

無機分光化学概論

無機放射化学特論

石川 担当 全5回

# 磁場下での分光法

ESR      Electron Spin Resonance  
電子スピンの共鳴

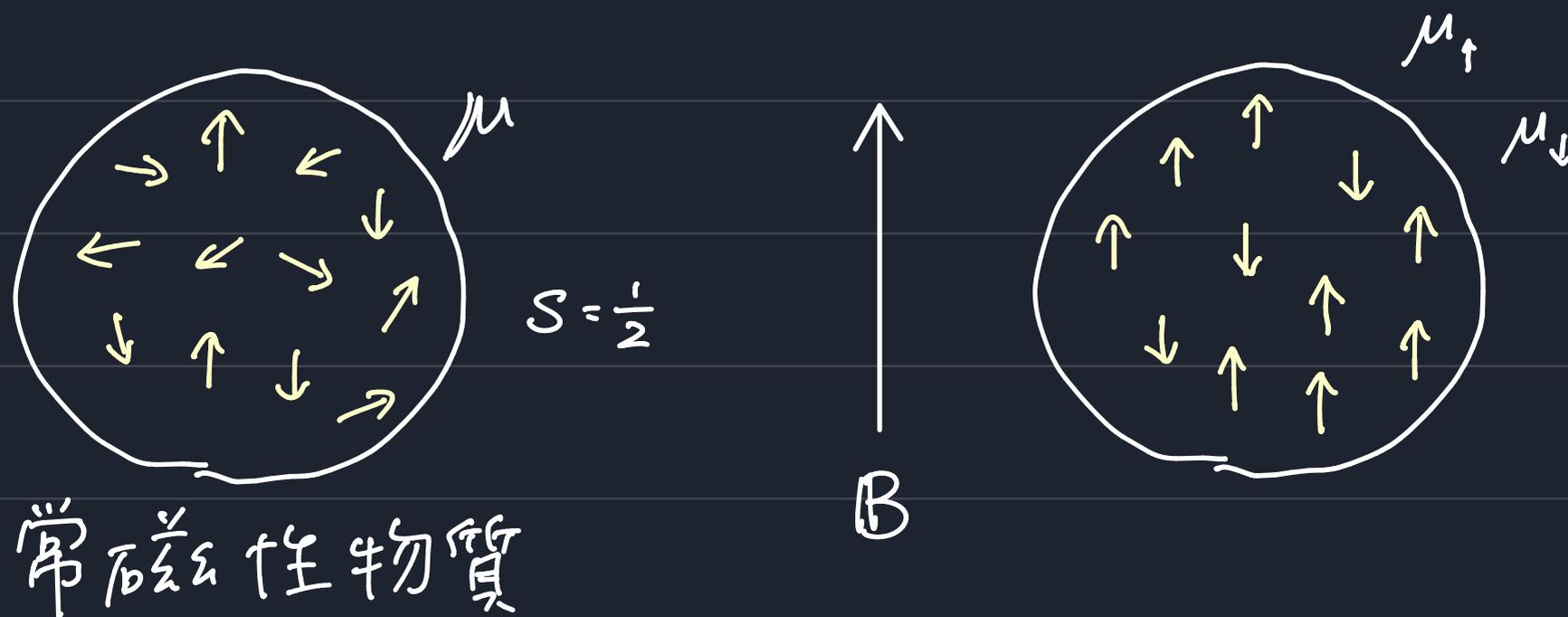
主に  
基底状態  
の情報

MCD      Magnetic Circular dichroism  
磁気円二色性

主に  
光励起状態  
の情報

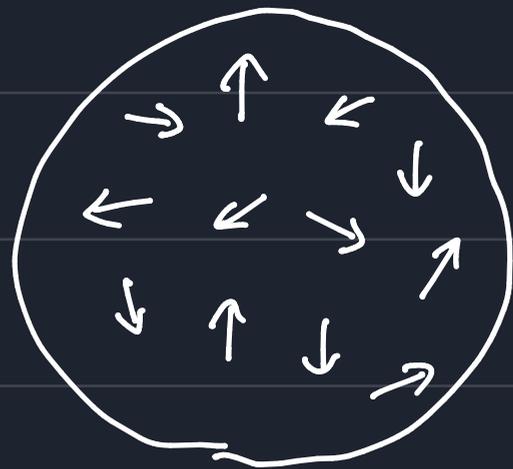
# 1 ESR 電子スピン共鳴

## 1-1 原理

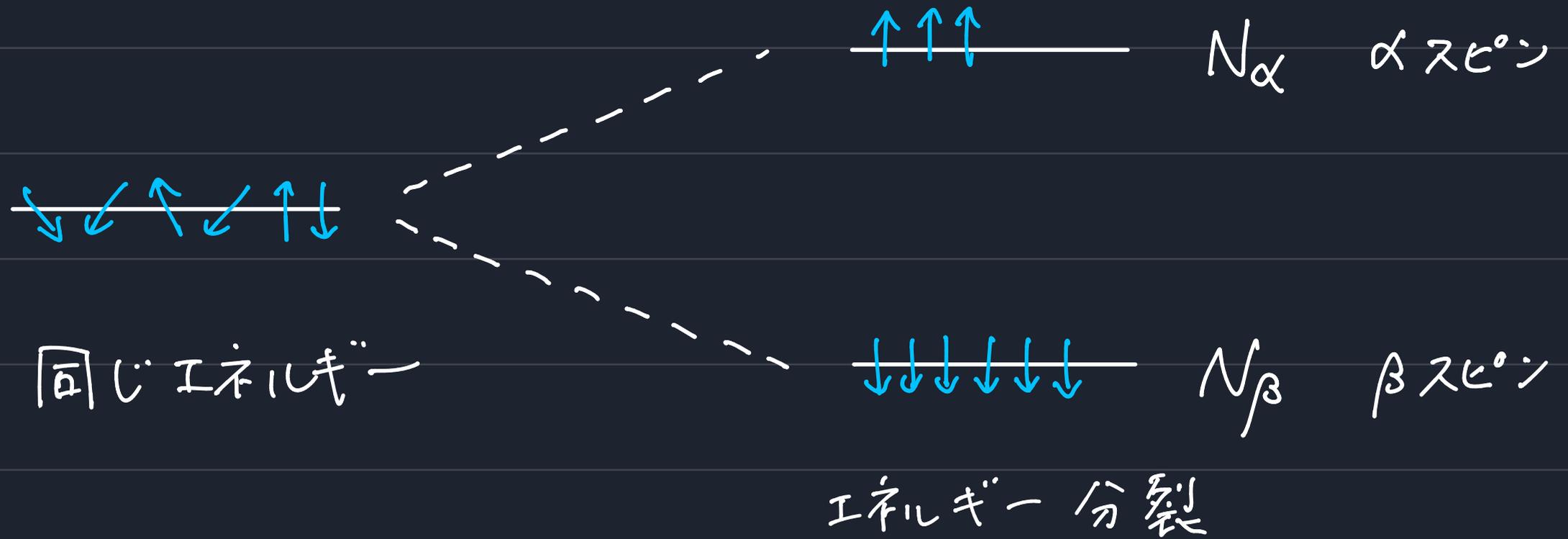
