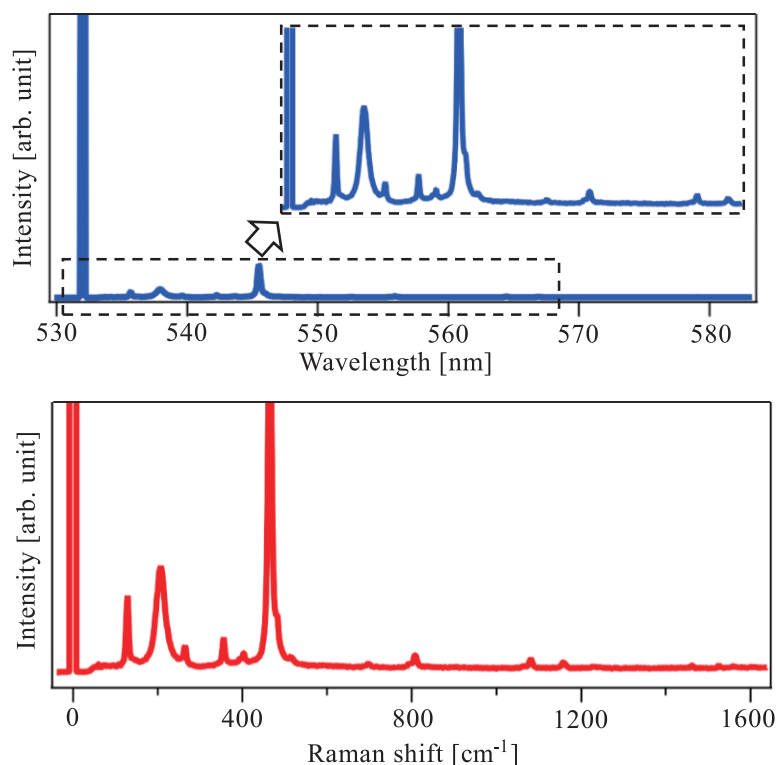


図2  $\alpha$ -石英 ( $\text{SiO}_2$ ) のラマン散乱スペクトル (上：横軸波長、下：横軸波数)

れてしまい物質の評価が行えない。そのため、測定した波長と入射光の波長とのずれを計算し、波長の逆数をとった $\text{cm}^{-1}$ （ラマンシフト（Raman shift）や波数（Wavenumber））としてラマン散乱における振動運動のエネルギーで表すことで、励起レーザーの波長に依存しない結果とする（図2下）。

$$\text{Raman shift}[\text{cm}^{-1}] = \frac{1}{x \times 10^{-7}} - \frac{1}{y \times 10^{-7}} \quad (x: \text{励起レーザーの波長}[\text{nm}], y: \text{測定した波長}[\text{nm}])$$

また、ラマン散乱スペクトルからは次のような情報が得られる（図3）。①ピーク位置：ラマン散乱スペクトルのピークの位置によって、化学結合の種類の判別や物質の同定などについて解析できる。②スペクトルの波形（波数情報）：ラマン散乱スペクトル全体の波形から、分子構造の情報や結晶構造の違いが解析できる。③ピーク半値幅：ラマンピークの幅によって判断し、結晶性・非結晶性の違いを評価できる。また、結晶性の高いものほど鋭いピークとなる。④ピークシフト：対象としている物質の本来のピーク位置を基準とした際に、その基準からどれだけピーク位置がシフトしているかで応力や歪み、不純物について評価できる。⑤ピーク強度：分極率や配向について評価できる。⑥ピーク比：各ラマンピークの強度の比から、各物質の相対比が評価できる。

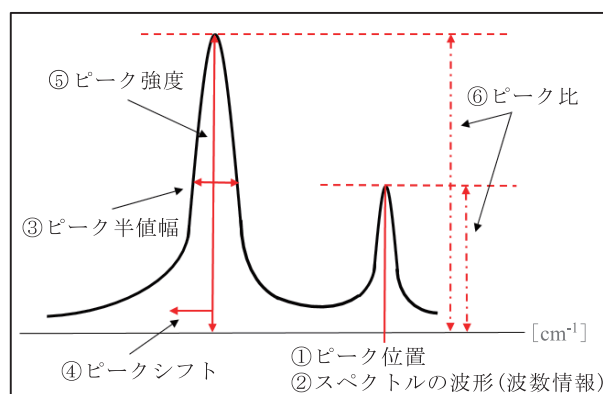


図3 ラマン散乱スペクトルから得られる情報

### 2.3 第一原理計算<sup>[15]</sup>

Hohenberg-Kohn定理<sup>[16]</sup>に基づく密度汎関数理論（Density Functional Theory：DFT）を用いた第一原理計算では、複雑な多電子系をKohn-Sham方程式<sup>[17]</sup>と呼ばれる1電子方程式で扱うことができる。この方程式を解いて得られる1電子波動関数から電子密度を計算し、入出力の電子密度が設定した値に収束するまで反復計算を繰り返す。そして、収束した電子密度により基底状態のエネルギーを求めることで、物質の全エネルギーやバンド構造、状態密度、安定な原子配置、反応過程などを計算することができる。

