

物理化学3演習

赤外吸光分光法とラマン散乱分光法

今日の概要

1. 光について

光とは？

光と物質の相互作用

光の波長

2. 赤外吸収スペクトル(IR:Infrared)

振動, 回転準位

気体の振動回転スペクトル

液体や固体のIRスペクトル

3. ラマン散乱分光法

光の散乱

ラマン散乱の原理

ストークス線, アンチストークス線

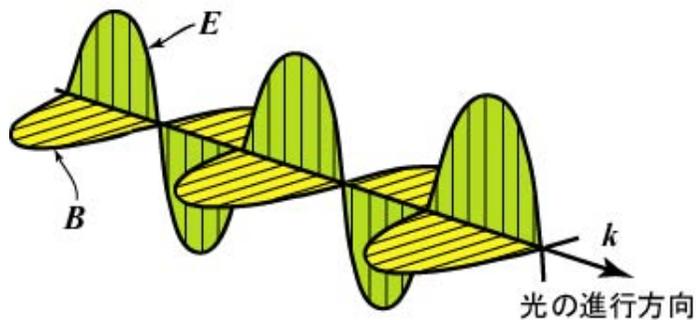
1. 光について

光とは？

光については昔から多くの議論がなされてきた...

波動説

反射・屈折・回折・干渉
→ 波の一般的な性質



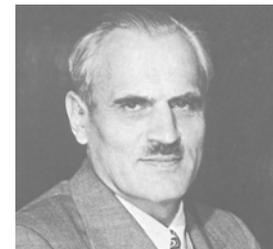
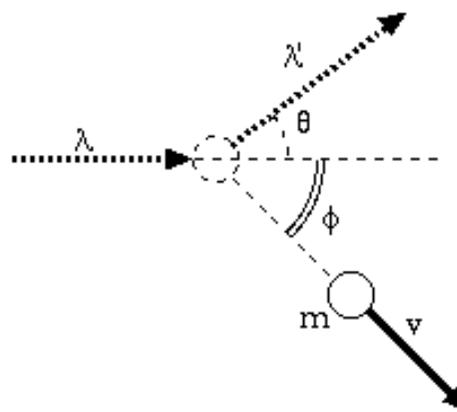
直交する電場(E)と磁場(B)の波
(電磁波)



