# 無機分光化学概論

# 無機放射化学特論

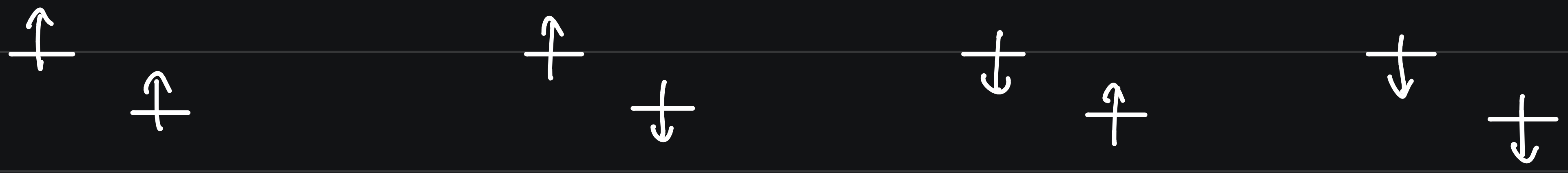
石川 担当　第 3 回

# 1-6 多電子系のESR

スピン三重項を例に

$S = 1,\ M_s = -1, 0, 1$

- ２つの軌道 a, b にそれぞれ１コの電子が占有された状態を考える.



$|ab|$ $= |\uparrow\uparrow\rangle$　　$|a\bar{b}|$ $= |\uparrow\downarrow\rangle$　　$|\bar{a}b|$ $= |\downarrow\uparrow\rangle$　　$|\bar{a}\bar{b}|$ $= |\downarrow\downarrow\rangle$　と書く

略記

$$|S, M_s\rangle = |1,1\rangle = |1\rangle = |ab| = |\uparrow\uparrow\rangle$$

$$= |1,0\rangle = |0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}\{|a\bar{b}| + |\bar{a}b|\} = \frac{1}{\sqrt{2}}\{|\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\rangle\}$$

$$= |1,-1\rangle = |-1\rangle = |\bar{a}\bar{b}| = |\downarrow\downarrow\rangle$$

- ゼロ磁場分裂

スピン多重項の縮退がゼロ磁場で解けること

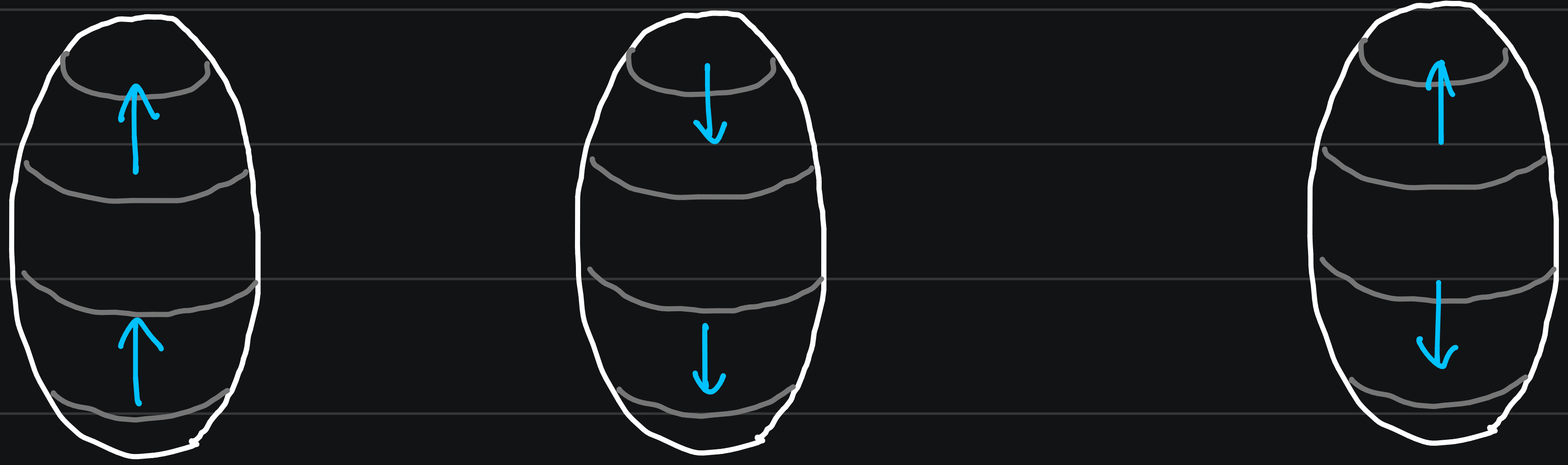
電子スピン間の磁気双極子相互作用によって生じる

‖

分子の形状（軌道aとbの形状）に依存する

（2電子の相対位置）

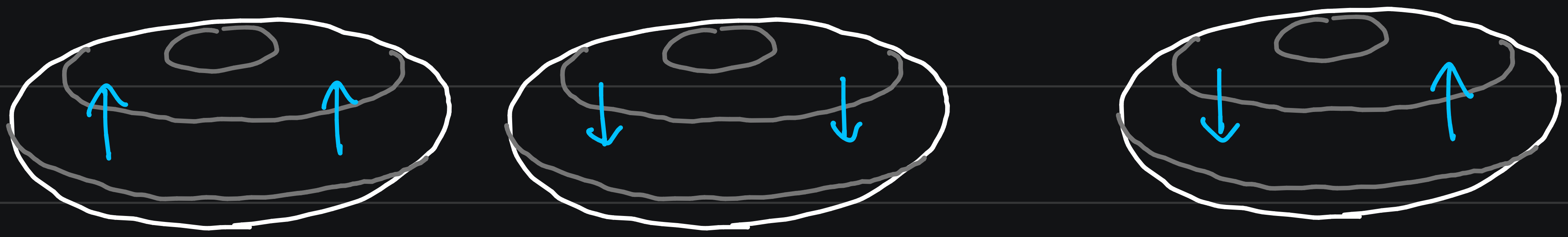
Prolate
長球



|1>　　|-1>　　|0>

エネルギー低　　エネルギー高

Oblate
扁球



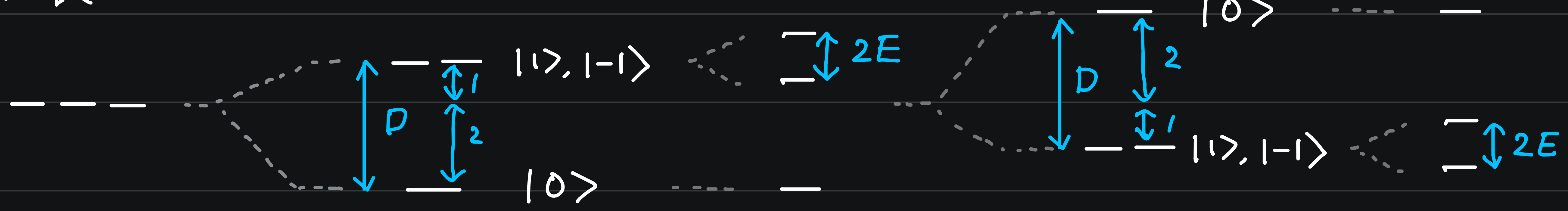
|1>　　|-1>　　|0>

エネルギー高　　エネルギー低

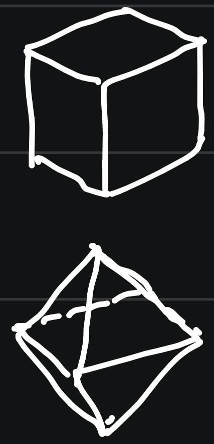
$$\hat{\mathcal{H}} = D\left\{\hat{S}_z^2 - \frac{1}{3}\hat{S}^2\right\} + E\left\{\hat{S}_x^2 - \hat{S}_y^2\right\}$$