計算においてはその精度が重要となるため、計算精度を決めるパラメーターとしてカットオフエネルギーや擬ポテンシャル、 $k$ 空間積分、計算の収束条件などを設定する。

カットオフエネルギーは上述したKohn-Sham方程式を解いて得られる1電子波動関数



を展開するための基底関数の性能を決める指標となる。電子状態を記述する波動関数については、第一原理計算を行う多くのプログラムにおいて平面波基底という関数で展開されている。平面波基底では、波動関数は $\exp\{i(k+G)r\}$  という平面波の集まりで表され、最大の逆格子ベクトル $G_{\max}$ を用いてカットオフエネルギーを $E_c = (\hbar^2/2m)G_{\max}^2$ と定義している。

擬ポテンシャルは価電子だけを扱うことで計算の負荷を小さくするために使用する。原子には内殻電子と価電子があるが、多くの電子の状態を平面波基底で記述するためには大きなカットオフエネルギーが必要となり計算量が多くなってしまう。そこで、擬ポテンシャルを用いて内殻電子と核をイオン芯として扱い、価電子の状態だけを記述することによって計算量を減らすことができる。

結晶中の電子状態は、ブリュアンゾーン<sup>(※1)</sup>中の波数 $k$ で特徴づけられ、それぞれの $k$ 点で固有エネルギーが得られる。この $k$ 点の分布を調節することで、バンド構造や状態密度などの物理量の総和 ( $k$ 空間積分) が計算できるが、精度に応じて $k$ 点の数を指定する必要がある。 $k$ 点の数が多いほど計算の精度は上がるが計算量も増加するため、計算精度と効率のバランスを考慮する必要がある。

Kohn-Sham方程式を解く際には、エネルギー  $\varepsilon_i$  を持つ波動関数  $\psi_i$  に対する残差  $\Delta_i$  ( $\Delta_i = [H_{\text{KS}}[n(r)] - \varepsilon_i] \psi_i(r)$ ) を 0 に近づけるように波動関数を反復更新する。残差が十分小さくなるまで計算を繰り返すため、収束条件として残差の閾値を設定しておくことが必要である。

以上のようなパラメーター設定を通して、密度汎関数理論を用いた第一原理計算が精度よく実行でき、物質の性質を詳細に理解することが可能となる。

### 3 方法

#### 3.1 対象の炭酸塩鉱物

本研究で対象とした炭酸塩鉱物は、方解石 (calcite、 $\text{CaCO}_3$ )、苦灰石 (dolomite、 $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ )、菱苦土石 (magnesite、 $\text{MgCO}_3$ ) の3種類である (表1)。

これらの鉱物は鉱物標本などを扱っている東京サイエンス<sup>[18]</sup>のサイトから購入したものであり (図4)、各鉱物を粒度  $1\ \mu\text{m}$  のダイヤモンドペーストを用いて研磨薄片とする加工を施した (図5)。また、各鉱物の結晶構造については、統合計算環境を提供している株式会社クロスアビリティのWinmostar<sup>[19]</sup>で表示した最小単位胞を図6に示す。

#### 3.2 ラマン散乱光の測定

ラマン散乱光の測定には、東京インスツルメンツ株式会社製3Dレーザーラマン顕微分光システム・ナノファインダー30 (励起レーザーの波長は532 nm) を使用した (図7)。装置内部の概要は図8に示す。レーザー光を試料に照射することで物質との相互作用により散乱光が放出され、散乱光のうち入射光と同じ波長を持つレイリー散乱光はフィルター