James Clerk Maxwell

粒子説

コンプトン散乱
→ 光の粒子(光子)によって説明できる

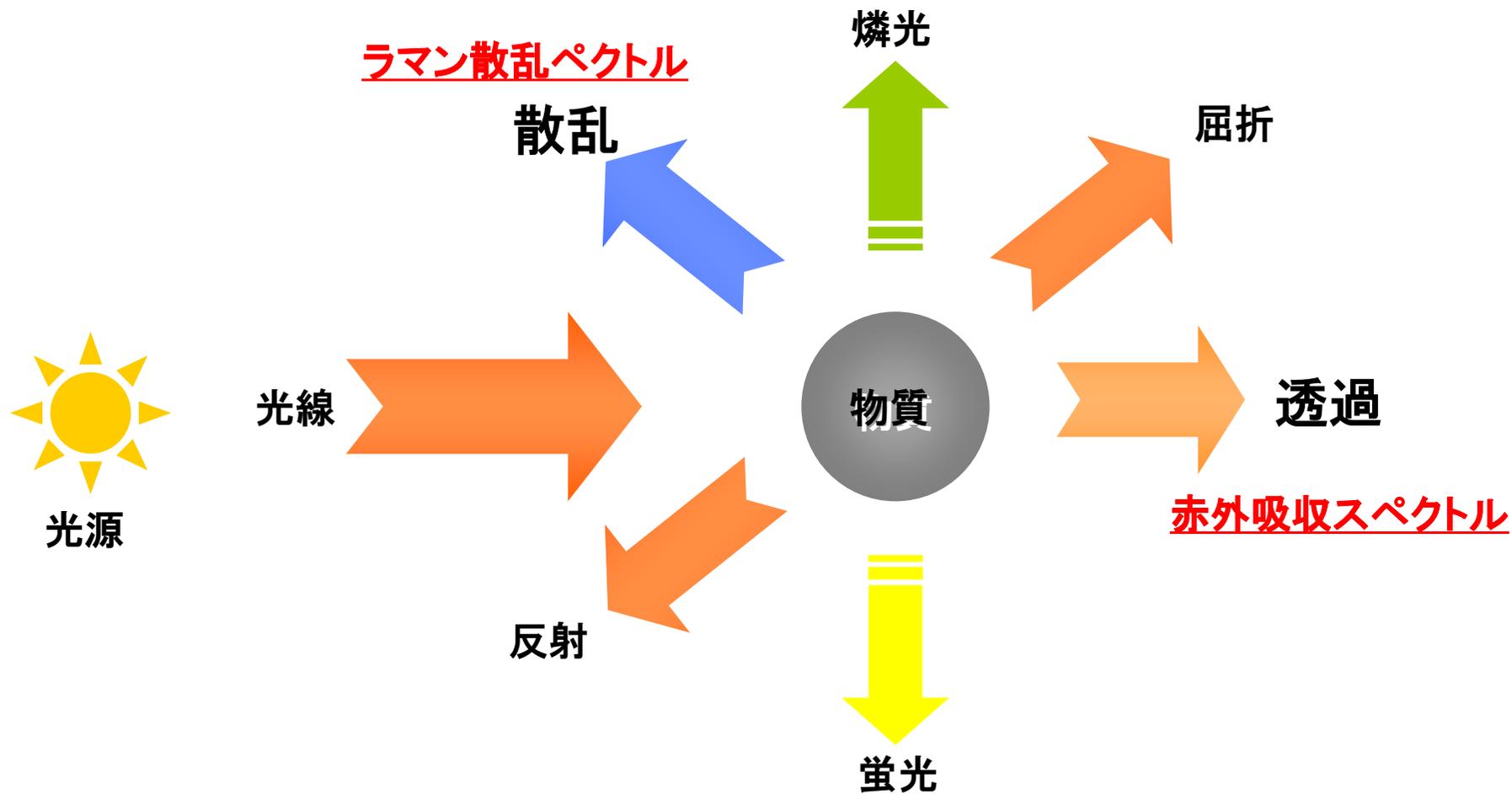


Arthur Holly Compton

現在では波動性と粒子性をあわせもつと考えられている。

光と物質の相互作用

