

「マイクロ波」の世界

マイクロ波 = 「波数の小さい電磁波(電波)」
300MHzから300GHz(波長が1mから1mmの間)の電波

周波数 Frequency	波 長 Wavelength	名 称 Name	工業用途 Industrial Applications
3Hz~3kHz	100Mm~100km	超低周波電磁界	極極・極超長波
3~30kHz	100~10km	電 波 Electromagnetic waves	超 長 波
30~300kHz	10~1km		長 波
300kHz~3MHz	1km~100m		中 波
3~30MHz	100~10m		短 波
30~300MHz	10~1m		超 短 波
300MHz~3GHz	1m~10cm		極超短波
3~30GHz	10~1cm		センチメートル波
30~300GHz	1cm~1mm		ミリ波
300GHz~3THz	1mm~100μm		サブミリ波
3THz~30PHz	100μm~10nm	光 線 Light	遠赤外線
			近赤外線
			可視光線
30PHz以上	10nm以下	放射線 Radiation	紫外線
			γ線 X線

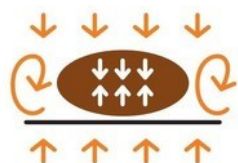
【エネルギー】

$1.24 \times 10^{-3} \sim 1.24 \times 10^{-6}$
[単位 eV]

【用途】

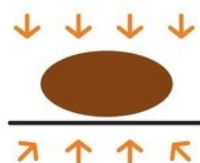
衛星テレビ放送、多重無線通信、レーダー、マイクロ波加熱(電子レンジ)、マイクロ波分光、など広範にあり