表 1 各鉱物の特性<sup>[20]</sup>

| 名称       | 方解石 (calcite)                 | 苦灰石 (dolomite)                | 菱苦土石 (magnesite)              |
|----------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| 化学組成     | $\text{CaCO}_3$               | $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$  | $\text{MgCO}_3$               |
| 結晶系      | 六方晶系 (三方晶系)                   | 六方晶系 (三方晶系)                   | 六方晶系 (三方晶系)                   |
| 条痕       | 白色                            | 白色                            | 白色                            |
| 劈開       | 3 方向に $\{\{10\bar{1}1\}\}$ 完全 | 3 方向に $\{\{10\bar{1}1\}\}$ 完全 | 3 方向に $\{\{10\bar{1}1\}\}$ 完全 |
| 硬度       | 3                             | 3.5~4                         | 3.5~4.5                       |
| 比重       | 2.71                          | 2.86                          | 3.01                          |
| 冷希塩酸との反応 | 激しく発砲して溶ける.                   | 弱く発砲して溶ける.                    | ほとんど反応しないが, 加熱すると発砲して溶ける.     |

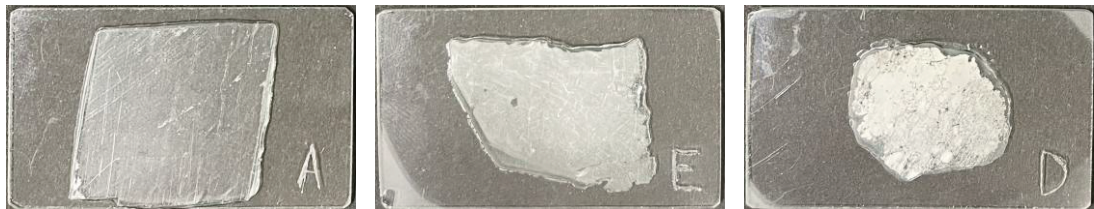


図 4 鉱物薄片 (左: 方解石、中央: 苦灰石、右: 菱苦土石)



図 5 鉱物サンプル (左: 方解石、中央: 苦灰石、右: 菱苦土石)

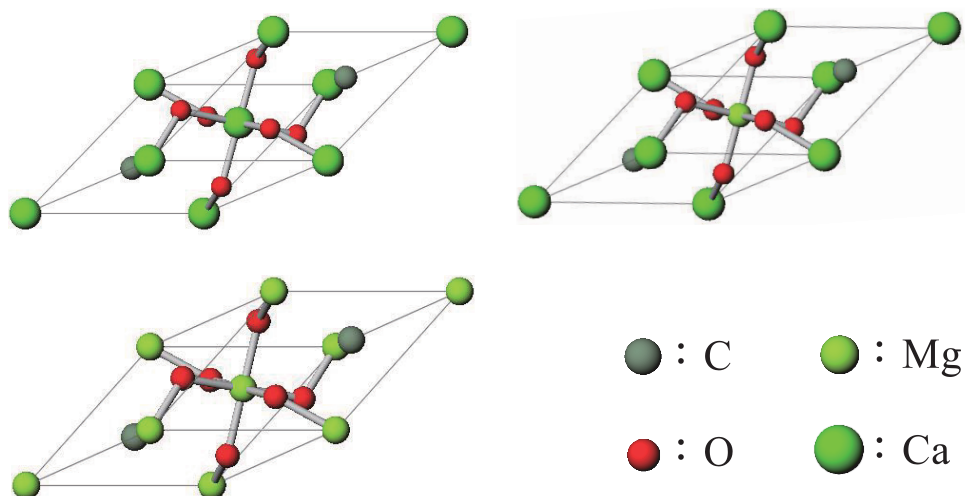


図 6 各鉱物の結晶構造 (左上: 方解石、右上: 苦灰石、左下: 菱苦土石)

