



2008年冬学期

量子化学III

2章 量子化学の応用

2.3. 電磁気物性

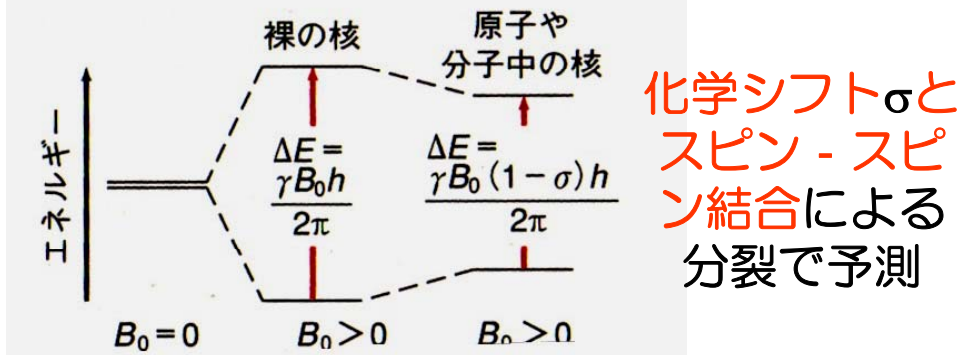
2008年12月22日

担当：常田貴夫准教授

核磁気共鳴 (NMR) 分光

核磁気共鳴 (NMR) スペクトル

→ 原子核スピンと磁場との相互作用
 原子核の位置により遮蔽効果でエネルギー準位が分裂 (ゼーマン分裂)



核スピン状態エネルギー

磁場の強さ

$$E_I = -m_I \hbar B_0 \gamma$$

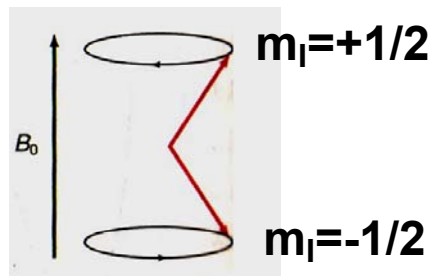
磁気回転比

例: プロトン ^1H ($I=1/2$)
 $m_I = \pm 1/2$ のエネルギー差

$$\Delta E = B_0 \gamma \hbar$$

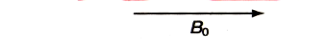
実際には歳差運動

振動数はラーモア振動数 $\nu = \frac{\gamma B_0}{2\pi}$

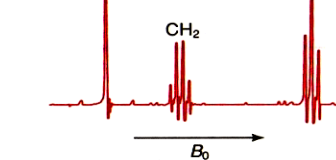


エタノールの NMR スペクトル

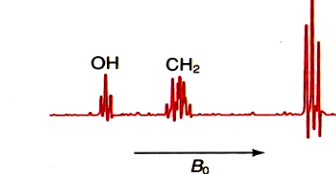
(a) 低分解能 NMR



(b) 高分解能 NMR



(c) 純粋エタノール



低分解能 NMR

高分解能 NMR

-CH₂ は 1:3:3:1

-CH₃ は 1:2:1

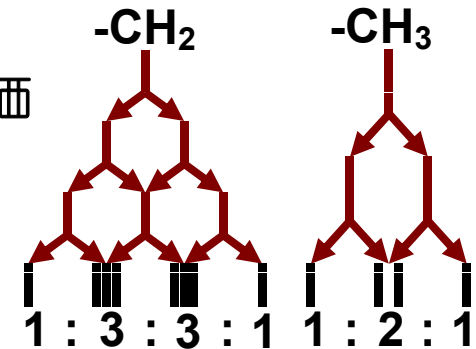
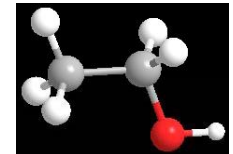
純粋エタノール

