

エンジニアのための 分子分光学入門

理学博士 林 茂雄 著

コロナ社

ま え が き

本書は分子分光学全般を一通り説明した入門書である。扱う対象は入門書にしては幅広く、太陽などの天体が発する光の分光からはじまって、電子レンジによる加熱、定番の赤外・紫外分光と進み、エックス線に至っている。また、粒子線と磁気共鳴にもページを割いた。ただし、質量スペクトルについては最新の動向を伝えるにとどめた。

想定する読者と読み方はつぎの通りであり、前著「エンジニアのための電気化学」と共通する点が多い。

1) すでに異分野で実務に携わっているが、新たに分光法の世界を知りたいと思っている技術者のみなさん。専門書を読みあさる前に本書で概略を知っておくと効率的であろう。筆者の経験では、知識を増やすには2冊読むといい。まず簡単な本で知識の引き出しをつくり、つぎに専門書で引き出しの中身を整理する。えてしてこの順番が逆になりがちであるが、「急がば回れ」が当てはまる。章末問題を活用すれば独習用演習書としても位置付けができる。問題は、常識レベルからプログラミングを必要とするものまで多岐にわたっている。

2) 同じことは、大学院生として分光実験を開始しようとしているみなさんにも当てはまる。分光学についての分厚い専門書を読む前のウォーミングアップに使えるだろう。

3) 大学理工系学部の共通教育を終えて、あるいは高専の課程で分光学を新たに学ぼうとしている理工系学生のみなさん。電磁波の波長を横軸にとり、測定手段とそこから得られる情報を縦軸に対応させれば分光学全般を整理することができる。本書はそのための教科書・参考書として利用できる。

4) 技術者として一線を退いた後、青少年に科学を指導しているみなさん。指導の根拠付け、あるいはアイデア探しのタネ本として活用することができる。

そのために身近な素材のできる分光実験もできる限り取り上げた。

近年、分子分光法は科学・理工学の基本原理として確実に地歩を固めている。物質の内部構造を調べるため、あるいは原子レベルで何が起きているかを探るための手段として必須である。分子分光法を理解するためには、(広い意味の)光と物質の相互作用について理解が必要である。厳密主義の立場では、理論物理学や量子化学を用いるが、残念ながら道半ばにして挫折することが多い。本書では、「わかった感じがする」ことを目的として、古典力学や電磁気学で理解できるならばそれらに立脚し、不十分であれば量子力学を用いた。例えば赤外分光学では、分子の基準振動は古典力学で理解できるし、赤外活性か不活性かは電磁気学で理解できる。しかしながら、赤外線吸収と放出を正しく理解するには量子力学が必要である。「わかった感じがする」ことを目的とするのであれば量子力学による結果を引用するだけでよいのかもしれないが、できる限り根拠を示した。量子力学的な演算子を取り上げたのもその気持ちの表れである。

本書では科学史的側面も重視している。原子も含めて分光学の歴史は、科学そのものの歴史である。特に19世紀後半から20世紀前半には、分光学が量子力学をつくったといっても過言ではない。その後磁気共鳴分光法や赤外分光法など新しい分光法が続々と誕生した。自然科学を分光学の視点で俯瞰することはおおいに意味のあることである。

最後にカタカナ言葉の原語表記について一言述べておきたい。日本語化していない用語と外国人名はできる限り英語または原語つづりを併記した。これには、カタカナ表記をもとに戻すことには限界があること(例えばラ行や人名)、カタカナ表記自体にあいまいさがあること(ボとヴォなど)、そしてインターネットの英語サイトを活用するには最初から英語表記を記載しておくほうが都合であることが理由として挙げられる。

本書が、一味違う教科書・専門書として、(分子)分光学を探究するみなさんのお役に立てれば望外の喜びである。

2015年5月

筆者記す

目 次

1. かんたん分光学

1.1 気がつけば分光	1
1.1.1 虹	1
1.1.2 Newton のプリズム実験	2
1.1.3 分光シートと偏光シート	2
1.2 スペクトル	3
1.2.1 スペクトルの横軸と縦軸	3
1.2.2 スペクトルを調べれば物質がわかる	6
1.2.3 電磁波のスペクトル	7
1.3 電磁波としての光	8
1.3.1 分子は小さい	9
1.3.2 光は電磁波	9
1.3.3 電気双極子による電磁波の吸収	13
1.3.4 境界面に進入する平面波の反射と屈折	18
章 末 問 題	21

2. 原子のスペクトル

2.1 原子スペクトルはどのようなものか	23
2.1.1 線スペクトル	23
2.1.2 準 位	24
2.1.3 遷 移	26

2.1.4 エネルギー準位図	27
2.1.5 スペクトルデータ	30
2.2 スペクトル強度	30
2.2.1 Einstein の A 係数と B 係数	30
2.2.2 量子力学にもとづく輻射遷移の速度	33
2.2.3 発光寿命の測定法	35
2.3 原子の量子力学	36
2.3.1 量子力学の基本概念	37
2.3.2 角運動量の基本理論	40
2.3.3 原子の角運動量	43
2.3.4 LS 結合	43
章 末 問 題	45

3. 誘電分光学

3.1 誘電分極とその計測	47
3.1.1 誘電分極と静電容量	47
3.1.2 誘電分極の測定方法	49
3.2 誘電分極の分子論	52
3.3 誘電分極における分散関係	54
3.3.1 Debye 型の分散と緩和	54
3.3.2 非 Debye 型の緩和式と Cole-Cole 図	56
3.4 誘電分光の展開	56
3.4.1 エレクトロニクス	56
3.4.2 マイクロ波加熱	57
3.4.3 テラヘルツ分光法	58
章 末 問 題	59

