

目 次

まえがき	朽津耕三	i	
1 精密測定がもたらした化学の進歩		1	
1 精密科学（定量的科学）としての化学の確立	野村昭之助	2	
1 物質の組成	2	9 Aston による安定同位体の発見	12
2 元素概念と質量保存則の確立	3	10 精密測定における放射性同位体の 役割—Hevesy の業績	14
3 元素分析法の発展	5	11 希ガス（不活性ガス）の発見	16
4 原子説	6	12 実験データの集成について	18
5 Richards による原子量の測定	8	13 精密測定における人間的因子	18
6 分子の大きさの測定	10	文 献	19
7 ブラウン運動	11		
8 電気素量の測定	12		
2 測定と熱力学		妹尾 学	21
1 はじめに	21	3 測定と熱力学	26
2 測定値の性格	23	文 献	30
3 Bohr の理論と精密測定		久保昌二	31
1 序 論	31	2.2 Balmer の思考経路	33
1.1 Bohr の理論の骨組み	31	3 振動数条件の原型	34
1.2 Bohr の進路を舗装した人たち	31	3.1 Rydberg 以前の前奏曲	34
2 Balmer の実験式	32	3.2 Rydberg の前進	35
2.1 Balmer の実験式の特長	32	文 献	39
4 事例を通して「精密測定」を考える		森野米三	40
1 はじめに	40	4 縮み効果	45
2 測定数値の精密化と現象観測の精密化	41	5 観測の精密化の一例	45
3 数値の精密化の一例	42	文 献	48
5 電波分光からレーザー分光へ		霜田光一	49
1 マイクロ波光学の誕生	49	3 レーザー分光	55
2 メーカー	52	文 献	59
6 精密測定と有機化学の進歩		岡本敏彦, 鈴木真言, 津田充宥	61
1 精密測定の有機化学への導入	61	3.2 溶媒効果の応用に関する進歩	74
2 質量分析法の有機化学への応用	62	3.3 シフト試薬の応用とその意義	77
2.1 精密質量測定による分子式の決定	63	3.4 シグナル強度からの情報	79
2.2 新しいイオン化による高分解測定	67	3.5 パルス FT-NMR	81
2.3 GC-MS における高分解測定	68	3.6 相関 NMR	82
2.4 超微量分析における GC-MS の応用	70	3.7 ¹³ C-NMR	82
3 核磁気共鳴の有機化学への応用	73	文 献	85
3.1 NMR 法の特徴	73		

2 測定の信頼性	87
1 化学測定で使われる単位	高田誠二 88
1 序説	88
2 測定対象の多様化と単位の体系化	89
3 運動学的な量の単位	90
4 力学的な量の単位	94
5 熱学的な量の単位	96
6 電磁気学的な量の単位	96
7 化学的な量の単位	97
8 後 記	97
文 献	
2 測定の精密さと正確さ (I)	益子洋一郎 98
1 はじめに	98
2 測定の精密さと正確さ	98
3 分析に使用する標準試料と	検量線と誤差
	100
	4 おわりに
	101
	文 献
	102
3 測定の精密さと正確さ (II)	103
1 測定と尺度	103
2 測定値の不確かさ	103
2.1 測定値の不確かさと真の値	103
2.2 測定法の不確かさと誤差	104
3 誤差の種類と性質	105
3.1 誤差の種類	105
3.2 偶然誤差の性質	105
3.3 系統誤差の性質	106
3.4 誤差の重ね合わせ	107
4 測定の精度および精密度と正確度	108
4.1 測定の精度	108
4.2 精密度の評価と表示	109
4.3 正確度の評価と表示	111
4.4 総合精度の表示	113
5 おわりに	113
文 献	113
4 物質の純度と化学標準物質	益子洋一郎 114
1 はじめに	114
2 純物質と物質の純度	114
2.1 純物質	114
2.2 純 度	116
3 分離精製法	116
4 純度決定法	119
4.1 熱量計方式	119
4.2 示差熱方式	120
4.3 その他の方法	122
4.4 純度決定値の桁数	122
5 化学標準物質	123
5.1 標準試料	124
5.2 研究と生産における化学標準物質の	位置づけ
	127
6 将来の展望	128
文 献	128
5 “物質の純度” と “測定の精確度” の交錯	関 集三 129
1 はじめに	129
2 物質の純度	130
3 筆者らの研究室で経験した実例	130
3.1 微量水分の効果	131
3.2 試料合成または精製の途中で入る	不純物効果
	135
	3.3 非化学量論的純度の効果
	137
	3.4 物理的不純物の効果
	139
	4 おわりに
	142
	文 献
	143
6 測定の精密さと正確さに関する資料	益子洋一郎 144
資料 1: 本誌にデータを報告する際の用	語を用いて評価せよ
語使用法指針	144
資料 3	146
資料 2: 測定結果の精密度と正確度の両	資料 4
者について明白に定義された用	152
文 献	152

