

赤外分光法の基本原理：振動のポテンシャルエネルギー

有機分析化学第2回(2022/11/10)

二原子分子の振動をばねで近似

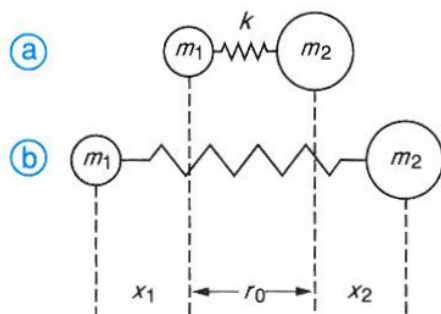


図 2.1 振動する二原子分子の力学的モデル

伸ばした距離: $\Delta r = x_1 + x_2$

r_0 : 自然長

Δr : 伸ばした距離 = $x_1 + x_2$

k : ばね定数

フックの法則より

復元力

弾性エネルギー

→二原子間の振動エネルギーは

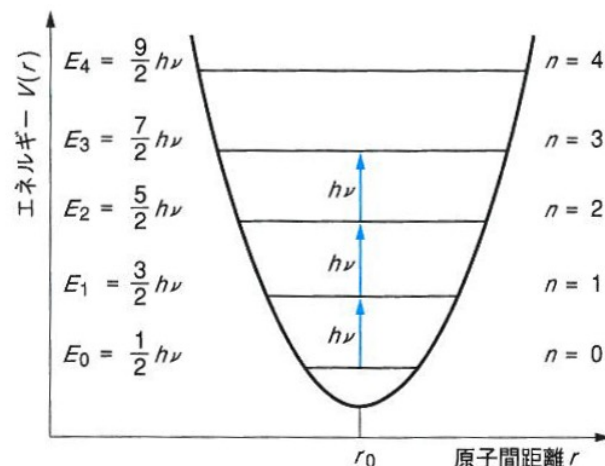


図 2.2 不連続な振動準位 E_i をともなう調和振動子のポテンシャルエネルギー曲線

※結合が強い(k が大きい)と
原子の質量(μ)が大きいと

ばね定数 k の違い

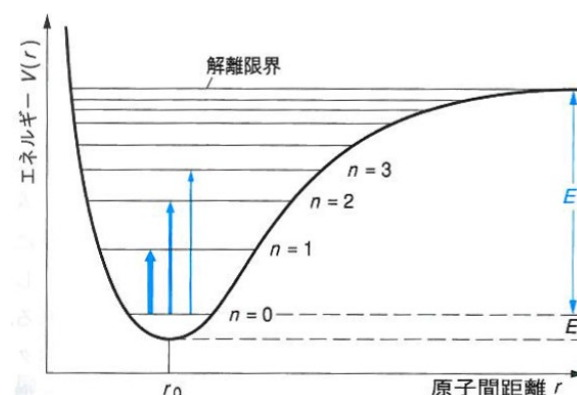


図 2.3 非調和振動子のポテンシャルエネルギーのプロット

E_0 : ゼロ点エネルギー, E_0 : 解離エネルギー,
幅の異なる矢印は、遷移の確率が異なることを示す。

質問用フォーム

(後ほどまとめて回答します)

