

3. 分子の量子論 - 量子化学 -

3.5. 分光学概論Ⅲ

2007年6月29日

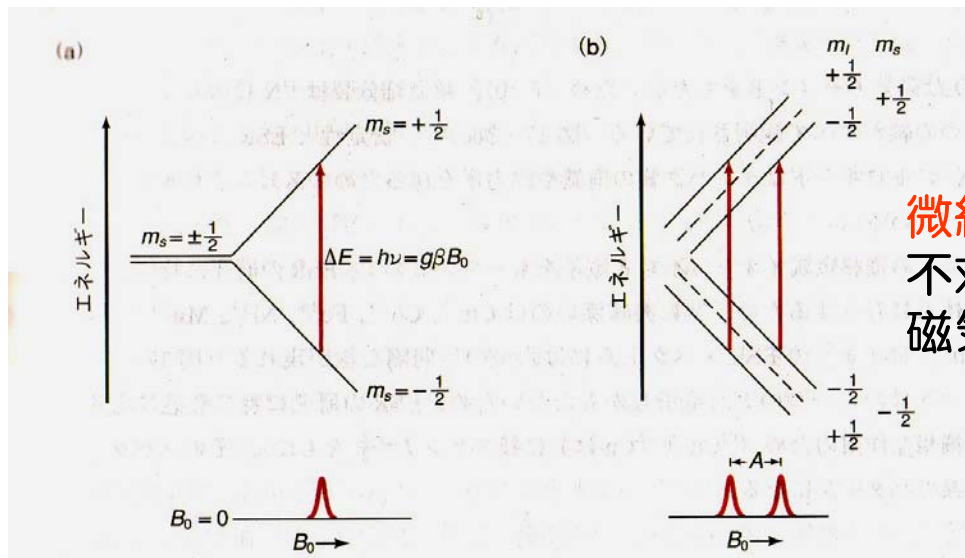
電子スピン共鳴 (ESR) 分光法

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 $\Delta E = h\nu = g\beta B_0$

Bohr磁子 = $eh/(2\pi mc)$
 Lande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



微細分裂：
 不対電子と核との
 磁氣的相互作用

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



電子スピンが方向を
 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

蛍光、りん光

蛍光 (fluorescence)

励起状態から基底状態へ、**スピン多重度を変化させずに電子遷移**を引き起こす光放射

たいていの分子では、

吸収：基底一重項状態(S_0)→第一励起一重項状態(S_1)

蛍光：逆過程だが吸収と鏡像関係

蛍光状態の減衰あるいは平均寿命：約 10^{-9} s

振動エネルギー移動に必要な時間：約 10^{-13} s

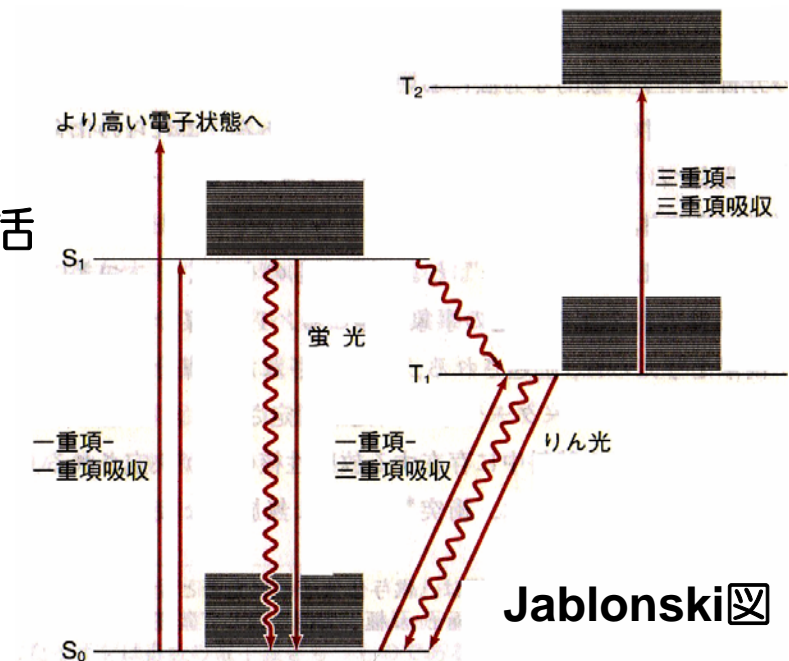
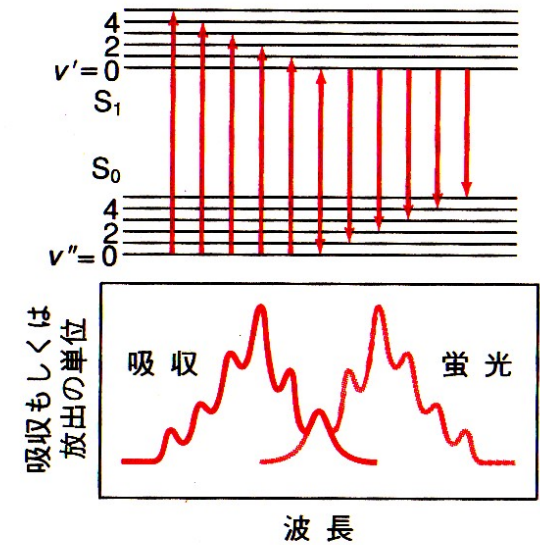
過剰エネルギーのほとんどは熱として散逸

