無機分光化学概論

無機放射化学特論

石川 担当　第4回

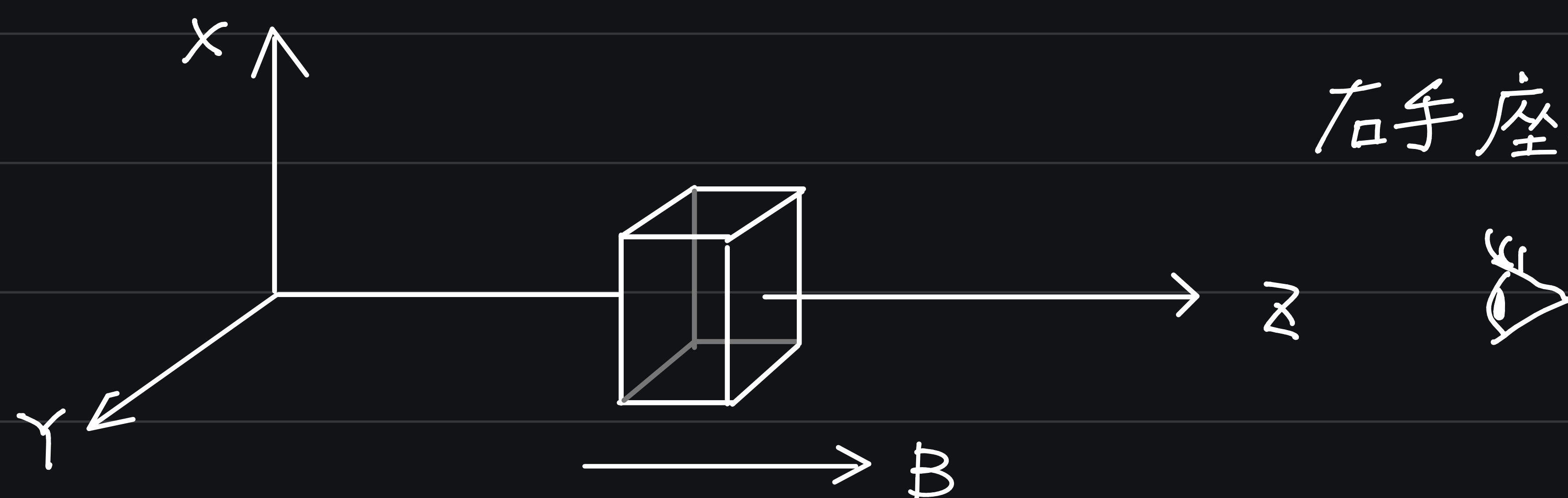
2 MCD　磁気円二色性分光法

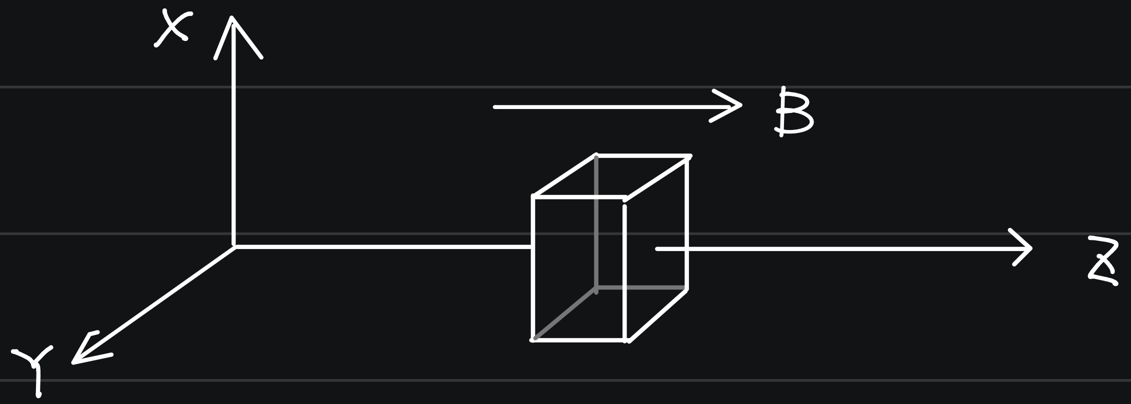
Magnetic Circular Dichroism

2-1 Faraday 効果

光の進行方向に磁場をかけると、全ての物質に旋光性が誘起される。

右手座標系





右手座標系

黄色矢印は、時間とともに電場ベクトルの先端が進む方向を表す.