<https://forms.gle/xM8YRhLfjG7azjU9>



調和振動子の振動数は
以下で示される

ν : 振動数

μ : 換算質量 =

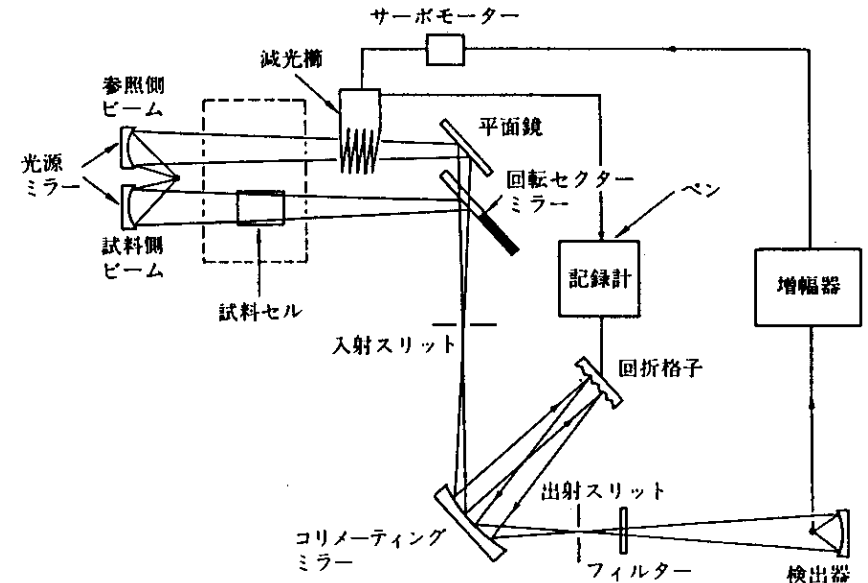
k : ばね定数

実際は結合の解離があるので
非調和振動子となる

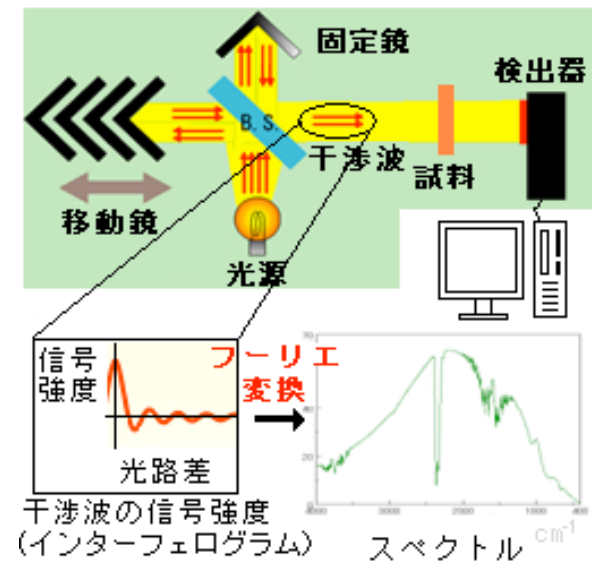
振動エネルギーも量子化
されているので、

分光計のしくみ: 分散型とフーリエ変換型

分散型: サンプルに白色光を当てて
出てきた光を回折格子で波長ごとに分けて
検出器で検出する方式



フーリエ変換型: 干渉波を試料に導入し、
観測した光をフーリエ変換で各波数に分離する方式



JASCO社ウェブサイトより

<http://www.jasco.co.jp/jpn/technique/internet-seminar/ftir/ftir2.html>