電子励起状態は、振動基底状態に緩和後、失活

りん光 (phosphorescence)

遷移にスピン多重度の変化があるため

スピン禁制→長寿命の発光



レーザー

レーザー＝放射の誘導放出による光の増幅

(laser) (light amplification by stimulated emission of radiation)

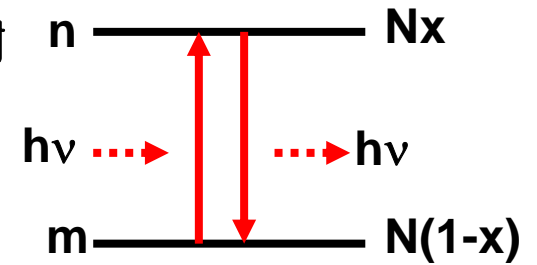
2準位系：N個の分子に放射エネルギー $\rho(\nu)$ の光を照射

⇒励起状態分子の割合

$$x = \frac{B_{nm}\rho(\nu)}{2B_{nm}\rho(\nu) + A_{nm}}$$

$\rho(\nu) \rightarrow \infty$ のとき、xが最大値0.5

⇒2準位系では励起状態分子数は基底状態分子数を超えない



3準位以上の系なら占有数逆転は可能

⇒系に適当な周波数の光子を照射すると強い放出（レーザー）

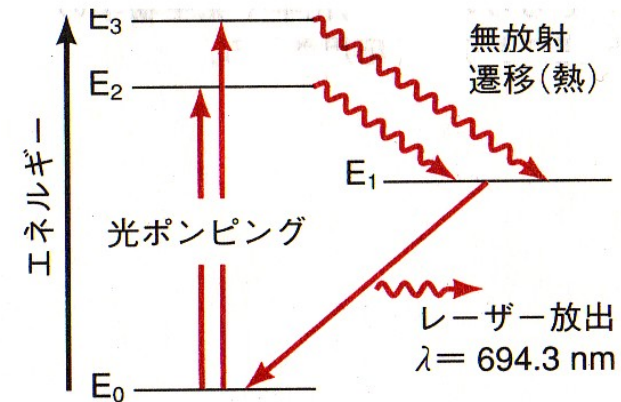
ルビーレーザーの Cr^{3+}

イオンのエネルギー準位

最初のレーザー＝ルビーレーザー

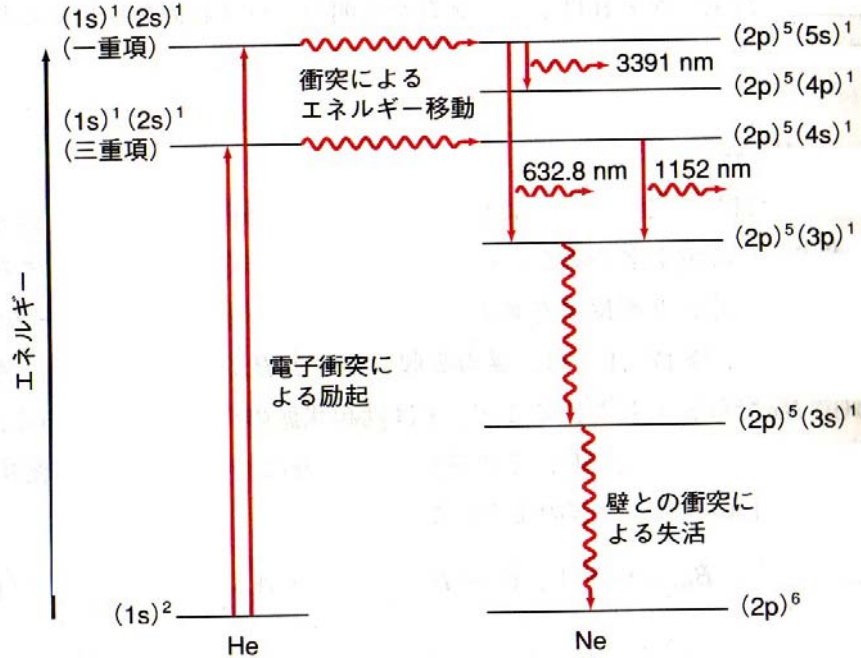
ルビーロッド＝合成サファイア

(Al_2O_3)に約0.5% Cr_2O_3 をドーブ



レーザーの種類

ヘリウム-ネオンレーザー