マイクロ波による「誘電」



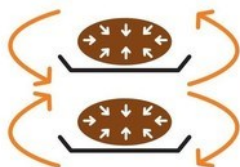
両面焼き
グリル

放射と対流



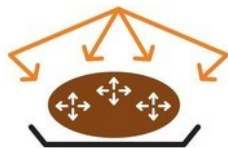
トースター

放射



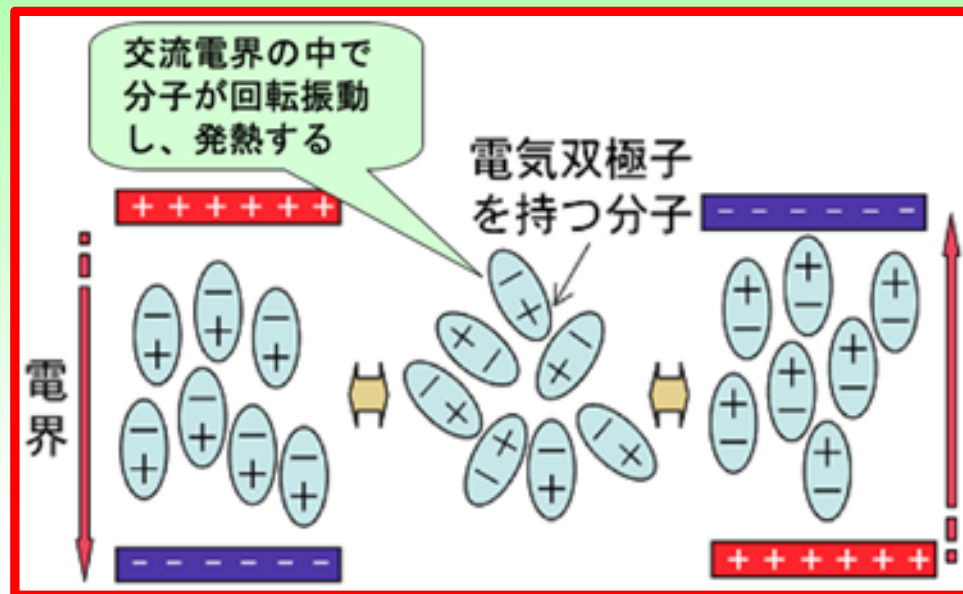
ガスオーブン

対流



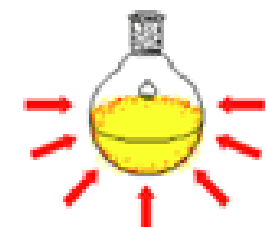
電子レンジ

マイクロ波



赤外光
透過性低い

マイクロ波
透過性高い



容器の外側から
徐々に加熱



反応関与分子
を直接加熱

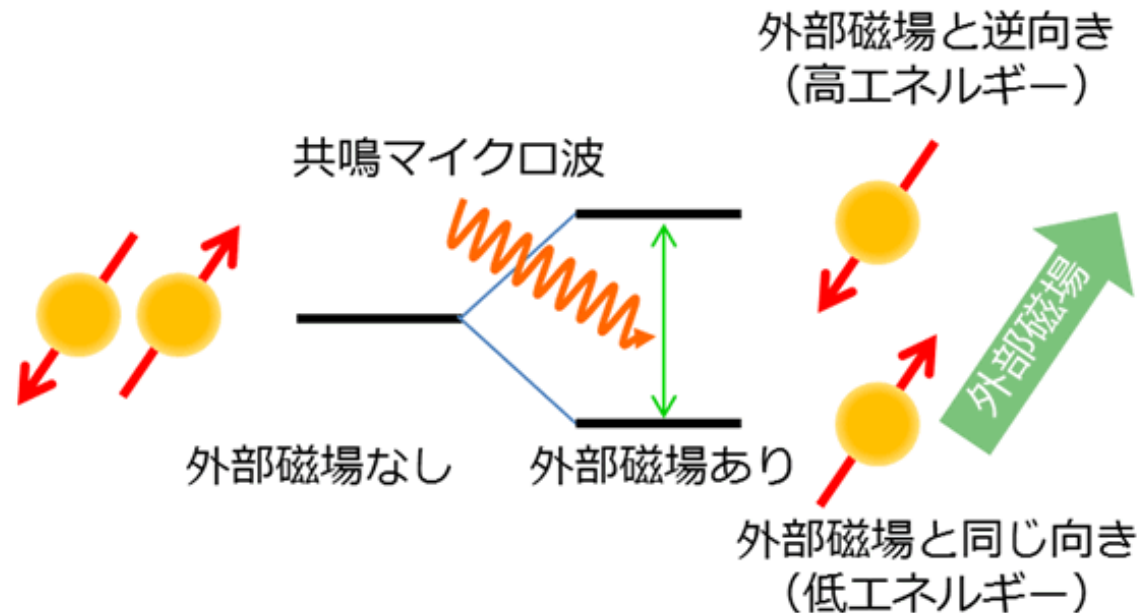


「共鳴法」の基本

電子にも「スピン(回転)」があれば、原子核にも「スピン」があります。

磁場中に置かれた原子核は Zeeman(ゼーマン) 効果によって磁場の強度に比例する、一定のエネルギー差を持った $2I+1$ 個のエネルギー状態をとる。この状態を「共鳴」という。(I は核スピンで、各原子に固有の値。)

原子核の各種により、共鳴周波数・磁場それぞれに固有の値を有する。そのエネルギー差はちょうど周波数が「ラーモア周波数」(原子核の磁気双極子モーメントの歳差運動の周波数) の光子の持つエネルギー(いわゆる「共鳴マイクロ波」)と一致する。



