

物理化学概論

分子の対称性と赤外&ラマン分光法(2)

九州工業大学 竹中繁織

振動エネルギーと赤外吸収

低い ←————— 波数 —————→ 高い
 長い ←————— 波長 —————→ 短い
 小さい ←————— エネルギー —————→ 大きい

電 波	赤外線	可視光線	紫外線	X線
ラジオ波	遠赤外線	赤 橙 黄 緑 青 藍 紫	近紫外線	軟X線
マイクロ波	中赤外線		遠紫外線	硬X線
	近赤外線			

図 8・1 電磁波の種類

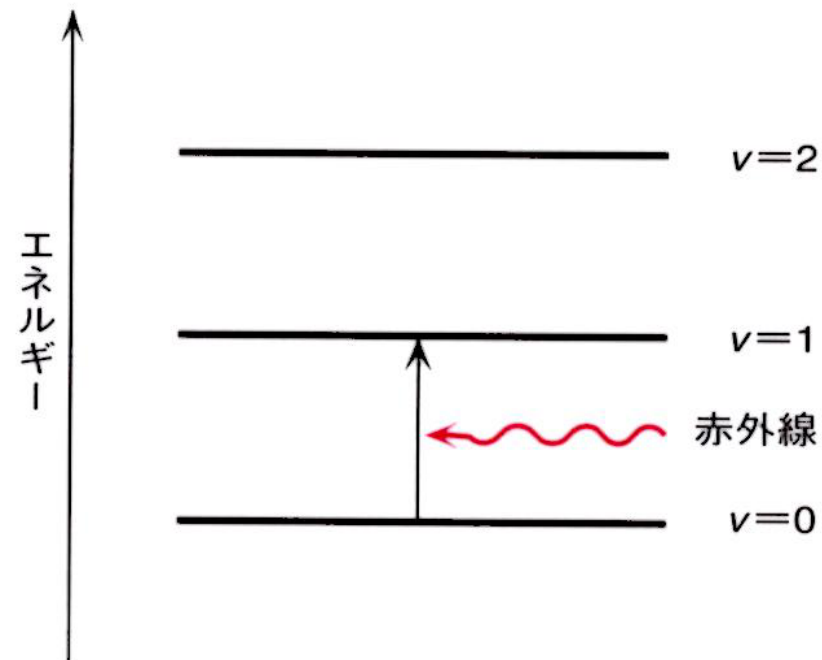


図 11・1 振動のエネルギーと赤外吸収

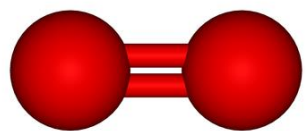
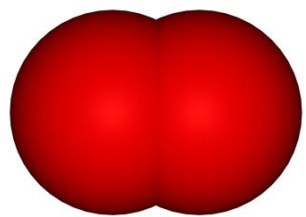
表 12・1 近赤外線で成分が調べられている食品

成 分	食 品 の 例
糖 分	モモ，ナシ，リンゴ，ミカン
タンパク質	米，小麦，大豆，肉
脂 質	牛乳，チーズ，クリーム
アルコール	ワイン，ビール，日本酒

分子の並進、回転、振動

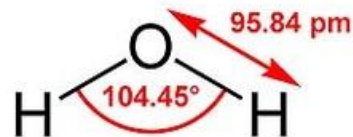
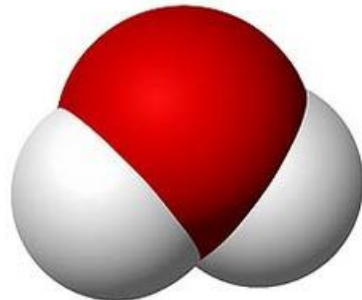
	直線分子	非直線分子
並進	3	3
回転	2	3
振動	$3N-5$	$3N-6$

N : 分子を構成する原子の数



酸素分子:

$$3 \times 2 - 5 = 1$$

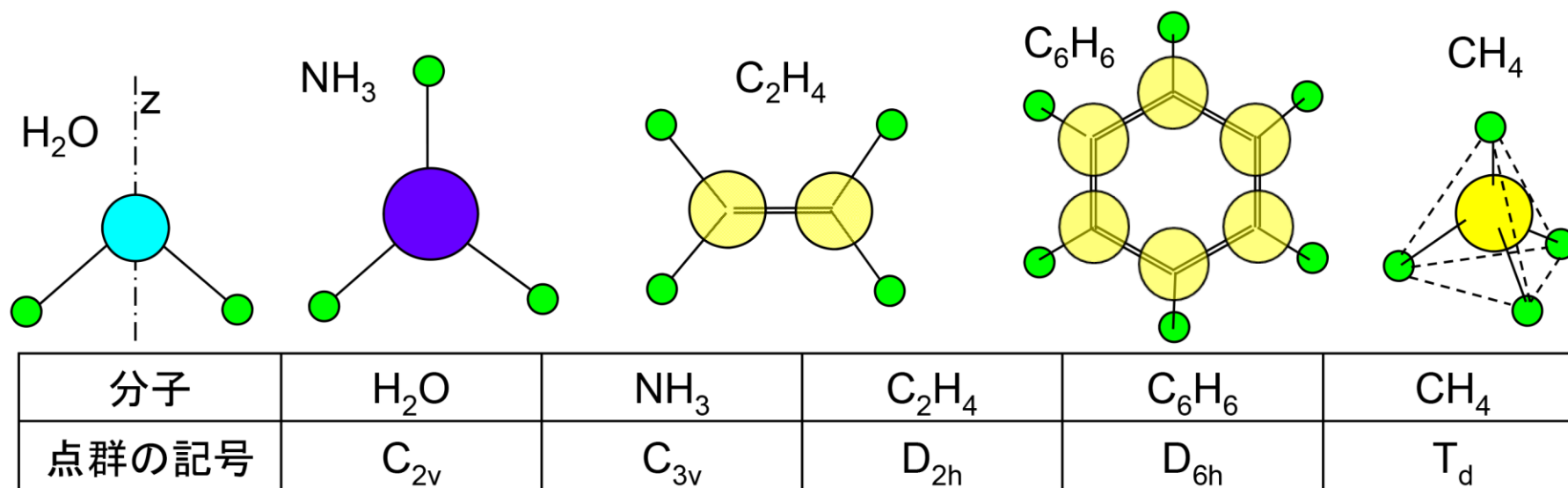


水分子:

$$3 \times 3 - 6 = 3$$

分子の点群

- 水の分子は、E(恒等操作)、 C_2 (z軸の周りの 180° 回転)、 σ_v (z軸を含む面についての鏡映)、 σ_v' (紙面についての鏡映)という4つの操作について対称で C_{2v} という点群に属す。
- 下の図のように分子の対称性は、点群で記述できる。



<http://symmetry.otterbein.edu/gallery/index.html>

Symmetry @ Otterbein

Home

Tutorial

Gallery

Challenge

Info

Feedback

Point Group Type:
All

Select Molecule:

icosahedron
methane
neopentane
octahedron
p-dibromobenzene
quinuclidine
snub dodecahedron
sulfur hexafluoride
sulfur tetrafluoride
sulfur
tetra-aza copper(II)
tetraazidocopper(II)
tetrabromoneopentane
tetrabromoneopentane
tetrachloroplatinate
tetrahedron
tetramethyl-cot
tetrathiacyclododecane
titanium dimer
triflate ion
triphenylphosphine
tris(oxalato)iron(III)
twistane
undecaborate ion
water

Preferences

[HTML5](#) • [Java](#)

Point Group = C_{2v}

JSmol

Element Operation

☐ C_2 axis

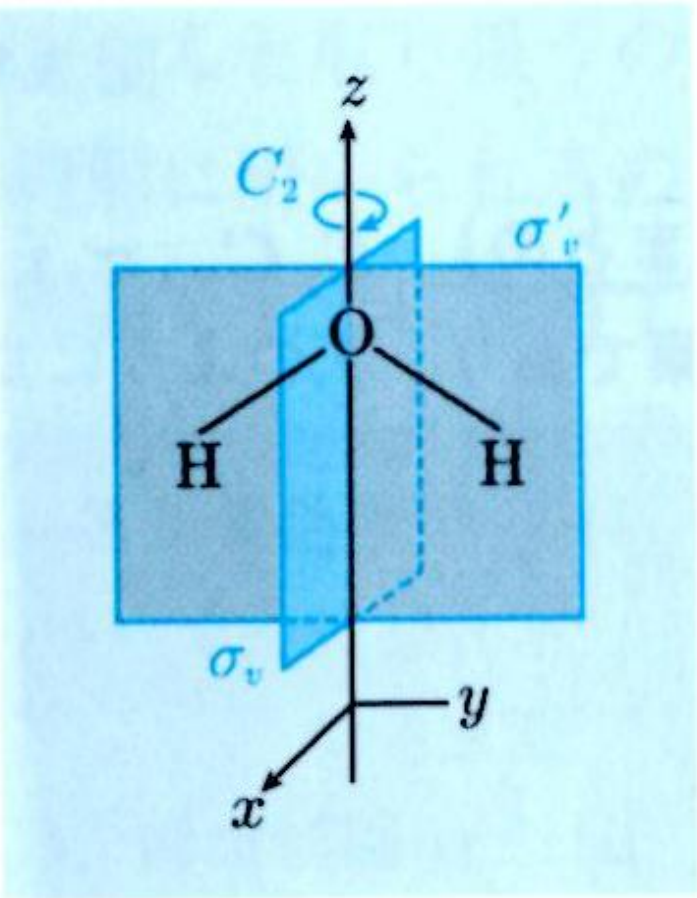
Element Operation

☐ plane (σ_{xz})

☐ plane (σ_{yz})

