

分子分光学のエッセンス

—量子化学の基礎から機器分析の実際へ—

博士（工学） 植村 一広 著

コロナ社

ま え が き

本書は、岐阜大学工学部化学・生命工学科の3年生を対象に開講している「分子分光学」の講義資料をまとめたものである。分子分光学とは、光を利用して、分子の姿を明らかにする学問である。われわれ人間は、分子を直接目で見ることができないので、光を使って、間接的に分子の情報を知ることになる。化学を専攻する学生は、大学に入学すると、有機化学、物理化学、無機化学といった体系化された化学を学び、実験と演習をこなし、研究室に配属される。配属したばかりの4年生と話すとき、分光法の細かい単語は知っているのに、全体が見えていないと感じることがよくある。だが、測定を何度も繰り返すうちに、原理と実際が一致し、研究活動を通じて、頭の中で分子の姿をイメージできるようになる。著者も同じであった。自分で測定し、機器分析の本を読み、疑問に思ったことを物理化学や量子化学の本で調べて、自分なりの理解が進んだように思う。

平成27年から、分子分光学の講義を担当することになり、自身の経験を踏まえ、わかりやすく教えられないかと模索してきた。関連する書物を探したが、分子分光学の重要事項がピックアップされた分厚い物理化学の教科書はあるものの、初学者向けの手ごろな教科書は意外にも見当たらない。一方、インターネットを使えば、比較的容易に学習すべき内容の一部を入手できる。しかし、それは、断片的、表層的な理解にとどまってしまうがちなものが多い。真に全体像を把握するためには、一つ一つの事項を反すうしながら咀嚼する必要がある。ゆえに、教科書の果たす役割は大きく、適切な内容と分量で、読み通せる教科書が渴望されているように思う。

本書では、構成を工夫した。光にはさまざまな波長があり、波長によって分子内で起こる遷移が異なる。どの光を選べば分子のどのような情報が得られる

のかを、理解しやすいように心掛けた。分子に先立ち、原子の電子軌道を説明し、原子発光について解説した。その際、量子化学の基礎的事項を整理した。つづいて、光の波長が短い順に、電子遷移、振動遷移、回転遷移、磁気共鳴法と説明し、原理となる量子化学と、実際への応用となる機器分析が、スムーズにリンクするよう意識した。本書で扱う数式は、高校数学で理解できる必要最低限にとどめた。少ない入門書の中で、『量子化学Ⅱ 分光学理解のための20章』(中田宗隆 著)^{1)†}と、『高校数学でわかるシュレディンガー方程式』(竹内淳 著)¹²⁾がたいへん参考になった。著者の研究分野は、金属錯体の合成と物性評価であり、分子分光学を専門としていないことを言い訳しておく。門外漢ゆえ、初学者目線で、より平易な言葉でまとめられた教科書になったと思うが、浅学ゆえ、記述や解釈に誤りがあるかもしれない。その場合は、是非ともお知らせいただきたい。

最後に、刊行にお力をいただいたコロナ社の方々に感謝したい。また、書中の美しいスペクトルを快く提供していただいた、日本分光(株)の植原誠之氏と関係諸氏に感謝したい。本書は、コロナ渦の緊急事態宣言下、幼い息子3人が騒ぐ様を見守りながら執筆した。いつか息子達が本書を理解できるように成長することを願い、支えてくれた妻と両親に感謝したい。

2021年11月

植村 一広

[†] 肩付き数字は巻末の引用・参考文献の番号を示す。

目 次

1. 波と粒子の二重性をもとに解釈するスペクトル

1.1	光（電磁波），スペクトルとは	1
1.2	プランクの提案とアインシュタインの光量子仮説	4
1.3	水素原子の発光スペクトル	10
1.4	ボーア理論によるリュードベリの式の導出	12

2. 波の性質をもつ電子

2.1	波動方程式からシュレーディンガー方程式を導く	19
2.2	水素原子のシュレーディンガー方程式	24
2.3	ボーアの振動数条件	27
2.4	電子の存在しえる場所	28
2.5	磁石のもととなる電子スピン	35
2.6	スピンと軌道運動による電子自身の磁氣的相互作用	38