そのため、共鳴したときに電磁波の吸収あるいは放出が起こり、これにより共鳴現象を検知できる。

「共鳴法」でのZeeman分裂

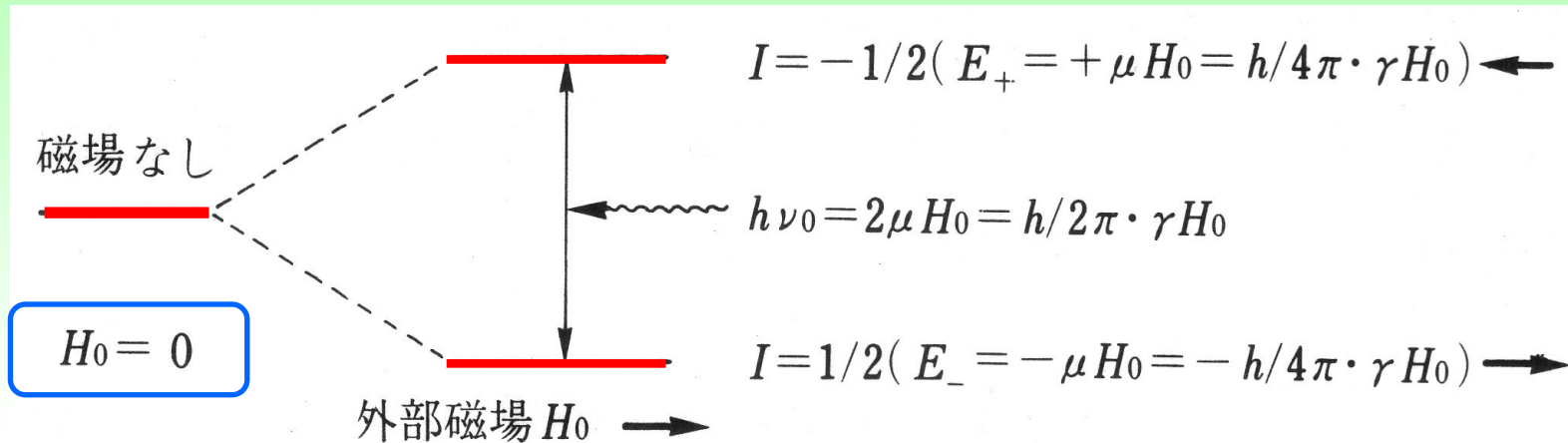


図 5-9 磁場中のエネルギー準位の分裂

$$E_- = -\mu H_0$$

$$E_+ = +\mu H_0$$

H_0 : 外部磁場の強さ
 μ : 磁気モーメント

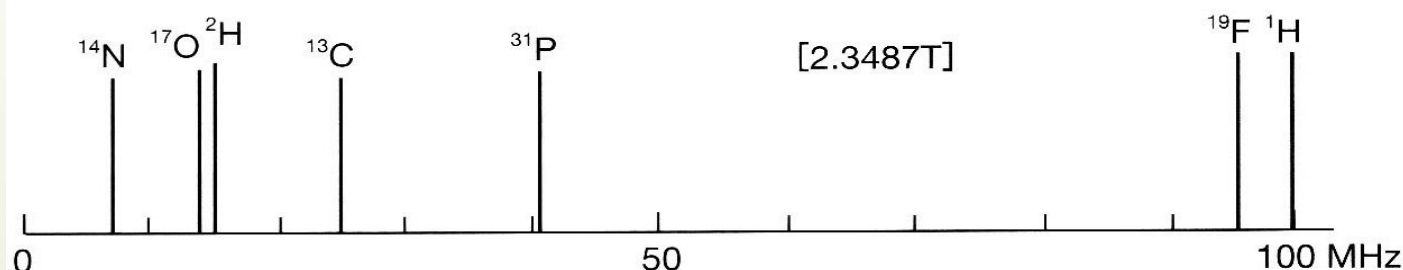
磁場中のマイクロ波

原子核の各種により、共鳴周波数・磁場それぞれに固有の値を有する。

磁場が一定 (11.74 T) のときの共鳴周波数 (Hz)

核	天然存在比 /%	核スピンの値 ^(I)	共鳴周波数 /MHz	相対感度
^1H	99.98	1/2	500.00	1.00
^2H	0.02	1	76.75	1.45×10^{-6}
^{13}C	1.11	1/2	125.72	1.76×10^{-4}
^{14}N	99.63	1	36.12	1.01×10^{-3}
^{15}N	0.37	1/2	50.66	3.85×10^{-6}
^{17}O	0.04	5/2	67.78	1.08×10^{-5}
^{19}F	100.00	1/2	470.39	0.83
^{31}P	100.00	1/2	202.40	6.63×10^{-2}

磁場が一定 (2.3487 T) のときの共鳴周波数 (Hz)



