

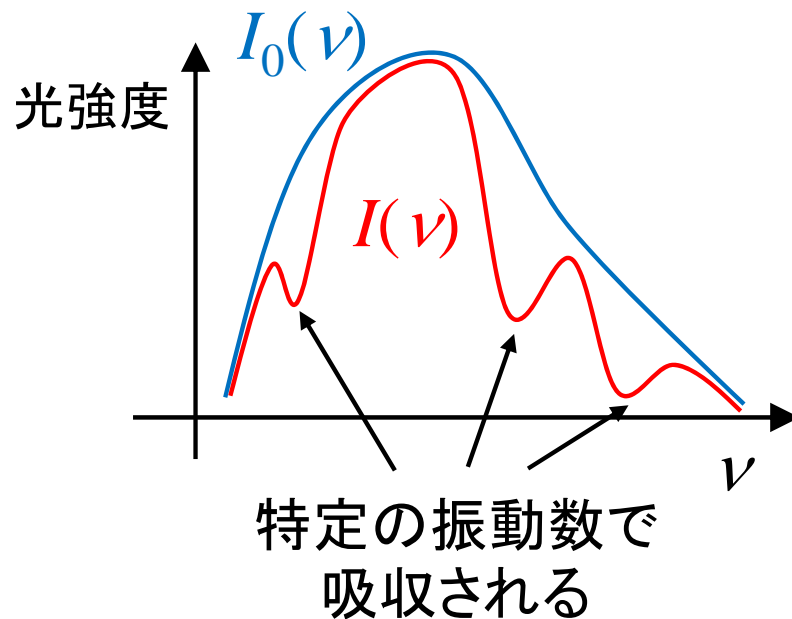
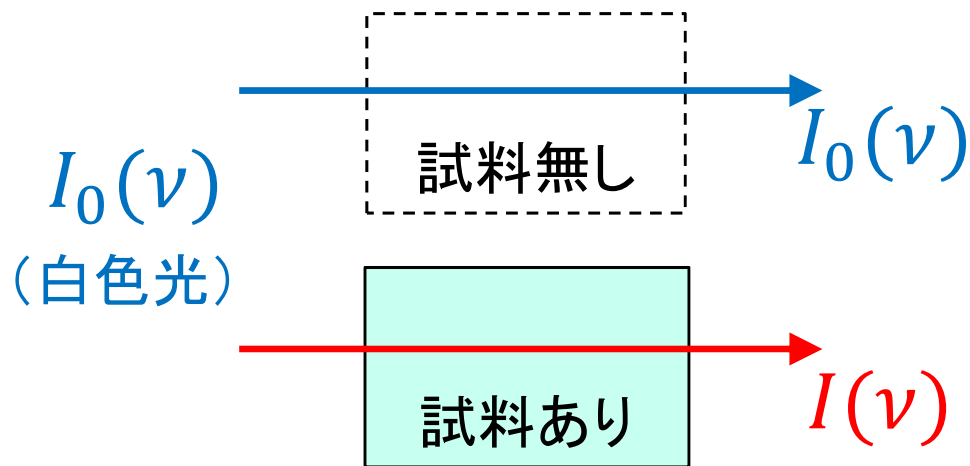
分子の振動・回転と赤外分光