-OH の影響で

各々 2 つに分離

スピン-スピン結合 → 分子内の原子核スピンどうしの相互作用

磁氣的に不等価な近い原子核どうしが相互作用による二項分布に従うスペクトル分裂



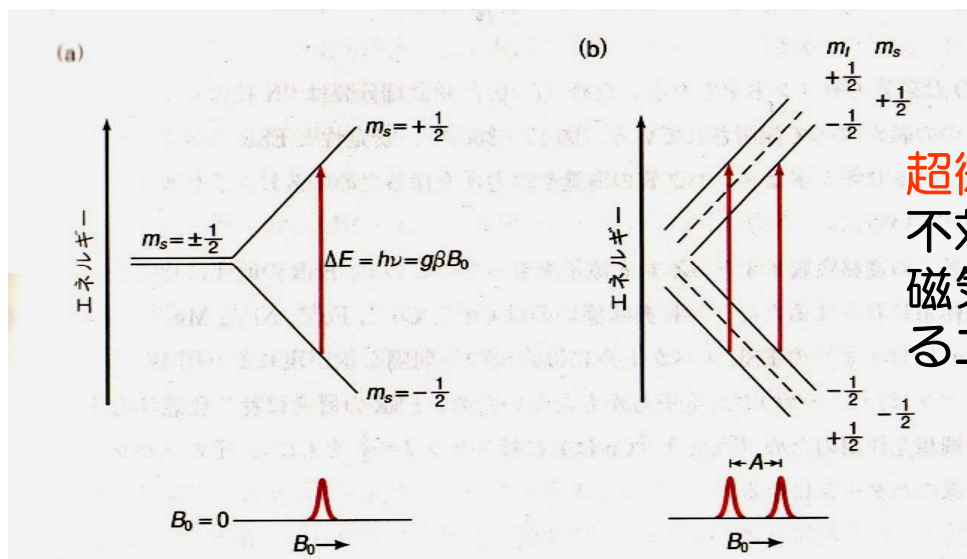
電子スピン共鳴 (ESR) 分光

電子スピン($s=1/2$)由来の磁気モーメントによるエネルギー準位の分裂
 電子のスピン量子数 $m_s = \pm 1/2$

共鳴条件 $\Delta E = h\nu = g\beta B_0$

← ボーア磁子 = $eh/(2\pi mc)$
 ← ランデのg因子 (2.0023)
 ←

測定は通常、約0.34T(テスラ)の磁場で9.5GHz(マイクロ波)の周波数で行なわれる



超微細分裂：
 不対電子と核との
 磁氣的相互作用によ
 るエネルギー分裂

選択律
 $\Delta m_s = \pm 1$
 $\Delta m_l = 0$



電子スピンの方向を
 変える間に核スピン
 は再配向しない

孤立電子の共鳴条件 水素原子の電子の共鳴条件

ESRが観測できるのは不対電子のみ

→ 化学的・電気化学的にアニオンラジカルに変換して測定

光学活性

電磁波 = 電場成分(E) + それに直交する磁場成分(B)

直線偏光の電場 $E = E_L + E_R$
 通常の媒質 $\Rightarrow E_L$ の回転速度 = E_R の回転速度
 光学活性な媒質 $\Rightarrow E_L$ の回転速度 $\neq E_R$ の回転速度

\Rightarrow 屈折率 n も異なる \Rightarrow 偏光面が回転 (円複屈折性)
 回転角 $\alpha = \frac{180^\circ}{\lambda} (n_L - n_R) l$

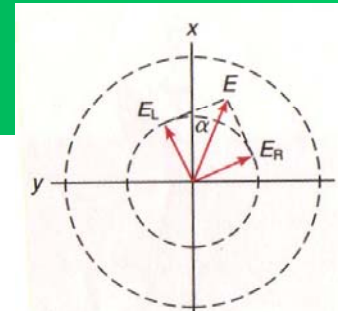
比旋光度 $[\alpha]_\lambda^T = \frac{\alpha}{lc} \text{ (deg} \cdot \text{dm}^{-1} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$

モル旋光度 $[\Phi]_\lambda^T = \frac{[\alpha]_\lambda^T M}{100} \text{ (deg} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1})$

