

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

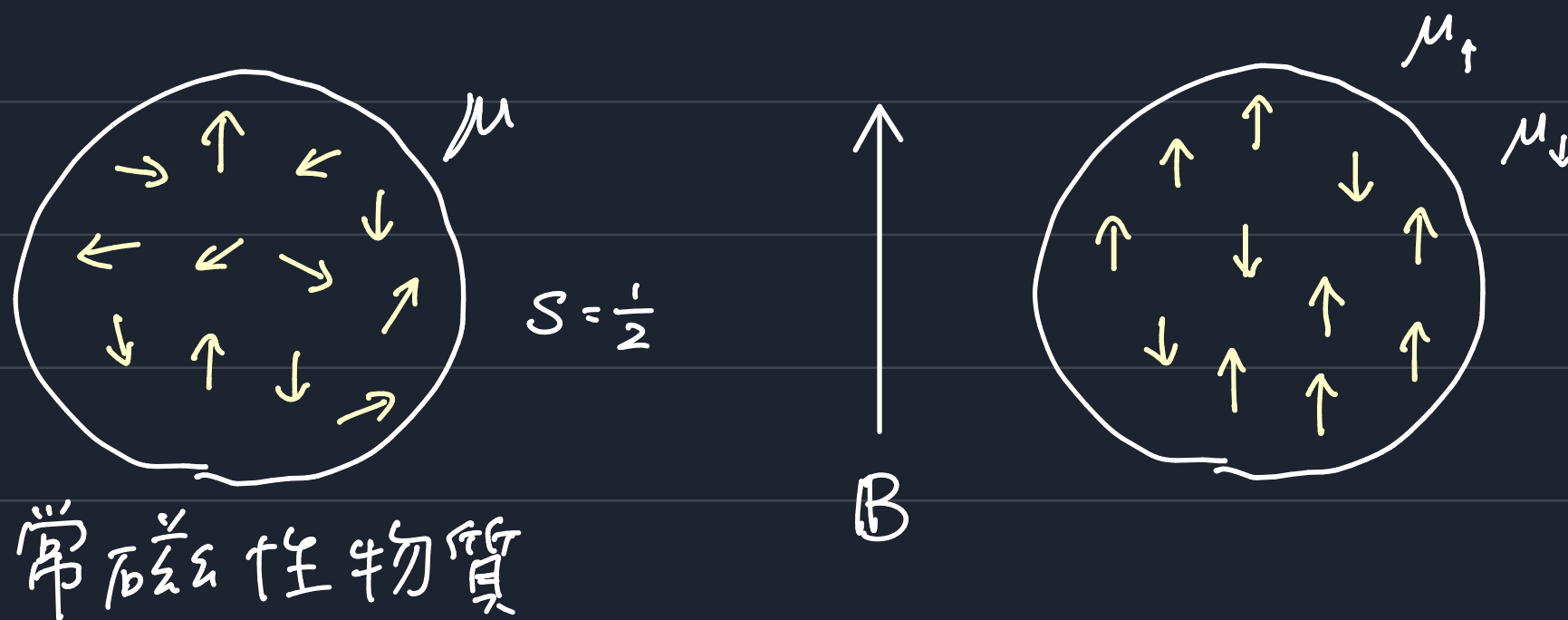
主に
基底状態
の情報

MCD Magnetic Circular dichroism
磁気円二色性

主に
光励起状態
の情報

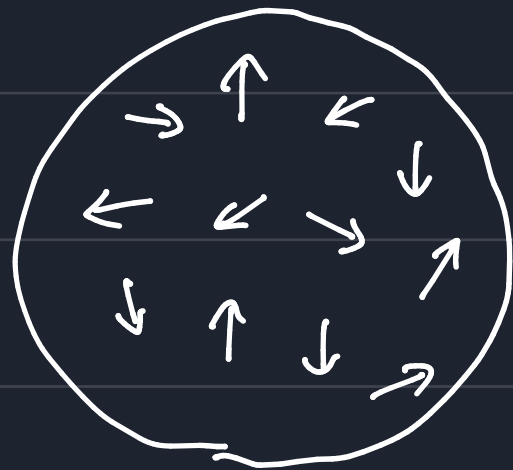
1 ESR 電子スピン共鳴

1-1 原理

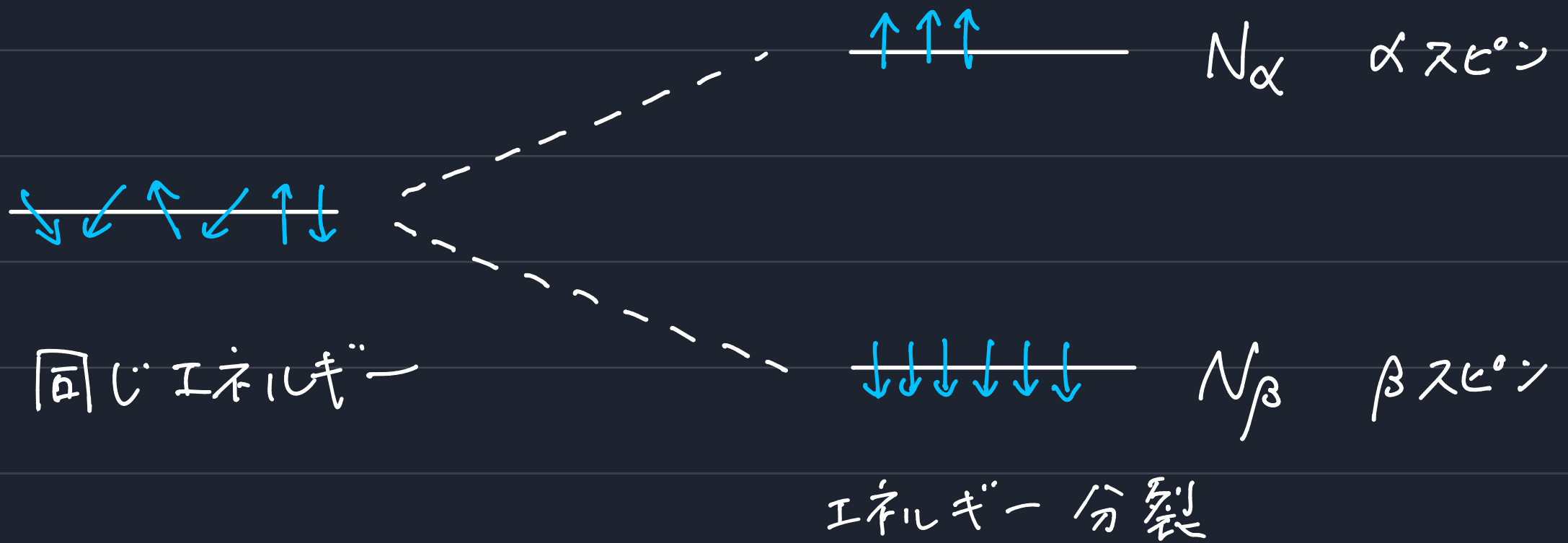