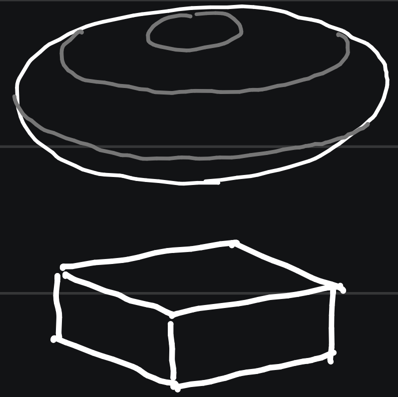
D, E = ZFS 定数

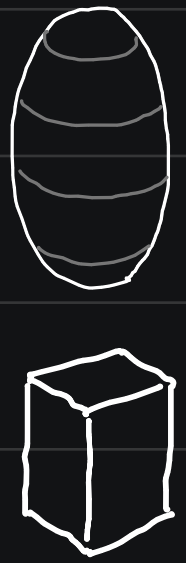
分裂パターン



| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| $D = 0$<br>$E = 0$ | $D > 0$<br>$E = 0$ | $D > 0$<br>$E \neq 0$ | $D < 0$<br>$E = 0$ | $D < 0$<br>$E \neq 0$ |
| 立方対称<br>球対称 | 軸対称性<br>$C_n$ $n \geqq 3$ をもつ | 軸対称性なし | | |





