

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

(1) 光のエネルギーと運動量

光は粒子であり波である（分光のときは電場の波が重要）

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

電子も波として扱うことがある

光の運動量について考える（運動量空間でのバンド描像）

光は粒子であり波である（分光のときは電場の波が重要）

学部1年生の量子論でプランク定数 h と光の振動数 ν を使って光のエネルギーが $h\nu$ で表せることを学びます。このとき、光をエネルギー $h\nu$ を持つ粒子（光子：フォトン）のようにあつかうことができると教わります（光は $h\nu$ という単位でエネルギーのやり取りをするという言い方もできます）。一方、光が電磁波（電場と磁場の波）であることはおそらく中学か高校のときに聞いていると思います。図1のような波において振動数 ν は1秒間に何回波の山がくるかを表すということに注意すると光の速度 c は $c = \lambda\nu$ で表せます。したがって、光子のエネルギー ($h\nu$) は波長の逆数に比例し、波長が短いほどエネルギーが大きくなります。

粒子(photon)としての光



波(電磁波)としての光

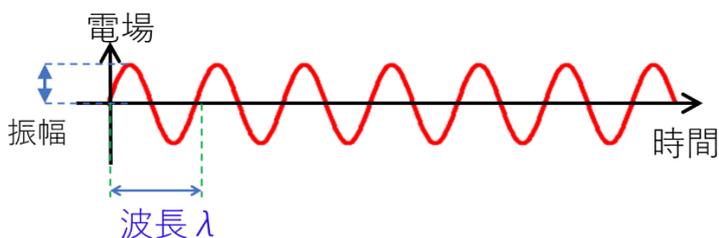


図1 粒子 (photon) のエネルギーと運動量 (左)、波 (電磁波) の振幅と波長。

図1には電場の波で示しているが実際には電場に直交する方向に磁場の波もあります。しかし、本稿で扱う分光実験においては磁場が物質に作用する効果は小さく電場の波のみを考えればよいと思います。

このように光は粒子とも波ともみることができ、光の二重性などと呼ばれます。何だかよくわからなくなるのですが、あまり深く考えず、粒子として考えたほうが都合がよいときは粒子ととらえ、波と考えたほうが都合がよいときは波ととらえることにしましょう。

やや混乱するのは光の強度です。これは波の振幅の二乗に比例する（X線回折強度と言った時は振幅の二乗を測定する）。ときおりこの強度を光のエネルギーと書いているものを見かけるのですがやや誤解を招きます。振幅を大きくしても波長は変化しませんので光子のエネルギーには影響しません。では光の強度とは何かといわれれば、光子の数に対応すると理解すると良いと思います。このとき、1個の光子のエネルギーは変化しませんが、個数が増え

れば当然総量としてのエネルギーは大きくなります。その意味で光の強度がエネルギーという言い方は間違いとは言えないのですが分光実験を理解していく中で混乱しないために光のエネルギーと聞いたときは光子のエネルギー ($h\nu$) のことと理解し、光の強度と聞いたときは光子の個数だと理解しておいた方がよいと思います。

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

分光実験では光を物質に照射したときの物質の応答をみることが多いと思います。物質の応答はさまざまに電子のエネルギー準位の励起や振動準位の励起などの場合はその励起に必要なエネルギーを与える光を粒子としてとらえると理解しやすいでしょう。一方、物質を組み立てている原子の配列（原子間の距離）が関わる回折現象においては光を波としてとらえると理解しやすくなります。また、多くの場合見たい応答のエネルギー（準位間のエネルギー差など）に近いエネルギーの光、見たい応答の距離（原子間の距離や回折格子の間隔）に近い大きさ（波長）の光を利用します。

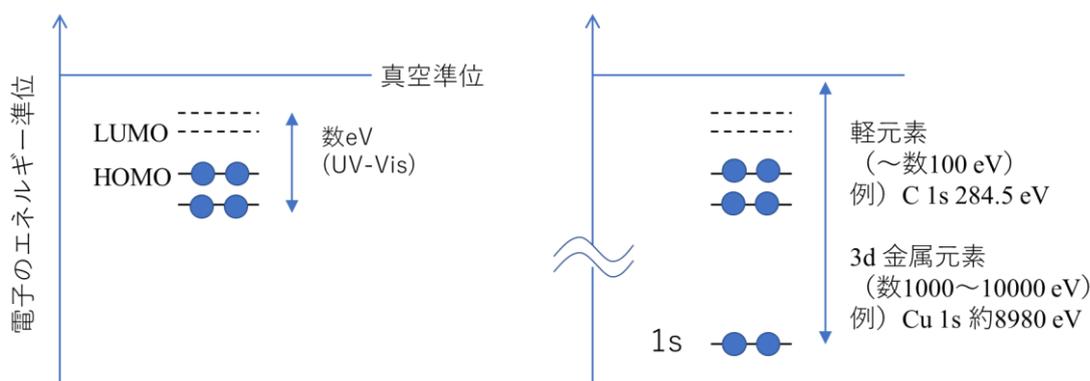


図2 価電子付近の占有-非占有軌道間のエネルギー（左）、内殻準位のエネルギー（右）。

例えば UV-Vis 吸収では文字通り紫外線、可視光線の吸収を見るわけですが、分子の HOMO-LUMO ギャップあるいはそれに近い占有軌道-非占有軌道間のエネルギー差は多くの場合数 eV でありちょうど紫外線、可視光線のエネルギーにあたります（図2左）。内殻の 1s から電子を飛ばすときにはもっと大きなエネルギーが必要で多くの元素において X 線の吸収を見ることとなります（図2右）。一方、原子間距離はたいいていの結晶において数 Å です。この距離をみるには数 Å の波長の X 線を使って回折実験を行うのが常道です（図3左）。ラマン散乱実験では可視光レーザーを物質に照射し、光が物質とエネルギーのやり取りをして光のエネ

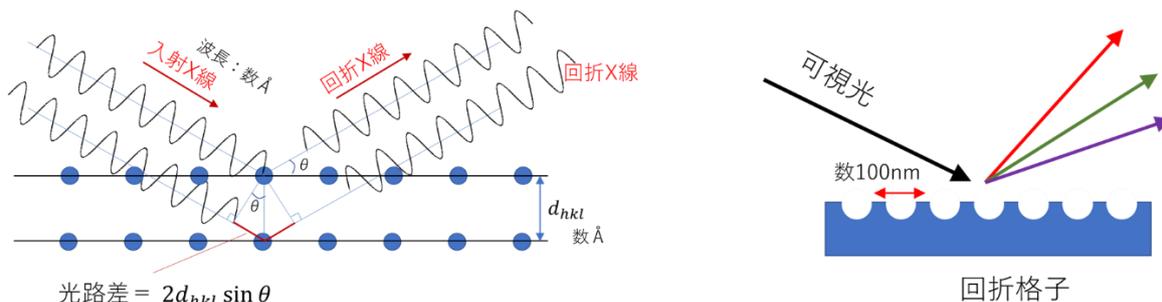


図3 結晶面での X 線回折（左）、可視光用回折格子によるエネルギー分解（右）。

ルギーが変化するのを観測します。エネルギーのずれを測定するために回折格子（グレーティング）を使用します（図3右）。回折格子は人工的に周期的な溝をいれたものです。600 gr/mmとか2400 gr/mmといった回折格子が利用されるのですが、1 mm あたり 600 本とか2400 本の溝があります。溝の間隔は 2400 gr/mm であれば 400 nm くらいになりますから可視光の波長程度ということになり、回折格子を使って可視光を波長別すなわちエネルギー別に分けることができます（詳細は [4] の (3) などをご覧ください）。

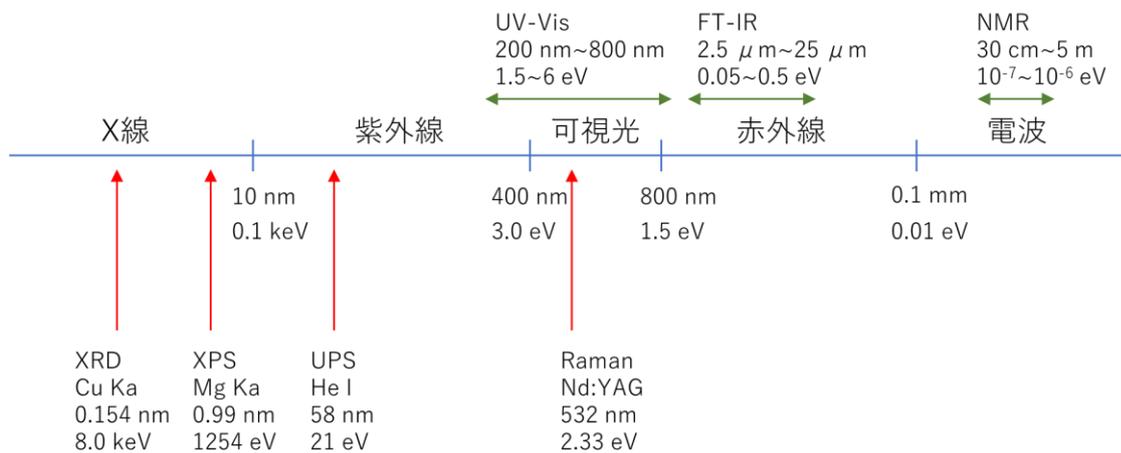


図4 分光実験に利用される光の波長、エネルギー。

電子も波として扱うことがある

電子顕微鏡に使用する電子線は光ではありませんが、光と同じように波としてとらえると都合がよいことがあります。電子線回折実験の時に典型的な場合で X 線回折実験と同様に波の干渉を考えることとなります。電子線を波としてとらえた時の波長は電子線の加速電圧によって変わります。加速電圧と電子線の波長を表に示します。

表1 電子線の波長

加速電圧 (kV)	電子線の波長* (nm)
1	0.039 (0.039)
10	0.012 (0.012)
100	0.0039 (0.0037)
200	0.0027 (0.0025)

* (カッコ内は相対論補正なしで計算した波長)

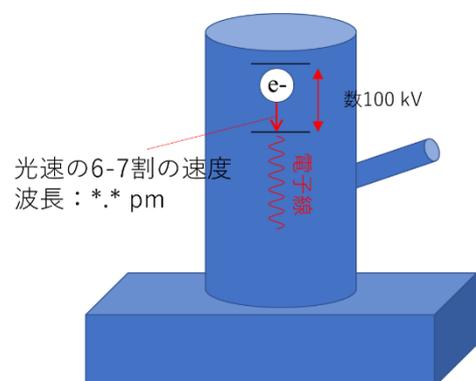


図5 電子顕微鏡の電子は波長が pm (ピコメートル) オーダーになる。

表に示すように透過電子顕微鏡（TEM）でよく使用される加速電圧 100 kV, 200 kV のとき電子線の波長は XRD で使用される波長の二桁くらい小さい値となることがわかります。X 線回折と電子線回折は似ている部分も多いのですがこの波長の違いに注意しておく必要があります。

光の運動量について考える

さて、ここまで光の波長やエネルギーについてみてきたが、ここから光の運動量についてみていきましょう。

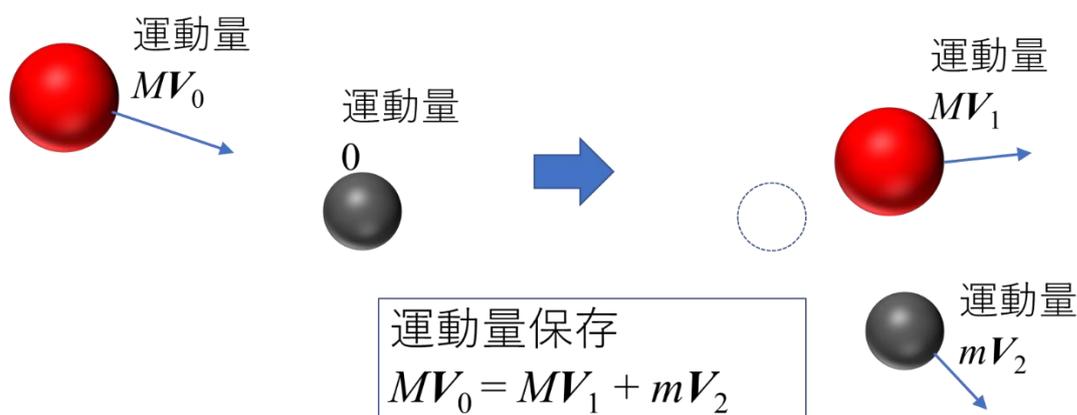


図 6 高校の力学で学習する運動量保存。

高校のときに力学の物体の衝突について学習します。静止している物体 A に速度を持った物体 B が衝突するようなことを想定します。衝突後の物体の速度や方向について問われるのですが、このとき「運動量の保存則」を使用して問題を解きます。

光を物質に照射し電子の準位間遷移がおこるとき、「エネルギー保存則」は当然成り立ち共鳴吸収であれば吸収された光のエネルギーから電子の準位間エネルギー差を議論できます。化学の学生の多くもこのことは理解しています。ただ、「運動量の保存則」のことを意識している学生は少ないのではないかと思います。光で電子を励起したときに、光の粒子としての運動量と電子の波としての運動量の総和が保存されるのですが、何のこと？という感じかもしれません。電子の波としての運動量についてはあとで見ることにして、まずは光の運動量を確認しましょう。

$$E = mc^2$$

$$E = h\nu$$

$$\text{運動量: } p = \frac{mc^2}{c} = \frac{h\nu}{c} = \frac{h}{\lambda}$$

図 7 光の運動量。

と、ここで困ってしまうのですが、光の運動量（の大きさ）は最初に書いた通り $\frac{h}{\lambda}$ ですがこれはどうしてこうなるのかを私はいま説明できません。質量 m の物体が速度 v であるとき、その運動エネルギーは $\frac{1}{2}mv^2$ で運動量は mv です。両者の関係はエネルギーを速度で割りつけて 2 倍したものになっています。一方、光のエネルギーは $h\nu$ でこれを光の速度で割りつけると $\frac{h\nu}{c} = \frac{h}{\lambda}$ とさきに掲げた光の運動量が出てきます。係数 2 はどうする、というのが気になるがそれは波の位相速度と群速度を考えればよいのだというのがよくある説明です。さて、相対論の有名な公式 (?) $E = mc^2$ からスタートするとこれを光の速度で割りつけて光のエネルギーが $h\nu$ ということに注意すると $mc = \frac{h}{\lambda}$ となって質量×速度が運動量 $\frac{h}{\lambda}$ になっていて話はまとまったようにも思えますが、光の質量はゼロなので混乱します。いろいろと混乱するのですが、少なくとも今まで慣れ親しんだ力学の運動量と同じようにエネルギーを速度で割りつけて得られるのであるから一種の定義のようなものだととらえて運動量 $\frac{h}{\lambda}$ を受け入れましょう。

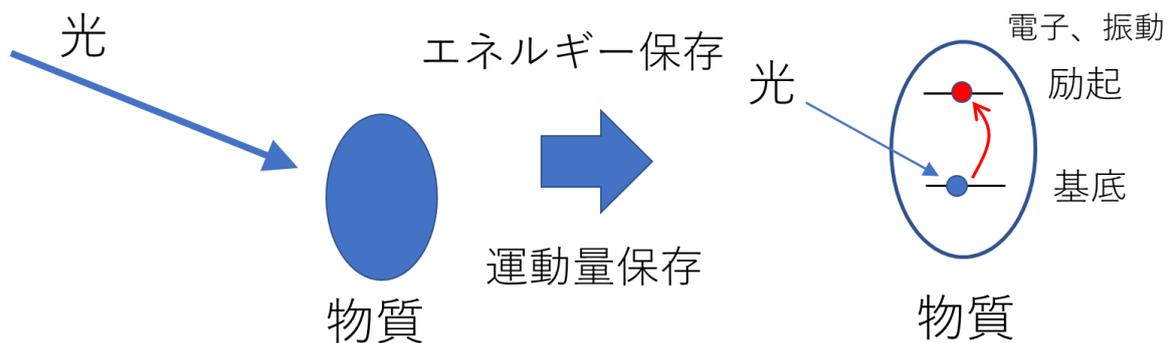
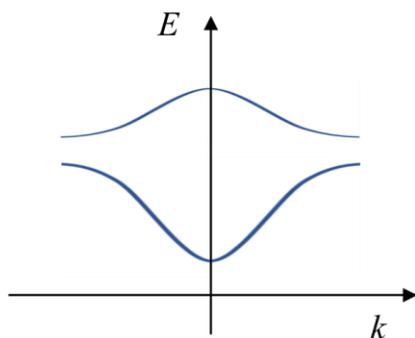


図 8 光が物質と相互作用するとき、エネルギーだけでなく運動量も保存される。

さて、図 6 で粒子間の衝突について運動量が保存されることをみてきましたが、光と物質の衝突においてもこのことは要求されます。光が物質と相互作用するとき、光により電子の励起が起きたり、振動の励起が起きたりします。このような励起が起こる時の一つの条件は光の照射前後でのエネルギーの保存ですが、もう一つが運動量の保存です。そうすると電子や振動について運動量をみていかないとはいけません。これらの詳細は次節以降で議論しますがちょっとだけさわりの部分をみていきましょう。

バンド構造



フォノンの分散関係

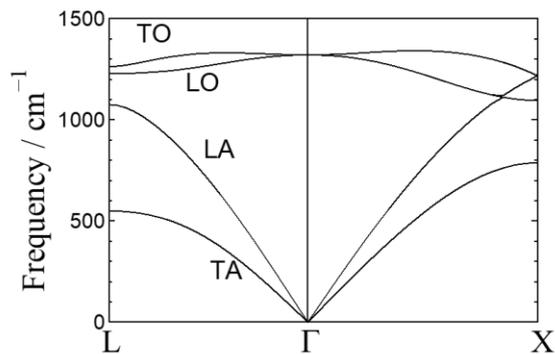


図9 波数 k の関数としてのバンド構造 (左)。フォノンの分散関係の横軸も波数である。

図9のバンド構造やフォノンの分散関係はどこかで目にしたことがあるでしょう。バンド構造はさまざまなタイプのものがあるが、図9左に示したものは横軸が波数 ($k = 1/\lambda$) になっています。ラマンやIR吸収などの振動分光ではフォノンの分散関係を扱います。この横軸もまた波数です。このように波数の関数として描くことを「運動量空間で描く」と表現することがあるが、まさにこれが運動量保存と関係しています。直接バンドギャップのものは光励起しやすいが、間接ギャップのものは原則光励起しにくいとか、ラマンではフォノン分散曲線の Γ 点 (すなわち運動量がゼロ) のところをみるとかといったことはいずれも運動量保存から導かれるものです。この運動量 $\frac{h}{\lambda}$ について“光の”と枕詞をつけて書いてきましたが、実は“波の”と言ったほうがよさそうです。図9の物質中の電子は波として扱ったものですし、同じく図9の物質中の原子の振動も波として扱います。こうしたものについても光と同じような形で運動量を考えますが詳細は次節以降で扱います。

力学の運動量の時には物体の速度に加えて物体の進む向きが重要で、それが重要な時には速度の方向を考えて速度ベクトル \mathbf{v} を使って運動量を $m\mathbf{v}$ とします。これと同じように光の運動量も光の進む方向が重要な時には波数“ベクトル” \mathbf{k} を導入します。波数ベクトル \mathbf{k} の大きさは $\frac{2\pi}{\lambda}$ でベクトルの向きは光の進行方向です。この波数ベクトル \mathbf{k} を使って運動量を表すときはプランク定数を 2π で割りつけた \hbar (エイチバーと読む) を使って $\hbar\mathbf{k}$ と書きます。

(2) 電子線の波長

物質波

電子線の波長が X 線回折実験で使用する X 線の波長より短いこうなる

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

電子線で内殻電子を叩き出して元素分析する (EDS)

物質波

光は波であり粒子であるという光の二重性と同様に電子のような粒子と思えるものも波としての性質をもつ、という考え方でこうした波のことを物質波と言います。物質波の波長は光の運動量が $\frac{h}{\lambda}$ で表せることから物質の運動量 mv を求めて $\frac{h}{\lambda} = mv$ から計算することができます。電子顕微鏡に使う電子線の場合は加速電圧 V_{ac} により電子の運動エネルギー $\frac{1}{2}m_e v^2 = eV_{ac}$ (e 電荷素量) から運動量を求めて波長を計算すればよい。ただし、電子顕微鏡に使われるような電子線のように加速電圧が大きくなると電子の到達速度は光速に近くなります。こうなると相対論的な補正が必要となります。結論だけを書くと相対論補正を考慮した電子線の波長 λ (pm) は次のように書くことができます。

$$\lambda = \frac{1.23 \times 10^3}{\sqrt{(1 + 9.78 \times 10^{-7} V_{acc}) V_{acc}}}$$

この関係式から計算した電子線の波長はすでに (1) で示したものと同じですが、下記の表のようになります。

表 1 電子線の波長

加速電圧 (kV)	電子線の波長* (nm)
1	0.039 (0.039)
10	0.012 (0.012)
100	0.0039 (0.0037)
200	0.0027 (0.0025)

* (カッコ内は相対論補正なしで計算した波長)

加速電圧が 100 kV を超えるようになると波長に相対論の効果が出てくるのがわかります。透過電子顕微鏡では加速電圧が 100 kV, 200 kV くらいのもので使うことが多いでしょう。その電子線の波長は表に示すように一般的な X 線回折実験で使用される銅やモリブデンの特性 X 線よりも 2 桁くらい小さなものとなります。

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こうなる

単結晶 X 線回折実験では結晶の位置を動かしながら回折条件を満足するところを探っていきます。ある回折線 hkl の回折強度を測定しようとする入射 X 線に対して結晶を 3 次的に特定の位置に動かす必要があります。このことを理解するのによく利用されるのがエワルドの反射球です。図 1 は簡単のため 2 次的に描いていますが実際には 3 次元で考えます。座標軸は逆格子軸と呼ばれるもので前章で扱った k がここでも登場します。図 1 の球がエワルド球と呼ばれるものでありますがその直径は X 線の波長 λ の逆数になります。ここでは k_x 軸上に X 線が入射しています。さて、入射 X 線に対して結晶を反時計まわりに回していくとあるところで逆格子点がエワルドの反射球の上に乗ります。このとき入射 X 線の方 S_0 に対して S の方向に回折 X 線が出ていきます。 S_0 と S のなす角が回折角 2θ となります。3 次元のときは逆格子軸が 3 軸になりエワルド球が文字通り球として考えることとなります。入射 X 線に対して 3 次的に回折線が出ていくことが想像できると思います。単結晶 X 線回折実験ではこのように結晶を動かし、1 点 1 点回折強度をとっていくという作業を行います（検出器をフィルムのような 2 次元にして結晶を動かしながら測定すると見かけ上一度に何個もの回折強度をとることは可能ですが、基本的には回折条件を一度に複数満足させるというのは難しい）。