磁場 $B = 0$

$B \neq 0$

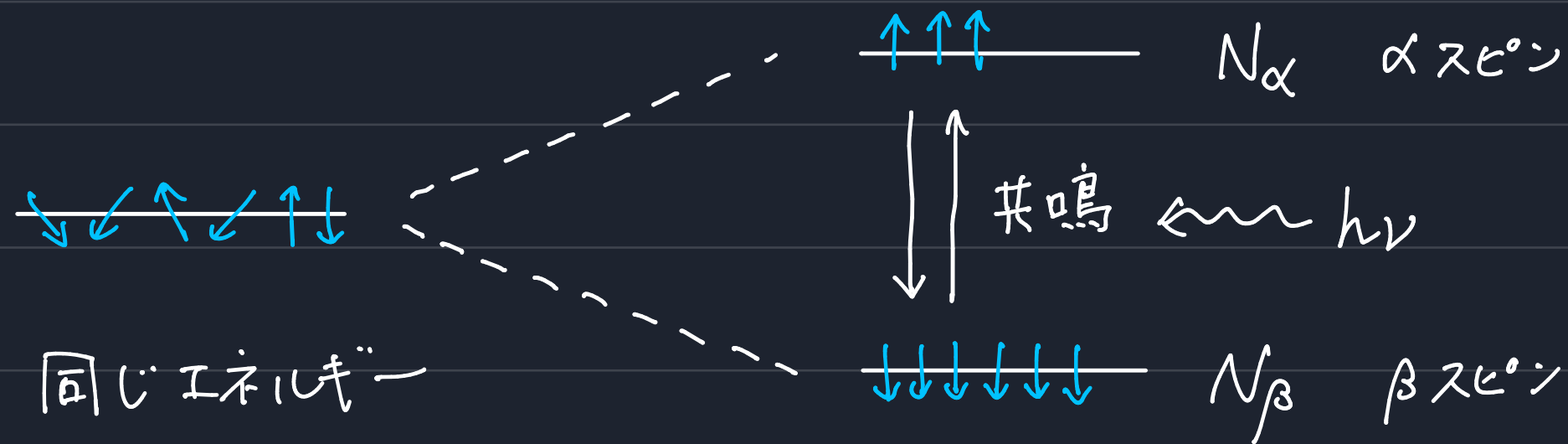


常磁性物質



磁場 $B = 0$

$B \neq 0$



磁場 B の下 α スピンと β 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)

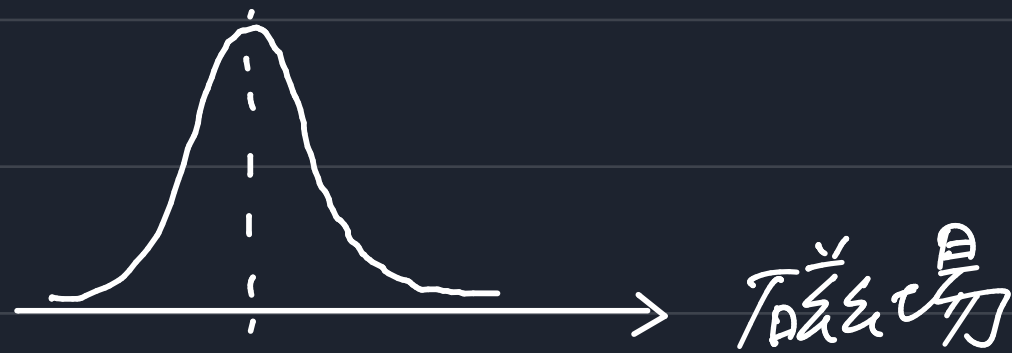
→ 共鳴が起こる (吸収 + 放射)

