

分光実験のヒント

分光実験で試料に何が起きているのか電子レベルのイメージをつかむ

名古屋工業大学 川崎晋司

はじめに

本稿は私の研究室で実験をはじめたばかりの学部4年生くらいを読者と想定して書いています。私の研究室は化学系の学科の無機化学グループに属しています。ナノカーボンの研究が研究室の柱になっていてナノカーボンの化学修飾を行ったり、金属や酸化物などを複合化した試料の電池電極性能、光触媒性能などを評価する研究を行っています。試料作りが何と言っても大きなカギとなりますが、調整した試料がどういうものなのか徹底的にキャラクター化しなければなりません。そのために各種分光実験を行う必要があります。研究室に入ってきた学生は分光装置の“使い方”を懸命に学びます。また、分光実験は物質をキャラクタライズすることが目的であるのだから、その実験でどういう物質の情報が得られるのかということも学生はよく知っています。しかし、その情報がどうしてその分光実験で得られるのかということ深く理解している学生は必ずしも多くはありません。

光に対して物質がどのような応答をしているのか、どういう仕組みで分光装置が動いているのか、といったことを理解していないと得られた情報がどこまで信頼してよいものかということに対して感覚をもてません。また、より信頼できる情報を得るために何をしたらよいのかといったことに対して何もアイデアを出せない、ということになってしまいます。

私の研究室に入ってくる学生は3年間化学系の講義をみっちり受けてきています。単位がとれないと進級できませんから、研究室に入ってきた学生は量子化学で原子軌道や分子軌道について学び、無機化学でややこしいこと極まりない錯体化学の電子構造も学び、分析化学の発展講義で NMR の基礎も学んできます。学生実験では紫外可視吸収分光などの分光実験も経験しています。ところが多くの学生は原子軌道のエネルギー準位が何を基準にしてどのくらいの位置にあるのか、それが元素によりどの程度変わるのかといったことや、分光実験で光と物質はどのようなエネルギーのやり取りを行っているのかということに関して正しい感覚をもっていないように思います。

化学系の学生の多くは実験データには興味があっても実験装置には無関心であるように思います。ブラックボックス的に装置を使おうとします。そういう使い方をしてると当然のことですが、装置に対して良くない使い方をしたり、実験の限界を超えてデータを議論しようとしたりするトラブルが起こるようになります。ちょっとこのままだとまずいなと感じ始めたのが4～5年前くらいでしょうか。

通常研究室ゼミというと、研究の進捗状況の報告や雑誌会が主体のところが多いでしょう。しかし、私はこのままではまずいと感じて、前期の間は私が講義形式で分光実験で何をどう見ているのかの解説を行うことにしました。ゼミではホワイトボードの前で学生の理解度を確認しながら話を進めていて、ときに思わぬ方向へ話がずれたりしながら研究室で利用する実験装置の原理、物質の電子状態などを話しています。本稿はこのゼミで話した内容のメモ書きになります。いろいろと脱線するのも、まとまりがないのも、正確性に欠けるのもゼミと同じで役に立たないものになっていますが、分光装置の“使い方”から一歩踏み出せるきっかけになってくれればとの思いで書いています。

私の能力不足でいろいろと間違っているところだらけだと思います。勝手なお願いで恐縮ですが、少しでもましなものにするためにどうか誤りについてご指摘ください。

(2022.11.02 記)

目次

[1] 分光実験に入る前に

- (1) 光のエネルギーと運動量
- (2) 電子線の波長
- (3) 原子の中の電子のエネルギー
- (4) 固体の中の電子（模式図的なバンド構造）
- (5) 波数の関数としてのエネルギーバンド（固体の中の電子の運動量）
- (6) 電場と電位（力とエネルギー）
- (7) 振動のエネルギーと運動量（フォノンの分散曲線）
- (8) 準位の分裂（スピン・軌道相互作用とか磁場分裂とか）
- (9) 遷移確率（双極子遷移、選択則）
- (10) 分光実験で得られる情報（試料同定、エネルギー準位の評価、元素分析、構造解析）