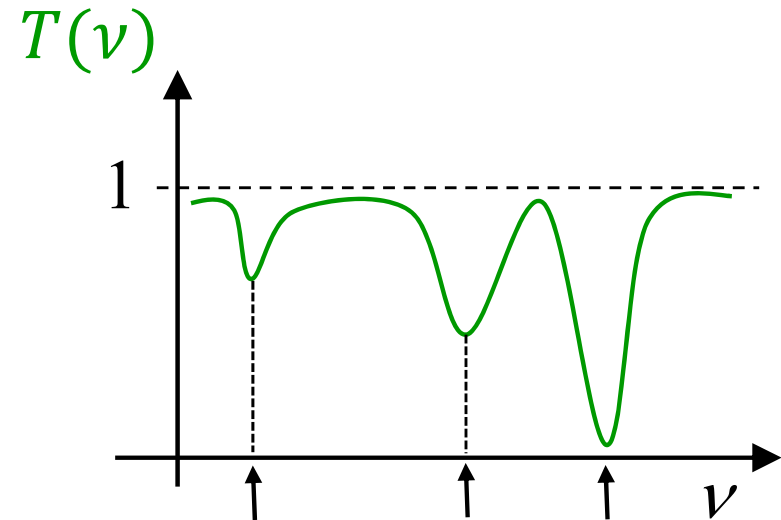
徳島大学理工学部・応用化学システムコース

岡村 英一

分子(物質)による光の吸収

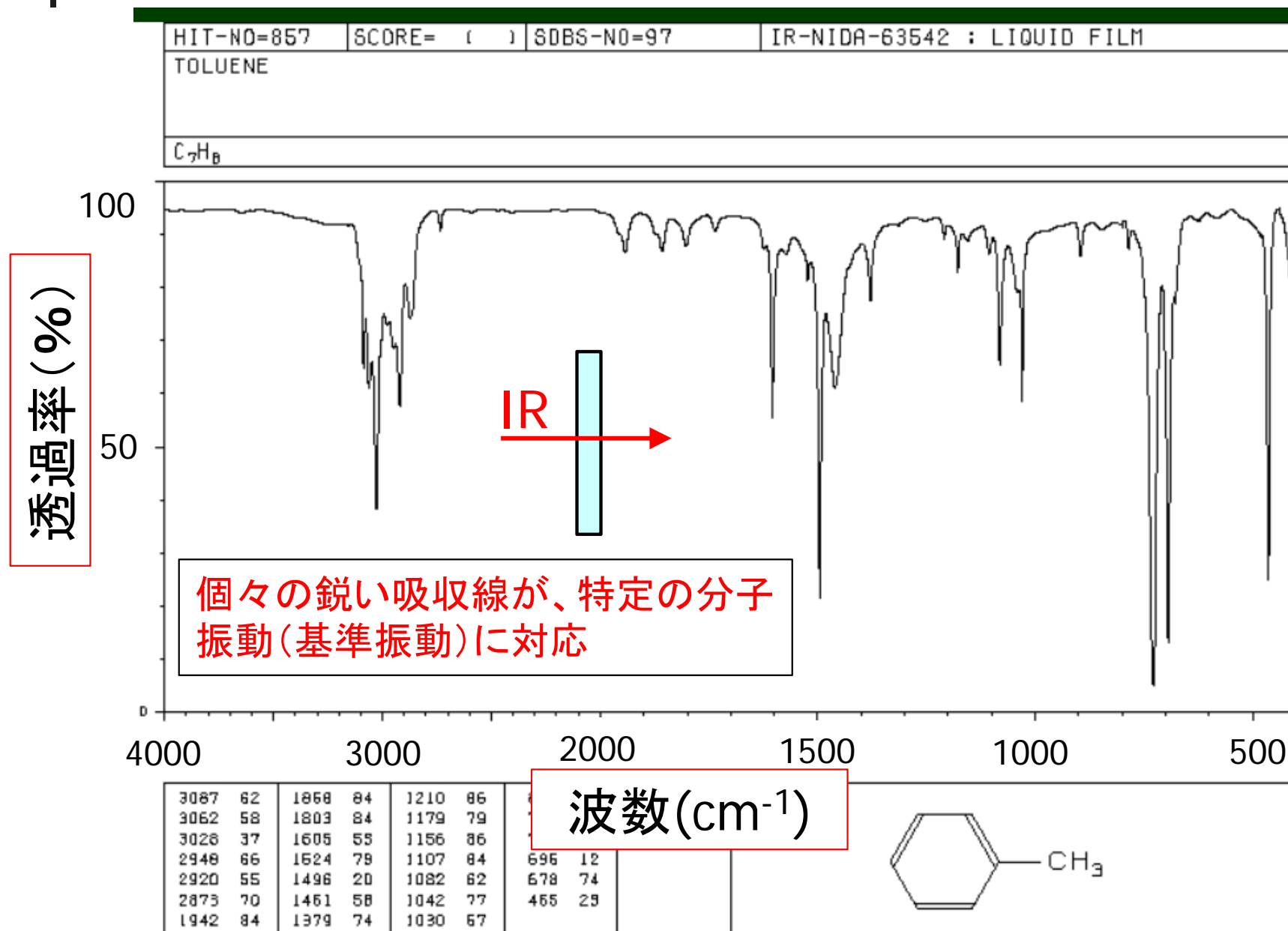


$$\text{透過率 } T(\nu) = \frac{I(\nu)}{I_0(\nu)}$$



- 分子の基準振動数を中心に光が吸収される
- 吸収の幅、強度 → 多くの情報
 - 強度 → 分子数、遷移強度、など
 - 幅 → 乱れ、寿命、など

分子振動による光吸収の例:トルエン

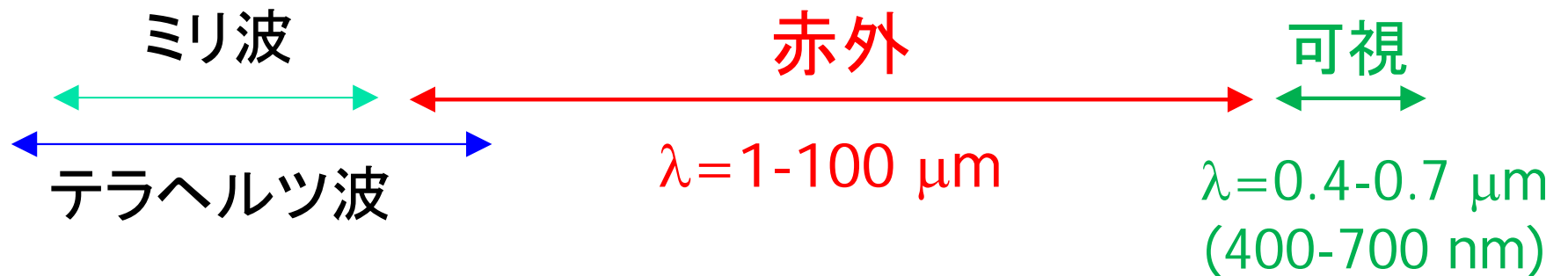
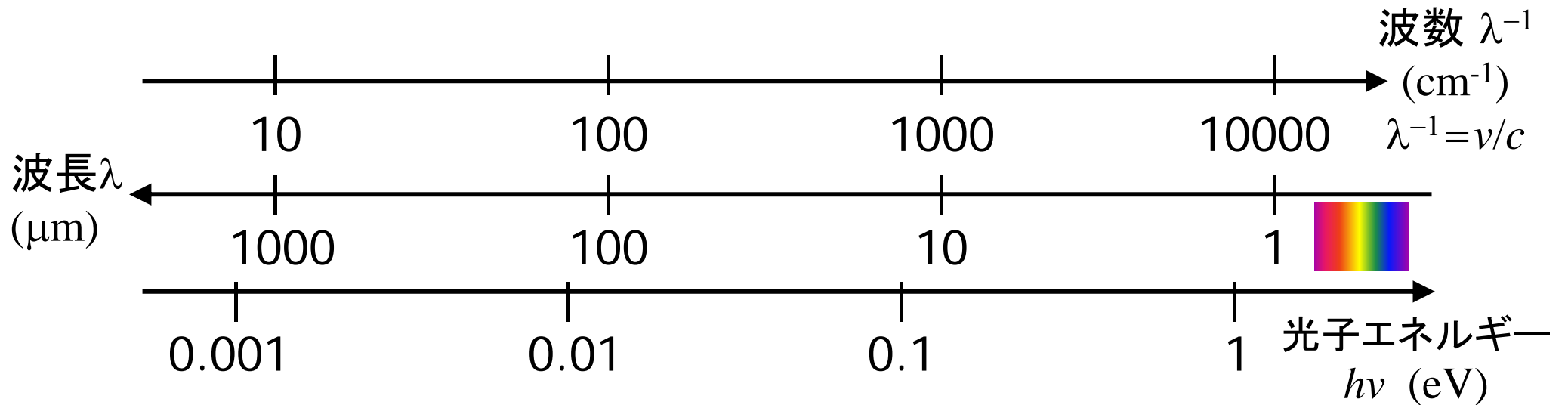


様々な現象と特徴的振動数

低振動数モード
(回転、ゆらぎ)

格子振動
(結晶中)


分子振動
(指紋領域)

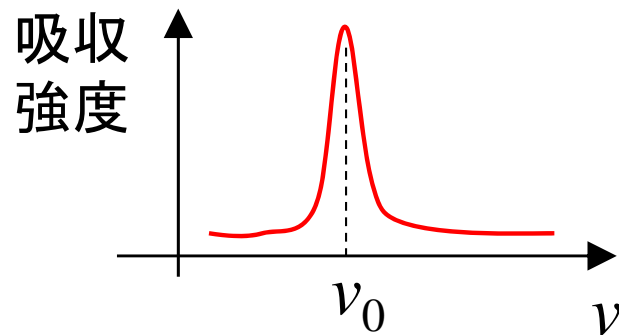


赤外分光 vs ラマン分光

赤外分光

(光源は白色光)

$h\nu$  吸収





試料

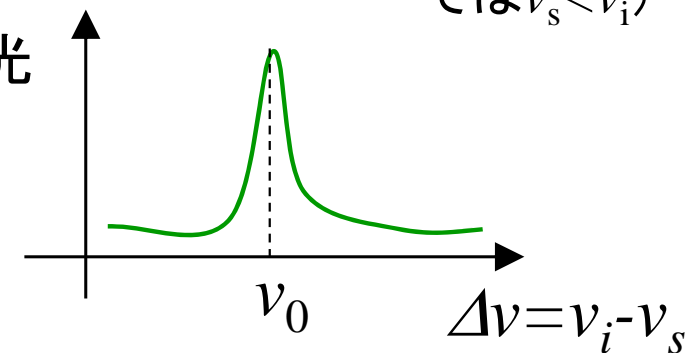


ラマン分光

(光源は単色レーザー光)