ESRでは、一定の { 振動数 ν の電磁波を照射し、
波長 λ

磁場を変化させる。

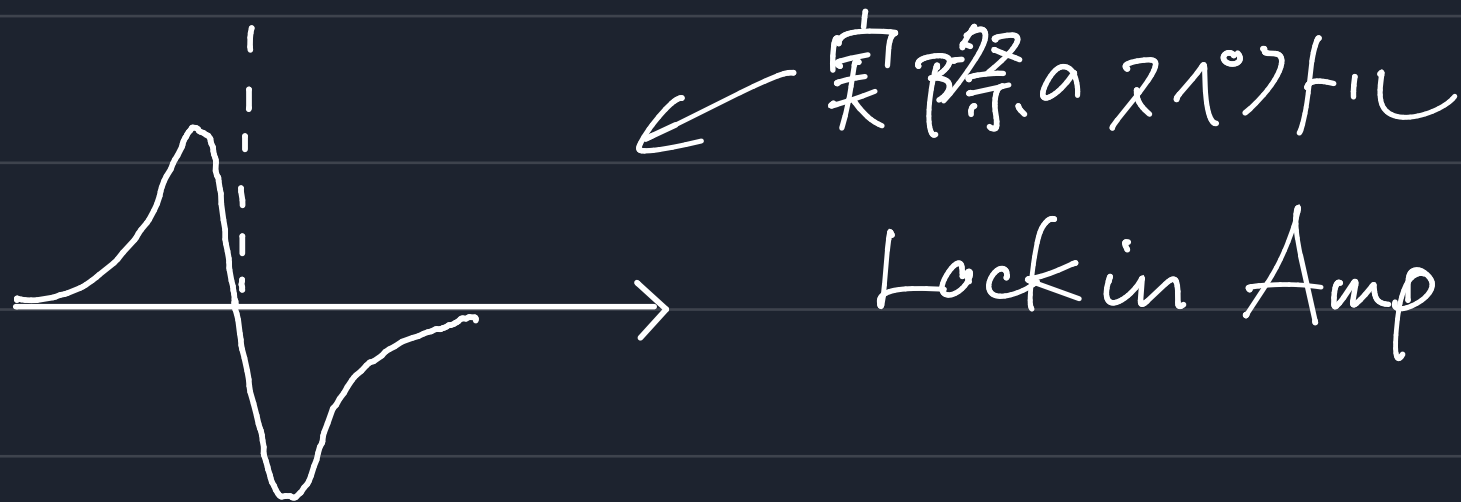
{ X band $\lambda \approx 3 \text{ cm}$ ←
K band $\lambda \approx 1 \text{ cm}$
Q band $\lambda \approx 8 \text{ mm}$

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。

$$\lambda = 3.0 \text{ cm とする}$$

$$h\nu = g\mu_B B \text{ より}$$

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

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

$$= 0.356 \text{ T}$$

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

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

$$g = 2.0023$$

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

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

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

α スピン $m_s = \frac{1}{2}$

β スピン $m_s = -\frac{1}{2}$

磁気モーメント

スピント反対向き

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

負号に注意

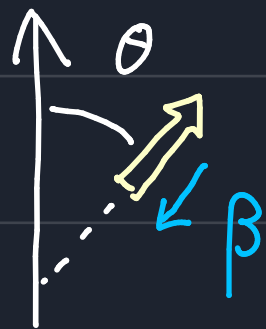
磁気モーメントが磁場下でのエネルギー

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

負号に注意

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

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



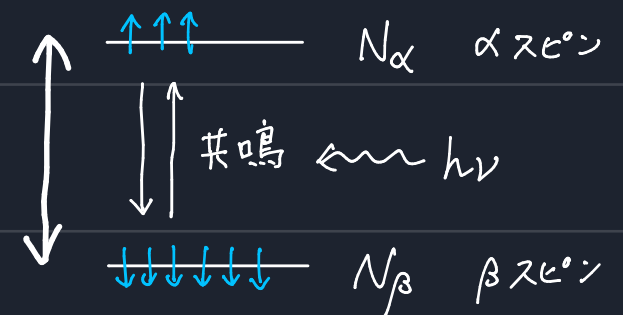
$E < 0$



$E > 0$

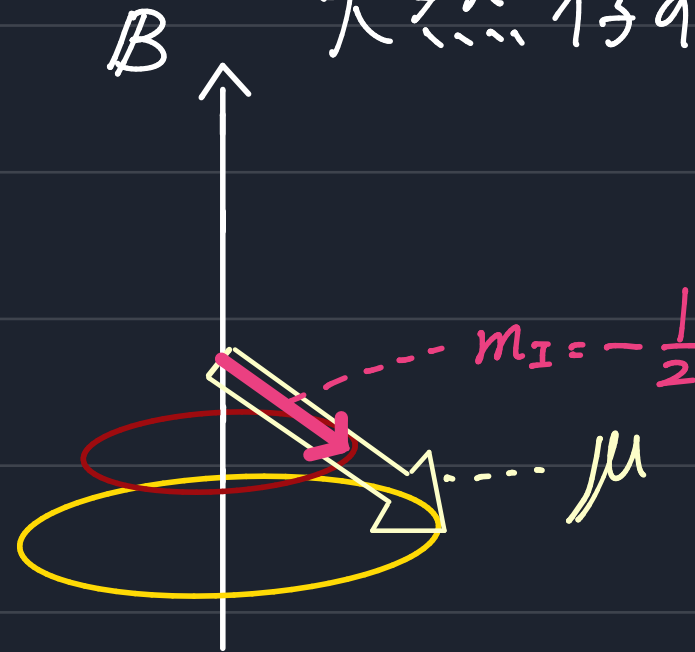
$$\Delta E = g \mu_B B$$

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 = p, 2 異なる)