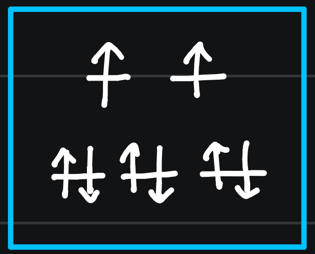


◦ スペクトル

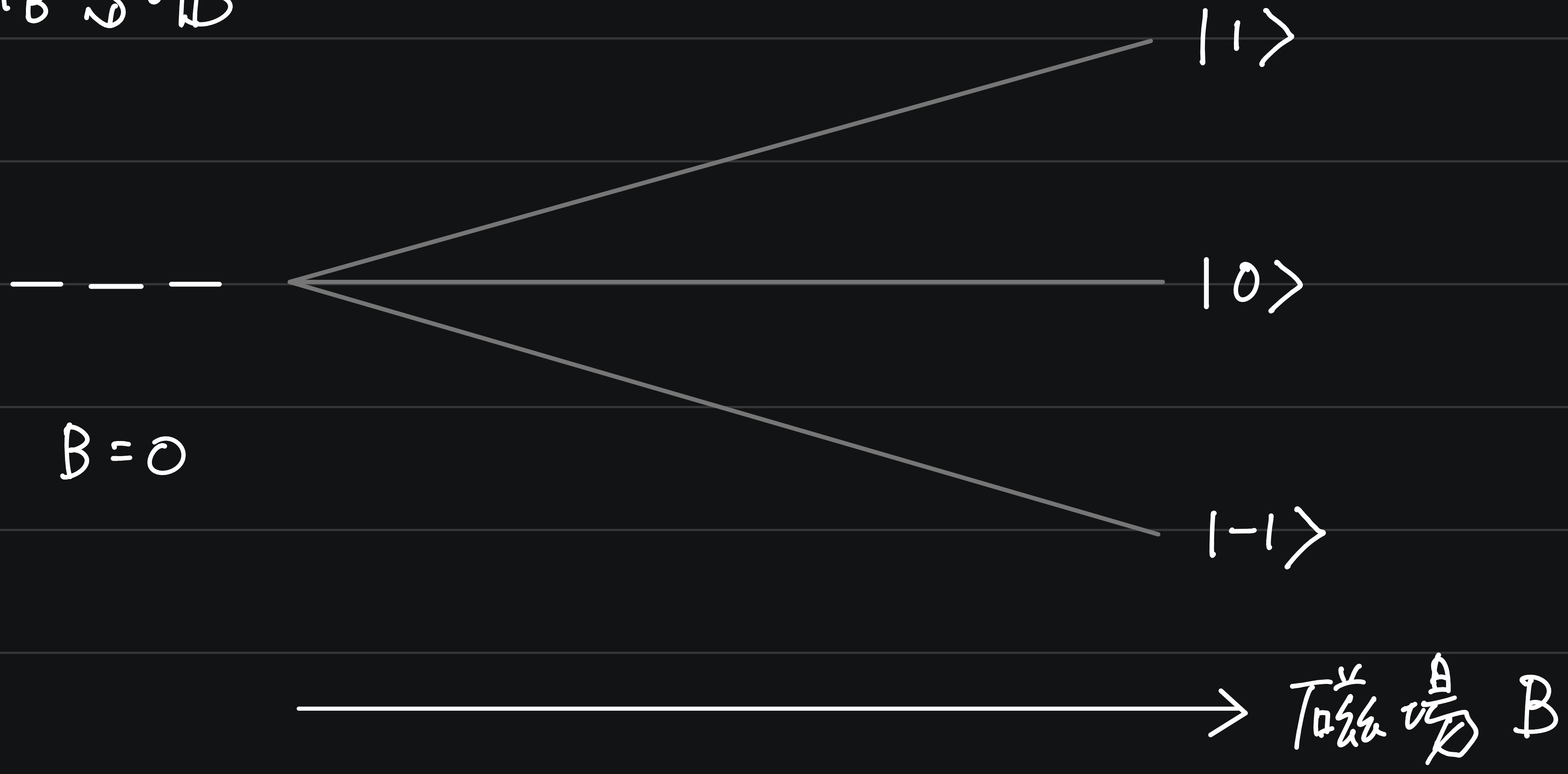
① 立方対称性の場合（正四面体，正八面体）

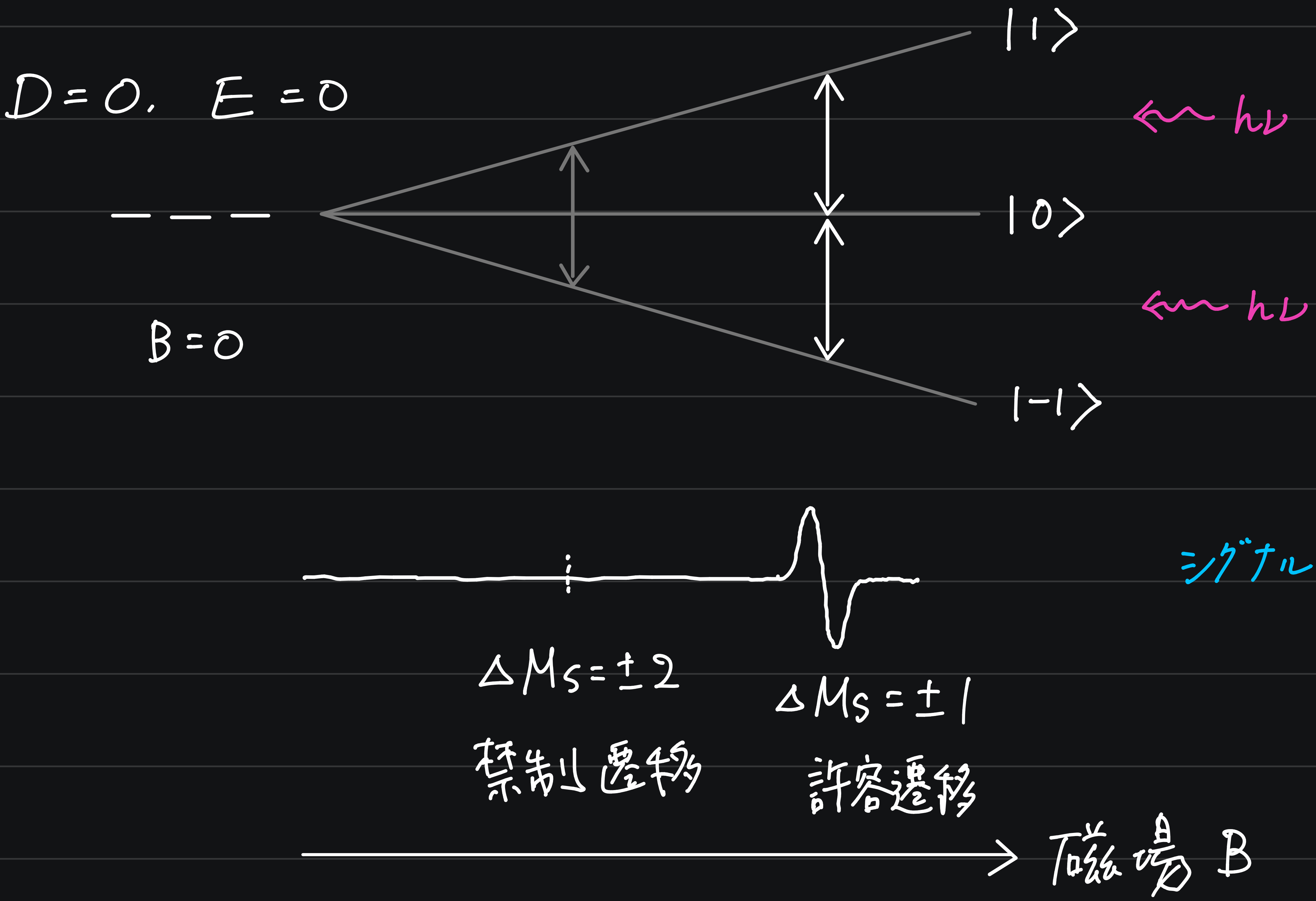
$D=0,\ E=0$

例：MgO 中の $Ni^{2+}$ ($d^8$)



$$\hat{\mathcal{H}} = g\mu_B \hat{S}\cdot B$$

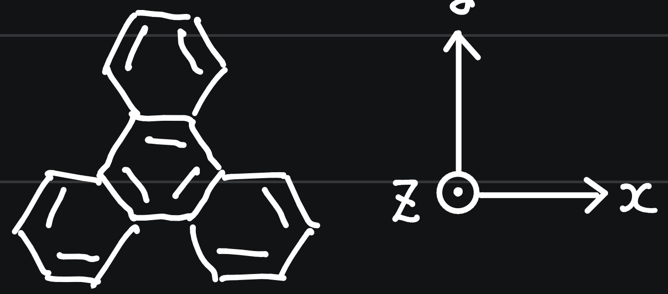




シグナルは1本

## ② 軸対称性の場合　$D \neq 0,\ E = 0$

例：トリフェニレンの励起三重項状態



ゼロ磁場では

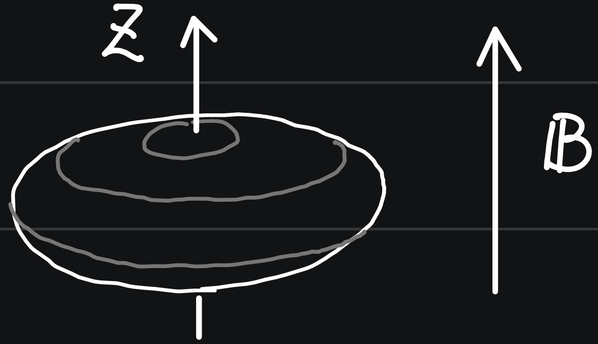
$$\hat{\mathcal{H}} = D\left\{\hat{S}_z^2 - \frac{1}{3}\hat{S}^2\right\}$$

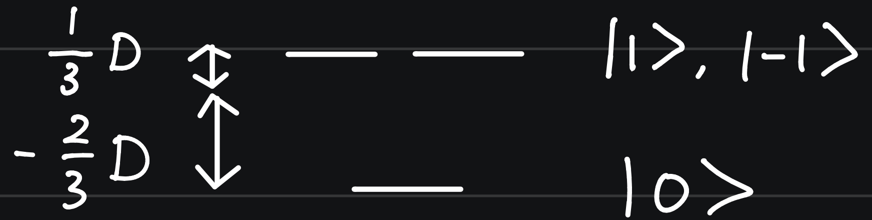
3つの基底

$$= D\left\{\begin{array}{c} \begin{array}{ccc} |1\rangle & |0\rangle & |-1\rangle \end{array} \\ \begin{pmatrix} 1^2 & & \\ & 0^2 & \\ & & (-1)^2 \end{pmatrix} \end{array} - \frac{1}{3}\begin{pmatrix} 1(1+1) & & \\ & 1(1+1) & \\ & & 1(1+1) \end{pmatrix}\right\}$$

$$= \begin{pmatrix} \frac{1}{3}D & & \\ & -\frac{2}{3}D & \\ & & \frac{1}{3}D \end{pmatrix}$$

