

分子分光学 (20260706) M: 以下は宮本のコメント

- 22S2015:** MRI が X 線 CT と異なる点は何ですか M: MRI は、水素原子核 (体内の水) の NMR 信号を観測して画像化する. X 線 CT は、X 線の吸収 (透過) を観測して画像化する.
- 23S2022:** 昇降演算子というのを初めて聞いたのですが、どのような波動関数で用いるのですか？
M: 教科書 pp.247–250, pp.345–347 参照
- 23S2052:** NMR では核スピン、EPR では電子スピンを観測しますが、どちらも磁気共鳴であるにもかかわらず、観測する周波数や得られる情報が異なるのはなぜですか。 M: 磁場中に置いた磁気モーメントの持つポテンシャルエネルギーが $W = -\mu \cdot \mathbf{B}$ であることは講義で説明しました. 観測する周波数, すなわち核スピンと電子スピンの磁気モーメントが持つエネルギーが異なるのは、磁気モーメントの大きさが異なるから.
- 24S2002:** 物質の置かれている環境を操作することで ΔE を下げ、基底状態からの遷移確率を上げることはできると思うのですが、この時の ΔE の理論的な下限を算出することはできますか。
M: エネルギー準位は物質 (分子) に固有のもので、外場により分子のエネルギー準位を変えることは、普通は無いと考えられます. // しかしひとつ思いついたのは、溶媒の誘電率を変えることで、吸収や発光のスペクトルがブルーシフトまたはレッドシフトすることは、よく議論されることでした。
- 24S2009:** NMR では核スピン状態、EPR では電子スピン状態に関する情報が得られますが、これらの磁気共鳴法を組み合わせることで分子構造や電子状態をどの程度まで決定することができるのですか？ また、EPR は不対電子を持つ分子が対象となるので、普通の有機分子では測定が難しいと感じるのですが、有機分子において EPR 測定が必要となるのはどんな場合なのでしょう。 M: “分子構造や電子状態をどの程度まで決定” の “程度” をどのようにして測るのか評価するのが謎です. // EPR は不対電子を観測するので、不対電子が存在しない系は、観測対象になりません. また通常は、NMR は反磁性分子 (すなわち不対電子を持たない系) が測定対象です. (例外的に常磁性シフトとかシフト試薬等もありますが...) ということで、観測対象は両立しません. 残念.
- 24S2012:** NMR で検出されない物質はありますか M: 磁場中に置いた磁気モーメントの持つポテンシャルエネルギーが $W = -\mu \cdot \mathbf{B}$ であることは講義で説明しました. 磁気モーメントを持たない核は、NMR で検出することはできません. // C-12, O-16, S-32 等は NMR で観測されないことは、他の講義などでも聞いていると思うが (?)
- 24S2036:** 誘導放出は光を照射することによって起こるが、自然放出はどんなことがきっかけで起こるのだろうか。 M: 遷移は確率過程なので、遷移確率を論じることはできるが、いつどのタイミングで遷移が起こるかを予言することは不可能. したがって、誘導放出が光を照射することによって起こると言っても、光を当てた瞬間にただちに遷移が起こるわけではありません. 自然放出なども同じように、そのような状況に置かれると、ある一定の確率で遷移が起こるというだけです.
- 24S2040:** アインシュタインは量子力学をほとんど使わずに原子による光の放射・吸収を記述しましたが、量子力学を用いて記述することも可能なのですか？ M: 時間に依存したシュレーディンガー方程式を用いて、遷移双極子モーメント積分や、状態の存在確率の時間変化、フェルミの黄金律が導出される. このあたりは大学院の講義でとりあげています (宣伝 :-). また、第二量子化とか、光子の生成・消滅演算子とか、追加のキーワードもいくつか挙げてみる. .
- 24S2054:** 回転運動が起こると振動数が小さくなるというのはどういうことでしょうか？その辺りを聞

き逃して理解できませんでした。 **M:** 意味不明. 何の話か全く分かりません. 激しく誤解している予感. // 分子の電子のエネルギー, 分子内振動のエネルギー, 分子全体の回転のエネルギー の三者を比べれば, 電子エネルギーは 紫外可視領域, 分子内振動のエネルギーは赤外線領域の光 (電磁波) であることに対して, 回転運動のエネルギーはマイクロ波領域と, 三者のうちで最も低エネルギーである. これと何か関係がある話なのだろうか?