3. 電子遷移 —紫外可視域の光の吸収—

3.1	電子遷移とは	42
3.2	二重結合のある分子に見られる $\pi \rightarrow \pi^*$ 遷移	43
3.3	カルボニル基をもつ分子での $n \rightarrow \pi^*$ 遷移	51
3.4	金属錯体中の d 軌道間の遷移	53
3.5	金属 d 軌道と配位子 p 軌道間での遷移	55

3.6	電子遷移の決まり事	56
3.7	蛍光と燐光	58
3.8	溶液の試料で成り立つランベルト・ベールの法則	59
3.9	固体試料を測定するための拡散反射スペクトル	63

4. 振動遷移 —赤外線の吸収と散乱—

4.1	赤外線を吸収する分子の振動	66
4.2	二原子分子の振動を数学的に考えてみる	67
4.3	振動遷移, 双極子モーメントの変化	71
4.4	ラマン散乱, 分極率の異方的な変化	72
4.5	三原子分子の振動遷移	76
4.6	多原子分子の振動の自由度	80

5. 回転遷移 —マイクロ波の吸収—

5.1	二原子分子の回転を数学的に考えてみる	86
5.2	回転運動の物理量である慣性モーメント	89
5.3	回転遷移, 永久双極子モーメント	92
5.4	二原子分子の振動-回転スペクトル	94

6. 遷移に要するエネルギーの大きさ

6.1	光(電磁波)の種類と対応する遷移	102
6.2	弱い光で遷移する磁気共鳴	106
6.3	核磁気共鳴と電子スピン共鳴に用いられる光	109

7. 磁気共鳴 —ラジオ波との共鳴—

7.1 核磁気共鳴 (NMR)	115
7.2 NMR の化学シフト, 積分強度比, 微細構造	116
7.3 実際の ^1H NMR チャート	124
7.4 電子スピン共鳴 (ESR) の波形と超微細構造	130
7.5 実際の ESR シグナル	136
引用・参考文献	142
索 引	143

1

波と粒子の二重性をもとに 解釈するスペクトル

目 標：

光の波長，振動数，波数を理解し，その関係式を覚える。光も電子も（あるいは，すべての物質も），波と粒子の性質を併せもち，同じ関係式で結び付けられる。光の種類は波長によって呼び方が違い，用途に応じて使い分けられることができる。原子の発光スペクトルを示すリュードベリの式を，電子の円運動に波の性質を加えて導出する。ボーアの振動数条件と実際の発光スペクトルを比較し，理解する。

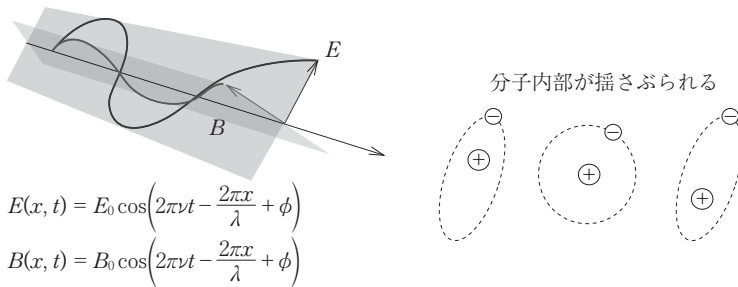
1.1 光（電磁波），スペクトルとは

原子の大きさは約 $1 \text{ \AA} (= 10^{-10} \text{ m})$ であり，原子同士が結合してできる分子は，おおよそ 1 nm （ナノメートル， $= 10^{-9} \text{ m}$ ）となる。化学は，分子を自由にデザイン，合成，観測できる学問分野といえ，機能性物質や薬など，世の中に役立つ物質を創造することができる。では，化学者は， 1 nm ほどの大きさの分子をどうやって見るのだろうか？ 物質に目を近づけ，凝らしても，人は分子の形を認識できない。なぜなら，分子サイズの 1 nm に相当する光の波長は，目の網膜に届くまでに，干渉し，ぼやけてしまうからである。しかし，物質に，さまざまな光を照射し，吸収されたり，跳ね返ったりする現象を解析することで，物質内部の分子の形を可視化することができ，その情報をもとに化学者は新しい分子をつくりつけている。この可視化の方法こそが，「分子分光学」である。