[2] 光と物質の相互作用

- (1) 光に対する物質の応答（空が青い、夕焼けが赤い、虹の色）
- (2) 光の周波数と物質の分極（赤外吸収とラマンの違い）

[3] 分光実験で見ていること

- (1) 分光実験でできること（試料同定、構造解析、光学物性、偏光）
- (2) 光の吸収（UV-Vis, XANES, EELS, FT-IR, Raman, NMR, ESR, XPS）
- (3) 発光（PL, 炎色反応, ICP）
- (4) 光の回折（X線回折、電子線回折）
- (5) 光の散乱（Raman, 反射率）
- (6) 光の屈折（虹）

[4] 分光実験の装置のしくみ

- (1) 光源、分光、検出
- (2) 光源のしくみ（黒体輻射、軌道間遷移、制動放射、レーザー）
- (3) 分光のしくみ（回折格子、モノクロメータ、半導体検出器、フーリエ変換）
- (4) 検出器のしくみ（CCD、光電子増倍管、イメージングプレート、シンチレータ、電子検出器（半球）、焦電素子）

[5] 分光実験の理解に知っているると便利な知識

- (1) 結晶の対称性（空間群）
- (2) 逆空間（回折と結晶内電子）
- (3) 群論（ラマンの A_{1g} とか錯体の t_{2g} , e_g とか）

第1章 分光実験に入る前に

- (1) 光のエネルギーと運動量
 - ① 光は粒子であり波である（分光のときは電場の波が重要）
 - ② 光に対する物質の応答はさまざまに光のエネルギー・大きさ（波長）がカギ
 - ③ 電子も波として扱うことがある
 - ④ 光の運動量について考える（運動量空間でのバンド描像）

- (2) 電子線の波長
 - ① 物質波
 - ② 電子線の波長がX線回折実験で使用するX線の波長より短いとうなる
 - ③ 電子線だと結晶を動かさずに複数の回折点を観測できるのはなぜ
 - ④ 電子線で内殻電子を叩き出して元素分析する（EDS）

- (3) 原子の中の電子のエネルギー
 - ① 原子軌道のエネルギーを数値で見ると
 - ② 2原子分子の分子軌道
 - ③ 内殻は分子軌道にあまり寄与しない
 - ④ 内殻のエネルギー準位を利用した元素分析（EDS）
 - ⑤ 異なる元素間の結合

- (4) 固体の中の電子（模式図的なバンド構造）
 - ① 水素の分子軌道を拡張する
 - ② バンド構造の書き方その1（模式図）
 - ③ N型半導体、P型半導体
 - ④ LEDの発光原理とフォトダイオードの光検出原理
 - ⑤ フェルミレベルの異なるものを接合するとレベルがそろう
 - ⑥ LEDもフォトダイオードも太陽電池もみなダイオード
 - ⑦ EDS検出器は励起電子の数でエネルギーを評価する

- (5) 波数の関数としてのエネルギーバンド（固体の中の電子の運動量）
 - ① 水素の分子軌道を拡張して一次元結晶のバンドを描く
 - ② ちょっと脇道（等核2原子分子の分子軌道）
 - ③ 水素一次元分子の分子軌道から波数空間のバンドを描く
 - ④ 直接ギャップと間接ギャップ（運動量保存）
 - ⑤ 電子状態密度（DOS）

- (6) 電場と電位（力とエネルギー）
 - ① 遠隔作用と近接作用の考え方（ニュートンとファラデー）
 - ② 近接作用で予測された電磁波の発生
 - ③ ラジオのアンテナで測定するNMR