© 2014 Dean H. Johnston | Supported by NSF-DUE #0536710 | Acknowledgements

分子の振動と対称性



水分子:
 対称要素 = $C_2, 2 \times \sigma_v$
 点群 = C_{2v}

表 3.1 代表的な点群の種類と対称要素

点群	対称要素 (E は除く)
C_s	一個の水平面 σ_h
C_n	一個の n 回回転軸 C_n
C_{nv}	主軸 C_n および n 個の垂直面 σ_v
C_{nh}	主軸 C_n および水平面 σ_h
D_n	主軸 C_n および C_n に垂直な n 個の C_2
D_{nh}	D_n の他に, σ_h と n 個の σ_v

表 4.5 C_{2v} 点群の指標表と Γ の指標

C_{2v}	E	C_2	σ_v	σ_v'	$h = 4$
A_1	1	1	1	1	z
A_2	1	1	-1	-1	R_z
B_1	1	-1	1	-1	x, R_y
B_2	1	-1	-1	1	y, R_x
Γ	9	-1	1	3	z

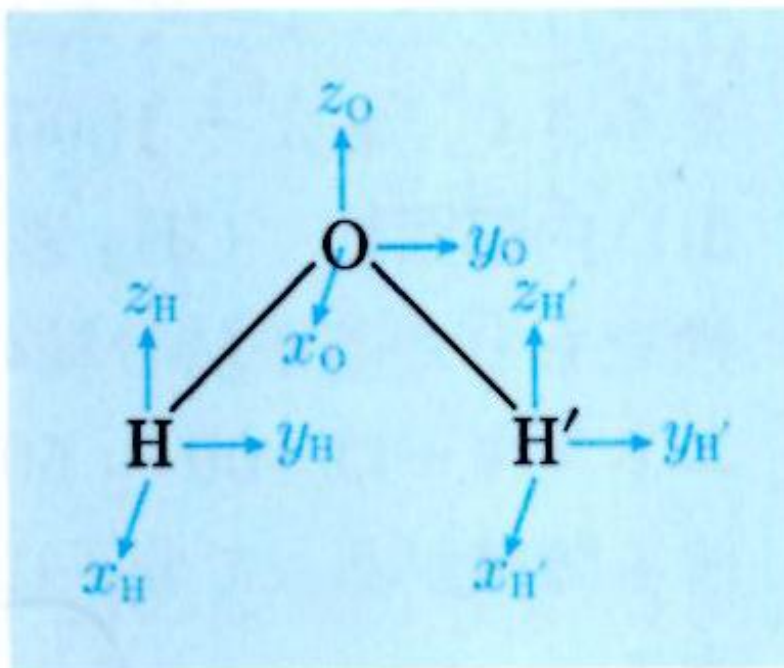


表 4.5 C_{2v} 点群の指標表と Γ の指標

C_{2v}	E	C_2	σ_v	σ_v'	$h = 4$
A_1	1	1	1	1	z
A_2	1	1	-1	-1	R_z
B_1	1	-1	1	-1	x, R_y
B_2	1	-1	-1	1	y, R_x
Γ	9	-1	1	3	z

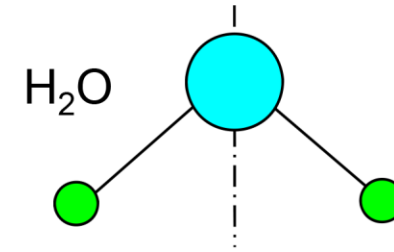
$$\Gamma(C_2) = \begin{bmatrix} x_O & y_O & z_O & x_H & y_H & z_H & x_{H'} & y_{H'} & z_{H'} \\ -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

	E	C_2	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v'(yz)$
χ_Γ	9	-1	1	3

簡約の手続き

- H_2O の場合
- n_R 各対称操作で動かない原子の数 n_R Eでは3, C_2 では1, σ_v では1, σ_v' では3
- T_x, T_y, T_z を底とする表現の指標の計 Γ_{xyz} を求める。
 Γ_{xyz} : Eでは3, C_2 では-1, σ_v では1, σ_v' では1
- n_R と Γ_{xyz} の積として Γ_{tot} を求める
 Γ_{tot} : Eでは9, C_2 では-1, σ_v では1, σ_v' では3
- このうち並進によるもの $\Gamma_{trans} = \Gamma_{xyz}$ および、回転によるもの Γ_{rot} (Rを底とするものの合計) を引く。
 Γ_{rot} : Eでは3, C_2 では-1, σ_v では-1, σ_v' では-1
- Γ_{vib} の指標 Eでは3, C_2 では1, σ_v では1, σ_v' では3
- この手続きを次のスライドに表で示す。

H₂Oの分子振動の指標



C_{2v}	E	C_2	σ_v	σ_v'	変換性
$\Gamma_1(A_1)$	1	1	1	1	V_1, V_2, T_z
$\Gamma_2(A_2)$	1	1	-1	-1	R_z
$\Gamma_3(B_1)$	1	-1	1	-1	T_x, R_y
$\Gamma_4(B_2)$	1	-1	-1	1	V_3, T_y, R_x
n_R	3	1	1	3	
Γ_{xyz}	3	-1	1	1	
$\Gamma_{tot} = n_R \Gamma_{xyz}$	9	-1	1	3	
Γ_{rot}	3	-1	-1	-1	
$\Gamma_{vib} = \Gamma_{tot} - (\Gamma_{xyz} + \Gamma_{rot})$	3	1	1	3	

$$n(i) = \frac{1}{h} \sum_R \chi_i(R) \chi_\Gamma(R)$$

$$n(A_1) = \frac{1}{4} (1 \times 9 + 1 \times (-1) + 1 \times 1 + 1 \times 3) = 3$$

$$n(A_2) = \frac{1}{4} (1 \times 9 + 1 \times (-1) + (-1) \times 1 + (-1) \times 3) = 1$$

$$n(B_1) = \frac{1}{4} (1 \times 9 + (-1) \times (-1) + 1 \times 1 + (-1) \times 3) = 2$$

$$n(B_2) = \frac{1}{4} (1 \times 9 + (-1) \times (-1) + (-1) \times 1 + 1 \times 3) = 3$$

したがって、可約表現 Γ は次のように簡約される。

$$\Gamma = 3A_1 + A_2 + 2B_1 + 3B_2 \quad (4.5)$$

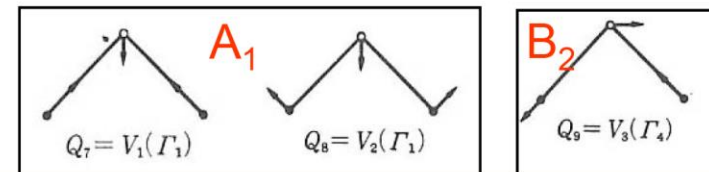
表 4.5 C_{2v} 点群の指標表と Γ の指標

C_{2v}	E	C_2	σ_v	σ_v'	$h = 4$
A_1	1	1	1	1	z
A_2	1	1	-1	-1	R_z
B_1	1	-1	1	-1	x, R_y
B_2	1	-1	-1	1	y, R_x
Γ	9	-1	1	3	z

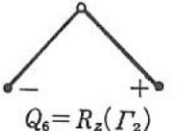
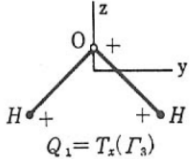
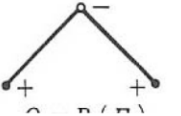
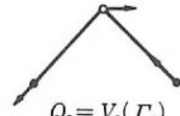
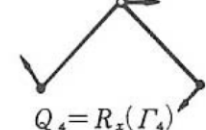
	E	C_2	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v'(yz)$
χ_Γ	9	-1	1	3

H₂Oの Γ_{vib} を既約表現に簡約

- $\chi_{\text{vib}}(\mathbf{R}) = a_1 \chi_{A_1}(\mathbf{R}) + a_2 \chi_{A_2}(\mathbf{R}) + b_1 \chi_{B_1}(\mathbf{R}) + b_2 \chi_{B_2}(\mathbf{R})$
- $h=4$
- $a_1 = (1/h) \sum_{(\mathbf{R})} \{ \chi_{\text{vib}}(\mathbf{R}) \chi_{A_1}^*(\mathbf{R}) \} = (1/4) \{ \chi_{\text{vib}}(\mathbf{E}) \chi_{A_1}^*(\mathbf{E}) + \chi_{\text{vib}}(\mathbf{C}_2) \chi_{A_1}^*(\mathbf{C}_2) + \chi_{\text{vib}}(\sigma_v) \chi_{A_1}^*(\sigma_v) + \chi_{\text{vib}}(\sigma_v) \chi_{A_1}^*(\sigma'_v) \} = (1/4)(3 \times 1 + 1 \times 1 + 1 \times 1 + 3 \times 1) = 8/2 = 2$
- $a_2 = (1/4) \{ \chi_{\text{vib}}(\mathbf{E}) \chi_{A_2}^*(\mathbf{E}) + \chi_{\text{vib}}(\mathbf{C}_2) \chi_{A_2}^*(\mathbf{C}_2) + \chi_{\text{vib}}(\sigma_v) \chi_{A_2}^*(\sigma_v) + \chi_{\text{vib}}(\sigma_v) \chi_{A_2}^*(\sigma'_v) \} = (1/4)(3 \times 1 + 1 \times 1 - 1 \times 1 - 3 \times 1) = 0$
- $b_1 = (1/4) \{ \chi_{\text{vib}}(\mathbf{E}) \chi_{B_1}^*(\mathbf{E}) + \chi_{\text{vib}}(\mathbf{C}_2) \chi_{B_1}^*(\mathbf{C}_2) + \chi_{\text{vib}}(\sigma_v) \chi_{B_1}^*(\sigma_v) + \chi_{\text{vib}}(\sigma_v) \chi_{B_1}^*(\sigma'_v) \} = (1/4)(3 \times 1 + 1 \times 1 - 1 \times 1 - 3 \times 1) = 0$
- $b_2 = (1/4) \{ \chi_{\text{vib}}(\mathbf{E}) \chi_{B_2}^*(\mathbf{E}) + \chi_{\text{vib}}(\mathbf{C}_2) \chi_{B_2}^*(\mathbf{C}_2) + \chi_{\text{vib}}(\sigma_v) \chi_{B_2}^*(\sigma_v) + \chi_{\text{vib}}(\sigma_v) \chi_{B_2}^*(\sigma'_v) \} = (1/4)(3 \times 1 - 1 \times 1 - 1 \times 1 + 3 \times 1) = 4/4 = 1$
- 従って $\Gamma_{\text{vib}} = 2A_1 + B_2$ と簡約される。