試料調製とスペクトルの表示形式

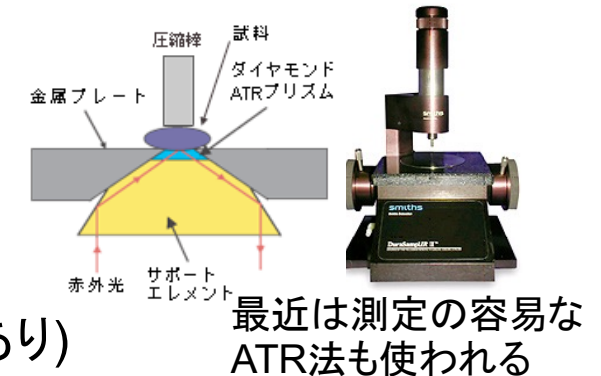
試料形状: 気相・液相・固相いずれでも測定が可能

気相測定: 低密度を補うために長いセル(通常10 cm)を使う

液相測定: NaCl板に挟んで測定or液体セルに入れる

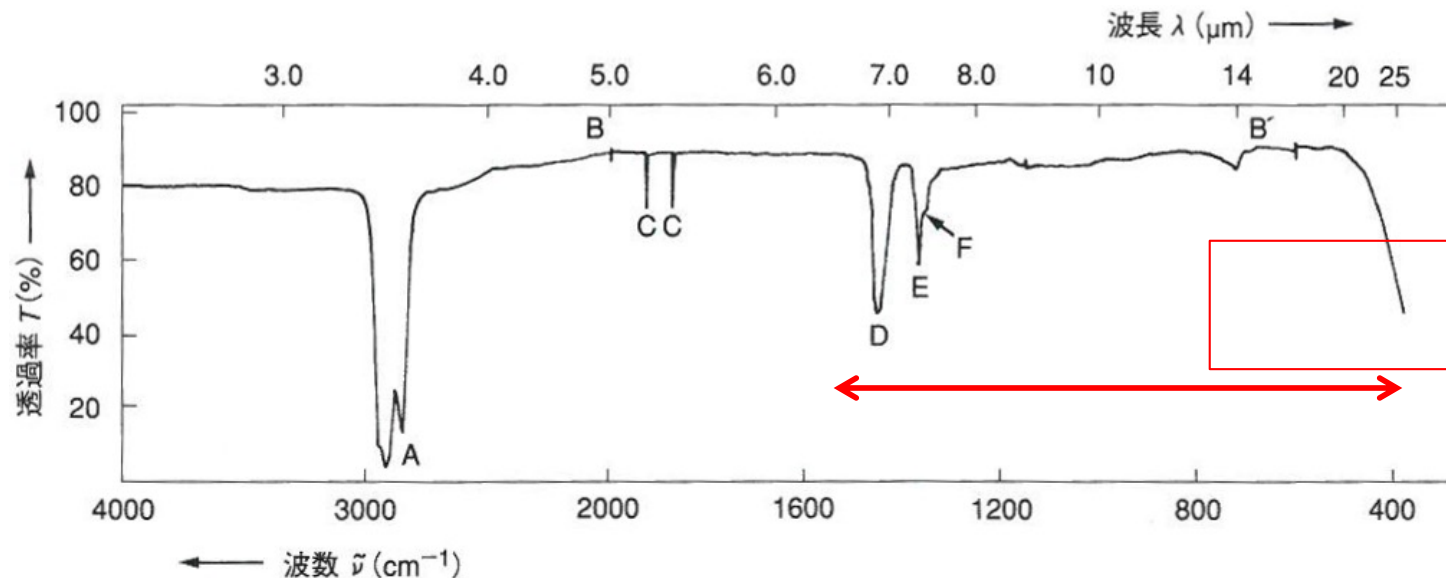
固相測定: 流動パラフィンに分散させてNaCl板で挟む

or 10~100倍量のKBrと共に錠剤成形する(水の混入あり)



島津製作所ウェブサイトより <http://www.an.shimadzu.co.jp/apl/topics/200812/ibutsu.htm>

スペクトル表示形式(例: パラフィン(長鎖炭化水素)のIRスペクトル)