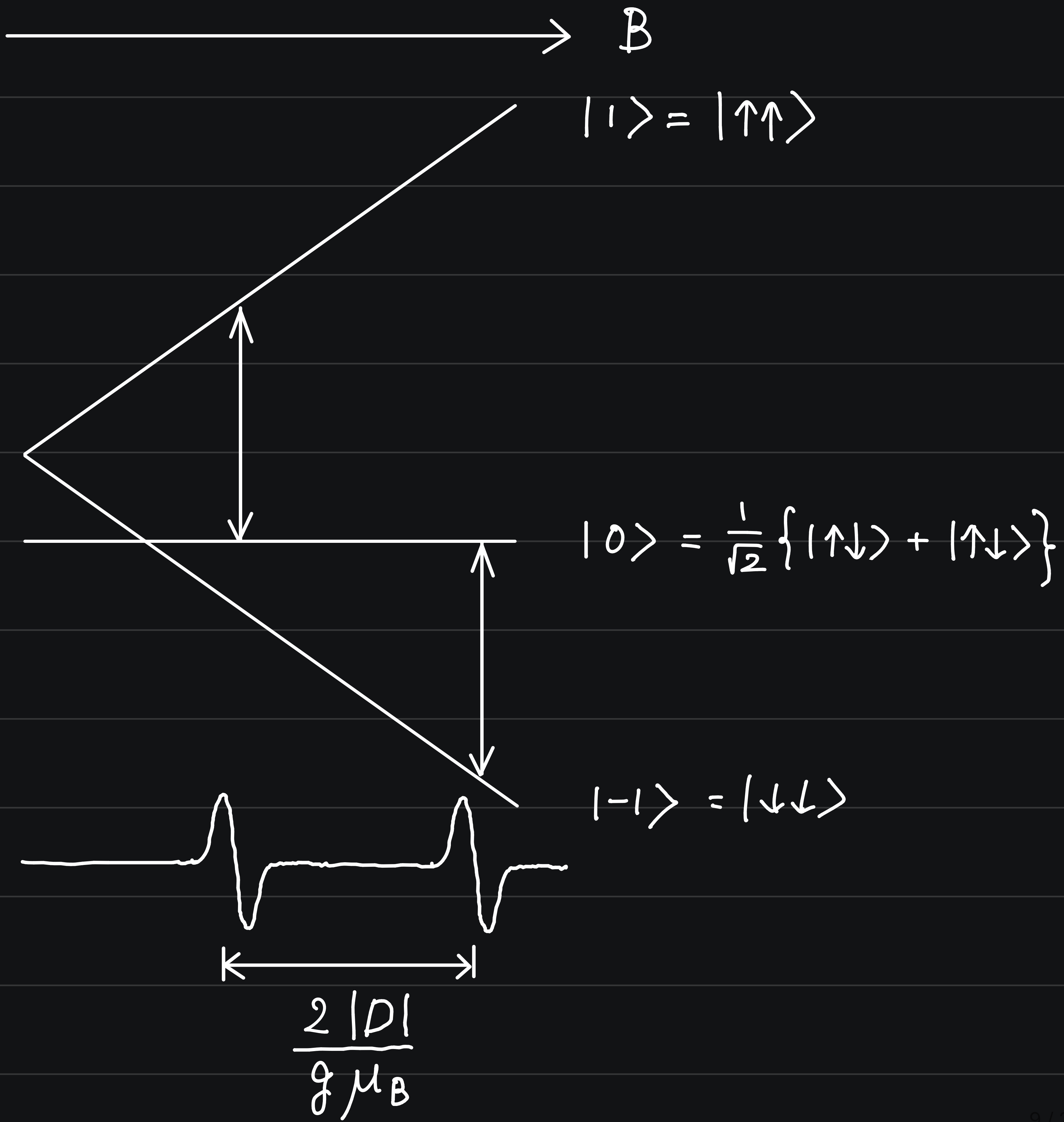
## (a) $B \parallel z$ の場合



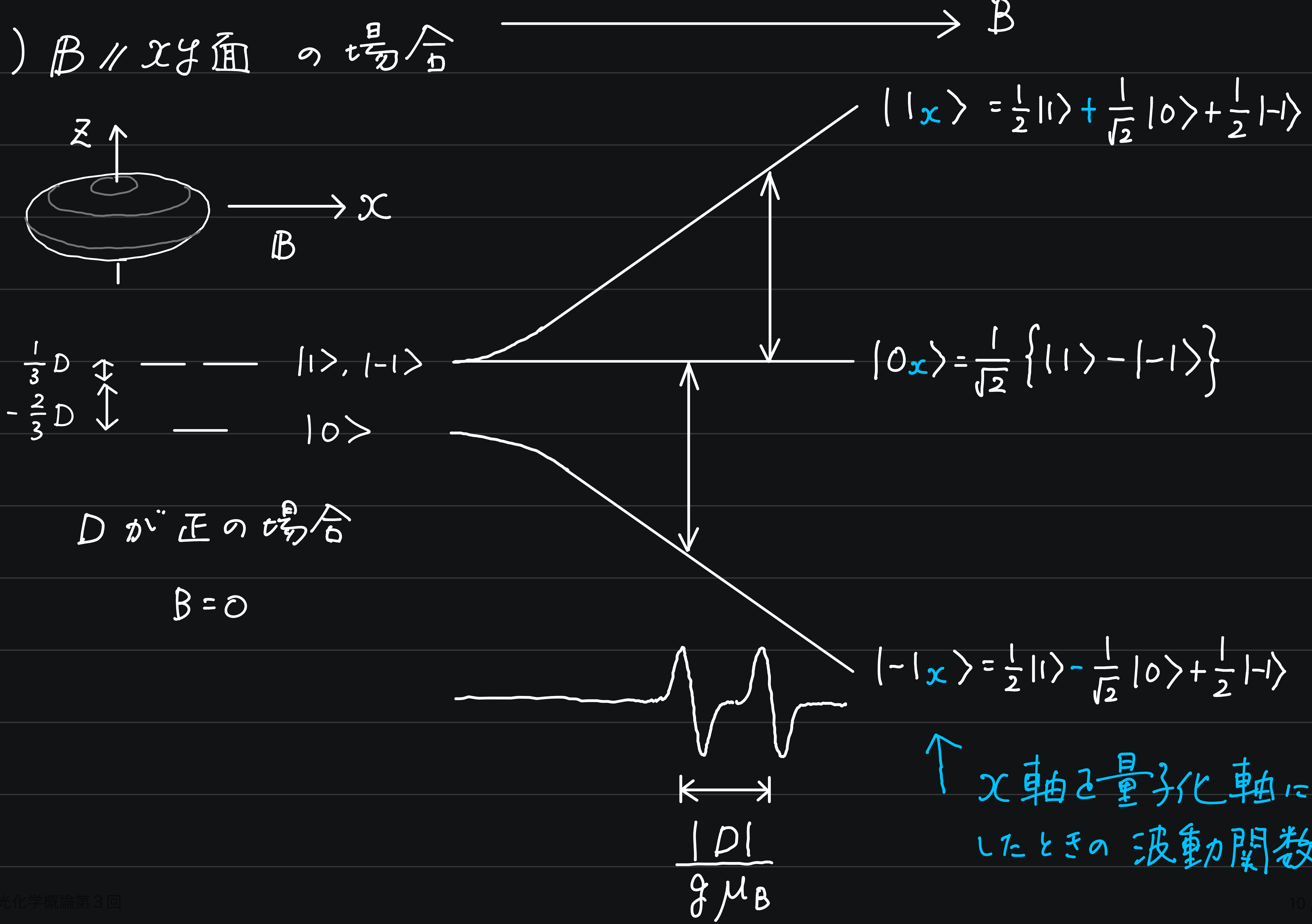


D が正の場合

B = 0



## (b) B // xy面 の場合



$|1_x\rangle = \frac{1}{2}|1\rangle + \frac{1}{\sqrt{2}}|0\rangle + \frac{1}{2}|-1\rangle$