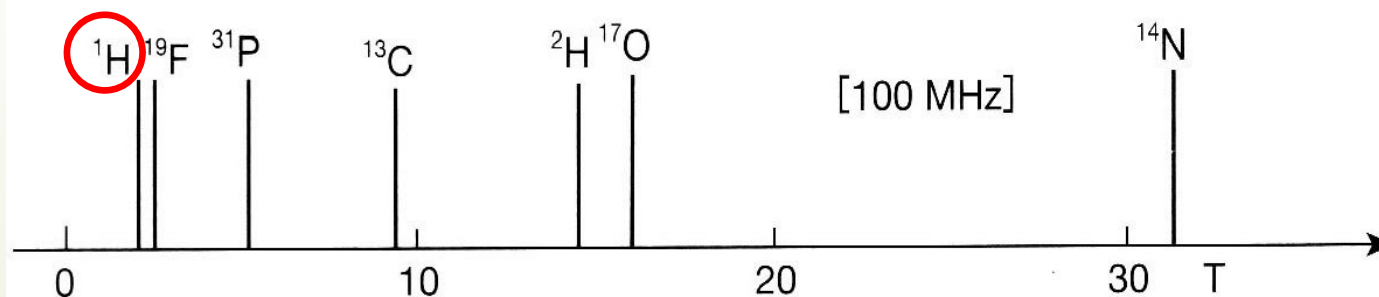
Zeeman効果では「 $2I + 1$ 個のエネルギー状態に分裂する」・・・ I が核スピン

NMR(核磁気共鳴)スペクトル

共鳴周波数 (分裂エネルギーに相当する波数)
が一定のときの共鳴磁場 (T)

	60 MHz	100 MHz	400 MHz	600 MHz
^1H	1.4092	2.3487	4.6974	14.092
^{13}C		9.3410		
^{14}N		32.5125		
^{17}O		17.3246		
^{19}F		2.4998		
^{31}P		5.8021		

(単位：T)



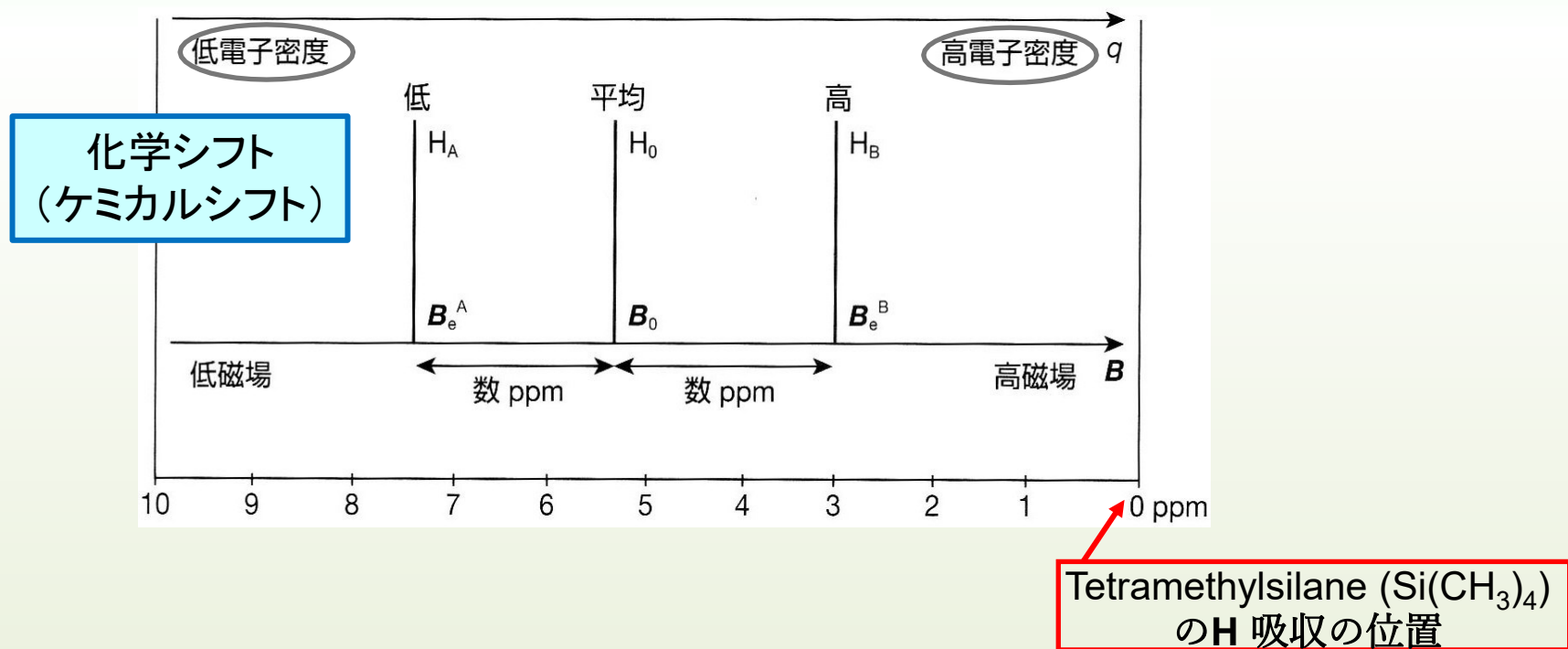
同一核種においても、原子核の置かれた化学的または磁気的環境に応じて差が生じる。これは**化学シフト**と呼ばれ、NMR シグナルの化学シフトから化合物に含まれる官能基の種類を推定することができる。