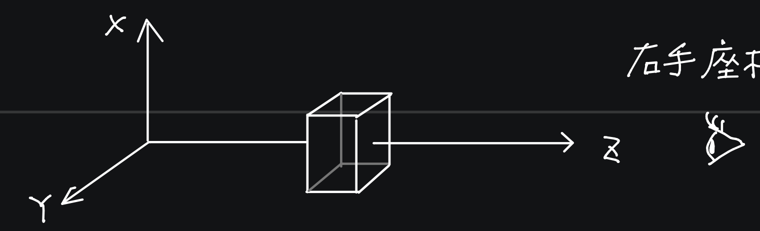
入射光

直線偏光
=強度の等しい
左右円偏光の和

光の吸収がないが
左右円偏光に対する
屈折率に差があるとき
旋光が生じる

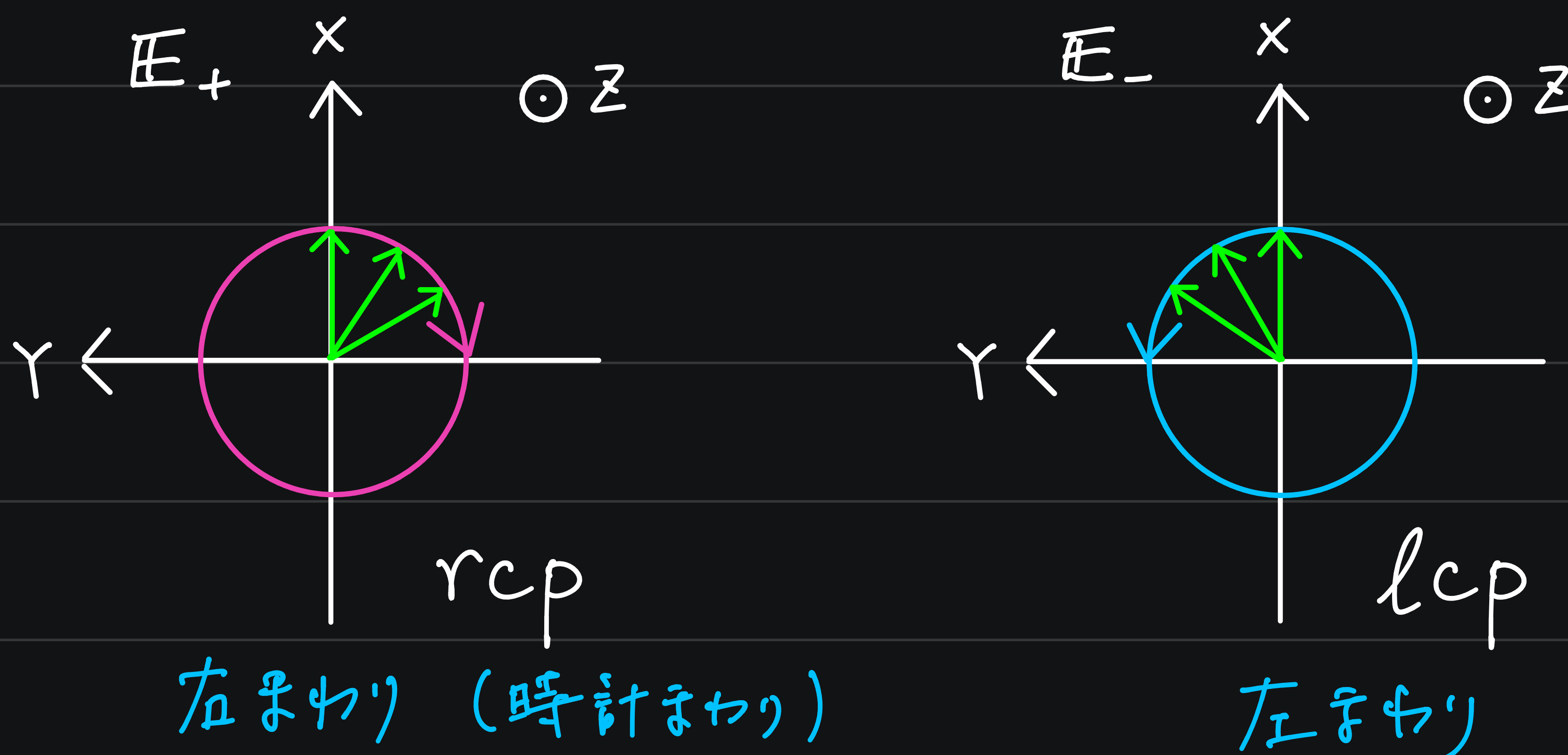
光の吸収があり、
左右円偏光に対する
吸光度に差があるとき
楕円偏光になる

2-2 円偏光



右円偏光 rcp right circularly polarized wave (+で表す)

左円偏光 lcp left 〃 〃 〃 (−で表す)



時間tが進むと電場ベクトル↑の先端が矢印の方向に進む

電場ベクトルは

$$\mathbb{E}_{\pm} = \mathrm{Re}\,\frac{1}{\sqrt{2}}(\mathbb{e}_x \pm i\mathbb{e}_y)\,E^{\circ}\exp\left[i2\pi\nu\left(t - \frac{n_{\pm}z}{c}\right)\right] \quad \text{式①}$$

$$= \frac{E^{\circ}}{\sqrt{2}}\left[\mathbb{e}_x \cos 2\pi\nu\left(t - \frac{n_{\pm}z}{c}\right) \mp \mathbb{e}_y \sin 2\pi\nu\left(t - \frac{n_{\pm}z}{c}\right)\right]$$

c：光速

$n_{\pm}$：rcp (+) と lcp (−) に対する屈折率

ν：振動数

$\mathbb{e}_x$, $\mathbb{e}_y$：単位ベクトル

光は $\frac{c}{n}$ の速さで進む

n が大きいと遅い

小さいと速い

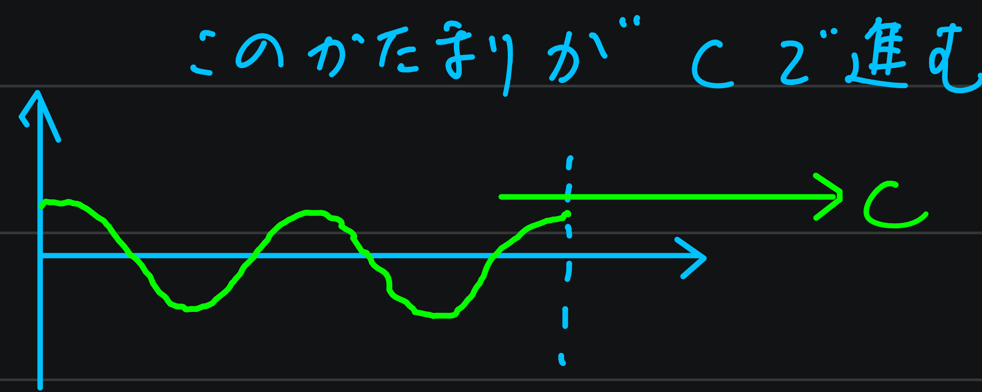
2-3 旋光性

同強度の rcp と lcp の和は

- $n_+ = n_-$ のとき

$$\mathbb{E} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\mathbb{E}_+ + \mathbb{E}_-) = \mathbb{e}_x E^\circ \cos 2\pi\nu\left(t - \frac{nz}{c}\right)$$

これは X 軸方向の直線偏光である.



○ $n_+ \neq n_-$ のとき $\begin{cases} \Delta n \equiv n_- - n_+ \\ n \equiv (n_- + n_+)/2 \end{cases}$ とおくと.

