

# 分子分光学の基礎

博士（理学） 星野 翔麻 著

コロナ社

# ま え が き

現代科学のほぼすべての分野は「物質」に基盤を置いており、その機能物性や反応性等の性質を分子論的に理解することが必須となっている。現代科学においては、電磁波を用いた計測（分光学的計測）が物質の物性や構造解析の主流として用いられている。分光計測は定量/定性分析の基盤となっており、非常に多くの研究分野で使用されている。現代科学において分光計測をまったく取り入れない研究は稀であるといっても過言ではないだろう。その測定技術や装置も洗練されており、試料をセットしてスイッチを押せば、短時間で非常に簡単にスペクトルの測定ができてしまう。さらに、測定したスペクトルの帰属もオートマチックに行うことが可能となりつつある。しかしながら、観測したスペクトルには分子のどのような性質が反映されているのか、つまり、「一体何を見ているのか」といった測定原理がブラックボックス化しているのも事実である。本書では、分子分光学の原理的側面を基礎的な物理化学・量子論の立場から解説している。特に、マイクロ波分光法、赤外分光法、ラマン分光法、電子遷移などの種々の分光法で得られるスペクトルから分子の幾何学的構造や電子構造がどのように決定されるかを簡単な分子を例に取り扱っている。

本書は分子分光学の幅広い領域にわたって、初歩から専門への糸口までの手引書となるよう意図しており、いわば初歩的な解説書と高度な専門書とのギャップを埋めるためのものである。分子分光学に関する世界的名著は数多く出版されているが、高度な量子論による取り扱いがなされていたり、内容も豊富であるために初学者にはハードルが高い。本書は学部2～3年生以上の初等量子化学をすでに学習済みの学生が分光学を学習する入門書として、また、こ

の分野に関心をもつ読者が概観を得るための参考書として役立つであろう。

本書は全 10 章から構成されている。1 章は序論であり、「スペクトル」の歴史と、分光学の観測対象に関して説明している。2～4 章では分子分光学を学ぶ上で必要な、原子・分子や分子運動の量子論の基礎を解説している。5 章では光の特徴および光と分子の相互作用に関して、6 章ではマイクロ波分光法によって分子の構造が決定できることを説明している。7 章では分子の振動スペクトルから得られる情報に関して、8 章ではラマン分光法に関して解説している。9 章では電子遷移に関連するスペクトルから得られる情報および励起分子のたどる失活過程に関して取り扱っている。10 章では群論の基礎とその分光学への応用に関して解説している。理解の手助けになるよう、各章の章末には数問の演習問題を、その略解を巻末に掲載した。

最後に、分子分光学は測定対象や測定手法、また解析の取り扱いも含め、日々進化し続けている分野である。このような広範な分野を 1 冊の書籍にまとめあげることが困難であり、紙面の都合から取り扱いを断念せざるを得なかった重要な内容や、発展・応用的な内容は数多くある。巻末にはいくつかの詳しい参考図書をあげてあるが、本書を step stone として、ぜひ高度な専門書にも挑戦してもらいたい。特に、実験手法に関しては、今日においても先駆的な方法が日々開発され、分子分光学はたゆまない進展を続けている。参考図書としてあげたいいくつかの書籍には高度な計測技術に関する解説も多くある。

なお、本書は東京理科大学の 3～4 年生を対象に開講している「分子構造論 1」の講義で扱っている内容をまとめたものである。講義資料の間違いの指摘や意見等をくれた多くの履修生に感謝したい。また、本書の刊行に際し、献身的にご協力いただいたコロナ社に感謝の意を申し上げる。

2025 年 2 月

星野 翔麻

# 目 次

## 1. 序論 - 分光学からわかること -

1.1	スペクトルとは	1
1.2	孤立分子のエネルギー	4
1.3	分子運動の自由度	5
1.4	分子がもつエネルギーの構造	6
	演習問題	8

## 2. 量子論の基礎

2.1	シュレディンガー方程式	9
2.2	量子力学的演算子	10
2.3	波動関数の解釈と条件	11
2.4	箱の中の粒子モデル	13
2.5	量子状態の特徴	15
2.6	波動関数の直交性	18
	演習問題	19

### 3. 原子・分子の量子論

3.1	水素類似原子の量子論	20
3.2	水素原子の発光スペクトル	26
3.3	原子軌道の特徴	27
3.4	波動関数の空間的広がり	30
3.5	多電子原子の電子配置	33
3.6	$\text{H}_2^+$ 分子の分子軌道	38
3.7	等核二原子分子の分子軌道	46
3.8	異核二原子分子の分子軌道	53
3.9	多原子分子の分子軌道	56
3.10	ヒュッケル近似法	60
	演習問題	62