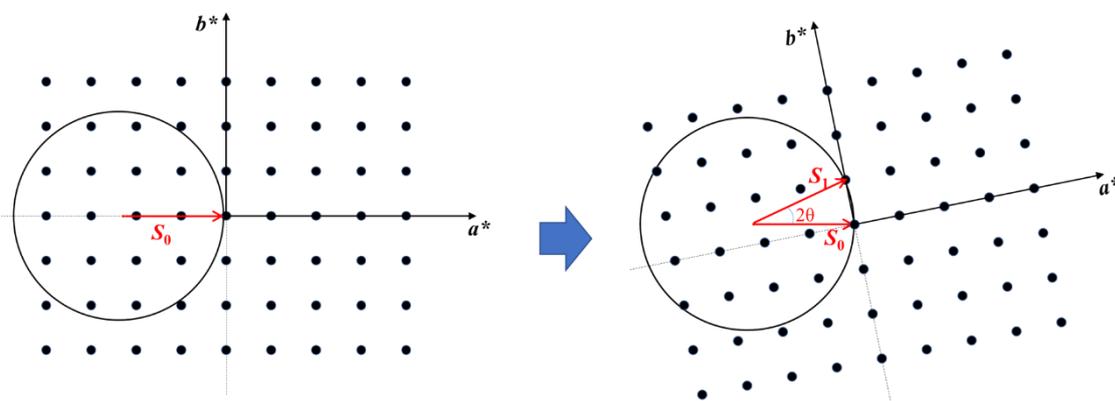


図 1 エワルドの反射球。

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

ところが、電子線で単結晶の回折実験を行うと単結晶を固定したまま図で示した逆格子面をそのまま写し取ったように回折像をえることができます。この違いはどこからくるのでしょうか。それは X 線回折実験に使用する X 線の波長と電子線の波長の大きさの違いによるものです。すでに見てきたように一般的な TEM で使用する電子線の波長は一般的な X 線回折実験で使用する X 線の波長とくらべて 2 桁ほど小さい。エワルドの反射球の直径が波長の逆数であることに注意すると電子線の場合は逆格子点の間隔にくらべてきわめておおきな直径のエワルド球を考えることとなります。図で直径を大きくしていくと徐々に曲線の曲率が小さくなっていくことがわかっていきます。回折条件を決めるラウエ関数は厳密なデルタ関数ではなく広がりを持っています。この広がりを逆格子点の大きさ、あるいは、エワルド球の線の太さで表すことができます。そうしたことを考慮すると、直径の大きなエワルド球上にはいくつもの逆格子点と同時にのる（回折条件を複数の回折点が同時に満足する）ということが理解できると思います。

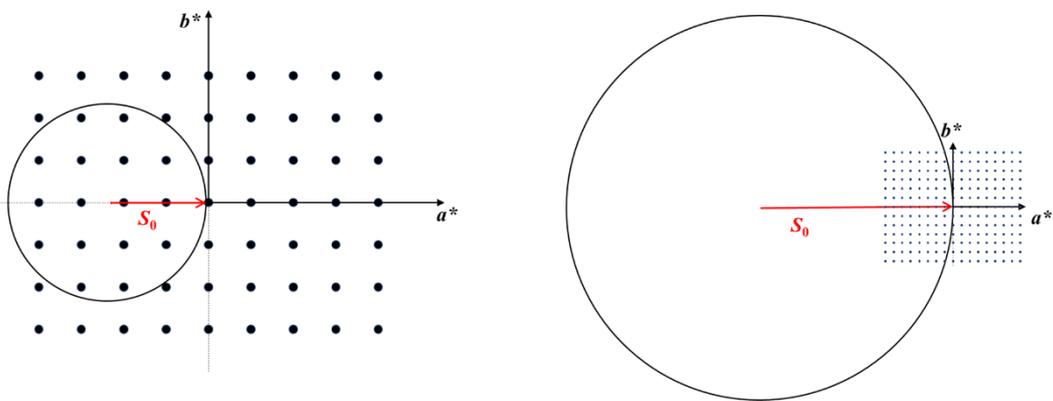


図2 X線（左）、電子線（右）のエワルドの反射球。図の電子線の場合、 b^* 軸上の何点かの逆格子点のエワルド球上についており回折条件を満足している。

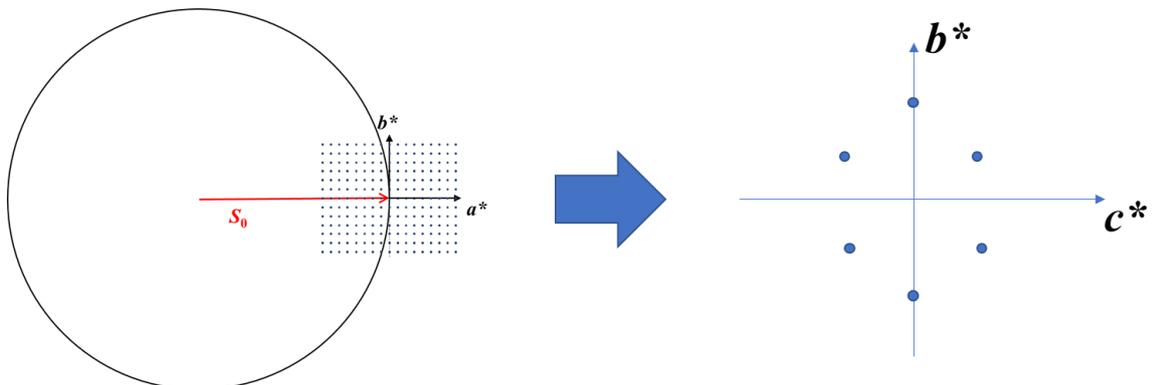


図3 図2の電子線の場合、例えば図の右のような回折パターンが結晶を動かさずに測定できる。X線と同じようなパターンを得るにはプリセッションカメラが必要になる。

電子線で内殻電子を叩き出して元素分析する (EDS)

電子線の波長がきわめて短いことをみてきたが、これは電子線のエネルギーがきわめて大きいことを意味しています。大きなエネルギーの電子線が照射されると試料を組み立てている原子にはさまざまなことが起こります。このさまざまなことを利用して分光実験が行われます。よく利用される実験は SEM や TEM に組み込まれたエネルギー分散型 X 線分析 (EDX あるいは EDS) と呼ばれる元素分析実験です。これはエネルギーの大きな電子線で内殻電子がたたきだされた後、上の準位から電子が内殻準位を埋めにきたときに放出される X 線 (元素ごとに決まったエネルギーの特性 X 線) で元素分析を行うものです。これ以外にも EELS などの実験も行われます。

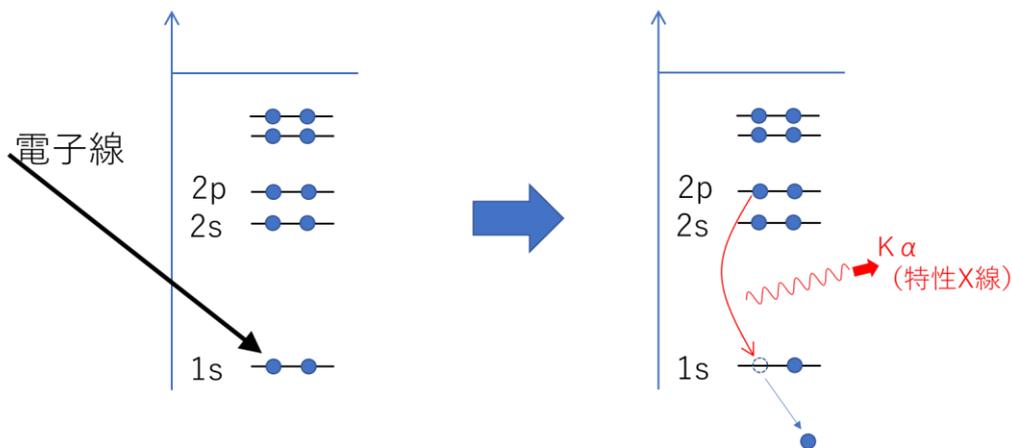


図 3 電子線により 1s 内殻電子の叩き出しが起こる (左)。1s の準位に空きができるので上の 2p 準位から電子が埋めに来る。2p-1s のエネルギー差に対応する X 線が放出される。この X 線のエネルギーは元素ごとに異なるので元素分析が可能である。

(3) 原子の中の電子のエネルギー

原子軌道のエネルギーを数値で見ると

2原子分子の分子軌道

内殻は分子軌道にあまり寄与しない

内殻のエネルギー準位を利用した元素分析 (EDS)

異なる元素間の結合

原子軌道のエネルギーを数値で見ると

大学1年生で量子論を学び、原子軌道のエネルギー準位についても一通り学習します。化学の学生であればこのときの知識をベースに無機化学や有機化学の専門の講義に入っていくと思います。多くの学生は図に示した定性的な原子軌道のエネルギー準位については比較的理解していて原子番号の若い元素については基底状態の電子配置をこの図1をもとにすらすらと書くことができます。

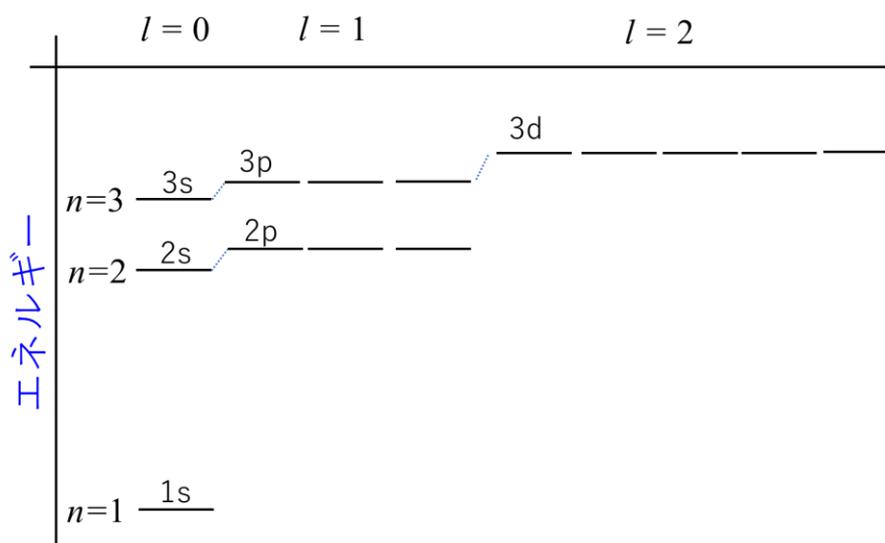


図1 定性的な原子軌道のエネルギー準位図。

しかし、それらの軌道が定量的にどのくらいのエネルギーなのか、原子番号増加とともにどのようにそのエネルギーが変化していくのかといったことをきちんと理解している学生はそう多くはないのではないかと感じています。このあたりの感覚が抜けているとどういう光で何をみるのか、分光実験で何を測定してどういうことがわかるのかということをつかみづらと思います。まずはこのあたりのところをみていくことにしましょう。

水素の原子軌道はシュレディンガー方程式を解析的に解くことができ、その軌道エネルギーは以下のように書くことができます。

$$E = -\frac{1}{2n^2} \quad (\text{ハートリー})$$

注意しないとイケないのは水素の場合は軌道エネルギーが主量子数 n だけで決まってしまう、よく見慣れた図とは異なり $2s, 2p$ でエネルギー差がないということです。また、上の式のエネルギーの単位は原子単位系のエネルギー単位であるハートリーが使用されています。1 ハートリーが 27.2 eV 程度であることに注意して水素の軌道エネルギーを図にしてみると次のようになります。

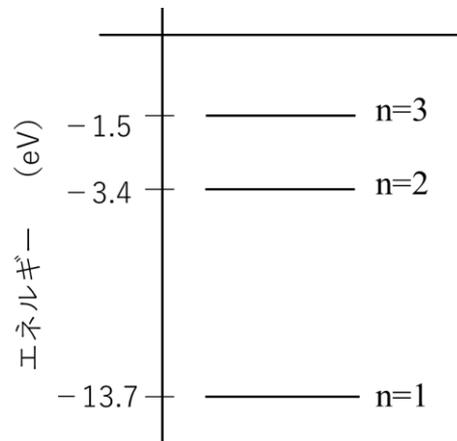


図2 水素原子の原子軌道のエネルギー準位を eV 単位で表記したもの。

この図をみて気がつくことがいくつかあります。まず、軌道エネルギーがマイナスの値を持っているということ、軌道エネルギーは等間隔に高くなっていくのではなく n が増加するにしたがって 0 に近づいていく間隔は小さくなっているということです（逆に言うと、 $n=1$ から $n=2$ への飛びがとても大きい）。そもそも、このエネルギーの原点（エネルギーゼロ）はいったい何なのかということも考えなければいけません。このエネルギーゼロは真空準位と呼ばれるもので運動エネルギーをもたない電子（静止した電子）が真空中に何も束縛を受けないで置かれているときの電子の位置エネルギーのことです。軌道エネルギーがマイナスになっているのは、この真空中にぽかんと置かれた状態よりもエネルギー的に安定になっていることを示しています。これは電子が何かに引き付けられそれにより束縛を受けることにより安定化していると理解することができます。もちろん、その何かというのは原子核です。

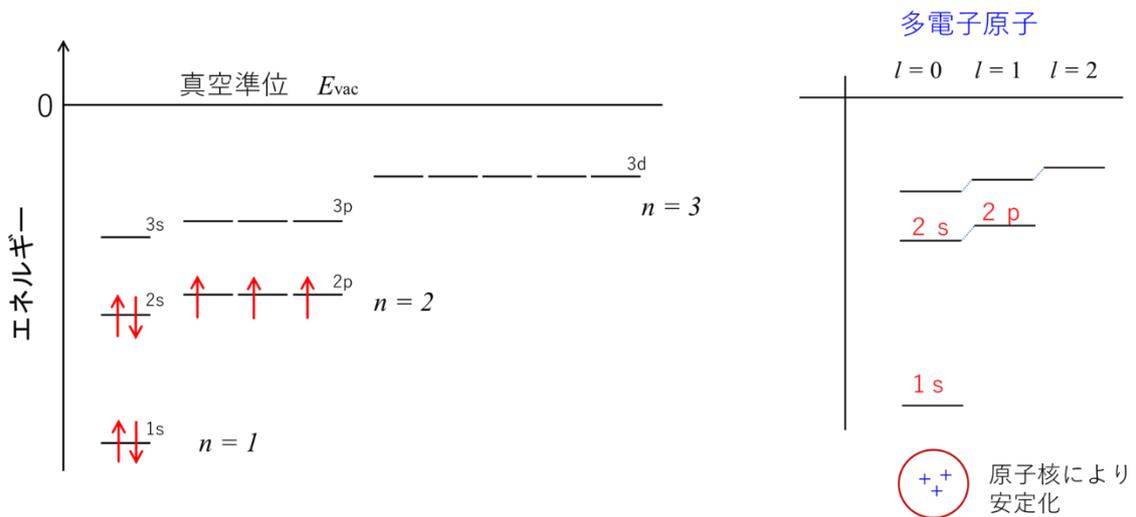


図 3 多電子原子の電子配置（この例は窒素）と真空準位（左）。原子の中の電子は原子核による束縛により安定化し、真空準位（エネルギーゼロ）よりも低いエネルギーとなっている。

そのように考えると答えは自明なのですが、この原子軌道のエネルギーは元素ごとに異なっているはずですが。なぜなら元素ごとに原子核中の陽子の数が異なり、電子を引き付ける力が違うのですから。実際に、 $1s$ 軌道のエネルギーを元素ごとに並べてみると下の図のようになります。

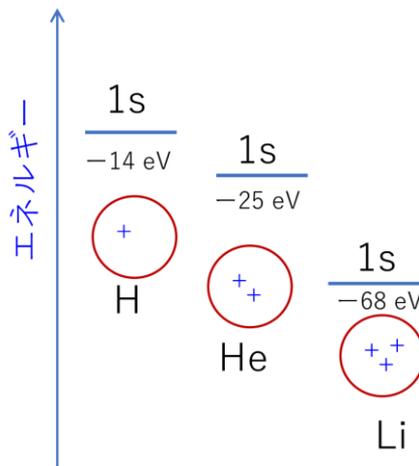


図 4 $1s$ 軌道は原子番号増加とともに深くなる。

予想した通り、原子番号が大きくなるに従い、 $1s$ 軌道は深くなっています。もちろん、この図のあとも原子番号増加で $1s$ 軌道は深くなっていき、遷移金属のところでは $1s$ 軌道エネルギーは数～数 10 keV にまで深くなります。

2 原子分子の分子軌道

再び時計の針を大学1年生の春に戻すと、原子軌道を学んだ後に水素2原子分子の分子軌道について学習します。分子軌道が原子軌道の線型結合で近似できる（LCAO 近似）として計算を進めると2つの分子軌道がでてきます。2つの分子軌道は図の結合性軌道と反結合性軌道で、水素分子の場合はエネルギー的に得をする結合性軌道に電子が収まってめでたしめでたしとなります。

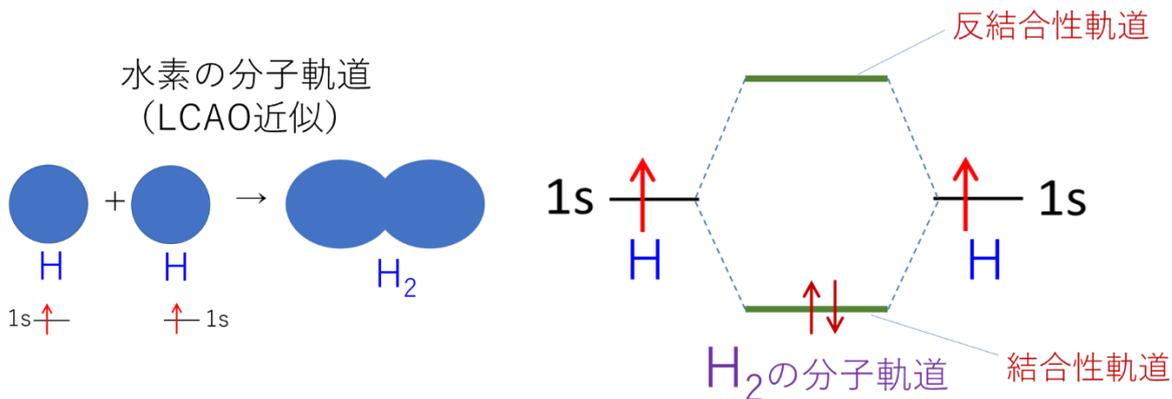


図5 水素分子の分子軌道。

水素分子を学んだあとは電子の数が多いい N₂, O₂ の分子軌道を学習します。この2原子分子の分子軌道からは非常に多くのことを学びます。σ や π といったことが登場するだけでなく、一般には σ と σ* の分裂のほうが π-π* の分裂幅より大きくなること、O₂ 分子に電子を入れていく際にフントの規則に従って最後スピンをたてて入れることにより常磁性を説明できることなどなどたくさんを学習します。非常に教育効果の高い図5の酸素分子の分子軌道ですが、あまりに多くのことが教えられるために学生に盲点になっていることがあるのではと感ずることがあります。それは図5にあらわれていない1sはどうなっているのだ、ということについてです。

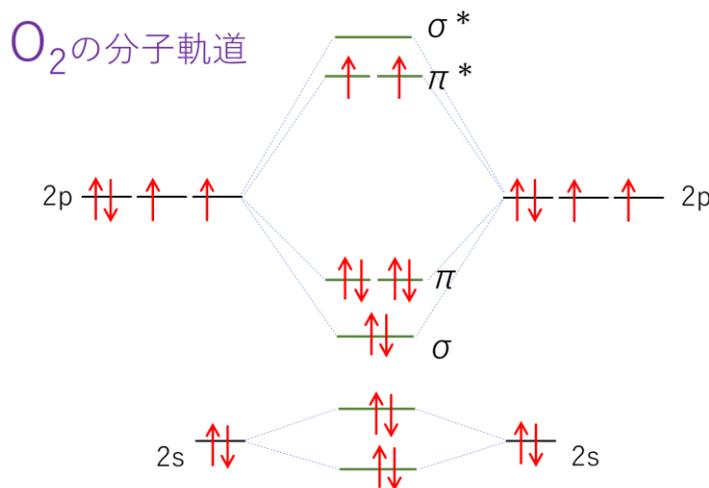


図5 酸素分子の分子軌道。

それについては水素分子と同じように考えればよいのではないかと考える学生が多いように思います。また、実際にそのような分子軌道の定性的な図（図5の下に図4をつけたような図）を見かけることもあります。しかし、ここで思い出していただきたいことが一つあります。水素のところで $n=1$ から $n=2$ へのエネルギーの飛びが大きいことを確認しました。このことはほかの元素でも同じというか原子番号増加で大きくなります。酸素だと $1s$ と $2s$ のエネルギー差は 500 eV くらいあります。一方、 $2s$ と $2p$ のエネルギー差は 10 eV くらいしかありません。図6のように原子軌道のエネルギー準位図の模式図を書くことが多いのですが、この図の $1s$ と $2s$ のエネルギー差と $2s$ と $2p$ のエネルギー差は全然実際の酸素のそれとは異なっています（実寸でそれを表現すると $1s$ は図に入らないので仕方ないのですが）。実際には $1s$ の位置は図6のイメージよりもずっとずっと深いということを理解しなければいけないということです。もう一つ重要なことは、このように原子番号が増加すると $1s$ 軌道は深くなっていきますが、電子をうめていった最後の価電子のところはどの元素でも真空準位近くになっているということを理解することです。この価電子付近の電子が分子軌道や結晶の結合を支配するというを次に見ていきましょう。