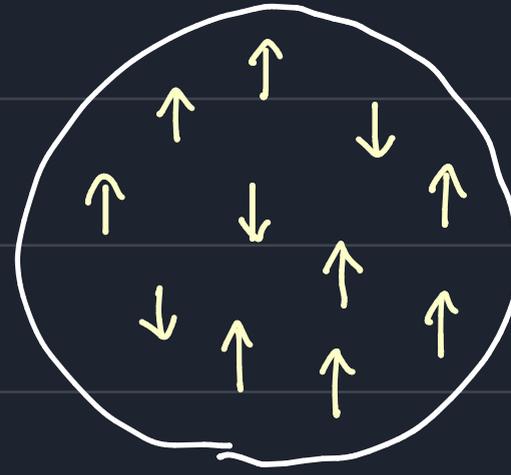


磁場  $B = 0$

$B \neq 0$

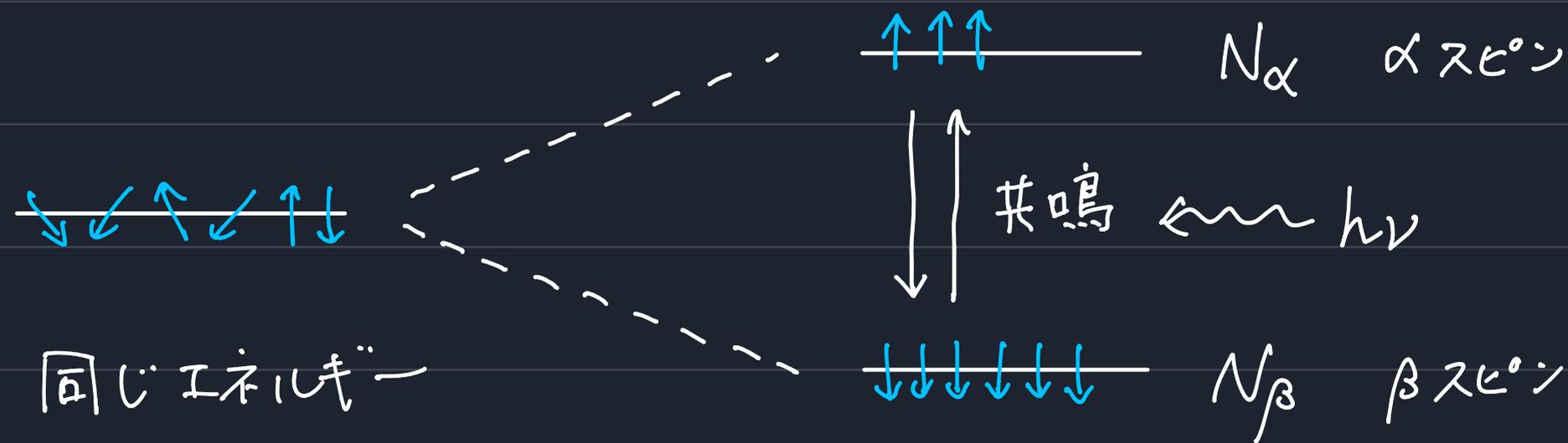


常磁性物質



磁場  $B = 0$

$B \neq 0$



磁場  $B$  の下  $\alpha$  スピンと  $\beta$  スピンのエネルギー分裂は  $g\mu_B B$

これに等しいエネルギーの光子  $h\nu = g\mu_B B$  を照射する。  
(電磁波)