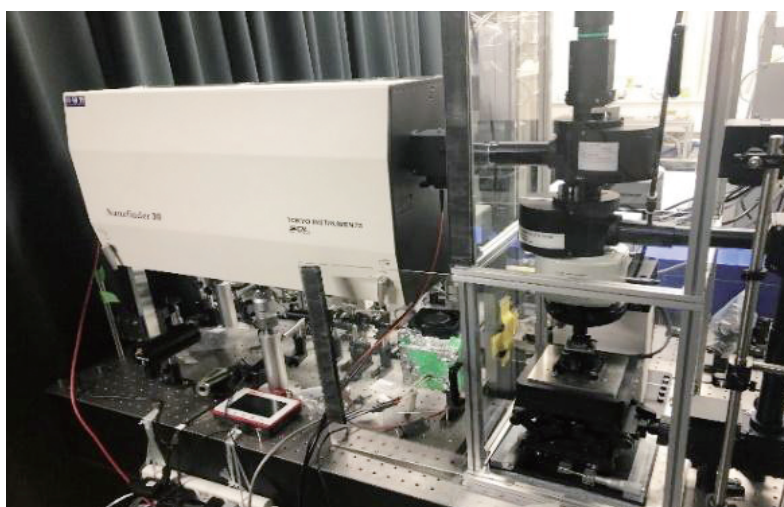


図7 顕微ラマン分光器

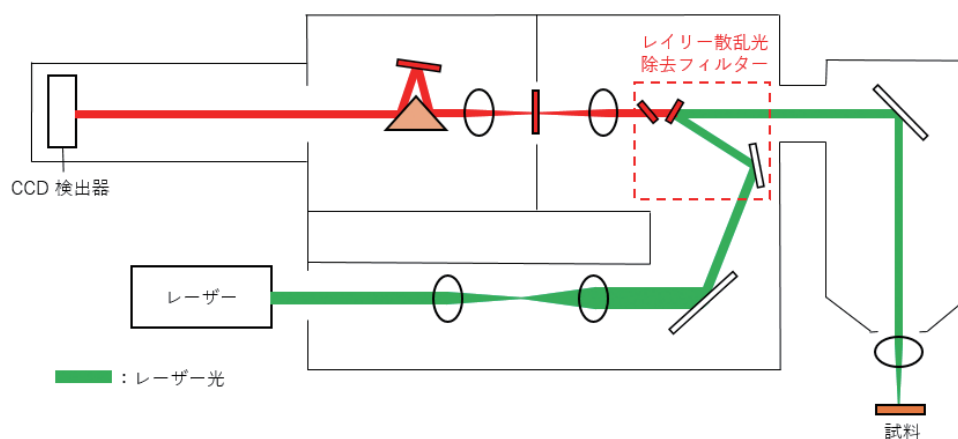


図8 顕微ラマン分光器の構造

を用いて除去し、残ったラマン散乱光をCCD検出器で測定している。また、本研究では各鉱物に対してレーザー出力50.1 mW、露出時間2秒で15回測定し、gratingは600 G/mmを用いた。

### 3.3 第一原理計算

ラマン散乱における粒子振動の様子の可視化には、第一原理計算により算出したラマン散乱スペクトルシミュレーションの結果に基づいている。本研究では、Winmostar V11.6.6<sup>[19]</sup>を統合計算環境として使用し、Quantum ESPRESSO<sup>[21]</sup>をソルバとして計算を実行した<sup>[22]</sup>。計算に使用した結晶構造は全てMaterials Projectからダウンロードした<sup>[23-25]</sup>。計算を実行するためのパラメーターとして、擬ポテンシャルファイルはノルム依存型、C.pz-hgh.UPF、O. pz-hgh.UPF、Mg. pz-hgh.UPF、Ca.pz-n-vbc.upfをそれぞれ使用し、SCF計算のエネルギー収束条件は35.0 Ry、フォノン計算のエネルギー収束条件は



$10^{-12}$ 、 $k$ 点数は (2-2-2) を入力して計算を実行した。

## 4 結果と考察

### 4.1 ラマン散乱分光法の測定結果

3種類の炭酸塩鉱物で測定したラマン散乱スペクトルを図9に示す。菱苦土石のラマン散乱スペクトルには先行研究でも報告があるようにバックグラウンドが確認されるが<sup>[26]</sup>、3種類の鉱物それぞれにおいて鋭いラマンピークが見られることから結晶性は良いと考えられる。また、今回の測定で方解石と苦灰石において $500\text{ cm}^{-1}$ 付近にラマンピークが確認されているが、これは炭酸塩鉱物を対象とした先行研究<sup>[26]</sup>では報告されていないピークであり、 $500\text{ cm}^{-1}$ 付近にピークが見られる原因が明らかにできていないことから本論文では除外して議論する。

図9より各鉱物のラマンピークは概ね近い位置に見られていて、 $300\text{ cm}^{-1}$ 付近のラマンピークに注目すると、方解石、苦灰石、菱苦土石の順番で低エネルギー側から並んでいることが確認できる。他のラマンピーク位置を確認してみても共通して低エネルギー側に方解石のピークがあり、高エネルギー側に菱苦土石のピークが確認できる。方解石と菱苦土石の違いは含まれている2価の陽イオン ( $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ ) であり、CaとMgではCaのほうが質量は大きい。