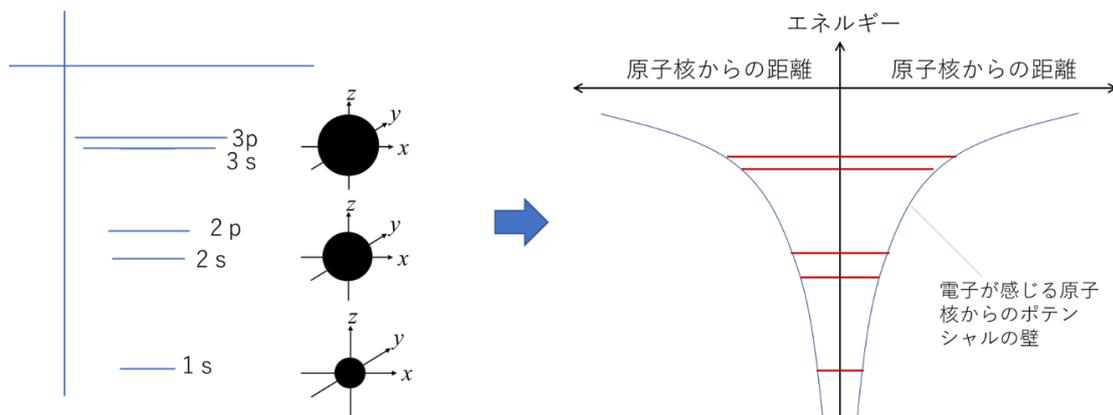


図6 原子軌道の広がりを棒の横方向の長さで表した図（左）とこれを仮想的な井戸で表した図（右）。

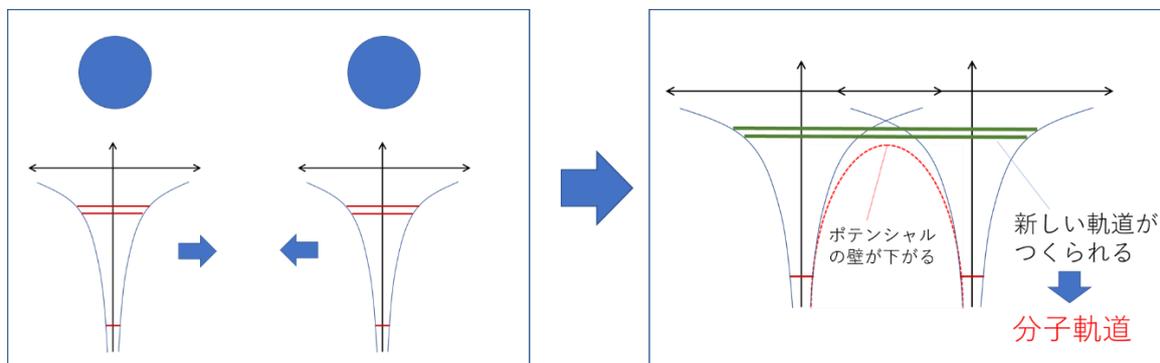


図7 2原子分子が作られるイメージ。図6の原子軌道をもつ2つの原子が近づいてくる（左）とポテンシャルの重ね合わせがおきて赤の点線で示したような変化が起こる（右）。するとエネルギーの高い位置にある軌道間で分子軌道が形成される。

内殻は分子軌道にあまり寄与しない

図7に2原子分子が形成されるイメージを示しているが図に示しているとおりの多くの分子や結晶において内殻の電子は分子軌道形成に大きくかかわらないと考えてよいと思います。したがって、酸素の2原子分子を考えるときには図5のように2s, 2pだけを考えればよいということになります。計算科学において計算コストを小さくするために内殻の電子は考えません、というやり方があります。分子の場合だったらヒュッケル法、結晶の場合だったら擬ポテンシャル法といったものですがそうした手法でも分子や結晶の重要な性質をとらえることが可能なのは図7で示したように重要な結合は価電子に近いところで形成されるからです。逆に結合のところに内殻の電子が関わらないとすれば、内殻の準位はどんな相手と結合を作っても“あまり”変化しないので元素固有の値とみなすことができます。このことを利用して、内殻の電子の準位を測定することで元素分析を行うことが可能です(図8)。

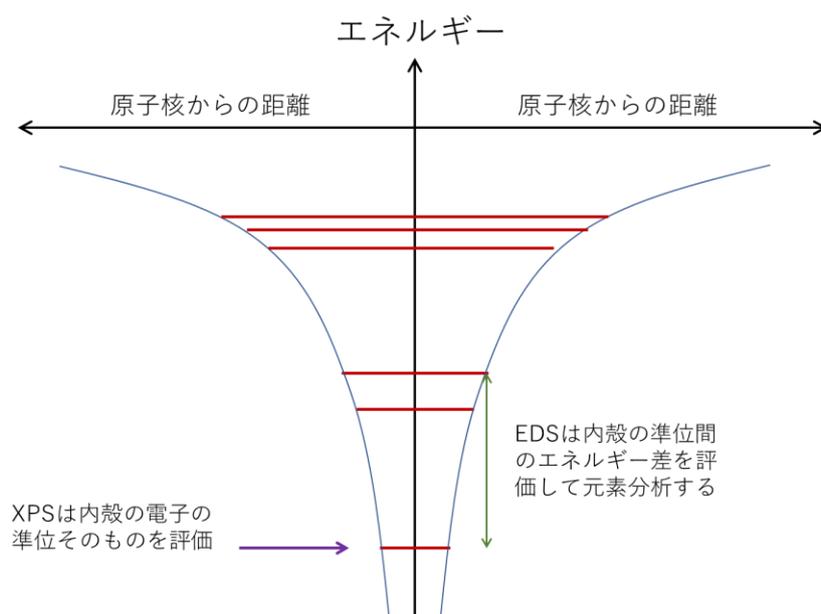


図8 内殻の準位が分子軌道などにあまり寄与しないことを利用してXPSやEDSは元素分析を行っている。

内殻のエネルギー準位を利用した元素分析 (EDS)

内殻の軌道エネルギーをみることで元素分析ができることを述べました。XPS などの手段がこれに対応します (図 8)。もう一つよく行う元素分析手段に TEM や SEM に付属する EDS があることを前節でみてきました。この EDS は内殻の軌道エネルギーそのものを見るのではなく、内殻の複数の軌道間のエネルギー差をみるものです。内殻の電子、例えば 1s 軌道の電子が何らかのエネルギーで叩き出され、軌道の空きができたところに 2p の電子が落ちてくると 2p と 1s の差だけエネルギーがあまります。あまったエネルギーは何らかの形で放出されるが光の形ででていくと発光になります。遷移金属くらいになるとこのエネルギーが keV オーダーすなわち X 線になることを先に述べました。また、分子軌道や結晶内の結合に内殻の電子はあまり大きく寄与しないこと、すなわち内殻の電子のエネルギーは孤立原子の時と大きく変化しないことを述べました。遷移金属のような原子番号が大きいところでは 1s はもちろん 2p も上で述べた内殻の電子と考えてよいと思います。そうだとすると 2p と 1s のエネルギー差は元素に固有でその元素が他の元素と結合を作っても大きく変化しないと考えてよいということになります。つまり、2p と 1s のエネルギー差を測定すれば元素分析できることになります (図 8)。遷移金属くらいだと 2p と 1s のエネルギー差は X 線の領域となり、2p の電子が 1s に落ちた時に発せられる X 線 (元素ごとに固有のエネルギーとなるので特性 X 線という) で元素分析を行うのが EDS です。また、元素分析の部分にのみに特化した蛍光 X 線分析装置も原理としては同じものです。

異なる元素間の結合

価電子に近いところで分子軌道が構築される、というイメージは異核2原子分子や遷移金属酸化物などを理解する際に重要です。とても簡単な分子であるLiHの分子軌道はHの1sとLiの2sが主役になりますし、3d遷移金属酸化物は図9の右の絵のようなイメージをもつとよいでしょう。

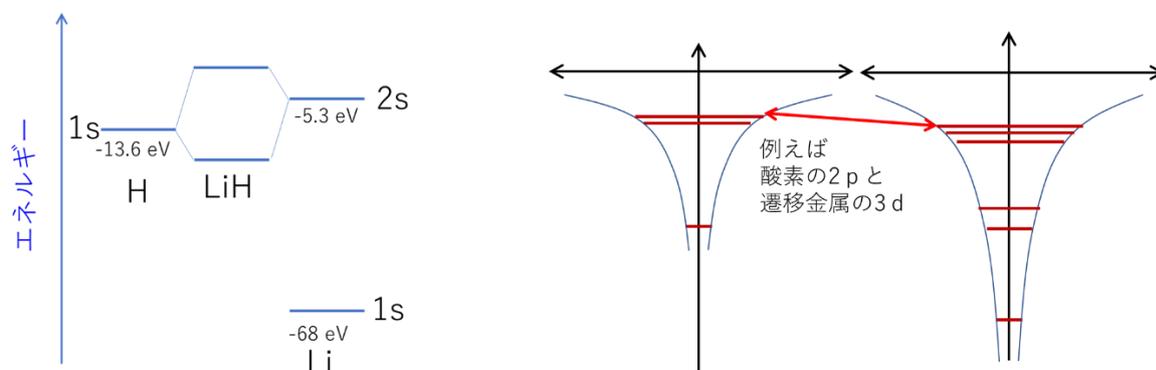


図9 LiH分子の分子軌道(左)。右は3d遷移金属酸化物だが、実際には3d金属の内殻はずっと低いことに注意。

(4) 固体の中の電子（模式図的なエネルギーバンド）

水素の分子軌道を拡張する

バンド構造の書き方その1（模式図）

N型半導体、P型半導体

LEDの発光原理とフォトダイオードの光検出原理

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ろう

LEDもフォトダイオードも太陽電池もみなダイオード

EDS検出器は励起電子の数でエネルギーを評価する

水素の分子軌道を拡張する

前節で原子1個の中の電子のエネルギー、すなわち原子軌道のエネルギー準位からスタートし、分子軌道がどう構築されていくかというところをみてきました。本節ではこれを拡張し固体の中の電子についてみていきたいと思います。原子1個の原子軌道から、原子2個の分子の分子軌道を拡張したが、さらに原子数を増やした時のことを考えましょう。電子数が増えてくるともはやひとつひとつの準位（これを状態という）を記述することができないので束としてまとめて考えます（これをバンドという）。

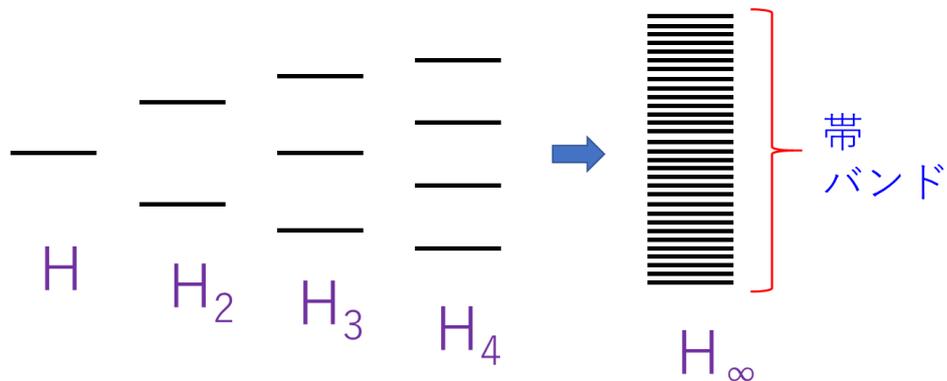


図1 水素一次元固体（右端）のエネルギーバンド。

バンド構造の書き方その1 (模式図)

エネルギーバンドはいろいろな形で登場してきますが、まずはおおづかみするために、模式図的なエネルギーバンドの表記からみていきましょう。

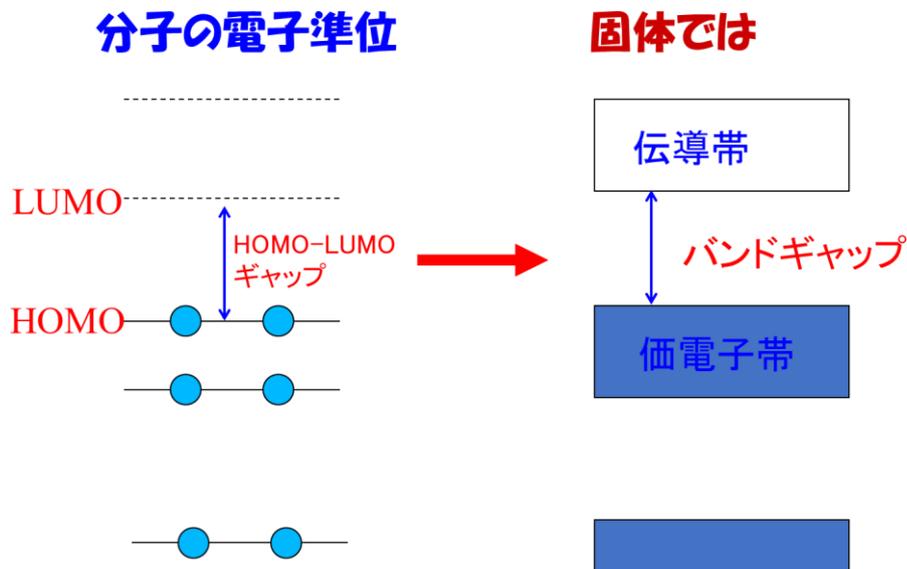


図2 固体のエネルギーバンドを模式的に示したもの。

図2はあまりに漫画的で得られるものが少なそうですが、HOMOに対応するのが価電子帯、LUMOに対応するのが伝導帯、2つのバンド間のギャップがバンドギャップといったことが図2から読み取れます。

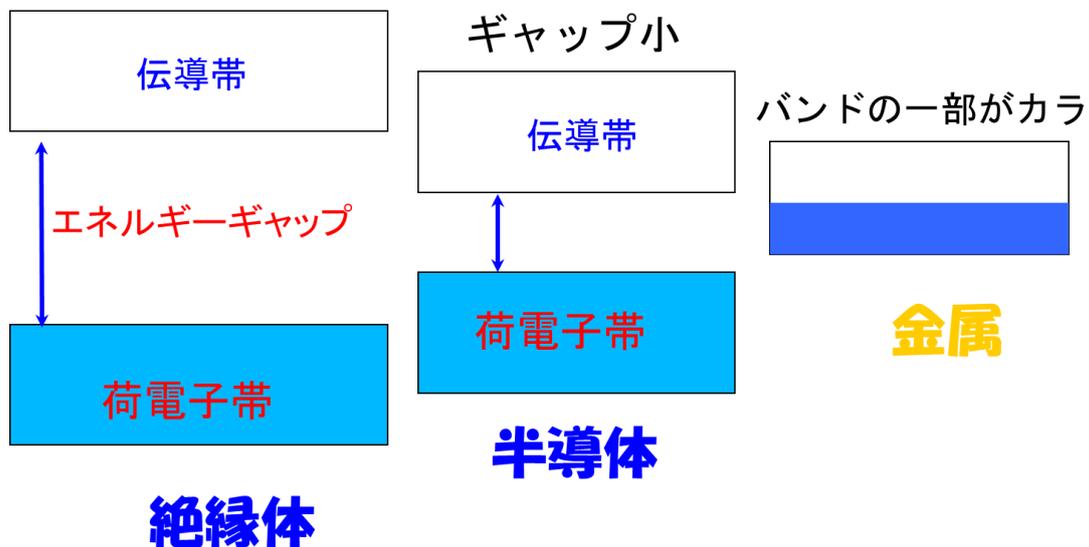


図3 金属、半導体、絶縁体をエネルギーバンドで説明する。

さらにちょっと注意が必要なのはバンドの中の電子の電氣的なふるまいである。価電子帯にはたくさんの電子が存在していますがバンドが電子で満たされると、たとえ電場がかかってもその電子は自由には動くことができない、ということをおさえておきましょう（図 3）。一方、空のバンドに電子が入った場合は、その電子は自由に動くことができ、電気を流せます。そのような理解で図 3 の絶縁体のバンドを眺めると、価電子帯には電子がたくさんいるが動けない、伝導帯に電子がいれば電気を流せるが空っぽのため電気を流せない、ことがわかります。一方、金属はというと金属はバンドギャップがなく、図 3 のようにバンドの一部を電子が埋めています。この一部を埋めた電子は自由に動くことができ、電気をよく流すことができます（この電子が自由電子）。

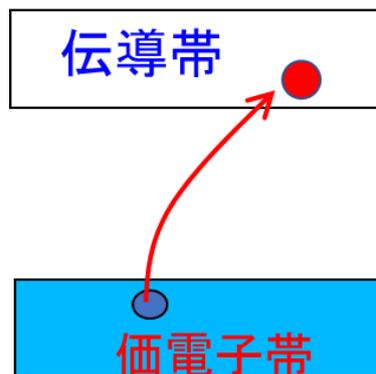


図 4 ギャップが小さければ何らかのエネルギーで価電子帯から伝導帯へ電子を励起できる。励起した電子は伝導帯を移動でき、電気を流せる。

N 型半導体、P 型半導体

さて、図 3 を眺めていると半導体は絶縁体と同じではないかという疑問がわくと思います。しかし、ギャップが小さくなると図 4 で示したように小さなエネルギーで価電子帯から伝導帯へ電子を励起できます。伝導帯に電子がいると電気を流せるようになります。金属ほど電気を運ぶ電子の数は多くないので金属ほどの伝導性はないけれど絶縁体よりは伝導性があるので半導体と呼ばれます。

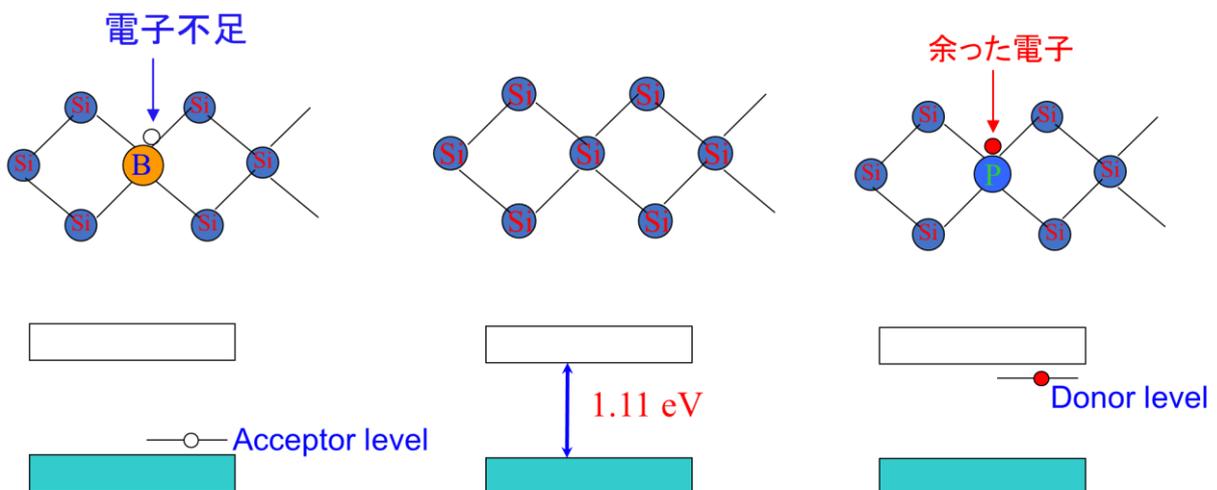


図 5 不純物半導体の模式的な説明。シリコンにリン (P)、ホウ素 (B) をドーピングし、N 型、P 型半導体をつくる。

図 4 で示した半導体は何も不純物をいれていないもので真性半導体と呼ばれます。純粋なシリコンやゲルマニウムはこの真性半導体になります。電子デバイスにこのような真性半導体が使われることはまれで図 5 に示したような不純物半導体が利用されています。シリコンの右隣（すなわち電子数が多い）のリンをドーピングすると図 5 のように電子が余ります。余った電子は結合に利用されない宙ぶらりんの電子でエネルギー的に高いものになります。伝導帯のすぐ近くのエネルギーの高い位置にドナーレベルが形成されるイメージになります。伝導帯まではすぐ近くで室温くらいのエネルギーで容易に伝導帯へ励起されます。伝導帯に入った電子は電気を運べます。ですので不純物半導体は真性半導体よりも桁違いに電気伝導性が高くなります。

一方、周期表の左側の元素をドーピングするとリンの場合と逆のことが起こります。図 5 ではホウ素をドーピングした場合を示していますが、4つの結合をつくるには電子がたりないため図で白丸で書いた穴ができます。どこからか電子を調達してこの穴をふさぎたいと思います。この穴を模式的に描くと図 5 のアクセプターレベルになります。価電子帯の電子をトラップしてこの穴をふさごうというものです。価電子帯の電子を励起してこのアクセプターレベルに上げると今度は価電子帯に穴ができます。そのままですがこれをホールと言います。ホールは電子が抜けた穴で実体はありません。しかし、このホールが価電子帯にできると電気が流れやすくなります。なぜでしょうか。価電子帯の電子は身動きができませんでした。すべての状態が電子で埋まっているからです。しかし、ここにホールができるとそこへは電子の移動が可能になります。すると移動した電子のところにホールが移動します。ホールは実体のないものと説明しましたが、遠くから見ている人にはあたかも+の電荷をもったホールが移動しているように見えます。すなわちホールが電気を運ぶキャリアに見えるということです。

LEDの発光原理とフォトダイオードの光検出原理

N型半導体では伝導帯に励起した電子が電気を運びます。Negativeな電荷をもった電子がキャリアなのでN型と呼ばれます。P型半導体では価電子帯につくられたホールが電気を運びます。Positiveな電荷をもつように見えるホールがキャリアとみなせるため、P型半導体とよばれます。N型半導体とP型半導体を2つ組み合わせるとダイオードができます。さらに、PNPやNPNと3つ組み合わせるとトランジスタができます。さて、ダイオードは整流素子として機能するだけでなく発光ダイオード(LED)や太陽電池へ応用されることはよくご存知かと思います。

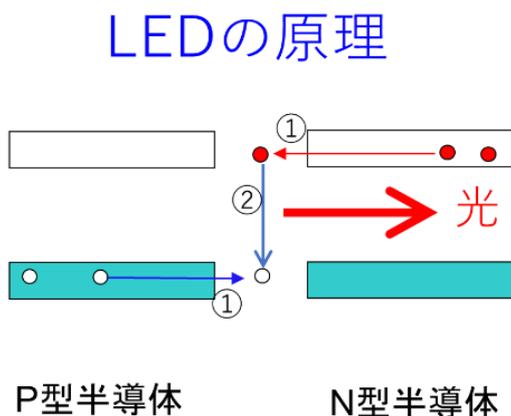


図6 LEDの発光原理。①N型半導体に外部電源から注入された電子、P型半導体に注入されたホールがそれぞれの伝導帯、価電子帯を流れる。②界面のところで電子がホールと結合するとエネルギーが余る。これが光として出ていくとLEDとなる。

図6はきわめて簡単化したLEDの発光原理を示しています。さて、図6の矢印をすべて反転させてみましょう。図7のような流れになります。すなわち、光が照射されて、電子-ホール対が形成され電子、ホールの流れができる。これは光センサー、フォトダイオードの動作原理です。自転車のオートライトはこのフォトダイオードで明るさを検知していて日中太陽光が射しているときは電流が流れてライトをつけないようにして、夜間電流が流れなくなって光がなくなると判断したときに自動的に点灯させるようなしかけです。デジタルカメラのCCDやCMOSといったイメージセンサーも基本的に光の検出は図7のように行っています。ここまでフォトダイオードを光を検出するもの、というような説明にしてきましたが、光を電気に変換するものと理解すると太陽電池もこの原理ではないかと推測できます。