3	化学における基本定数	153
1	基本定数の精密測定	蟻川達男, 平川浩正 154
1	はじめに	154
2	基本物理定数	155
2.1	どのようにして精密な定数値は得られたか	155
2.2	基本定数の分類	157
3	精度の高い基本定数	159
3.1	Josephson 効果による $2e/h$	159
3.2	真空中の光の速さ c	159
3.3	Rydberg 定数 R_∞	161
4	精度の低い基本定数	161
4.1	陽子の磁気回転比 γ_p	161
4.2	Faraday 定数 F	162
4.3	Avogadro 定数 N_A	163
5	量子電磁力学と微細構造定数 α	164
5.1	電子とミュオンとの異常磁気モメント a_e, a_μ	164
5.2	水素, ミューオンウム, ポジトロニウムの超微細構造 ν_{hfs}	165
5.3	水素原子の微細構造 ν_{fs}	166
6	おわりに	166
	文献	168
2	原子量および同位体存在度	齋藤信房 170
1	原子量の基準	170
2	複雑化する原子量の概念	171
3	原子量の値の不確かさ	174
4	古典的方法により得られた原子量の評価	175
5	物理的方法の進歩と原子量の改訂	177
	文献	180
4	分子レベルでの精密測定	181
1	回転スペクトルによる分子内回転ポテンシャルの測定	広田栄治 182
1	はじめに	182
2	軸対称をもつ基の分子内回転	182
3	非対称基の内部回転, 回転異性	186
3.1	ねじれ振動励起状態の回転スペクトル強度	188
3.2	トンネル効果による回転スペクトルの分裂	188
3.3	二面角	190
3.4	回転異性体のエネルギー差	190
	文献	192
2	立体化学への発展——シクロヘキサンとその誘導体を例として	岩村 秀 193
1	結合およびスペクトルデータの解釈	194
1.1	X 線回折	194
1.2	振動スペクトル	194
1.3	熱力学的データ	195
1.4	高分解能 NMR スペクトル	196
2	化学反応性の解釈	197
3	ビシクロ [2.2.2.] オクテニルカチオンを中間体とする反応における記憶効果	199
	文献	201
3	生体分子の三次構造	宮沢辰雄 202
1	はじめに	202
2	ポリペプチドの α ヘリックス構造	202
3	ミオグロビン分子内の α ヘリックス	204
4	水溶液における三次元構造	206
5	ランタニドプローブ法による構造解析	207
6	おわりに	208
	文献	209

4 X線回折による電子密度の測定	斉藤喜彦, 伊藤徹三	210
1 結晶の電子密度分布		210
2 電子密度分布の測定に関する問題点		212
2.1 熱散漫散乱		212
2.2 X線の吸収		213
2.3 消衰効果		213
2.4 同時反射		213
2.5 級数打ち切り効果		213
3 実測電子密度		214
4 電子数解析		217
文 献		219
5 磁気共鳴による電子密度の測定	伊藤公一, 上原博通	220
1 はじめに		220
2 超微細構造と不対電子密度		220
2.1 不対電子密度の決めかた		220
2.2 実験精度の向上		222
3 微細構造と分子構造		225
4 気相 ESR		227
4.1 気相 ESR によって 測定されたラジカル		227
4.2 回転準位のゼーマン効果		227
4.3 気相 ESR スペクトル		229
文 献		231
6 核モーメントと電子密度	中村大雄	235
1 核スピンと核モーメント		235
2 NMR		236
3 NQR		239
文 献		241
7 化学における時間の測定	吉原経太郎, 木下 実	243
1 はじめに		243
2 ミリ秒領域における時間測定		243
2.1 りん光の寿命		244
2.2 極低温における測定		245
3 ナノ秒・マイクロ秒領域における時 間測定		249
3.1 時間分解スペクトル		249
文 献		252
8 水素分子の量子論の実験によるテスト	G. Herzberg (訳 大野公男)	254
1 序 論		254
2 H_2 と H_2^+ に関する初期の研究		254
2.1 理論		254
2.2 実験		255
3 H_2 , HD, D_2 の解離エネルギーの最近 の研究		256
4 基底電子状態の振動および回転準位		257
5 イオン化ポテンシャルとそれに関連す る量		258
5.1 Rydberg 系列		258
5.2 イオン化ポテンシャル		260
6 結 論		260
文 献		260
訳者あとがき——Herzberg 博士と 水素分子		261
9 非経験的計算の可能性と限界	藤永 茂	264
1 計算用語の解説		264
2 分子計算の精度の現状		266
3 実験と計算		269
3.1 CH_2 の形		269
3.2 NaLi		270
3.3 He-He 間斥力ポテンシャル		270
4 計算の可能性と限界		270
文 献		272
10 化学と天文学の出会い	斎藤修二	273
1 マイクロ波分光と宇宙電波分光		276
2 星間メチルアミンの観測		279
3 星間分子		280
4 おわりに		283
文 献		284