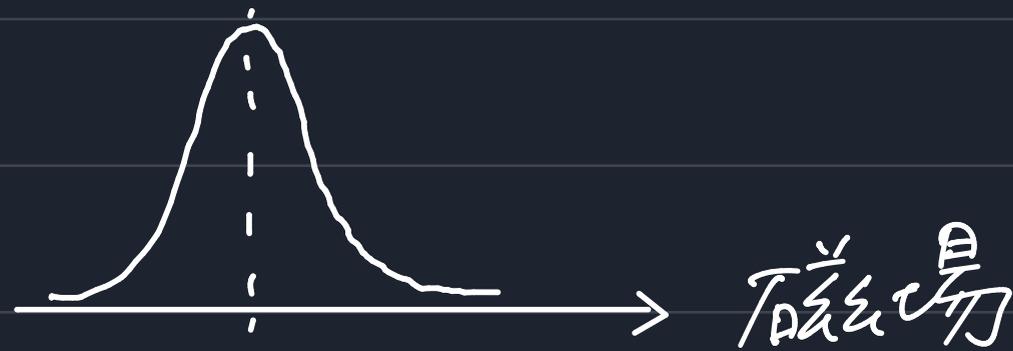
→ 共鳴が起こる (吸収 + 放射)

ESRでは、一定の { 振動数  $\nu$  の電磁波を照射し、  
波長  $\lambda$

磁場を変化させる。

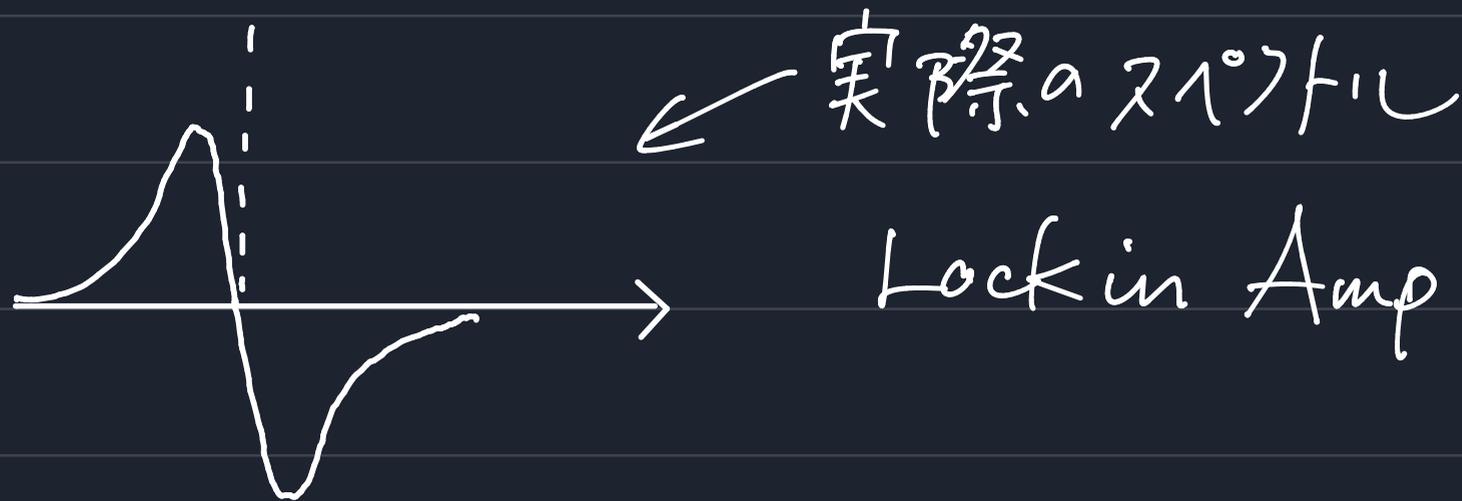
X band  $\lambda \approx 3 \text{ cm}$   
K band  $\lambda \approx 1 \text{ cm}$   
Q band  $\lambda \approx 8 \text{ mm}$

吸収  
強度



最も良く使われる波長。  
化学専攻の共有装置。

微分



Lock in Amp を用いた増幅

# 演習

自由電子の X band にあたる 共振磁場 (T) を求めよ。

$$\lambda = 3.0 \text{ cm とする}$$

$$h\nu = g\mu_B B \text{ より}$$

$$h \frac{c}{\lambda} = g\mu_B B$$

$$B = \frac{hc}{\lambda g\mu_B}$$

$$= 0.356 \text{ T}$$

$$= 356 \text{ mT} = 3560 \text{ gauss}$$

$$\mu_B = 9.274 \times 10^{-24} \text{ J T}^{-1}$$

$$g = 2.0023$$

$$h = 6.626 \times 10^{-34} \text{ J s}$$

$$c = 2.998 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$$

# 1-2 磁場下に置かれた電子スピン

磁場の方向に対して

上向きか下向きのどちらかになる 「空間量子化」



磁場

$\alpha$  スピン  $m_s = \frac{1}{2}$

$\beta$  スピン  $m_s = -\frac{1}{2}$

磁気モーメント

スピンの反対向き

$$\mu = -g \mu_B S$$

負号に注意

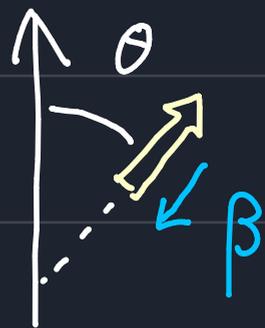
磁気モーメントが磁場下でのエネルギー

$$E = -\mu \cdot B$$

負号に注意

$$= -(-g \mu_B) m_s B$$

$$= \begin{cases} g \cdot \mu_B \cdot \frac{1}{2} B & (\alpha \text{ スピン}) \\ g \cdot \mu_B \cdot (-\frac{1}{2}) B & (\beta \text{ スピン}) \end{cases}$$