フォトダイオードの原理

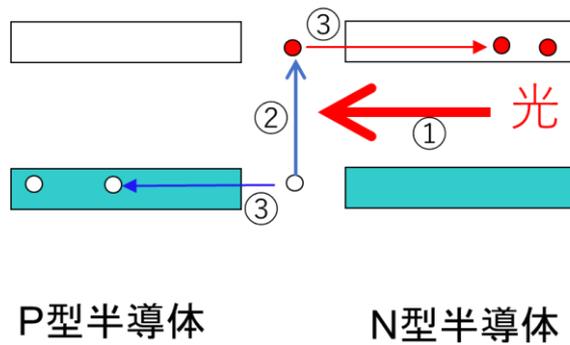


図7 フォトダイオードの動作原理。光励起した電子、ホールが分離（電荷分離）することで光を電流に変換する。

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ろう

図6や図7は模式図としても少し単純化しすぎかもしれません。LEDの原理や太陽電池の原理を教科書で見た方はもっと複雑な絵だったと記憶しているでしょう。その記憶は正しく、実際にはもっと複雑な図を描かないといけません。何が違うのかというと、フェルミレベルというものを考えないといけません。フェルミレベルは正確な定義は成書を読んでいただくとして、ここではフェルミレベルまでの準位（状態）は電子が占めてよいというようなラインだと理解することにします。このラインはN型半導体だとドナーレベルあたり、P型半導体だとアクセプターレベルあたりになります（図8(上)）。

PN 接合

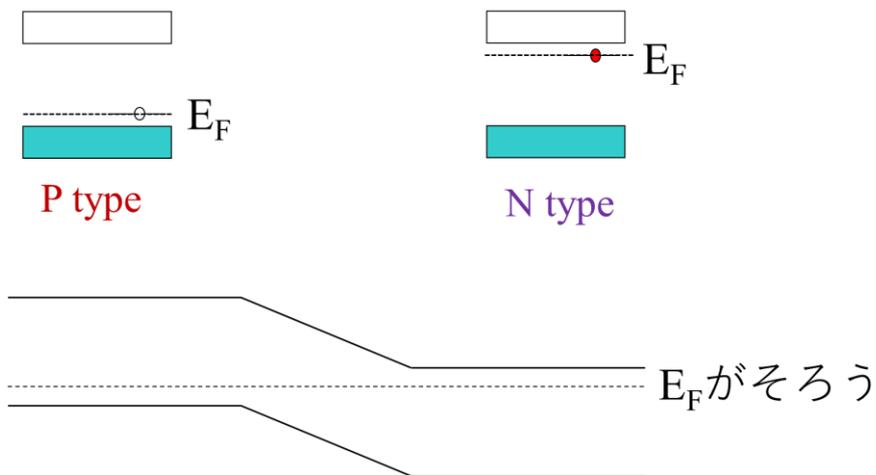


図8 (上) N型半導体、P型半導体のフェルミレベル E_F の位置。(下) N型、P型半導体が接合したときのバンド構造の模式図。

LED もフォトダイオードも太陽電池もみなダイオード

ここで図8(下)のようにN型、P型半導体が接合したときを考える。このとき両者のフェルミレベル E_F がそろおうように電子の移動が起こります。どちらの立場から考えてもよいが、N型を基準にみるとP型の方が E_F の位置が低いのでこの位置を高くするためN型の価電子帯の電子を少しP型の方に移動させて積み上げます。N型、P型半導体の接合面のところではバンドがなめらかにつながるようにななめにバンドを描いています。ダイオードはこのようなモデルとなるのでLEDの原理や太陽電池の原理はこのような絵からスタートしていることが多いと思います。図8(下)に光照射するとどういふことがおこるでしょうか。光照射されると価電子帯から伝導帯に電子が励起されます。同時に価電子帯にはホールが形成されます(図9(中))。P型半導体の伝導帯に励起された電子のことを考えてみましょう。右側に目を転じると伝導帯は一続きになっていて右側(N型半導体側)のほうが低い。電子はエネルギーの低い側に移動したがるのでP型で励起した電子もN型半導体の伝導帯に集まります。逆にN型の方で励起した電子はそのまま残るのでN型側に励起電子が偏ります。また、光励起したときに生成したホールは励起電子と逆の理屈でP型半導体の価電子帯に集まります。電子が集まったN型の方はフェルミレベルが上昇します(電子のエネルギーが高くなるから)。一方、ホールが集まったP型のほうのフェルミレベルは下にさがるのでP型とN型のフェルミレベルに差ができます。この差こそが太陽電池の起電力になります。もし、外部回路に接続されていれば、エネルギーの高い励起電子が何らかの仕事をしたのち、P型半導体の価電子帯にあるホールのところへ移動するということになります。

太陽電池

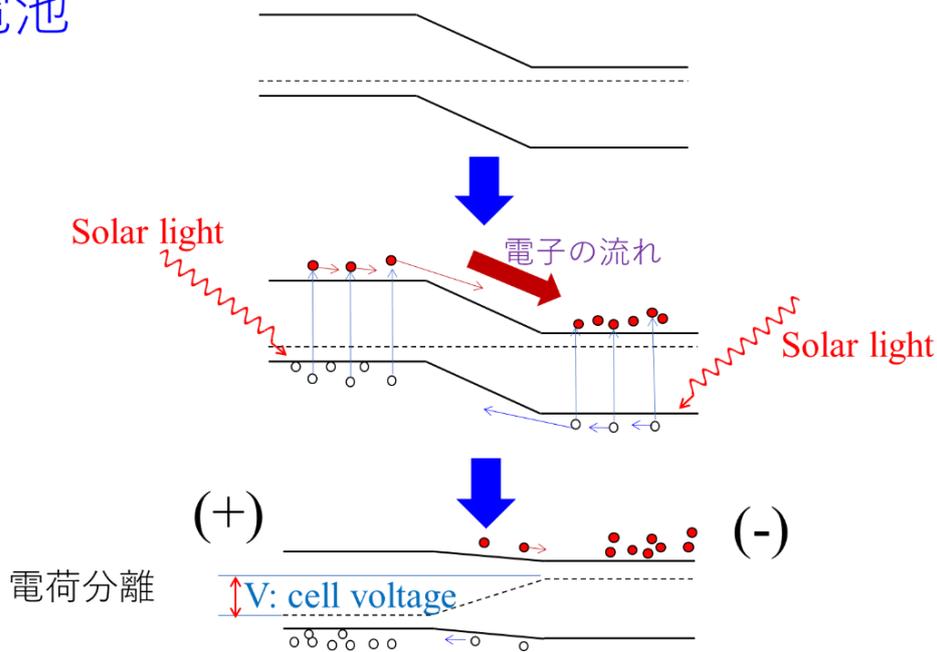


図9 (上) N型半導体、P型半導体のフェルミレベル E_F の位置。(下) N型、P型半導体が接合したときのバンド構造の模式図。

EDS 検出器は励起電子の数でエネルギーを評価する

フォトダイオードは分光実験でも頻繁に使用する重要なデバイスですが、太陽電池はちょっと脱線し過ぎました。分光実験に戻ります。分光実験において半導体は重要です。さまざまなところで電子機器が利用されておりその内部に半導体が利用されているというのはもちろんですが、もっと直接的に光の検出器として半導体を利用することがあります。TEM や SEM で利用される EDS 元素分析の検出器、XRD の二次元検出器、XAFS の蛍光 X 線検出器、Raman の CCD 検出器などさまざまな場面で半導体検出器が利用されています。

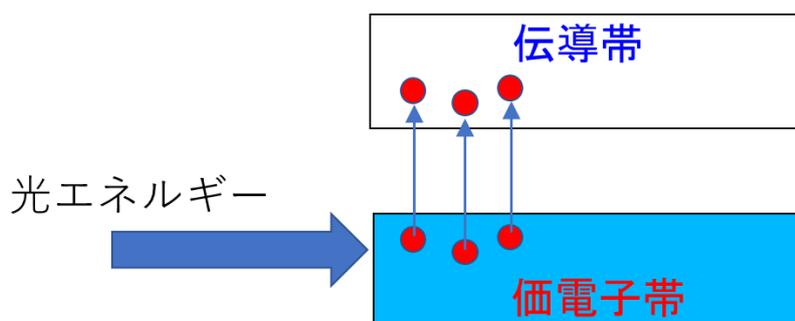


図 10 半導体検出器の基本原理。入射した光により価電子帯の電子がいくつ伝導帯へ励起されたかでエネルギーを評価できる。

フォトダイオードのところですでに説明したように半導体検出器では基本的には図 6 のように光エネルギーを電気の形で検出します。EDS 検出器では励起した電子-ホール対の数によりエネルギーの評価も行っています。エネルギーの分解能は一般的には高くなく、100 eV 以上あるものが一般的です。蛍光 X 線の検出を行うわけですが分解能が高くないため $K\alpha_1$, $K\alpha_2$ の分離は難しい。XRD、XAFS などではエネルギー分解は行わず単純に入射光子数を検出することが多いと思います。ラマンの検出器においては回折格子によりエネルギー分解を行い、CCD 検出器は XRD などと同様、位置分解機能だけを利用します。

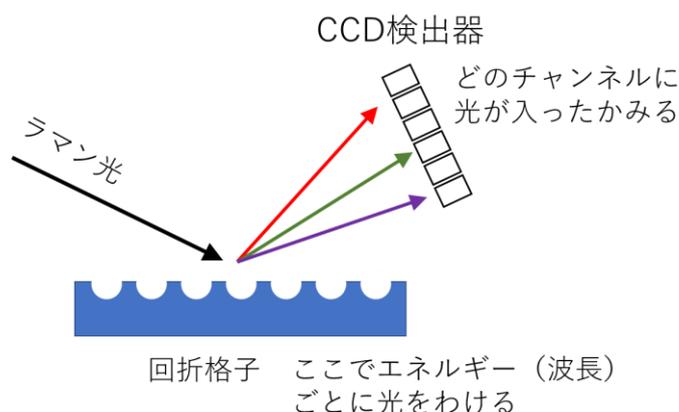


図 11 ラマンの CCD 検出器。ラマン光のエネルギー (ラマンシフト) は回折格子で分解し、CCD はどのチャンネルに光が入ったかだけを見ている。

(5) 波数の関数としてのエネルギーバンド (電子の運動量)

水素の分子軌道を拡張して一次元結晶のバンドを描く
ちょっと脇道 (等核2原子分子の分子軌道)
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
直接ギャップと間接ギャップ (運動量保存)
電子状態密度 (DOS)

水素の分子軌道を拡張して一次元結晶のバンドを描く

前節で固体の中の電子をどのようにとらえるかについて、かなり模式的なバンド構造を示して議論しました。ここではもう少し情報量のあるバンド描像についてみていきます。

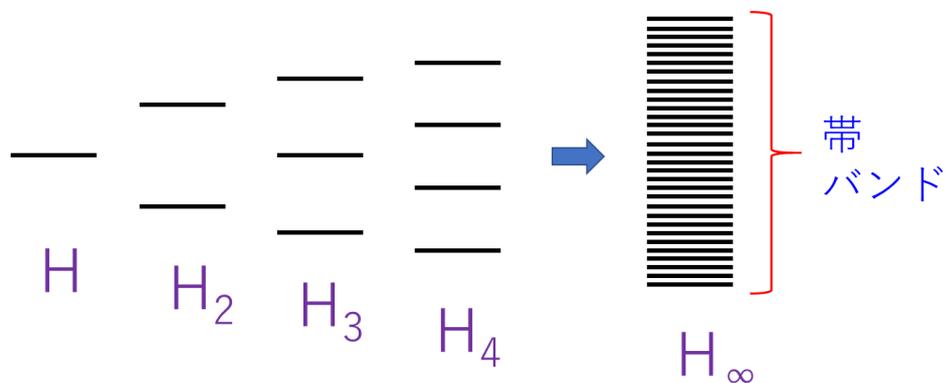


図1 水素一次元固体 (右端) のエネルギーバンド。

前節の最初に用いた図と同じですが一次元水素の分子軌道を図1に再掲します。水素分子の分子軌道を拡張していくやり方です。水素分子については原子軌道1sに対してエネルギーが低くなる結合性軌道とその逆の反結合性軌道が現れます (図2)。大学一年生の時にこの分子軌道を原子軌道の足し算 (線型結合) であらわす計算 (LCAO 近似) を行ったと思います。結合性軌道と反結合性軌道では原子軌道の足し算の仕方が異なっていることを思い出しておきましょう。

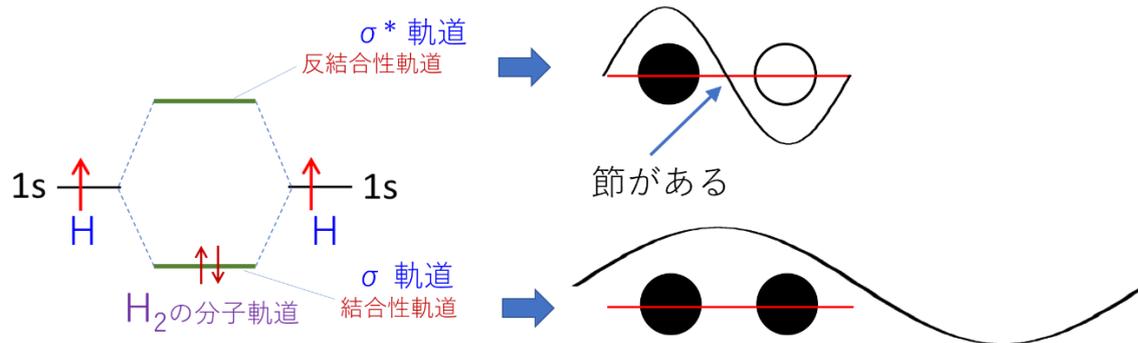


図2 水素分子の分子軌道を LCAO 近似で求めると原子軌道を位相をそろえて足し算する結合性軌道（黒丸2つ）と位相を反転させて足し算する反結合性軌道（黒丸と位相を反転した白丸）が得られる。

図2のキャプションに書いたように黒丸と黒丸の結合性軌道では水素原子間に電子密度が高くなるようなイメージであり、黒丸と白丸の反結合性軌道では逆に水素原子間の密度が小さくなるようなイメージです。この分子軌道を別の表現で表したのが図2の右側の波です。この波が原子軌道にかぶさって分子軌道ができたというように見ます（原子軌道がこの波の変調を受けるといいう方をよくする）。本来黒丸黒丸で並んでいるのだが、反結合性軌道のところのような波がかぶさると右側の黒丸が反転し白丸になったとみるわけです。この反結合性軌道のように波が山から谷へ転ずるところを節と呼ぶがこの節の数が少ないほど安定な軌道となっています。

ちょっと脇道（等核2原子分子の分子軌道）

少し脇道にそれますが、大学一年生の時は水素分子のつぎにNやOの等核2原子分子の分子軌道に進んだと思います。これらの2原子分子の分子軌道では2pで作られる分子軌道が重要になります。

N₂ 窒素分子

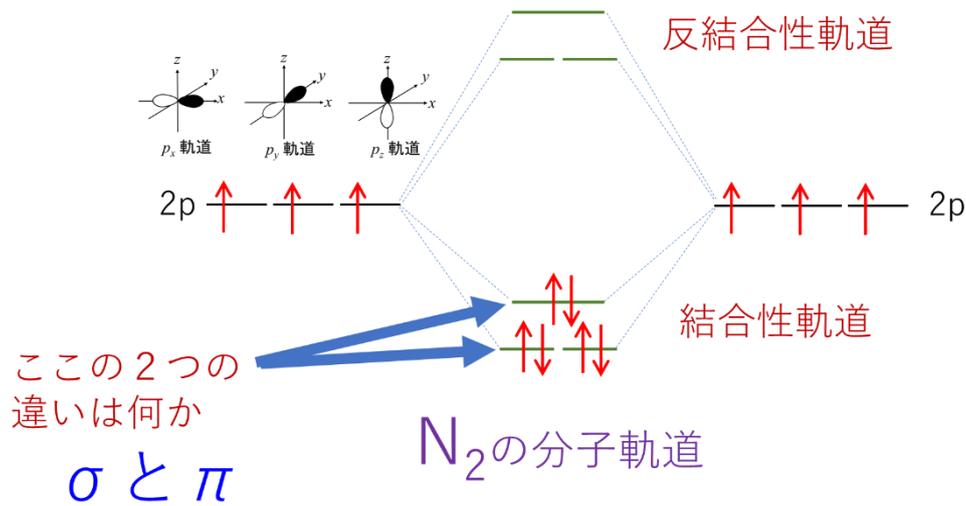


図3 N₂分子の分子軌道。

N₂分子の分子軌道は図3のようになり、結合性軌道にのみ電子が入ることでN₂分子はきわめて安定になることを学んだと思います。もう一つ重要なことは結合性軌道はエネルギーでみると2種類あることです。これは図3にも記しているとおりの σ と π です。1本のほうが σ で図4のように分子軸にそって軌道が伸びた p_x 軌道が向かい合わせになるような分子軌道です。 σ 軌道というのは本来2原子分子の分子軌道に使われる言葉で、図4の右下のように分子軸のまわりで180°回しても軌道の形が変化しないもののことです。一方、 π 軌道はエネルギー的に等価な2本あり、先ほどと異なり p 軌道の軌道の向きが分子軸に直交しています。分子軸に直交する方向に2種あるため2つの π 軌道ができます。これらの軌道は分子軸のまわりで180°回転すると白黒が逆転するので π 軌道と呼ばれます。原則としては先ほど述べたように2原子分子に対して定義される σ 、 π ですが、一般的には分子全般に拡張されて結合軸に沿うような分子軌道を σ 、結合軸に直交するような分子軌道を π と呼ぶことが多いと思います。

さて、図4をもう少し詳細に眺めてみましょう。結合性軌道、反結合性軌道とエネルギーの高い低いで2手にわかれるが、 σ の分裂幅の方が π の分裂幅より大きく描かれています。 σ の軌道の方は結合性軌道では分子の真ん中に電子密度の高い部分ができるのに対して、反結合性軌道では同じ部分に節ができていのがわかるでしょうか。この σ 軌道のダイレクトに結合、ダイレクトに反発の形に対して、 π の方はかなり遠巻きに結合・反発しています。ですので、一般的に(あくまで一般的に) σ の分裂幅の方が π の分裂幅より大きくなります。

O₂ 酸素分子

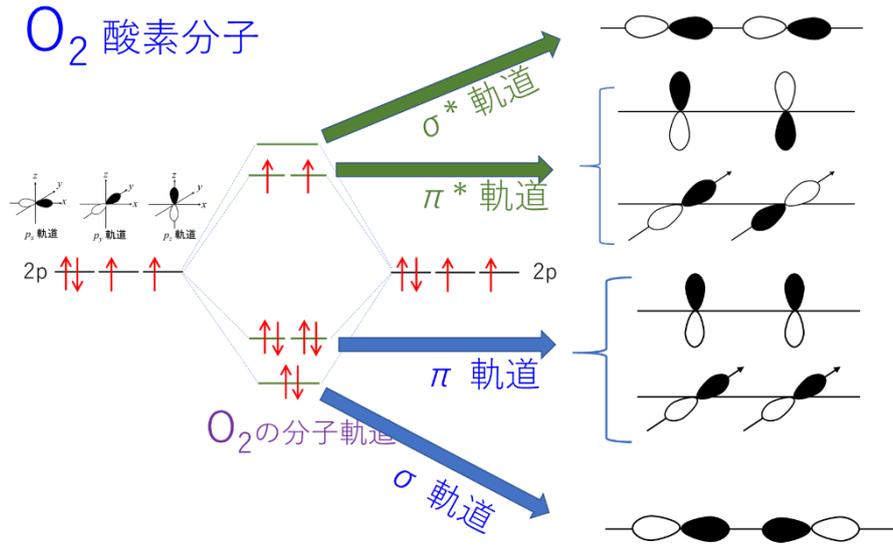


図4 O₂分子の分子軌道。

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

さて、閑話休題。図2の2原子分子でみたことを一次元結晶まで拡張することを考えてみましょう。図1と図2をにらめっこしながら、3個の水素、4個の水素の分子軌道を考え、それぞれどんな波がかぶさっているかを考えます。

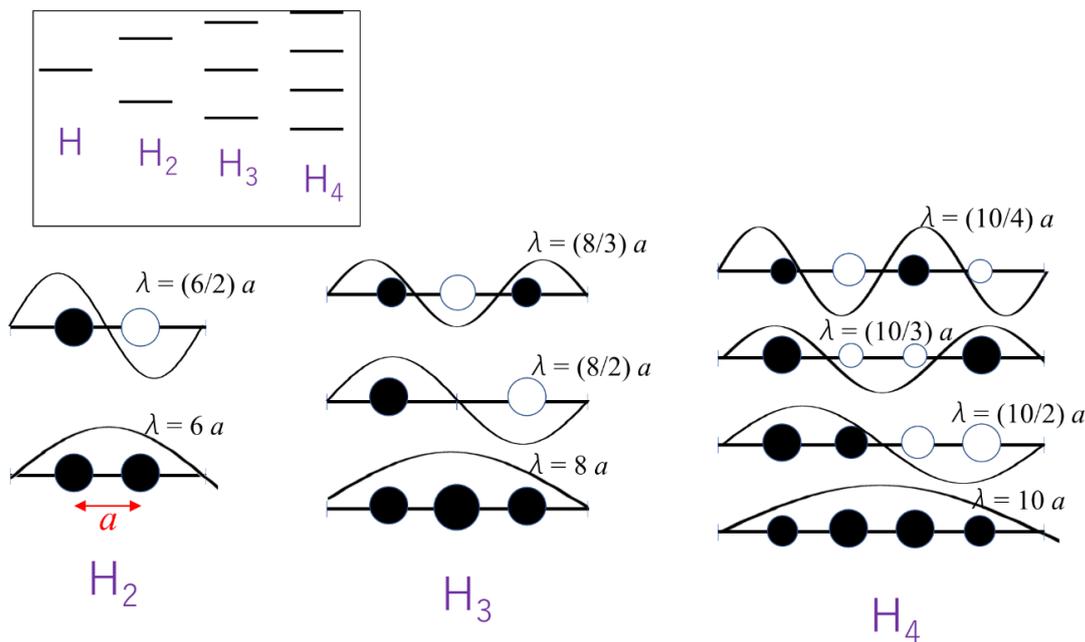


図5 水素一次元分子の分子軌道を波で表したものと、その波長。

上をみているとおおよそのルールが理解できると思います。原子間隔が a で原子の個数が n であれば分子軌道は n 個でき、波長 λ は一番長いものが $\lambda = (2n + 2)a$ で一番短いものが $\lambda = \frac{2n+2}{n}a$ です。一次元結晶を考えると n が大きくなったときに相当するので一番短いものは $\lambda = 2a$ になります。この波長の逆数（正確には $2\pi/\lambda$ ）を波数と呼ぶが、この波数を横軸に分子軌道のエネルギーを縦軸にとってプロットしてみると次のような図6が得られます。