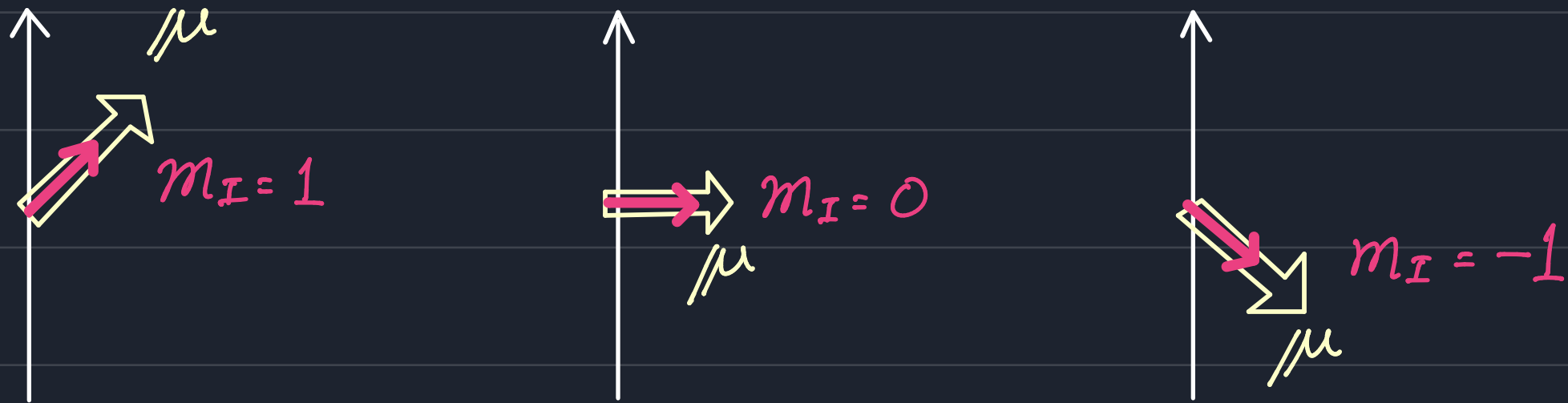
$$\mu_N = \frac{e \hbar}{2 m_p}$$

核磁子

nuclear Bohr magneton

μ_B (電子) の $1/1836$

。窒素核 ^{14}N $I = 1$ 天然存在比 99.635%。



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

◦ Hyperfine coupling

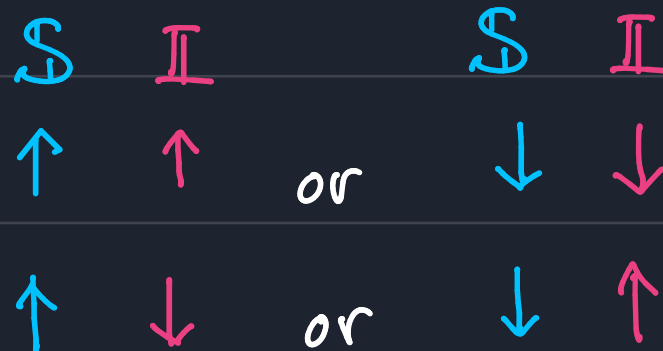
超微細相互作用 hfc

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