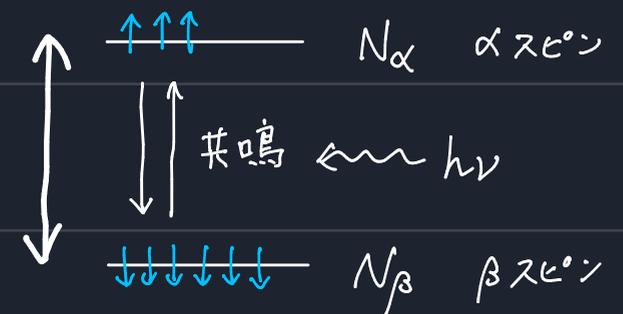
$E < 0$



$E > 0$

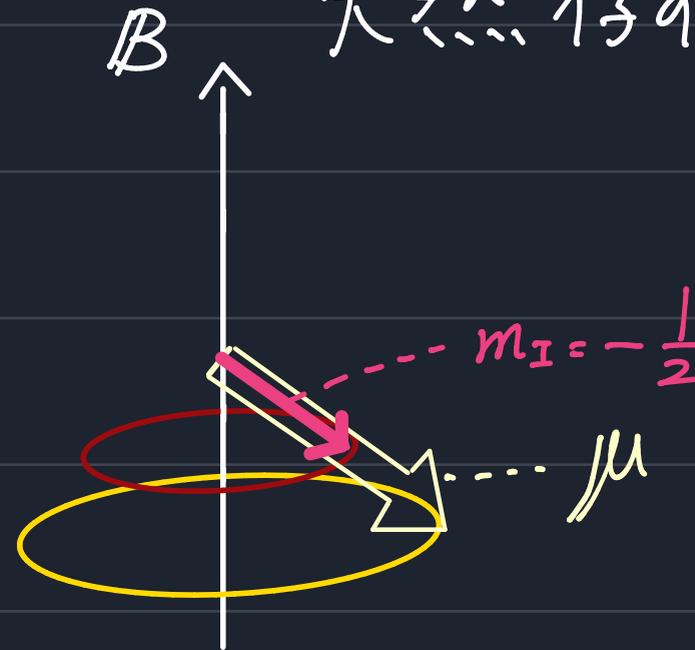
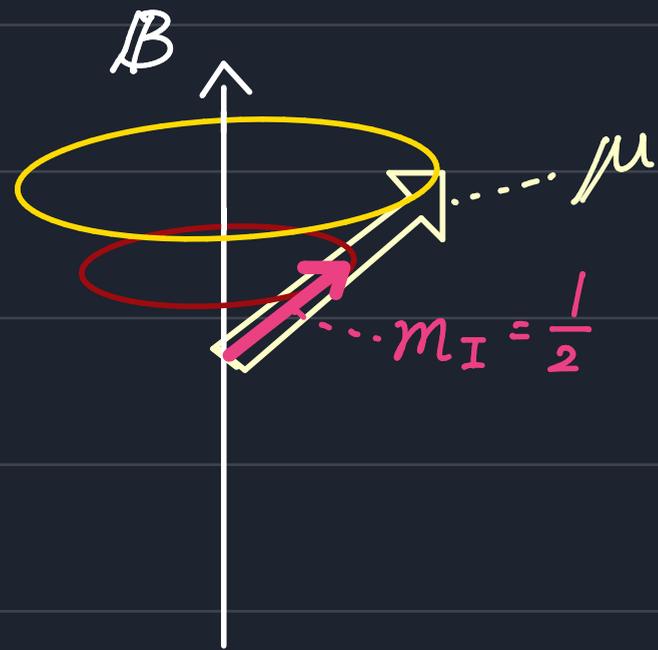
$$\Delta E = g \mu_B B$$

エネルギー分裂



# 1-3 核と電子の相互作用

- 水素 H 核 (陽子)  $I = \frac{1}{2}$  核スピン
- 天然存在比 99.98%



$$\mu = g_n \mu_N I$$

$g_n$  = 核の  $g$  因子 (核 =  $\pm$ , 2 異なる)

$$\mu_N = \frac{e\hbar}{2m_p}$$

核磁子

nuclear Bohr magneton

$\mu_B$  (電子) の  $1/1836$

窒素核  $^{14}\text{N}$   $I = 1$  天然存在比 99.635%



$g_N$ の 値		$I$
$^1\text{H}$	5.585	$1/2$
$^2\text{D}$	0.857	1
$^{13}\text{C}$	1.404	$1/2$
$^{14}\text{N}$	0.404	1