^1H - NMR (プロトン NMR)

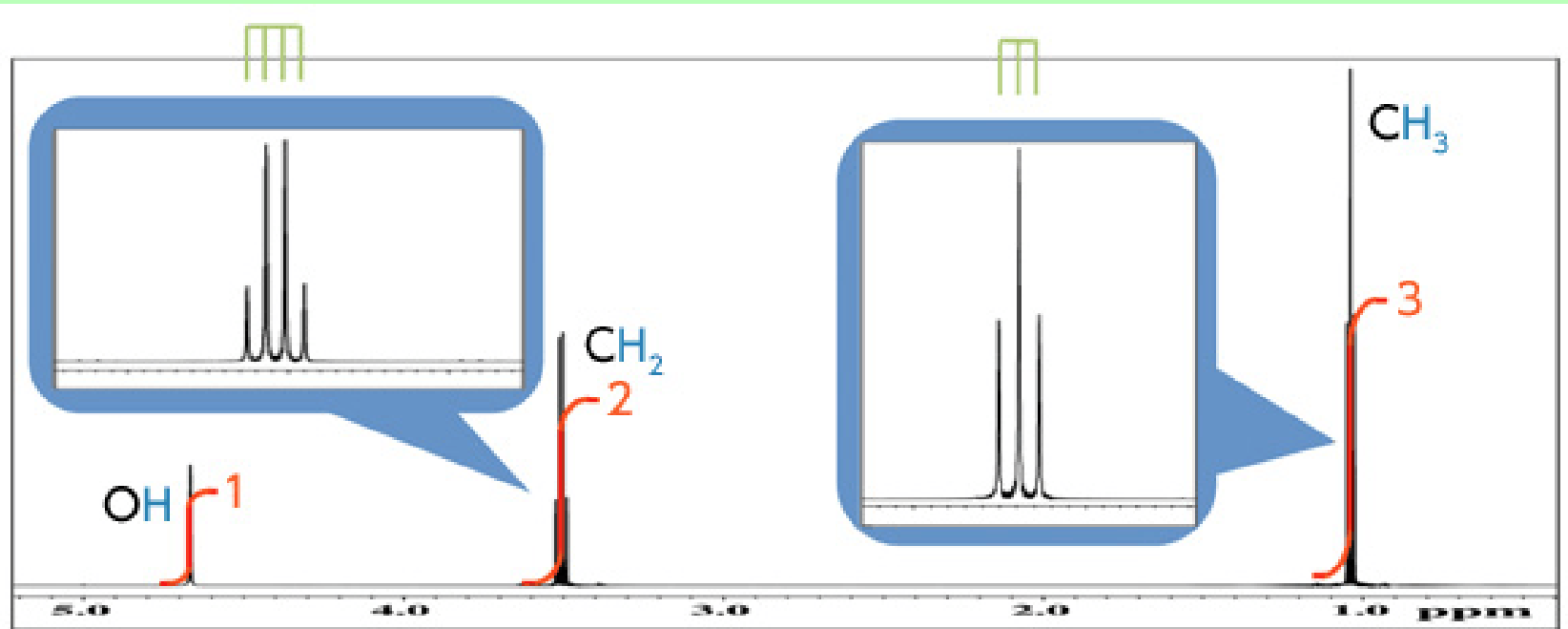
有機化学で必須の分析法(共鳴法を用いた解析)