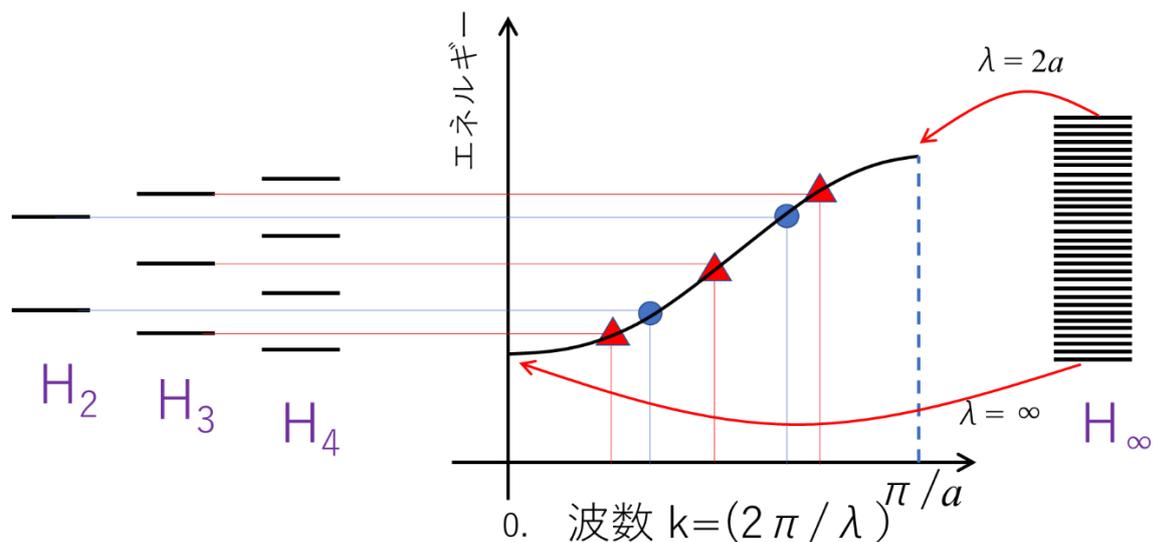


図6 波数の関数としてのエネルギーバンドを分子軌道からもとめたもの。

この図 6 は波数の関数としてのエネルギーバンドになっています。この波数の関数で表記することを k 空間、運動量空間、逆空間での表記などと表現することがあります。波数が運動量に対応していることに注意すると次のことが理解できます。

直接ギャップと間接ギャップ（運動量保存）

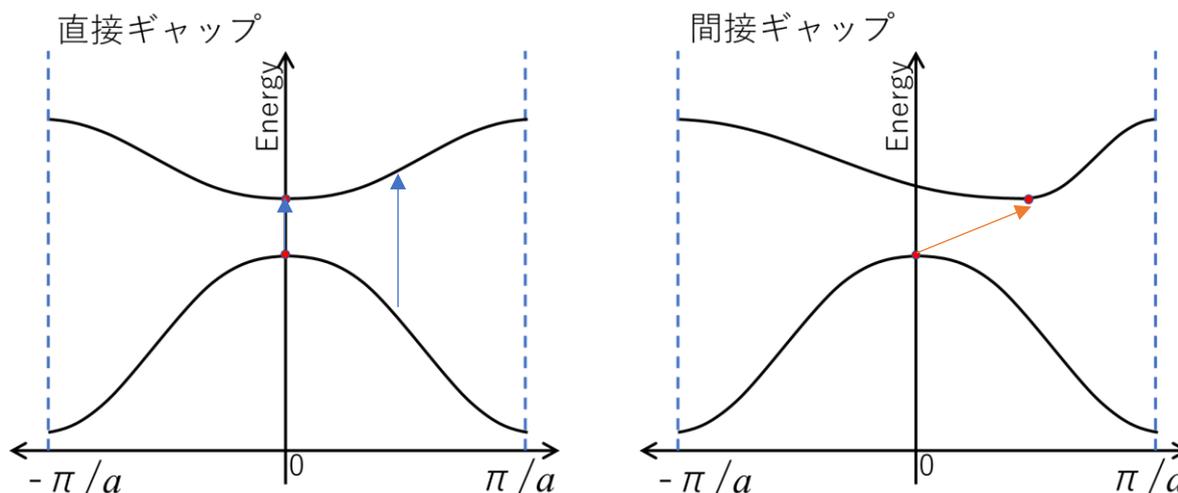
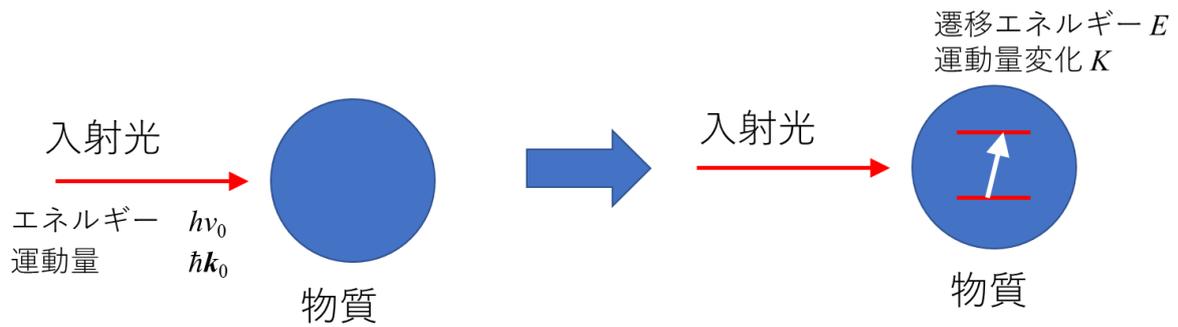


図 7 波数の関数としてのエネルギーバンドを分子軌道からもとめたもの。

図 7 は直接バンドギャップ (左) と間接バンドギャップのエネルギーバンドを示しています。電子が遷移するときには遷移に必要なエネルギーをどこからか調達してくるということが必要で光や電子線を照射してこの遷移を実現します。このとき当然ながらエネルギーの保存則は成り立ち、入射した光のエネルギーは遷移に必要なエネルギーと同じになる共鳴吸収か、遷移エネルギー+遷移エネルギー分だけ低い光となって出ていく非弾性散乱のようなかたちとなります。加えて、運動量保存についても考えなければいけません。バンドギャップは多くの場合数 eV ですから、ここの遷移をみるときは UV-Vis 分光で使用するくらいの光ということになります。そうすると波長は数 100 nm です。光の運動量は波長の逆数に比例することに注意しましょう。一方、図 7 のエネルギーバンドの横軸の範囲はどうでしょうか。ブリルアンゾーン境界は π/a となっていますが a は単位格子の大きさです。単位格子の大きさは一般に数 Å です。光の運動量に対してブリルアンゾーンは格段に大きいということです。そうすると電子が遷移するとき、図 7 において電子はほぼまっすぐ上にしか遷移できないということになります (直接ギャップの青矢印)。間接ギャップの場合、図の赤矢印の遷移が一番エネルギーが小さい遷移ですが、このときには大きな運動量変化を伴います。したがって、このような電子の遷移は一般には起こりにくいということになります。この遷移をおこすには、どこかで運動量の調整が必要になりますが、一般にはフォノンの運動量によりこのつじつま合わせを行います (フォノンの場合には電子よりずっと重い原子を動かすのでわずかな移動で大きな運動量変化がおきる)。



エネルギー保存： $E = hv_0$

運動量保存： $K = \hbar k_0$

図8 物質による光の吸収とその際のエネルギー保存と運動量保存。

電子状態密度 (DOS)

さて、ここまでエネルギーバンドの描き方について模式的なものと波数空間でのものとをみてきました。最後にもうひとつの描き方 (状態密度図) を見ていきましょう。最後のものは図9のように縦軸はいつも同じエネルギー、横軸はそのエネルギーで電子が占めることができる分子軌道の数のようなイメージです。分子軌道の数とは言わずに状態の数と言いますが、図1や図6の横棒の数だと思ってそんなに間違いではないと思います。英語で **Density of States** と呼び、しばしば **DOS** と略されます。

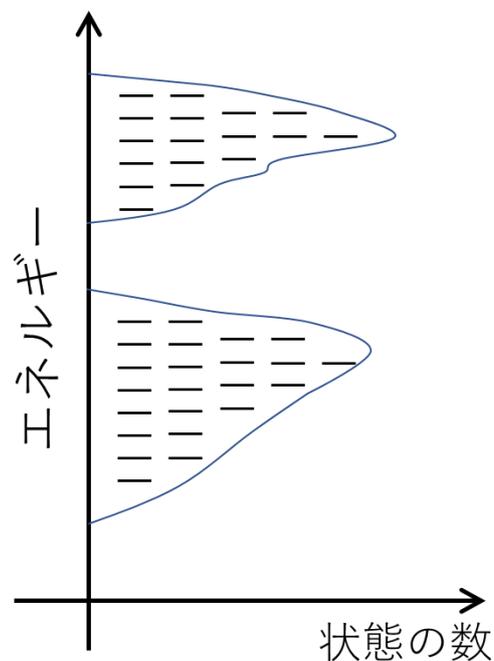


図9 状態密度を表すエネルギーバンド。

(6) 電場と電位 (力とエネルギー)

遠隔作用と近接作用の考え方 (ニュートンとファラデー)

近接作用で予測された電磁波の発生

ラジオのアンテナで測定する NMR

電場と電位

電位の基準は水素？

遠隔作用と近接作用の考え方 (ニュートンとファラデー)

ニュートンが発見した万有引力の考え方を遠隔作用の考え方というらしい。距離 r だけ離れた 2 つの質点 m_1, m_2 の間に直接的に $F=G m_1 m_2/r^2$ の万有引力が働くという考え方です。この考え方により惑星の軌道などについて正確な計算が可能となり大きな成功をおさめたことはよく知られています。

万有引力と非常によく似た形で 2 つの電荷 (q_1, q_2) に働くクーロン力についても多くの学生はなじみ深いと思われます。

$$F = k \frac{q_1 q_2}{r^2}$$

万有引力が遠隔作用の考え方でうまく説明されるのであればこのクーロン力も同じ考え方で問題なさそうです。+ q と - q の 2 つの電荷がいて互いに引き合うのだという説明はいまでも多くの学生が納得しそうです。ですが、印刷所の職人だったマイケル・ファラデーは当時の物理学の世界で主流だったこの遠隔作用の考え方に異を唱え、荷電粒子がひとつ存在するだけで“場”がゆがみ、別の荷電粒子はその“場のゆがみ”を感じるのだという考えを示しました。この“場のゆがみ”は次のように書くことができます。

$$E = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_1 \vec{r}}{r^3}$$

このような電荷 q_1 によってつくられた E という“場のゆがみ”を電荷 q_2 は $q_2 E$ という力として感じます。このような考え方を近接作用の考え方といいます。結局答えとして得られる“力”については同じなのですが、2 つの考え方には大きな違いがあります。

近接作用で予測された電磁波の発生

近接作用の考え方からは荷電粒子を動かすことで“場のゆがみ”が変化することが予想されます。つまり、電磁波の発生が予測されたのです。実際に電磁波の発生が実験的に確認されたことから近接作用の考え方が正しいという結論が導かれました。

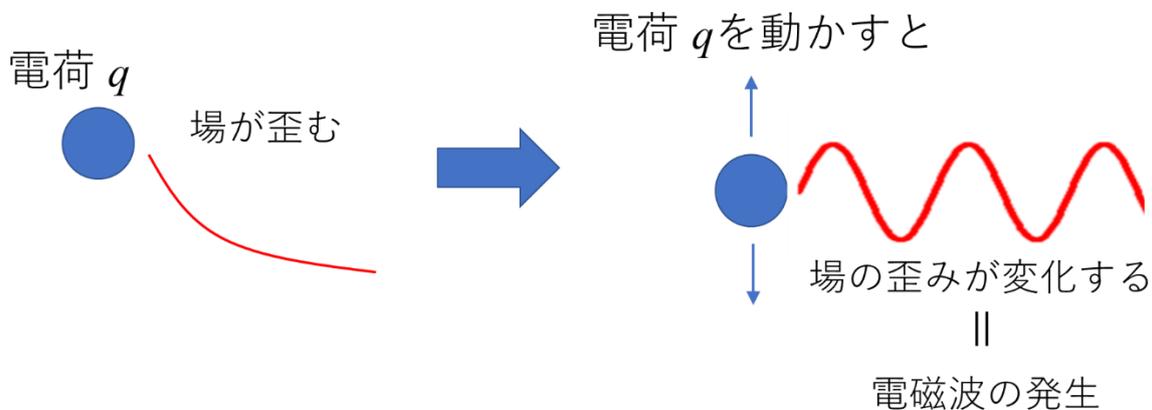


図1 近接作用の考え方から電磁波の発生が予測される。

ラジオのアンテナで測定する NMR

上に述べたようなことから荷電粒子を動かしてやると電磁波を発生できるのですが実際の電波の発信機では交流電流（電子が振動する）により電波を発生させています。反対に電波の受信器はアンテナに電波が届いたときに発生する誘導電流で電波を検出しています。NMRの実験ではこのような電波の発信機と受信機が利用されています。

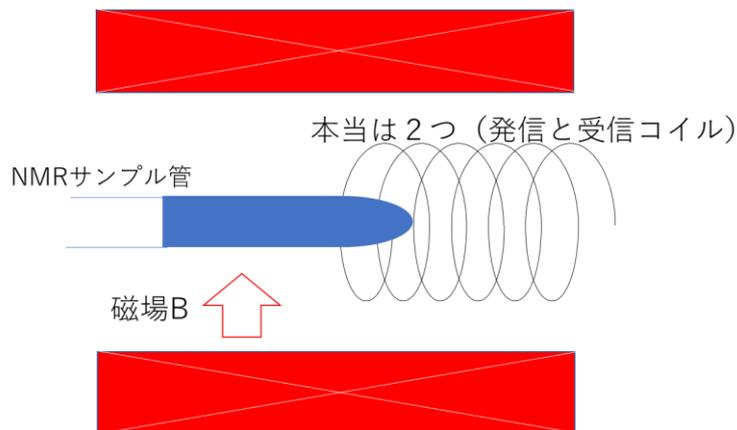


図2 NMR 装置の模式図。ラジオ波の発信と受信コイルがサンプル管のところにある。

電場と電位

この電場 E の単位は真空誘電率 ϵ_0 の単位が $(\text{N}^{-1}\text{m}^{-2}\text{C}^2)$ ということに注意すると V/m であることがわかります。電荷 q に対して qE は電荷が電場から受ける“力”であることも説明してきました。しかし、これを見ておやっと思われた方がいるかもしれません。 qE は“力”ではなく“エネルギー”ではなかったか、と。その記憶は間違いではないのですが、“力”が“エネルギー”になるはずもないので何かがおかしいということになります。非常に困ったことに同じ E という記号を使って“電場 (V/m)”ではなく“電位 (V)”を表すことがあるのです。その困りごとはしばらく放っておいて“電位”についてみていきましょう。

電位

電子の位置エネルギーを与える“高さ”のようなもの

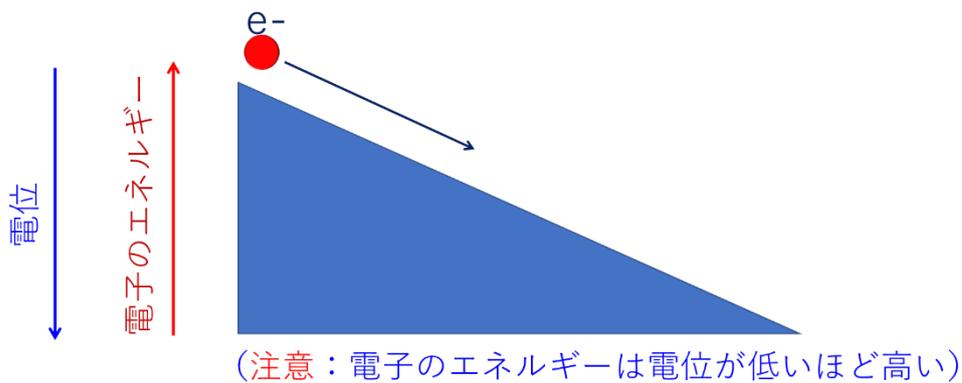


図3 電位は荷電粒子の位置エネルギーを与える。

電子の場合はマイナスの電荷をもっているので図3のように電位が低いほどエネルギーが高くなります。光触媒を考えるとときに水素や酸素の酸化還元電位と光触媒の価電子帯、伝導帯の位置関係が問題になるが、このときに電位の向きとエネルギーの向きとの関係に注意が必要になります。

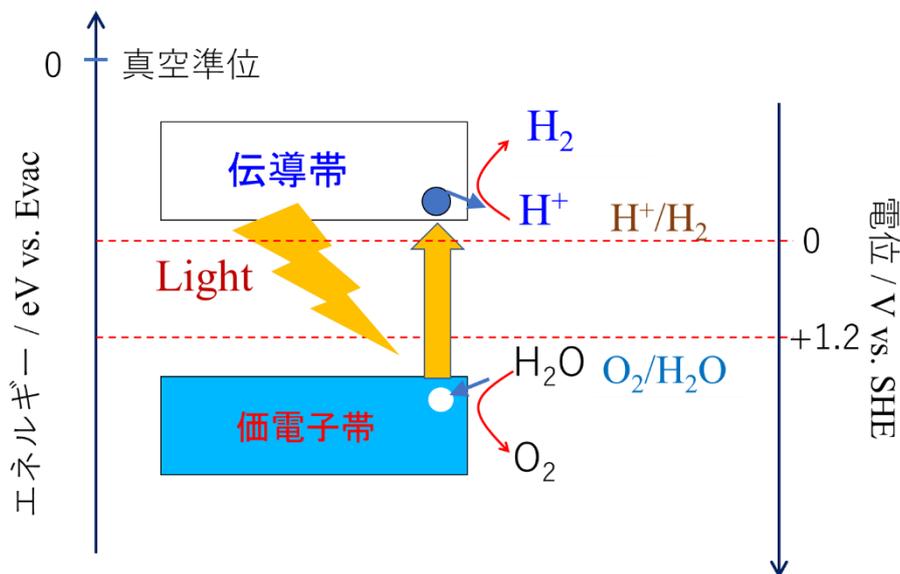


図4 電位の軸と電子のエネルギーの軸を光触媒を例に考える。

電位の基準は水素？

電子の軌道エネルギーの基準を真空準位にとることはすでに述べた通りですが、電位の基準点は図4に示すように SHE（標準水素電極電位）でとります。この SHE の位置は真空準位基準でおよそ -4.44 eV の位置とされていますが、明確に定まっているわけではありません。SHE というのは水素分子と水素イオン（プロトン）の酸化還元反応が平衡になる電位（酸化還元平衡電位）のことです。化学の方は酸化還元平衡電位はなじみがあると思いますが、他分野の方のために少しだけ説明します。

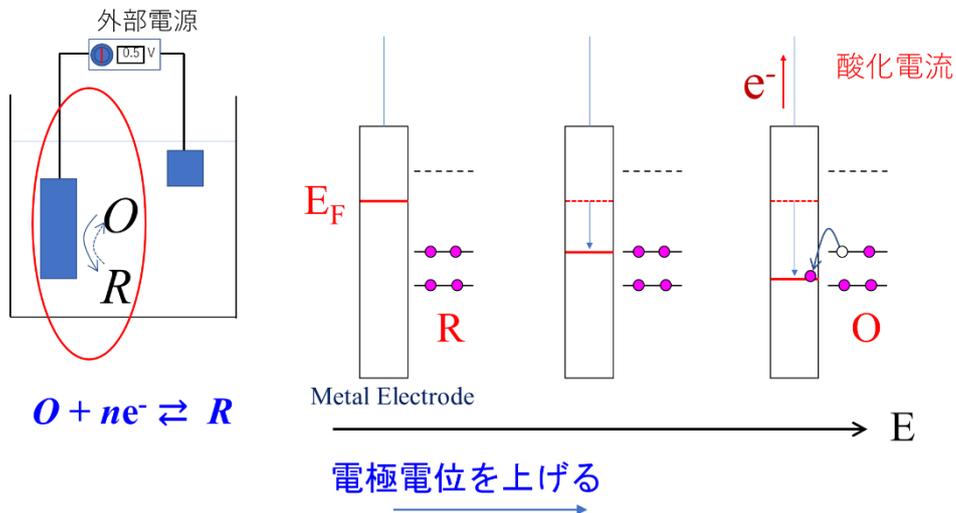


図5 電極電位を上げた時に起こること。

図5のようにビーカーに金属電極を挿入し、外部電源でこの電極電位を制御します。ビーカーの中には酸化還元対が入っていて酸化体（O）に電子を渡すと還元体（R）になります。逆に還元体から電子を電極に移すと物質は酸化されて酸化体になります。この酸化還元反応が電極の電位に依って制御可能だというのですが、どういうことでしょうか。今、電極表面に還元体が存在しているとします。電位を上げる前の電極電位と還元体の電子準位の関係が図5のようになっていたとするとこのとき電極と還元体の間では電子のやり取りは起こりません。なぜなら、電極の電子（の中で一番動ける電子）は赤線の位置にいて、還元体の HOMO と LUMO の間にいます。電子はエネルギーの低いところへ移動しますが、この場合 HOMO は電子がすでに埋まっていて移動できません。一方、還元体の電子はわざわざエネルギーの高い電極には移動しないので、結局両者の間で電子の移動は起こりません。次に電極の電位を高くしていった時のことを考えます。電位を高くするというのはエネルギーを低くすることでした。つまり電極電位を高くしていくと赤線の位置は低くなっていきます。やがて、HOMO よりも十分に赤線の位置が低くなると HOMO から電極に電子が移動します。つまり物質が酸化されます。

電極の電位を上げる

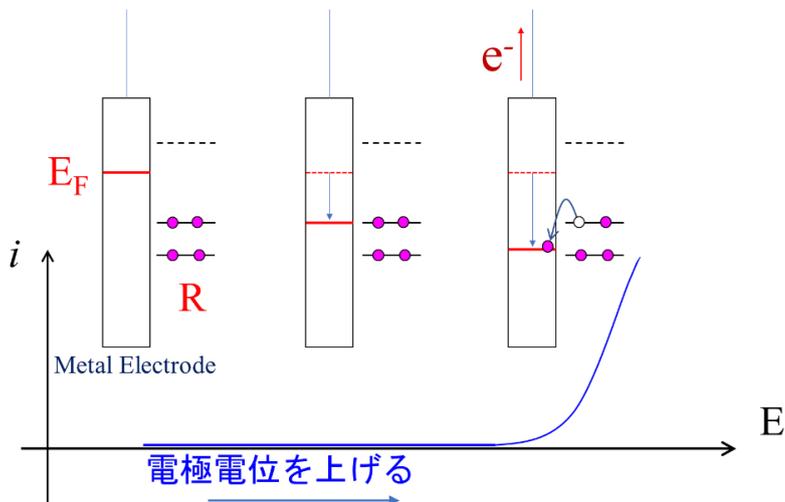


図6 電極電位を上げると酸化電流が観測される。

もう一度繰り返すと、電極の電位を上げていくと赤線が下がってきて、あるところで物質から電極に電子が流れ込む。このとき外部回路の電流計の針はふれて、酸化電流が流れたことがわかります (図6)。容易に想像できることだが、これと逆のこと、すなわち電極電位が高いところから電位を下げてくれば物質が還元され還元電流が観測されます (図7の赤線)。