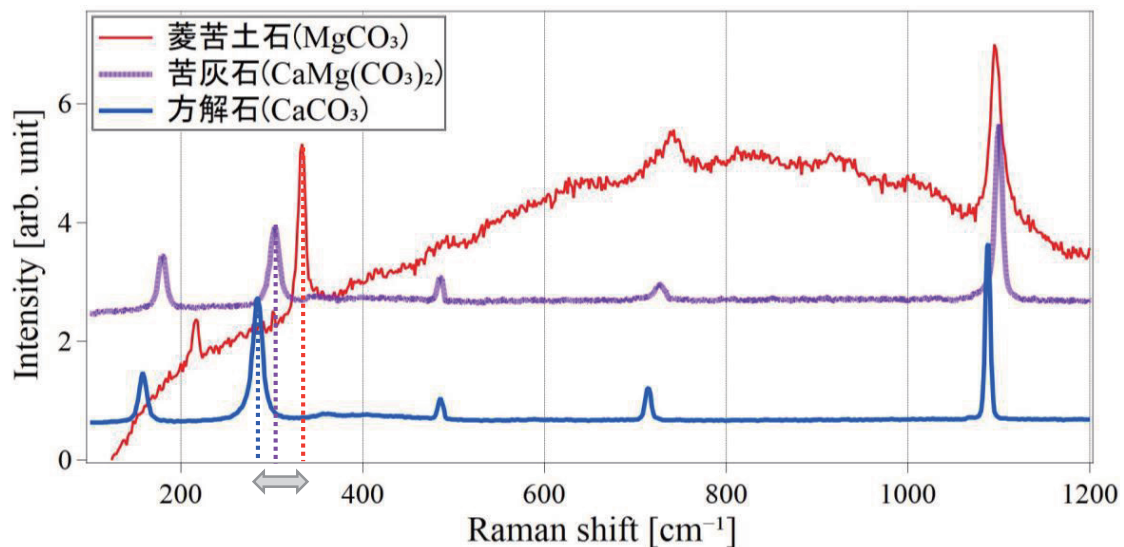


図9 ラマン散乱スペクトル (方解石、苦灰石、菱苦土石)

ラマン散乱スペクトルにおける横軸 (Raman shift) は粒子の振動運動によるエネルギーを表すことからバネ振動を用いて考えるとすると、バネ振動における角振動数とエネルギーはそれぞれ

$$\omega = \sqrt{k/m} \quad (k: \text{バネ定数}, m: \text{質量}) \quad \cdots(6)$$

$$E = \hbar \omega \quad (\hbar: \text{ディラック定数}) \quad \cdots(7)$$

となる。(6) で質量が大きくなると角振動数が小さくなることから、(7) でエネルギーが小さくなることがわかる。この関係を方解石と菱苦土石でCaとMgの質量関係に当てはめると、質量の小さいMgに比べ質量の大きいCaでは振動エネルギーが小さくなることがわかり、実際に測定の結果とも一致している。このことから、ラマン散乱の原理においてバネ振動を用いて説明することが可能であり、ラマン散乱を理解するには本研究で示す基本構造が同じで質量の異なる元素を含む鉱物を例に挙げ、バネ振動の概念を用いて説明することでラマン散乱のイメージをつかみやすくなると推察する。

また、図9の1100 cm<sup>-1</sup>付近のラマンピークにおいては他のラマンピークに比べると、鉱物ごとのラマンシフトの量が小さく、他とは少し異なる振る舞いをしていることがわかる。このラマンピークについては次節の振動運動の可視化において確認する。

#### 4.2 第一原理計算の結果と振動運動の可視化

前節においてラマン散乱の原理を理解する際にバネ振動の概念を用いて理解することを提案している。そこで本節では、実際の固体結晶においてラマン散乱における粒子の振動運動の様子を可視化することでより理解を深めることができると考え、第一原理計算に基づいたラマン散乱における振動運動の可視化について報告する。

まず始めに、第一原理計算で算出したラマン散乱スペクトルシミュレーションと実際に測定したラマン散乱スペクトルの比較を図10に示す。第一原理計算でのスペクトルと実際に測定したラマン散乱スペクトルでは、ラマンピークの位置にずれはあるがピークの数についてはほとんど一致した結果が得られた。