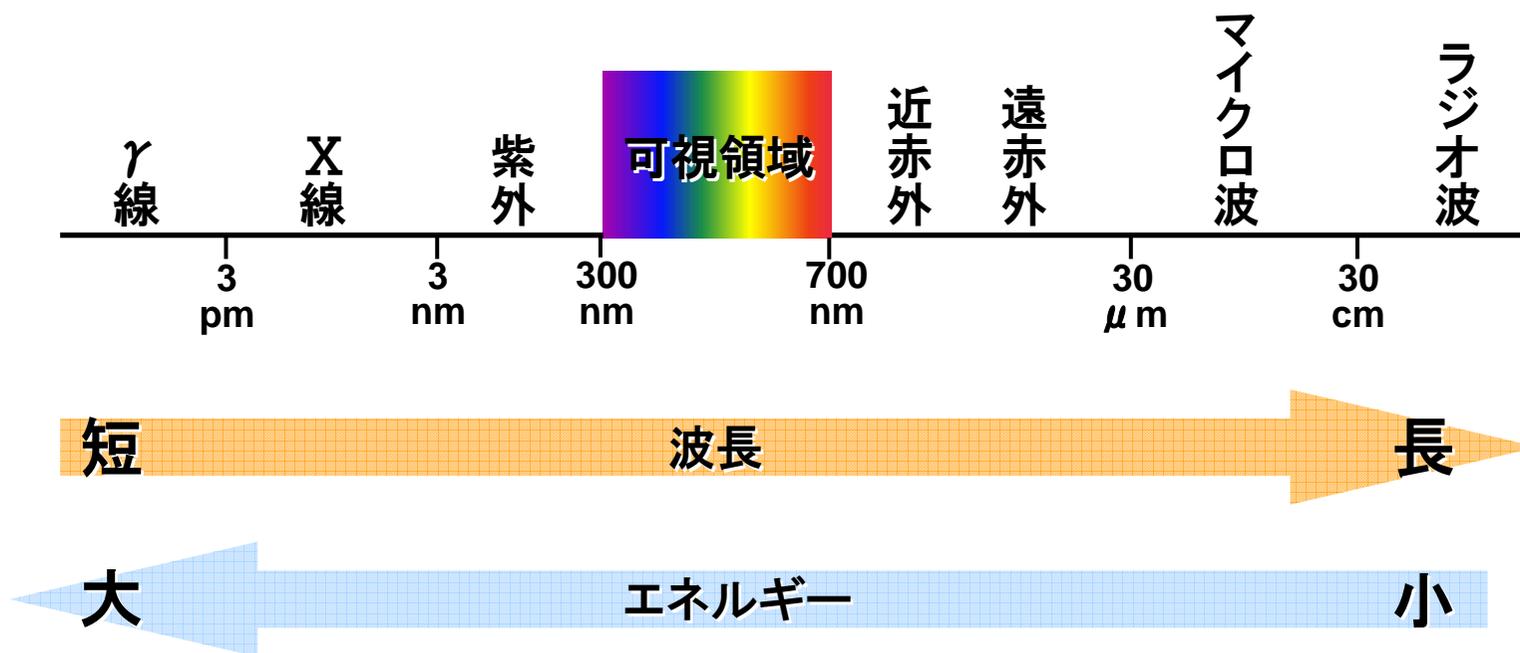
光を物質に照射するといろんなことが起こる



光の種類と波長

光は波長によって多くの種類が存在する。

$$E = h\nu = h\frac{c}{\lambda}$$

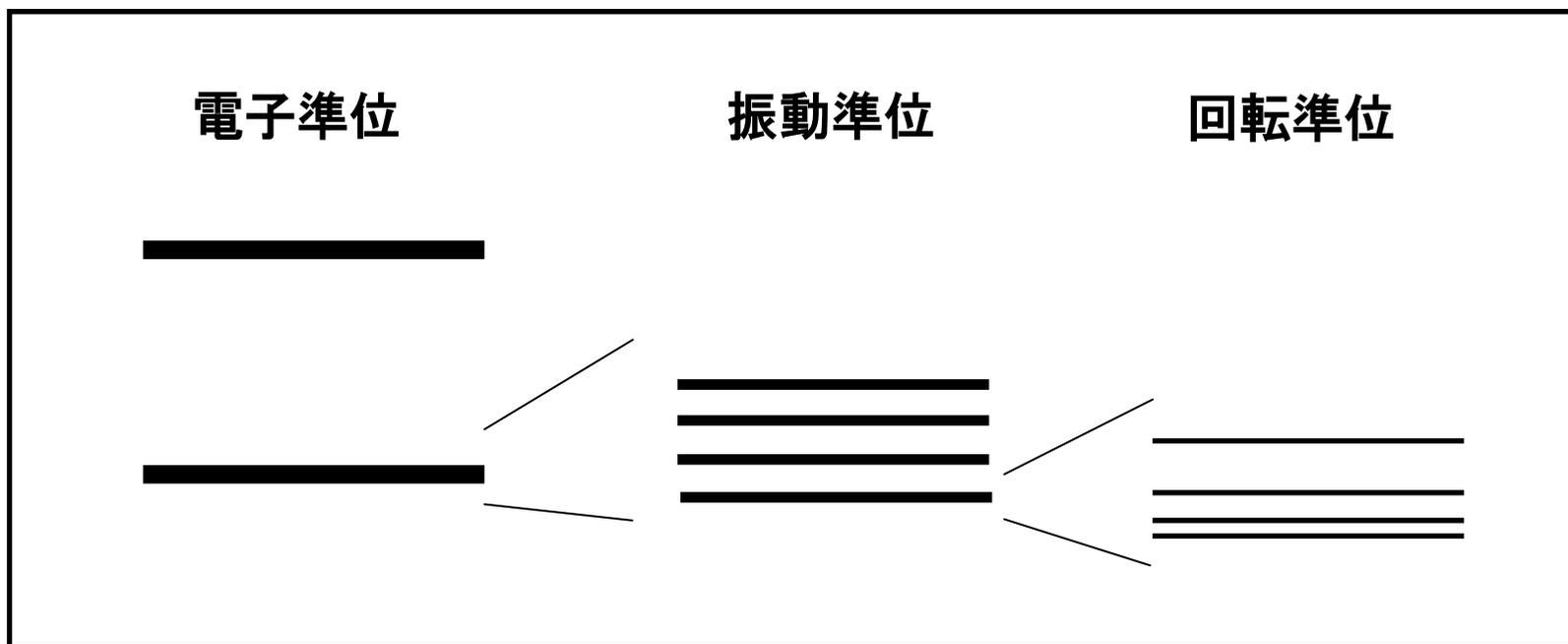


2. 赤外吸収スペクトル(IR:Infrared)