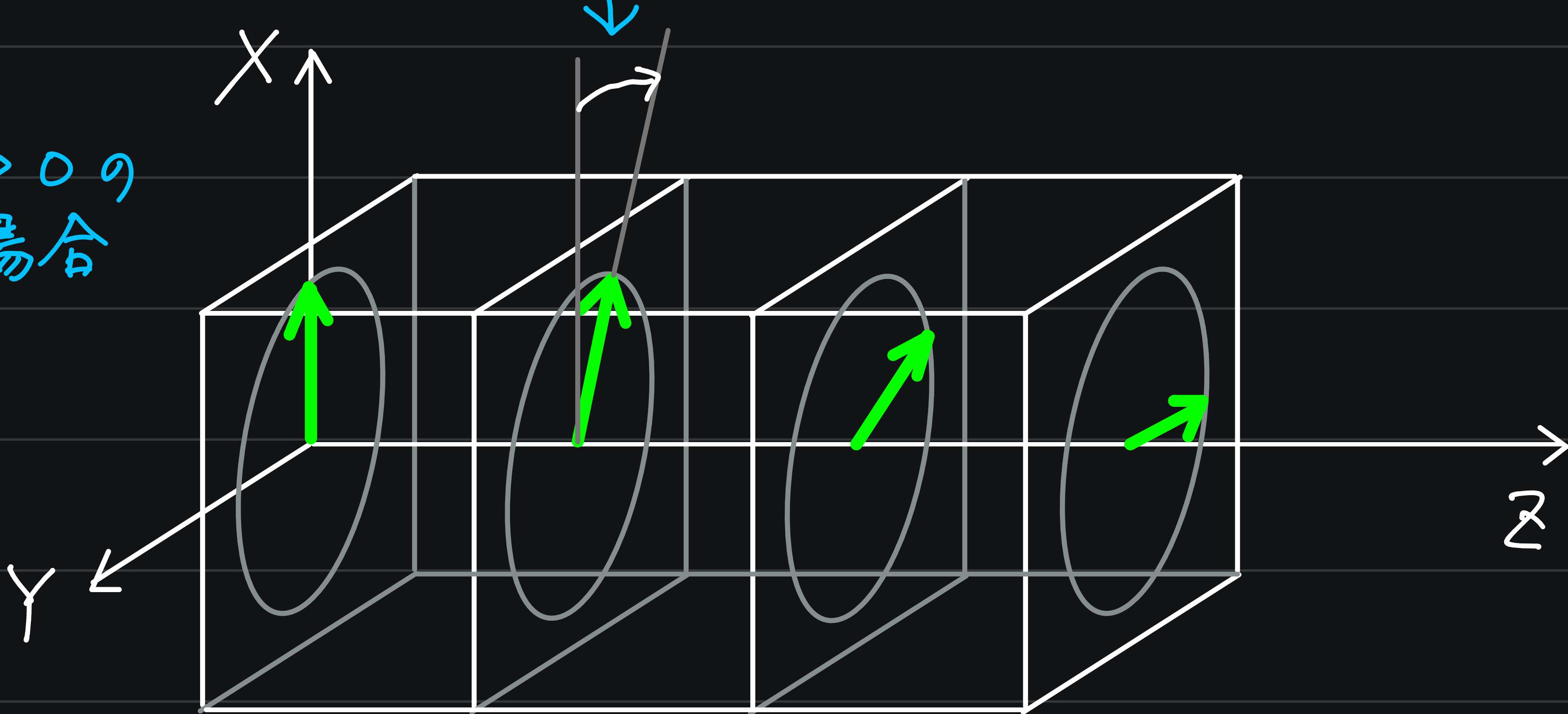
$$\mathbb{E} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\mathbb{E}_+ + \mathbb{E}_-)$$

$$= E^\circ \left[\mathbb{e}_x \cos \underbrace{\frac{\pi\nu\Delta n z}{c}} - \mathbb{e}_y \sin \frac{\pi\nu\Delta n z}{c} \right] \cos 2\pi\nu\left(t - \frac{nz}{c}\right)$$

旋光角 ϕ

電場ベクトルの振動方向が
z座標上の位置で変わる

$n > 0$ の場合



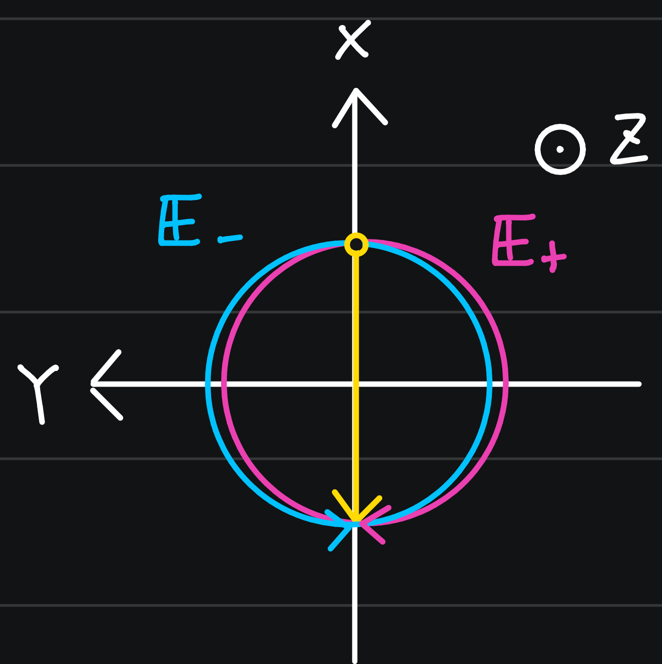
$$\mathbb{E} = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\mathbb{E}_{+} + \mathbb{E}_{-}\right)$$

$$= E^{\circ}\left[\underline{\mathbb{e}_x \cos\frac{\pi\nu\Delta n z}{c} - \mathbb{e}_y \sin\frac{\pi\nu\Delta n z}{c}}\right]\cos 2\pi\nu\left(t - \frac{nz}{c}\right)$$

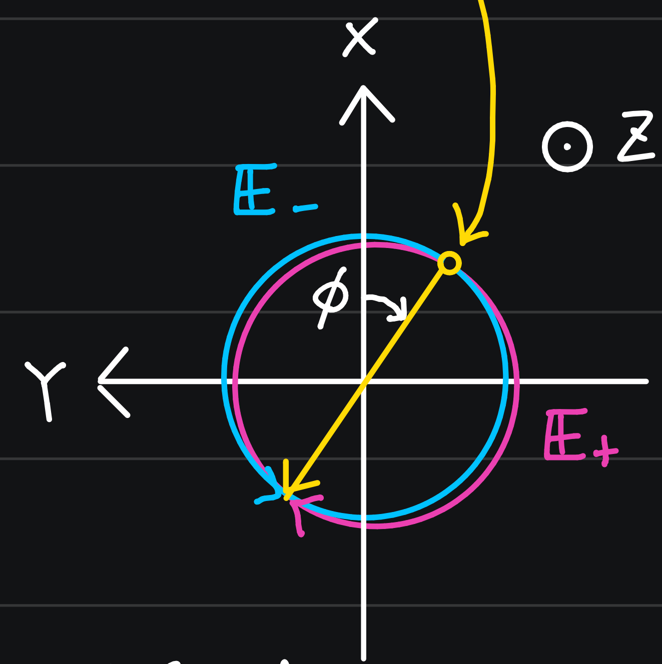
半径は $|\mathbb{E}_{\pm}|^2$, $|\mathbb{E}|^2$

で表示している

スタートの位置



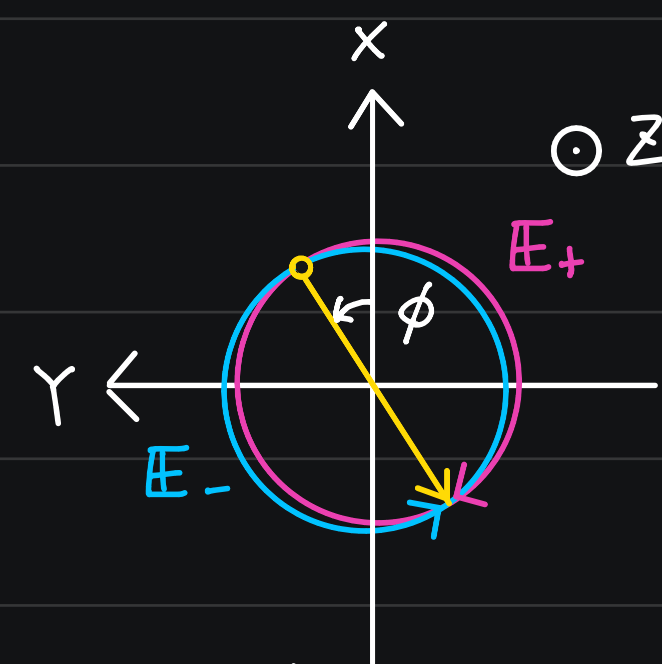
入射光



出射光 $\Delta n > 0$

$(n_{-} > n_{+})$

遅い 速い



出射光 $\Delta n < 0$

$(n_{-} < n_{+})$

速い 遅い

↘ ↙ ↘ は電気ベクトルの先端の動き

2-4 円二色性 (CD)

光の吸収があるとき

旋光に加えて 直線 → 楕円偏光 への変化が生じる

$\hat{n}_\pm = n_\pm - ik_\pm$ として $n_\pm$ と置き換える.