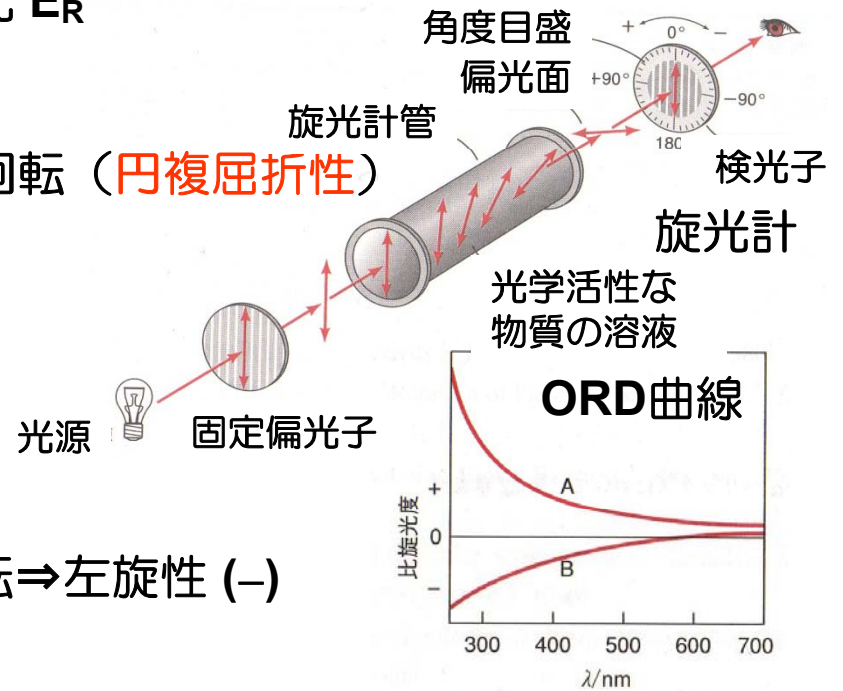
媒質が偏光面を右に回転 \Rightarrow 右旋性 (+)、左に回転 \Rightarrow 左旋性 (-)

媒質の屈折率 n は光の波長 λ に依存 \Rightarrow 分散曲線
 旋光度も波長に依存 \Rightarrow 旋光分散 (ORD) 曲線
 円偏光成分におけるモル吸光係数 ϵ_L と ϵ_R の
 微小な違い \Rightarrow 円二色性 (circular dichroism, CD)

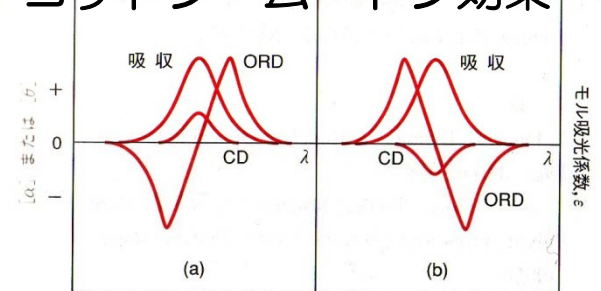
旋光性の異常 \Rightarrow コットン - ムートン効果



直線偏光の電場の回転



コットン - ムートン効果



化学物性表

化学物性は一部の例外を除いて外場に対するエネルギーの応答

$$\text{物性} \propto \frac{\partial^{n_F+n_B+n_I+n_R} E}{\partial \mathbf{F}^{n_F} \partial \mathbf{B}^{n_B} \partial \mathbf{I}^{n_I} \partial \mathbf{R}^{n_R}}$$