### 4. 分子の振動運動と回転運動

4.1	二原子分子のポテンシャルエネルギー曲線	64
4.2	調和振動子の古典力学的取扱い	66
4.3	二原子分子のバネモデル	69
4.4	調和振動子の量子力学的取扱い	70
4.5	分子の回転運動	74
	演習問題	77

### 5. 光と分子

5.1	電磁波の特徴	78
5.2	分子のもつエネルギー準位と電磁波の領域	82

5.3 吸収と放射の速度論	86
5.4 ランベルト-ベールの法則	91
5.5 振動子強度	93
演習問題	95

## 6. 回転分光学

6.1 純回転遷移	96
6.2 回転スペクトルの様相	99
6.3 遠心力の効果	100
6.4 多原子分子の回転	103
演習問題	109

## 7. 振動分光学

7.1 振動エネルギー単位	111
7.2 振動遷移の遷移選択律	113
7.3 同位体効果	115
7.4 振動の非調和性	117
7.5 振動-回転スペクトル	122
7.6 多原子分子の振動	126
7.7 多原子分子の赤外吸収	131
演習問題	134

## 8. ラマン分光学

8.1 ラマン散乱	137
8.2 振動ラマン遷移の遷移選択律	140

8.3	回転ラマン散乱	141
8.4	振動 - 回転ラマン遷移	142
8.5	多原子分子のラマン分光	144
	演習問題	146

## 9. 電子遷移

9.1	$\pi$ 電子系の電子遷移	147
9.2	電子遷移の振動構造	150
9.3	電子遷移の回転構造	161
9.4	励起分子の動的過程	164
	演習問題	173

## 10. 分子の対称性と分光學

10.1	対称要素と対称操作	175
10.2	点群の分類	178
10.3	対称操作と表現行列	179
10.4	指標表	184
10.5	分子運動の対称性	186
10.6	遷移選択律	189
	演習問題	193

	付 録	194
	引用文献	211
	参考図書	212
	演習問題の略解	213
	索 引	221

# 1.

## 序論 – 分光学からわかること –

現代科学において、分子の物性や構造の解析にはおもに電磁波による計測（分子分光学的計測）が用いられている。分子分光法では光と分子の相互作用をもとに、分子の光に対する応答強度のエネルギー依存性、つまりスペクトルを観測し、分子の幾何学的構造や運動状態、電子状態に関する情報を実験的に得ることができる。本章では、孤立分子のもつエネルギーと、分子運動の自由度ならびに分光法の観測対象に関して説明する。

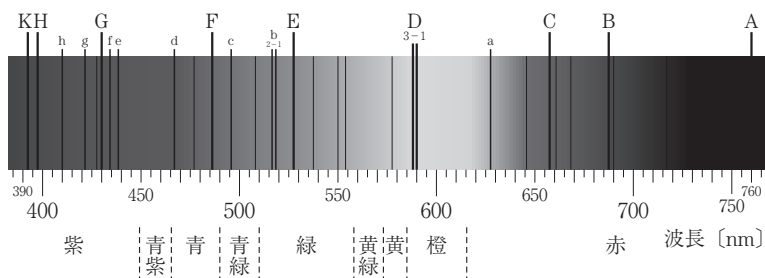
### 1.1 スペクトルとは

スペクトル (spectrum) はラテン語の「見る (specio)」に由来する言葉で、古代ローマ時代から使われてきた。この言葉は、ギリシア語の「幻像 (εἶδωλον)」のラテン語訳でもあり、古くは原子論者たちによって用いられた。以来、ギリシア語 εἶδωλον とラテン語の spectrum およびそれらの近代語訳（英語でいえば spectrum/specter）は幻像や残像、ときには幽霊を表す言葉として長きにわたり使用されてきた。

スペクトルという言葉は「色の帯」という意味で初めて用いたのはニュートン (Newton) である。1666年にニュートンはプリズムを用いた太陽光（白色光）の分散実験を行い、色と屈折性を定量的に評価した。まさにこの研究に分光学の歴史の発端があるといえよう。その150年ほど後、フラウンホーファ (Fraunhofer) が実質最初の「分光学的実験」を行った。彼は、太陽からの直射光を細いスリット通した後にプリズムで分散させ、その像を注意深く観察した。この実験はニュートンが行った実験と本質的には同一であるが、分解能が