A: hfc constant hfc 定数

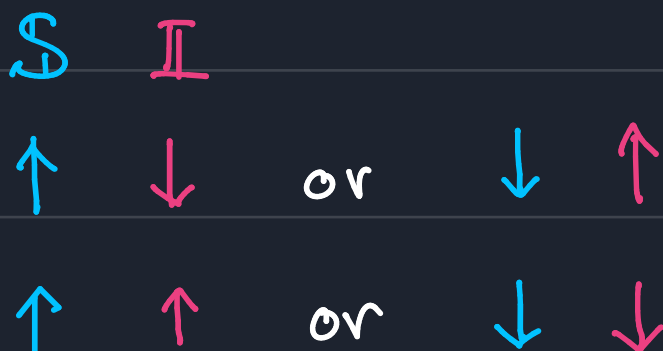
電子スピン 核スピン

A > 0 のとき



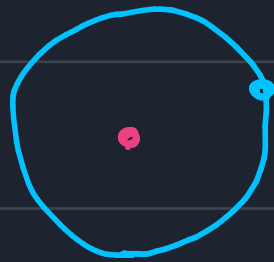
逆向スピン
安定化

A < 0 のとき



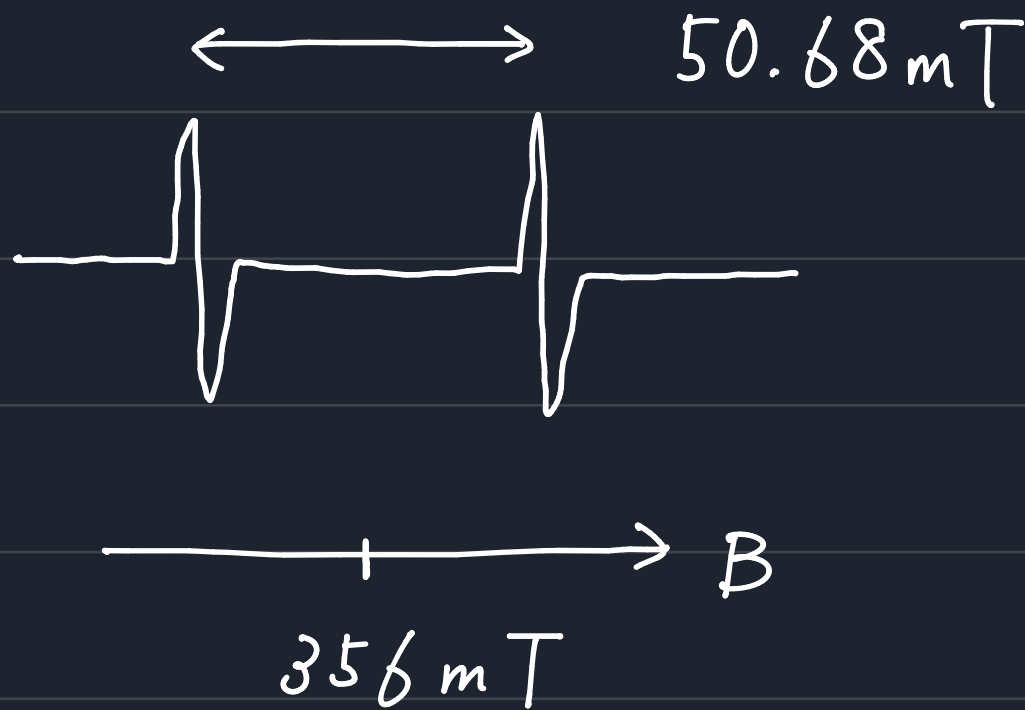
同方向スピン
安定化

• H 原子



電子 と 陽子

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

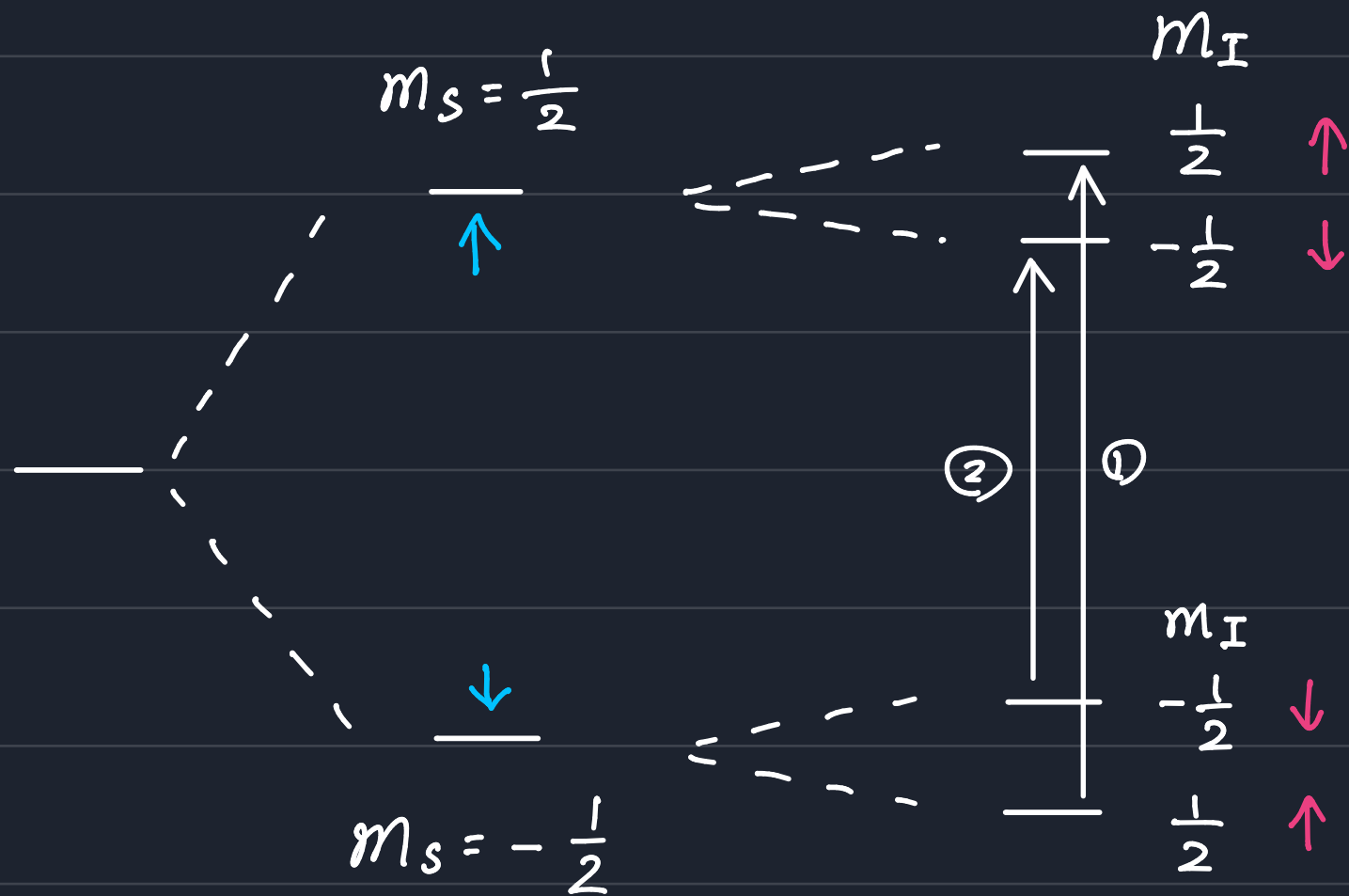
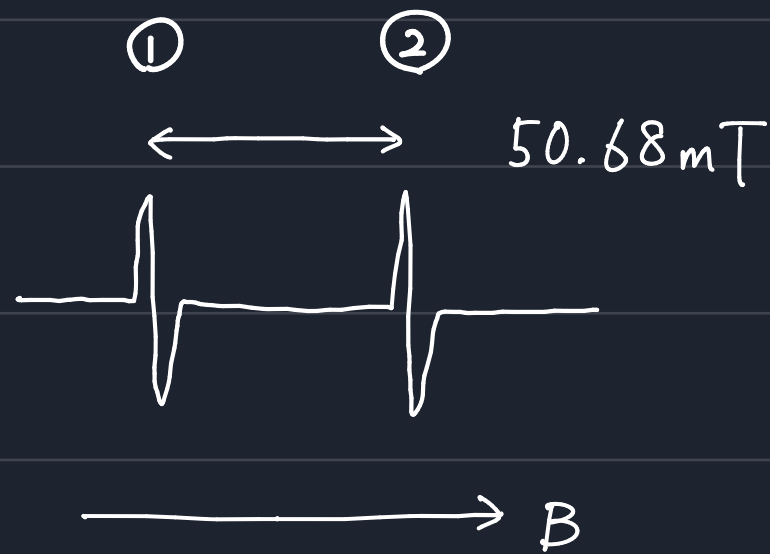