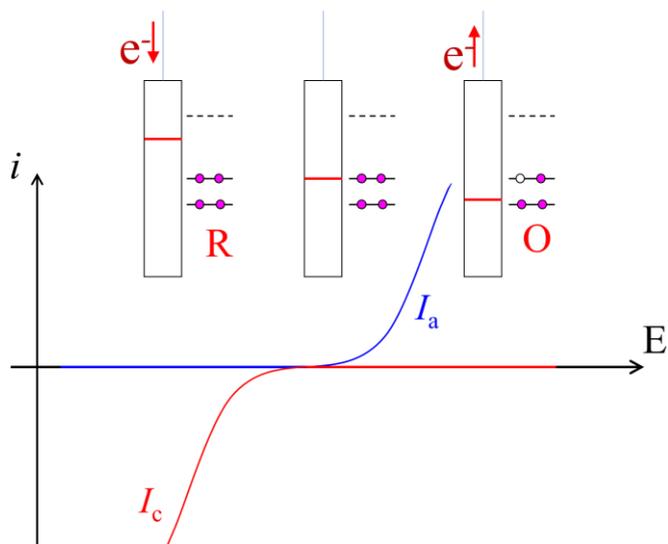
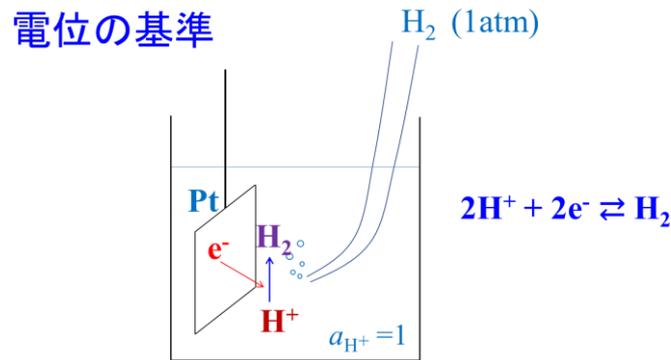


図7 電極電位を上げると酸化電流、下げると還元電流が観測される。

電位を上げれば酸化、下げれば還元ということであるならば、適当な電位のところで両者がつりあうところがあるはずだというのは図7をみればわかります。この電位こそが酸化還元平衡電位です。この電位はもちろん物質によってというか反応によって異なっています。その中で水素イオンと水素ガスの酸化還元反応が平衡になる電位を $0V$ と定めています (図8)。



SHE : Standard Hydrogen Electrode
標準水素電極電位

図 8 標準水素電極電位の測定条件。

なんだかずいぶんと分光実験から遠ざかってしまった感がありますが、図 3 に示すように電位は荷電粒子の位置エネルギーを与える“高さ”のようなものです。さて、図 9 のように電位 E_1 から E_2 の電荷 q が移動すると“位置”エネルギーは qE_1 から qE_2 に変化し荷電粒子は $q(E_2 - E_1)$ のエネルギーを獲得します。電位差はしばしば V という記号で与えられ、この場合は $V = E_2 - E_1$ ということになります。電位差 V の単位は V なのでここも整理が必要ですがあまり混乱するところではないでしょう。よく取り扱う荷電粒子といえば電子 e ですが、電子が $1V$ の電位差で獲得するエネルギー $q(E_2 - E_1)$ は $1eV$ (エレクトロンボルト) と書くことができます。これはもちろんジュール (J) などの単位に置き換えることができますが、電子の軌道エネルギーや光のエネルギーを表すときにこの eV 単位がよく使用されます。

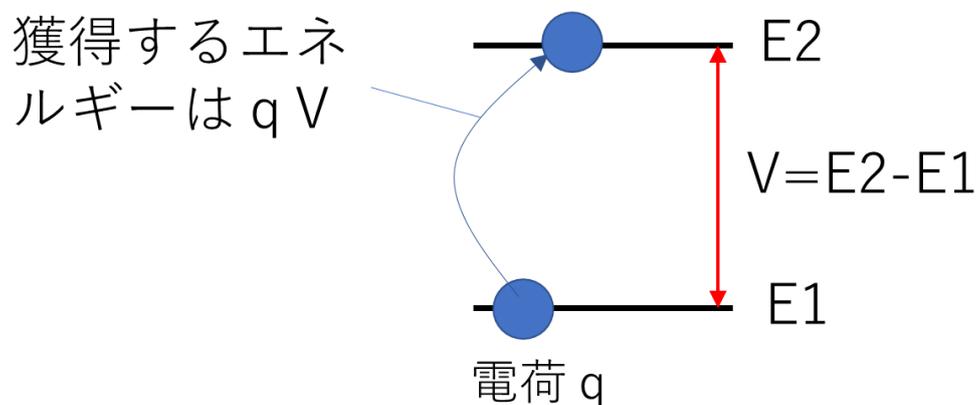


図 9 電荷 q が電位差 V で獲得するエネルギーは qV である。

さて、結局のところ“電場 (V/m)”と“電位 (V)”が同じ E という記号で混乱するという問題に良い解決策はなく、電場なのか電位なのかを注意するしかないようです。

(7) 振動のエネルギーと運動量 (フォノンの分散関係)

赤外吸収振動分光のエネルギー範囲

調和振動子近似

もう一つの振動分光：ラマン分光

結晶の中での振動 (格子振動の分散関係)

ラマン分光はガンマ点近くのフォノンを測定する

赤外吸収振動分光のエネルギー範囲

ここでは分子振動、格子振動を取りあげます。分光実験ではこうした振動を赤外吸収実験 (IR 分光、装置としては分光技術にフーリエ変換を使うものが多く FT-IR 分光装置が一般的) でとらえます (振動分光実験というともう一つラマン分光が重要ですがこれは後回し)。赤外線吸収で振動が励起できるということなのでおよそのエネルギーの見当がつくでしょう (図 1 に示すように 0.05~0.5 eV)。

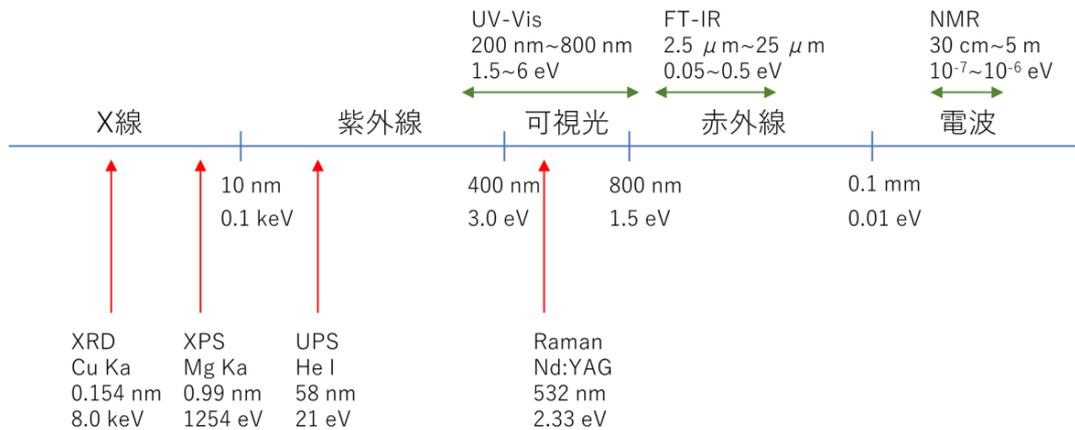


図 1 分光実験に利用される光の波長、エネルギー ((1) の図 4 と同じ)。

調和振動子近似

熱振動という言葉があるように、温度が高くなると振動が活発になり振れ幅が大きくなります。原子間の結合をバネで表すようなことがよく行われますが温度が高い状態はバネを大きく引っ張って原子を振動させているようなイメージです。このように原子がバネで結ばれているようなモデルを調和振動子モデルと言います。いささか単純すぎるようなモデルですが単純金属の比熱の温度変化がデバイモデルでだいたい説明できるということを物理の学生なら固体物理、化学の学生なら無機化学で学習していると思います。このデバイモデルは基本的に調和振動子モデルですから、単純そうではあるがそんなに大きく外れたモデルということもなさそうです。

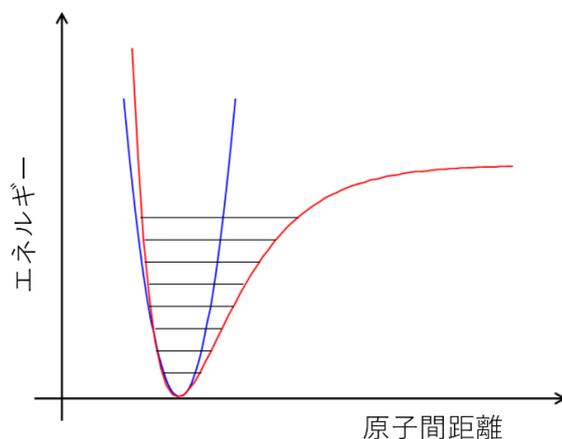


図 2 2原子間のポテンシャルに関わる赤色のモースポテンシャルと青色の調和振動子モデル。

ただし、調和振動子モデルには重大な問題があります。図 2 に示した調和振動子モデルの場合、温度が高くなり振れ幅が大きくなっても 2 原子の重心位置は変化しません。結晶全体で考えた時、このモデルだと温度が高くなっても体積膨張しないということになってしまいます。熱膨張を示すためには何らかの非調和性を入れないといけないのですが、図 2 のモースポテンシャルのようなものが定性的な熱膨張の説明に利用されたりします。あまり温度が高くないところでは非調和性は小さく、調和振動子モデルで取り扱ってよいのだと思います。

さて、このあと例によって数学的な取り扱いはすっ飛ばして結論だけ述べますが、調和振動子モデルで量子力学的にエネルギーを求めると振動のエネルギー E は次のように表せます。

$$E = h\nu \left(n + \frac{1}{2} \right)$$

振動のエネルギーも量子化されて、 $h\nu$ 単位の飛び飛びの値しか取れないということになります。1/2 の部分が気になりますが、全く励起されていない温度ゼロのところでも振動していますよというゼロ点振動を与えるものと理解されます。また、 ν は振動数ですが、分子や結晶ごとにあるいは同じ分子でも振動の仕方（モード）ごとに異なる固有振動数と呼ばれるものです。この振動数は一般に $10^{13} \sim 10^{14}$ Hz (10 THz (テラヘルツ) \sim 100 THz) であり、したがって共鳴励起するには赤外線が必要ということになります。

振動エネルギーと光のエネルギーの関係

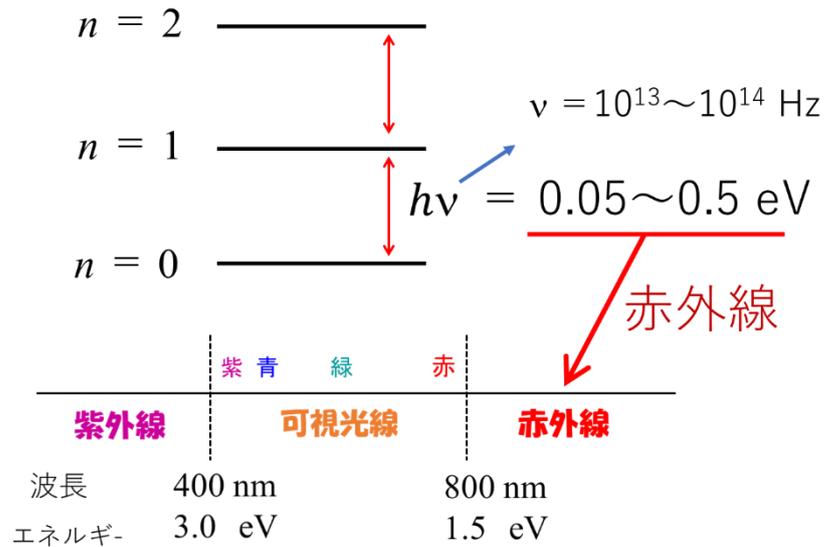


図3 振動エネルギーの励起には赤外線が必要。

もう一つの振動分光：ラマン分光

振動準位をひとつ共鳴的にあげるには赤外線が必要だということを上で述べましたが、振動分光にはもう一つ可視光を励起光として使うラマン分光があります(図1)。赤外吸収分光とラマン散乱分光の違いは図4に示すようなものとなります。両者とも振動のエネルギーを評価するものですが赤外吸収のときは振動のエネルギーとぴったり同じ光が照射されたときに吸収されるのを見ます。一方、振動のエネルギーよりずっと大きなエネルギーの光である可視光を照射するラマンでは次のように考えます。ずっと大きなエネルギーなので、いったん図4のように非常に高い位置まで打ち上げられたと考えます(このときの高さは入射した可視光のエネルギーに対応する)。この位置は不安定なのでたいていの場合はもとの基底状態に戻ります。そうすると打ち上げられた高さのエネルギーが余るのでこれが光として出ていったときは入射した可視光と同じエネルギーの光が出ていきます。これはレーリー散乱と呼ばれる現象です。これに対して、いったん打ち上げられた後、振動のエネルギーの一段高いところに戻った場合(すなわち振動をひとつ励起した場合)は入射した光のエネルギーから振動のエネルギーを差し引いたエネルギーが余ります。これが光となってでていったものがラマン光(厳密にはラマン光の中でもストークス光)です。もとの励起光からのエネルギーのずれで振動のエネルギーを見ようという方法です。ラマン光の強度はレーリー光の強度の100万分の1程度と微弱なため励起光の強度を高めることが必要でレーザーが一般に励起光に使用されます。

赤外吸収分光とラマン散乱分光

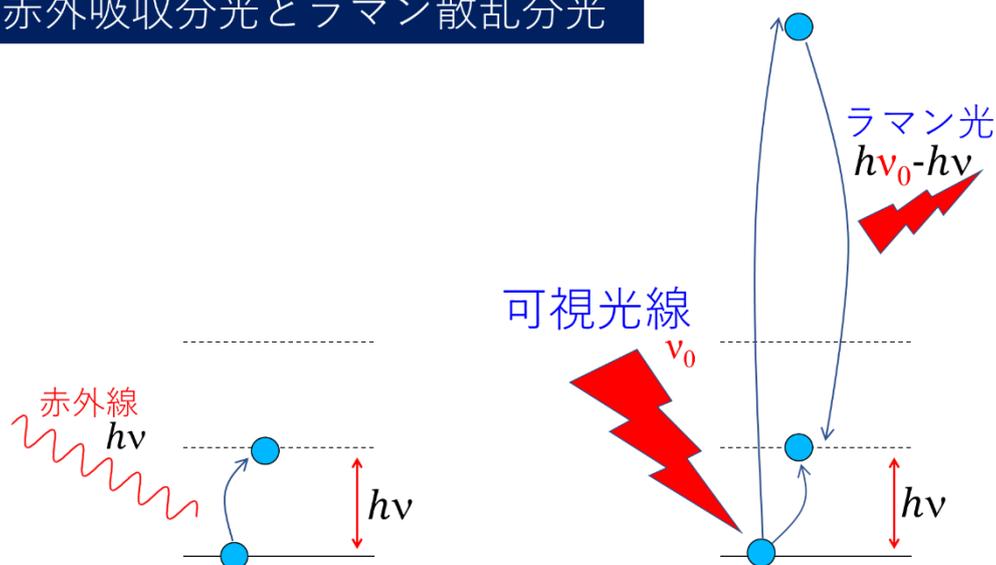


図4 赤外吸収分光とラマン散乱分光の違い。

と、ここまでの話だと赤外吸収とラマンでやり方は異なるもののみているものは同じだということになります。しかし、実は少し違います。赤外吸収でみることができる振動とラマンでみることができる振動には違いがあります。

分子の中で原子は勝手な向きに振動しているのではなく、分子の対称性の制約をうけています。このような制約の中で分子は構成原子の移動の様式（振動モードという）の異なるいくつかの固有振動をもちます。すでに説明してきたように赤外吸収とラマンでは観測できるモードが違うというのですが、振動により双極子モーメントが変化する場合赤外活性、分極率が変化する場合ラマン活性とされますがこれでわかったとなる方は少ないでしょう。ここは物質に光（電磁波）が入射したときどういう分極が起こるのかということと、光の散乱はどのようなメカニズムなのかというのがポイントになります。これについては2章で詳しくみていきたいと思います。また、分子の中にどのような振動モードがいくつかありどれがラマン・IR活性かを理解するには群論が有効です。その群論については5章で詳しく見ていきたいと思います。

結晶の中での振動（格子振動の分散関係）

結晶のラマン散乱においても因子群解析といういかめしい名前が変わりますが群論が有効なのは分子のときと同じです。結晶の単位格子内の振動を分子と同様に対称性をもとに考えることができます。結晶の場合にはもう一つ別のことが重要です。当たり前ですが、結晶には分子に比べてたくさんの数の原子が含まれているということと関連します。分子軌道とバンドのところでも同じようなことを議論したのですが振動についてもこの点が重要になります。

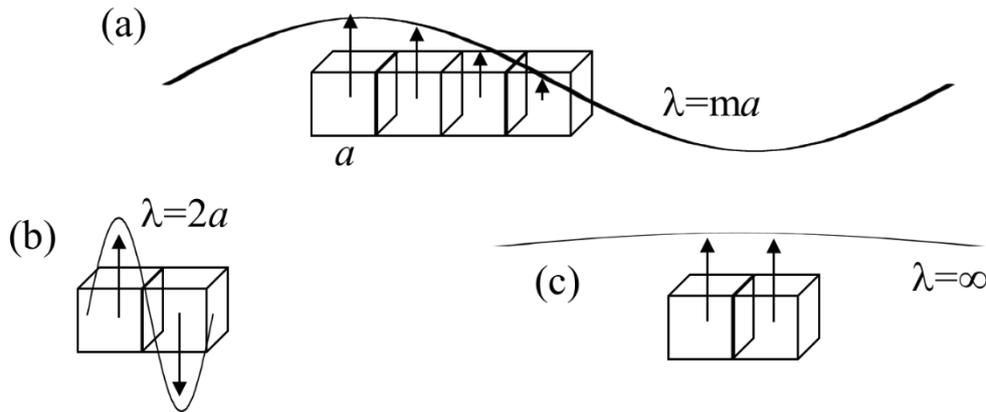


図5 格子定数 a の立方晶で振動による原子の変位を考える。(a)は一般的なケースで格子定数 a の m 倍の波によって変位が進むと考える。(b)は一つの極限で隣同士で変位の方向が真逆。(c)はすべての格子で変位が同じで、この時は波長無限大の波にのっていると考える。

結晶全体における原子の変位を大きな波のようにとらえることを考えます(図5)。例えば、1個の単位格子内の原子の変位が他のすべての単位格子内の原子の変位と同じであるときは結晶全体において波長が無限大の波と考えます(図5(c))。このとき波長の逆数をとる波数 k はゼロになります。一方、単位格子内の原子の変位の向きが隣の格子と逆のとき(図5(b))、より正確な表現では単位格子の運動が隣の格子と位相が π だけ異なっているときは単位格子の長さを a として、波長は $2a$ になります。波数は $k = \pi/a$ となり、ブリルアンゾーン (BZ) の境界となります。この波数ベクトルの関数として格子振動の振動数をプロットしたものがフォノンの分散曲線です(図16)。一般にはBZの対称性の高い点を結ぶ線上の波数ベクトルの大きさ(単に波数ということが多い)の関数として描くことが多いと思います。縦軸はフォノンのエネルギーです(ラマンシフトで書くと cm^{-1} 単位なので縦軸も波数になってしまうが、あくまでエネルギーであることに注意)。

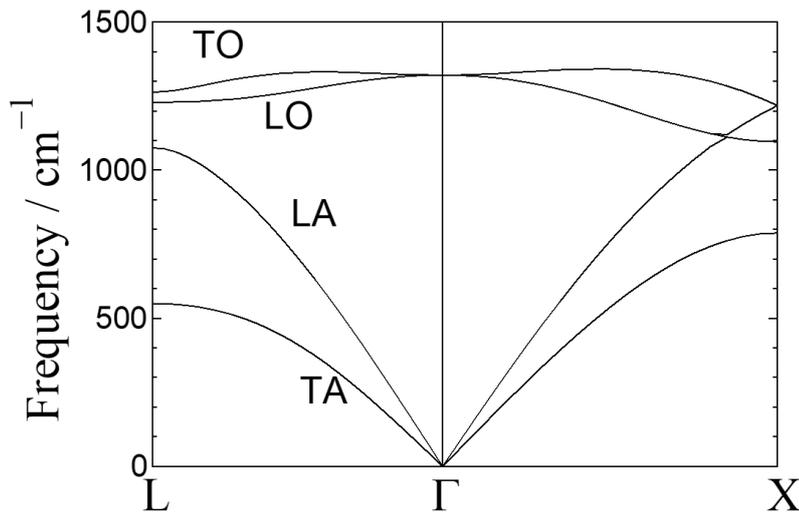


図6 ダイヤモンドのフォノンの分散曲線。

ラマン分光はガンマ点近くのフォノンを測定する

分散曲線は0から π/a までと書きましたが、一般的な単位格子の大きさは数Åですから、仮に5Åとして π/a は $0.5\pi \times 10^8 \text{ cm}^{-1}$ となります。これに対して、ラマン散乱光ベクトル q_R の大きさは入射光ベクトル（波数ベクトル） q_i と散乱光ベクトル q_s の運動量保存を考え、この両者が平行のとき最大、最小となることに注意すると $q_i - q_s \leq q_R \leq q_i + q_s$ となる。入射光は可視光で波長500nmとすると q_i が $4\pi \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ 。ラマン散乱が 1000 cm^{-1} だとして q_s は $3.8\pi \times 10^8 \text{ cm}^{-1}$ 程度です。したがって、 $0.2\pi \times 10^4 \text{ cm}^{-1} < q_R < 7.8\pi \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ となりますがブリルアンゾーンの境界として見積もられた値と比較すると4ケタ近く小さいことがわかります。つまり、ラマン分光で観測されるのはフォノンの分散曲線のうち、ほぼ $q_R = 0$ 、つまり Γ 点付近だけ、というのが古典的なラマン散乱の巨視的描像です。