H₂Oの基準モードのC_{2v}指標表

C _{2v}	E	C ₂	σ _v	σ _v '	変換性	基準モード
Γ ₁ (A ₁)	1	1	1	1	V ₁ , V ₂ , T _z	  
Γ ₂ (A ₂)	1	1	-1	-1	R _z	
Γ ₃ (B ₁)	1	-1	1	-1	T _x , R _y	 
Γ ₄ (B ₂)	1	-1	-1	1	V ₃ , T _y , R _x	  

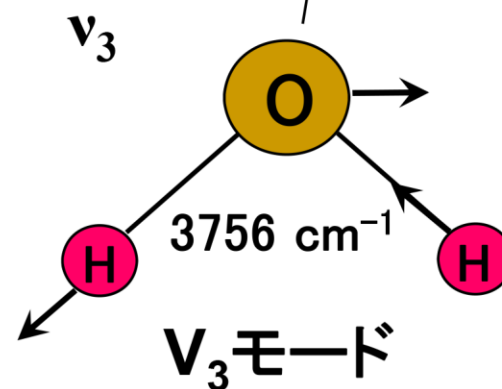
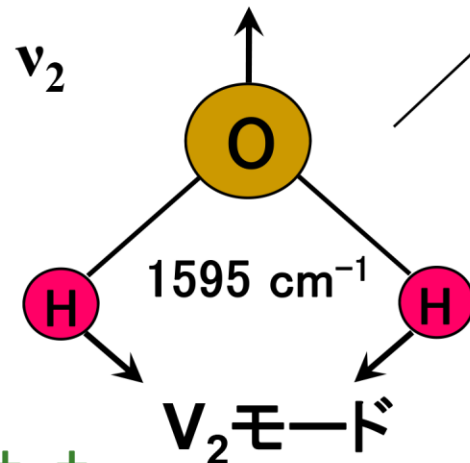
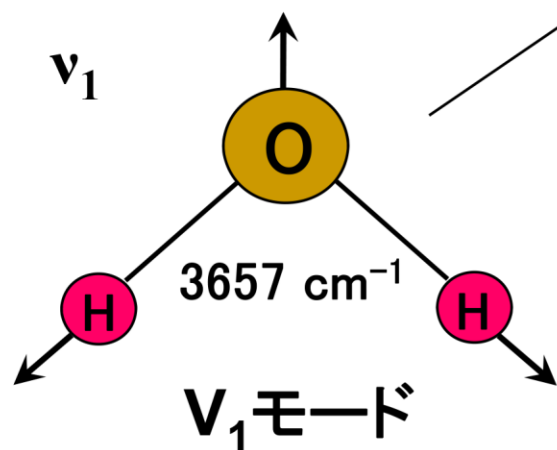
光と相互作用するモード

- 分子振動が光と相互作用するには、赤外吸収においては振動によって電気双極子が0でないこと、ラマン散乱では、ラマン選択則で0でない散乱確率が出る必要がある。
- 音響モードである並進(T_x, T_y, T_z)および純回転(R_x, R_y, R_z)は光と相互作用しない。従って、全ての変位を表す表現 Γ_{tot} から並進の表現 $\Gamma_{\text{trans}} = \Gamma_{\text{xyz}}$ と回転の表現 Γ_{rot} を除いた残りの表現 Γ_{vib} を求めればよい。

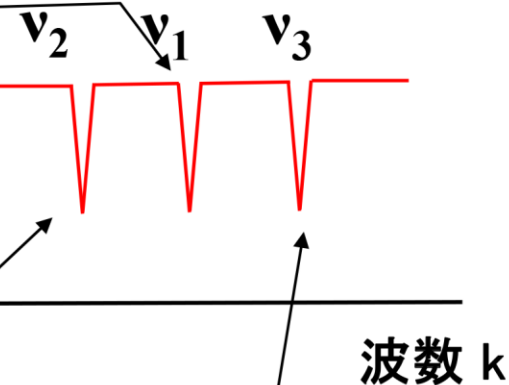
分子振動と光との結合

水分子の基準振動と光吸収

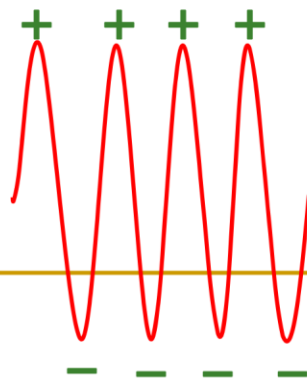
例) 水分子(H_2O)の3種類の基準振動



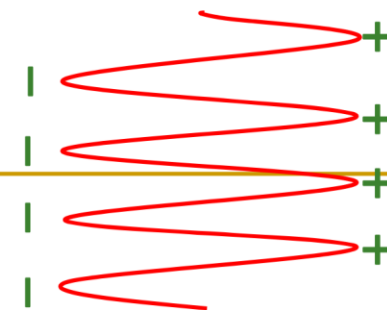
透過光の強度 I



縦偏光



横偏光 →



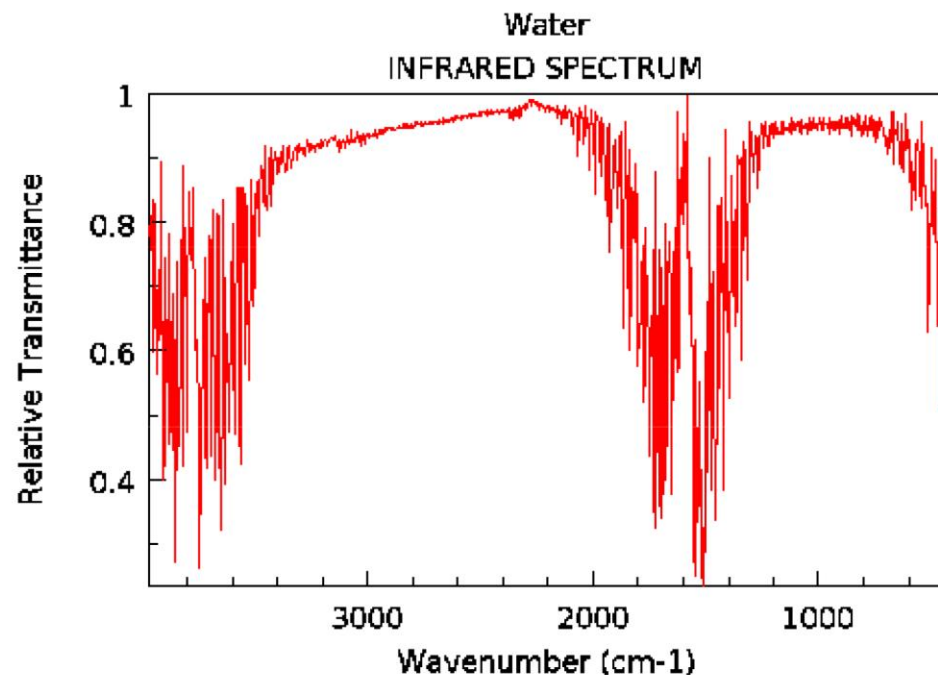
基準振動: 独立した振動

H₂O (非直線多原子分子)

$$3N-5 = 3 \times 3 - 6 = 3$$

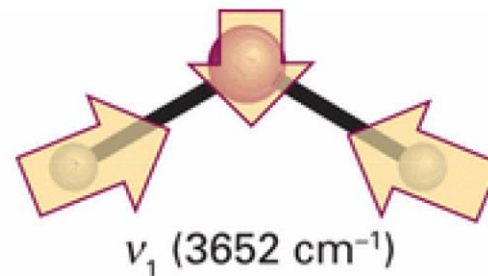
振動の自由度 3

3つの基準振動

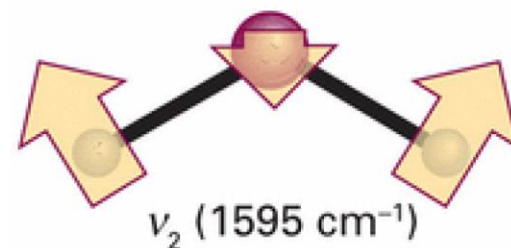


NIST Chemistry WebBook (<http://webbook.nist.gov/chemistry>)