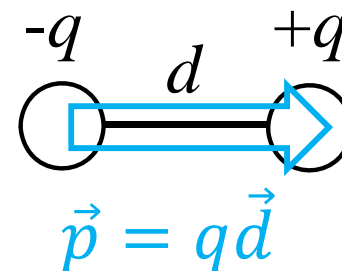
 $h\nu_i$ 可視・紫外・近赤外
散乱
 $h\nu_s$
(Stokes過程では $\nu_s < \nu_i$)

散乱光
強度



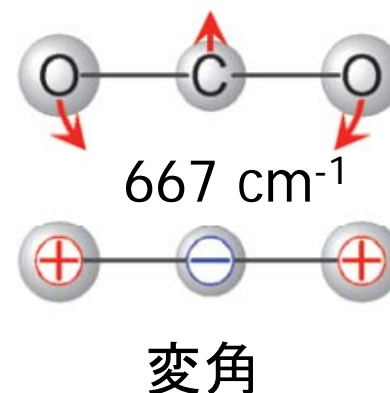
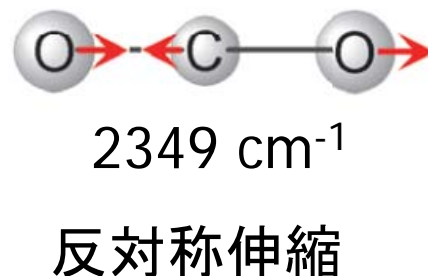
気体分子の例: CO_2 , H_2O

電気双極子(正負の電荷対)が振動
→その振動数で赤外線を吸収
(アンテナの役割をする)

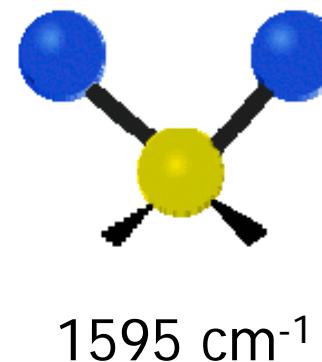
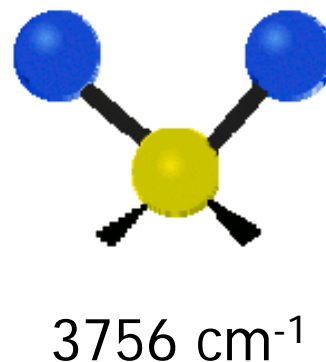
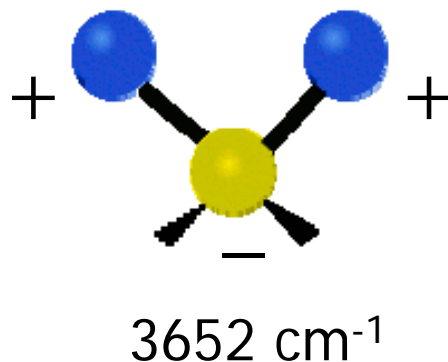


CO_2

赤外不活性

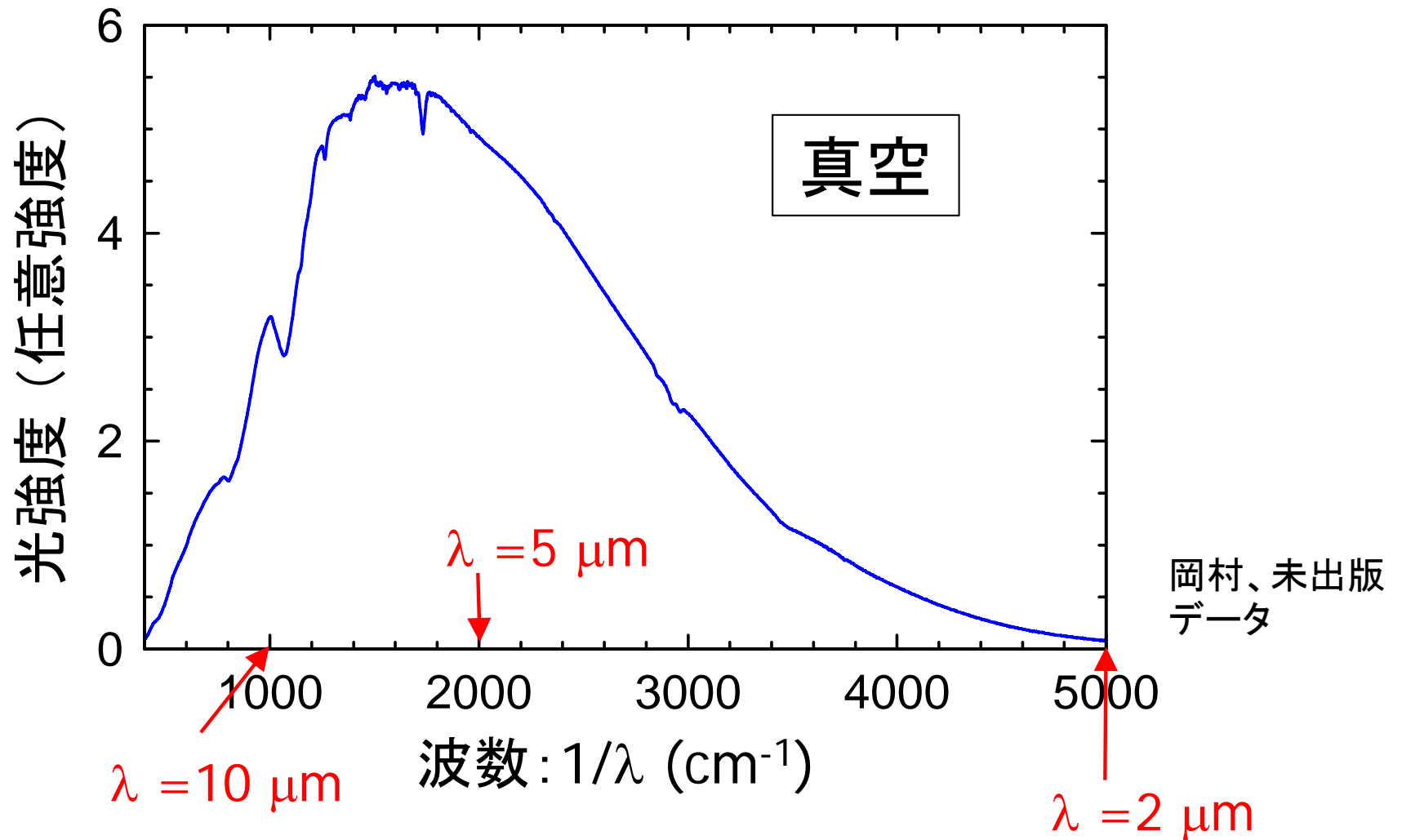


H_2O

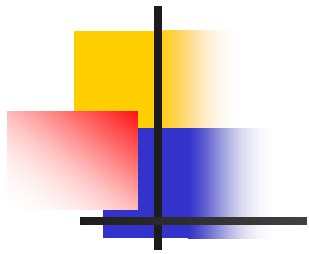


空気中の H_2O , CO_2 による赤外吸収

[O_2 , N_2 , Ar は見えない(赤外を吸収しない)]