◦ Hyperfine coupling

超微細相互作用 hfc

$$\hat{H} = A \hat{S} \cdot \hat{I}$$

A: hfc constant hfc 定数

電子スピン 核スピン

A > 0 のとき



S	I		S	I
↑	↑	or	↓	↓
↑	↓	or	↓	↑

逆向スピン  
安定化

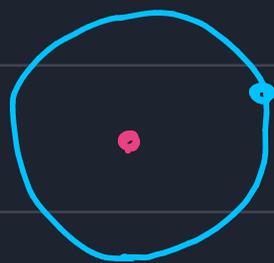
A < 0 のとき



S	I		S	I
↑	↓	or	↓	↑
↑	↑	or	↓	↓

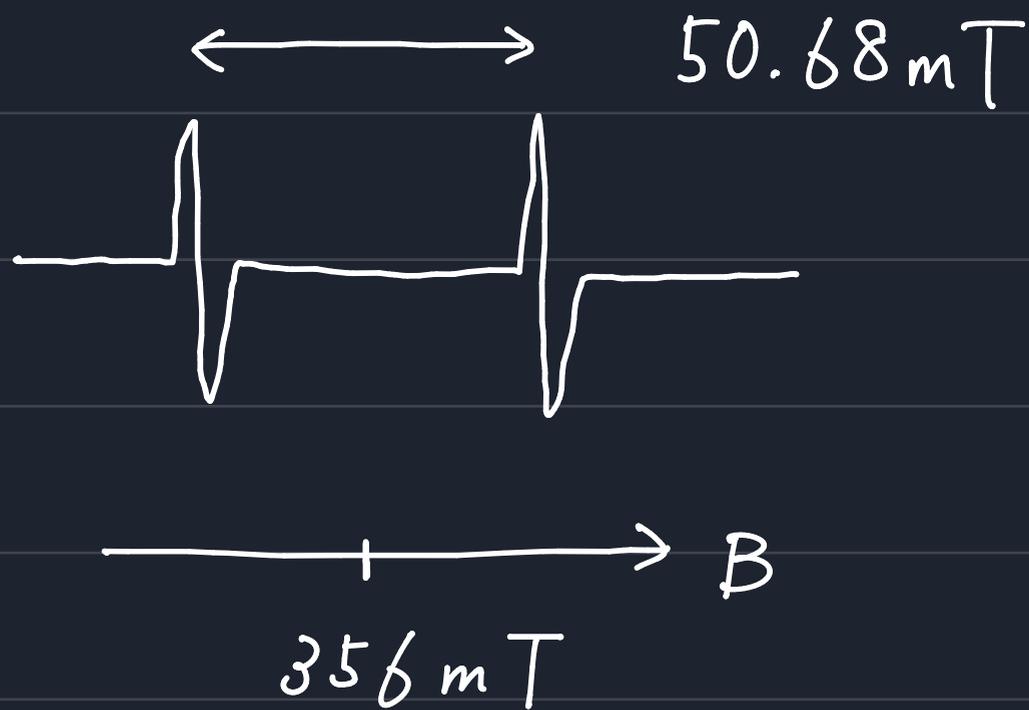
同方向スピン  
安定化

• H 原子



電子 と 陽子

$S = \frac{1}{2}$      $I = \frac{1}{2}$

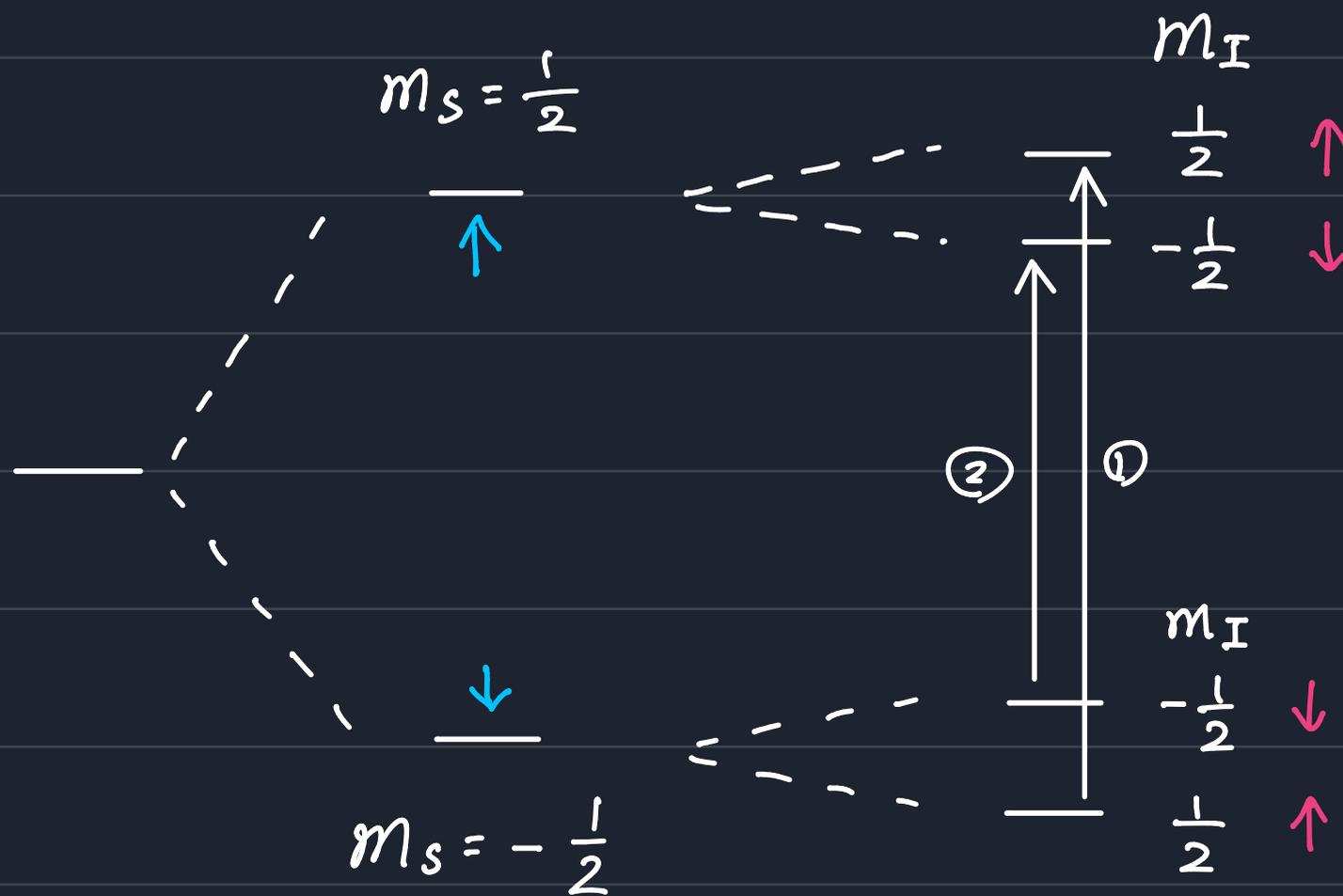
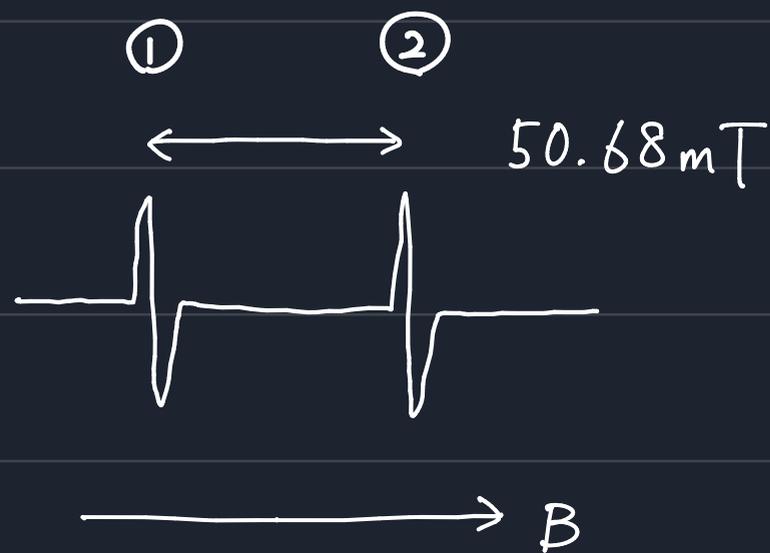