レーザーの方式：

パルス波⇒ポンピング速度<失活速度
連続波(cw)⇒ポンピング速度>失活速度

強度：

レーザー光は地球上で最も高強度の光
高強度レーザー

金属の切断、溶接、核融合、レーザー手術
多光子吸収(=2個以上の光子吸収)が起こる
1光子吸収の対称禁制遷移が2光子吸収では可能に！

コヒーレンス：

レーザー中の光子が同位相で放出
⇒ホログラフィー（物体からの反射光の強度+位相の情報でホログラム作成）

単色性：

レーザー光は同一エネルギー準位間の遷移
分子の電子・振動・回転の特定のエネルギー遷移を誘起、識別（例：レーザー誘起蛍光）

レーザーの種類

レーザー	放出波長	モード ^{†1}
ルビー	694.3	パルス
He-Ne(g)	632.8	cw
	1152	
	3391	
Ar ⁺ (g)	457	cw
	488	
	514.5	
N ₂ (g)	337.1	パルス
Nd ³⁺ : YAG ^{†2}	1064.1	cw/パルス
CO ₂ (g)	10 600	cw/パルス

分子の対称性

対称要素→4種類。

対称中心(i)

$(x,y,z) \rightarrow (-x,-y,-z) \rightarrow$ もとの配置

対称面(σ)

ある面で鏡像→もとの配置

回転軸(C_n)

ある軸まわりに $2\pi/n$ 回転→もとの配置

回映軸(S_n)

ある軸の周りに $2\pi/n$ 回転→軸に垂直な平面で鏡映→もとの配置

双極子モーメント μ :