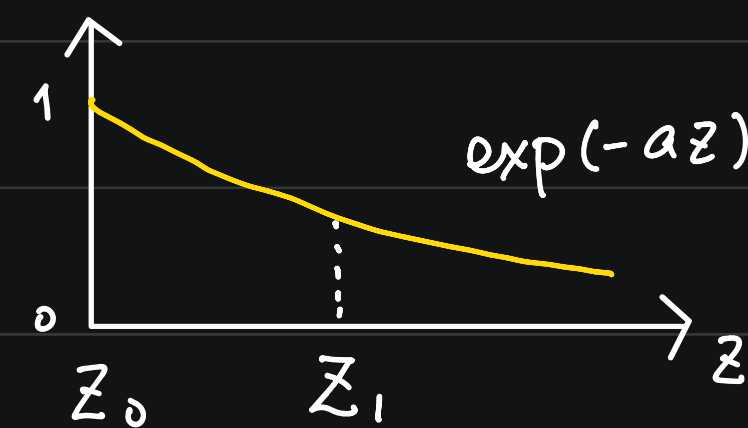
$k_\pm$ は rcp (+) と lcp (−) に対する吸収係数

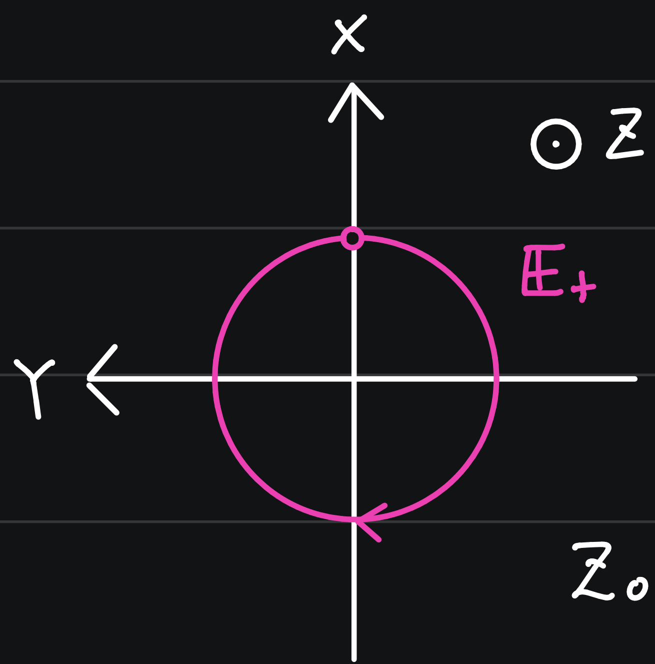
$$\mathbb{E}_\pm = \mathrm{Re}\frac{1}{\sqrt{2}}(\mathbf{e}_X \pm i\mathbf{e}_Y)E^\circ \exp\left[2\pi i\nu\left(t - \frac{n_\pm z}{c}\right)\right] \quad \text{式①}$$

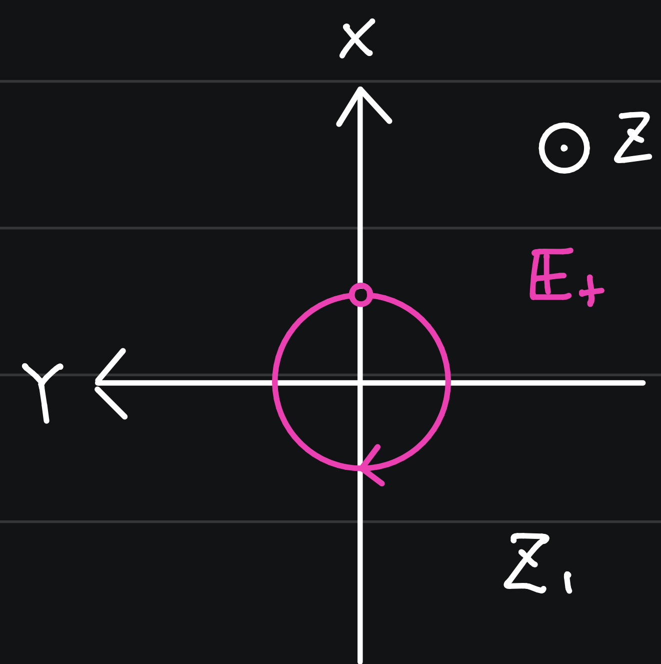
$$\downarrow$$

$$\mathbb{E}_\pm = \mathrm{Re}\frac{1}{\sqrt{2}}(\mathbf{e}_X \pm i\mathbf{e}_Y)E^\circ \exp\left[2\pi i\nu\left(t - \frac{(n_\pm - i k_\pm)z}{c}\right)\right]$$

$$= (\text{元の式①}) \times \exp\left[-\frac{2\pi\nu k_\pm z}{c}\right] \quad \text{式①}'$$



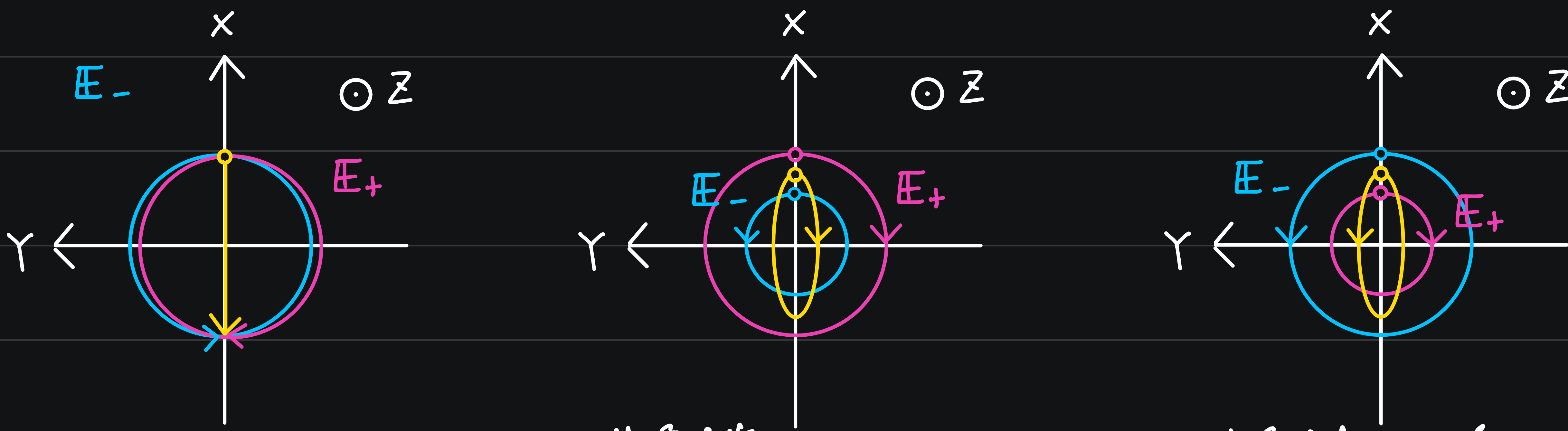




zの増加とともに
半径が減少する

同様に $\mathbb{E} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\mathbb{E}_+ + \mathbb{E}_-)$ を考える。 $\Delta k \equiv k_- - k_+$ とする。