## 2 1. 序論 - 分光学からわかること -

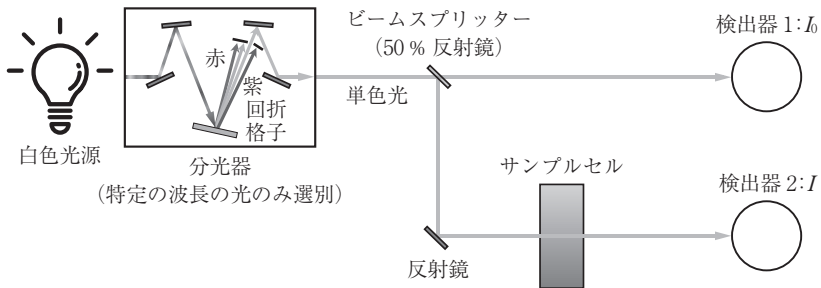
はるかに高く波長の測定も可能となったため、今日でいう「スペクトル」を初めて測定した実験といえるであろう。フラウンホーファは、太陽光を波長ごとに分散してできるおなじみの「虹色の帯」に加え、特定の波長において、いくつかの黒い線が重なっているのを発見した（**図 1.1**）。つまり、太陽からの光は、太陽大気に存在する化学種によって特定の波長でその一部が吸収されているのである。例えば 598 nm（n（ナノ）は  $10^{-9}$  を表す接頭語）周辺に観測されている二重線はフラウンホーファが D 線と命名したもので、ブンゼン（Bunsen）バーナーの炎に塩化ナトリウムを入れたときに見える輝線と波長が正確に一致することから、ナトリウム原子による吸収と同定された。



**図 1.1** フラウンホーファによる太陽光の分光スペクトル  
(ブロードな光の帯に複数の暗線が観測されている)

キルヒホフ（Kirchhoff）は、考えられるすべての可能性を系統的に調べることで、すべてのフラウンホーファ線を鉄やカルシウム等のさまざまな異なる元素に割り当てることができた。この功績は、化学種によって示すスペクトルが異なり独自の特徴をもつことから、特定の原子や分子を遠隔で特定できる分光学の威力を実証したものである。20 世紀初頭の量子力学の発展による原子・分子の性質の理解も相まって、今日では分光学の特徴を活かして、目に見ることはできない分子の構造の精密決定や、未知の試料中に含まれる化学種の同定、化学反応の追跡等といった化学分析をはじめ、星間雲のような遥か遠い領域やわれわれが暮らす地球大気、さらには道路を走る車の排気ガスに含まれる分子の同定や監視などの幅広い利用がなされている。

分子分光学では、光と分子の間のエネルギーのやりとりを「スペクトル」として観測する。このスペクトルは、現代では光に対する分子の応答を光のエネルギーに対してプロットしたグラフのことを表す。今日、一般的に使用される分光法は**吸収分光法**および**発光分光法**である。吸収スペクトルは**図 1.2**のようなセットアップで測定する。サンプルセルを通過する前の、ある波長（エネルギー）の光の強度を  $I_0$ 、サンプルセル通過後の光強度を  $I$  とする。サンプル中の分子がこの波長の光を吸収しない場合、 $I/I_0=1$  となる。サンプル中の分子が光を吸収した場合は、 $I < I_0$  となるため、 $I/I_0 < 1$  となる。このように、光の波長を変化させながらサンプルによる吸収の割合をプロットしたグラフが吸収スペクトルである（**図 1.3**）。



**図 1.2** 吸収スペクトルを測定するセットアップ  
(白色光源を分光器で単色化し、サンプルに照射して光強度の減少を計測する。)

分子からの発光をスペクトルとして観測する場合もある。発光スペクトルは**図 1.4**に示すような方法で測定される。図中の分光器 1 で特定の波長の光を選別し、サンプルに照射する。サンプルからの発光を分光器 2 で波長分散し、検出器で検出する。このとき、分光器 2 をスキャンすることで、波長ごとの発光強度（発光スペクトル）を測定することが可能となる。励起光（分光器 1 で選別された光）の影響を極力なくするため、一般には励起光軸と垂直方向で発光を観測する。分子分光学ではこのようなスペクトルから分子の構造やエネルギー状態に関する情報を得ることができる。