⇒外場ポテンシャルをハミルトニアン演算子に取り込んでエネルギー偏微分すれば理論的に計算可能

各外場とその次数に対応する化学物性表

n_F	n_B	n_I	n_R	物性	n_F	n_B	n_I	n_R	物性
0	0	0	0	エネルギー	3	0	0	0	(1次)電気超分極率
1	0	0	0	電気双極子モーメント	0	3	0	0	(1次)磁気超分極率
0	1	0	0	磁気双極子モーメント	0	0	0	3	振動数への(3次)非調和補正
0	0	1	0	超微細結合定数	2	0	0	1	ラマン強度
0	0	0	1	エネルギー勾配	3	0	0	1	ハイパーラマン効果
2	0	0	0	電気分極率	2	1	0	0	磁気円二色性
0	2	0	0	磁気分極率	1	0	0	2	倍音や結合バンドの赤外強度
0	0	2	0	核スピン-スピン相互作用	4	0	0	0	(2次)電気超分極率
0	0	0	2	調和振動数	0	4	0	0	(2次)磁気超分極率
1	0	0	1	赤外吸収強度	0	0	0	4	振動数への(4次)非調和補正
1	1	0	0	旋光度、円二色性	2	0	0	2	倍音や結合バンドのラマン強度
0	1	1	0	NMR遮蔽度	2	2	0	0	コットン-ムートン効果

電場に対する応答物性

外部電場に対する応答物性：

電場ポテンシャル ϕ と電子の電荷分布 ρ との相互作用エネルギー： $E = \int \rho(\mathbf{r})\phi(\mathbf{r})d^3\mathbf{r}$

電場 $F = -\partial\phi/\partial\mathbf{r}$ は、分子レベルでは均一だから、

$$E = q\phi - \underbrace{\boldsymbol{\mu}\mathbf{F}}_{\text{双極子モーメント}} - \frac{1}{2}\underbrace{\mathbf{Q}\frac{\partial\mathbf{F}}{\partial\mathbf{r}}}_{\text{四重極子モーメント}} - \dots$$

正味電荷 (単極子)

電場が存在しないとき、 $\mu_0 = -\langle\Psi|\mathbf{r}|\Psi\rangle$, $\mathbf{Q}_0 = \langle\Psi|\mathbf{r}\mathbf{r}^t|\Psi\rangle$

電場存在下での双極子モーメントの展開：

$$\mu = -\frac{\partial E}{\partial\mathbf{F}}\Bigg|_{\mathbf{F}=0} - \frac{\partial^2 E}{\partial\mathbf{F}^2}\Bigg|_{\mathbf{F}=0}\mathbf{F} - \frac{1}{2}\frac{\partial^3 E}{\partial\mathbf{F}^3}\Bigg|_{\mathbf{F}=0}\mathbf{F}^2 - \frac{1}{6}\frac{\partial^4 E}{\partial\mathbf{F}^4}\Bigg|_{\mathbf{F}=0}\mathbf{F}^3 + \dots = \underbrace{\mu_0}_{\text{永久双極子モーメント}} + \underbrace{\boldsymbol{\alpha}\mathbf{F}}_{\text{分極率}} + \frac{1}{2}\underbrace{\boldsymbol{\beta}\mathbf{F}^2}_{\text{(1次)超分極率}} + \frac{1}{6}\underbrace{\boldsymbol{\gamma}\mathbf{F}^3}_{\text{2次超分極率}} \dots$$

電場を含む混合応答物性：

赤外吸収強度は正規座標に沿った構造変化による双極子モーメントの変化に関係

ラマン吸収強度は正規座標に関する分極率の導関数 (調和近似)

$$\text{赤外吸収強度} \propto \left(\frac{\partial\boldsymbol{\mu}}{\partial\mathbf{q}}\right)^2 \propto \left(\frac{\partial^2 E}{\partial\mathbf{F}\partial\mathbf{R}}\right)^2$$

$$\text{ラマン吸収強度} \propto \left(\frac{\partial\boldsymbol{\alpha}}{\partial\mathbf{q}}\right)^2 \propto \left(\frac{\partial^3 E}{\partial\mathbf{F}^2\partial\mathbf{R}}\right)^2$$

磁場に対する応答物性

外部磁場に対する応答物性：

磁場相互作用は電場相互作用より明らかに小さい

磁気四重極子モーメント

$$E = -\mathbf{m}\mathbf{B} - \frac{1}{2}\xi\mathbf{B}^2 - \dots$$

軌道角運動量演算子

磁場が存在しないとき、

$$\mathbf{m}_0 = -\frac{1}{2}\langle\Psi|\hat{\mathbf{L}}_G + g_e\hat{\mathbf{S}}|\Psi\rangle, \hat{\mathbf{L}}_G = (\mathbf{r} - \mathbf{R}_G) \times \hat{\mathbf{p}}$$