われわれが一般に「光」と呼んでいるものは，太陽光や照明のことを指して

2 1. 波と粒子の二重性をもとに解釈するスペクトル

いるが、その「光」は「電磁波」である。電磁波は、真空中を波となって広がっていく振動する電氣的、磁氣的な攪乱^{かくらん}のことで、**図 1.1**に示すような、電場の波と磁場の波が直交した波動である。光を浴びるといふことは、電場と磁場が強弱する波を浴びるといふことになる。すなわち、プラスの原子核とマイナスの電子からなる分子（原子）に光が照射されると、分子内部で電氣的および磁氣的な偏りが生じ、光を吸収したり、出てくる光が変わったりし、これらの変化を観測、分析することで分子の情報を得ることになる。電磁波には波の長さ（波長）の異なるいくつかの種類があり、われわれが直接見ることのできる可視光線、レントゲン検査で使われる X 線、携帯電話の電波等々、すべて光に含まれる。



x 方向に波長 λ 、振動数 ν で進行する電磁波は、たがいに直交する面内で振動する振動電場 $E(x, t)$ と振動磁場 $B(x, t)$ からなり、分子と相互作用することで、吸収・散乱される

図 1.1 電磁波の構造

光の速さ c は $3.00 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$ ($= 30 \text{ 万 km s}^{-1}$) であり、どの種類の光も同じ速さで、波として進む。波の形はいくつかのパラメータを用いて表記することができ、光の波の変位を \sin 関数または \cos 関数で表すと、**図 1.2** のようになる。ここで、波の頂点から頂点までの（1 回分の振幅に相当する）距離が**波長 λ [m]** である。また、ある点に立ち、波が過ぎていくのを感じているとしよう。その点での波の変位が元の値に戻る毎秒当りの回数³が、**振動数 ν [$\text{s}^{-1} = \text{Hz}$]** となる。波が 1 秒間に ν 回振動し、振動 1 回当たり波長 λ の距離を波が進むことになるので

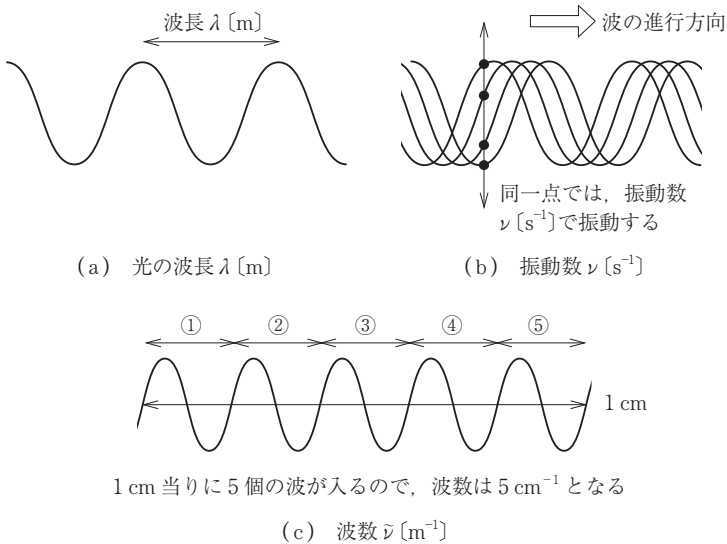


図 1.2 光の波長, 振動数, 波数

$$\lambda\nu = c \tag{1.1}$$

の関係が成り立つ。後に述べるように、光のエネルギーは振動数 ν に比例する。仮に、ある点で光を浴びるとすると、振動数 ν が大きいほど、光の振動を多く受け、より大きなエネルギーを受ける感覚になるであろう。また、速さ c は一定なので、式 (1.1) から、波長 λ が短い光は、振動数 ν が大きく、エネルギーの大きい光といえる。分光学でよく扱うパラメータに波数がある。波数 $\bar{\nu}$ [m⁻¹] とは、波長 λ の逆数であり、式 (1.1) と組み合わせ