X band $\lambda = 3.0 \text{ cm}$
 $\rightarrow B = 356 \text{ mT}$

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)



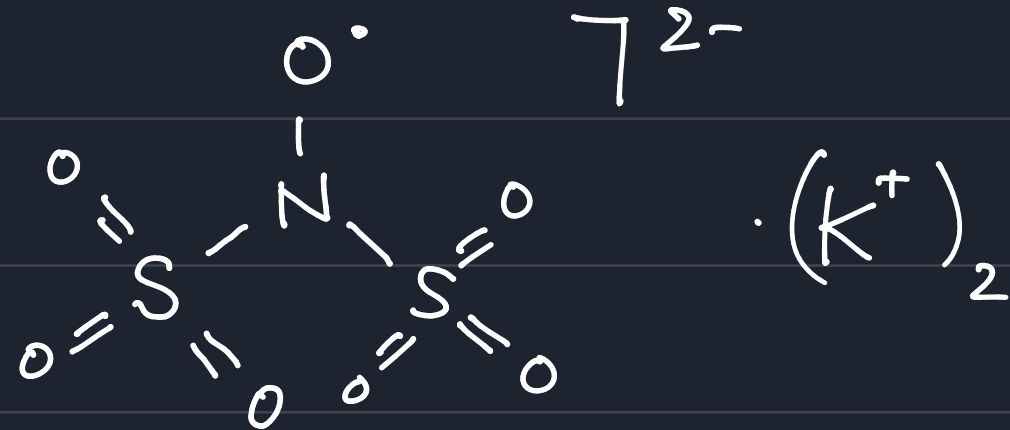
Zeeaman 作用

Hyperfine

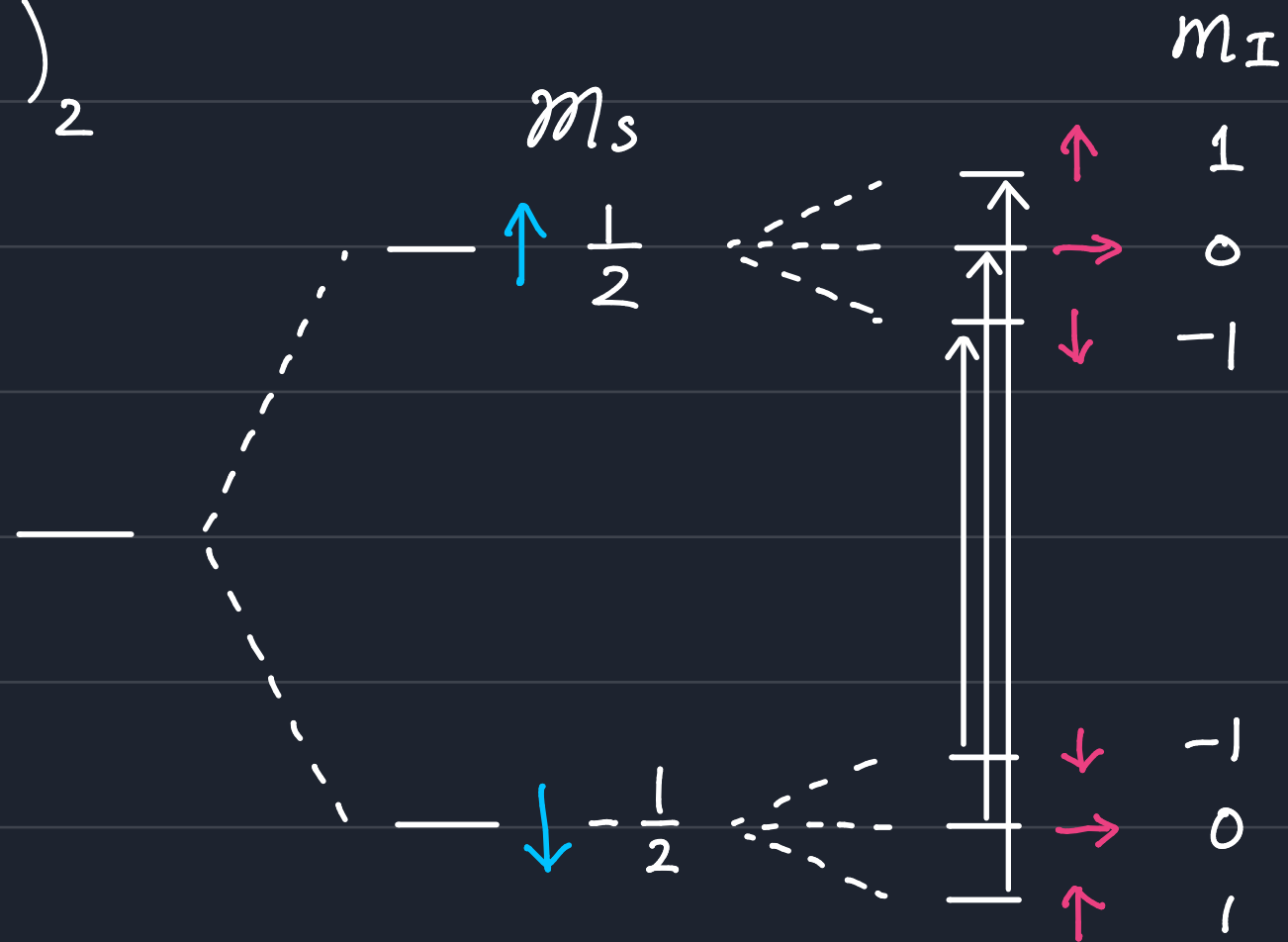
$$g \mu_B S \cdot B$$