ダイヤモンドのフォノン分散曲線を見てみましょう。 Γ 点で振動数がゼロになる音響モードとゼロでない値をもつ光学モードがあることがわかります。ラマン分光で観測できるのは光学モードであり、 Γ 点での振動数はおよそ 1300 cm^{-1} であることがわかります（図16）。実際にダイヤモンドのラマンスペクトルを観測すると 1333 cm^{-1} に1本だけピークが見えます。なお、ラマン散乱にはフォノンが生成する（入射光エネルギー $E_i >$ 散乱光エネルギー E_s ）ストークスラマンとフォノンが消滅する（ $E_i <$ E_s ）アンチストークスラマンとがあります。一般には強度の大きいストークスラマンを測定することが多いです。

(8) 準位の分裂 (スピン・軌道相互作用とか磁場分裂とか)

スピンって何という話はしません (できません)。

スピン・軌道相互作用

特性 X 線の $K\alpha_1$ と $K\alpha_2$

XPS の $p_{1/2}$ と $p_{3/2}$

ゼーマン分裂 : NMR と ESR

核スピンを数える話の前に原子核の魔法数

魔法数を説明する殻模型

核スピンの求め方

スピンって何という話はしません (できません)。

すでに (3) で同じ絵を描きましたが、大学に入ってすぐに $1s, 2s, 2p$ という原子軌道について学びます。このとき $2p$ はエネルギー的に 3 重縮退していると学びます。化学の学生の場合あまり細かな解析解のことなどは飛ばして $2p_x, 2p_y, 2p_z$ と 3 つあると頭ごなしの説明を受けたかもしれません (実際には $2p_x, 2p_y, 2p_z$ が解として得られるのではなく解の線型結合 (変形版) なのだが)。ともかくこの 3 つはエネルギー的に等価であること、また、スピンのアップ、ダウンを考慮すると 1 つの軌道に 2 つの電子が収まることを学習します。しかし、多くの場合スピンのどこから登場したのかは学習しないし、スピンや軌道 (言葉自体がミスリードする) がどういうものかイメージできていない学生はほぼいないのではないかと思います (なぜなら教えている教員 (私) が理解できていないのだから)。

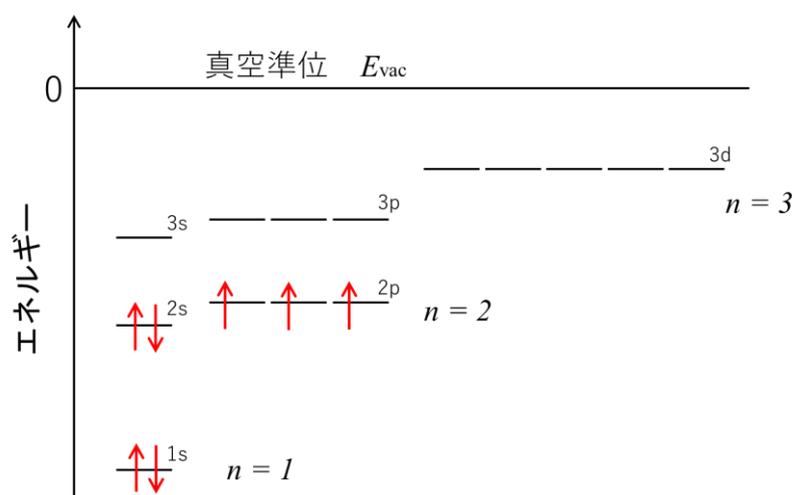


図 1 原子軌道と電子の埋め方。炭素の例を示しているが図の赤矢印のようにアップスピンとダウンスピンの 2 つの電子がひとつの軌道に収まると習う。また、 $2p$ のようにエネルギーが等しい軌道にはフントの規則によりスピンをたてて並べるとも教わる。しかし、多くの場合スピンのどこから登場してくるのか、フントの規則がなぜ求められるのかは少なくとも化学系の大学一年生の講義では扱わない。

スピン・軌道相互作用

スピンや軌道が何なのか理解していないのにその2つの相互作用であるスピン・軌道相互作用が理解できるはずがありません。しかし、現実の分光実験ではしばしばこの言葉に出会うのでちょっと困ってしまいます。大変申し訳ないのですが本稿の限界ということで、よくみる定性的な説明でここを乗り越えることにします。スピンはどこから出てきたのか(場の量子論かららしい)不明だが、磁場と関係しそうというイメージはあると思います。軌道は言葉の意味する道筋のことではないと量子力学で説明をうけているし、そもそも波の関数として答えが与えられているのですが、突如原子核の周りを人工衛星のように電子がまわるイメージにすり替えます。そう、古典論のイメージにするのです(これが本当に古典論のイメージなのかは疑問ですが)。そうしておいて、電子を固定して考えると、プラスの電荷をもった原子核が電子のまわりをまわっているとみなすことができます。これは電子のまわりに電流が流れているのと同じです。そうすると電磁気学でならったように電流により磁場が誘起されます(ビオサバールの定理)。ああなるほど、それでスピンと軌道が相互作用するのか、と納得させるのが多くの書物の説明の仕方ではないかと思います。

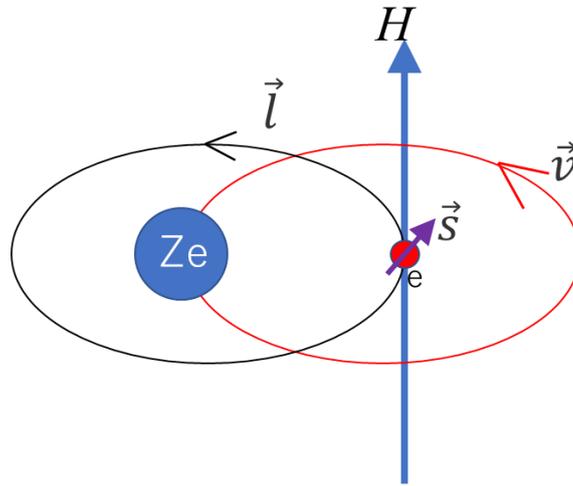


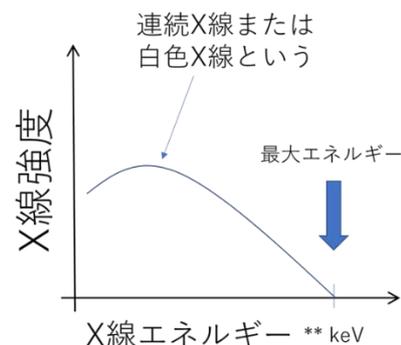
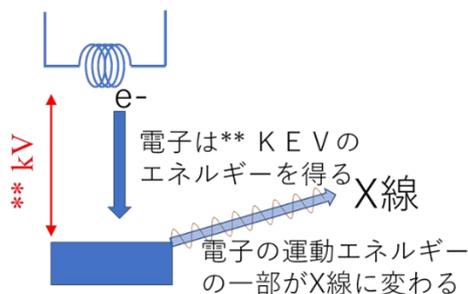
図1 スピン・軌道相互作用の古典的説明。原子核の周りをまわる赤色の電子の軌道角運動量を \vec{l} とし、スピン角運動量を \vec{s} とする。電子のまわりを原子核が回っているように考えると電流 $-\vec{v}Ze$ により電子の位置で誘導磁場 $H \propto \vec{l}$ がかかる。この磁場と電子の磁気モーメントの相互作用エネルギーがスピン・軌道相互作用のエネルギーとみなせるので $H_{so} \propto -\vec{\mu} \cdot \vec{l} \propto \vec{l} \cdot \vec{s}$ となる。

特性 X 線の $K\alpha_1$ と $K\alpha_2$

いろいろと釈然としませんがともかくスピン・軌道相互作用なるものがあるかどうかということがおこるのか、このスピン・軌道相互作用が具体的にどのように分光実験とかかわってくるかをみていきましょう。実験室 XRD では Cu 特性 X 線を使用することが多い。X 線の発生原理は図 2 に示していますが、金属（銅）ターゲットに高速に加速した電子を衝突させることで X 線を発生させています。電子が急に運動エネルギーを失うことにより発生する制動放射による連続 X 線と金属の電子準位間のエネルギーに対応する特性 X 線の 2 つがありますが、スピン・軌道相互作用が関わるのは後者の方です。加速された電子により 1s 軌道の電子が放り出された後、空席になった 1s 軌道に上の準位から電子が埋めに来た時に準位間のエネルギーがあまります。図に示すように $K\alpha$ 線は 1s 軌道の電子がたたきだされた後、2p の電子が 1s を埋めに来た時に放出される X 線です（なぜ 2s からではなく 2p からなのかについては次の節でみていくが基本的に s から s への遷移は起こりにくく p から s とか d から p のように $\Delta l = \pm 1$ の遷移が起こりやすい）。3p から埋めに来た時に放出される X 線は $K\beta$ 線と呼ばれます。2p の電子が 1s を埋めに来た時に放出される $K\alpha$ 線には波長の異なる（すなわちエネルギーの異なる） $K\alpha_1$ 、 $K\alpha_2$ の 2 つがあります。つまり 2p の軌道エネルギーには 2 種類（図の $2p_{1/2}$ と $2p_{3/2}$ ）あるということであり、それがスピン・軌道相互作用によるものだということです。また、 $K\alpha_1$ 、 $K\alpha_2$ の強度比は $K\alpha_1 : K\alpha_2 = 2 : 1$ であることも知られています。

X 線発生原理（2 つある）

(1) 制動放射



(2) 特性X線

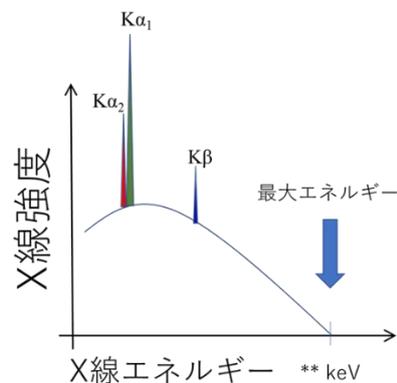
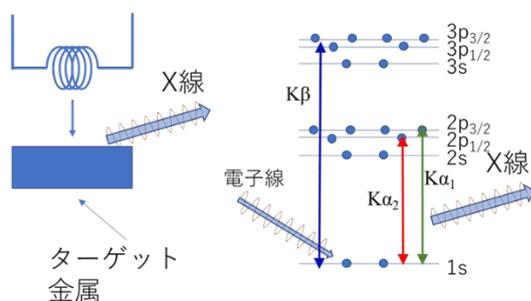


図 2 実験室 X 線管球の X 線発生原理の説明。制動放射による連続 X 線と電子遷移による特性 X 線があり、実験室 XRD では後者を利用する。電子準位間のエネルギーは元素ごとに異なる。実験室 XRD においては銅やモリブデンの特性 X 線が利用されることが多い。

Cu の特性 X 線の $K\alpha_1$, $K\alpha_2$ は波長で 1.5405, 1.5443 Å、エネルギーでそれぞれ 8048.3, 8028.5 eV です。 $K\alpha_1$ のほうがエネルギーが大きく準位の高いところから落ちてきた電子によるもの（すなわち $2p_{3/2}$ から）とわかります。両方で 20 eV も違うので XPS では容易に区別して測定できます。

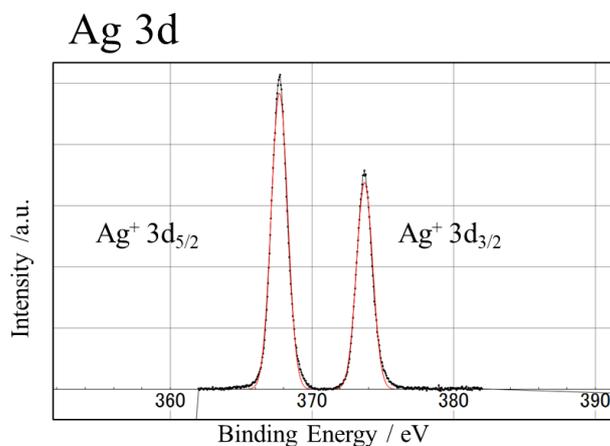


図3 Ag 3d XPS スペクトル。

XPS の $p_{1/2}$ と $p_{3/2}$

すでに述べたように、XPS で内殻の 2p や 3p など測定するとそれぞれ 1 本ではなく 2 本ピークが測定される。p 軌道（方位量子数 $l = 1$ ）の場合は $p_{1/2}$ と $p_{3/2}$ にスピン・軌道相互作用により分裂すると解釈されます。同じように、d 軌道（ $l = 2$ ）の場合は $d_{3/2}$ と $d_{5/2}$ に分裂します（図 3）。ピーク強度は $p_{1/2}$ 対 $p_{3/2}$ は 1 : 2 に $d_{3/2}$ 対 $d_{5/2}$ は 2 : 3 になるがこれは $l : l + 1$ の関係になっています。スピン・軌道相互作用は内殻で大きいこと、原子番号が大きくなるほど大きいこと、 $l = 0$ の s 軌道には効かないことが知られています。

ゼーマン分裂：NMR と ESR

もう一つ準位の分裂として重要なのはゼーマン効果として知られる磁場による核スピンの分裂（NMR）と電子準位の分裂（ESR）です。と書いてはみたもののすでに自白しているようにスピンは非相対論的シュレディンガー方程式からはでてこないもので、かつ核スピンとなると取り扱いが複雑をきわめお手上げです。核スピンをどうやって求めるとかはここでは諦めます。核スピンは電子と異なりスピン量子数は原子ごとに異なり、 $0, 1/2, 1, 3/2$ などとなります。NMR で観測可能なのは核スピンの 0 でないときですが、簡単のためスピン量子数が $1/2$ のときの磁場分裂の様子を図 4 に示します。

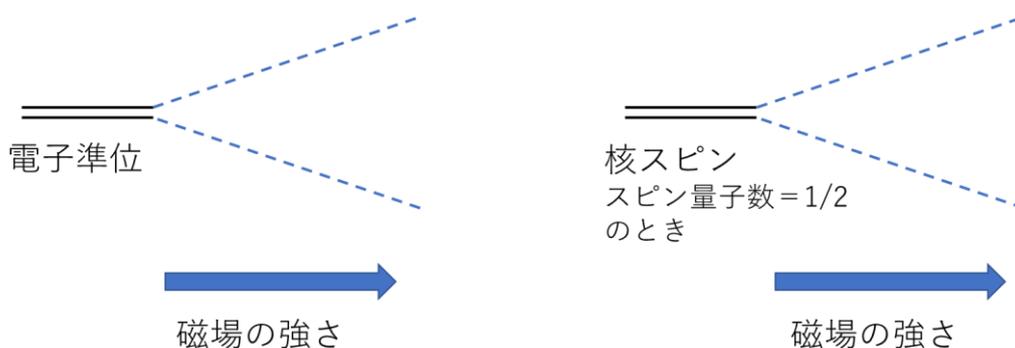


図 4 磁場による電子準位、核スピンの分裂を模式的に示したもの。核スピンのスピン量子数が電子と同じ $1/2$ の時は模式図的には全く同じ図となる。

スピンについてそのもとをたどることはあきらめるのですが、少しだけ整理はしておきたいと思います。スピン量子数、スピン磁気量子数、電子スピン、核スピンというような言葉と、スピン角運動量、軌道角運動量、全角運動量というような言葉がどれも紛らわしく混乱しますね。ESR や NMR の教科書だけを読んでいればおそらくそんなに混乱しないと思います。両者を合わせ読んだり、ちょっと気になって量子力学の教科書などを読むといろいろな情報が入ってきて整理がつかなくなってしまうかもしれません。電子スピン、核スピンと聞いたときに電子は電子一個、核は核一個なのだけれど核は一般に複数の陽子と中性子から構成される（つまり核は複数粒子）と冷静になることが必要です。

電子 1 個の場合、すなわち ESR についてみていきましょう。スピン量子数というのは何の断りもなければ電子スピンの大きさを表す量子数でこれは $1/2$ と（なぜだかわかりませんが）決まっています。一方、化学の学生はよく知っている（が、なぜそうなるのかを正しく理解できている学生は多分少ない）軌道に電子を埋めるときにアップ・ダウンを決めるのがスピン磁気量子数でこちらは $+1/2$ と $-1/2$ の 2 つがあります。一つの軌道に先ほど話したようにアップ・ダウンの 2 つの電子が収まるのですが、磁場がかかるとこのエネルギー準位が 2 つに分裂します。この分裂幅は磁場の大きさにより変わります。軌道に入っている電子が 1 個だけなら、すなわち不対電子であれば、この分裂した準位間を外部エネルギーの助けをかりて遷移することができます。ESR では 300 mT （ミリテスラ）くらいの磁場で分裂させると $30 \mu\text{eV}$ くらいのギャップがあきます。 $30 \mu\text{eV}$ くらいのギャップを遷移させるには 9 GHz くらいの電磁波が必要になります。実際の実験では共鳴させる電磁波の周波数を固定しておいて磁場の方を掃引するというやり方が多いようです。

NMR は化学の世界、とくに有機化学の世界ではもっとも重要な分析機器の一つです。したがって、この NMR 装置の進歩は急速でさまざまな分析方法が開発されていることはよく知られているとおりです。分解能を高める工夫もたくさん行われていますが、もっとも有効な

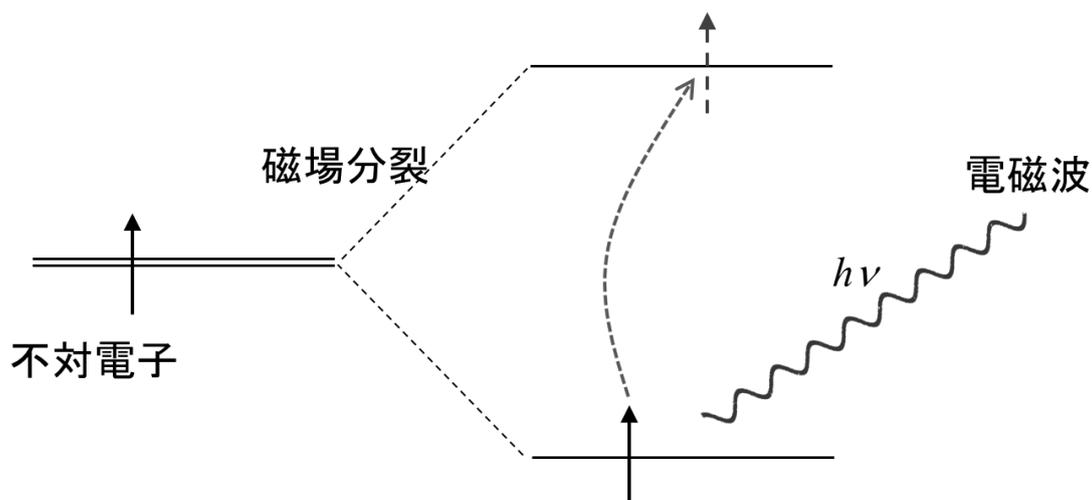


図 5 ESR 実験では不対電子がいる電子準位を磁場により分裂させたのち電磁波によりこの準位間の遷移を観測する。

手段は磁場を強くして準位の分裂を大きくすることです。そのため、最新の装置では 20 テスラを超えるような磁場をかけられるものもあります。NMR の装置ではこの磁場強度をその磁場でプロトンが共鳴する周波数で表すことが多いと思います。かつては 400 MHz クラスのものが高分解能と言われましたが、いまでは 1000 MHz を超えるようなものも開発されています。

さて、言葉の整理のところで出てきたスピン角運動量、軌道角運動量についても整理しておきましょう。スピンと軌道の角運動量の総和を全角運動量というがこれは原子全体の角運動量すなわちスピンです。なんだか話がこんがらがってきますが複数の電子のスピンと軌道から原子のスピンが決まる、というような感じです。あれっと思う方がいると思います。そうです、原子のと言った時に電子しか考えなくてよいのか、核スピンがあるはずだ。しかし、核磁気モーメントの大きさは電子の磁気モーメントにくらべて 3 桁程度小さいので原子のスピンといった時には電子のほうだけを考えればよいということです。その小さなエネルギーの核磁気モーメントを超電導磁石を駆使して準位を分裂させてさらに小さな化学シフトを NMR では分析しているということなんですね。

核スピンを数える話の前に原子核の魔法数

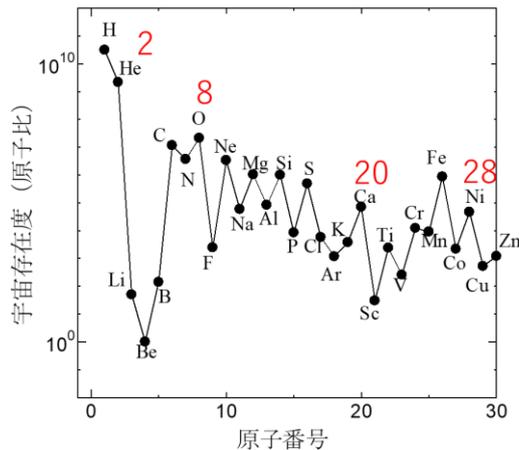


図6 元素の宇宙存在度と原子核の“魔法数”。

図6に示す元素の宇宙存在度はどこかで見たことがあるでしょう。宇宙といっても太陽系のことを指していて、太陽大気分光分析や隕石の分析結果から求めたものです。太陽系の重量の99.8%が太陽だと知れば、太陽大気分析をもって太陽系の元素組成といってもよさそうだと気がつきます。水素を核融合して元素がつくられていく過程を考えれば水素やヘリウムの存在度が大きく、恒星の中での核融合での最終地点である鉄の存在度が大きいこともなんとなく推測できます（鉄以降の元素は超新星爆発などの大きなエネルギーを得て生成していると考えられています）。しかし、すぐ理解できない不思議な動きもいくつかあります。中でも目立つのは、全体的に偶数の原子番号の元素の存在度のほうが高いことです。これはどうやら原子核の安定性に関わっているようです。とくに赤字で示した2, 8, 20, 28（このあと50, 82, 126と続く）は魔法数と呼ばれとくに安定な原子核として知られています。

魔法数を説明する殻模型

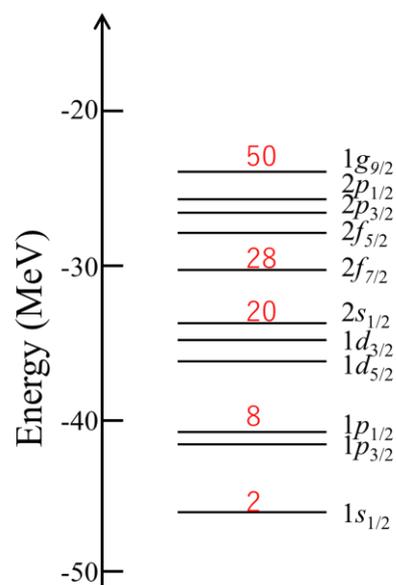


図7 元素の宇宙存在度と原子核の“魔法数”。核子に働くポテンシャルとして Woods-Saxon 型中心力にスピン軌道相互作用を考慮すると上のようになるらしい。

さきに示した原子核の魔法数について定性的に説明するモデルとして殻模型というものがあるようです。原子核の陽子、中性子についても電子と同じように「殻」を考えるとモデルのようです。Woods-Saxon 型中心力にスピン軌道相互作用を考慮すると図 7 のようにエネルギー準位が得られるようです。