磁気双極子モーメント

磁場存在下での磁気双極子モーメントの展開：ランデのg因子=2.0023

磁化率=磁気感受率 χ

$$\mathbf{m} = -\left.\frac{\partial E}{\partial \mathbf{B}}\right|_{\mathbf{B}=0} - \frac{1}{2}\left.\frac{\partial^2 E}{\partial \mathbf{B}^2}\right|_{\mathbf{B}=0} \mathbf{B} - \dots = \mathbf{m}_0 + \frac{1}{2}\xi\mathbf{B}^2 + \dots$$

磁気双極子モーメント

内部磁場に対する応答物性：

核スピンによる内部磁気モーメント I への応答

核スピン-スピン結合定数
=NMR結合定数

$$E(\mathbf{I}_1, \mathbf{I}_2, \dots) = E(\mathbf{0}) + \frac{\partial E}{\partial \mathbf{I}_1} \mathbf{I}_1 + \frac{\partial E}{\partial \mathbf{I}_2} \mathbf{I}_2 + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 E}{\partial \mathbf{I}_1 \partial \mathbf{I}_2} \mathbf{I}_1 \mathbf{I}_2 + \dots = E(\mathbf{0}) - \mathbf{A}_1 \mathbf{I}_1 - \mathbf{A}_2 \mathbf{I}_2 - h\mathbf{J}_{12} \mathbf{I}_1 \mathbf{I}_2 + \dots$$

核-電子超微細結合定数

磁場を含む混合応答物性：

NMR遮蔽テンソルは外部と核の
混合磁場の混合導関数

$$\text{NMR遮蔽度} \propto \left(\frac{\partial^2 E}{\partial \mathbf{B} \partial \mathbf{I}} \right)^2$$

摂動法による物性表現

摂動法：

摂動が加わったときのハミルトニアン演算子 $H = \hat{H}_0 + \lambda \hat{P}_1 + \lambda^2 \hat{P}_2$

レーリー・シュレーディンガー摂動論より、エネルギーの摂動補正

$$W_1 = \lambda \langle \Psi_0 | \hat{P}_1 | \Psi_0 \rangle$$

$$W_2 = \lambda^2 \left[\langle \Psi_0 | \hat{P}_2 | \Psi_0 \rangle + \sum_{i \neq 0} \frac{\langle \Psi_0 | \hat{P}_1 | \Psi_i \rangle \langle \Psi_i | \hat{P}_1 | \Psi_0 \rangle}{E_0 - E_i} \right]$$

全ての励起状態に対する和 → 解くのは不可能 → 応答理論で解く



エネルギーの導関数：

1次導関数

$$\left. \frac{\partial E}{\partial \lambda} \right|_{\lambda=0} = \langle \Psi_0 | \hat{P}_1 | \Psi_0 \rangle + 2 \left\langle \frac{\partial \Psi_0}{\partial \lambda} \middle| \hat{H}_0 \middle| \Psi_0 \right\rangle$$

DFTやHF法で得られた変分波動関数の場合、ヘルマン・ファインマン定理でゼロ

2次導関数（変分波動関数の場合）

$$\left. \frac{1}{2} \frac{\partial^2 E}{\partial \lambda^2} \right|_{\lambda=0} = \left\langle \frac{\partial \Psi_0}{\partial \lambda} \middle| \hat{P}_1 \middle| \Psi_0 \right\rangle + \langle \Psi_0 | \hat{P}_2 | \Psi_0 \rangle$$

波動関数の1次変化のみ必要。厳密なら、

$$\frac{\partial \Psi_0}{\partial \lambda} = \sum_{i=1}^{\infty} a_i \Psi_i, \quad a_i = \frac{\langle \Psi_i | \hat{P}_1 | \Psi_0 \rangle}{E_0 - E_i}$$