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

• Fremy 塩 $K_2(SO_3)_2NO$



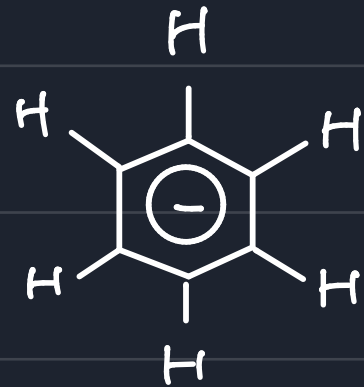
等間隔, 3本



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

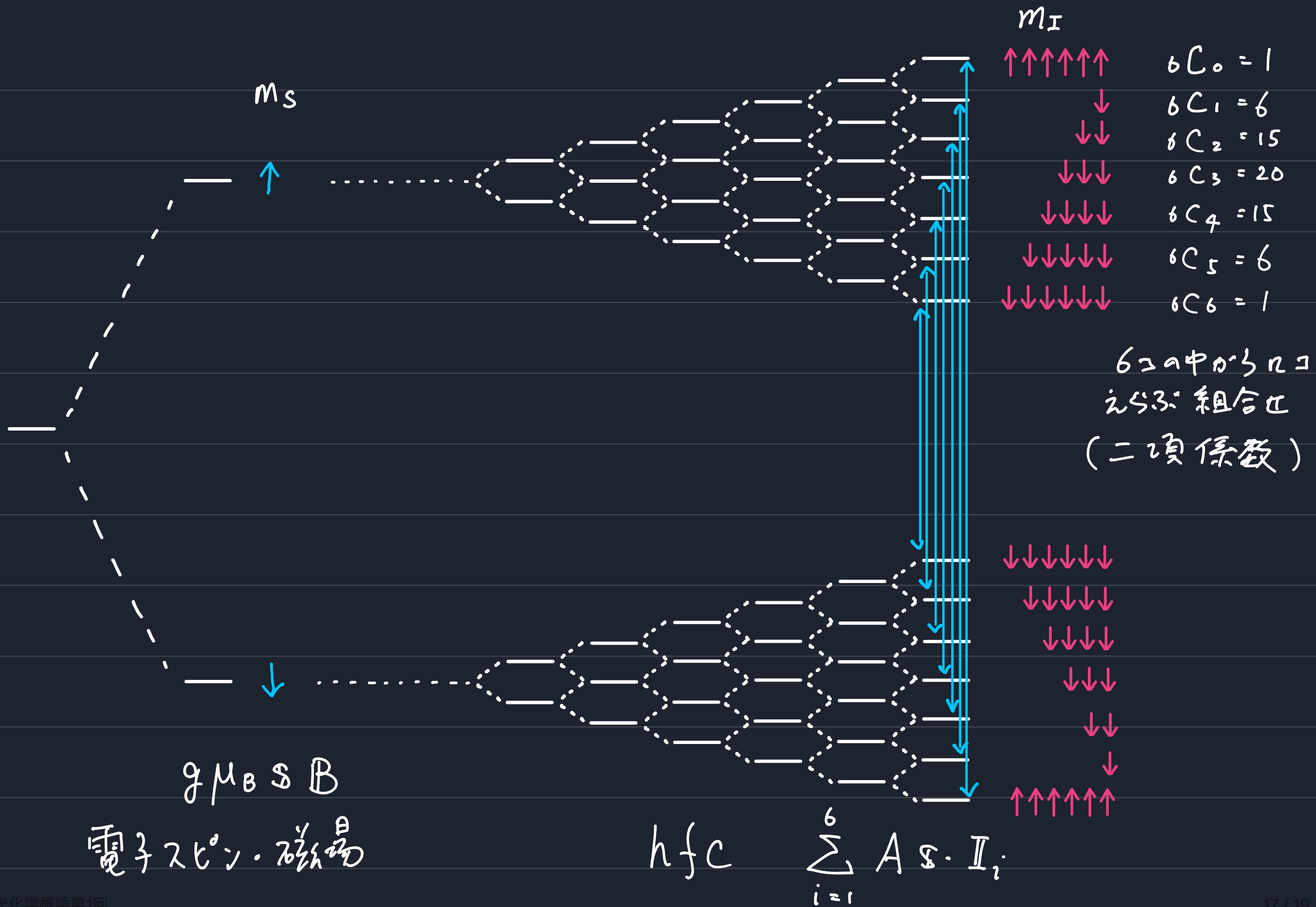


強度比 1 : 6 : 15 : 20 : 15 : 6 : 1

シグナル本数