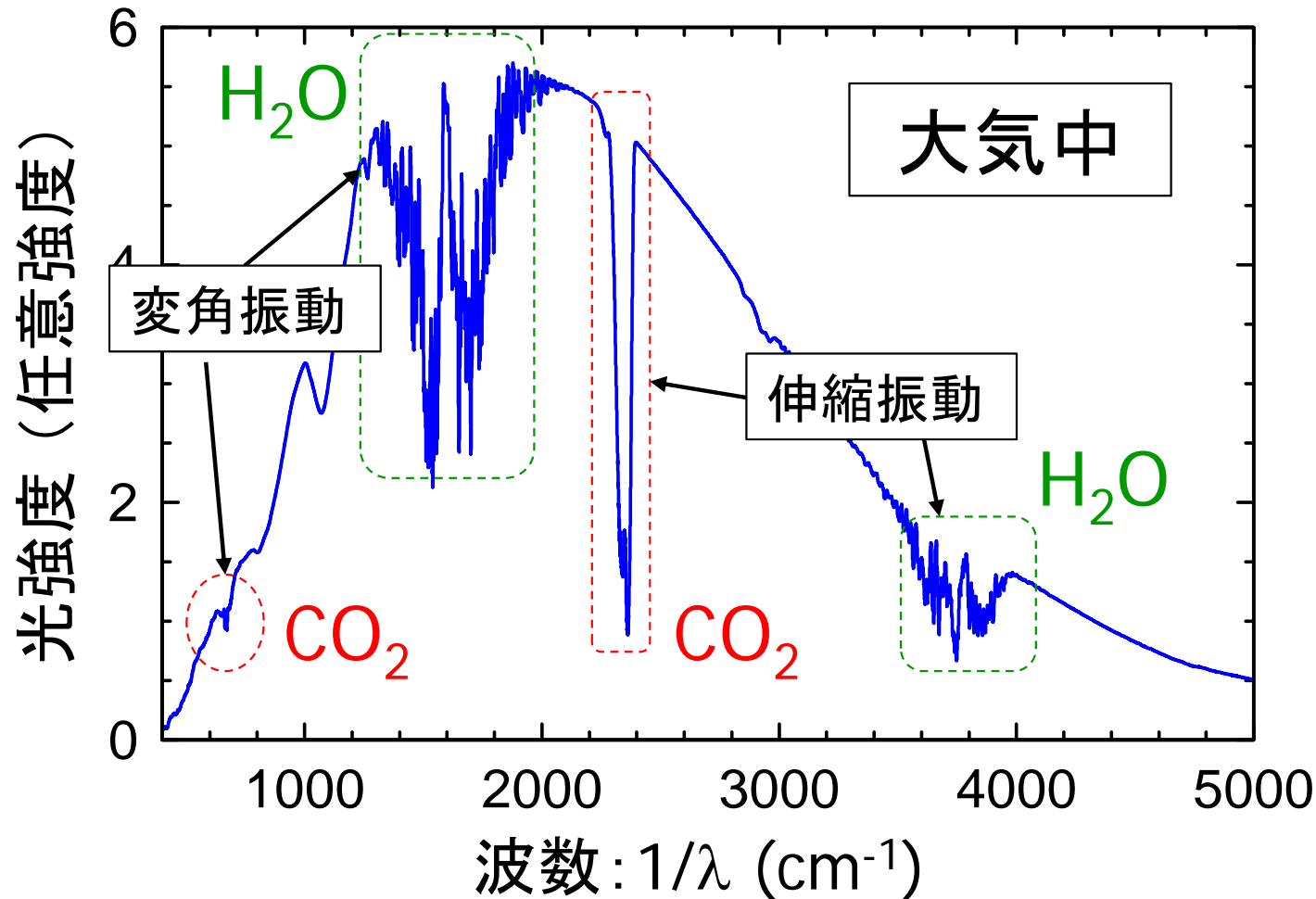


真空中なので空気分子による吸収は見えない。



空気中の H_2O , CO_2 による赤外吸収

[O_2 , N_2 , Arは見えない(赤外を吸収しない)]



岡村、未出版
データ

- H_2O の細かい構造→分子の回転
- CO_2 の方がスペクトルが単純→直線分子で対称性が高いため
- 赤外分光実験→乾燥空気, N_2 ガスによるパーズや真空排気が望ましい