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c} \tag{1.2}$$

の関係が成り立つ。波数 $\bar{\nu}$ (ニューティルドと読む) は、ある与えられた長さの中に入る完全な波の数を意味する。例えば、図 1.2 のように、1 cm 当りに 5 個の波が入る光の波数は 5 cm⁻¹ となる。分光学では、波数の単位は m⁻¹ よりも cm⁻¹ が使われることが多い[†]。また、光（電磁波）は、紫外線や X 線のよ

[†] cm⁻¹ は、カイザーと読む。ただ、この読み方は日本固有で、英語ではセンチメートルインバースと呼ぶので注意しよう。

4 1. 波と粒子の二重性をもとに解釈するスペクトル

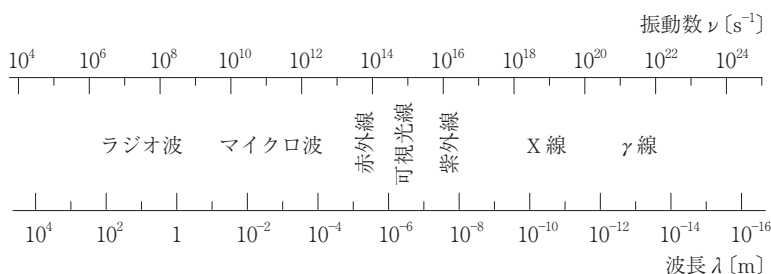


図 1.3 光（電磁波）の種類と、波長 λ [m] および振動数 ν [s^{-1}] との関係

うに、波長 λ もしくは振動数 ν で呼び方を使いわけている（図 1.3）。

分子に光を照射し、分子中を通過したり、分子によって放出・散乱された光の強度を、振動数 ν 、波長 λ 、あるいは波数 $\tilde{\nu}$ の関数として記録したものを**スペクトル**と呼ぶ。さまざまな波長の光を使いわけ、得られたスペクトルを解析して、分子のサイズ、内部構造、運動などの情報を読み取ることこそが、分子分光学であるといえる。太陽から降り注ぐ光は、さまざまな波長 λ の光が混ざった白色光であり、その光を分けて（分離して）扱うので、分光学と呼ばれる。実際に、物質（分子）に光を作用させると、光の波長に応じて、光から物質へのエネルギーのやり取りが起これ、そのエネルギーの大小は量子化学で説明することができる。すなわち、分子分光学は、量子化学の上に成り立っているといえる。

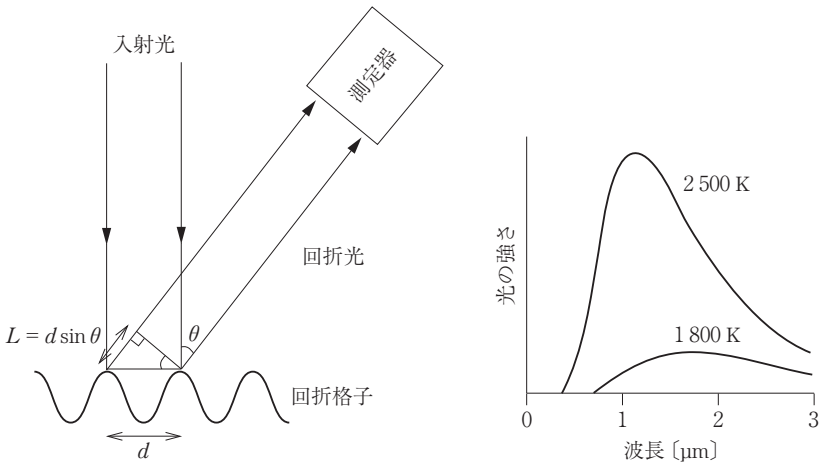
1.2 プランクの提案とアインシュタインの光量子仮説

光の波として性質を示す三つのパラメータ、振動数 ν 、波長 λ 、波数 $\tilde{\nu}$ を示した。光は波としてだけでなく、量子化学的には粒子でもあり、両方の性質を併せもつ、と考えられている。この考え方は、逆でも当てはまり、われわれが粒子だと思っている身の回りの物質も、波の性質をもつ、と考えられている。例えば、ボールが床の上を直線に動いているとしよう。普通、この運動は物体（粒子）がニュートン運動していると判断するが、この物体は同時に波として