X band  $\lambda = 3.0 \text{ cm}$   
 $\rightarrow B = 356 \text{ mT}$

同じ強度の  
2本のシグナル  
分裂幅 50.68 mT

$\rightarrow$  X, K, Q band  $z''$  一定  
中心磁場

$\rightarrow$  X, K, Q band  $z''$  変わる  
(X band  $z''$  356 mT)



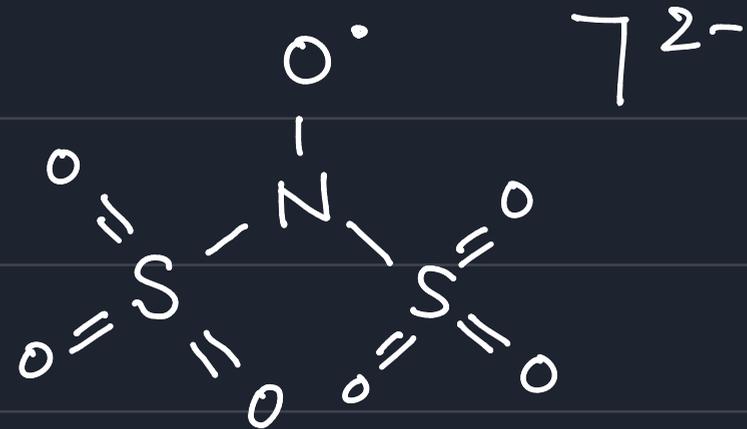
Zeeaman 作用

Hyperfine

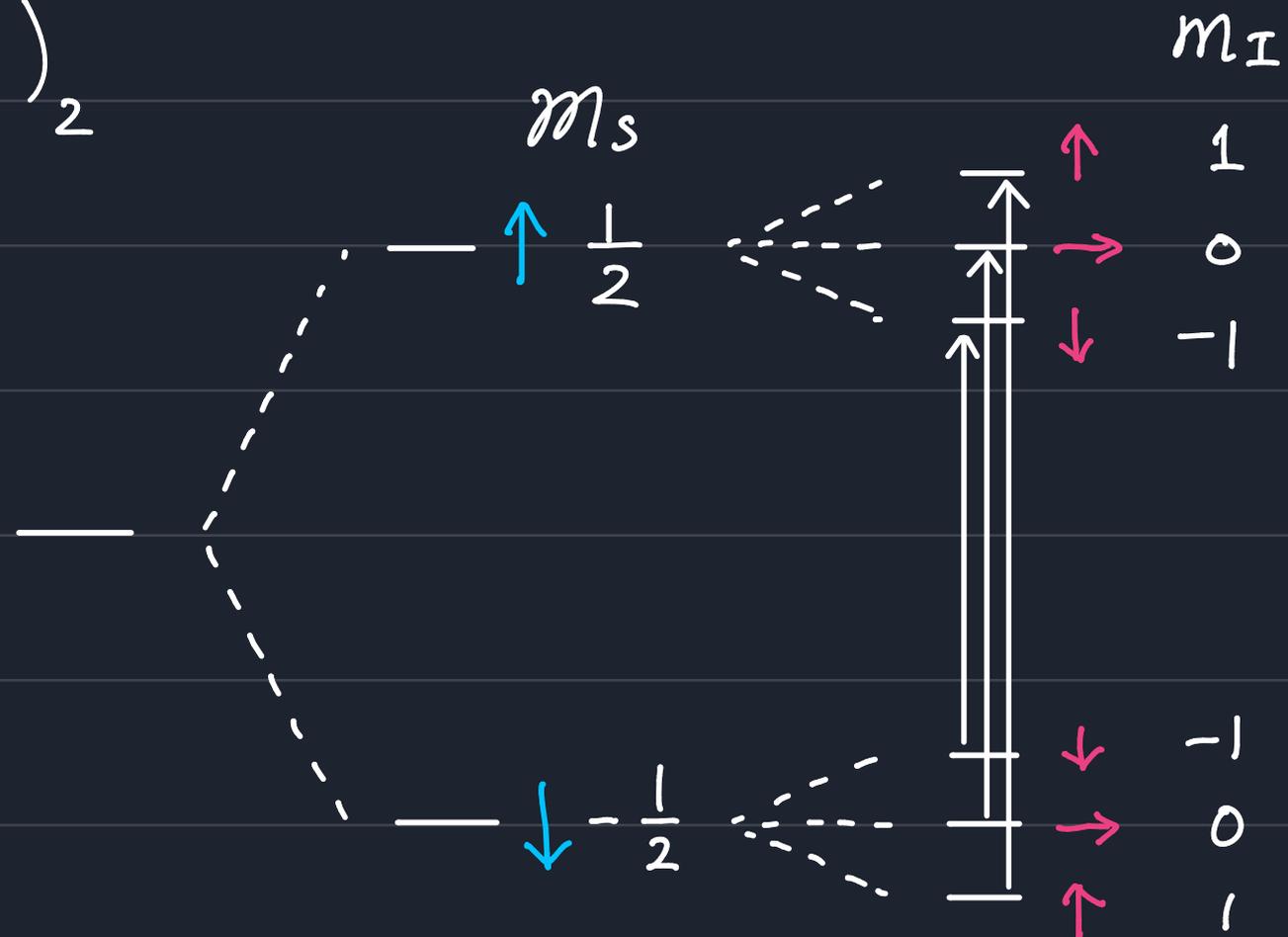