簡単のために $\Delta n = 0$ とする　（旋光はおこらないとしたとき）

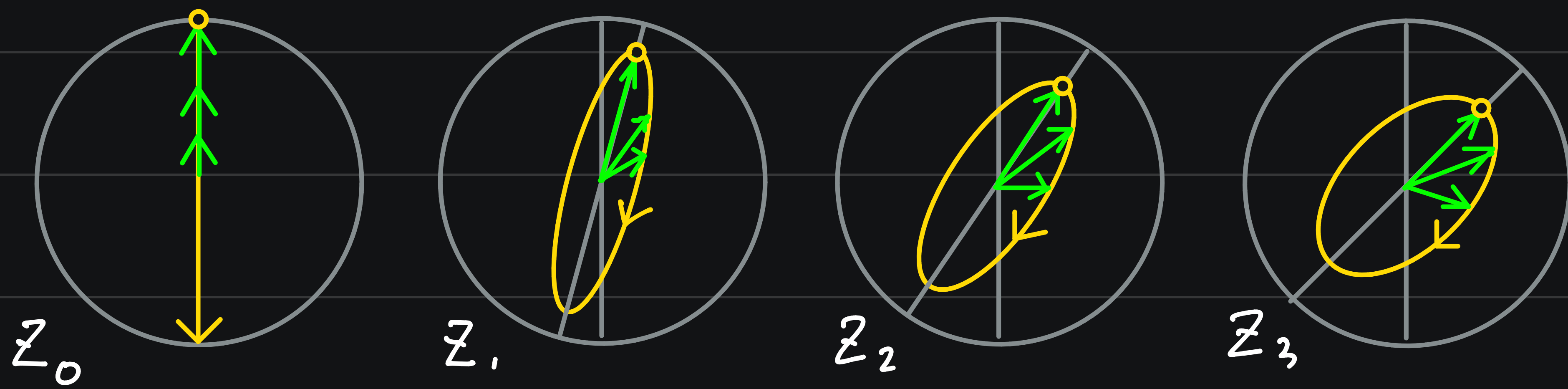


入射光　　　出射光 $\Delta k > 0$ $(k_- > k_+)$ 吸収大　　　出射光 $\Delta k < 0$ $(k_- < k_+)$ 吸収大