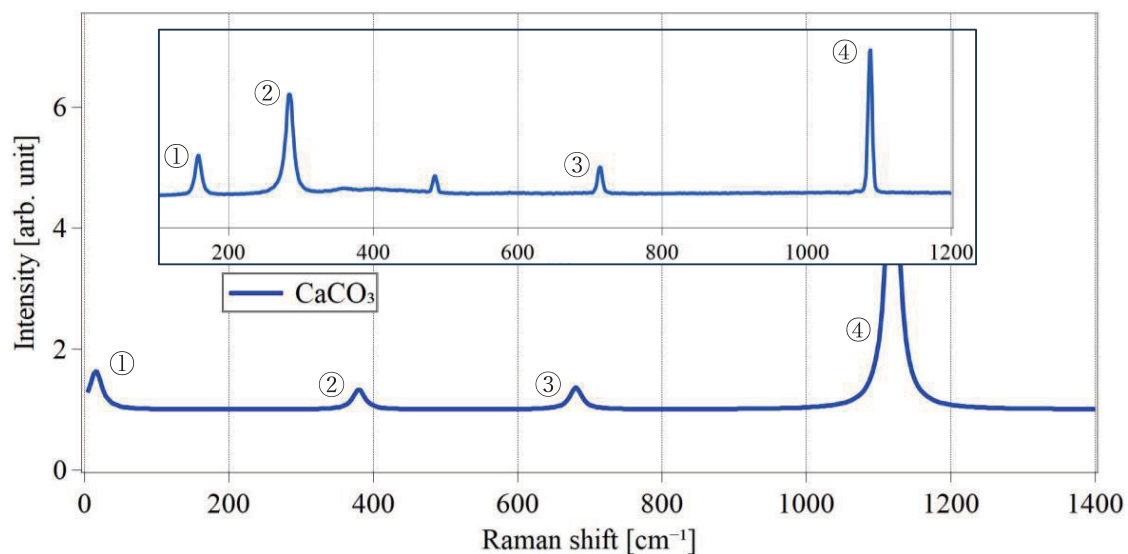


図10 第一原理計算と実測値の比較

次に、先行研究<sup>[26]</sup>により明らかにされている炭酸塩鉱物における振動モードと、第一原理計算の結果からWinmostar V11.6.6において可視化したラマン散乱における振動運動の様子を図11に示す。振動運動の可視化は実際のコンテンツ上では視点を自由に換えられる3D動画表示であるが、ここでは振動の様子がわかるように変位が大きい2枚の写真をならべて示し、先行研究の振動モードと同じ振動の様子が確認できていることを矢印で示している。図11から、振動モード $E_g(T)$ では上3つのOと下3つのOがそれぞれ同一の方向に振動しているが、上と下の振動の向きは互いに逆になっている様子が確認でき、 $E_g(L)$ では左3つのOと右3つのOがそれぞれ同一の方向に振動しているが、左と右の振動の向きは互いに逆になっている様子が確認できる。また、 $E_g$ でもOの振動している向きが先行研究と一致し、 $A_{1g}$ でも別視点で見た様子から全てのOが離れる方向に振動している様子が確認できる。このことから、本研究の第一原理計算の結果から可視化したラマン散乱における振動運動の様子は、炭酸塩鉱物のラマン散乱における振動運動を適切に表現しているということができ、ラマンピークの位置にずれはあるが正しく計算が行われたと考えることができる。また、別視点においてCに注目すると、 $A_{1g}$ においてのみCが振動していないことから、CaとCの位置関係が変化していないことが考えられる。 $A_{1g}$ は前節で述べた他とは異なる振る舞いをしていた $1100\text{ cm}^{-1}$ 付近のラマンピークであることを踏まえると、CとCaやMgの位置関係が変化せず、各構造で共通したOの振動によって生じるラマンピークであることから、 $1100\text{ cm}^{-1}$ 付近ではピーク位置があまりシフトしなかったと考えられる。

## 5 まとめ

本研究では、結晶構造が類似する炭酸塩鉱物3種に着目し、それらに含まれる2価の陽イオンの質量変化によるラマンピークのシフトや振動運動の様子との関連を通して、ラマン散乱の原理についてバネ振動を用いて理解させるような教材を検討した。そして、炭酸塩鉱物3種のラマン散乱スペクトルの調査から、Mgよりも質量の大きなCaを含む方解石において低エネルギー側にラマンピークがシフトすることを示した。また、第一原理計算から各ラマンピークにおける振動運動を可視化し、ラマン散乱光が粒子の振動運動によって放出されることを視覚的に示すだけでなく、振動の様子の違いから異なるエネルギー域にピークが確認できることを示した。さらに、ラマンピークのシフト量が小さい $1100\text{ cm}^{-1}$ 付近では、3種の鉱物に共通したOによる振動運動に起因していることを明らかにした。これら本研究の結果を通してラマン散乱における粒子の振動運動が理解可能となり、バネ振動を用いてラマン分光法の原理を理解することに繋がると考えている。さらに、原理を理解することでラマン散乱スペクトルから得られる情報についてもわかるようになるため、これから光学を学ぶ学生やその他一般の方々にも広く活用してもらえたい。