重要

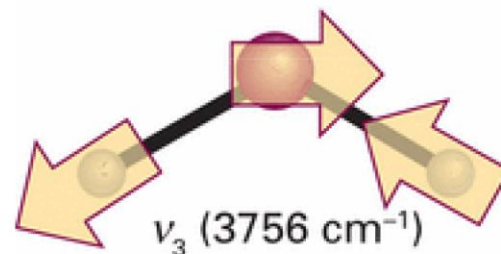


全対称伸縮振動



変角振動

振動数低い

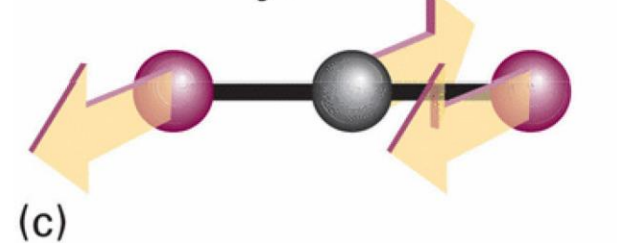
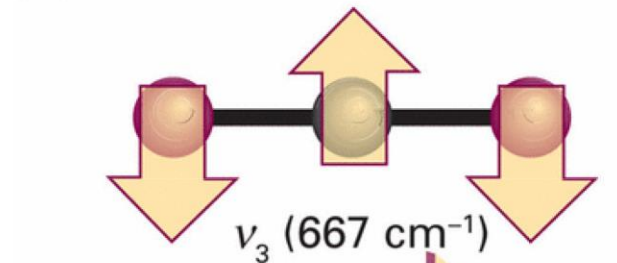
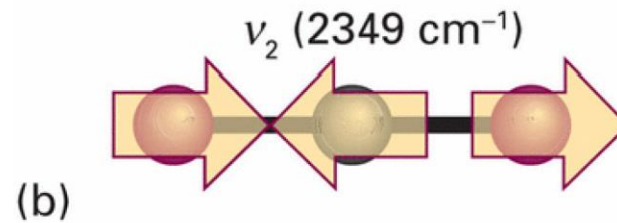
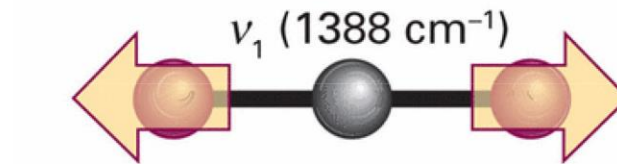
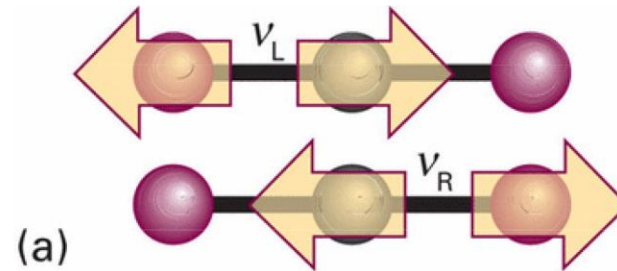


反対称伸縮振動

CO₂(直線多原子分子)

$3N-5 = 3 \times 3 - 5 = 4$
振動の自由度 4

4つの基準振動



重要

全対称伸縮振動

反対称伸縮振動

変角振動

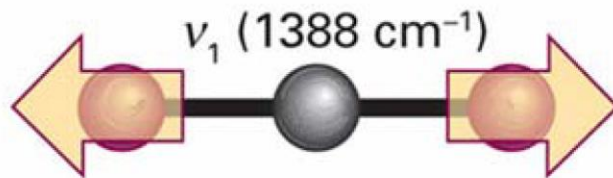
振動数低い

相互禁制律

分子が対称中心をもっていれば、
赤外、ラマン両方に活性になれるモードはない

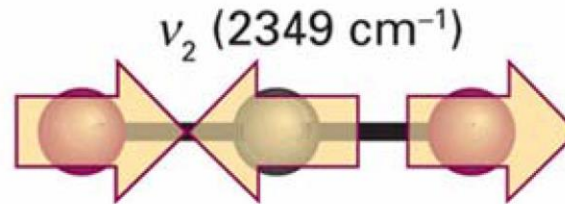
重要

全対称伸縮振動



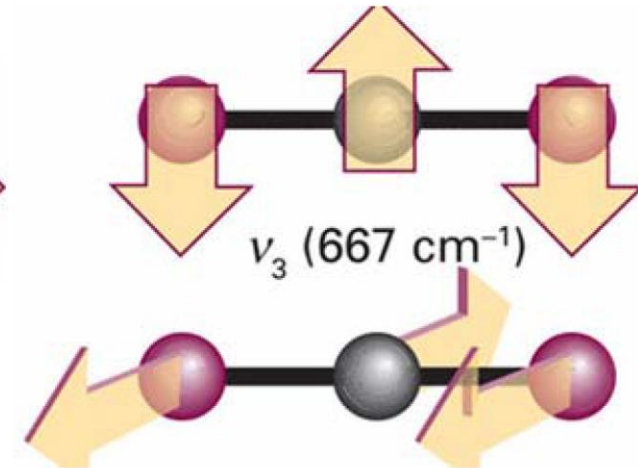
赤外不活性 $(d\mu/dQ) = 0$
Raman活性 $(d\alpha/dQ)_0 \neq 0$