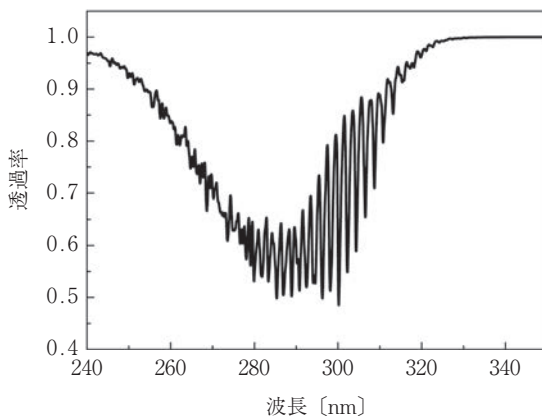


図 1.3 SO<sub>2</sub> 分子の紫外吸収スペクトル  
 (電子励起状態への遷移と、それに伴う振動状態の変化に由来する鋭いピークが観測されている。)  
 [文献 1) を元に著者作成]

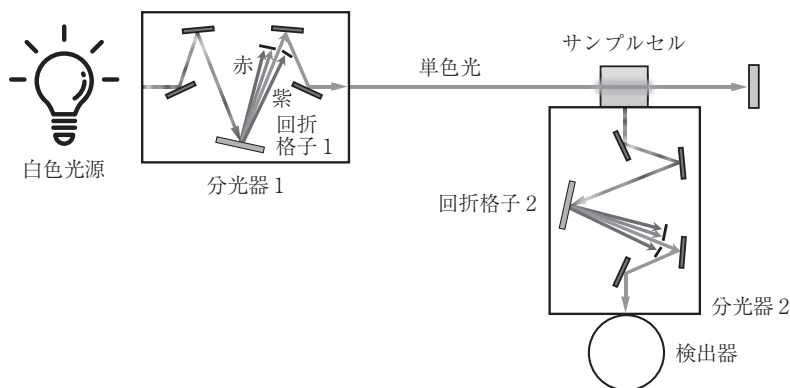


図 1.4 発光スペクトルを観測するためのセットアップ  
 (分光器 2 で分子からの発光を波長ごとに分散する)

## 1.2 孤立分子のエネルギー

つぎに孤立した分子がもつエネルギーについて考えよう。分子のもつエネルギーを大別すれば、分子そのものの骨格の運動によるエネルギー  $E_{\text{骨格}}$  と、分子内部に存在する電子のエネルギー  $E_{\text{電子}}$  に分類される。図 1.5 に示すように、

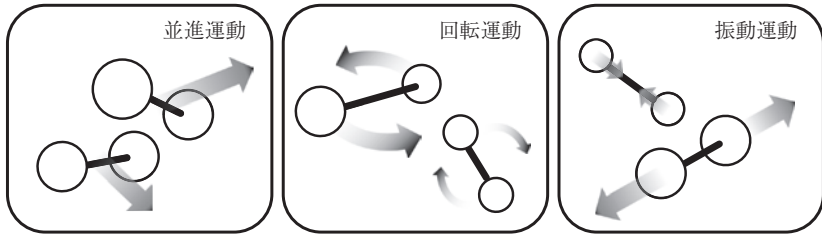


図 1.5 分子の運動（質量中心の移動である並進運動，軸まわりの回転運動，核間距離や結合角が変動する振動運動がある）

分子骨格の運動には，分子の質量中心が空間を移動する**並進運動**，質量中心のまわりでの**回転運動**，核間距離や結合角が変動する**振動運動**の三つの運動がある。したがって，孤立した分子がもつエネルギー  $E_{\text{分子}}$  は，これら分子骨格の運動によるエネルギーと電子のエネルギーの和

$$\begin{aligned} E_{\text{分子}} &= E_{\text{骨格}} + E_{\text{電子}} \\ &= E_{\text{並進}} + E_{\text{回転}} + E_{\text{振動}} + E_{\text{電子}} \end{aligned} \quad (1.1)$$

で表すことができる。分子が光を吸収するとその分子は光からエネルギーを受け取り，より高いエネルギー状態に移り変わる。

### 1.3 分子運動の自由度

ここでは分子運動の**自由度**について考えよう。この自由度とは，ある運動を記述するために必要な変数の数のことである。 $N$ 個の原子からなる  $N$ 原子分子の運動は，**図 1.6**のように各原子の位置に対して  $x, y, z$  の三つの変数を用いて記述される。したがって，分子全体の運動を記述するためには合計  $3N$  個の自由度が必要である。このうち，並進運動は質量中心の座標  $(X, Y, Z)$  を指定すれば記述することができるため，その自由度は3である。質量中心のまわりの回転運動を記述するためには，**図 1.7 (a)**のような非直線形の分子では三つの自由度が必要である。一方で，**図 (b)**のような直線形の分子では， $Y$ 軸まわりの回転は区別できないために，回転の自由度は2である。これら回転の自由度は質量中心を原点においた座標軸のまわりの角度に対応する。残り