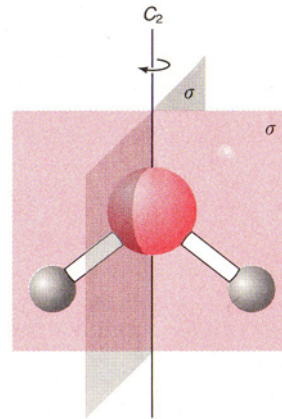
ベクトル量で対称操作不変

→ i や $C_n (n \geq 2)$ 軸を持つ分子の $\mu=0$

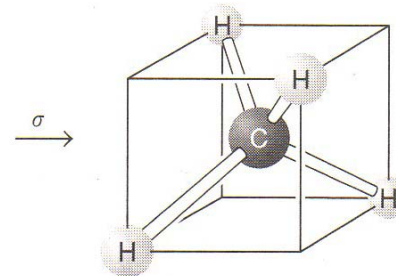
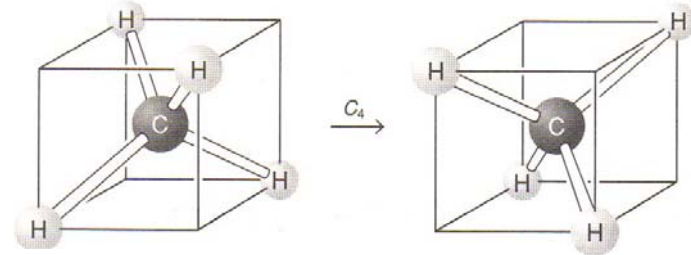
分子が偏光面を回転→光学活性でキラル

キラル分子は回映軸を持ってはならない

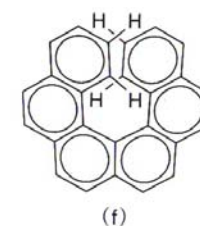
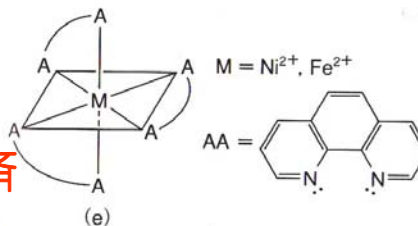
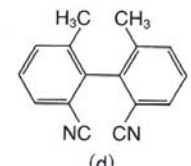
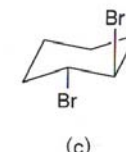
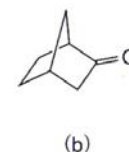
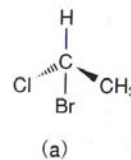
4つの異なる原子集団と結合する炭素→不斉



水分子の持つ対称



メタンの回映操作



キラルな化合物

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 $\alpha = \frac{180^\circ}{\lambda} (n_L - n_R) l$

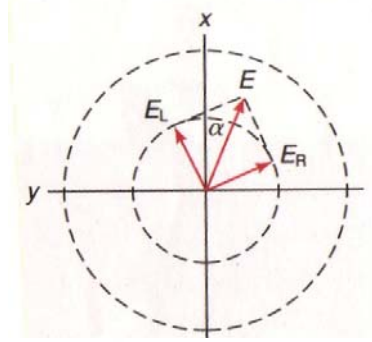
$$\text{比旋光度} [\alpha]_\lambda^T = \frac{\alpha}{lc} \text{ (deg} \cdot \text{dm}^{-1} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$$

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

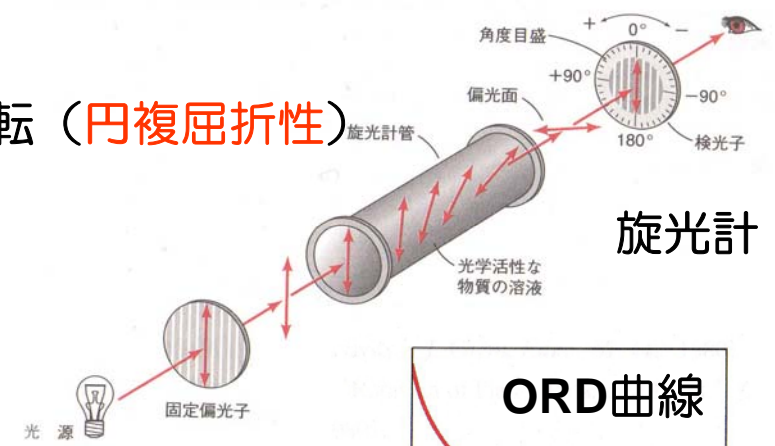
媒質が偏光面を右に回転 \Rightarrow 右旋性 (+)、左に回転 \Rightarrow 左旋性 (-)

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)