$|0_x\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}\{|1\rangle - |-1\rangle\}$

$|-1_x\rangle = \frac{1}{2}|1\rangle - \frac{1}{\sqrt{2}}|0\rangle + \frac{1}{2}|-1\rangle$

Dが正の場合

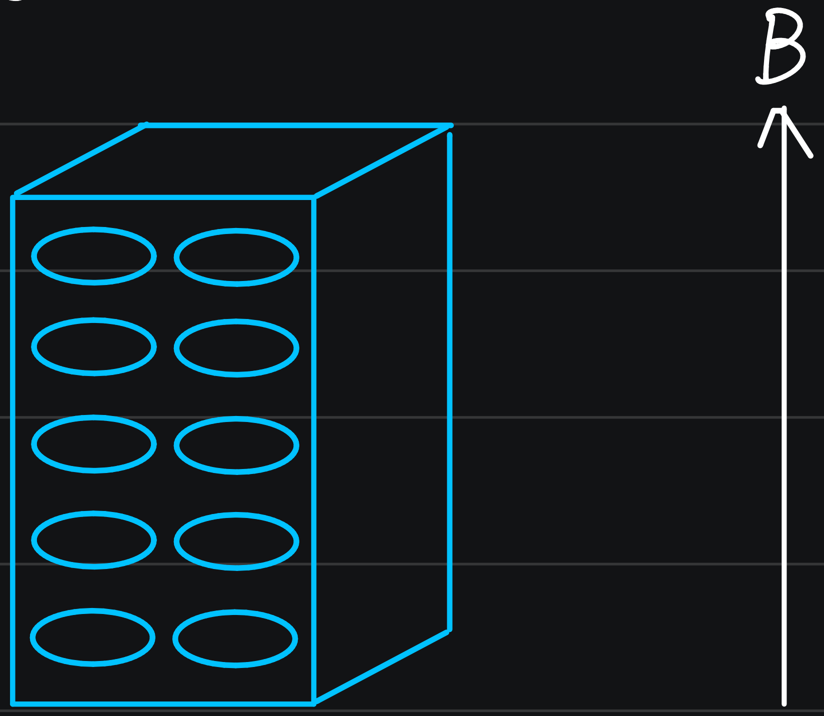
$B=0$

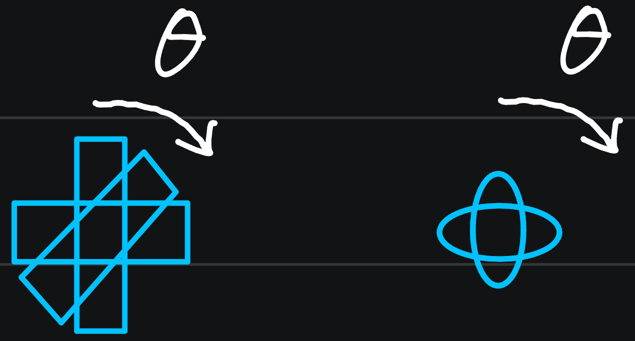
↑ x軸を量子化軸にしたときの波動関数

- 共鳴磁場（シグナルが現れる磁場）

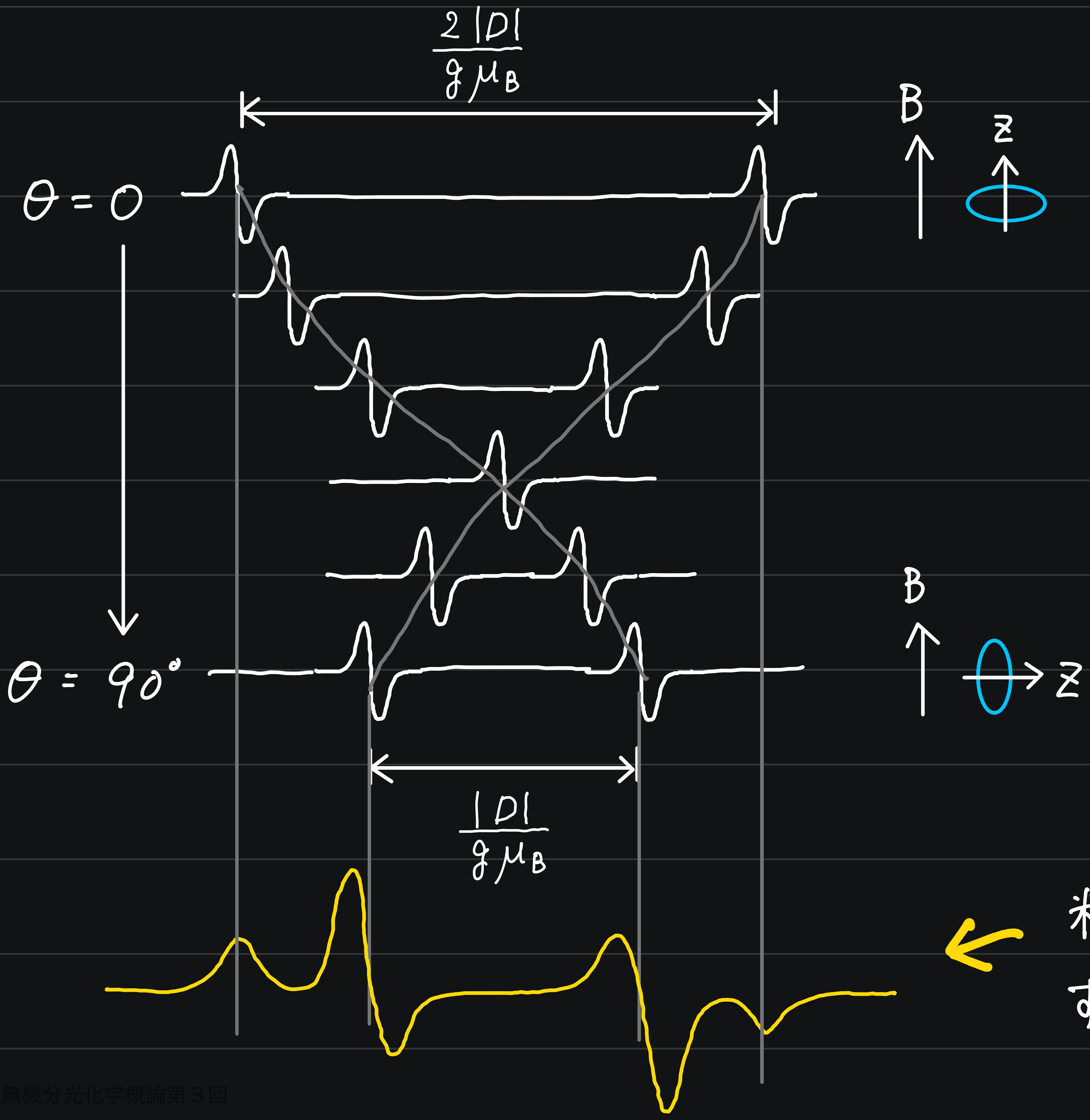
  磁場と分子軸のつくる角度に依存する

  （異方性をもつ）





単結晶の回転 = 分子の回転



単結晶試料

磁場と試料の角度によってスペクトルが変化する

最大の分裂

‖

分子の主軸 ∥ 磁場 のとき

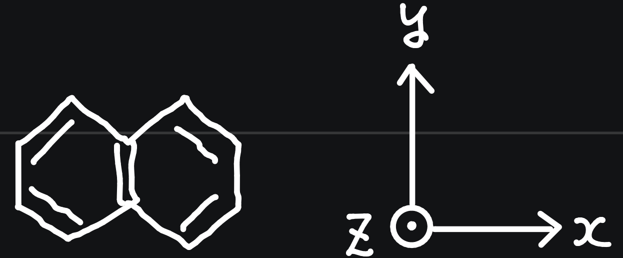
(z軸)

粉末試料，凍結溶液

すべての方向のスペクトルの和

## ③ 低対称性の場合　$D \neq 0,\ E \neq 0$

例：ナフタレンの励起三重項状態