縦軸: 通常は

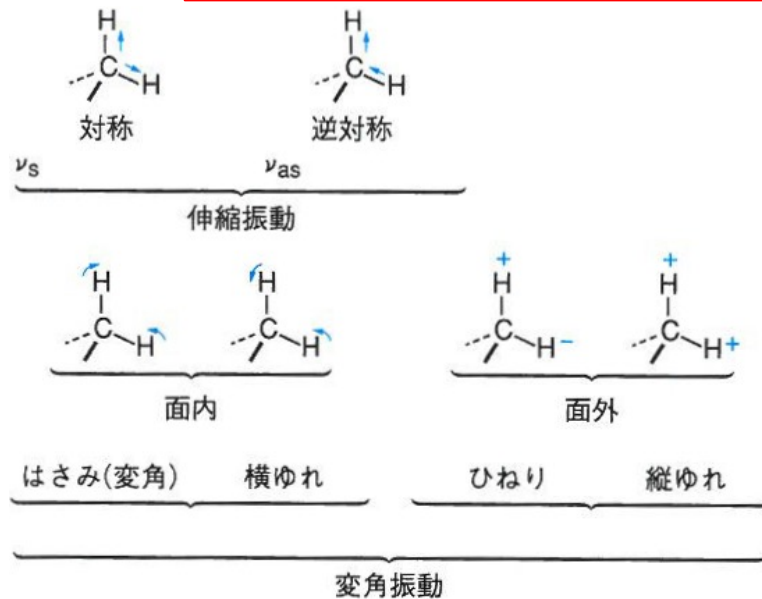
横軸: 波数と波長の両方が示されることが多い

通常は

振動の分類と特性吸収の一般傾向

伸縮振動:

変角振動:



ν : 伸縮振動
 δ : 変角振動
 γ : 面外変角振動
 τ : ねじれ振動

+ = 紙面の前側への振動
 - = 紙面の後側への振動

水素との単結合の特性吸収の傾向

=

結合	$\tilde{\nu}(\text{C}-\text{X}) (\text{cm}^{-1})$	X の原子質量
C-H	≈ 3000	1
C-D	≈ 2100	2
C-C	≈ 1000	12
C-Cl	≈ 700	35

2 節参照. 波数 $\tilde{\nu}$ と振動数はたがいに比例.

多重結合の特性吸収の傾向

=

$\tilde{\nu}(\text{C}\equiv\text{C}) \approx 2200 \text{ cm}^{-1}$
 $\tilde{\nu}(\text{C}=\text{C}) \approx 1640 \text{ cm}^{-1}$
 $\tilde{\nu}(\text{C}-\text{C}) \approx 1000 \text{ cm}^{-1}$

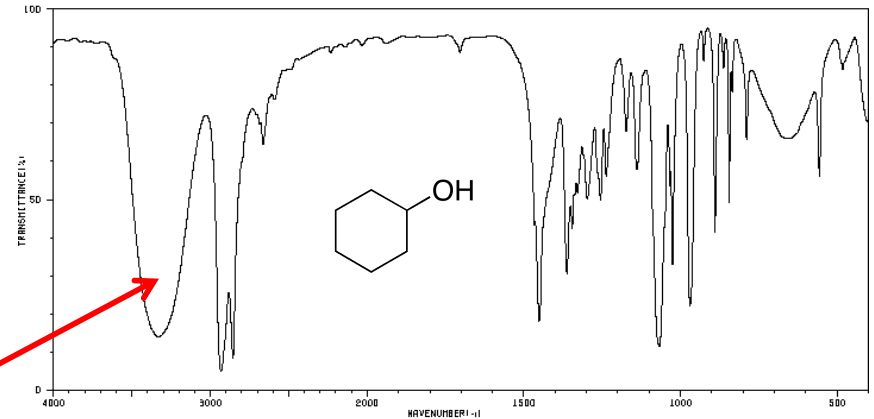
官能基ごとの特性吸収①: C-H, O-H, N-H

C-H吸収の特徴

- ・対称禁制のものがある
- ・多くの吸収はほとんど同じ波数 =
- ・アルカン型C-Hは 3000 cm^{-1} 以下に強い吸収
- ・ sp^2 炭素-Hは 3000 cm^{-1} 以上に弱い吸収