# 索 引

## 【あ・い・う】

アインシュタインの <i>A</i> 係数	88
アインシュタインの <i>B</i> 係数	87
イオン化エネルギー	25, 37
位数	185
一重項	169, 193
ウォルシュの相関図	59
宇宙線	81
運動量演算子	11, 70

## 【え】

永年行列式	41
エルミート多項式	72
遠紫外光	81
遠心歪み定数	100
遠心力	100
遠赤外光	81

## 【か】

回映軸	175, 177
回転運動	5
回転項	97
回転軸	103, 175
回転準位	8
回転遷移	8
回転定数	97
回転量子数	76, 96
解離エネルギー	120
解離限界	44, 160
解離性電子状態	160
ガウス関数	72

角運動量	75
角周波数	80
角振動数	67, 71, 80
角速度	74
重なり積分	40, 42
可視光	26, 80
可約表現	184
換算質量	27, 70, 115
慣性モーメント	75, 96, 104
貫入	35
簡約	184

## 【き】

基音吸収	120
規格化積分	11, 73
基準座標	127
基準振動	127
基底	181
逆対称伸縮振動	128, 145, 188
既約表現	182, 185
吸光度	91
吸収断面積	93
吸収分光法	3
球対称コマ分子	105
球面調和関数	24
鏡映面	175, 176
境界条件	14
共鳴積分	40, 43
極端紫外光	81
許容遷移	90, 98
近紫外光	81
禁制遷移	90, 98
近赤外光	81

## 【く】

暗い状態	170
クラッツアの関係式	102
クーロン積分	40, 42
クーロンポテンシャル	21
クーロン力	20
群論	59, 175

## 【け】

蛍光	87, 164
蛍光寿命	167
結合音	133
結合次数	53
結合性軌道	45
結合性電子励起状態	160
原子軌道の線形結合	39

## 【こ】

光学遷移	8, 84
項間交差	165
剛体回転子	74, 96
恒等要素	175, 177
固有関数	10
固有値	10
固有値方程式	10
コンビネーション・ディ ファレンス法	135
コンビネーションバンド	133

## 【さ】

最高被占軌道	61, 148
最低空軌道	61, 148
三重項	169

- 【し】**
- 紫外光 81  
 磁気量子数 24  
 自己消光定数 171  
 自然放射 87, 164  
 指 標 182  
 指 標 表 175, 184  
 遮蔽定数 33  
 周 期 67, 80  
 自由度 5, 126  
 周波数 80  
 縮 退 29, 76  
 縮退度 29, 76, 96  
 主 軸 105, 176  
 シュテルン-フォルマー  
 の式 172  
 主量子数 24  
 シュレディンガー方程式 9  
 消光定数 171  
 真空紫外光 81  
 深紫外光 81  
 振電遷移 158  
 振動運動 5  
 振動-回転スペクトル 122  
 振動-回転相互作用定数 124  
 振動-回転ラマンスペク  
 トル 142  
 振動緩和 165  
 振動基底状態 7  
 振動項 111  
 振動子強度 93  
 振動単位 7  
 振動数 67, 71, 80, 111  
 振動数条件 84  
 振動遷移 8  
 振動励起状態 7  
 振動量子数 71, 111  
 振 幅 67, 79
- 【す】**
- 水素類似原子 20  
 ストークス散乱 137
- スピン磁気量子数 35  
 スピン量子数 35  
 スペクトル 1  
 スワンバンド 173
- 【せ・そ】**
- 赤外活性 114, 131, 191  
 赤外光 81  
 赤外不活性 114  
 絶対屈折率 80  
 遷移選択律 98, 108, 113,  
 122, 132, 143, 190  
 遷移双極子モーメント  
 8, 89, 94, 113, 140, 151, 189  
 全対称表現 185  
 双極子モーメント  
 90, 98, 113, 151, 190  
 相互禁制律 145
- 【た】**
- 対称心 175, 177  
 対称伸縮振動 128, 145, 188  
 対称操作 175, 177  
 対称要素 175  
 ダンハム係数 125  
 ダンハムの展開式 125
- 【ち】**
- 力の定数 66, 112  
 中赤外光 81  
 調和近似 65  
 調和項 65  
 調和振動子 66, 111  
 調和振動波数 102, 112  
 直 積 190  
 直線分子 105  
 直交性 18, 73
- 【て】**
- 点 群 175, 178  
 電子基底状態 7  
 電子項 157  
 電子スピン 35
- 電子遷移 8  
 電子遷移双極子モーメント  
 152  
 電子配置 36, 51  
 電子励起状態 7
- 【と・な】**
- 透過度 91  
 透過率 91  
 動径波動関数 24  
 動径分布関数 31  
 内部転換 165
- 【は】**
- 倍音吸収 120  
 パウリの排他原理 35  
 波 数 26, 79  
 波 長 3, 79  
 発光分光法 3  
 波動関数 9  
 ハミルトニアン 10  
 反結合性軌道 45  
 反ストークス散乱 137  
 反対称伸縮振動 128  
 バンドヘッド 163
- 【ひ】**
- 光吸収 87  
 非結合性軌道 54  
 非対称コマ分子 105  
 非調和項 65  
 非調和定数 118  
 ヒュッケル近似法 60  
 表現行列 181
- 【ふ】**
- フォルトラ包絡線 134, 162  
 復元力 66, 101  
 節 16  
 フックの法則 66  
 フラックス 92  
 フランク-コンドン因子 152