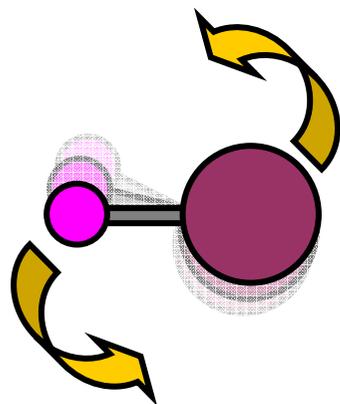
分子のエネルギー準位

分子は量子化されたエネルギー準位を持っている

- ・電子準位 軌道内の電子のエネルギー
- ・振動準位 分子内の結合の振動のエネルギー
- ・回転準位 分子の回転のエネルギー



分子の回転運動



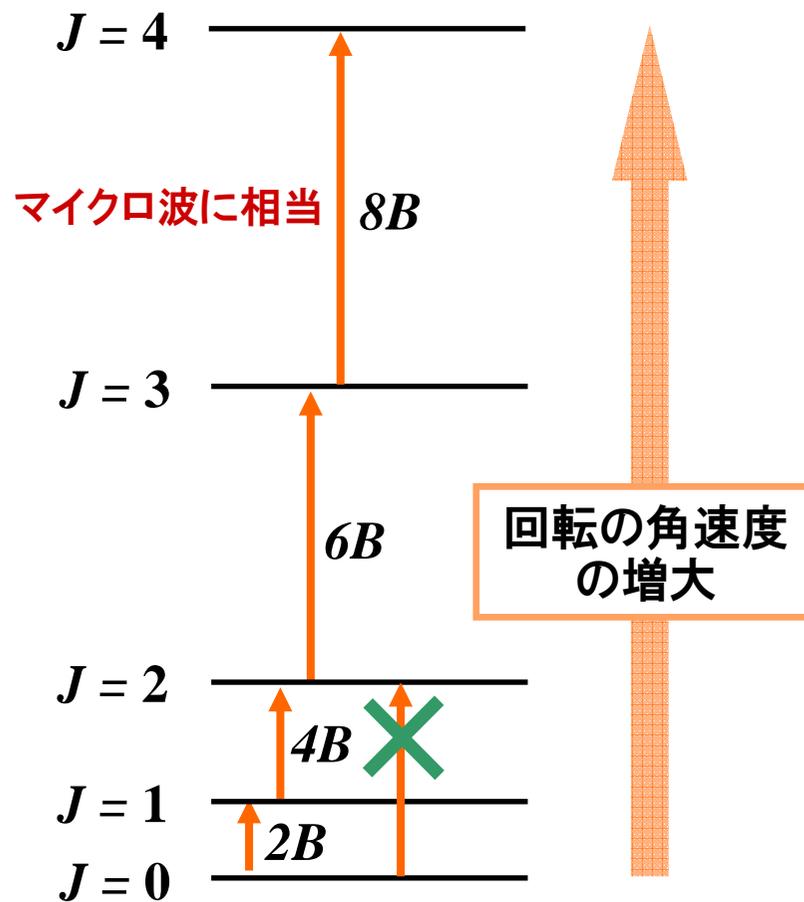
H-Cl分子の回転

剛体回転子のエネルギー

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

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

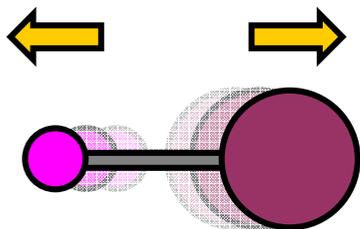
回転のエネルギー準位



選択律

$$\Delta J = \pm 1$$

分子の振動



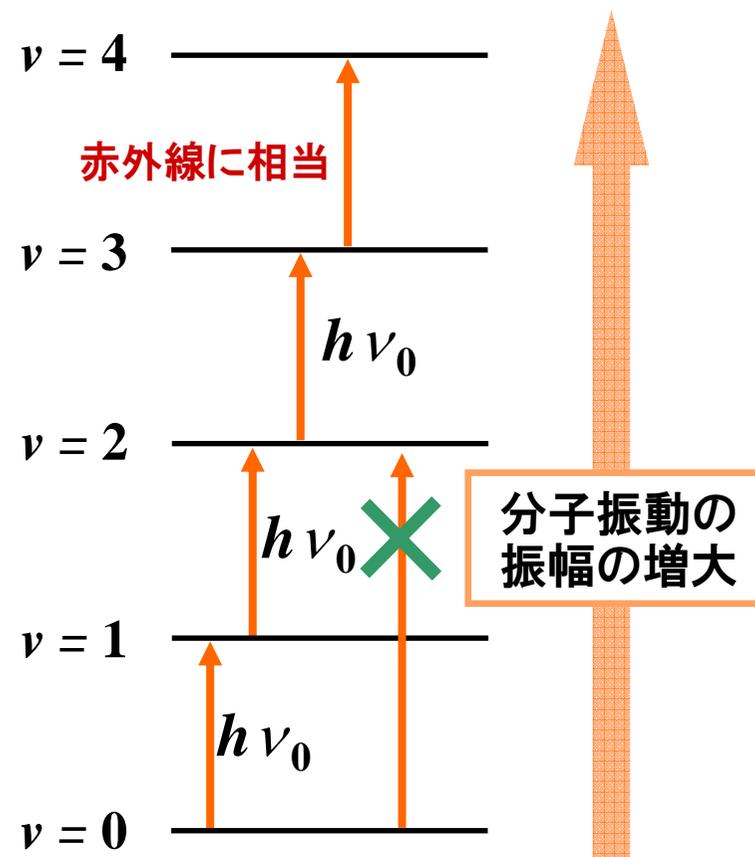
H-Cl分子の振動

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



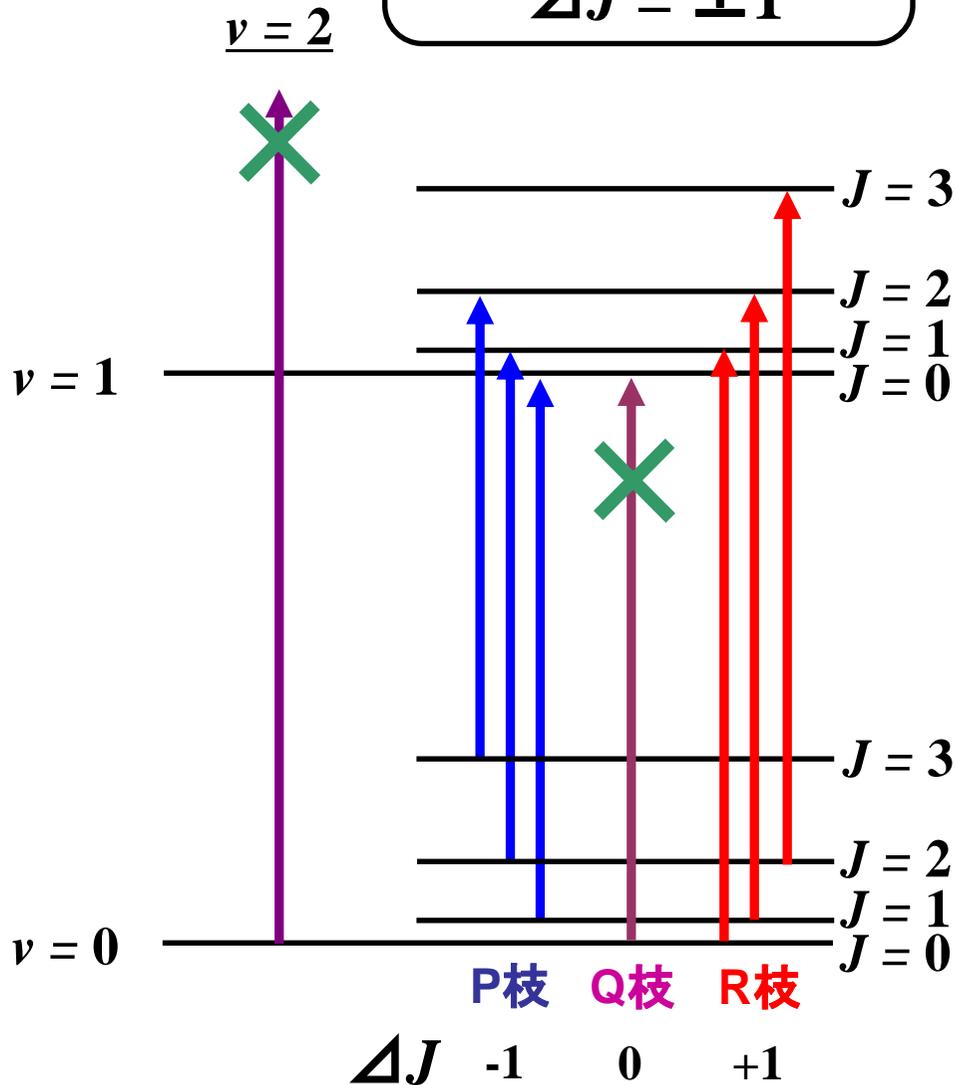
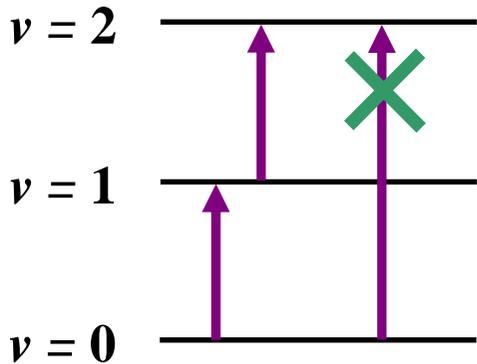
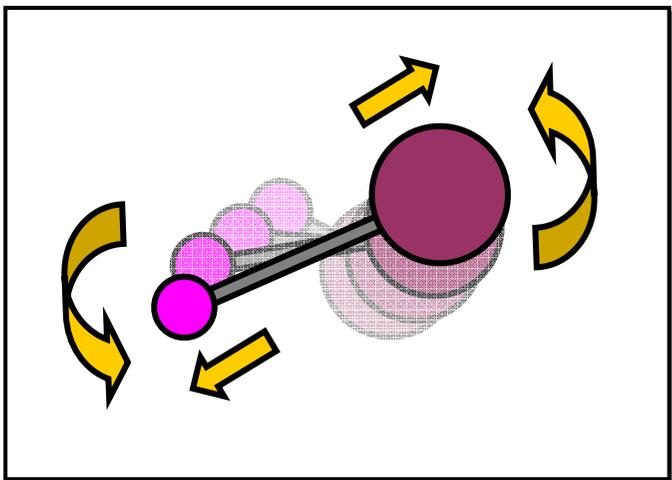
選択律