反対称伸縮振動

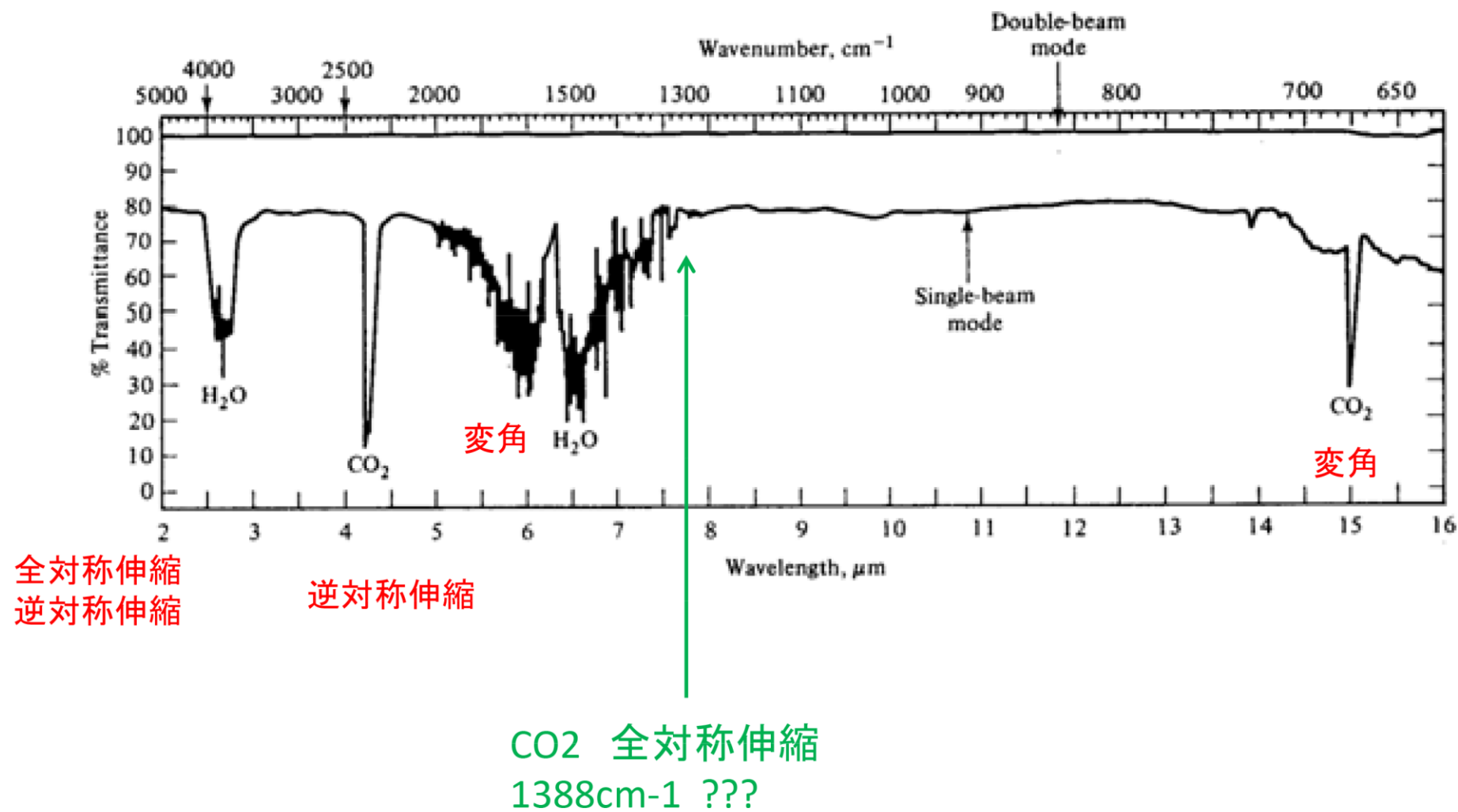


赤外活性 $(d\mu/dQ) \neq 0$
Raman不活性 $(d\alpha/dQ)_0 = 0$

変角振動



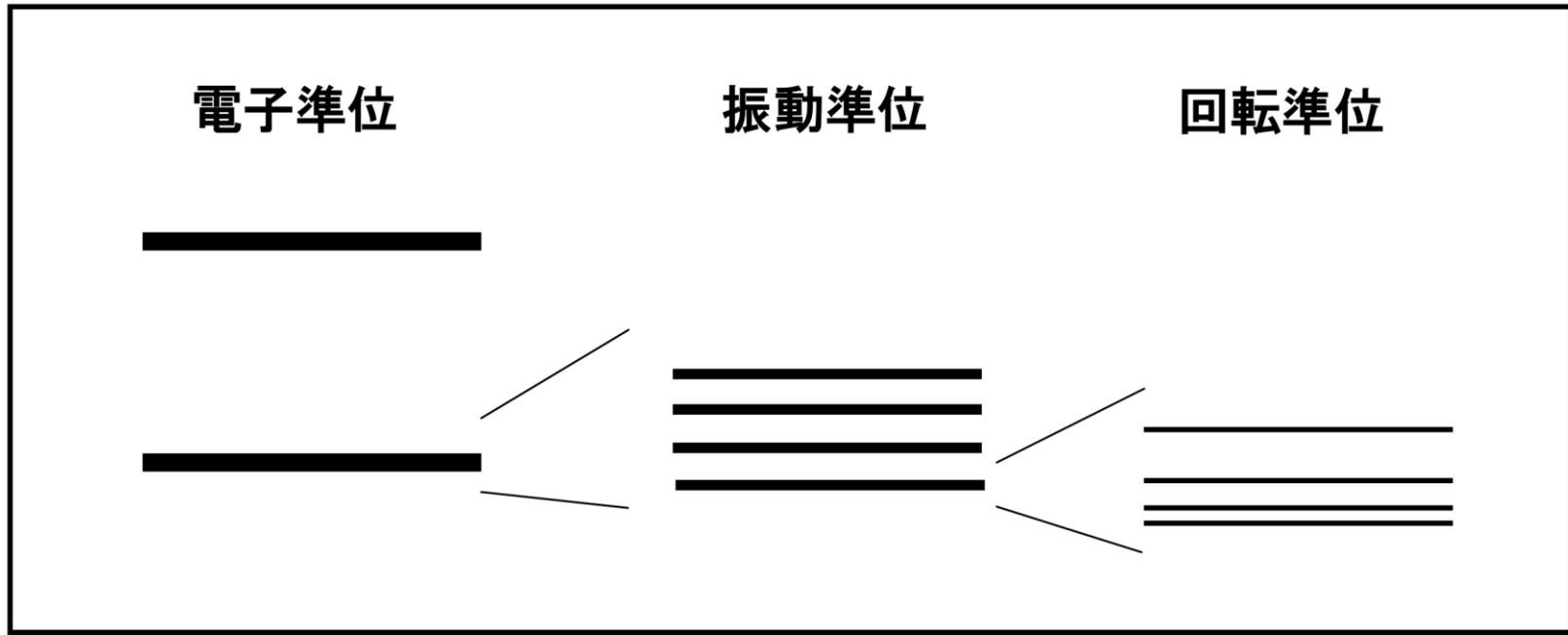
赤外活性 $(d\mu/dQ) \neq 0$
Raman不活性 $(d\alpha/dQ)_0 = 0$



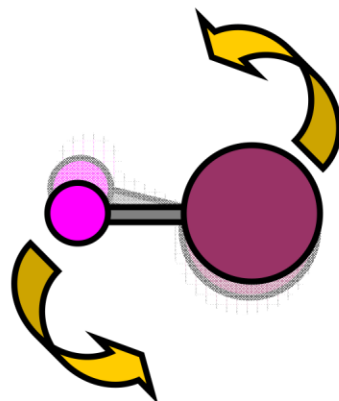
分子のエネルギー順位

分子は量子化されたエネルギー順位を持っている

- ・電子順位 軌道内の電子のエネルギー
- ・振動順位 分子内の結合の振動のエネルギー
- ・回転順位 分子の回転のエネルギー



分子の回転運動



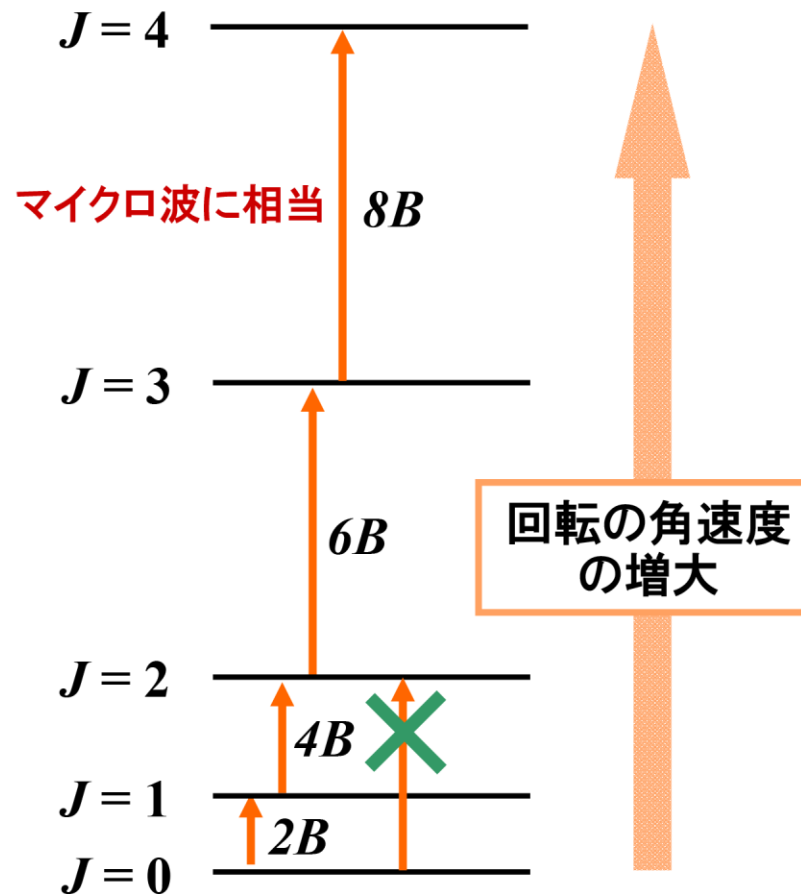
H-Cl分子の回転

剛体回転子のエネルギー

$$E_r = BJ(J + 1)$$

$$J = 0, 1, 2, \dots$$

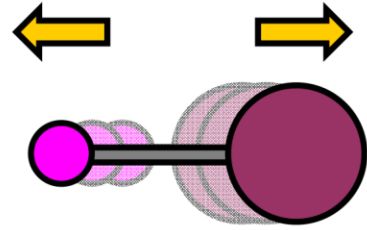
回転のエネルギー準位



選択律

$$\Delta J = \pm 1$$

分子の振動



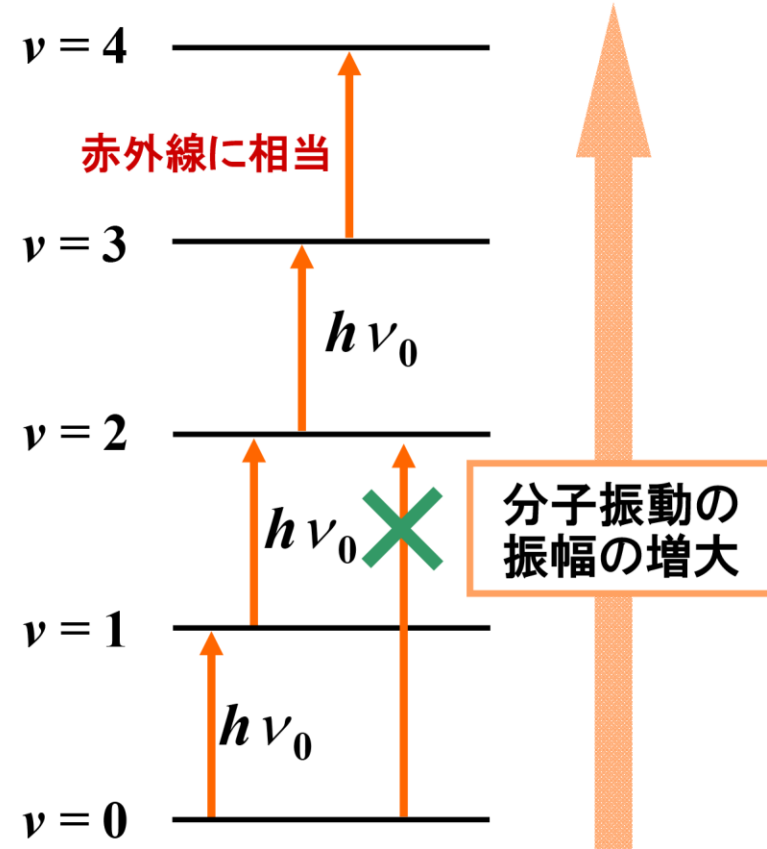
H-Cl分子の振動

調和振動子のエネルギー

$$E_v = h\nu_0 \left(v + \frac{1}{2} \right)$$

$$v = 0, 1, 2, \dots$$

振動のエネルギー準位

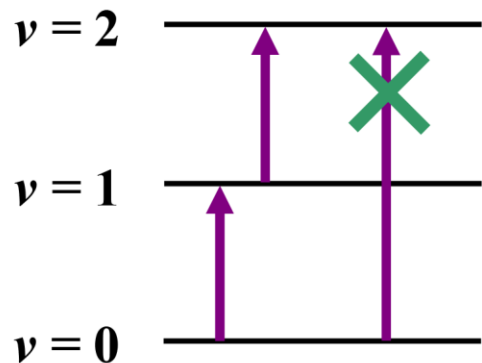
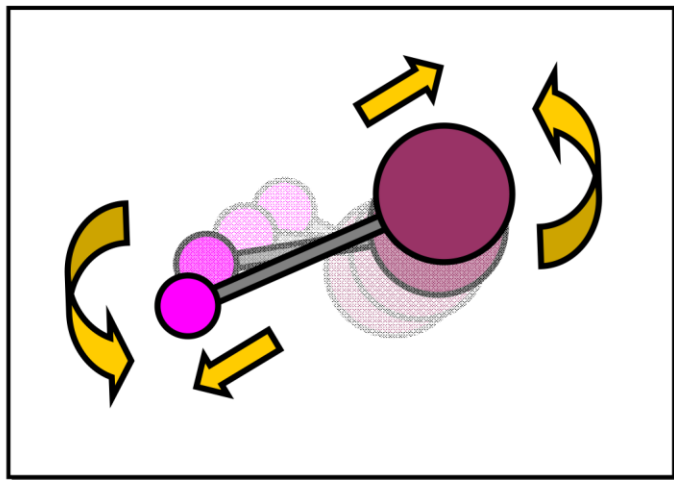