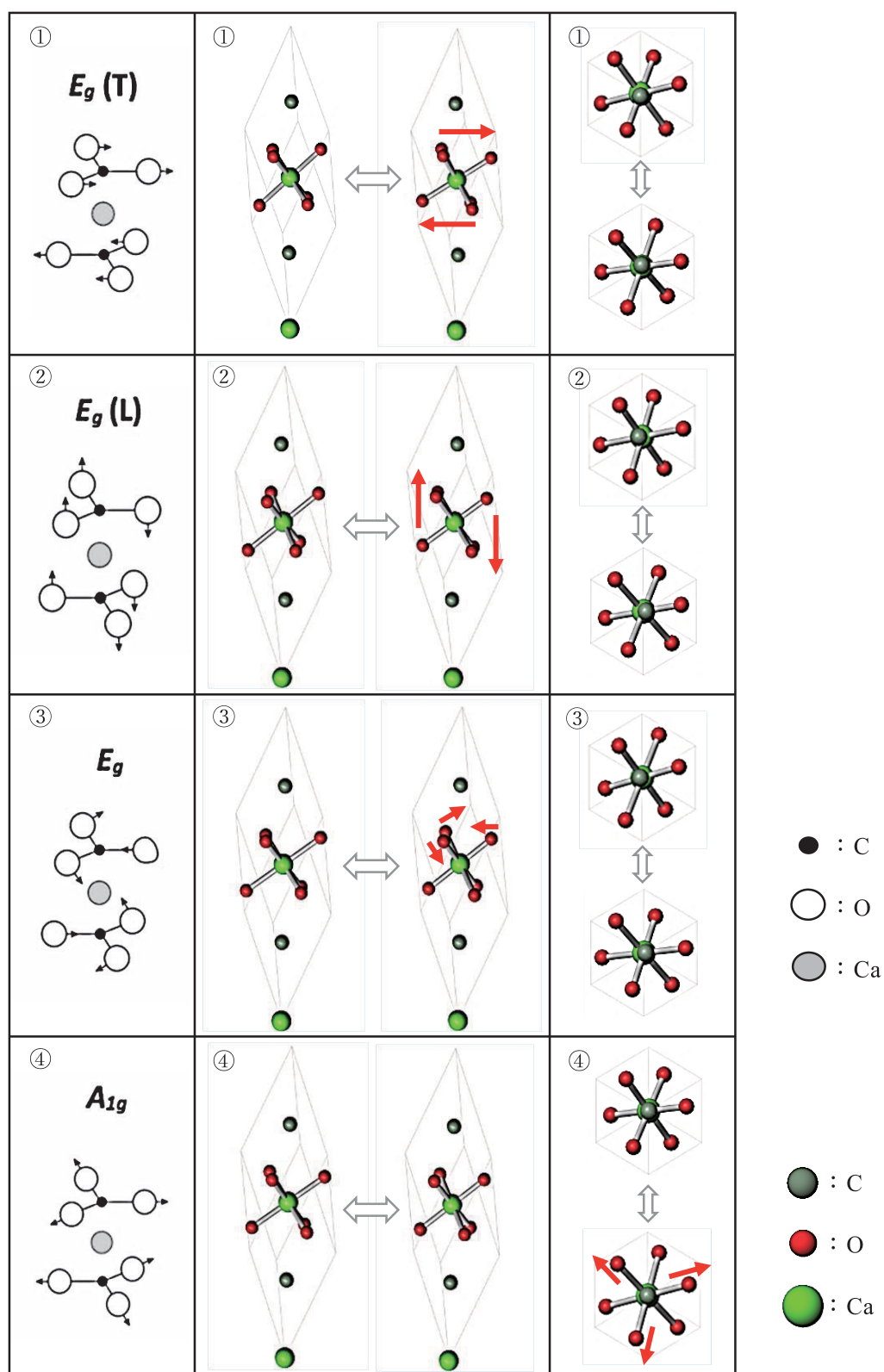


図11 ラマン散乱における振動運動の可視化

左列：先行研究で示されている振動モード、中央列：振動運動の可視化（先行研究と同じ視点）、右列：振動の可視化（別視点）。

## 注釈

- ※1 逆格子空間において、原点と隣接する逆格子点を結ぶ線分の垂直二等分面によって囲われた小さな多面体のうち、原点を含む多面体。

## 参考文献等

- [1] 大久保優晴.「レーザーラマン分光法」, 色材協会誌, 第78巻, 第10号, 489-494, (2005).
- [2] 赤尾賢一.「赤外分光法」, 色材協会誌, 第78巻, 第10号, 480-488, (2005).
- [3] 藤井直之.「核磁気共鳴分光法 (NMR)」, 色材協会誌, 第78巻, 第12号, 572-582, (2005).
- [4] 山路功.「X線分析」, 色材協会誌, 第78巻, 第12号, 583-591, (2005).
- [5] 渡邊俊哉.「走査型電子顕微鏡の原理と応用 (観察, 分析)」, 精密工学会誌, 第77巻, 第11号, 1021-1026, (2011).
- [6] 木村吉秀.「CCDの原理と透過型電子顕微鏡への応用」, 顕微鏡, 第45巻, 第4号, 257-263, (2010).
- [7] 社団法人日本分光学会.「分光測定入門シリーズ第6巻 赤外・ラマン分光法」, 株式会社講談社, (2009).
- [8] 土屋貴嗣, 三野弘文.「ラマン分光法を用いた鉱物の本質理解」, 日本科学教育学会第47回年会論文集, 575-578, (2023).
- [9] 久米徹二, 松岡岳洋, 佐々木重雄.「ラマン分光法を用いた高圧物性研究」, 高圧力の科学と技術, 第25巻, 第1号, 3-10, (2015).
- [10] 松原聡, 宮脇律郎, 門馬綱一.「図説 鉱物の博物学」, 株式会社 秀和システム, (2016).
- [11] 大津元一 (監修), 田所利康, 石川謙 (著者).「イラストレイテッド 光の科学」, 株式会社 朝倉書店, (2014).
- [12] Geology.com (<https://geology.com/minerals/calcite.shtml>) (2024年10月28日閲覧).
- [13] William J.B. Dufresne, Carson J. Ruffelt, Craig P. Marshall.「Raman spectroscopy of the eight natural carbonate minerals of calcite structure」, J Raman Spectrosc, Vol. 49, 1999-2007, (2018).
- [14] 久米徹二, 松岡岳洋, 佐々木重雄.「ラマン分光法を用いた高圧物性研究」, 高圧力の科学と技術, 第25巻, 第1号, (2015).
- [15] 大野隆央.「第一原理計算のコツ (基礎編)」, 応用物理, 第86巻, 第7号, (2017).