4. マイクロ波分光学

4.1	マイクロ波分光法のあらまし	61
4.1.1	実験装置	61
4.1.2	回転スペクトルが見えるわけ	61
4.2	分子の自由回転	62
4.2.1	慣性モーメント	62
4.2.2	角運動量	64
4.3	2原子分子の回転：剛体回転子近似	65
4.3.1	慣性モーメント	65
4.3.2	古典力学における運動方程式	66
4.3.3	量子力学における運動方程式	66
4.4	簡単な分子のマイクロ波吸収スペクトル	68
4.4.1	XY型2原子分子	68
4.4.2	直線型3原子分子のマイクロ波吸収スペクトル	69
4.5	直線型分子の回転：高度な話題	70
4.5.1	遠心力の効果	70
4.5.2	Coriolis力の効果	71
4.5.3	「大きさ」をもつ回転子	72
4.5.4	「見えない」対称分子	73
	章末問題	75

5. 赤外分光学および Raman 散乱

5.1	赤外分光学および Raman 散乱のあらまし	77
5.1.1	分子振動の分光学	77

5.1.2	赤外分光における試料の形態	78
5.1.3	赤外分光の測定方法	80
5.1.4	スペクトル・データベース	80
5.2	直線型分子の振動	80
5.2.1	原子間ポテンシャル	81
5.2.2	2原子分子の振動	83
5.2.3	3原子分子の単振動	87
5.3	簡単な非直線型分子の振動	92
5.3.1	非直線型3原子分子	92
5.3.2	正四面体型分子および関連する分子	93
5.4	現実の分子振動	95
5.4.1	理想的な振動系	95
5.4.2	現実の分子振動	95
5.5	分子回転の影響	96
5.5.1	振動スペクトルに現れる回転構造	96
5.5.2	回転しながら振動する直線型分子	98
5.5.3	櫛の歯構造をよく見ると	99
5.6	一般の分子の赤外吸収スペクトル	100
5.6.1	簡単な有機化合物の赤外吸収スペクトル	100
5.6.2	有機化合物の赤外吸収スペクトルの特徴	104
5.7	Raman 散乱	105
5.7.1	光の散乱	105
5.7.2	散乱過程としての Raman 散乱	107
5.7.3	Raman 散乱の分子論	110
5.7.4	より進んだ Raman 散乱	112
5.8	環境問題と分光学	114
	章末問題	116

6. 分子の対称性

6.1 対称性とは	119
6.1.1 対称なモノ	119
6.1.2 対称なオブジェクト	120
6.2 点群	121
6.2.1 対称操作	121
6.2.2 点群	124
6.3 指標表	125
6.3.1 点群の表現	125
6.3.2 点群と指標表	127
6.3.3 指標表の例	129
6.4 対称性と分子振動	131
6.4.1 分子の対称性と分子のダイナミックス	131
6.4.2 分子振動と対称操作	133
6.4.3 H ₂ Oの振動と対称性	134
6.4.4 そのほかの分子の振動と対称性	137
6.5 結晶場の空間対称性	138
6.5.1 自由空間の対称性	139
6.5.2 結晶場の対称性	139
章末問題	141

7. 可視・紫外・X線の分光学

7.1 分子の電子遷移	142
7.1.1 一般論	142
7.1.2 スペクトル測定法の原理	143

7.1.3	測定対象	144
7.2	ポテンシャルエネルギー曲面	145
7.2.1	ケーススタディ：N ₂	145
7.2.2	ポテンシャル曲面上の分子ダイナミクス	148
7.2.3	二つのポテンシャルエネルギー曲線	150
7.3	2原子分子の発光	153
7.3.1	炎のスペクトル	153
7.3.2	2原子分子のスペクトルを計算する	153
7.4	一般の分子の電子スペクトル	156
7.4.1	可視・紫外領域における典型的な電子遷移	156
7.4.2	蛍光と燐光	157
7.4.3	衝突イオン化とマスマスペクトル	161
7.4.4	電子エネルギーの分子間移動	161
7.5	電子分光法と光電子分光法	163
7.5.1	電子分光法	163
7.5.2	光電子分光法	163
7.5.3	XPS (X線光電子分光法)	164
7.6	内殻電子の励起を伴う分光法	165
7.6.1	内殻電子の励起過程	165
7.6.2	X線吸収微細構造 (XAFS)	166
章末問題		169

8. 粒子線の分光

8.1	粒子線の計測	171
8.1.1	粒子線のデータ処理	171
8.1.2	モジュール化された計測器群	172
8.1.3	時間相関単一光子計数法	173
8.2	荷電粒子線の分光	174

8.2.1	静電場による分光	174
8.2.2	飛行時間による分光	175
8.2.3	4重極電場による分光	175
8.2.4	放射線計測	176
8.3	中性粒子線の分光	177
8.4	ガンマ線を用いる分光	179
8.4.1	ガンマ線とは	179
8.4.2	Mössbauer分光	181
	章末問題	182

9. 磁気共鳴分光学

9.1	磁場中の1個の磁気モーメント	183
9.1.1	原子核・電子の磁気モーメント	183
9.1.2	均一磁場中の磁気モーメント	184
9.2	磁気共鳴法の歴史	186
9.2.1	粒子線実験	186
9.2.2	Rabiの分子線磁気共鳴	187
9.2.3	凝縮相の核磁気共鳴	187
9.2.4	パルスNMR	189
9.3	スピン系の量子状態	194
9.3.1	スピン系を考えることの意味	194
9.3.2	1スピン系	195
9.3.3	2スピン系	196
9.3.4	等価な n スピン系	201
9.3.5	たがいに影響し合う m スピン系と n スピン系	203
9.4	溶液の $^1\text{H-NMR}$ スペクトル	205
9.4.1	化学シフト	205

9.4.2	いくつかの分子のNMRスペクトル	208
9.4.3	ヘテロ原子に結合した ¹ HのNMRスペクトル	210
9.5	溶液の ¹³ C-NMRスペクトル	212
9.5.1	¹ H-NMRとの違い	212
9.5.2	¹ Hとのデカップリング	212
9.5.3	スペクトル例	213
9.6	NMR法の展開	213
9.6.1	MRI	213
9.6.2	2次元NMR	214
9.7	電子スピン共鳴 ESR	214
9.7.1	電子スピン共鳴装置	215
9.7.2	有機フリーラジカルのESRスペクトル	215
章末問題		217
付	録	220
A.1	基本物理定数	220
A.2	数値の換算	221
A.2.1	エネルギーの換算表	221
A.2.2	そのほかの換算	221
A.3	SI単位の接頭語	222
A.4	振動波動関数	222
A.4.1	調和振動子の波動関数	222
A.4.2	一般の振動波動関数	223
A.5	いくつかの群の指標表	223
引用・参考文献		226
章末問題解答		229
索	引	250