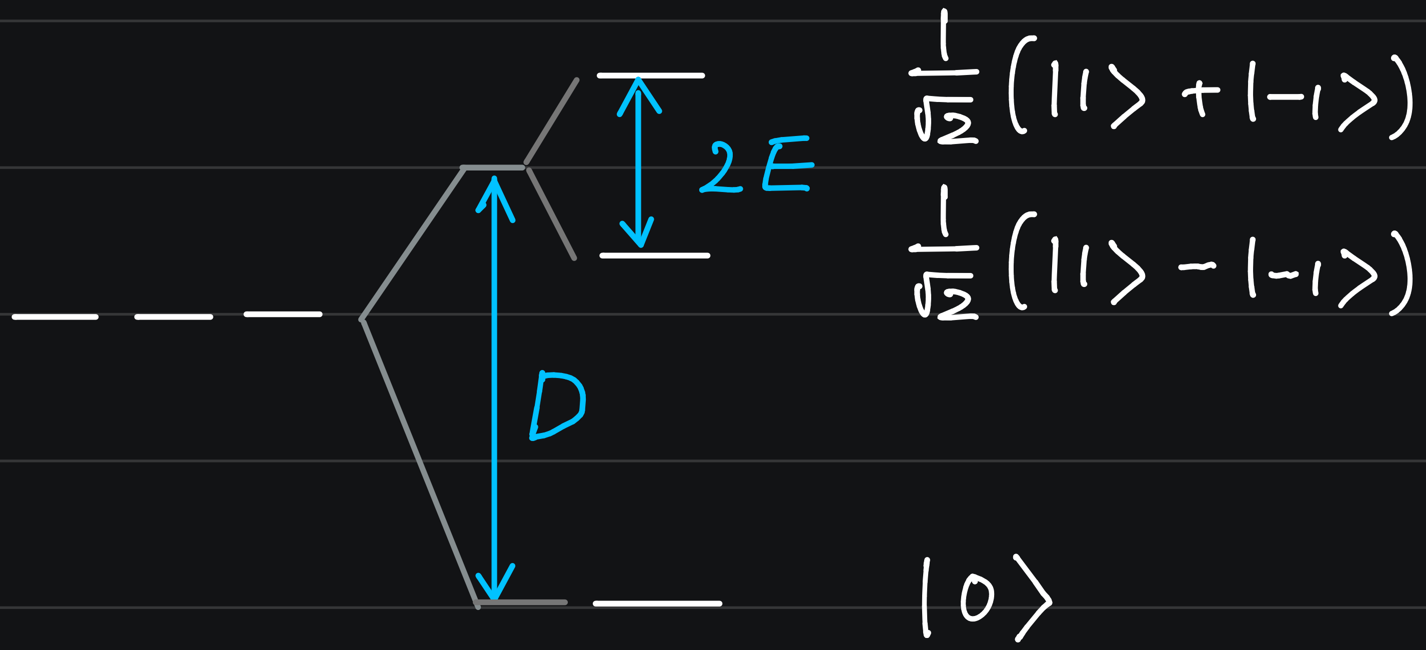
ゼロ磁場では

$$\hat{\mathcal{H}} = D\left\{\hat{S}_z^2 - \frac{1}{3}\hat{S}^2\right\} + E\left\{\hat{S}_x^2 - \hat{S}_y^2\right\}$$

$$\begin{array}{cc} & \begin{array}{ccc} |1\rangle & |0\rangle & |-1\rangle \end{array} \\ \hat{S}_x^2 = & \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & & \frac{1}{2} \\ & 1 & \\ \frac{1}{2} & & \frac{1}{2} \end{pmatrix} \end{array} \qquad \hat{S}_y^2 = \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & & -\frac{1}{2} \\ & 1 & \\ -\frac{1}{2} & & \frac{1}{2} \end{pmatrix}$$