分子の振動・回転エネルギー

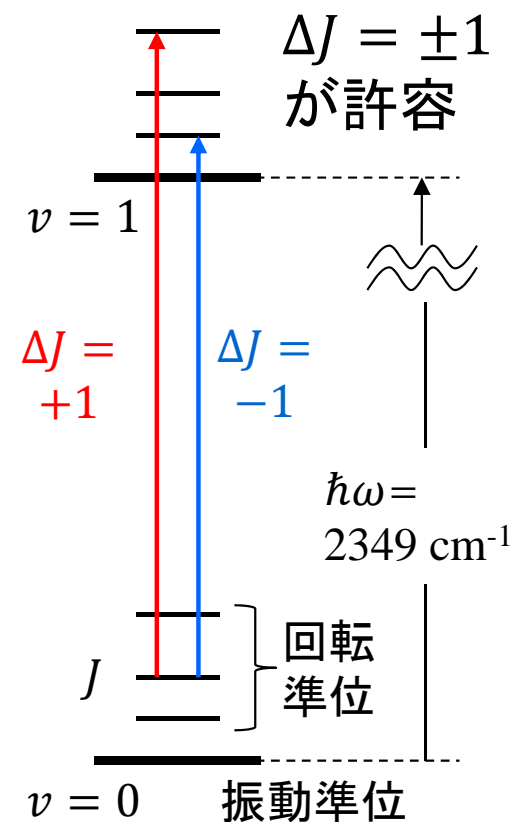
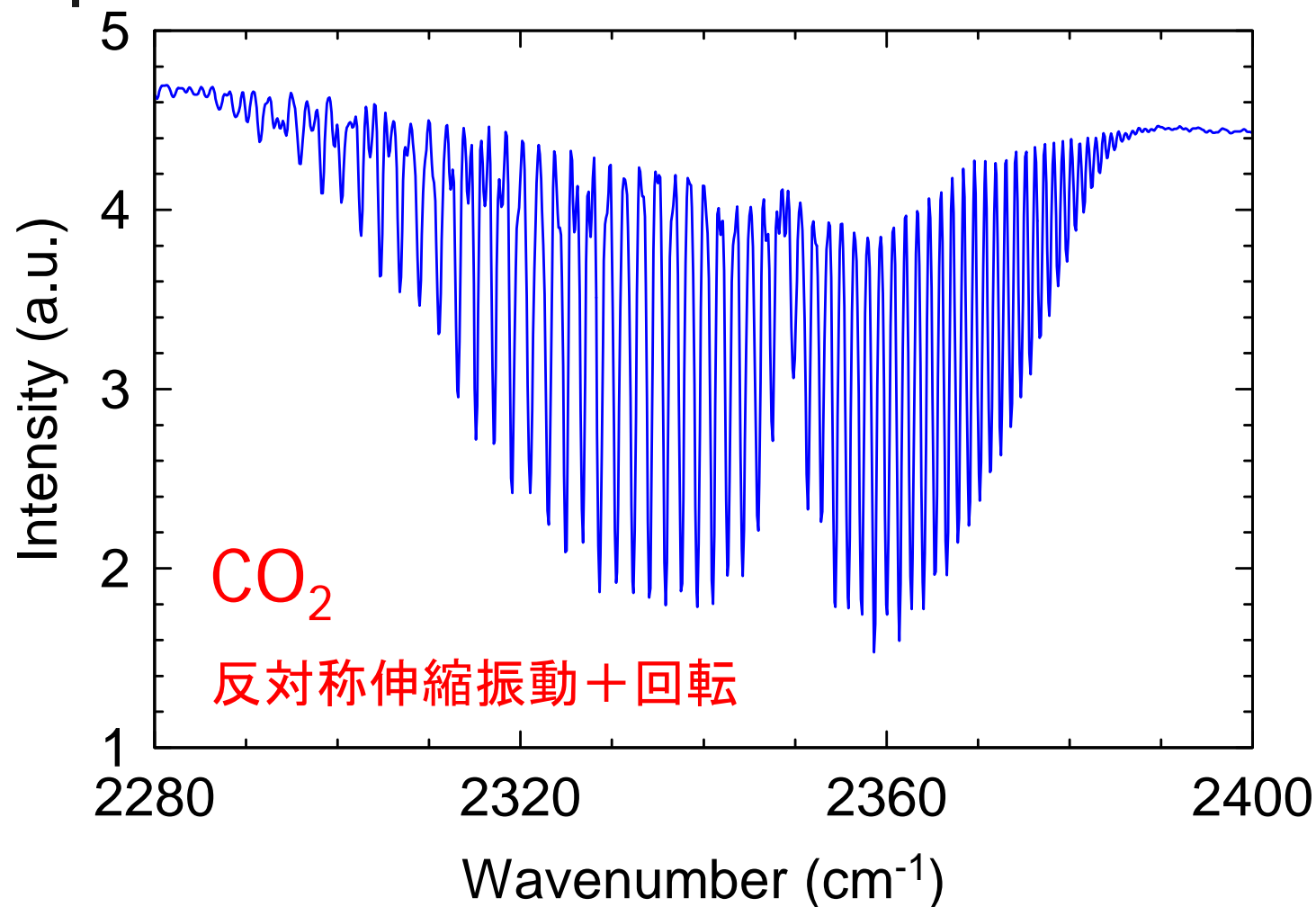
- 量子力学では量子化される。
- 振動エネルギー、回転エネルギーとも離散的な（とびとびの）値を取る。

- 振動エネルギー: $\epsilon_v = \left(v + \frac{1}{2}\right) \hbar \omega \quad (v = 0, 1, 2, \dots)$

- 回転エネルギー: $\epsilon_J = \frac{J(J + 1) \hbar \omega}{2I} \quad (J = 0, 1, 2, \dots)$

（ v は振動の量子数、 J は回転の量子数、 I は分子の慣性モーメント）

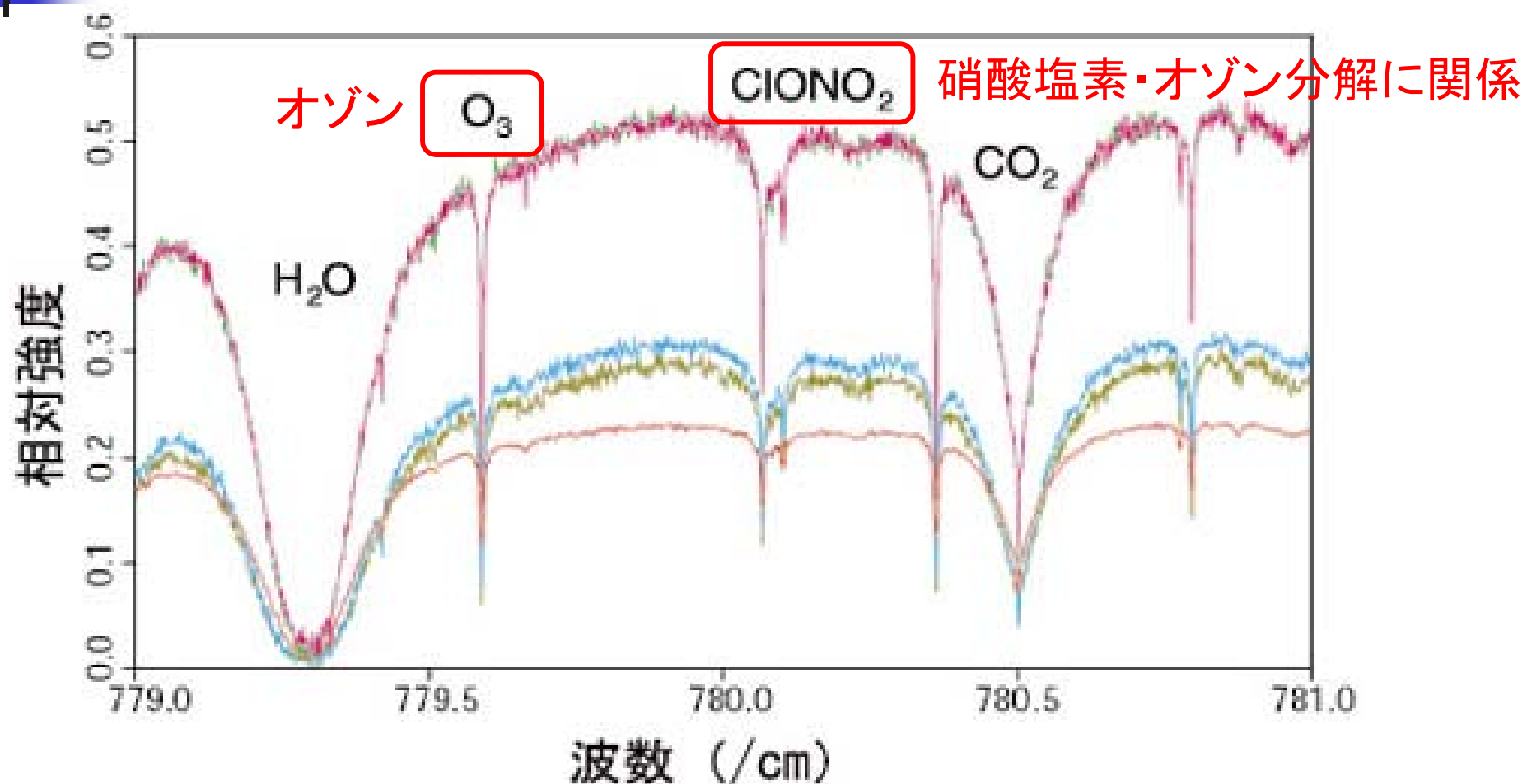
回転準位の影響



- 多数の鋭い吸収線→それぞれが異なる
回転量子数 J に対応

岡村、未出版
データ

大気による太陽光の吸収(南極での観測)