$$g\mu_B S \cdot B$$

$$A S \cdot I \quad (A > 0)$$

• Fremy 塩  $K_2(SO_3)_2NO$



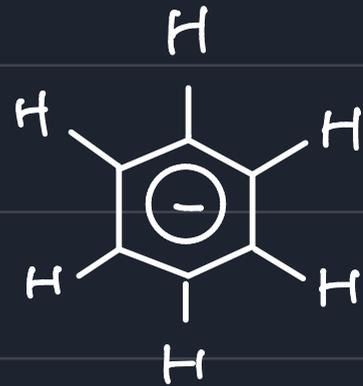
等間隔, 3本



電子スピン  $\beta \rightarrow \alpha$     核スピンは変化しない

# Benzen Anion Radical

ベンゼンアニオンラジカル



複数の核スピンのある場合

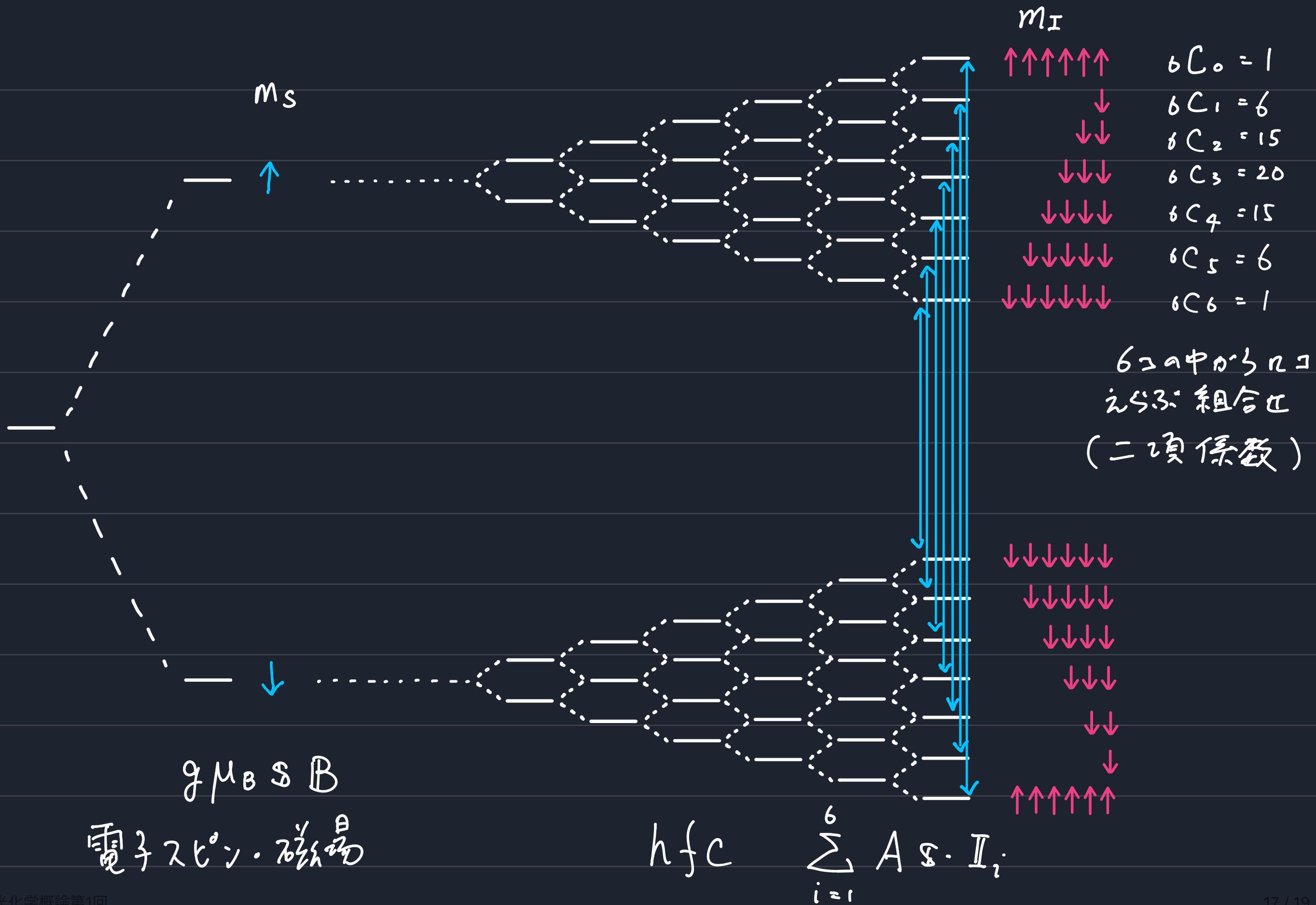


強度比 1 : 6 : 15 : 20 : 15 : 6 : 1

シグナル本数