記 号 表

分子分光学は広い分野にまたがっている。したがって、分野ごとに違う記号を同じ意味で使うことがあり、逆に同じ記号を違う意味で用いることがある。以下では英文字とギリシャ文字に分けて本書での用法を整理する。

記 号	名 称	場 所
A, B	Einstein の係数	2.2.1 項
A	電子の角運動量に由来する回転定数	4.5.3 項
A, B	1 次元既約表現	6.3.2 項
A, B	2 原子分子の電子状態のラベル	7.2.1 項
B	2 原子分子の回転定数	4.3.3 項
C_2	群論の Schoenflies 記号 (C_n で $n = 2$)	6.2.2 項
C_2	2 回回転軸	6.2.1 項
C_2	指標表における 2 番目の対称操作	6.3.2 項
C_2	2 原子分子 (フリーラジカル的一种)	7.3.2 項
J	回転の量子数	4.3.3 項
J	スピン-スピン結合定数	9.3.3 項
D	回転定数の遠心力補正項	4.5.1 項
D_e	解離エネルギー	5.2.1 項
H	変角振動の力の定数	5.2.3 項
H, \mathbf{H}	磁 場	9.1.2 項
\hat{H}	ハミルトニアン (演算子であることを強調)	2.3.1 項
\mathcal{H}	ハミルトニアン	9.3.2 項
h	Planck 定数	1.2.1 項
h	群の位数 (オーダー)	6.3.1 項
I	光散乱強度	5.7.1 項
I, \mathbf{I}	核スピン	9.1.1 項
k_B	Boltzmann 定数	2.2.1 項
k	波動ベクトルの大きさ ($2\pi/\lambda$)	1.3.2 項
k, k_{nr}, k_q	反応速度定数	2.2.2 項, 7.4.2 項
k_R, k_L	右・左円偏光の k	1.3.2 項
k	力の定数	5.2.2 項
n_1	物質 1 の屈折率	1.1.1 項
\mathbf{n}	界面における法線ベクトル	1.3.4 項
P_{mn}	遷移確率	2.2.2 項
${}^2P_{1/2}$ など	ターム記号	2.3.2 項
\mathbf{r}, r	位置ベクトル・動径ベクトルとその大きさ	1.3.2 項, 2.3.1 項

記 号	名 称	場 所
r	反射係数	3.1.2 項
$R(r)$	動径波動関数	2.3.1 項
R	Rydberg 定数	2.3.1 項
R	Raman 散乱	5.2.2 項
R	群の要素	6.3.1 項
R_x	x 軸周りの回転 (指標表で用いる)	6.3.2 項
Re, Im	複素数の実部と虚部	1.3.3 項
x	非調和項の係数	5.4.2 項
\hat{x}	位置ベクトルの単位ベクトル	1.3.2 項
α	分極率	1.3.3 項, 5.7.3 項
α	結合角	5.2.3 項
α	Cole-Cole の緩和式のパラメータ	3.3.2 項
α	消光に関するパラメータ	7.4.2 項
$[\alpha]$	比旋光度	1.3.2 項
α, β	電子スピンの成分	2.1.4 項
α, β	核スピンの成分	9.3.3 項
β	Cole-Davidson の緩和式のパラメータ	3.3.2 項
β	Morse 型ポテンシャルのパラメータ	5.2.1 項
ϵ', ϵ^*	比誘電率	3.1.1 項, 3.1.2 項
ϵ_0	静的誘電率	3.3.1 項
ϵ_0	真空の誘電率	1.3.3 項
$\Delta\phi$	位相のずれ	1.3.2 項
ϕ	電子波動関数	2.1.4 項
γ	強制振動の摩擦係数	1.3.3 項
γ	磁気回転比	9.1.2 項
λ	波 長	1.2.1 項
λ	LS 結合係数	2.3.4 項
μ	電気双極子モーメント	1.3.3 項
μ	換算質量	4.3.1 項, 5.2.2 項
μ	Frank-Condon 因子	7.2.3 項
μ	Poisson 分布の平均値	8.1.1 項
μ	磁気双極子モーメント	9.1.1 項
μ	EXAFS のモデル関数	7.6.2 項
μ_B	Bohr 磁子	9.1.1 項, 付録 A.1
ν	振動数	1.2.1 項
ν	基準振動または波数	5.2.3 項
$\tilde{\nu}$	波 数	1.2.1 項, 5.2.1 項
σ	伝導率	3.3.1 項
σ	Lennard-Jones 型ポテンシャルのパラメータ	5.2.1 項
σ	対称面	6.2.1 項
σ_g, σ_u	分子軌道	7.2.1 項
χ	指 標	6.3.1 項
χ	EXAFS のモデル関数	7.6.2 項

かんたん分光学

歴史的背景に目を向けながら、分光学の意味を考えよう。意外と身近なところに分光学のあることがわかる。また、簡単なモデルでスペクトルが直感的にわかる。

1.1 気がつけば分光

1.1.1 虹

人類が最初に遭遇した分光現象はおそらく虹であろう。太陽からの白色光がミクロンサイズの細かい水滴によって7色に分離したのが虹である。分離のようすは、図 1.1 (a) のように光線が色によって異なる方向に出てくることで説明できる。つまり、空気 (物質 1) から水 (物質 2) に抜けるときの屈折率 n_{21} (図 (b)) が色によってわずかに異なるからである。運がよければ図 (c) のように、色のうすい副虹が見えることもある。副虹では全反射の回数が一つ多いので、色の並び方が逆になる。ここで光線の入射角 θ_1 と出射角 θ_2 の間にはスネル (Snell) の法則