- ④ 電場と電位
 - ⑤ 電位の基準は水素？
- (7) 振動のエネルギーと運動量 (フォノンの分散曲線)
- ① 赤外吸収振動分光のエネルギー範囲
 - ② 調和振動子近似
 - ③ もう一つの振動分光：ラマン分光
 - ④ 結晶の中での振動 (格子振動の分散関係)
 - ⑤ ラマン分光はガンマ点近くのフォノンを測定する
- (8) 準位の分裂 (スピン・軌道相互作用とか磁場分裂とか)
- ① スピンって何という話はしません (できません)。
 - ② スピン・軌道相互作用
 - ③ 特性 X 線の $K\alpha_1$ と $K\alpha_2$
 - ④ XPS の $p_{1/2}$ と $p_{3/2}$
 - ⑤ ゼーマン分裂：NMR と ESR
 - ⑥ 核スピンを数える話の前に原子核の魔法数
 - ⑦ 魔法数を説明する殻模型
 - ⑧ 核スピンの求め方
- (9) 遷移確率 (双極子遷移、選択則)
- ① 遷移のルール
 - ② 量子力学のもとでの電子の遷移確率
 - ③ 禁制になる条件
 - ④ 原子軌道間の遷移の場合
 - ⑤ スピン禁制
 - ⑥ 分子軌道間の遷移： $\pi-\pi^*$ 遷移
 - ⑦ 振電相互作用
 - ⑧ 共鳴吸収
- (10) 分光実験で得られる情報 (試料同定、エネルギー準位の評価、元素分析、構造解析)
- ① 試料同定
 - ② エネルギー準位の評価、元素分析
 - ③ 構造解析

第2章：光と物質の相互作用

(1) 光に対する物質の応答（空が青い、夕焼けが赤い、虹の色）

- ① 光と物質の相互作用
- ② 分光実験は光に対する物質の応答を利用して物質の構造や電子状態などを探る
- ③ 空が青い、夕焼けが赤い、虹は外が赤
- ④ 空が青いのは青色が空気中の分子により散乱されやすいから
- ⑤ 夕焼けが赤いのは空気中の分子により赤色が散乱されにくいから
- ⑥ 虹の外側が赤いのは水の屈折率が赤が小さく、紫が大きいため
- ⑦ なぜ、赤色が空気中の分子により散乱されにくく、水中で曲がりにくいのか
- ⑧ 赤外吸収分光とラマン散乱分光の違いも次節で

(2) 光の周波数と物質の分極

- ① 光により電子が揺さぶられる
- ② 分極と誘電率
- ③ 分子が向きを変える配向分極
- ④ 分子の伸び縮みによるイオン分極
- ⑤ 光による分子振動のアシストとブレーキ
- ⑥ 電子の動きだけの電子分極
- ⑦ ドルーデモデルとローレンツモデル
- ⑧ 配向分極、イオン分極、電子分極の周波数依存性
- ⑨ 荷電粒子が動くと電磁波が発生する（光の散乱）
- ⑩ 水中に入った時に赤はあまり曲がらず、紫はよく曲がる（屈折率の振動数依存性）
- ⑪ 赤外吸収は振動で双極子モーメントが変化する場合、ラマンは分極率が変化する
場合
- ⑫ 赤外吸収がおこるのは分子のバネをのばせるとき
- ⑬ 赤外吸収ピークはローレンツ関数でカーブフィットすべきか
- ⑭ ラマン散乱のバーチャル遷移は電子分極

第3章 分光実験で見ていること

- (1) 光の吸収 (UV-Vis, XANES, EELS, FT-IR, Raman, NMR, ESR, XPS)
 - ① 光の吸収は準位間の遷移
 - ② 電子のエネルギー準位の復習から UV-Vis, XANES, EELS, XPS へ
 - ③ UV-Vis 紫外-可視吸収分光
 - ④ XANES X線吸収分光
 - ⑤ EELS 電子エネルギー損失分光
 - ⑥ XPS X線光電子分光
 - ⑦ FT-IR フーリエ変換赤外吸収
 - ⑧ Raman ラマン散乱
 - ⑨ NMR 核磁気共鳴