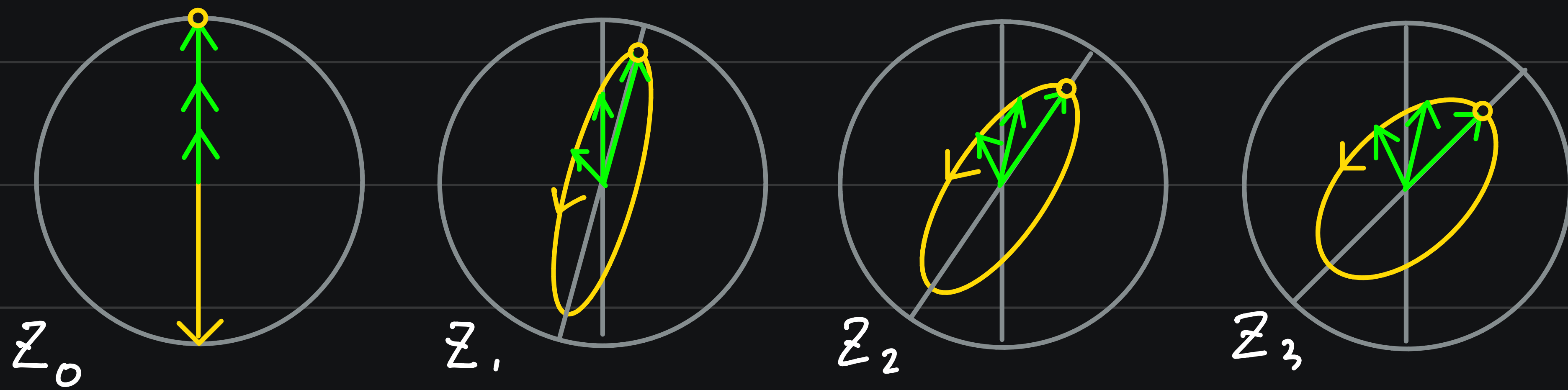
↘ ↶ ↘ は電気ベクトルの先端の動き

$\Delta n > 0$ の場合

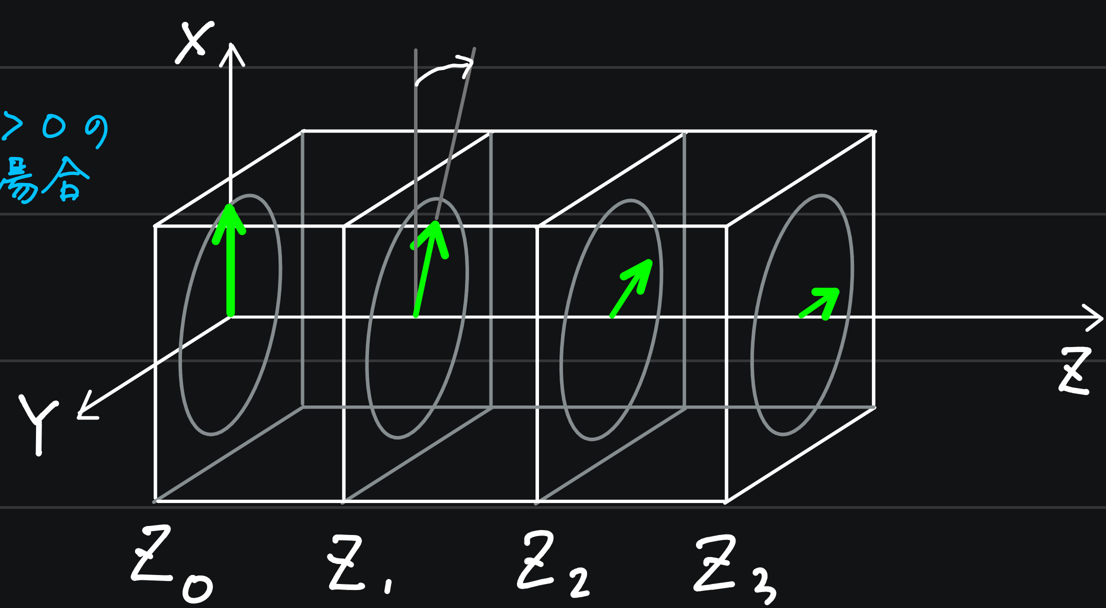
$\Delta k > 0$

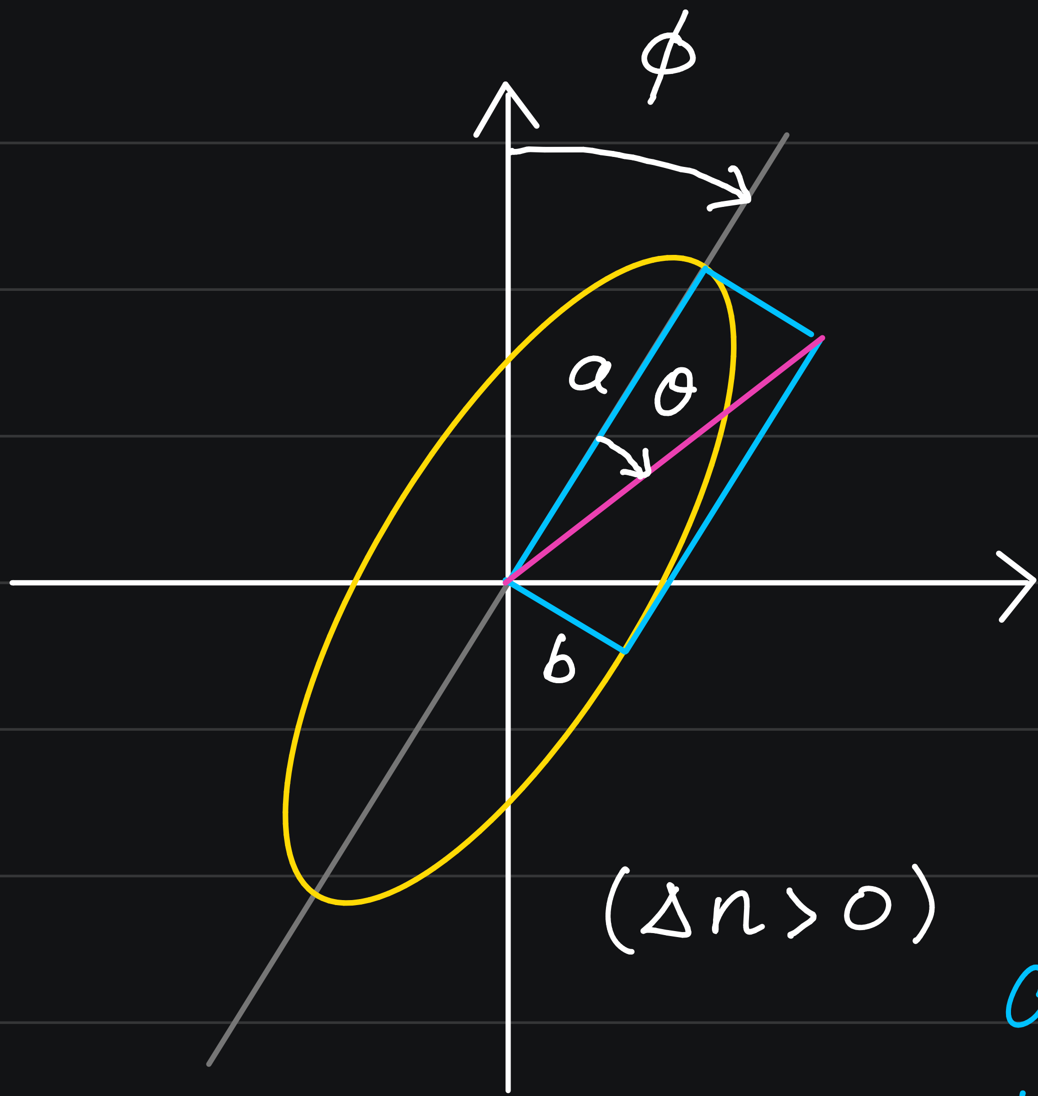


$\Delta k < 0$



$n > 0$ の場合





$$\phi = \frac{\pi \nu l \Delta n}{c}$$

l は光路長

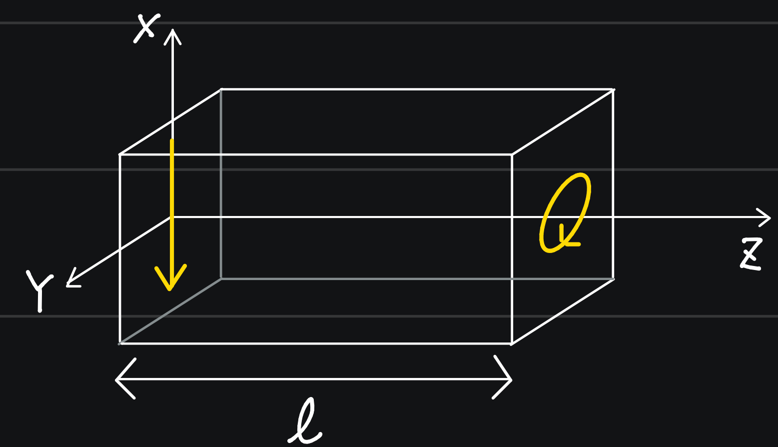
(θ が小さいので)

$$\frac{b}{a} = \tan\theta = \frac{\pi \nu l \Delta k}{c} \fallingdotseq \theta$$

→導出は次ページ

「楕円率」 ellipticity

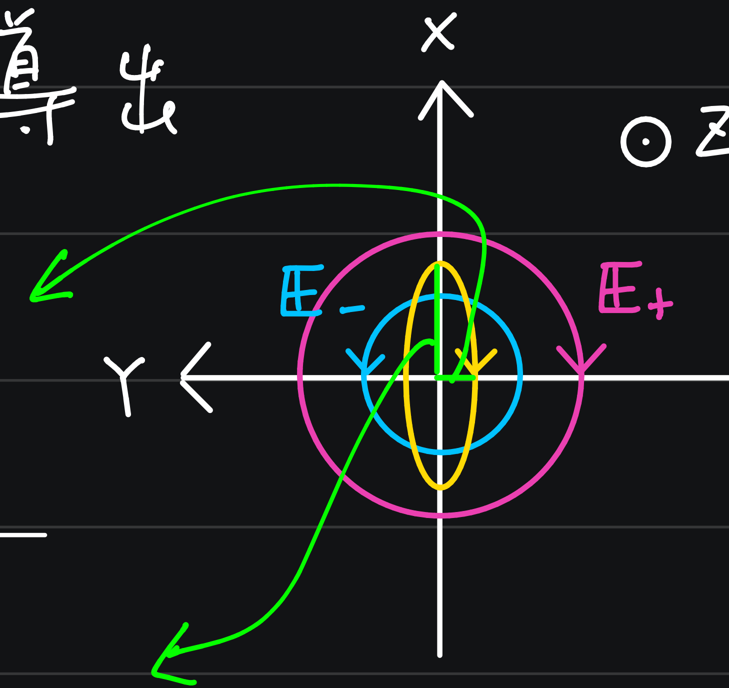
a : 楕円の長軸
b : 楕円の短軸



ϕ から rcp と lcp の屈折率の差
θ から 〃 〃 吸収係数の差

がわかる。

前ページ "$\dfrac{b}{a} = \tan\theta = \dfrac{\pi \nu l \Delta k}{c} \fallingdotseq \theta$" の導出