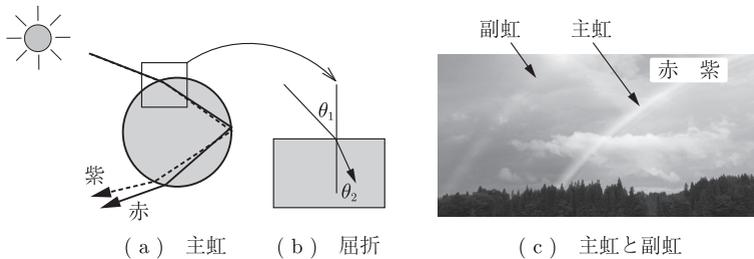


図 1.1 虹

$$n_{21} = \frac{n_2}{n_1} = \frac{\sin \theta_1}{\sin \theta_2} \quad (1.1)$$

が成り立っている。

1.1.2 Newton のプリズム実験

実験室で虹をつくるには三角プリズムが便利である。それを実際に示してくれたのがニュートン (Newton) である (1670 年頃)。Newton は、**図 1.2** の実験によって太陽光を三角プリズムに通すと虹の色に分かれること、そしていったん分かれた光をプリズムに通して一つにまとめれば白色光に戻ることを見つけた。

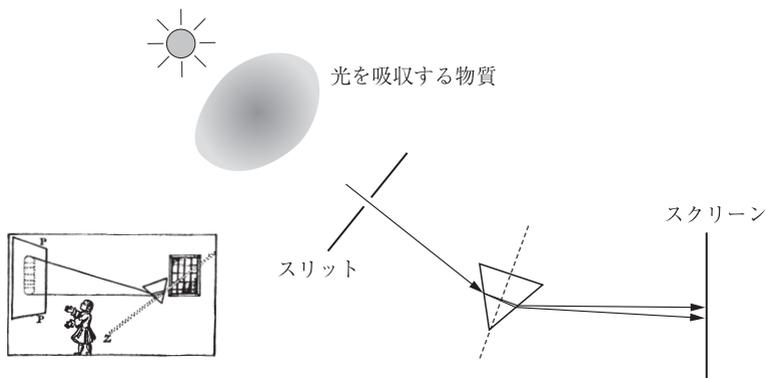


図 1.2 Newton のプリズム実験

1.1.3 分光シートと偏光シート

分光シートという透明プラスチックが容易に入手できる (**図 1.3 (a)** 参照)。これを通して蛍光灯 (線光源) や電球 (点光源) の明かりを眺めると、斜め方向に色が分かれるのが見える。簡単にできるので、子供向け理科教室でもよく取り上げられる実験である。図 1.2 のように色が直線状に分かれる場合は光の分散を連想させるが、ある種の分光シートでは、明かりに対して色が四方八方に分かれるので不思議に思える。

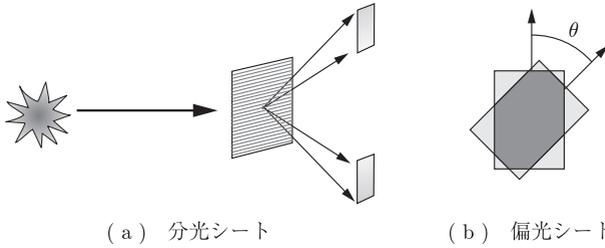


図 1.3 理科実験に用いられるプラスチックシート

分光シートを光学顕微鏡で見ると表面に溝が等間隔で一方向に掘ってあることがわかる。色が面に対して軸対称に分かれる分光シートの場合には、縦方向にも横方向にも掘ってあるので、溝が基盤の目のように見える。いずれの分光シートでも溝の本数は 1 mm 当り数百本である。つまり溝の間隔は数 μm である。このことから、分光シートは回折格子の一種であることがわかる。ただし、分光器の回折格子が反射型であるのに対し、分光シートは透過型である。

分光シートと似て非なるプラスチック板が偏光シートである (図 1.3 (b) 参照)。偏光フィルタ、あるいはポラロイド板とも呼ばれる。偏光シートの機能を知るには、2枚を並行に置いたまま片方を回転させるのが簡単である。ある回転角では真っ暗に見えるが、そこから 90° ずれると最も明るくなる。これも簡単にできる実験である。このふるまいは光の波長によらないので分光実験とは呼べないが、並行に置いた偏光シートの中に光学活性な試料を置けば分光実験ができる。

分光シートと偏光シートの原理は、光線では説明できない。光を波動とする考え方、つまり物理光学によらねばならない。次節で説明しよう。

1.2 スペクトル

1.2.1 スペクトルの横軸と縦軸

あらためて虹を眺めてみよう。色に対して濃さを対応付けることができる。これを一般化すれば、横軸に光のエネルギー、縦軸に強度あるいはそれと同等の意味をもつ効率や頻度を対応付けることができる。このような関係を一般に

4 1. かんたん分光学

スペクトル (spectrum, 複数形は spectra) という。横軸には間接的にエネルギー E に対応するものでもよくて、波長 (wavelength), 振動数 (frequency), 波数 (wavenumber) がよく用いられる。表 1.1 には、横軸に用いられる記号と単位をまとめた^{†1}。

表 1.1 スペクトルの横軸

物理量	エネルギー	波長	波数	周波数, 振動数
本書で用いる記号	E	λ	$\tilde{\nu}$	f, ν
よく用いられる単位	kJ/mol, eV	pm, nm, μm	cm^{-1}	GHz, THz

(注) Herzberg は波数を ω で表している⁹⁾†2。

これらの物理量を関係付けるのは、1モルの光子 (フォトン, photon) についての量子力学的な式

$$\frac{E}{N_A} = h\nu = hc\tilde{\nu} \quad (1.2)$$

である。ここで h = プランク (Planck) 定数, N_A = アボガドロ (Avogadro) 定数である。このほか eV (電子ボルト) が物性物理でよく用いられている。これは電荷 e の電子 1 個を電位差 V ボルトで加速したときにその電子が得るエネルギーであるが、エネルギーには違いないと割り切って、光を含めエネルギー全般について用いられる。

「1 eV の光の波長は何 nm か?」というような変換が必要になることがよくあるので、章末演習問題で練習しよう。巻末付録には変換表を載せておいたので役立ててほしい。また、表 1.1 の単位には k, p, n, μ , G, T といった接頭語が用いられている。巻末にこれらの一覧表 (表 A.3) を掲げておいた。