選択律

$$\Delta v = \pm 1$$

振動回転順位

気体では振動準位と回転準位の遷移が同時に起こる



$v = 1$

$v = 0$

選択律

$$\Delta v = 1$$

$$\Delta J = \pm 1$$

$v = 2$



$J = 3$

$J = 2$

$J = 1$

$J = 0$

$J = 3$

$J = 2$

$J = 1$

$J = 0$

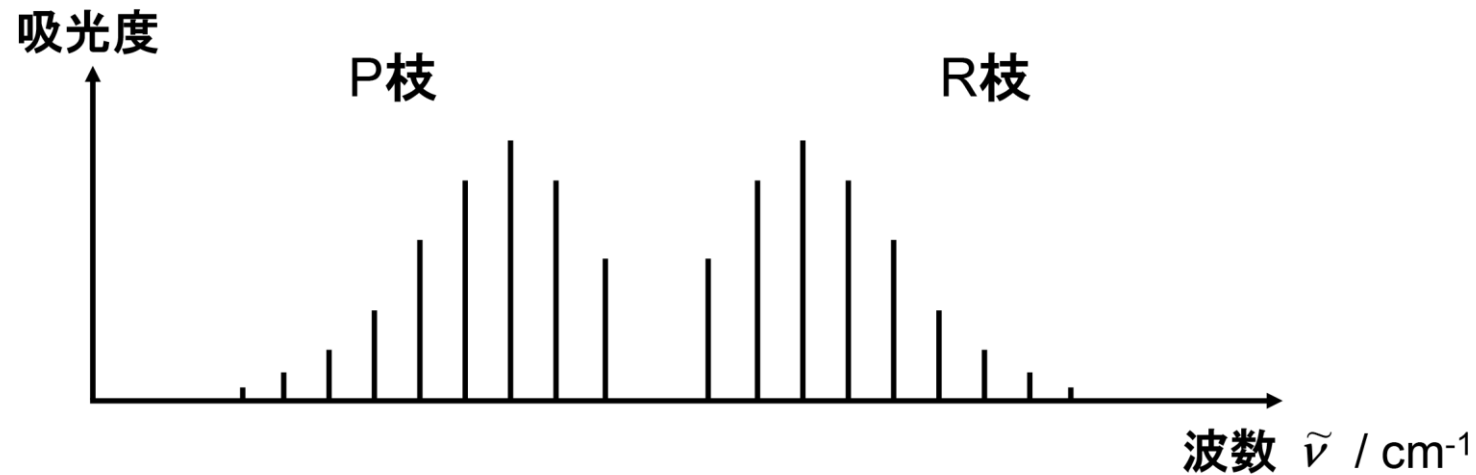
P枝

Q枝

R枝

ΔJ -1 0 +1

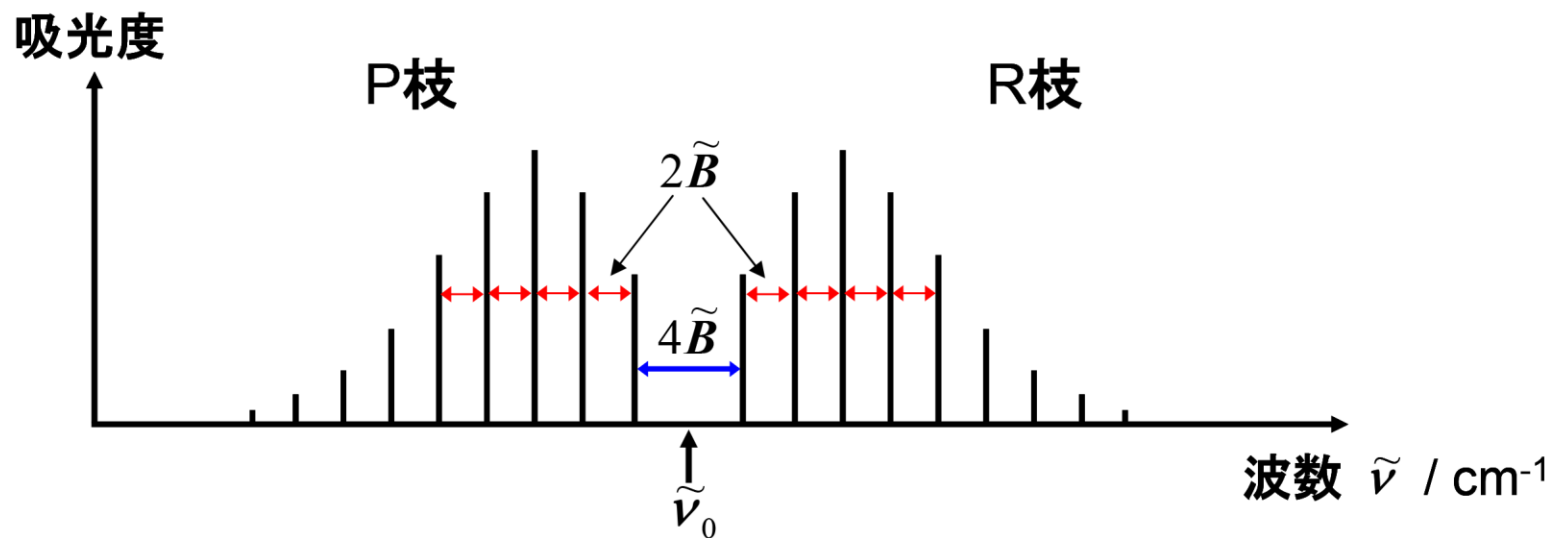
気体の赤外吸収スペクトル(振動回転スペクトル)



振動回転エネルギー
$$E_t = E_v + E_r = h\nu_0 \left(v + \frac{1}{2} \right) + BJ(J+1)$$

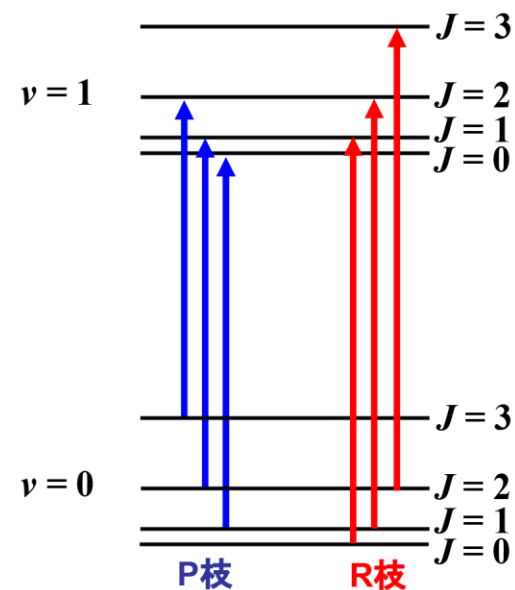
(振動数の単位系)
$$G_t = G_v + G_r = \tilde{\nu}_0 \left(v + \frac{1}{2} \right) + \tilde{B}J(J+1)$$

気体の赤外吸収スペクトル(振動回転スペクトル)



	遷移後	遷移前	
P枝	$G(\nu+1, J+1)$	$G(\nu, J)$	$= \tilde{\nu}_0 + 2\tilde{B}(J+1)$
R枝	$G(\nu+1, J-1)$	$G(\nu, J)$	$= \tilde{\nu}_0 + 2\tilde{B}J$

スペクトル線の間隔から $\tilde{B}$ が、
 スペクトルの中心から $\tilde{\nu}_0$ がわかる。



振動回転スペクトルから何がわかるか？

気体の振動回転スペクトルから様々な情報を得ることができる

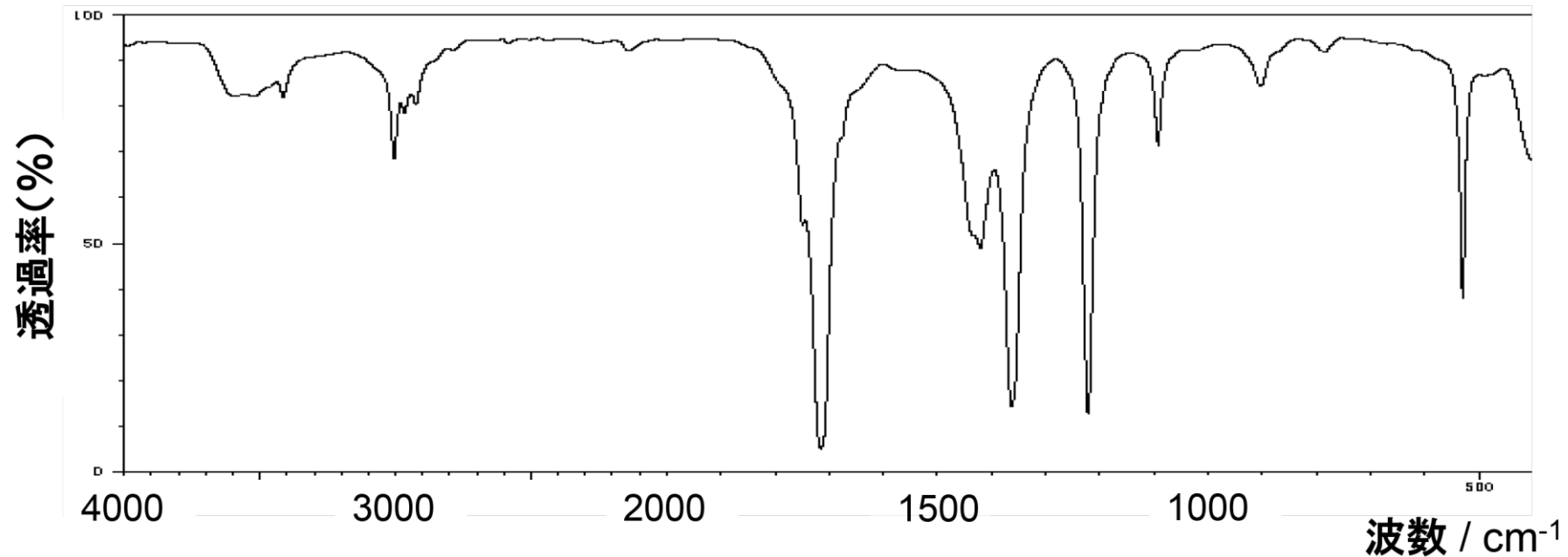
$$\tilde{B} = \frac{B}{hc} = \frac{\hbar^2}{2Ihc} = \frac{h}{8\pi^2 \mu r^2} \leftarrow \text{結合距離}$$

$$\nu_0 = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \leftarrow \text{結合の力の定数}$$