^1H はスピン量子数+1/2 のみ、その分裂は磁気量子数 m 、すなわち1通り。
しかしその分裂に相当するエネルギー準位は H の周辺構造、
とくに隣接炭素との結合状態に大きく影響される。

これを化学シフト(=ケミカルシフト)
(C の影響のない ^1H を 0 とした値)として表現する。



^1H - NMRから得られる情報



エタノール ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$) の水素核NMRスペクトル

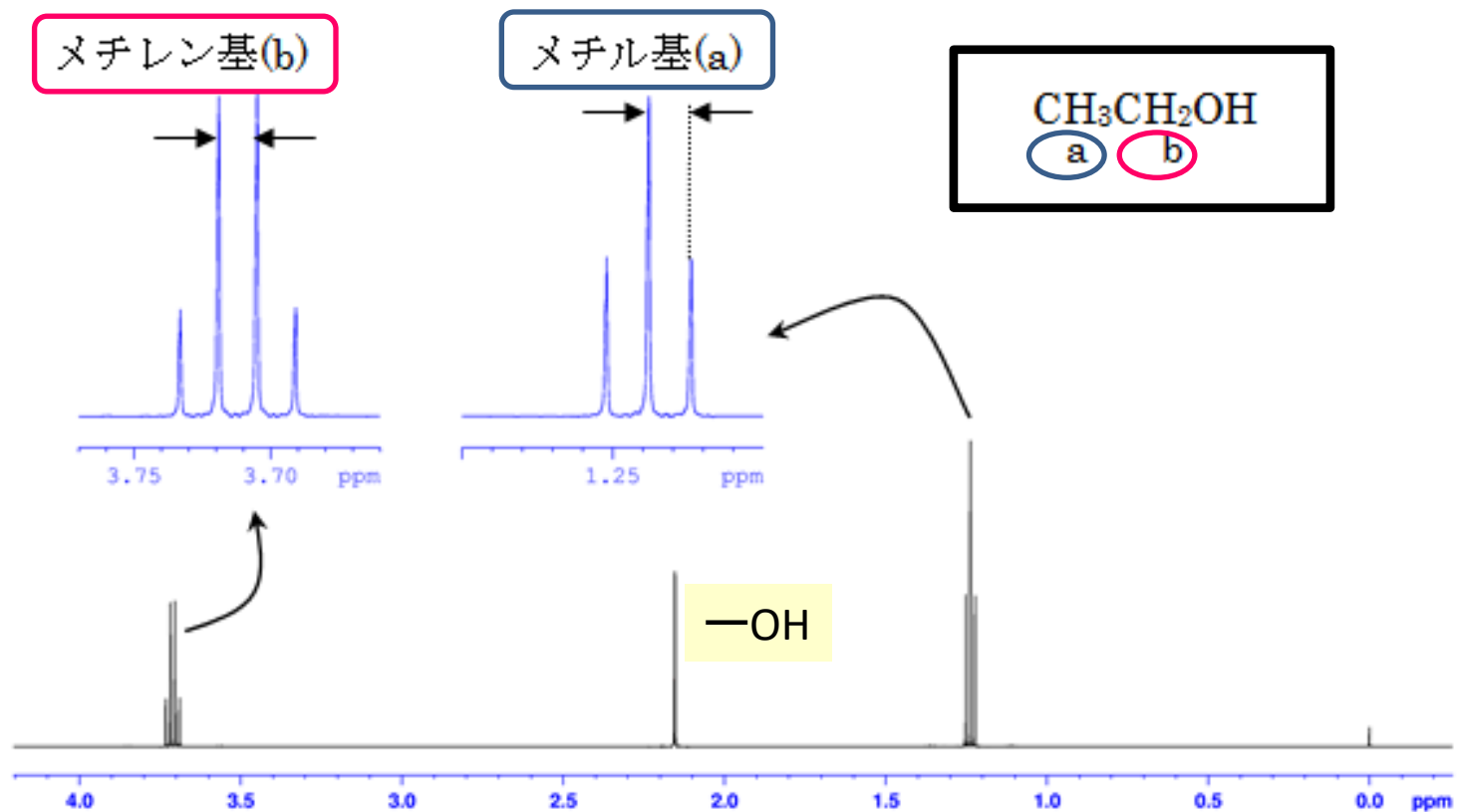
(JEOL RESONANCEより)