残念なことに、 cm^{-1} の読み方は確立されていない。英語流に inverse centimeter や reciprocal centimeter という人もいれば、毎センチメートルを使う人もいるが、両者ともに少数派である。ウェーブナンバーは話し手、聞き手ともにわかりやすいが、単位ではなくて物理量なので誤用というべきである。

^{†1} 国際純正・応用化学連合 (IUPAC) による勧告¹⁾ を参考にした。

^{†2} 肩付数字は、巻末の引用・参考文献番号を表す。

Kaiser (カイザー) はよく耳にするが、日本でしか通用しないとのことである。これらをわきまえたうえで所属学会の多数派に従うのが賢明であろう。

つぎに縦軸に話を移そう。測定量に変化を与える要因（多くは物質に由来する）の大きさを縦軸にプロットしたものを〇〇スペクトルと呼ぶ。吸収スペクトルがその典型である。溶液試料の場合、吸収スペクトルはランベルト・ベール (Lambert-Beer) の法則

$$I(d; \lambda) = I(0; \lambda)e^{-\varepsilon(\lambda)cd} \quad (1.3)$$

にもとづいて作成されるので入射光の大きさにはよらない。ここで $I(0; \lambda)$ は波長 λ の光の試料表面における強度、 $I(d; \lambda)$ は厚さ d の試料を抜けた後の強度である。 c は試料濃度、 $\varepsilon(\lambda)$ は試料の吸収係数あるいは吸光度と呼ばれる物理量である。 $\varepsilon(\lambda)$ を λ に対してプロットしたものが典型的な可視紫外吸収スペクトルである。

以上のことを参考にして図 1.4 のデータを見てみよう[†]。図 (a) は、虹ができる原因となった水の屈折率の波長依存性である。水の屈折率スペクトルというべきであるが、この言葉はあまり耳にしない。しかし屈折率と相補的な関係

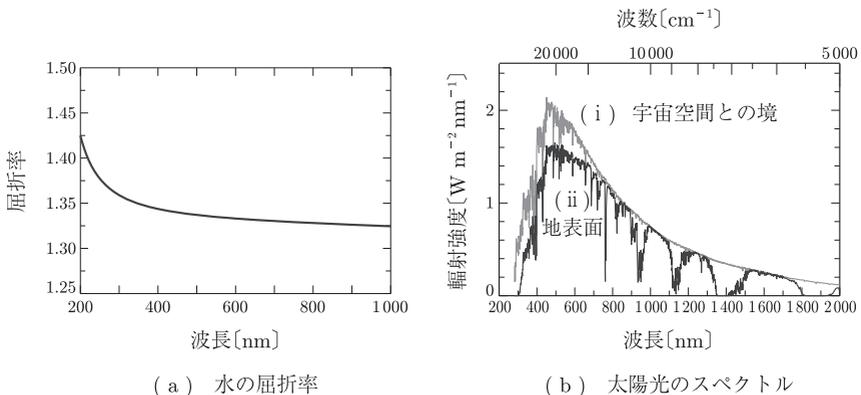


図 1.4 波長に依存するデータ

[†] グラフ軸の表記法には、本書のような「物理量 [単位]」のほか「物理量/単位」がある。

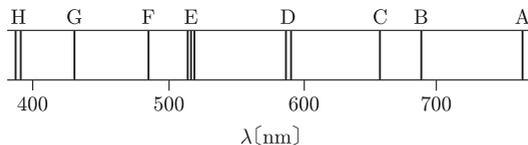
にある吸収率の場合、そのスペクトルは学会でよく発表されている。

図 (b) の (i) は、太陽からの光が地球に到達するときの強度分布を表す。このスペクトルは 6000 K の物体からの黒体放射によってほぼ説明できるが、ギザギザ構造ができるのは 図 1.1 (c) に示すように、太陽表面と地球との間に光を吸収する物質があるからである。1.2.2 項で詳しく説明しよう。図 1.4 (b) の (ii) は地球大気によって地表での強度が減ることを示している。長波長側のくぼみは H_2O が主因である。紫外線の減少には、 O_2 と上層大気の O_3 による吸収と地球外への散乱が効いている。このデータは、太陽電池の発電効率や光触媒の性能を議論するうえで基本となる⁴⁷⁾。太陽光シミュレータ (solar simulator) といって、図 (b)(ii) のスペクトルを生成する実験装置が利用されている。

1.2.2 スペクトルを調べれば物質がわかる

〔1〕 太陽光のスペクトル 図 1.4 は、基本的には表面温度 6000 K の物体からの黒体放射であると理解できるが、必ずしもなめらかにはなっていない。この現象は、太陽表面と観測点の間のどこかに温度が 6000 K より低い物質領域があって、光を吸収しているためであると理解できる。スペクトルを詳しく観測すると、600 本もの細かい凹み (暗線) がたくさん見つかる。19 世紀に Fraunhofer (フ라운ホーファー) は特に目立つ線に A, B, C, D, … と名前を付けた (図 1.5 参照)。その後、日食における発光スペクトルから新物質が見つかり、ギリシャ神話のヘリオスにちなんでヘリウムと名付けられた。

〔2〕 散乱と吸収 一方向に進む入射光を考えよう。どちらも物質内を通



A = O_2 , B = O_2 , C = H, D = Na, E = Fe, F = H,
G = H, Fe, Ca, H = Ca^+ , K = Ca^+ と同定されている。

図 1.5 Fraunhofer 線

過する光を弱める要因となる。吸収の場合には、光の経路は変わらず、Lambert-Beerの法則が成り立つ。スペクトルを調べることによって物質の内部構造についての知見が得られる。また定性分析・定量分析が可能になる。

一方、散乱では横方向に同じ波長の光が出てくる（レイリー（Rayleigh）散乱、あるいはもっと一般的なミー（Mie）散乱）。そのほか、弱いながらも波長の変化する散乱現象（ラマン（Raman）散乱）が起きる。このスペクトルからも同様の知見が得られる。