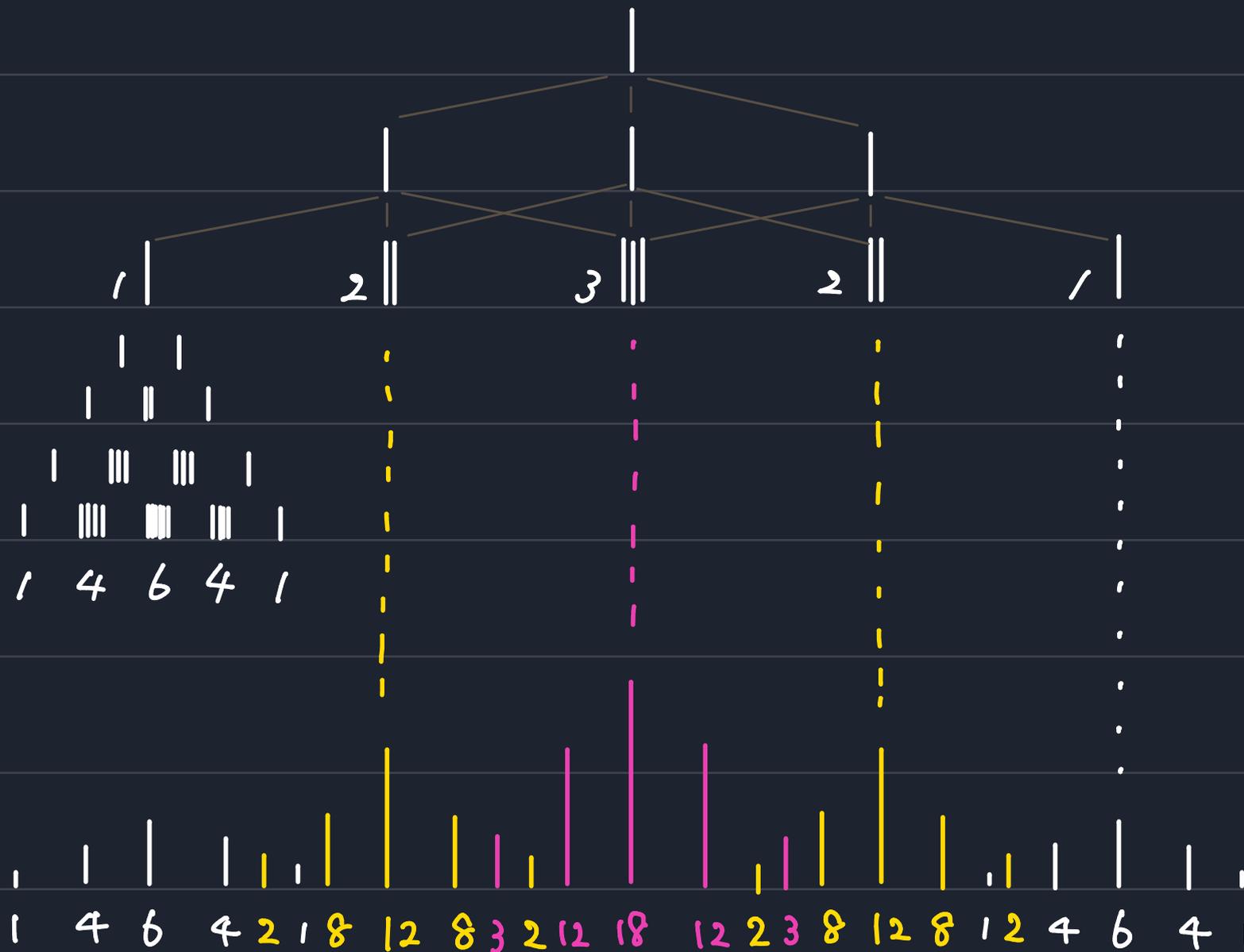
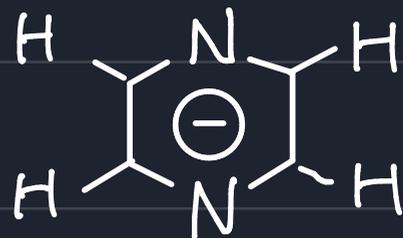


「二項分布」に似ている



- 2種類以上の核スピンのある場合

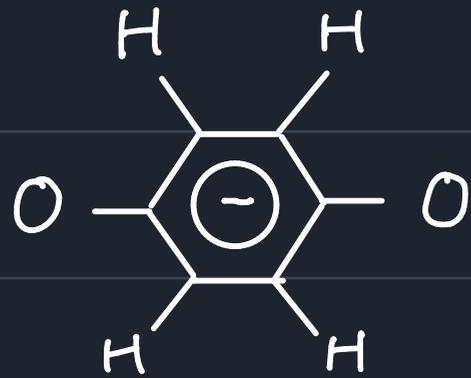
ピラジンアニオンラジカル



$5 \times 5 = 25$  本に分裂

# 宿題

セミキノン アニオンラジカルの ESR を予想せよ。



ただし

$^{16}\text{O} \cdot I=0$  (99.757%)

より、4つの等価な $^1\text{H}$ 核との  
hfcのみを考慮せよ。

× 7/15 (金)