O-H, N-H吸収の特徴

- ・水素結合の有無により波数や線幅が変わる
→
- ・N-H吸収はO-H吸収よりも少し弱く低振動数側



官能基ごとの特性吸収②: 多重結合

C≡CおよびX=Y=Z型吸収の特徴

- ・他の吸収と重なりにくいいため同定は容易
- ・X=Y=Zは二重結合にしては高振動数にある

→

・

C=O, C=N, C=C, N=N, N=O型吸収の特徴

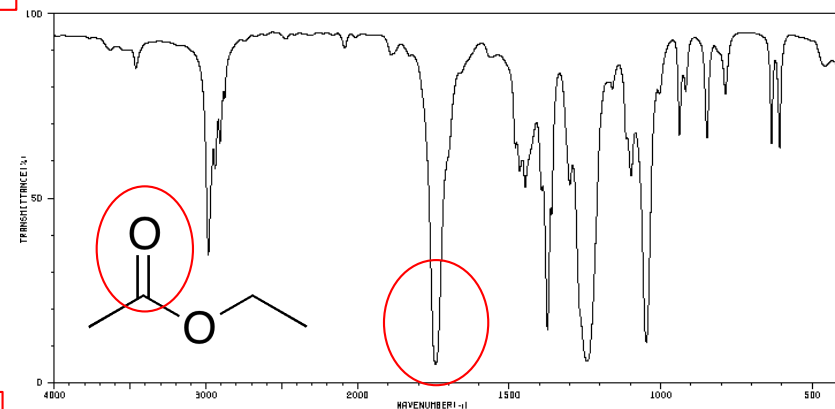
- ・他の吸収と重なりにくいいため同定は容易
- ・ケトンが 1715 cm^{-1} 付近にあり、
カルボニルに結合した原子によりシフトする

・カルボン酸では

・ α,β -不飽和化合物では

・

・ニトロ基は

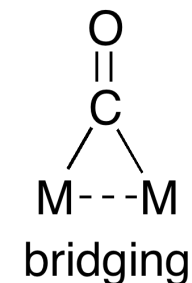
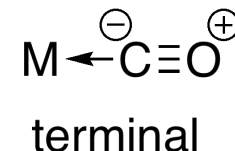


官能基ごとの特性吸収③:カルボニル錯体・ヒドリド錯体

カルボニル錯体におけるC=O吸収の特徴

Terminal型の特徴

- ・他の吸収と重なりにくいいため同定は容易
- ・一般には $2125\sim 1850\text{ cm}^{-1}$ に現れる
(金属に配位していないCOは 2143 cm^{-1})
- ・金属からの
- 金属上の電子密度上昇→
- 金属上に正電荷→
- ・カルボニル配位子が複数あると



Bridging型の特徴

- ・他の吸収と重なりにくいいため同定は容易
- ・一般には $1850\sim 1700\text{ cm}^{-1}$ に現れる
- ・金属の数が増えるとさらに低振動数側へ

ヒドリド錯体におけるM-H吸収の特徴

- ・terminal型は $2200\sim 1600\text{ cm}^{-1}$ に
bridging型は $1600\sim 800\text{ cm}^{-1}$ 現れる(吸収は弱め)
- ・

同位体ラベル法

調和振動子の振動数

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

ν : 振動数
 μ : 換算質量 = $\frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$
 k : バネ定数