$$\Delta v = \pm 1$$

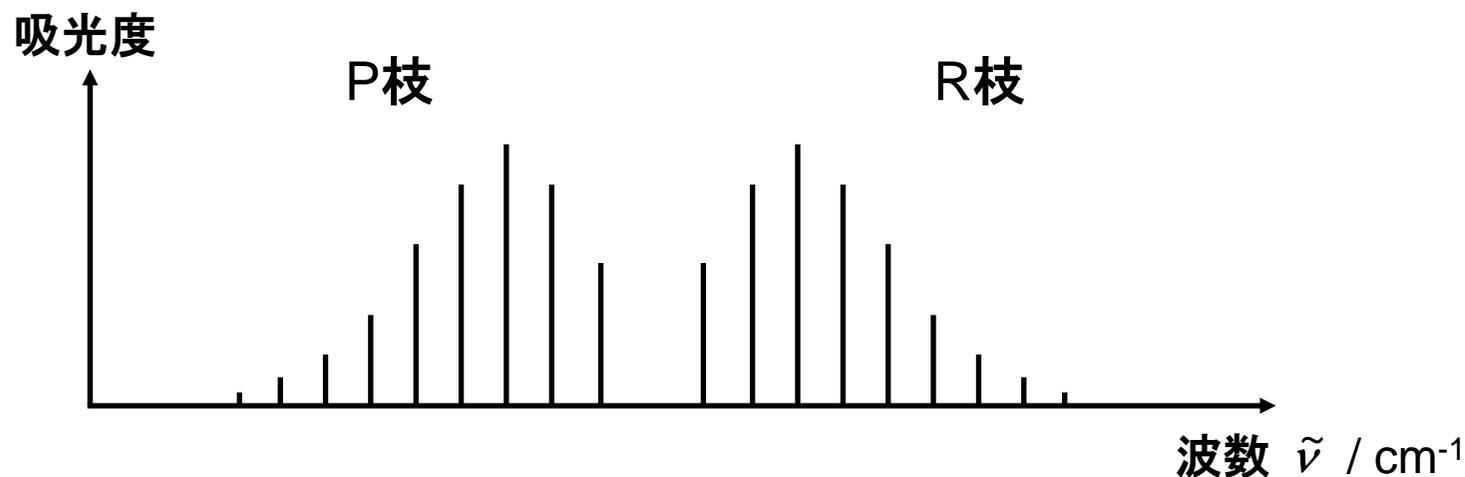
振動回転準位

気体では振動準位と回転準位の遷移が同時に起こる

選択律
 $\Delta v = 1$
 $\Delta J = \pm 1$



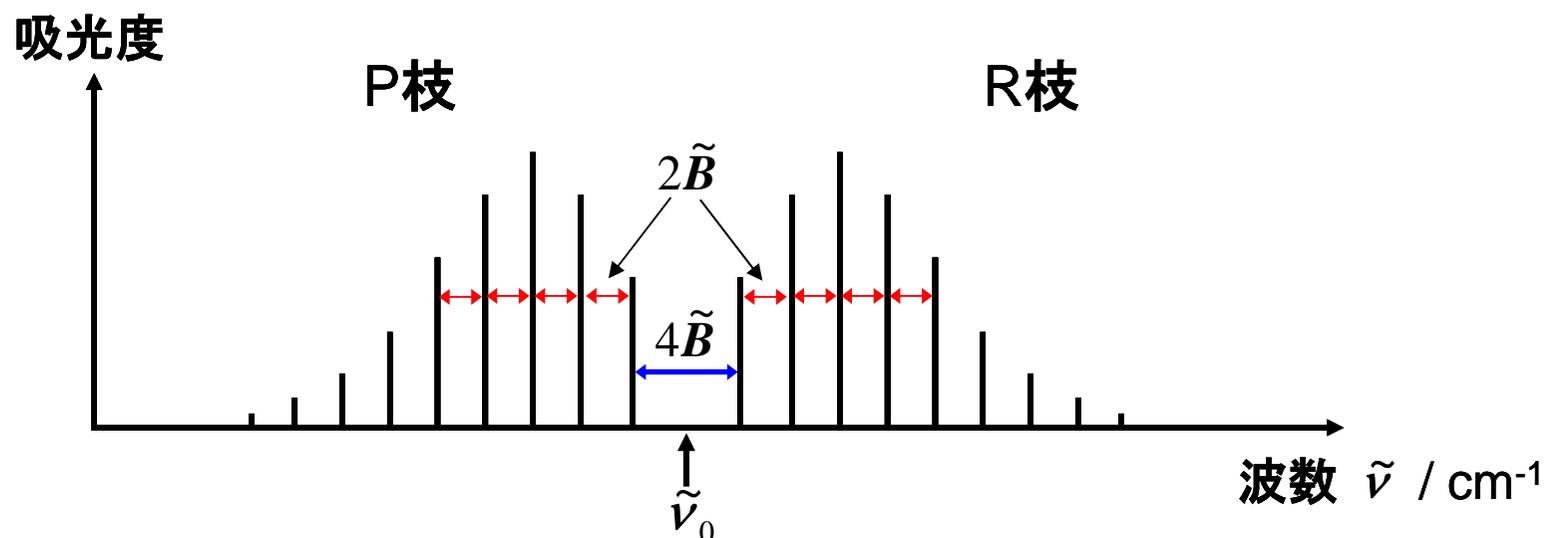
気体の赤外吸収スペクトル（振動回転スペクトル）



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

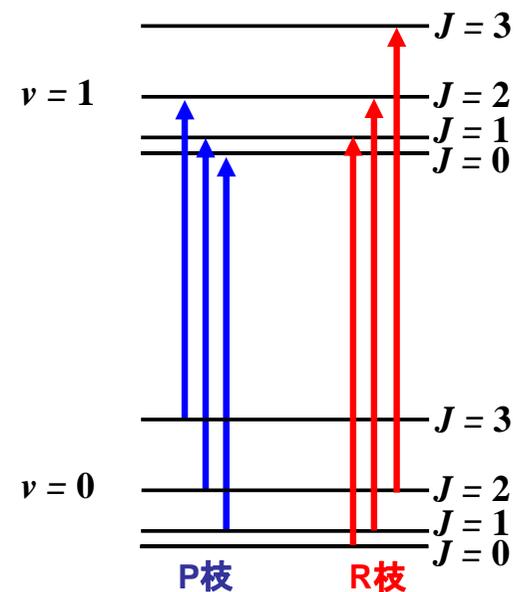
(振動数の単位系) $G_t = G_v + G_r = \tilde{\nu}_0 \left(v + \frac{1}{2} \right) + \tilde{B}J(J+1)$