フランク-コンドンの原理 151  
 プランクの分布式 89  
 分極率 138  
 分子軌道関数 39  
 フントの規則 36

【へ】

閉殻 36  
 平衡核間距離 44, 65  
 並進運動 5  
 変角振動 129, 145, 188  
 偏長対称コマ分子 105  
 変分原理 40  
 偏平対称コマ分子 105

【ほ】

ボーアの共鳴条件 84  
 ボーア半径 24  
 方位量子数 24  
 放射失活過程 164  
 ホットバンド 120

ポテンシャルエネルギー  
 曲線 7, 64, 117  
 ボルツマン分布則 85  
 ボルン-オッペンハイマー  
 近似 38  
 ボルンの解釈 11, 73

【ま行】

マイクロ波 81  
 無放射失活過程 164  
 モースポテンシャル 77, 120  
 モル吸光係数 91

【や行】

ヤブロンスキーダイア  
 グラム 170  
 誘起双極子モーメント 138  
 有効核電荷 33  
 誘導吸収 87  
 誘導放射 87

【ら】

ラジオ波 81  
 ラブラシアン 10, 22  
 ラマン活性 140, 144  
 ラマン散乱 137  
 ラマンシフト 144  
 ラマン不活性 145  
 ランベルト-ベールの法則 91

【り・る】

離散準位 160  
 リュードベリの式 26  
 量子数 15  
 りん光 164  
 ルジャンドル演算子 22

【れ】

零点エネルギー 17, 72, 158  
 レイリー散乱 137  
 レーザー 88  
 連続状態 160

【英字】

a 軸 105  
 b 軸 105  
 c 軸 105  
 $C_{mh}$  点群 178  
 $C_{nv}$  点群 178  
 $C_{2v}$  点群 178  
 d 軌道 29  
 $D_{nh}$  点群 178  
 $D_{2h}$  点群 192  
 f 軌道 29

*gerade* 47  
 O branch 143  
 P branch 122, 161  
 Q branch 122, 143  
 R branch 122, 161  
 S branch 143  
*ungerade* 47  
 X 線 81  
 【ギリシャ語】  
 $\gamma$  線 81  
 $\pi - \pi^*$  遷移 149, 193

【数字】

$\pi$  軌道 49  
 $\sigma$  軌道 47  
 $1s$  軌道 27  
 $2p_x$  軌道 29  
 $2p_y$  軌道 29  
 $2p_z$  軌道 29  
 $2s$  軌道 29

— 著者略歴 —

2016年 東京理科大学総合化学研究科総合化学専攻博士後期課程修了, 博士(理学)  
2016年 東京工業大学研究員  
2017年 日本学術振興会 特別研究員 PD (東京工業大学)  
2019年 東京理科大学助教  
2023年 東京理科大学講師  
現在に至る

## 分子分光学の基礎

Fundamentals of Molecular Spectroscopy

© Shoma Hoshino 2025

2025年5月2日 初版第1刷発行



検印省略

著者 星野 翔 麻  
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 978-4-339-06674-6 C3043 Printed in Japan

(森岡)



<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。