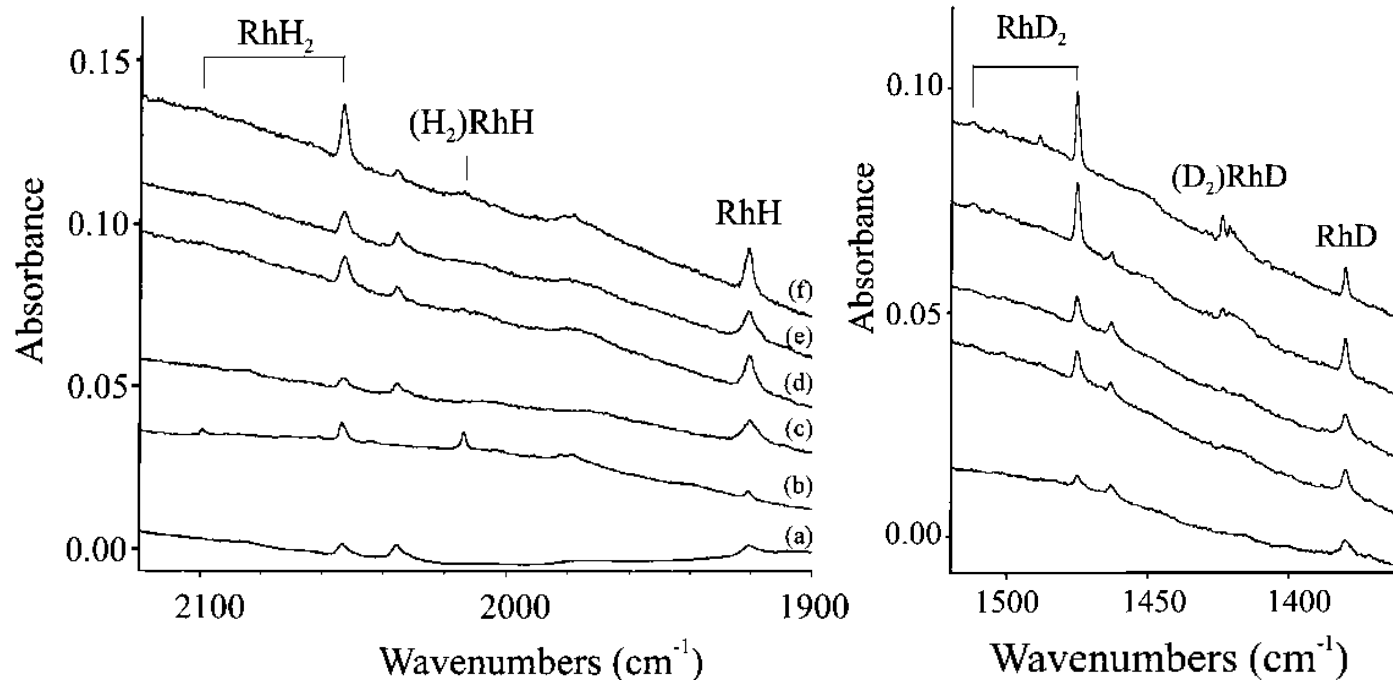
原子質量が大きくなると低振動数側へ

→ 重い同位体を使って化合物の特定の箇所をラベルすると

→

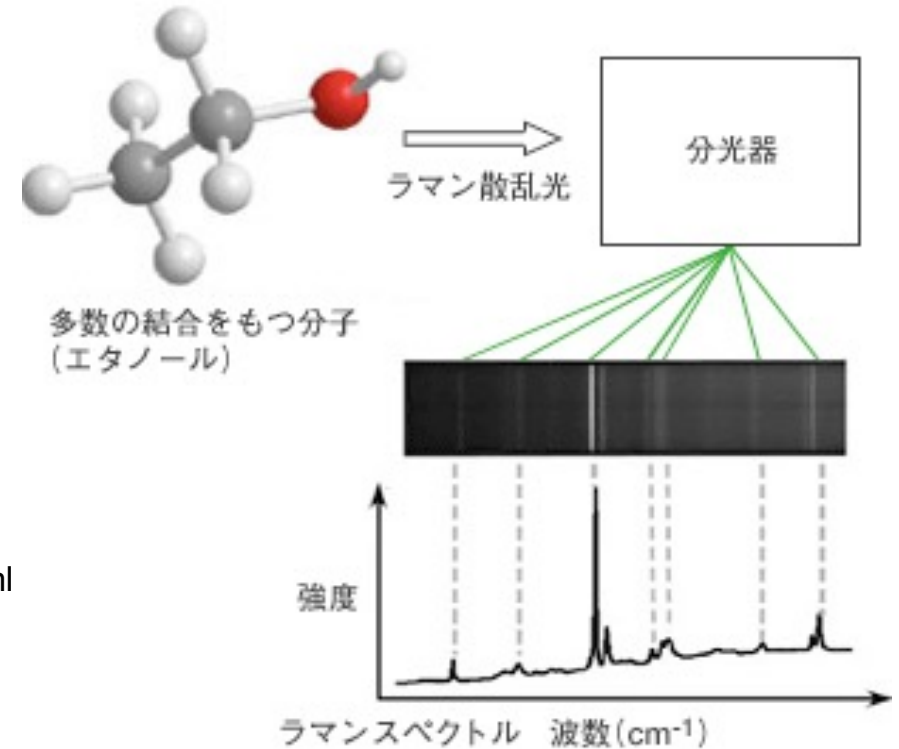
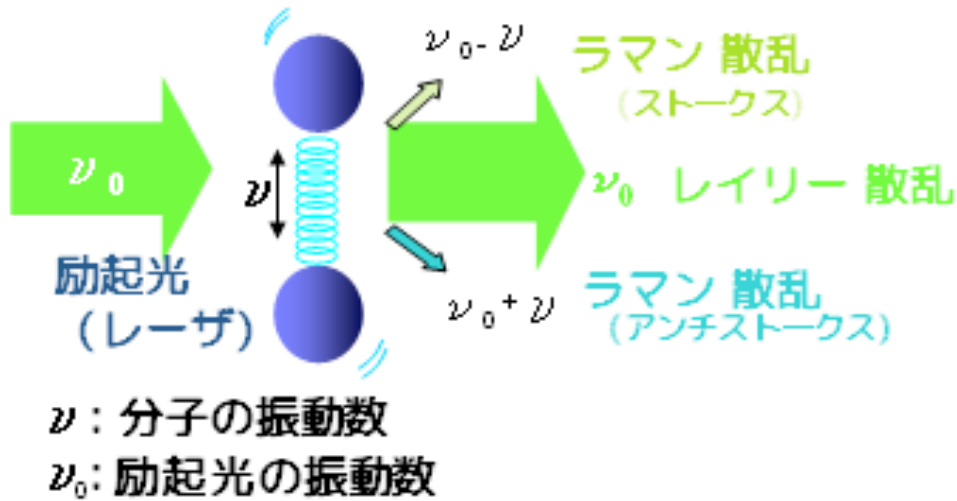
例: レーザー励起されたRh原子の水素化