南極・昭和基地で測定された、大気による太陽光の赤外吸収スペクトル。
異なる色のスペクトルは、異なる太陽高度での観測結果を示す。
(2007年春。国立環境研究所のウェブサイトより引用)



気体の赤外分光→環境科学への応用

- オゾンの観測
- 工場の排気、自動車の排ガスなど
- 大気中に残留する有害物質などの検出、モニター
 - NO_x (NO, NO₂, N₂O, N₂O₃, etc)
 - SO_x (SO₂, etc)



有機物の分子振動数→分子の「指紋」

- 異なる分子振動、化学結合、化学基は固有の振動数を持っている。
 - 分子や化学結合の「指紋」と考えられる。
 - 700-2000 cm^{-1} 領域は特に多くの特徴的振動数が密集しており、「**指紋領域**」と呼ばれる。
 - 膨大な数の分子、結合などの赤外データベースが構築されている。（自動検索可能！）
 - ウェブ上で無料で使えるデータベース。
 - 分子の同定、定量に用いられる。

分子振動スペクトルのデータベース

産業技術総合研究所(AIST)ウェブサイトより

AIST Spectral Database

保護されていません | sdb.sdb.aist.go.jp/sdbs/cgi-bin/direct_frame_top.cgi

有機化合物のスペクトルデータベース SDBS

English 概要 免責 ヘルプ コンタクト 最新情報 RIO-DB FAQ リンク AIST

SDBS化合物・スペクトル検索

化合物名(英語名・日本語名):
 部分一致 ▼

英語名称は半角英数字、日本語名称は全角文字で入力。
日本語名称検索では右の○をチェック。

分子式:

半角英数字、C, Hに続き他は元素記号のアルファベット順、ワイルドカード(%,*)

分子量:
 ~

半角英数字、小数点第一位まで、左の箱以上右の箱以下

CAS登録番号:

半角英数字、ワイルドカード(%,*)

SDBS番号:

半角英数字、ワイルドカード(%,*)

元素数:

C(炭素)	<input type="text"/>	~	<input type="text"/>
H(水素)	<input type="text"/>	~	<input type="text"/>
N(窒素)	<input type="text"/>	~	<input type="text"/>
O(酸素)	<input type="text"/>	~	<input type="text"/>
F(フッ素)	<input type="text"/>	~	<input type="text"/>
Cl(塩素)	<input type="text"/>	~	<input type="text"/>
Br(臭素)	<input type="text"/>	~	<input type="text"/>
I(ヨウ素)	<input type="text"/>	~	<input type="text"/>
S(イオウ)	<input type="text"/>	~	<input type="text"/>
P(リン)	<input type="text"/>	~	<input type="text"/>
Si(ケイ素)	<input type="text"/>	~	<input type="text"/>

半角数字、左の箱以上右の箱以下

スペクトル:
(ほしいスペクトルにチェック)

☐ MS ☒ IR

☐ ¹³C NMR ☐ Raman

☐ ¹H NMR ☐ ESR

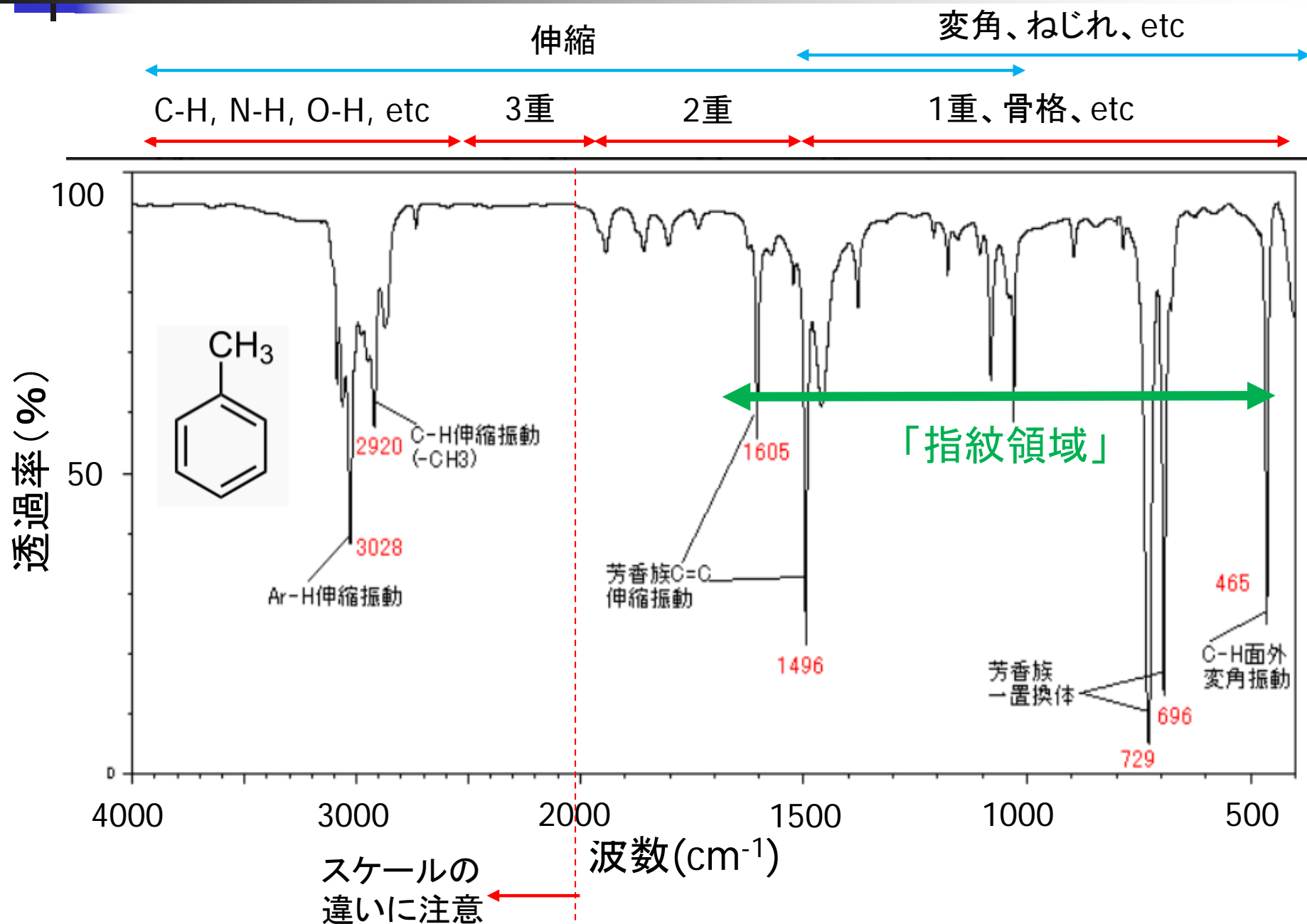
IR ピーク波数値(cm⁻¹): 範囲
 ±10
コンマ、またはスペース区切り。範囲は"-"
(例) 550-750,1650,3000-...
Transmittance < %