- [16] P. Hohenberg, W. Kohn.「Inhomogeneous Electron Gas」, Phys. Rev. Vol. 136, B864, (1964).
- [17] W. Kohn, L.J. Sham.「Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects」, Phys. Rev. Vol. 140, A1113, (1965).
- [18] 東京サイエンス, (<https://www.tokyo-science.co.jp/>) (2024年10月30日閲覧).
- [19] 株式会社クロスアピリティ,「Winmostar」, (<https://winmostar.com/jp/>) (2024年11月2日閲覧).
- [20] 藤原卓 (編著者), 公共財団法人 益富地学学館 (監修.「必携 鉱物鑑定図鑑 楽しみながら学ぶ 鉱物の見方・見分け方」. 白川書院, (2014).
- [21] Quantum ESPRESSO, (<https://www.quantum-espresso.org/>) (2024年11月2日閲覧).
- [22] 矢敷啓太, 来海博央. 材料, 第69巻, 第4号, 315-321, (2022).
- [23] Materials project, CaCO<sub>3</sub>, (<https://legacy.materialsproject.org/materials/mp-3953/>) (2024年11月2日閲覧).
- [24] Materials project, CaMg (CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, (<https://legacy.materialsproject.org/materials/mp-6459/>) (2024年11月2日閲覧).



- [25] Materials project,  $\text{MgCO}_3$ , (<https://legacy.materialsproject.org/materials/mp-5348/>) (2024年11月2日閲覧).
- [26] William J.B. Dufresne, Carson J. Ruffelt, Craig P. Marshall,「Raman spectroscopy of the eight natural carbonate minerals of calcite structure」, Journal of RAMAN SPECTROSCOPY, Vol. 49, 1999-2007, (2018).

## 付録

本研究で取り組んだラマン散乱における振動運動を可視化は、研究室で設置したWebサイト (bicpema) から確認できる。

URL : <https://bicpema.com/model/炭酸塩鉱物のラマン散乱分光/>