Rh-水素分子錯体およびRhヒドリド錯体のRh-H振動は



ラマン分光法：原理

レーザーをサンプルに当てる→



<http://www.jasco.co.jp/jpn/technique/internet-seminar/raman/raman1.html>

例：様々な炭素材料の状態解析への応用

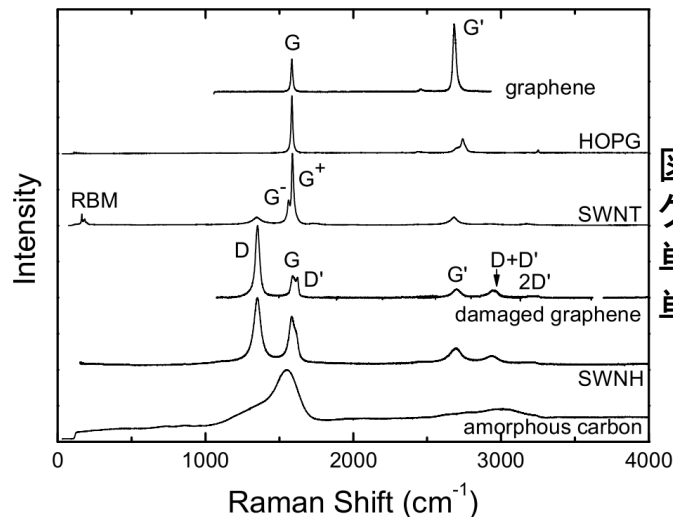


図2: いろいろな炭素のラマンスペクトル

グラフェン、HOPG (highly oriented pyrolytic graphite)
単層カーボンナノチューブ(SWNT)、グラフェンの結晶性の悪いもの
単層カーボンナノホーン、非晶質炭素(amorphous carbon)