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

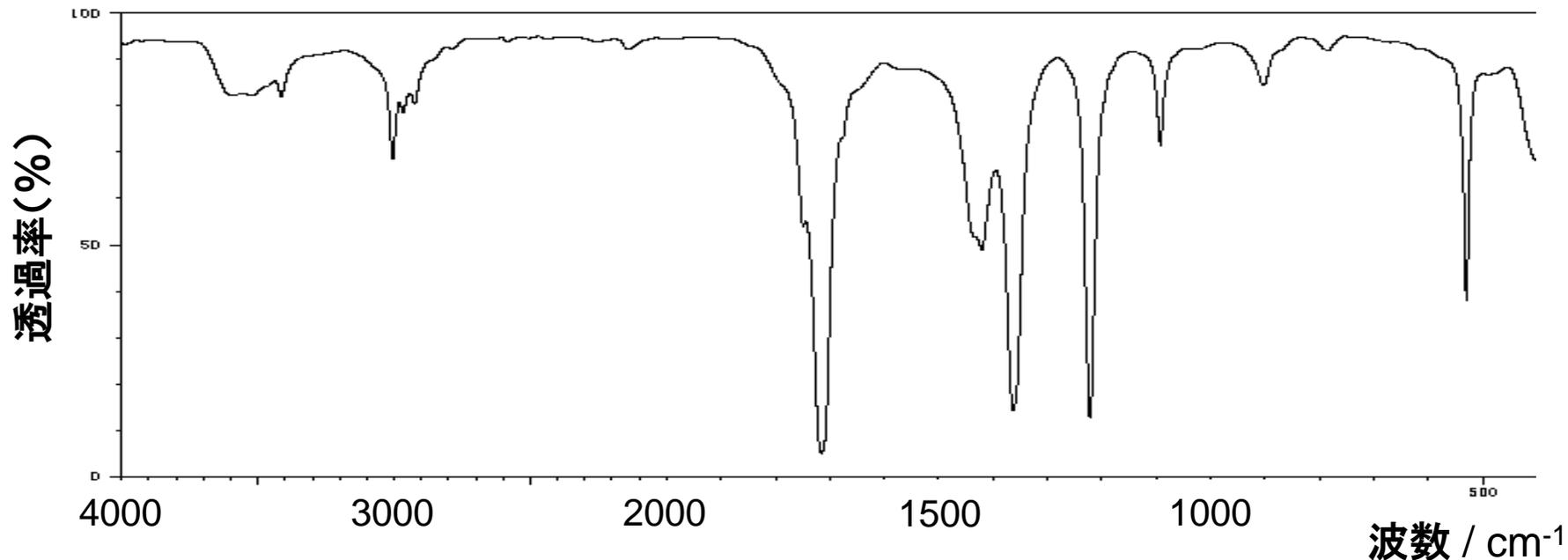
$$\tilde{B} = \frac{B}{hc} = \frac{\hbar^2}{2Ihc} = \frac{h}{8\pi^2 \mu r^2} \leftarrow \text{結合距離}$$

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

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。

固体や液体の赤外吸収スペクトル

アセトンのIRスペクトル



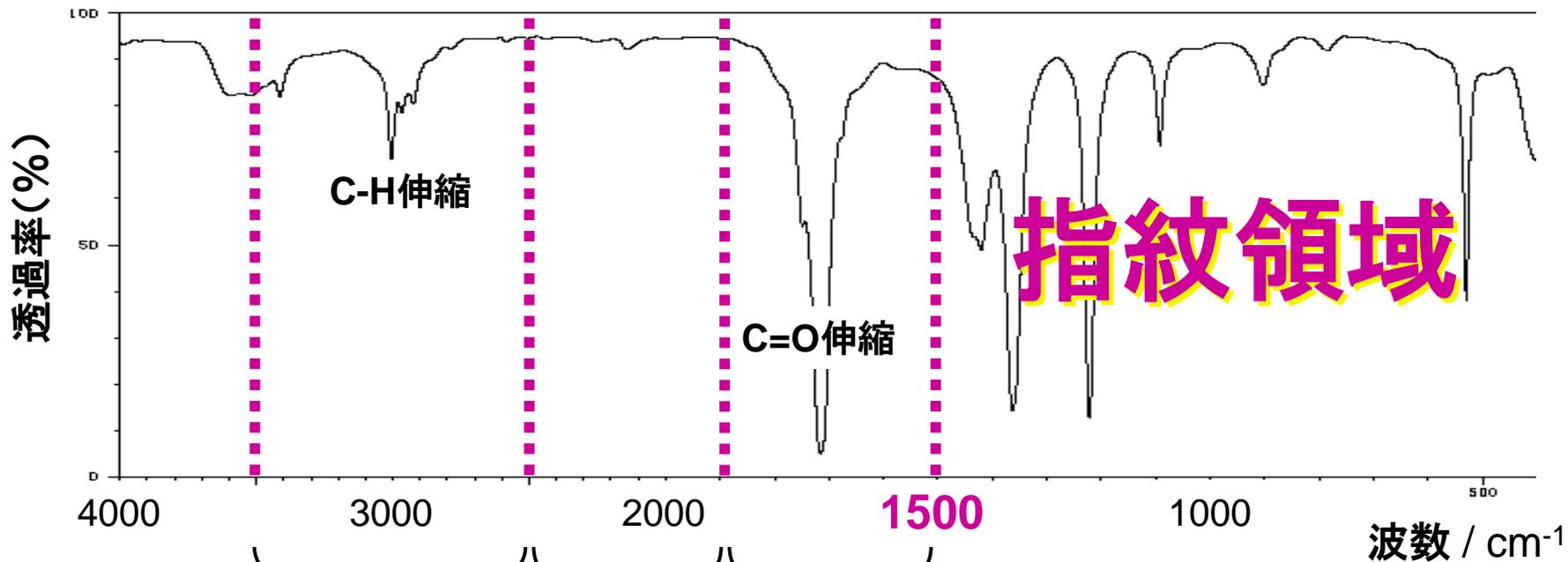
固体や液体では回転運動が制限されるため、回転遷移は見られない。



分子の振動準位の遷移によるIR吸収

固体や液体の赤外吸収スペクトル

アセトンのIRスペクトル



O-H
N-H
C-H
伸縮振動

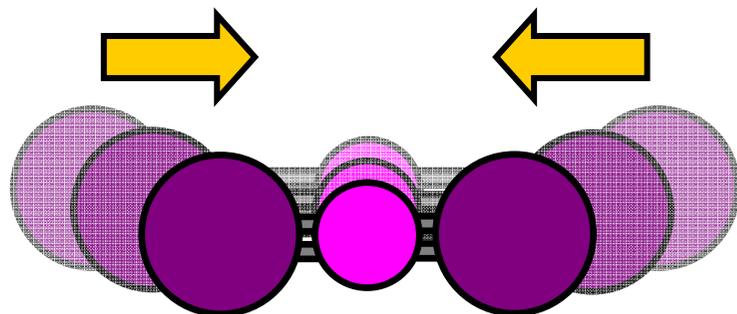
C≡C
C≡N
X=Y=Z
伸縮振動

C=C C=O
C=N N=O
伸縮振動
N-H
変角振動

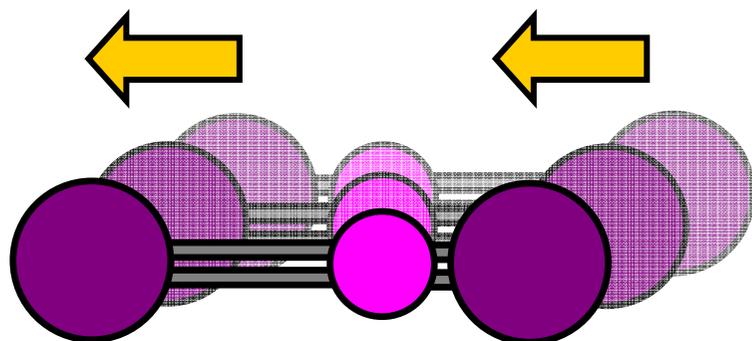
$$\nu_0 = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