〔3〕 発 光 発光するということは、発光する物質が存在するからである。この原理は定性分析に使える。日常的な例として、炎色反応によるナトリウムの検出を挙げることができる。これは、炎の中で電子移動が起きて、 Na^+ が励起状態の中性 Na (Na^*) に変化したことを示している。そのほか、星あるいは宇宙空間にどのような物質が存在するかを発光によって知ることができる。

発光性物質を一種のプローブ（probe）として利用することがバイオ分野でよく行われる。プローブの本来の意味は医療の現場で用いる探り針であるが、発光性物質を遺伝子やタンパク質にくっ付けて顕微鏡観察をすれば、一種のプローブとして機能する。たいていは紫外線が当たって光る蛍光性物質であるが、化学反応で光る化学発光性物質も用いられている。

1.2.3 電磁波のスペクトル

図 1.6 でスペクトルの基本を整理しておこう。波長と振動数と電磁波の呼称がまとめてある。虹の中で人間が認識できる光を可視光（visible light, VIS）といい、波長は、ほぼ 400~700 nm にわたっている。その領域よりも波長が長くなるとしだいに電波に近付くので、光のことを電磁波（空間を振動しながら伝わる電場と磁場）ともいう。

赤のすぐ外側にあるのが赤外光（infrared light, IR）である。赤外線ともいう。可視光に近いものを近赤外（near infrared）、遠いものを遠赤外（far infrared）と呼ぶこともある。最近では、赤外とマイクロ波の間にテラヘルツ波を置くようになった。ラジオ波でも波長が長くなると電波よりは交流電圧と考えるべきで

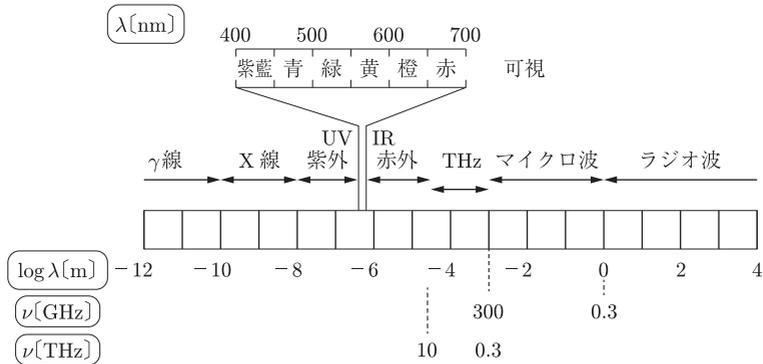


図 1.6 電磁波のスペクトル領域と呼称。テラヘルツ波 (THz) は赤外とかぶっている

ある。この場合、分光測定は周波数依存性の計測になる。

一方、紫のすぐ外側にあるのが紫外光 (ultraviolet light, UV) である。紫外線ともいう。可視光に近いものを近紫外 (near ultraviolet), 遠いものを真空紫外 (vacuum ultraviolet) と呼ぶこともある。真空紫外という呼称は、空気によって吸収されやすいことに由来する。多くの物質では光吸収が可視から紫外まで連続しており、測定装置も同一でよいので、可視紫外 UV-VIS とひとまとめにすることがよくある。

可視光より波長が短くなると、屈折などの波としての性質が見えにくくなるとともに、粒子としてのふるまいが目立つようになる。γ線ですべてが顕著に現れる。電磁波の一種であるが、その特性にはα線やβ線と共通点が多い。

1.3 電磁波としての光

分光学は物質科学の一分野であるが、光がどのようなものであるか、そして光と物質はいかに相互作用するかがわかっていると、スペクトルが生ずる理由が理解しやすくなる。以下では光が電磁波であることにもとづいて概説しよう。

1.3.1 分子は小さい

最も小さい物質である水素原子は大きさが 0.1 nm である（詳しくいうと水素のボーア (Bohr) 半径が 0.05 nm)。したがってたいていの分子は 1 nm 程度の大きさである。

これを実証するにはどのような手段があるだろうか。透過型電子顕微鏡 (transmission electron microscope, TEM) や走査型トンネル顕微鏡 (scanning tunneling microscope, STM) に代表される走査型顕微鏡 (scanning probe microscope, SPM) が思い付く。表面上の凸凹として分子が見えるが、詳細な分子構造データを得ることはできない。

分子構造がまったくわからない時代には、X 線結晶回折や気体電子線回折が重要な貢献をした。分子分光法は補助的立場にあった。そのうち分子構造についての経験知が蓄積されて、知りたい情報（例えばどここの結合のようす）が狭まるとともに分子分光法の地位が上昇した。測定装置が普及していること、測定操作が比較的簡単であること、すみやかにデータが得られることがその理由である。ただし、データの解釈が容易であるとはいいいないので、研究分野ごとに蓄積された知識を学んでおくべきである。

さて、分子の大きさと図 1.6 の波長データとを比較してみよう。通常分子分光学では圧倒的に波長のほうが長いので、個々の分子は端から端まで同じ強さの電磁場の中に置かれていると考えてよい。一方、試料容器全体としては波長よりずっと大きい、たいていの場合電磁場は空間内を進行し、また分子の向きもランダムなので分子が感ずる電磁場は平均化される（ただし、レーザ内ではムラが残る）。

1.3.2 光は電磁波

電磁波の代表としてマイクロ波を想定して特徴を説明し、その後、光領域に拡大解釈をする。電磁波は電場 E と磁場 H から成り立っている。両者ともベクトル量であり、たがいに関直交している。振動電場は磁場をつくり、その振動磁場が電場をつくり…を繰り返しながら両方の場が空間を伝わっていく。これ

が電磁波である。

自由空間では電場も磁場も進行方向に対して直交している。このような電磁波を特に TEM (transverse electric and magnetic) 波という (ちなみに導波管内ではどちらかのベクトルは斜めに傾いて壁にぶつかりながら伝搬する)。

さて、分子が影響を受けるのは第一義的に電場であるとわかっているから、以後は電場を重視して議論を展開しよう。

例えば x 軸方向に振動しながら z 軸方向に進む電場の時間変化は、 \hat{x} を x 方向の単位ベクトルとして

$$\mathbf{E}_x(z, t) = \hat{x}E_0 \cos(\omega t - kz) \quad (1.4)$$

と表される。ここで角周波数 $\omega = 2\pi\nu$ 、波動ベクトルの大きさ $k = 2\pi/\lambda$ である。電場の強さ E_0 そのものの値は気にしなくてもよい。