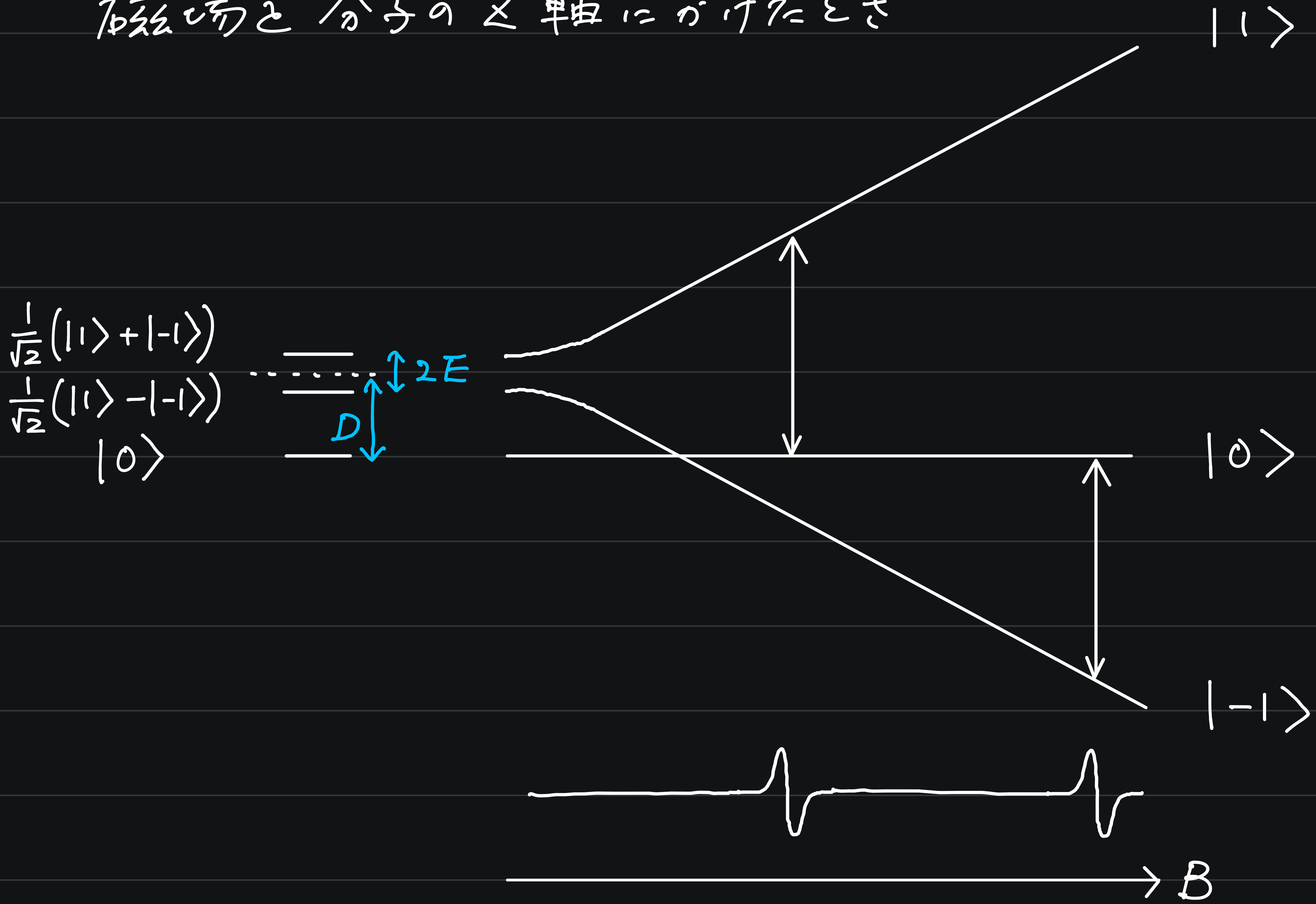
$$\hat{\mathcal{H}} = \begin{pmatrix} \frac{1}{3}D & & E \\ & -\frac{2}{3}D & \\ E & & \frac{1}{3}D \end{pmatrix}$$

$$\hat{\mathcal{H}} = \begin{array}{c} \\ \\ \end{array}\begin{array}{ccc} |1\rangle & |0\rangle & |-1\rangle \\ \left(\begin{matrix} \frac{1}{3}D & & E \\ & -\frac{2}{3}D & \\ E & & \frac{1}{3}D \end{matrix}\right) \end{array} \xrightarrow[\text{対角化}]{} \begin{array}{ccc} \frac{1}{\sqrt{2}}(|1\rangle+|-1\rangle) & |0\rangle & \frac{1}{\sqrt{2}}(|1\rangle-|-1\rangle) \\ \left(\begin{matrix} \frac{1}{3}D+E & & \\ & -\frac{2}{3}D & \\ & & \frac{1}{3}D-E \end{matrix}\right) \end{array}$$