$$\frac{b}{a} = \frac{\exp\left[-\dfrac{2\pi\nu k_+ l}{c}\right] - \exp\left[-\dfrac{2\pi\nu k_- l}{c}\right]}{\exp\left[-\dfrac{2\pi\nu k_+ l}{c}\right] + \exp\left[-\dfrac{2\pi\nu k_- l}{c}\right]}$$

$$= \tanh \frac{2\pi \nu l \Delta k}{2c}$$

$$= \tanh \frac{\pi \nu l \Delta k}{c}$$

$$\approx \tan \frac{\pi \nu l \Delta k}{c} \approx \frac{\pi \nu l \Delta k}{c}$$

$$\frac{\exp(a) - \exp(b)}{\exp(a) + \exp(b)} = \tanh\left(\frac{a-b}{2}\right)$$

xが小さいとき

$$\tanh(x) \approx \tan(x) \approx x$$

吸収係数kと吸光度の関係

式①′から光路長lを通った光の強度は、$I_0 = 1$とすると

$$I = \left(\exp\left[-\frac{2\pi\nu k l}{c}\right]\right)^2 = \exp\left[-\frac{4\pi\nu k l}{c}\right]$$

$$A = \log\frac{I_0}{I} = \log\exp\left(\frac{4\pi\nu k l}{c}\right)$$

$$= \frac{4\pi\nu k l}{c}\log e$$

← $A \to \Delta A$, $k \to \Delta k$ におきかえて

$$\therefore \Delta A = \frac{4\pi\nu l \Delta k}{c}\log e$$

$$= 4\theta\log e$$

← $\theta = \dfrac{\pi\nu l \Delta k}{c}$ を代入

$A_\pm$ を rcp(+) と lcp(−) に対する

吸光度 (Absorbance) とすると、その差

$$\Delta A = A_- - A_+$$

と θ の間には

$$\Delta A = \theta \cdot 4\log_{10} e \quad (\theta \text{ がラジアン単位のとき})$$

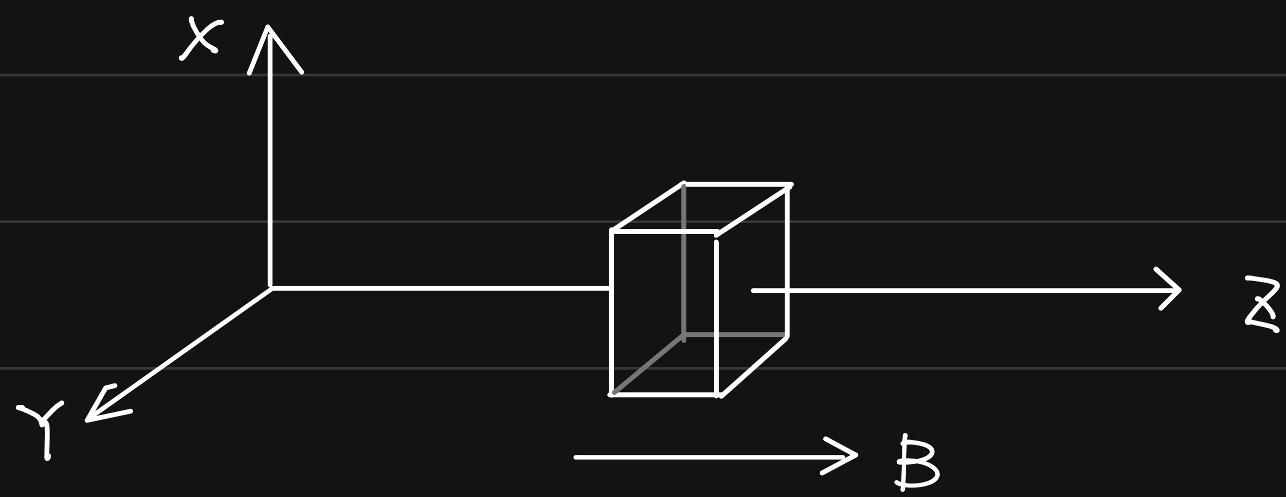
$$\Delta A = \frac{\theta}{33000} \quad (\theta \text{ が mdeg 単位のとき})$$

ミリ度

の関係がある

CD 分光器 : θ が測定される

2-5 MCD



CD分光器を使い磁場下でのθを測定する

↓

磁場下での左右円偏光の吸光度の差を求める

$$\frac{\theta'}{33000} = \Delta A' = A_-' - A_+' \quad (\theta \text{は mdeg 単位})$$