も振る舞っている，ということである。光と物質の両者が，**波と粒子の二重性**を示すことは，量子化学の根幹となる考え方であり，ここでその考え方が生まれた背景を見ていこう。

量子化学は，19世紀後半，鉄の溶鉱炉の内部温度を知る必要から始まっている。溶鉱炉の内部は高温のため，先人達は，分光器を使い，「波の重ね合せ」を利用して温度を測定しようとした。分光器は，**図1.4(a)**に示すような仕組みであり，間隔 d で溝が彫られた回折格子に光が当たり，反射すると，式(1.3)に従って，隣の溝で回折した光との光路差 L が光の波長 λ の整数倍になる方向で光が強め合う。

$$n\lambda = L = d \sin \theta \quad (n \text{ は整数}) \quad (1.3)$$



(a) 分光器の測定の仕組み

(b) 19世紀後半の鉄工所の溶鉱炉の内部における光の強さのスペクトル

図1.4 分光器の測定の仕組みとそれにより測定された光の強さのスペクトル

$n = 1$ とすると， $\lambda = d \sin \theta$ となり，反射した光を観測する測定器の角度 θ を変えていくと，間隔 d は一定なので，光の波長ごとの，反射光の強度を観測することになる。例えば， $d = 1 \mu\text{m}$ の場合， $\theta = 30^\circ$ のとき $\lambda = 0.50 \mu\text{m}$ ， $\theta = 40^\circ$ のとき $\lambda = 0.64 \mu\text{m}$ ， $\theta = 50^\circ$ のとき $\lambda = 0.77 \mu\text{m}$ となり，測定器の角度と観測する波長が対応する。ここで，溶鉱炉の内部から発せられる光の強さ

索引

【あ】	軌道	31	軸対称シグナル	132
アインシュタインの光量子	逆対称伸縮振動	77	四面体場	53
仮説	吸光度	60	指紋領域	82
	共鳴周波数	110	遮蔽定数	117
【い】	共役系	47	周期	20
位置エネルギー	極座標	25	自由度	81
一重項	近赤外線	55	シュテルンとゲルラッハの 実験	37
			主量子数	27
【う】	【く】		シュレーディンガー方程式	9
運動エネルギー	クベルカ・ムンク関数	65	振動エネルギー準位	67
運動量			振動-回転スペクトル	95
	【け】		振動-回転遷移	94
【え】	系間交差	59	振動数	2
永久双極子モーメント	蛍光	58	振動遷移	71
	結合性軌道	45	振動の自由度	81
【か】	結晶場	53	振動モード	76
回転エネルギー準位	原子発光スペクトル	11		
回転スペクトル			【す】	
回転遷移	【こ】		垂直遷移	56
回転の自由度	光子	9	ストークスラマン散乱	74
化学シフト	高磁場側	119	スピнкаップリング定数	127
化学的に等価	光電効果	8	スピン-軌道相互作用	39
角運動量			スピン-スピン相互作用	127
核磁気共鳴	【さ】		スピン選択律	56
核スピン	最高被占軌道	43	スピン多重度	58
核スピン量子数	最低空軌道	43	スピン量子数	39
角速度	3軸異方性のシグナル	134	スペクトル	4
角度波動関数	三重項	58	スペクトルの積分強度比	110, 120
可視光線				
換算質量	【し】		【せ】	
慣性モーメント	紫外線	9	赤外活性	72
	磁気回転比	109	赤外吸収スペクトル	41, 72
【き】	磁気共鳴法	41	赤外線	9
基底状態	磁気モーメント	36		
	磁気量子数	27		