得られる情報は、大きく分けて以下3点。

化学シフト(δ)・カップリングとスピン結合定数(J)・ピーク面積

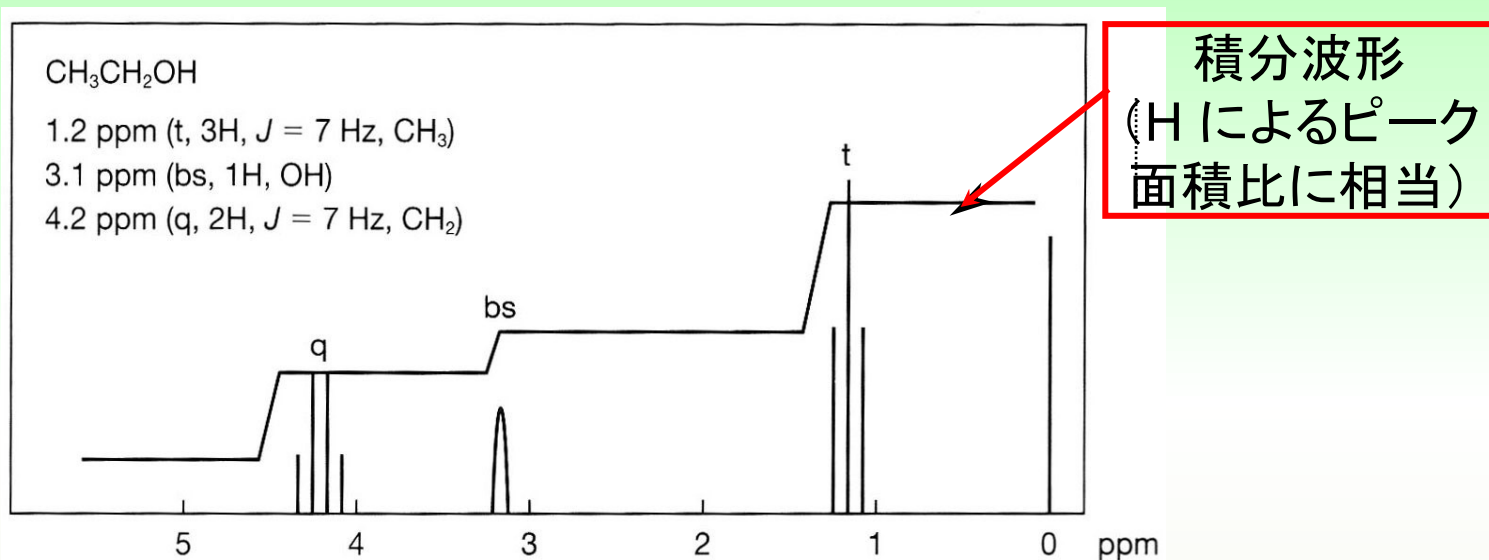
^1H -NMRの例 (エタノール)

スピン結合定数 (7.1 Hz、矢印間)



化学シフト
(ケミカルシフト)

$^1\text{H-NMR}$ の結合定数 (カップリングコンスタント)