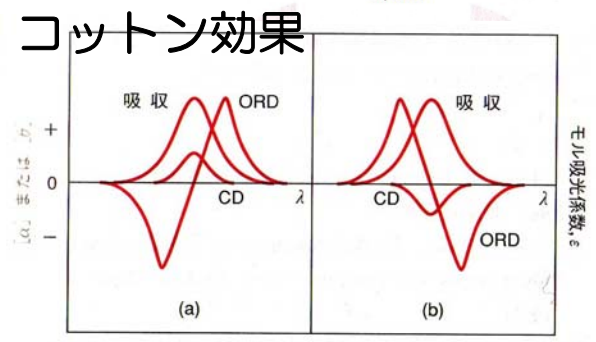
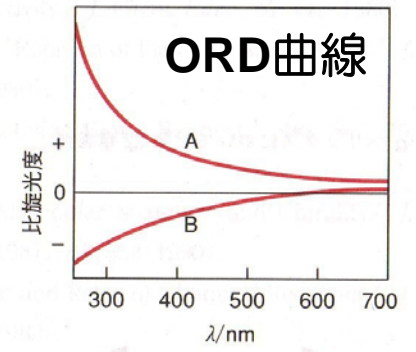
旋光性の異常 \Rightarrow コットン効果



直線偏光の電場の回転



旋光計

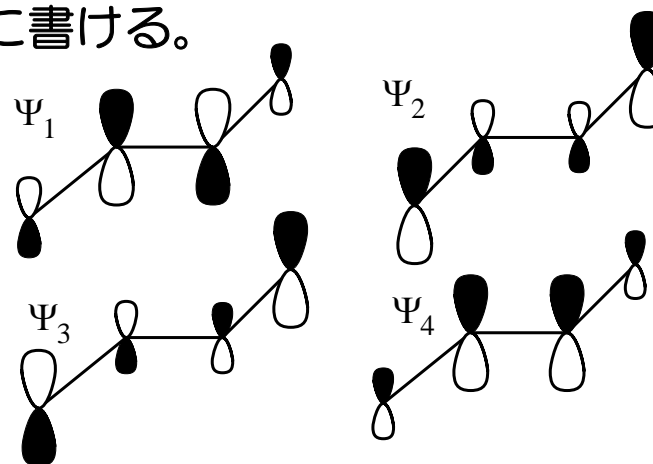


問題

トランスブタジエンの4個の π 軌道は右図のように書ける。

次の遷移が許容遷移か禁制遷移かを判定せよ。

$\Psi_3 \rightarrow \Psi_2, \Psi_4 \rightarrow \Psi_2, \Psi_3 \rightarrow \Psi_1, \Psi_4 \rightarrow \Psi_1$

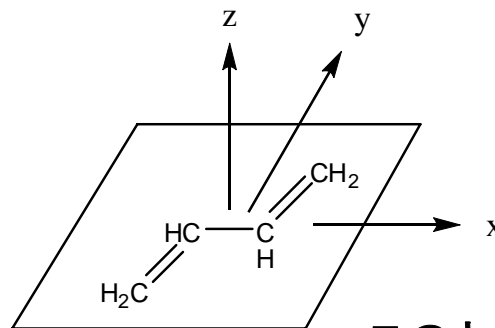


ヒント

トランスブタジエンに対する対称操作は、恒等操作 E 、2回軸回転 C_2 、対称中心に関する反転 i 、分子面に関する鏡映 σ_h の4つ。

π 軌道は各々の操作でどう符号を変えるか？

	E	C_2	i	σ_h
Ψ_1	+			
Ψ_2	+			
Ψ_3	+			
Ψ_4	+			



	E	C_2	i	σ_h
x	+			
y	+			
z	+			

このとき、積 $\psi_i q \psi_j$ は4つの操作で符号を変えてはならない。

	E	C_2	i	σ_h
$\Psi_1 \times \Psi_3$	+			
$\Psi_2 \times \Psi_3$	+			
$\Psi_1 \times \Psi_4$	+			
$\Psi_2 \times \Psi_4$	+			

ψ_i から ψ_j への遷移が許容であるためには、行列要素 $\langle \psi_i | q | \psi_j \rangle$ ($q=x, y, z$)が0でない値を持たなければならない。そのとき、積 $\psi_i q \psi_j$ が4つの操作に対して不変。
x, y, zは4つの操作でどう符号を変える？