〔1〕 レーザ光と自然光 式 (1.4) は、同じ向きに振れながら直進する電場を表す (図 1.7 (a) 参照)。振動が最も長く持続するのが直線偏光したヘリウム-ネオンレーザ (632.8 nm, 赤色) である。その電場を模式的に表現したのが図 (a) である。干渉性のあること (コヒーレント, coherent) が直感的に理解できる。

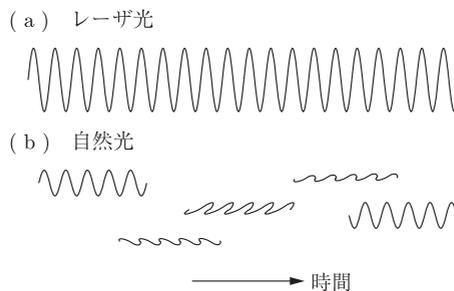


図 1.7 光は振動しながら空間を伝わる電場である

これと対称的なのがいわゆる自然光である。太陽の光, 炎の光, 電球の光はすべて自然光であり, その特徴は, 特定の方向に電場が偏っていないことと干渉性が低いことの二つである。図 (b) に示すように, 有限回振動する電場がさ

索引

【あ】	
アレイ型半導体検出器	143
【い】	
イオン分極	53
位数	126
位相感応型検出器	12, 35
位相差	11
【え】	
永久双極子	13
液膜法	79
エネルギー準位図	24
エバネッセント波	20
エレクトロルミネッセンス	158
演算子	38
炎色反応	7, 23
遠心力の効果	70
遠赤外	7
円二色性	12
円偏光	11
【お】	
応力発光	144
オゾンホール	160
オーダー	126
オフレゾナンス法	212
オーロラ	144
音響化学発光	144
音響発光	144
温室効果ガス	115

【か】	
回映軸	121
ガイガーミュラー検出器	176
回折格子	143
回転軸	121
回転定数	67
解離エネルギー	81
化学インピーダンス	57
化学シフト	206
化学発光	158
角運動量演算子	40, 66
可視光	7
可約表現	126
換算質量	65, 84
慣性主軸	63
慣性テンソル	63
慣性モーメントテンソル	63
【き】	
基準座標	95
基準振動	95
基底準位	25
軌道角運動量	40
逆対称伸縮振動	89
既約表現	126
——のラベル	129
球形こま	64
吸光度	5
吸収係数	5
球面調和関数	40
鏡映面	121
共鳴線	26
共鳴 Raman 散乱	112

強誘電体	53
極性分子	13
許容遷移	26
近紫外	8
禁制遷移	25
近赤外	7
【く】	
空間群	124
偶力	62, 184
屈折率	1
クラウジウス-モソットイの式	52
【け】	
蛍光	158
蛍光 X 線	166
計測器ジュール	172
結合音	96
結晶場	139
原子核交換操作	73
【こ】	
光学活性	11
項間交差	157
空間電荷	174
交互禁制律	110
光弾性変調器	12
光電子分光法	164
恒等操作	121
黒体輻射	114
ゴーシュ異性体	78
古典近似	199
古典的転回点	82, 150

コヒーレンス	32			タンジェントデルタ	57
コヒーレント	10			断熱近似	149
固有値問題	38			タンパク質のフォールディング	77
		【さ】			
サイドバンド	108			【ち】	
		【し】		地球温暖化指数	115
紫外光	8			蓄光材料	145
時間相関単一光子計数法	35, 173			調和振動	83
				調和ポテンシャル	82
時間領域反射法	50			直線偏光	11
時間領域分光法	50, 59			【て】	
磁気回転比	185			ディスクリミネータ	172
磁気モーメント	183			デカップリング法	212
磁気量子数	41			テラヘルツ波	58
自己相関関数	36			点群	124
仕事関数	163			電子スプレー法	161
自然光	10			電子損失分光法	163
自然幅	17			電子分光法	163
室温燐光	152			電子レンジ	57
失活	152			伝送損失	96
質量分析法	161			【と】	
指標	127			透過型電子顕微鏡	9
指標表	127			同軸型分光器	174
指紋領域	104			同軸線	50
遮蔽効果	206			動的光散乱	107
縮重	38			導波管	50
縮退	38			特性吸収	104
シュテルンとゲールラッハ				トランス異性体	78
の実験	186			トレース	126
準安定準位	25			トンネル効果	77
準安定励起状態	29			【な】	
消光剤	159			内殻電子	165
錠剤法	79			内部運動自由度	83
衝突線幅	18			内部回転	77, 78
真空紫外	8			ナブラ	39
シングルビーム法	79			【ぬ】	
シンチレーション検出器	177			ヌジョール法	79
振動回転遷移	98				
振動子強度	30				
		【す】			
		垂直遷移	150		
		スネルの法則	1		
		スピネエコー	193		
		スピン角運動量	41, 183		
		スピン-格子緩和時間	192		
		スピン-スピン緩和時間	192		
		スピンスピン結合	196		
		スペクトルデータのデータベース	30		
		【せ】			
		静的誘電率	54		
		正八面体	140		
		赤外光	7		
		積の表	122		
		遷移確率	30		
		遷移モーメント	34, 86		
		前期解離	151		
		旋光分散	12		
		【そ】			
		双極子遷移	34		
		双極子モーメント	13		
		走査型顕微鏡	9		
		相似変換	122		
		相対誤差	172		
		速度分布関数	178		
		束縛状態	26		
		ソノルミネッセンス	23		
		ソフトマテリアル	59		
		【た】			
		対称こま	64		
		対称軸	121		
		対称伸縮振動	88		
		対称面	121, 124		
		太陽光シミュレータ	6		
		脱励起	152		
		ダブルビーム法	78		
		ターム記号	42		
		炭酸ガスレーザ	91		