- (2) 光の発光 (PL, 炎色反応, ICP, EDS, 蛍光 X線分析)
 - ① 電子の軌道間遷移に伴う発光
 - ② 炎色反応からはじめる発光メカニズム
 - ③ PL フォトルミネッセンス法
 - ④ EDS エネルギー分散スペクトル

- (3) 光の回折 (X線回折、電子線回折)
 - ① 波は干渉する
 - ② 回折は散乱波の干渉
 - ③ X線回折の最初は電子の振動による散乱 (トムソン散乱)
 - ④ 原子による散乱 (原子散乱因子)
 - ⑤ 単位格子による散乱 (構造因子)
 - ⑥ 結晶全体からの散乱 (ラウエ条件とブラッグ条件)
 - ⑦ エワルドの反射球

- (4) 光の散乱 (Raman, 反射率)
 - ① ラマン散乱は電子分極をつかって分子振動の情報を得ている
 - ② ラマン散乱のメカニズム
 - ③ 反射率

- (5) 光の屈折 (屈折率、偏光顕微鏡)
 - ① 一般的な媒質では可視光の屈折率は赤が小さく青が大きい (正常分散)
 - ② 複屈折 (光学的異方性)
 - ③ 偏光顕微鏡

第4章 分光実験の装置のしくみ

- (1) 各種分光実験のおおまかな仕組み
- (2) 光源のしくみ（黒体放射、軌道間遷移、制動放射、レーザー）
 - ① 光源の種類とそれぞれの発光原理
 - ② 黒体放射（太陽光スペクトル、白熱電球、ハロゲンランプ）
 - ③ 準位間遷移による発光（炎色反応、LED、レーザー、特性 X 線）
 - ④ 制動放射（連続 X 線、放電ランプ）
 - ⑤ イオンと電子の再結合による発光
 - ⑥ シンクロトロン放射
 - ⑦ 電子線源（LaB6、FE）
- (3) 分光のしくみ（回折格子、モノクロメータ、半導体検出器、フーリエ変換）
 - ① 回折をつかって光をわけると
 - ② 回折格子（グレーティング）
 - ③ X 線モノクロメータ
 - ④ 半導体検出器によるエネルギー分離
 - ⑤ フーリエ変換による周波数分離
- (4) 検出器のしくみ（CCD、光電子増倍管、イメージングプレート、シンチレータ、イオンチェンバー、静電半球型電子分光器）
 - ① 光を電気信号に変換して検出する代表的な 2 つの方法
 - ② 光電子増倍管
 - ③ シンチレーションカウンター
 - ④ イオンチェンバー（電離箱）
 - ⑤ フォトダイオード
 - ⑥ CCD、SSD などの半導体検出器
 - ⑦ イメージングプレート
 - ⑧ 静電半球型電子分光器

第5章 分光実験の理解に知っている便利な知識

(1) 結晶の対称性

- ① 論文を読み始めてわかる対称性の重要性
- ② 格子点に原子があると限らない
- ③ 空間群の国際記号（ヘルマンモーガンの記号）の読み方

(2) 逆空間

- ① 回折条件から逆格子の必要性を知る
- ② 結晶による X 線の回折は原子の中の電子の散乱からはじまる
- ③ 1 個の原子による散乱（原子散乱因子）
- ④ 1 個の単位格子からの散乱（構造因子）
- ⑤ 複数の単位格子（結晶）からの散乱の足し合わせ
- ⑥ ラウエ条件と逆格子
- ⑦ エワルドの反射球
- ⑧ 一次元結晶の逆格子
- ⑨ 二次元結晶の逆格子とブリルアンゾーン
- ⑩ 結晶内の電子状態と逆格子
- ⑪ ブロッチ関数

(3) 群論（ラマンの A_{1g} とか錯体の t_{2g} , e_g とか）

- ① マリケンの記号
- ② 対称操作と表現
- ③ 大きな行列の表現
- ④ 相似変換
- ⑤ 指標
- ⑥ 指標表
- ⑦ 指標表の強かさ（IR、Raman の振動モード予測）
- ⑧ 錯体の心金属イオン、配位子の電子準位