核スピンの求め方

図 7 の殻模型をベースにある程度核スピンを予測できるようです。ただし、予想と合わないものもたくさんあるようです。

陽子、中性子がともに偶数のときはスピンはゼロでよさそうです。

陽子、中性子のどちらか一方だけが奇数の時は、奇数のほうを殻模型にあてはめます。両方とも奇数の時は両方を殻模型にあてはめたのちに両者のスピンを足し合わせます。ただし、最初に述べたようにうまくいかないときもあるようです。実際にいくつかのケースを見ていきましょう。図 7 とにらめっこしながら見ていきましょう。

^{13}C の場合：陽子 6、中性子 7 = $(1s_{1/2})^2(1p_{3/2})^4(1p_{1/2})^1$ なのでスピン 1/2

^{14}N の場合：陽子 7、中性子 7

陽子 $(1s_{1/2})^2(1p_{3/2})^4(1p_{1/2})^1$ なのでスピン 1/2

中性子 $(1s_{1/2})^2(1p_{3/2})^4(1p_{1/2})^1$ なのでスピン 1/2

2つあわせてスピン = 1

^{27}Al の場合：陽子 13、中性子 14

陽子 $(1s_{1/2})^2(1p_{3/2})^4(1p_{1/2})^2(2d_{5/2})^5$ なのでスピン 5/2

うまくいかないケース

^{19}F の場合：陽子 9、中性子 10

陽子 $(1s_{1/2})^2(1p_{3/2})^4(1p_{1/2})^2(2d_{5/2})^1$ なのでスピン 5/2 が予測されるが

実際は 1/2。陽子 $(1s_{1/2})^2(1p_{3/2})^4(1p_{1/2})^2(2s_{1/2})^1$ となっている？

(9) 遷移確率 (双極子遷移、選択則)

遷移のルール

量子力学のもとの電子の遷移確率

禁制になる条件

原子軌道間の遷移の場合

スピン禁制

分子軌道間の遷移: π - π *遷移

振電相互作用

共鳴吸収

遷移のルール

ラポルテ禁制、スピン禁制などというルールがどこから来ているのか、電子の遷移の話をしているところで双極子近似という言葉がふいに登場したりするのはどういうことなのか、といったところをみていきます。

量子力学のもとの電子の遷移確率

光 (電磁波) の照射により電子がある軌道 a (状態 a と言っても良いかと思う) から軌道 b へ遷移する確率は次のように量子力学では表されます。

$$|\langle \varphi_a | W | \varphi_b \rangle|^2$$

ここで、 $W(t)$ が電磁場と相互作用する電子のハミルトニアンです。 $W(t)$ がどのような形になるのかというのが問題なのですが、影響力の大きさの順に書くと次のようになるらしい。

$$W(t) = W_{DE}(t) + W_{DM}(t) + W_{QE}(t) +$$

この第一項は

$$W_{DE}(t) \propto -er$$

の形をしていて電気双極子項と呼ばれます。この項の寄与がもっとも大きいのでこの部分だけをみて遷移確率を議論するとき「電気双極子近似のもとの遷移確率」とか単に「双極子近似のもとの...」などと言われるゆえんです。双極子近似のもとでは禁制であっても、第二項 $W_{DM}(t)$ 磁気双極子項や第三項 $W_{QE}(t)$ 電気四重極子項により許容というか遷移が起こる場合があるので注意が必要です。

禁制になる条件

双極子近似のもとで遷移確率がゼロになる場合、すなわち禁制遷移となるのはどういう場合かを考えていきましょう。双極子近似の下での遷移確率は次のように表記できます。

$$|\langle \varphi_a | -er | \varphi_b \rangle|^2$$

この絶対値の中身の部分は次のように書きなおすことができます。

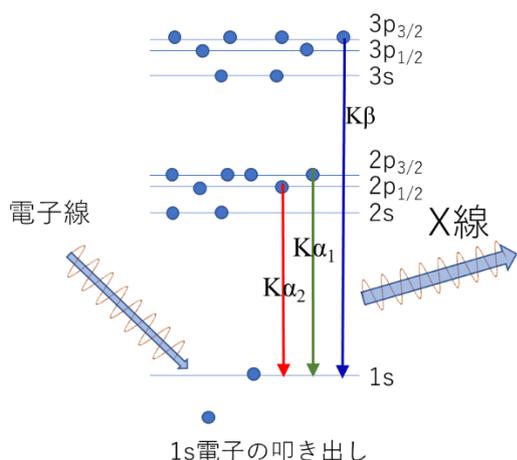
$$\int \varphi_a^* (-er) \varphi_b dv$$

この積分の中身が奇関数だと積分範囲がマイナス ∞ からプラス ∞ なのでプラスマイナスでゼロになります。 $-er$ の部分が奇関数ですので φ_a と φ_b のどちらか片方のみが奇関数であるということが求められます。

原子軌道間の遷移の場合

s から p とか d から s の遷移を考えるというようなケースです。この場合は上で議論したことから原子軌道の偶奇性で議論すればよい、ということになります。 s と d は偶関数、 p は奇関数ということに注意すると s から p は許容で d から s は禁制ということになります。方位量子数 l を使って $\Delta l = \pm 1$ のとき遷移が許容などと書くこともあります。

X線発光



K端XANES

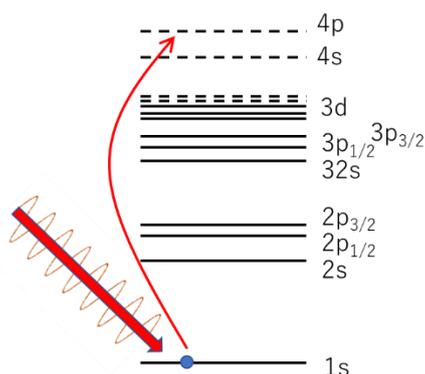


図1 特性X線(K線)の発光メカニズム(左)とK端XANESスペクトルの遷移機構(右)。

すでに何度か登場した特性X線の発光メカニズムで電子線で $1s$ 電子がたたきだされたのち、上位の p の電子が $1s$ を埋めに来た時に準位間のエネルギーがX線として出ていくことを説明してきました。なぜ p から埋めに来るのかということの説明していませんでしたが今回の遷移確率で理解することができます。同じようなことですがK端XANESは何をみているのかということも今回の遷移確率で理解することができます。K端XANESはX線の吸収ですが、 $1s$ 電子をカラ軌道へたたき上げるためにエネルギーが利用されるために起こる吸収です。どのカラ軌道に遷移するのかというのが問題ですが、基本的には s から p へということになります(図1)。

スピン禁制

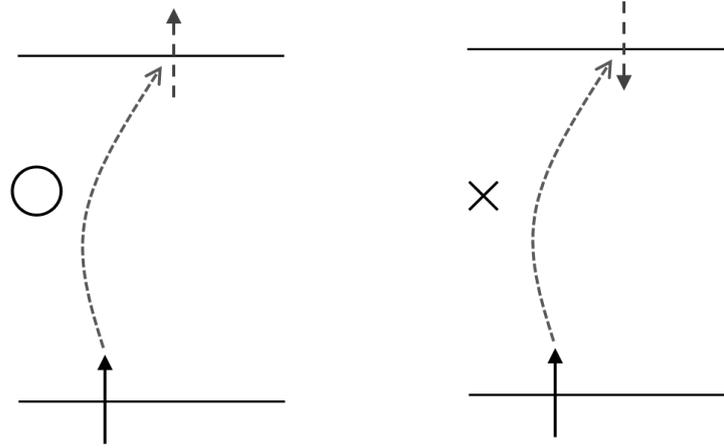


図2 スピン許容 (左)、禁制 (右) 遷移。

スピン禁制というのはアップスピンからダウンスピンへの遷移 (図 2 (右)) のことです。これも双極子近似のもとでの許容・禁制の話です。ですので絶対に起こらないというのではなく起こりにくいと理解しておくの良いかと思います。

少し遠くなったので双極子近似の下での遷移確率を再掲します。

$$|\langle \varphi_a | -er | \varphi_b \rangle|^2$$

この絶対値の中身を見ることも行いましたが、そのときはスピンのことは考えなかったのですが今回はそれも入れて考えます。

$$\int (\varphi_a \cdot \sigma_{as})^* (-er) (\varphi_b \cdot \sigma_{bs}) dv$$

ここで σ_{as} がスピンに関わる部分です。この部分は $(-er)$ のところとは関係しないので外に出すことが可能です。

$$\int (\varphi_a \cdot \sigma_{as})^* (-er) (\varphi_b \cdot \sigma_{bs}) dv = \int \sigma_{as}^* \sigma_{bs} dv \int \varphi_a^* (-er) \varphi_b dv$$

のようになりますが波動関数の直交性ということを考えると右辺の最初の積分のところはスピンのアップとダウンだとゼロになってしまうのでスピン禁制のルールが導かれます。波動関数の直交性についても大学1年生のときに学習しているはずですが。

$$\int \varphi_a^* \varphi_b dv$$

上のような積分は φ_a と φ_b が異なる波動関数の場合ゼロとなることを波動関数が互いに直交しているといいます。

蛍光とりん光

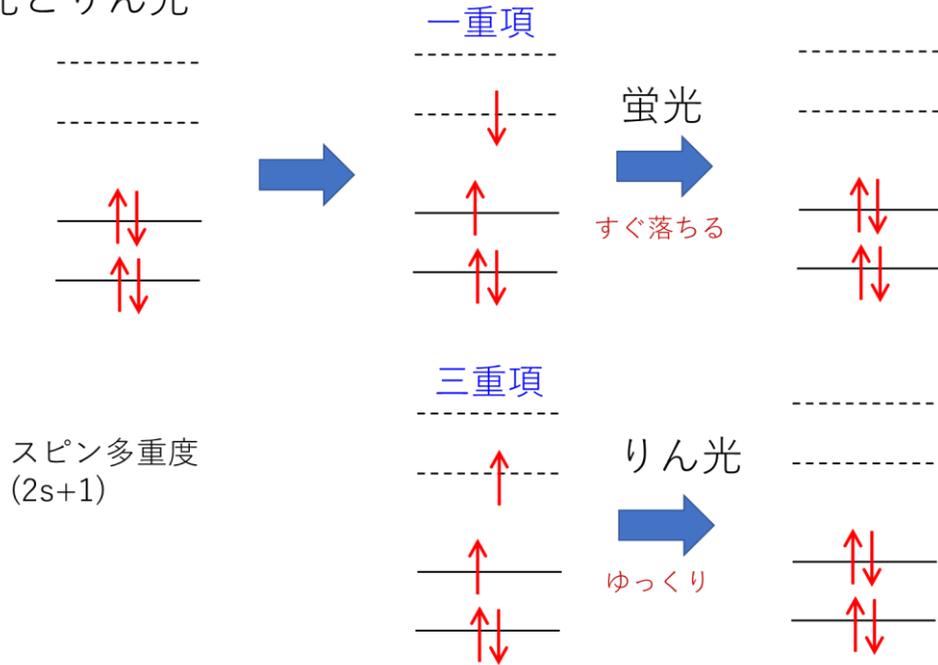


図3 スピン許容の蛍光とスピン禁制のりん光。

絶対に起こらないわけではないと説明したスピン禁制の遷移として良く知られているのが図3に示すようなりん光です。スピン多重度が3（三重項）の状態から1の状態に遷移するようなケースでは励起状態から基底状態に戻るのに長時間を要します。結果として長時間の発光がみられることとなります。このような現象をりん光と呼ぶのですがこれはスピン禁制で説明できます。

分子軌道間の遷移： π - π^* 遷移

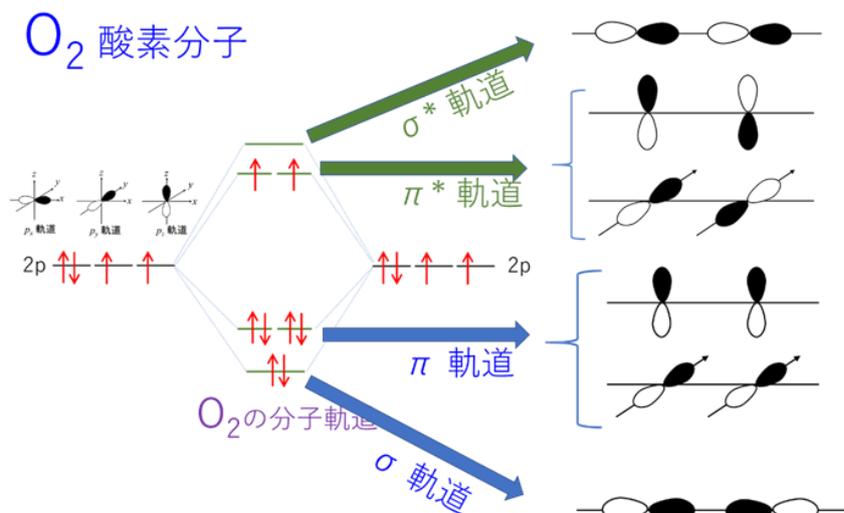


図4 酸素分子の分子軌道。

図4はすでに一度みた酸素分子の分子軌道です。分子軌道を習った時にどこかで聞いたことがあるゲラーデ、ウンゲラーデについてみていきましょう。 σ とか π のよこにgとかuとかがつくやつです。分子の中心で反転対称な軌道をゲラーデ、反転対称でない軌道をウンゲラーデといいます(図5)。偶関数、奇関数という言い方にするとゲラーデは奇関数、ウンゲラーデは偶関数ということになります。するとこれもまた双極子近似のもとではという断りがつくのですが、ゲラーデとウンゲラーデの間の遷移は許容、ゲラーデ同士、ウンゲラーデ同士は禁制ということになります。

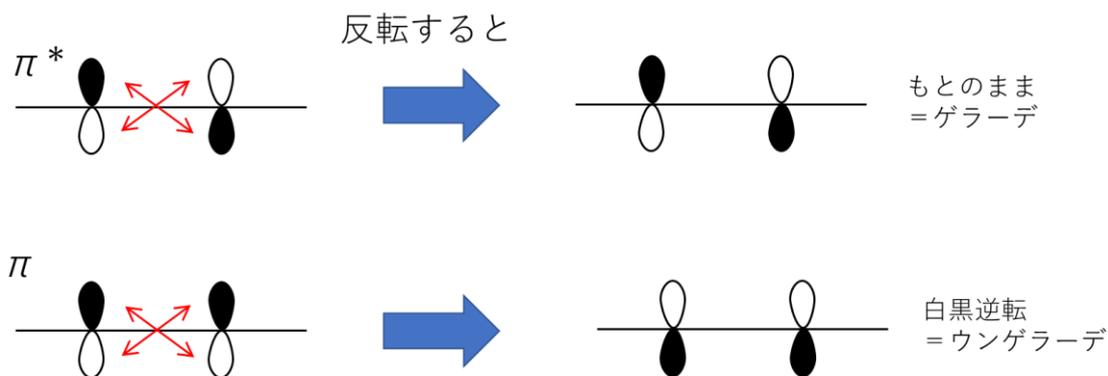


図5 π 軌道はウンゲラーデ、 π^* 軌道はゲラーデになる。

振電相互作用

原子軌道間での遷移のところでsからpとかdからpのように $\Delta l = \pm 1$ の遷移が許容だということを述べました。そうすると錯体のところでよく出てくる“d-d”遷移は禁制になるはずですが、しかし、錯体の“d-d”遷移は原子軌道間の遷移ではなくて分子軌道であることに注意しなければいけません。分子軌道を考えるときには当然ながら分子の対称性が重要になります。例えば正四面体型のものであれば、d軌道とp軌道が混ざった分子軌道をとることが可能です。この場合は“d-d”遷移はdからpの遷移が含まれ許容となることから吸収強度が

大きくなります。3d 金属錯体の K 端 XANES を測定したときに吸収端の手前にプレエッジピークが観測されることがありますが、これには s から 3d 軌道と混ざった p への遷移が含まれることがあります（こういった場合のほかに電気双極子項以外の磁気双極子項や四重極子項が関与する場合ももちろんあります）。

また、“ $d-d$ ”遷移が観測されるのは上で述べた以外の理由もあります。一つは繰り返しになりますが軌道の偶奇性（パリティ）による許容・禁制の議論は双極子近似のもとではという仮定があることを忘れてはいけません。つまり、磁気双極子項や電気四重極子項が関わってくることも考慮しなければいけません。これに加えて“ $d-d$ ”遷移においては振電相互作用にも注意が必要です。

正八面体型の錯体においては中心金属の分子軌道に d 軌道と p 軌道が混ざることはありません。そうすると“ $d-d$ ”遷移は見えないはずですが観測されることがあります。正八面体型をずっと保っていれば分子軌道に d 軌道と p 軌道が混ざることはないのですが、分子は振動します。この振動により中心対称性が異なる電子状態（すなわちもともとの d 軌道の偶関数から対称性の異なる奇関数の成分がまざった状態）になることがあります。このような振動による軌道混成を振電相互作用と言い、この効果により禁制が解け吸収が観測されます。

共鳴吸収

双極子近似の下での遷移確率について述べてきましたがエネルギーの項も含めると次のようになります。

$$|\langle \varphi_a | -er | \varphi_b \rangle|^2 \frac{1}{(\omega^2 - \omega_0^2)}$$

ここで ω_0 は遷移の準位間のエネルギーで、 ω は光のエネルギーです。つまり、光のエネルギーが遷移の準位間のエネルギーに一致するとき遷移確率が発散的に大きくなります（実際には摩擦項で頭打ちになる）。これが共鳴吸収が大きくなる理由です。

(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)

試料同定

エネルギー準位の評価、元素分析

構造解析

試料同定

分光スペクトルのパターンを指紋的にあつかい試料 A と試料 B が同一かどうかを判断する、ということがよく行われます。粉末 X 線の回折パターンは古くからデータベース化され結晶試料の同定によく利用されます。このデータベースは古くは ASTM カード、JCPDS カードと呼ばれ現在は PDF データベースといわれることが多いと思います。大変に便利ですが、同じ結晶でもデータの質の異なるデータが複数存在するなどいくつか注意すべきことがあります。そのほかの分光実験でも、ある程度のエネルギー範囲のスペクトルデータがあれば試料同定に利用することができると思います。実際にいくつかの分光実験では粉末 X 線回折実験とどのようにスペクトルデータのデータベース化が行われています。

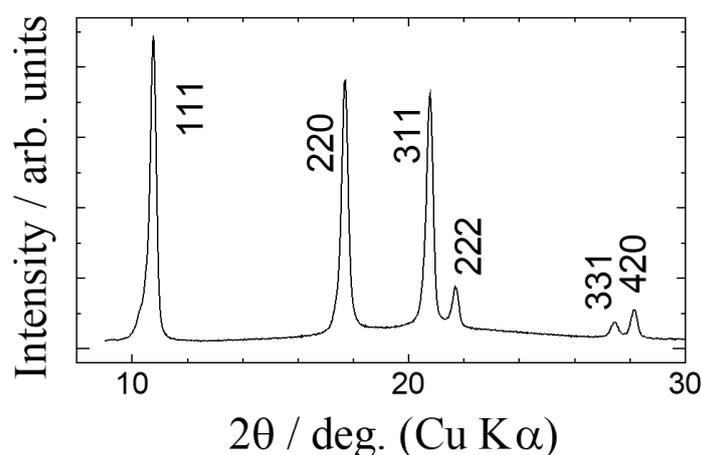


図1 C60の粉末X線回折図形。

XANES データも指紋的に試料同定に利用されます。金属イオンの価数評価も XANES スペクトルの解析でよく行われます。例えば、得られた試料が+2 価の M^{2+} イオンか+3 価の M^{3+} イオンかの判定に XANES スペクトルが指紋的に利用されるということです。また、それにとどまらず得られた試料のスペクトルを M^{2+} イオンのスペクトルと M^{3+} イオンのスペクトルの足し算で再現することで M^{2+} イオンと M^{3+} イオンの含有比を計算するというようなことも行われます。

構造解析

最初に断りを入れたように、ふつうは分光実験に入らない回折実験も本稿では一緒に議論していますのであれっと思わないでください。X線回折実験や電子線回折実験からは、結晶構造に関する情報を得ることができます。

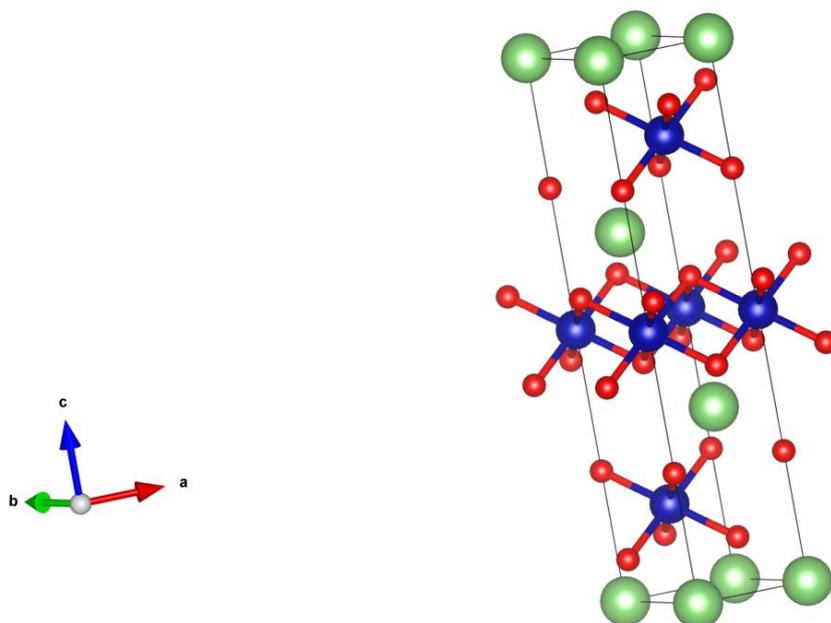


図3 構造解析により結晶構造の対称性、格子定数、原子座標などの構造情報が得られる。

図3に記したようにX線結晶構造解析により結晶構造の対称性、格子定数、原子座標などの構造情報が得られます。また、回折実験ほど明確に構造が決まるわけではありませんが、分子の構造解析にはNMRがよく利用されますし、FT-IRなどで官能基の同定などを行うこともよく行われます。