¹³C NMR シフト(ppm): 範囲
 ±2.0
シフト値:コンマ区切り: (例)
129.3,18.4,...
シフト無し領域:

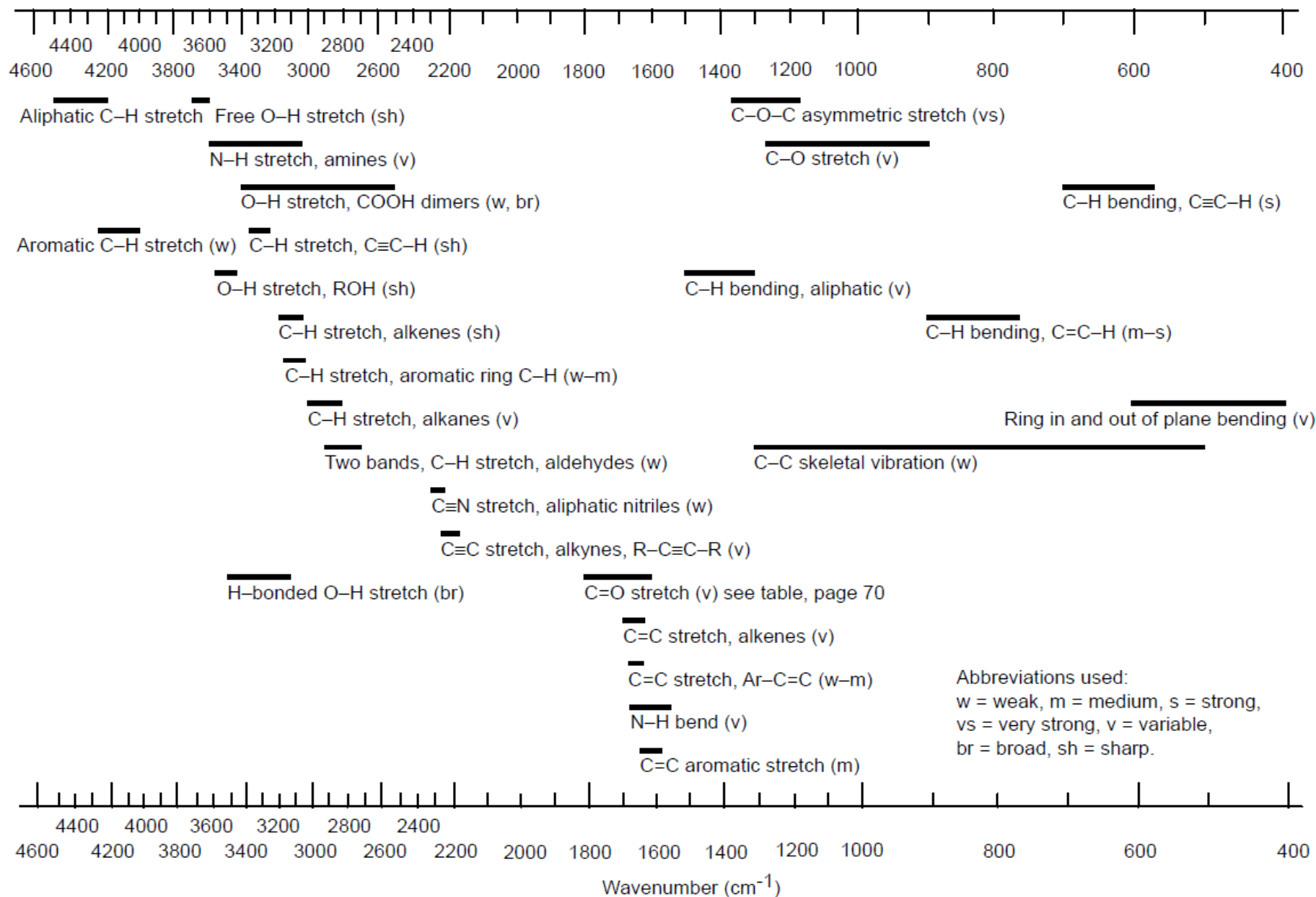
2つの値をスペースではさむ:(例) 110
78,...

¹H NMR シフト(ppm): 範囲
 ±0.2

スペクトル検索の例(トルエン)



振動数チャートの例(1)

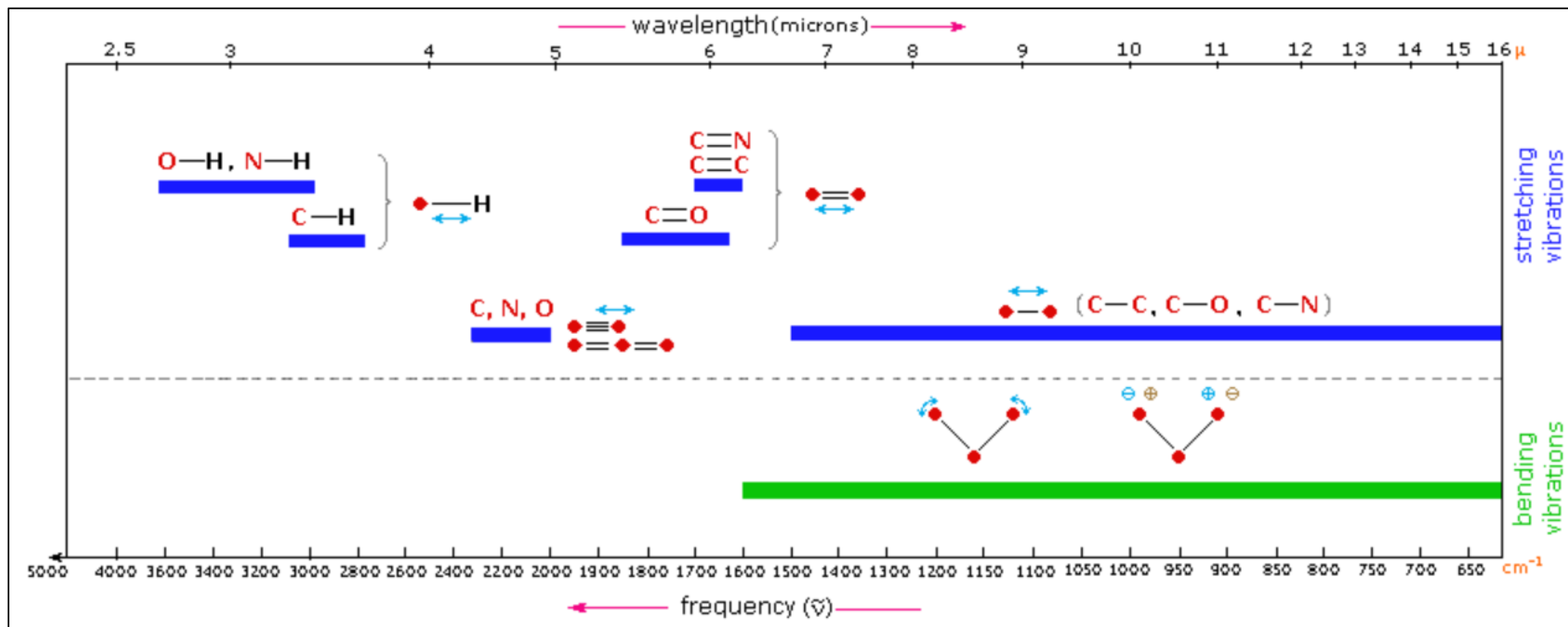


振動数チャート(2)