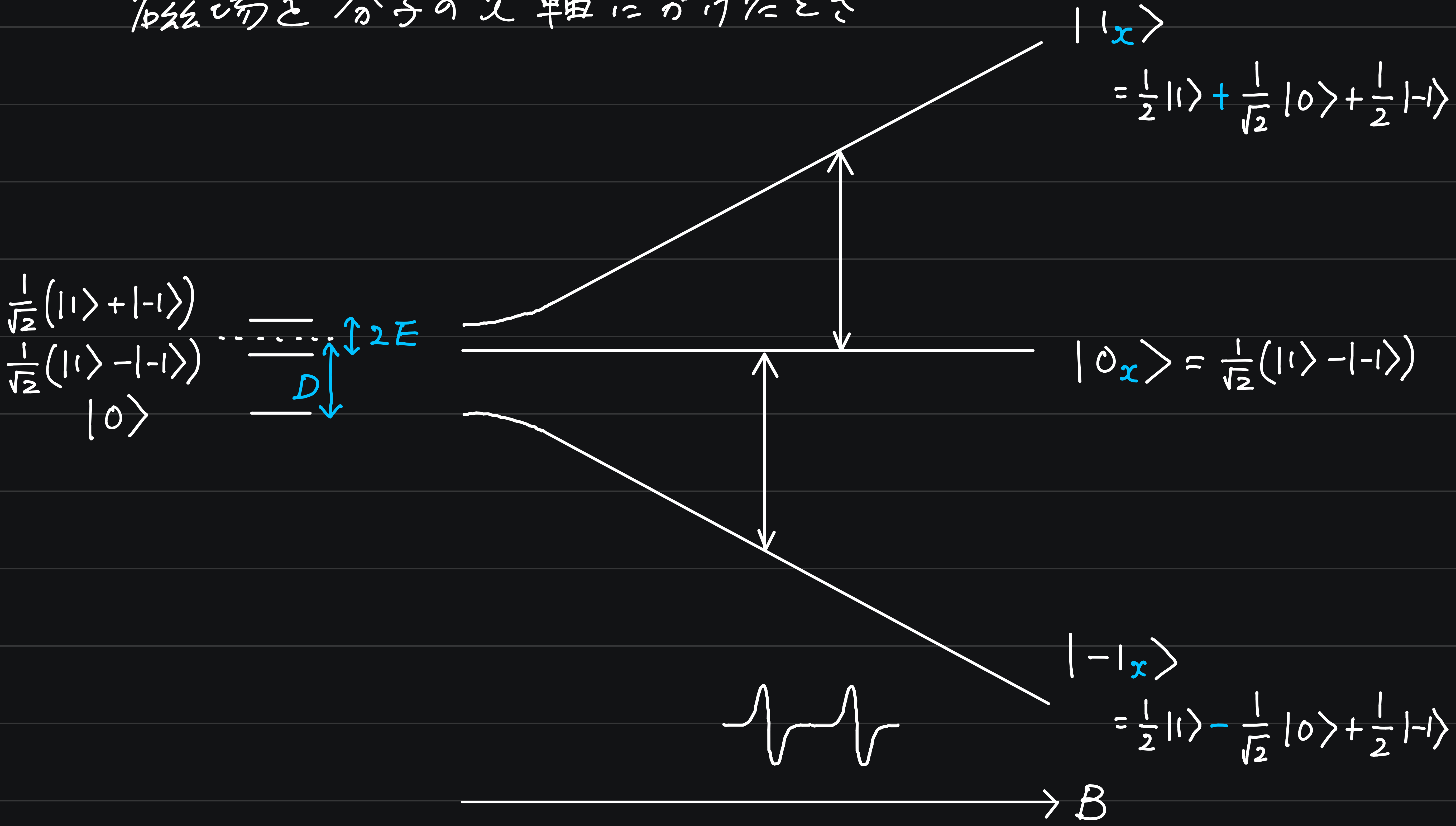
## (a) $B \parallel z$ の場合

磁場を分子の $z$ 軸にかけたとき



## (b) $B \parallel x$ の場合

磁場を分子の$x$軸にかけたとき



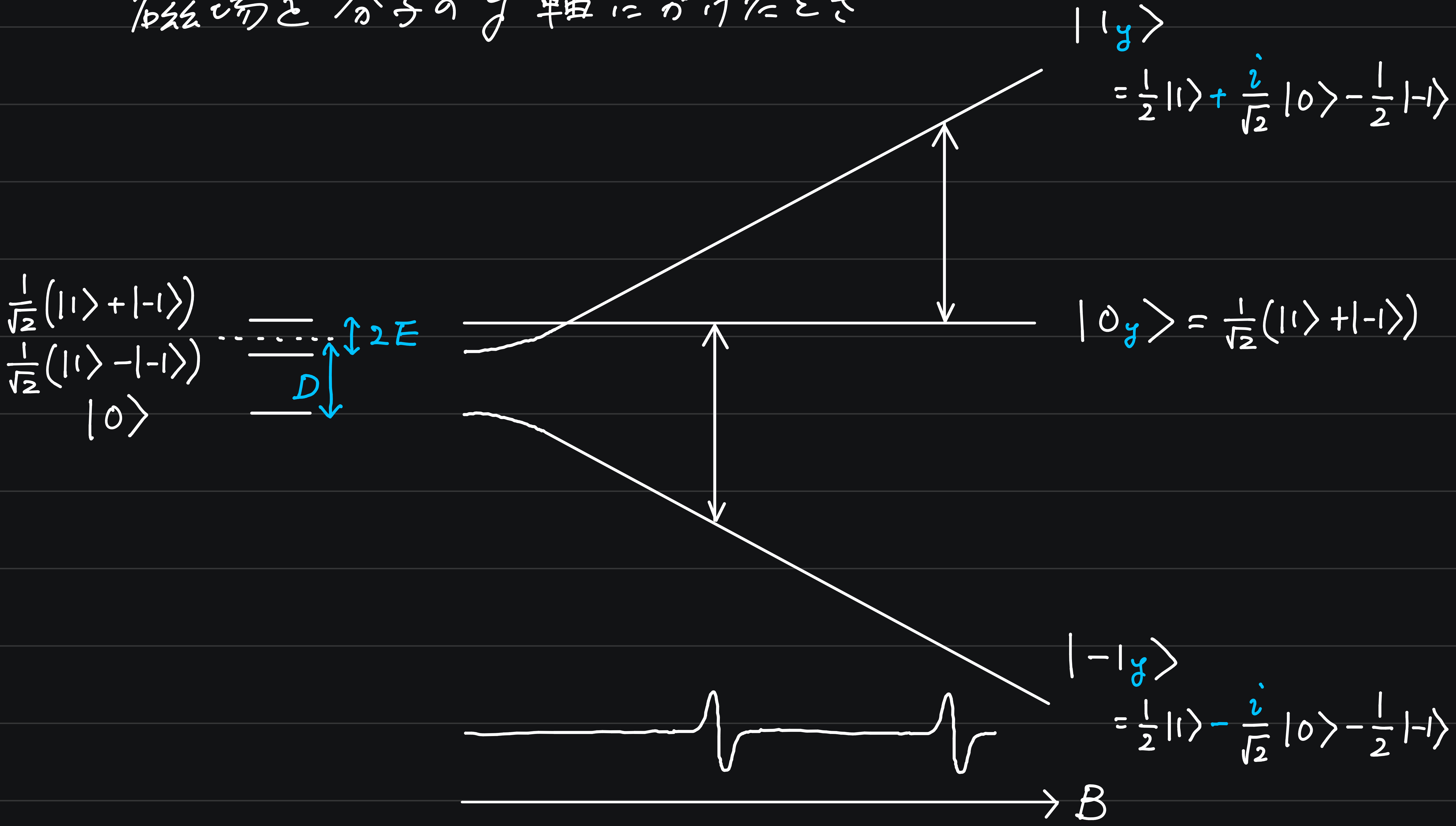
$|1_x\rangle = \frac{1}{2}|1\rangle + \frac{1}{\sqrt{2}}|0\rangle + \frac{1}{2}|-1\rangle$

$|0_x\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|1\rangle - |-1\rangle)$

$|-1_x\rangle = \frac{1}{2}|1\rangle - \frac{1}{\sqrt{2}}|0\rangle + \frac{1}{2}|-1\rangle$

## (C) $B \parallel y$ の場合

磁場を分子のy軸にかけたとき



## ◦ スピン三重項の 高磁場波動関数

(b) $x$ 軸に磁場をかけたとき

$$\hat{S}_x = \frac{1}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}$$

の固有値 $\lambda = 1, 0, -1$

= スピンの $x$ 方向成分

対応する固有関数は

$$|1_x\rangle = \begin{pmatrix} \frac{1}{2} \\ \frac{1}{\sqrt{2}} \\ \frac{1}{2} \end{pmatrix} \qquad |0_x\rangle = \begin{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} \\ 0 \\ -\frac{1}{\sqrt{2}} \end{pmatrix} \qquad |-1_x\rangle = \begin{pmatrix} \frac{1}{2} \\ -\frac{1}{\sqrt{2}} \\ \frac{1}{2} \end{pmatrix}$$

演習 それぞれ $\hat{S}_x$ の固有ベクトルになっていることを確かめよ

$$\frac{1}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} \frac{1}{2} \\ \frac{1}{\sqrt{2}} \\ \frac{1}{2} \end{pmatrix} = 1\begin{pmatrix} \\ \\ \\ \end{pmatrix} \qquad \frac{1}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix} & & \\ & & \\ & & \end{pmatrix}\begin{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} \\ 0 \\ -\frac{1}{\sqrt{2}} \end{pmatrix} = 0\begin{pmatrix} \\ \\ \\ \end{pmatrix}$$

(c) y軸に磁場をかけたとき

$$\hat{S}_y = \frac{-i}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & 1 \\ 0 & -1 & 0 \end{pmatrix}$$

の固有値 $\lambda = 1, 0, -1$

=スピンのy方向成分

対応する固有関数は

$$|1_y\rangle = \begin{pmatrix} \frac{1}{2} \\ \frac{i}{\sqrt{2}} \\ -\frac{1}{2} \end{pmatrix} \quad |0_y\rangle = \begin{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} \\ 0 \\ \frac{1}{\sqrt{2}} \end{pmatrix} \quad |-1_y\rangle = \begin{pmatrix} \frac{1}{2} \\ -\frac{i}{\sqrt{2}} \\ -\frac{1}{2} \end{pmatrix}$$

演習　それぞれ $\hat{S}_y$ の固有ベクトルになっていることを確かめよ

**宿題**

三重項状態をとるある分子の凍結溶液中における ESR スペクトルが得られた。矢印で示された磁場幅は 20 mT であった。

この分子のゼロ磁場分裂定数を $\mathrm{cm}^{-1}$ 単位で求めよ。

ただし $g = 2.0$, $\mu_B = 4.7 \times 10^{-4}\ \mathrm{cm}^{-1}\,\mathrm{mT}^{-1}$ とする