CO₂の振動モード

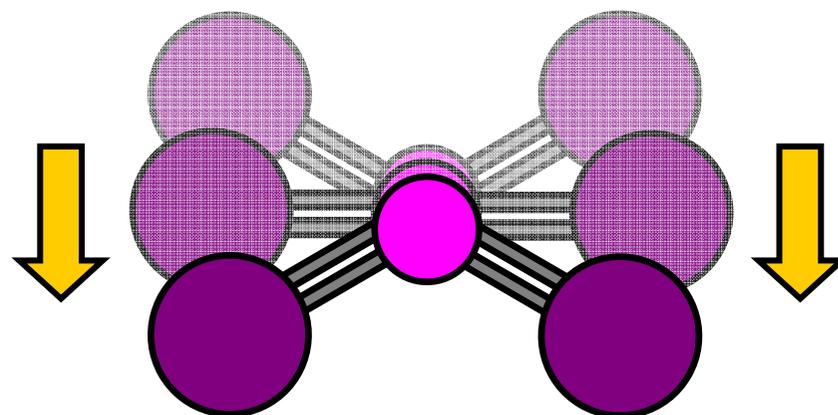
分子には様々な振動モードが存在する。



対称伸縮振動



反対称伸縮振動



変角振動

それぞれの振動モードに対して異なる振動数を持つ

赤外吸収スペクトルからわかること

気体の場合

回転振動スペクトル

→ 二原子分子の原子間距離、結合の力の定数を求められる。

固体や液体の場合

振動スペクトル

→ 分子内の結合を知ることができる。

未知試料の同定、官能基の導入など。

3. ラマン散乱スペクトル

ラマン散乱の歴史



チャンドラセカール・ベンカータ・ラマン
インドのカルカッタ大学の教授

地中海の航海中に海の青い色に関心を持ち、光の散乱現象についての研究を始める

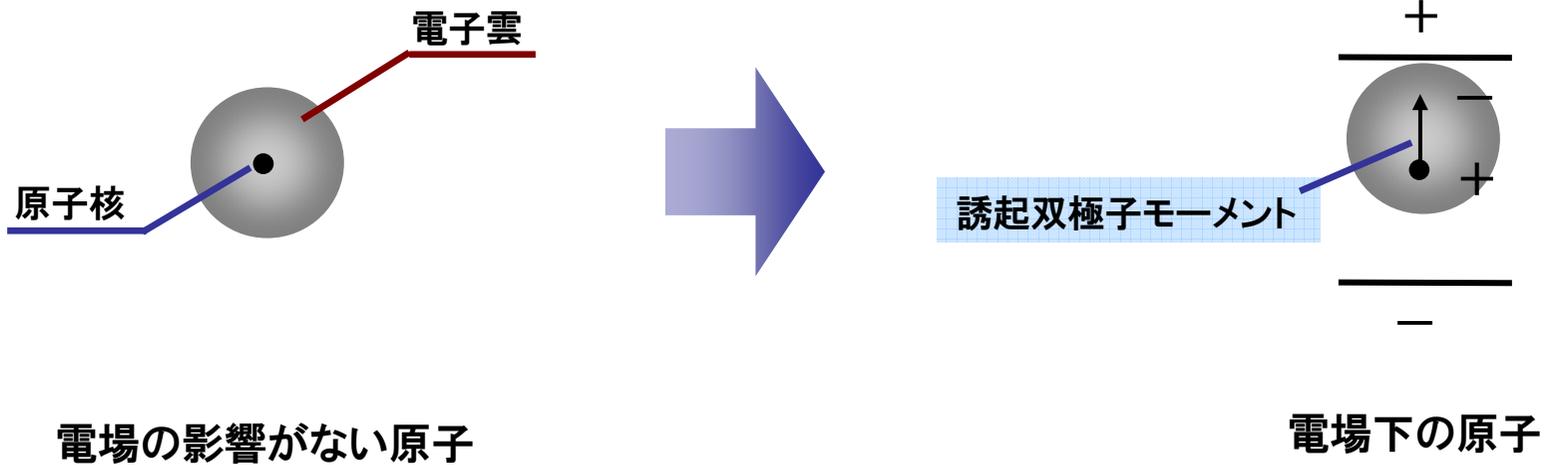
水の散乱光に入射光とは異なる波長の散乱光が存在することを見出す。

さらに1928年、ベンゼンの散乱光を写真乾板に記録することに成功した。これが世界最初のRamanスペクトルである。

この発見に対して1930年にノーベル賞が与えられた。

アジアで最初の自然科学系ノーベル賞受賞者