振動回転スペクトルから気体分子の結合距離、結合の力の定数を求めることができる。

固体や液体の赤外スペクトル

アセトンのIRスペクトル



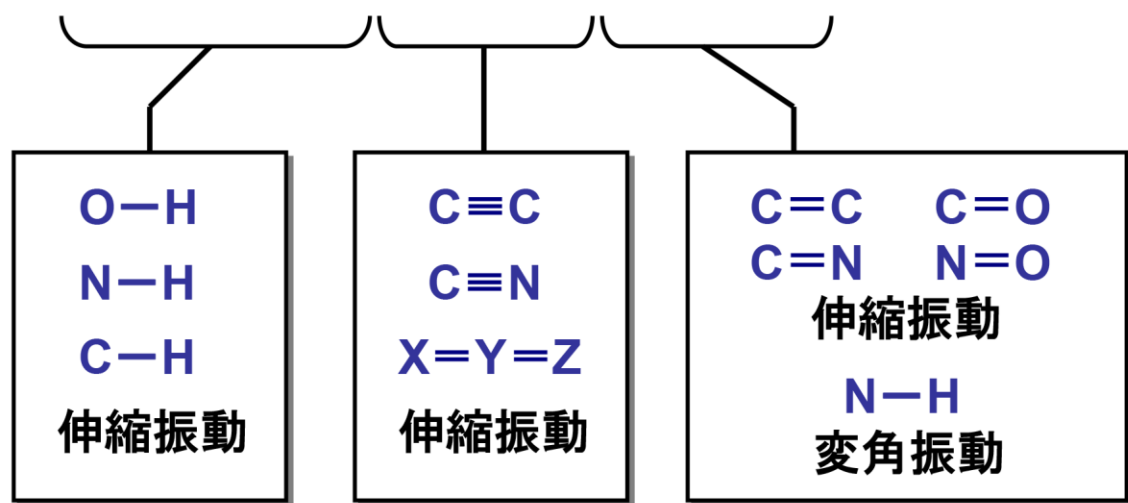
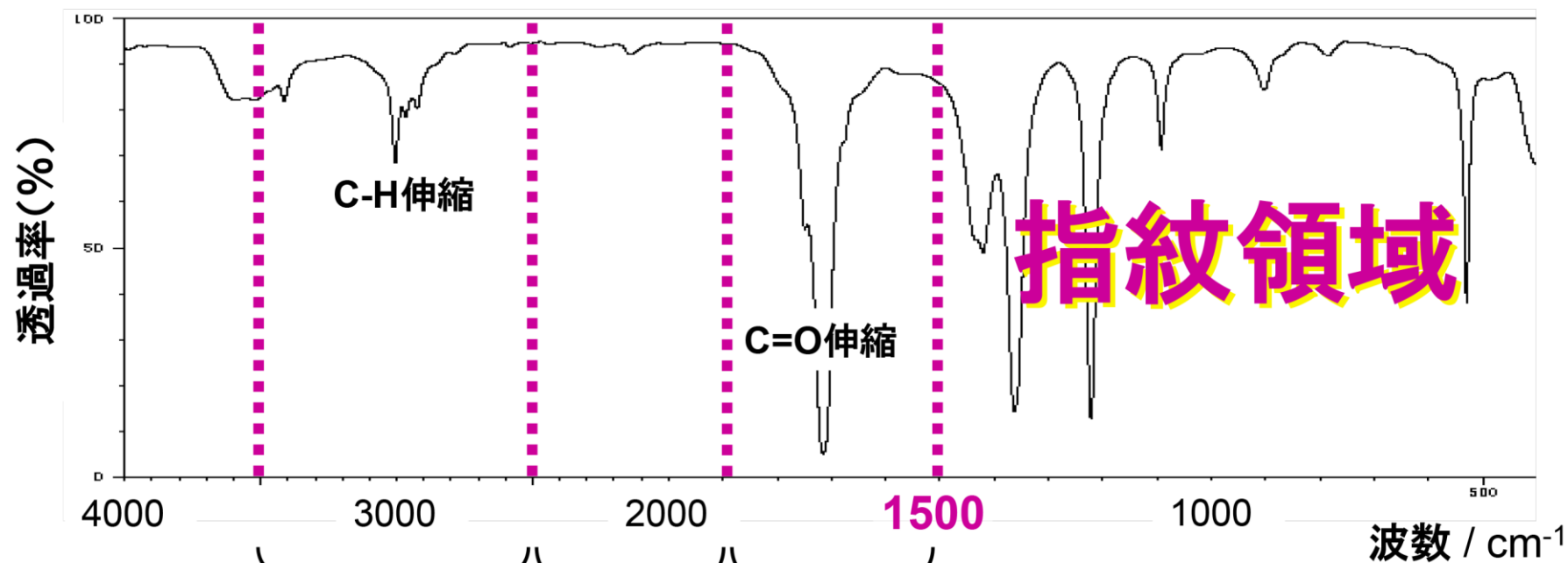
固体や液体では回転運動が制限されるため、回転遷移は見られない。



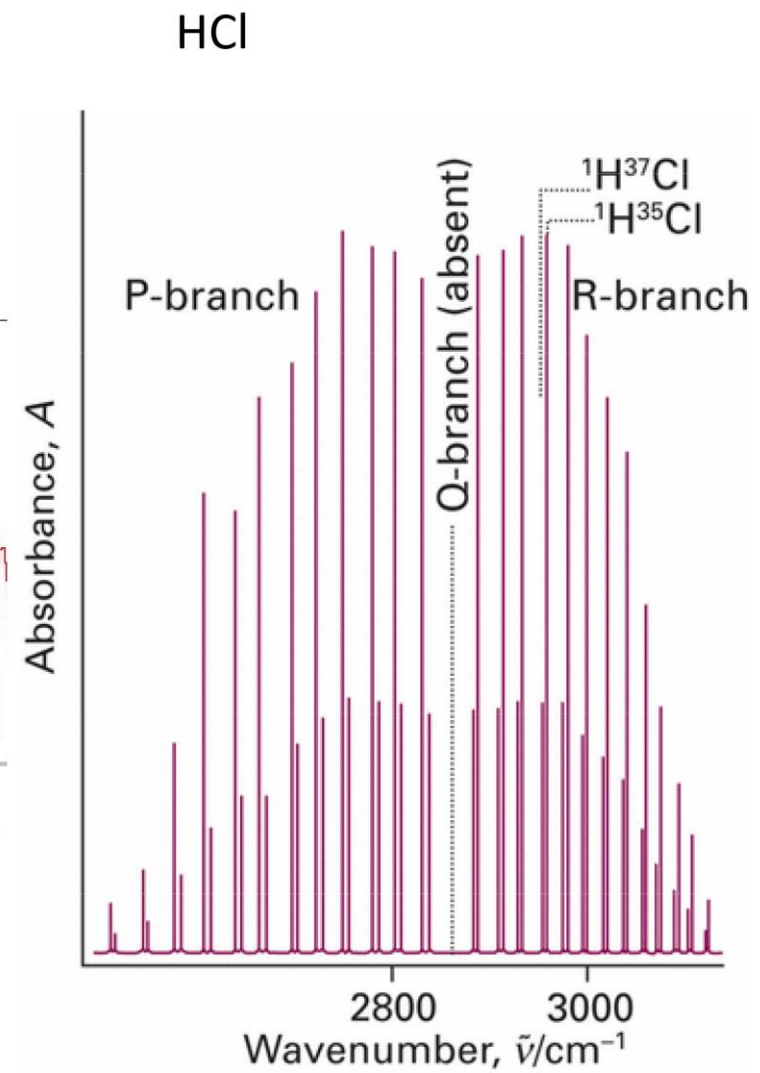
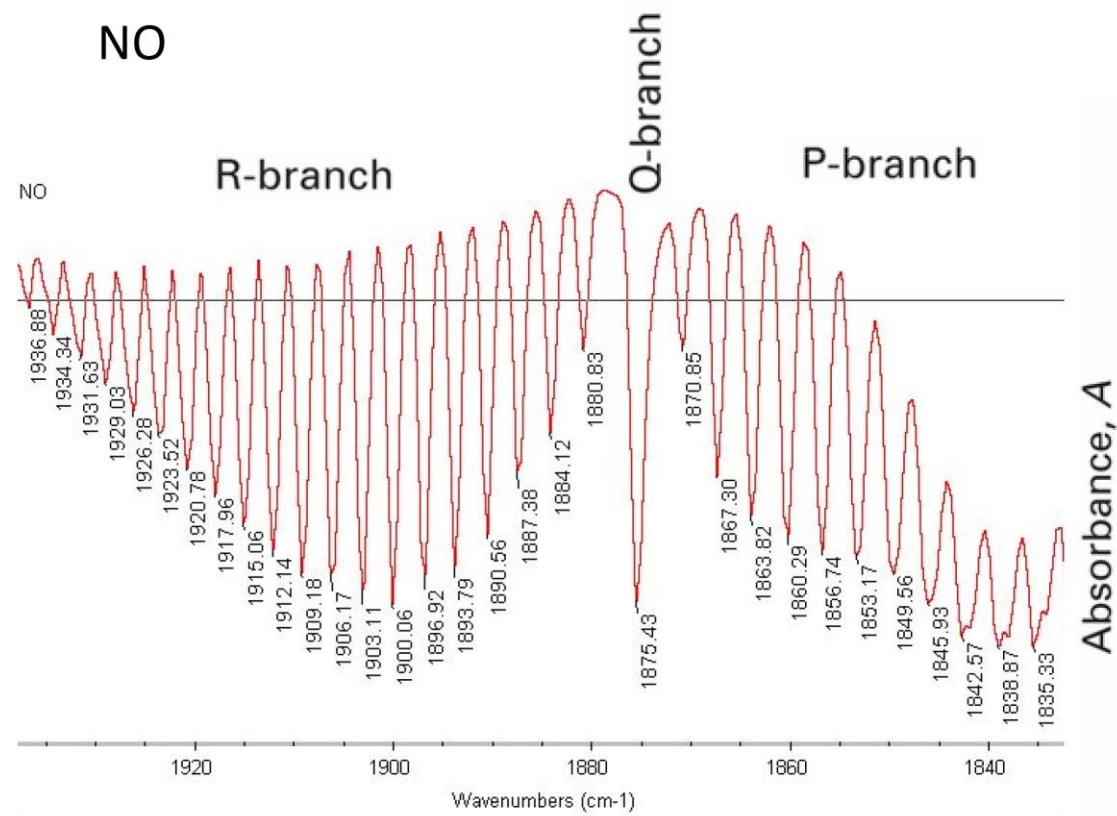
分子の振動準位の遷移によるIR吸収