▲分子のラマンスペクトルには複数のピーク

選択則：赤外分光法とラマン分光法

赤外分光法:振動による検出

ラマン分光法: 振動による ラマンシフトを検出

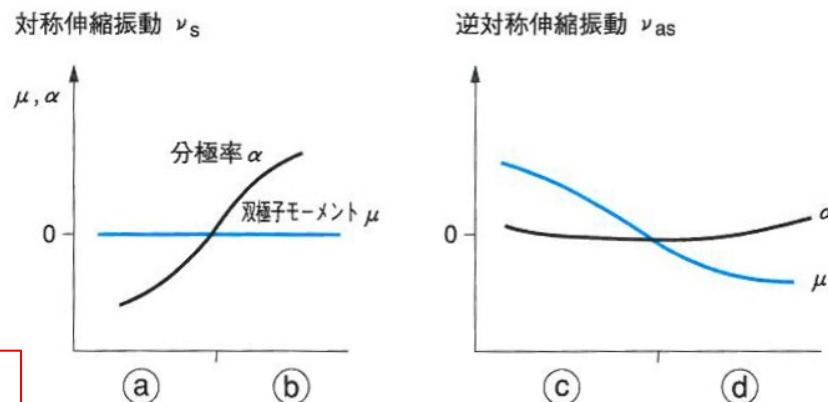
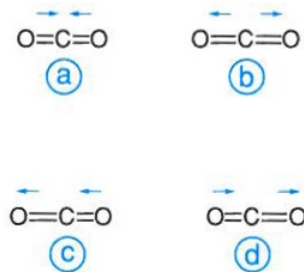


図 2.33 CO₂分子の伸縮振動および分極率 α と双極子モーメント μ の変化

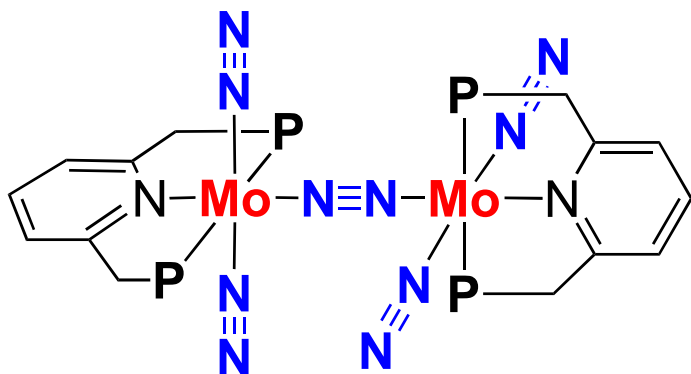
逆対称伸縮振動: 

対称伸縮振動: 

※同核二原子間での振動はIRによる観測が難しい

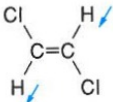
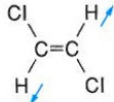
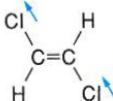
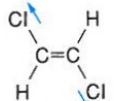
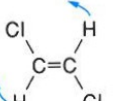
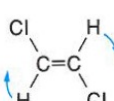
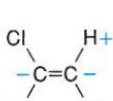
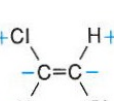
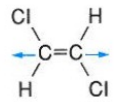
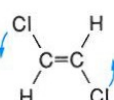
↕

応用例: 窒素分子錯体の同定



IR (KBr, cm^{-1}): 1936 (terminal NN)
Raman (THF, cm^{-1}): 1890 (bridging NN)
cf. N_2 (gas): 2331 cm^{-1}

K. Arashiba, Y. Miyake, Y. Nishibayashi
Nature Chem. **2011**, 3, 120.

振動の タイプ	逆対称振動 (IR 活性)	IR バンド 図 2.34 (cm ⁻¹)	対称振動 (ラマン活性)	ラマンバンド 図 2.35 (cm ⁻¹)
$\nu(\text{C-H})$		3090(A)		3070(A')
$\nu(\text{C-Cl})$		817(D)		844(D')
$\delta(\text{C-H})$		1200(B)		1270(B')
$\gamma(\text{C-H})$		895(C)		760(C')
$\nu(\text{C=C})$	-	-		1576(E')
$\delta(\text{C-Cl})$	IR で 300cm ⁻¹ 以下	-		350(F')