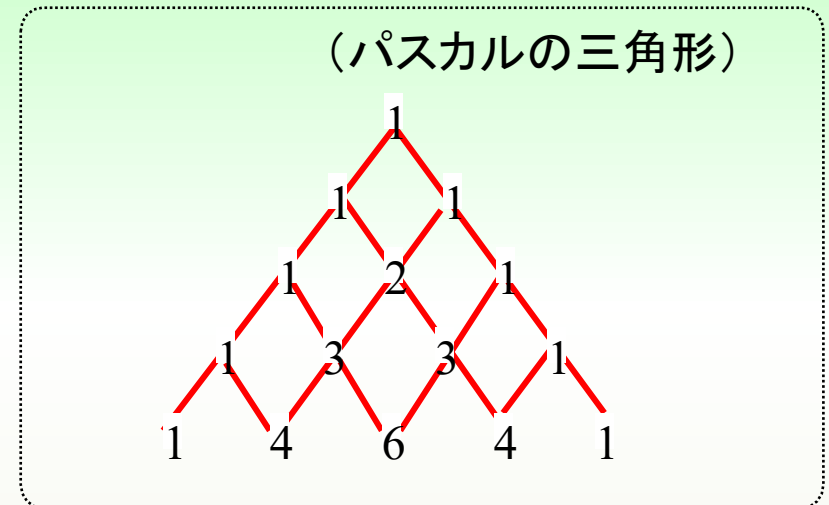
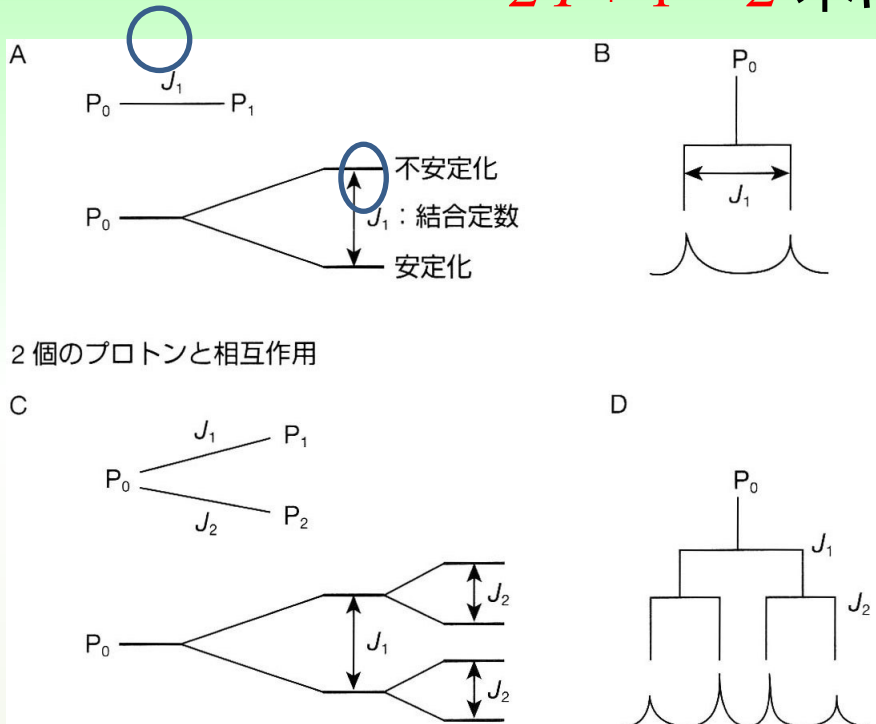


一重線	singlet (s)
太い一重線	broad singlet (bs)
二重線	doublet (d)
三重線	triplet (t)
四重線	quartet (q)
多重線	multiplet (m)

C からみた場合、隣接する
H の数 + 1 本に分裂すると
解釈することもできる。

^1H のエネルギー分裂

(^1H の核スピン (I) は $I = 1/2$ より、1つの H あたり
 $2I + 1 = 2$ 本に分裂する。)



Zeeman効果におけるエネルギー差 E (上図 J_1) は、
 磁束の大きさを B 、スピン量子数を I 、
 原子固有の定数を γ として、右の式で示される。

$$E = -\frac{\gamma I h B}{2\pi}$$

次回の御連絡

物理化学III レポート試験について

レポート課題を「試験問題形式」とします。

問題は、次週7/30(水)補講開始の時刻に LiveCampusを通じて、みなさんのSITメールアドレスに送信いたします。

問題は、複数通りあります。そのいずれか1つを送信予定。

解答の際には、最初のページ右上の問題番号をあわせて記入して下さい。