節	45	波の振幅	6		
ゼーマン分裂	109			【ほ】	
遷移	15, 33	【に】		ボーア磁子	112
遷移モーメント	34	二重結合	43	ボーアの振動数条件	15
線スペクトル	10	二重項	58	ボーア半径	27
選択律	34	ニュートン力学	6	方位量子数	27
				ポテンシャルエネルギー	14, 24
【そ】		【ね】		ボルツマン分布則	95
相互禁制律	79	熱失活	58	ボルの規格化条件	28
				【ま】	
【た】		【は】		マイクロ波	9, 86
対称伸縮振動	77	パウリの排他原理	44		
ダブルスリットの干渉実験	6	波数	3	【む】	
		八面体場	53	無輻射遷移	58
【ち】		波長	2	ムーンボウ	17
超微細構造	135	発光寿命	59	【も】	
		パッシェン系列	17	モル吸光係数	60
【て】		波動関数	19		
定在波	13	波動方程式	20	【や】	
低磁場側	119	バルマー系列	17	ヤングの干渉実験	6
定常状態	35	反結合性軌道	45	ヤーン・テラー効果	53
テトラメチルシラン	118	反射率	63		
電荷移動遷移	55	反ストークスラマン散乱	74	【ゆ】	
電気双極子モーメント	71	バンド構造	43	誘起双極子モーメント	74
電子吸収スペクトル	41, 42			【ら】	
電子構造	43	【ひ】		ライマン系列	17
電子スピン	38	光の粒子性	9	ラジオ波	105
電子スピン共鳴	109	微細構造	110, 121	ラポルテ禁制	54
電子遷移	42			ラマン散乱	72, 74
電子密度	118	【ふ】		ラマンシフト	80
電波望遠鏡	100	フォトン	9	ラマンスペクトル	74
		輻射遷移	58	ランベルト・ベールの法則	60
【と】		フックの法則	67		
透過率	60	フランク・コンドンの原理	56	【り】	
等吸収点	62	プランクの法則	8	力学的エネルギー	70
動径波動関数	27	分極率	74	力積	23
動径分布関数	30	分子軌道	43	離散的	11
等方的なシグナル	132	フントの規則	44	粒子の運動方程式	19
ド・ブロイの式	9				
		【へ】			
【な】		並進の自由度	81		
波と粒子の二重性	5	変角振動	77		
波の位相	13				

リュードベリの式	11				
量子収率	59	【れ】		零点振動	70
燐光	58	励起状態	16, 56	レイリー散乱	74
				レチナール	105

		【D】		【L】		【R】	
d-d 遷移	53		LMCT	55	R 枝	95	
d 軌道	27		LUMO	43			【S】
		【E】		【M】		sp ² 混成軌道	45
ESR	109		MLCT	55		sp 混成軌道	51
		【F】	MRI	113		s 軌道	27
f 軌道	27			【N】			【X】
		【G】	NMR	109	xyz 座標	25	
g 値	112		n + 1 規則	123	X 線	9	
			n → π* 遷移	52			【ギリシャ文字】
		【H】		【P】		α スピン	109
HOMO	43		PET 検査	113		β スピン	109
		【I】	ppm	118		π 結合	45
IVCT	55		p 軌道	27		π 電子	45
			P 枝	95		π → π* 遷移	45
						σ 結合	45
						σ 電子	45

— 著者略歴 —

1999年 京都大学工学部工業化学科卒業
2004年 京都大学大学院博士後期課程修了(合成・生物化学専攻)
2004年 博士(工学)(京都大学)
2004年 早稲田大学客員研究助手
2006年 山口大学助手
2007年 山口大学助教
2009年 岐阜大学助教
2014年 岐阜大学准教授
現在に至る

分子分光学的のエッセンス —量子化学の基礎から機器分析の実際へ—
Essence of Molecular Spectroscopy
—From Basics of Quantum Chemistry to Practical Instrumental Analysis—

© Kazuhiro Uemura 2022

2022年1月21日 初版第1刷発行

★

検印省略

著者	うえむらかずひろ
植村一広	
発行者	株式会社 コロナ社
代表者	牛来真也
印刷所	新日本印刷株式会社
製本所	有限会社 愛千製本所

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 <https://www.coronasha.co.jp>

ISBN 978-4-339-06659-3 C3043 Printed in Japan

(金)



＜出版者著作権管理機構 委託出版物＞

本書の無断複製は著作権法上での例外を除き禁じられています。複製される場合は、そのつど事前に、出版者著作権管理機構(電話 03-5244-5088, FAX 03-5244-5089, e-mail: info@jcopy.or.jp)の許諾を得てください。

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います。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いません。落丁・乱丁はお取替えいたします。