固体や液体の赤外スペクトル

アセトンのIRスペクトル



$$\nu_0 = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$



振動スペクトル(赤外吸収、ラマン)から
分子の何がわかるのか？

力の定数、結合距離、解離エネルギー

	$\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$	R_e/pm	$\tilde{B}/\text{cm}^{-1}$	$k/(\text{N m}^{-1})$	$\tilde{D}_0/(\text{kJ mol}^{-1})$
$^1\text{H}_2$	4400	74	60.86	575	432
$^1\text{H}^{35}\text{Cl}$	2991	127	10.59	516	428
$^1\text{H}^{127}\text{I}$	2308	161	6.51	314	295
$^{35}\text{Cl}_2$	560	199	0.244	323	239

* More values are given in the *Data section*.

塵焼却場から出てくるダイオキシンのモニタリング

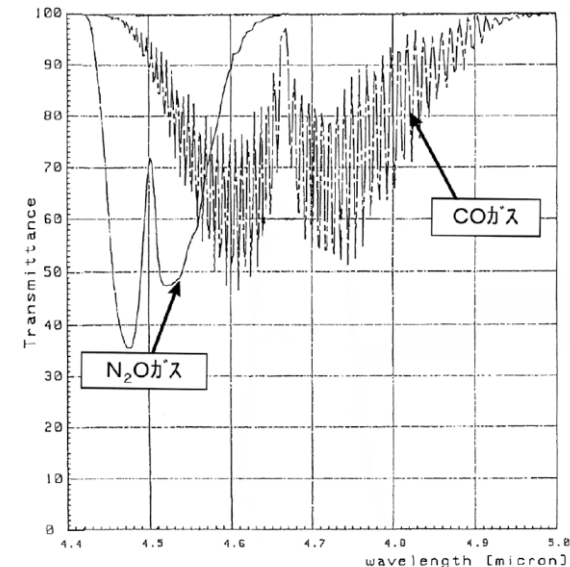
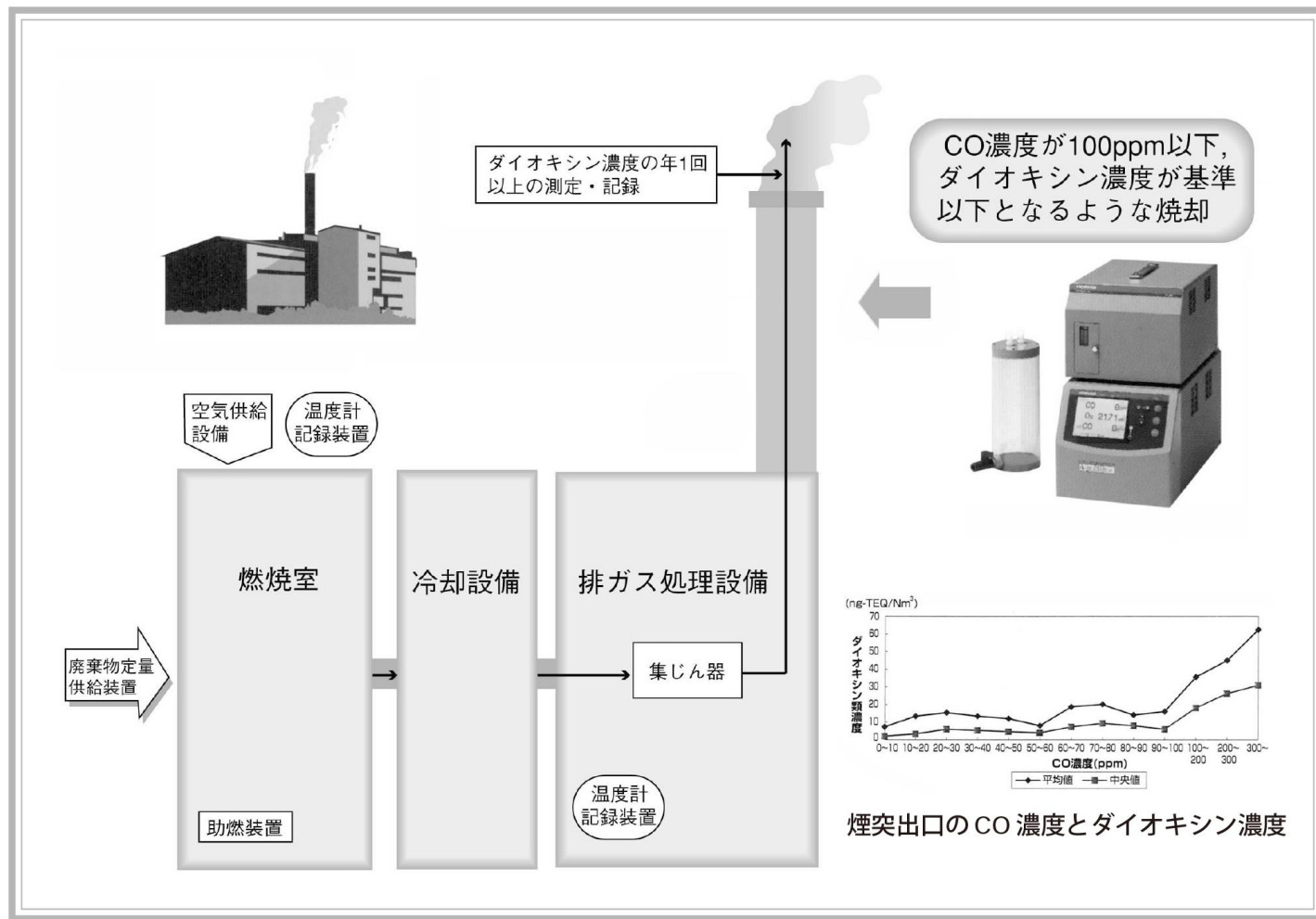
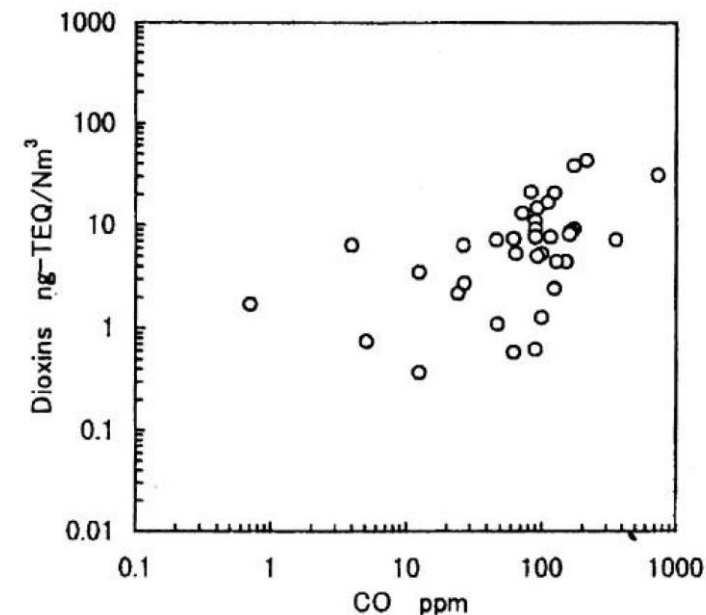


図2 COガス, N₂Oガス赤外線吸収スペクトル
Infrared absorption spectrum of CO and N₂O



排ガス中のCO濃度とダイオキシン類濃度

まとめ

1. 赤外吸収は分子の振動を見ている。
2. 分子には特有な赤外吸収帯が存在する。
3. 赤外吸収は分子の対称性(群論)と関係している。
4. 分子の点群から指標表を見つけ出し、分子の規約表現を加約表現に簡約化することによって分子の並進、回転、振動モードのパターンを明らかにできる。
5. 赤外吸収は医療をはじめさまざまな分野へ応用されている。

課題レポート

二回回転軸周り H_2O 分子の回転定数 $B = 16 \text{ cm}^{-1}$ である。結合距離 $R(\text{O-H}) = 0.09 \text{ nm}$ とすると、結合角 $\angle \text{HOH}$ は何度になるか求めよ。ただし、 $h = 6.63 \times 10^{-34} \text{ Js}$ である。