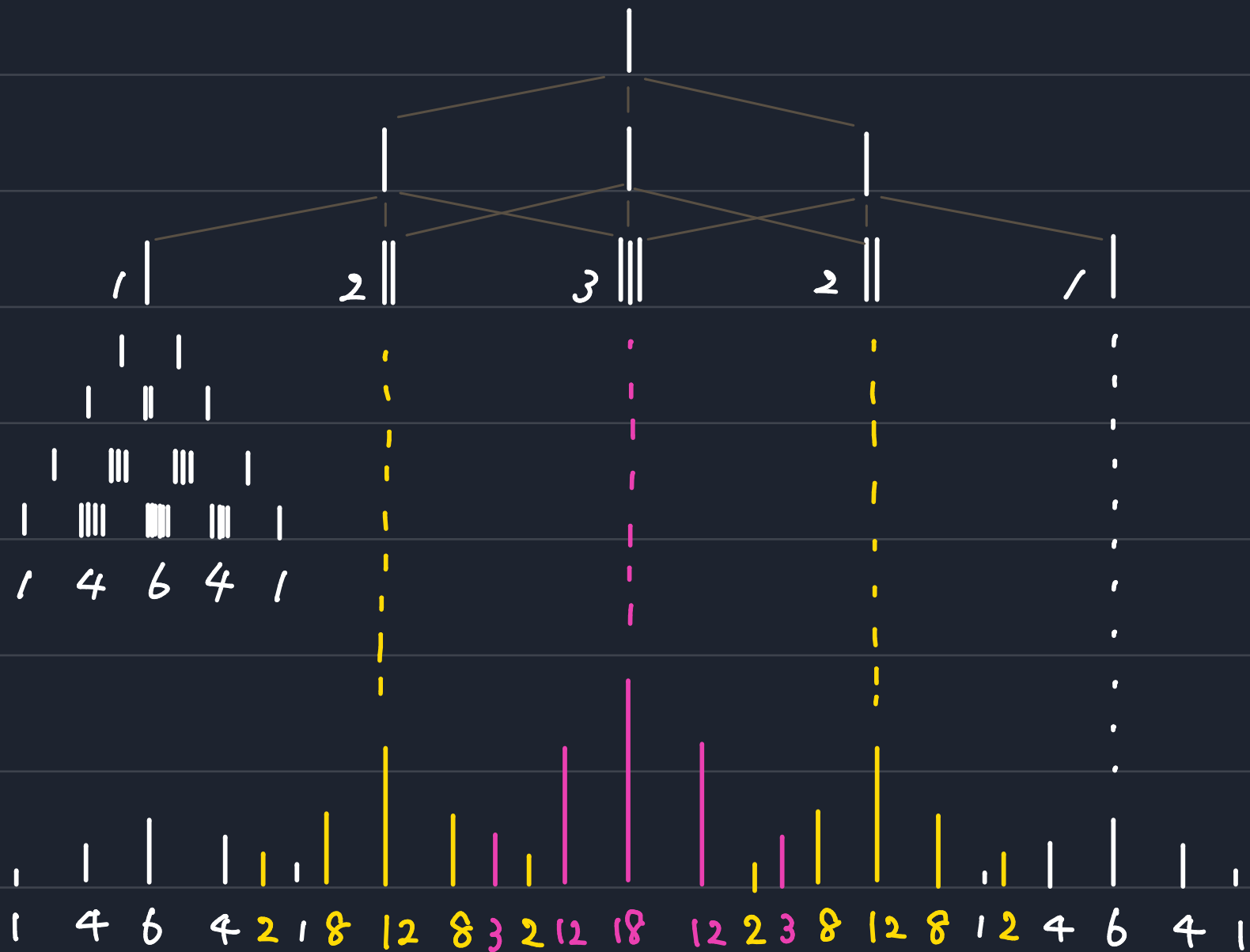
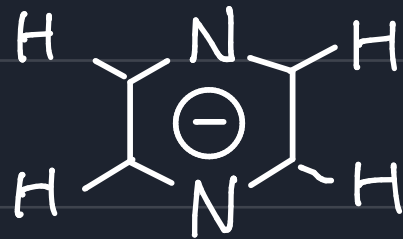


「二項分布」に合う、2いる



- 2種類以上の核スピンのある場合

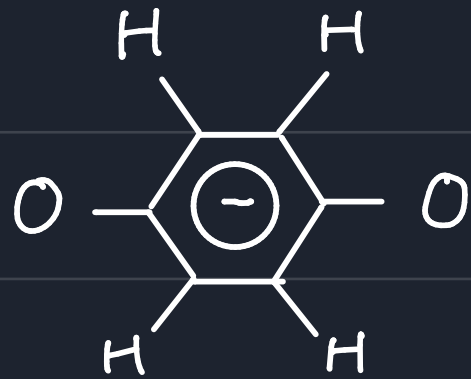
ピラジンアニオンラジカル



$5 \times 5 = 25$ 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 ^1H 核との
hfcのみを考慮せよ。

× 7/15 (金)