【は】		【へ】		【り】	
配位子	139	平衡間隔	83	緑色蛍光蛋白質	158
倍音	96	平衡原子間距離	81	燐光	160
はさみ振動	101	ベクトルネットワーク		【る】	
波数	4	アナライザ	50	類	122
発光ダイオード	158	変角振動	89, 101	ルミノールによる	
発光デバイス	145	偏光シート	3	音響化学発光	144
波動関数	37	反転操作	73	ルンゲークッタ法	223
ハミルトニアン	39			【れ】	
ハミルトン演算子	38	【ほ】		励起準位	25
パルス計測	171	飽和	189	【ろ】	
パルス法	189	ポテンシャルエネルギー		ロックインアンプ	12, 35
半球型分光器	174	曲線	81	【A】	
反射係数	50	ポピュレーション	99	A 係数	31
反遮蔽効果	207	ポラロイド板	3	AES	166
半導体検出器	177			anti-Stokes 線	108
		【ま】		ATR 法	79
【ひ】		マイクロ波化学	58	Auger 電子分光法	166
光音響分光法	152	摩擦係数	15	Avogadro 定数	4
光ファイバ	96	摩擦発光	144	【B】	
飛行時間	175	マススペクトロメトリー	161	B 係数	31
比旋光度	12	マスフィルタ	175	Bohr 磁子	215
非調和項	95			Bohr 半径	40
ビームチョッパー	178	【む】		Boltzmann 分布	99
比誘電率	54	無極性分子	13	Born-Oppenheimer 近似	149
標準偏差	171	無輻射遷移	152	Bose-Einstein 統計	73
		【も】		Brewster 角	20
【ふ】		モノクロメータ	143	Brillouin 散乱光	107
フェーザー法	49	【ゆ】		【C】	
不可弁別性	73	誘起双極子	14	CARS	113
不均一線幅	17	誘電緩和時間	54	Cole-Cole 図	55
複素インピーダンス	49	誘電吸収	54	Cole-Cole の緩和式	56
複素屈折率	17	誘電分極	47	Cole-Davidson の緩和式	56
複素分極率	16	【よ】		Coriolis 力	71
不対電子	217	横ゆれ振動	101	Curie 温度	53
ブラケット記法	34	【ら】			
プリセッション	185	ラグランジュ関数	84		
ブレース波長	143	ランダム誤差	171		
分極率	15, 110				
分光器	143				
分光シート	2				
分子回転の影響	96				

C₂ ラジカル 154

[D]

Debye 型の緩和 54

Debye 単位 52

Dexter 機構 162

Doppler シフト 181

[E]

EL 158

ESCA 164

EXAFS 166

[F]

FAB 法 161

Fermi 共鳴 91

Fermi-Dirac 統計 73

FID 192

Fourier 変換 NMR 189

Franck-Condon 因子 151

Franck-Condon の原理 150

Fraunhofer 6

Fraunhofer 線 6

FTIR 法 80

Förster 機構 162

[G]

Gauss 型のスペクトル 17

GFP 158

Grotrian ダイアグラム 27

[H]

Hermite 多項式 86

[I]

I 効果 206

[K]

Kronecker のデルタ 38

[L]

Lagrangian 84

Lambert-Beer の法則 5

Larmor 周波数 185

LED 158

Lennard-Jones 関数 82

Lorentz 型 17

Lorentz モデル 14

LS 結合 43

ιタイプダブリング 71

[M]

MALDI 法 161

MAS 法 189

Michelson 干渉計 80

Mie 散乱 107

Morse 関数 81

MRI 213

Mössbauer 効果 181

[N]

$n-\pi^*$ 遷移 156

$(n+1)$ 則 205

Newton 環 32

Newton のプリズム実験 2

[P]

P 枝 98

p 偏光 18

Planck 定数 4

Planck の輻射公式 31

Poisson 分布 171

PZT 53

[Q]

Q-mass 175

[R]

R 異性体 11

R 枝 99

Rabi の分子線磁気共鳴 187

Raman 散乱 107

Rayleigh 散乱 106

Russel-Sauders 結合 42

[S]

S 異性体 11

s 偏光 18

Schoenflies の記号 124

Schrödinger 方程式 39

SERS 113

SIMS 法 161

Stern-Volmer プロット 160

Stokes 線 108

[T]

TDR 50

TDS 50, 59

TEM 波 10

TE₀₁ モード 215

[U]

UPS 164

[X]

XAFS 166

XANES 166

XPS 164

XRF 166

[Z]

Zeeman 効果 181

【その他】

α 線 176

β 線 176

γ 線 176

$\lambda/4$ -波長板 11

$\pi-\pi^*$ 遷移 156

σ_d 125

σ_h 125

σ_v 124

1 重項 27

2 次元 NMR 214

3 重項 28

4 重極分光器 175

— 著者略歴 —

- 1971年 東京大学理学部化学科卒業
1976年 東京大学大学院博士課程修了（化学専攻）
理学博士
1976年 米国テキサス州立大学、コロンビア大学博士研究員
～79年
1990年 電気通信大学助教授
1996年 電気通信大学教授
2010年 電気通信大学燃料電池イノベーション研究センター兼務
2014年 電気通信大学名誉教授

エンジニアのための分子分光学入門

Molecular Spectroscopy for Engineers: An Introduction

© Shigeo Hayashi 2015

2015年7月27日 初版第1刷発行



検印省略

著者 ^{はやし} 林 ^{しげ} 茂 ^お 雄
発行者 株式会社 コロナ社
代表者 牛来真也
印刷所 三美印刷株式会社

112-0011 東京都文京区千石 4-46-10

発行所 株式会社 コロナ社

CORONA PUBLISHING CO., LTD.

Tokyo Japan

振替 00140-8-14844・電話(03)3941-3131(代)

ホームページ <http://www.coronasha.co.jp>

ISBN 978-4-339-06637-1 (新井) (製本:愛千製本所)

Printed in Japan



本書のコピー、スキャン、デジタル化等の無断複製・転載は著作権法上での例外を除き禁じられております。購入者以外の第三者による本書の電子データ化及び電子書籍化は、いかなる場合も認めておりません。

落丁・乱丁本はお取替えいたします