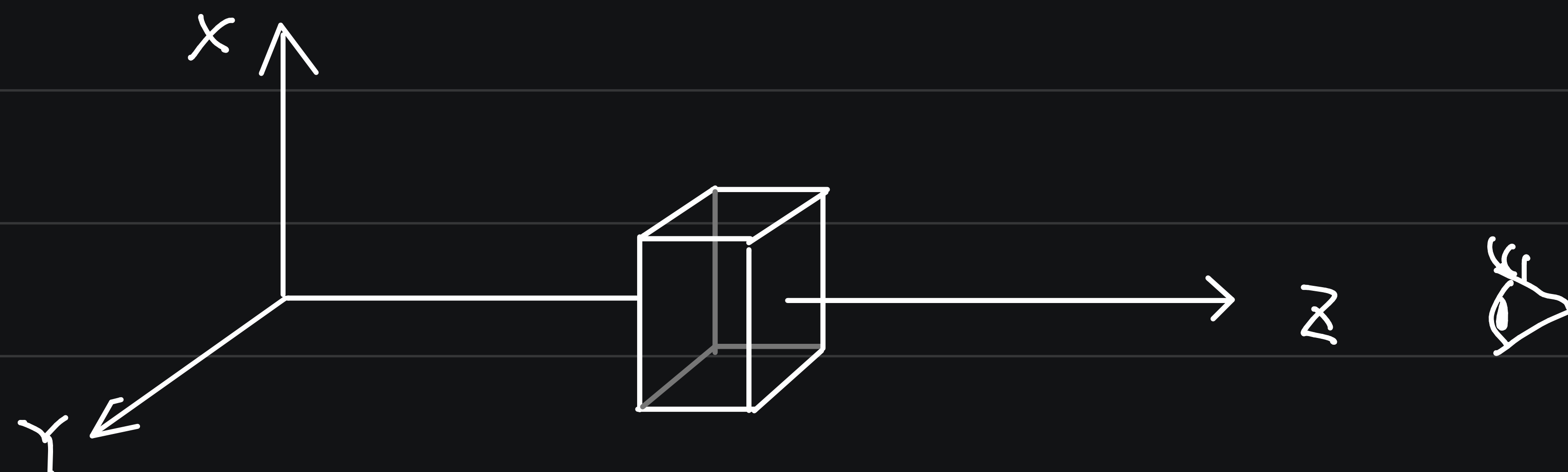
′プライムは磁場下での値

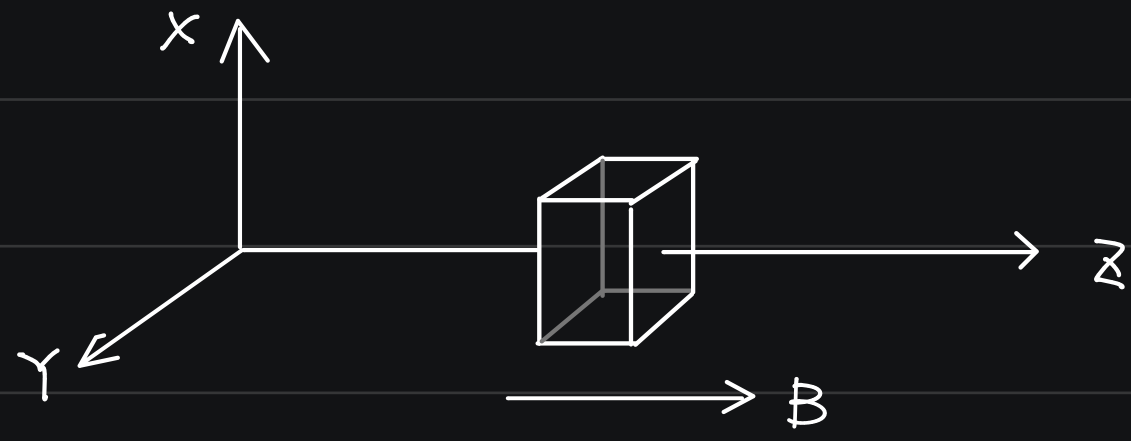
↓

これを解析することで

励起状態の磁性についての情報が得られる。

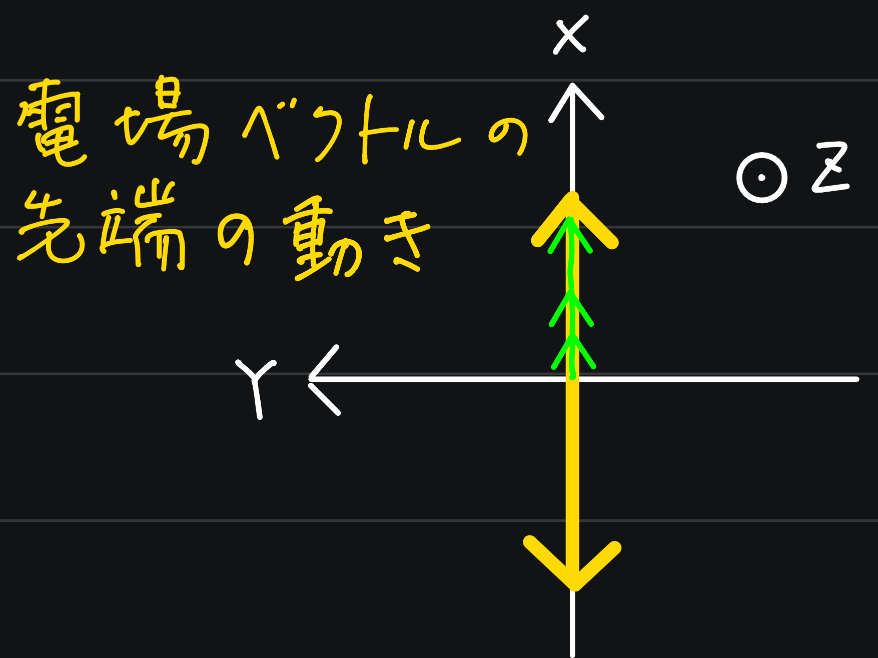
宿題　下図のような座標系で x 方向に電場ベクトルを持ち、z 方向に進行する直線偏光が、ある試料を通過したところ、楕円偏光となった。$k_- < k_+$ の場合に出射光の電場ベクトルが時間を追ってどう動くか、z 方向から見た様子を描け。ただし $\Delta n = 0$ とする

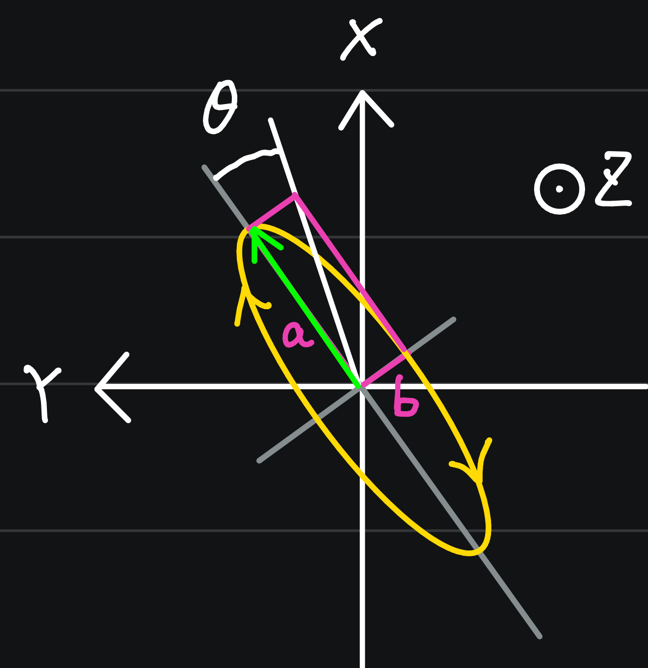




右手座標系

矢印は、時間とともに電場ベクトルの先端が進む方向を表す.





直線偏光

光の吸収がない場合

ϕ = 旋光度

光の吸収がある場合

楕円偏光になる

$\tan\theta = \frac{b}{a}$ 楕円率

磁場下での左右円偏光の吸光度の差

$\Delta A' = A'_- - A'_+$　　　' プライムは磁場下での値

$$\frac{\Delta A'}{\epsilon} = \frac{\varepsilon'_- - \varepsilon'_+}{\epsilon} c\ell$$

$\varepsilon'_\pm$ ： モル吸光係数

c ： モル濃度

ℓ ： 光路長（cm）

ϵ ： エネルギー