表1.1 グループ振動とその波数

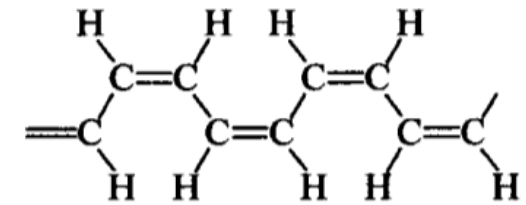
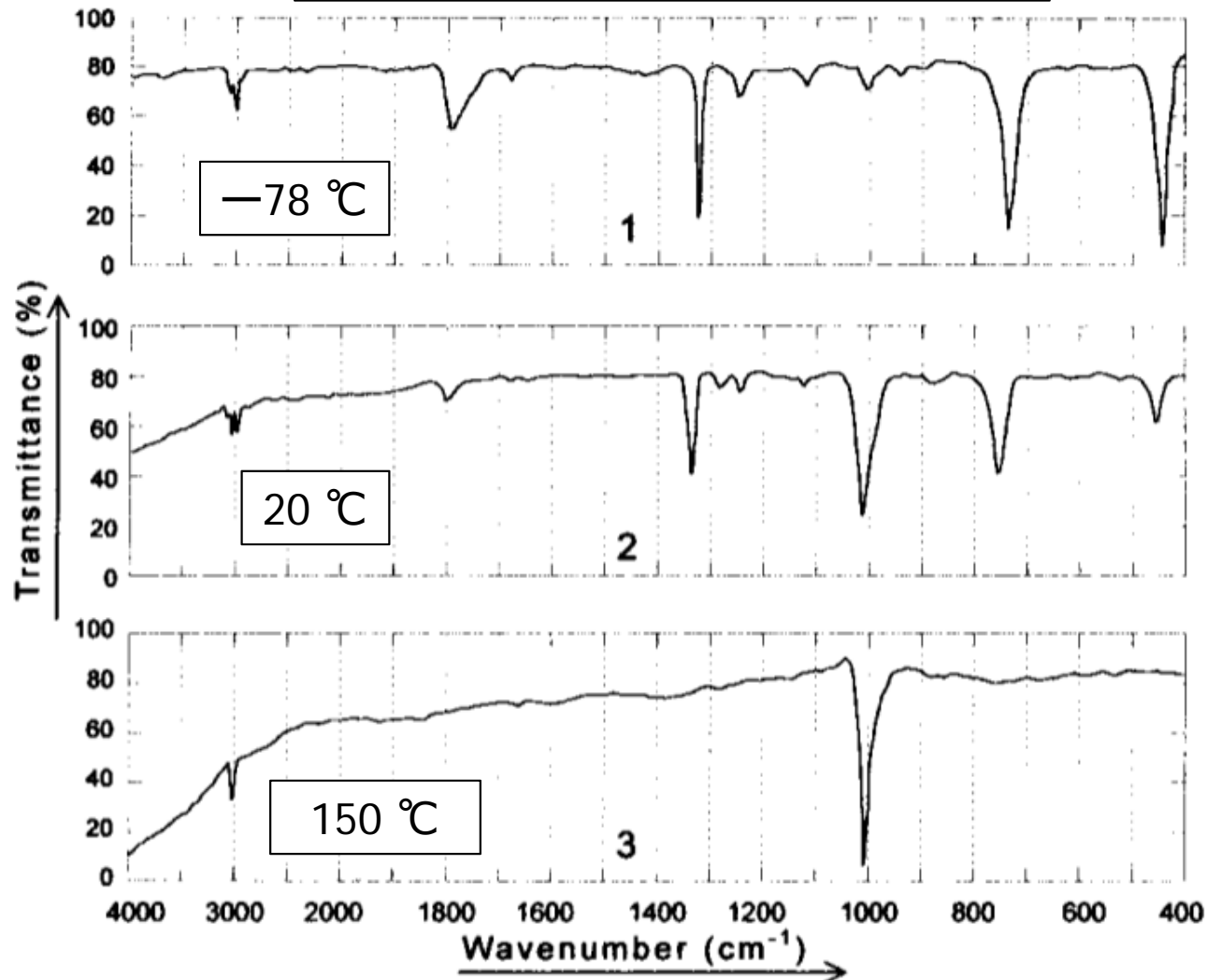
グループ振動	種 類	波数/cm ⁻¹
OH 伸縮	水素結合なし	~3600
	水素結合あり	3600~2500
CH 伸縮	オレフィン CH	~3080
	メチル基	~2960, ~2870
	メチレン基	~2925, ~2850
SH 伸縮		2600~2550
C=O 伸縮	カルボン酸塩化物	~1810
	エステル	~1735
	脂肪族アルデヒド	~1730
	脂肪族ケトン	~1715
	芳香族アルデヒド	~1705
	カルボン酸	~1700
	アミド (ペプチド)	1700~1630
	芳香族ケトン	~1690
	キノン	~1670
ベンゼン環伸縮		1610~1590
CCl 伸縮	RCH ₂ Cl	760~700 or 690~650
	R ₁ R ₂ CHCl	700~670 or 640~600
	R ₁ R ₂ R ₃ CCl	640~610 or 580~550
CH ₃ 変角	縮重 (非対称)	~1460
	対称	~1380
CH ₂ 変角	はさみ	~1450
CH 面外変角	RHC=CH ₂	~990, ~910
	RHC=CHR (トランス)	~960
	R ₁ R ₂ C=CH ₂	~890
	R ₁ R ₂ C=CHR ₃	~820
	ベンゼン一置換体	~740
	ベンゼン二置換体 (オルト)	~750
	ベンゼン二置換体 (パラ)	~800

振動数チャートの例(3)



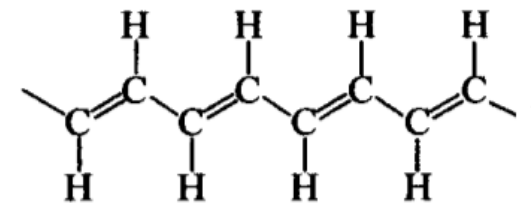
ポリマーの分子振動スペクトルの例

ポリアセチレン(フィルム)



シス型 98 %

シス:トランス = 60 : 40



トランス型 100 %



まとめ

- 様々な分子の振動・回転状態は、赤外分光やラマン分光で調べられる。
 - 異なる分子振動は異なる基準振動数を持つ
 - 分子の「指紋振動数」ともよばれる。(英語では "Finger-print frequency" とよぶ)
- 来年度の学生実験「赤外分光測定」で、実際に H_2O , CO_2 , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ などの分子振動を、赤外分光で調べます。
 - 楽しみにしていてください。