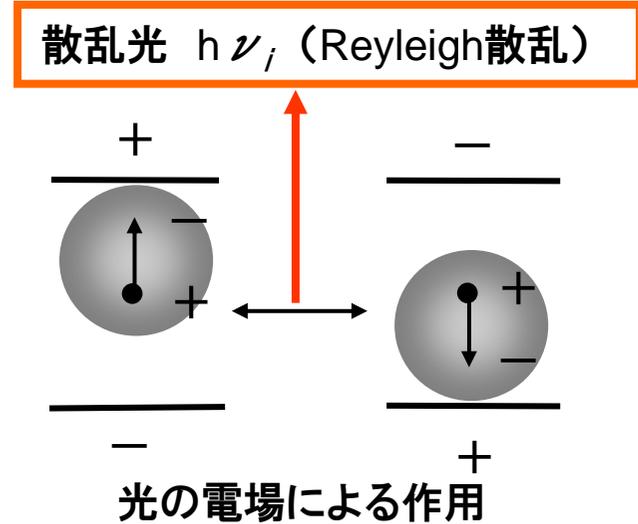
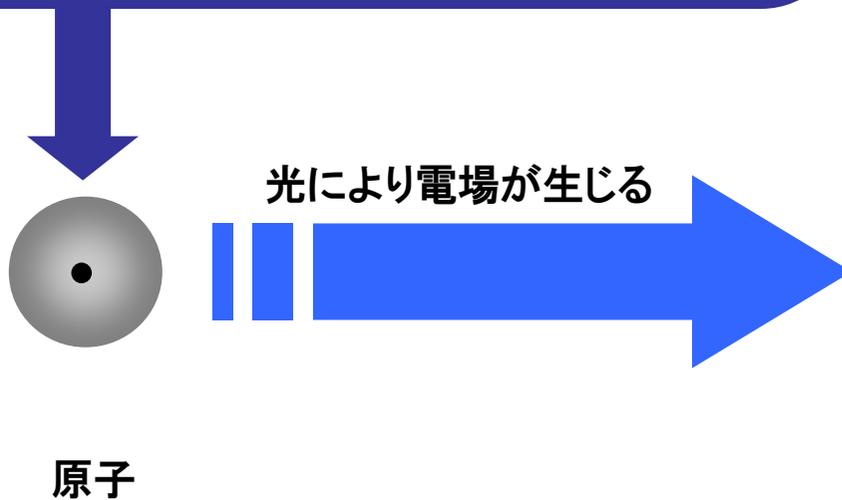
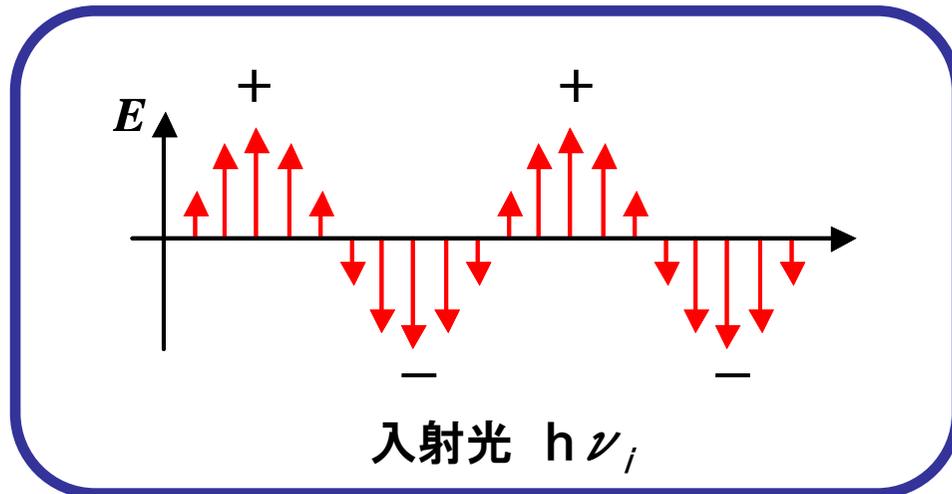
光の散乱



電場下では電子雲が歪み、双極子モーメントが生じる

→ 誘起双極子モーメント

光の散乱



入射光の振動する電場により誘起双極子モーメントが振動することで、入射光と同じ振動数の散乱光が放出される。

ラマン散乱の原理

実際の原子では核が振動している(振動数 $\nu \ll \nu_i$)



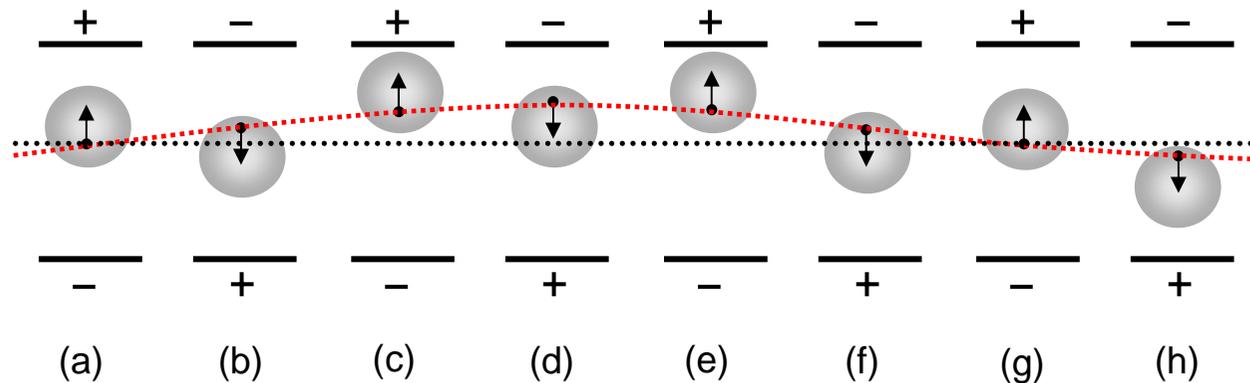
光の電場の振動(ν_i)と原子核の振動(ν)で“うなり”が生じる



双極子モーメントの振動に $(\nu_i + \nu)$ と $(\nu_i - \nu)$ の成分が生まれる



Raman散乱



ストークス線とアンチストークス線

ストークス線の強度 $\propto v=0$ の分子数

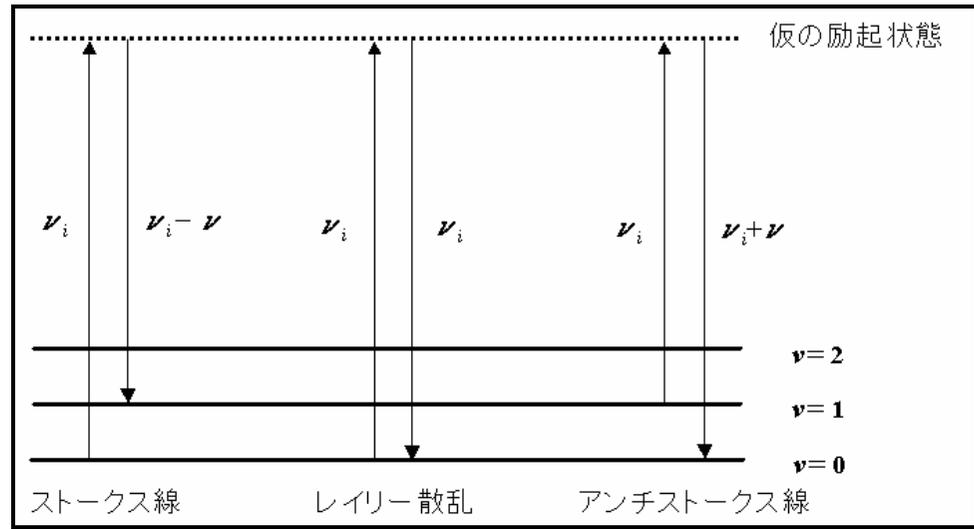
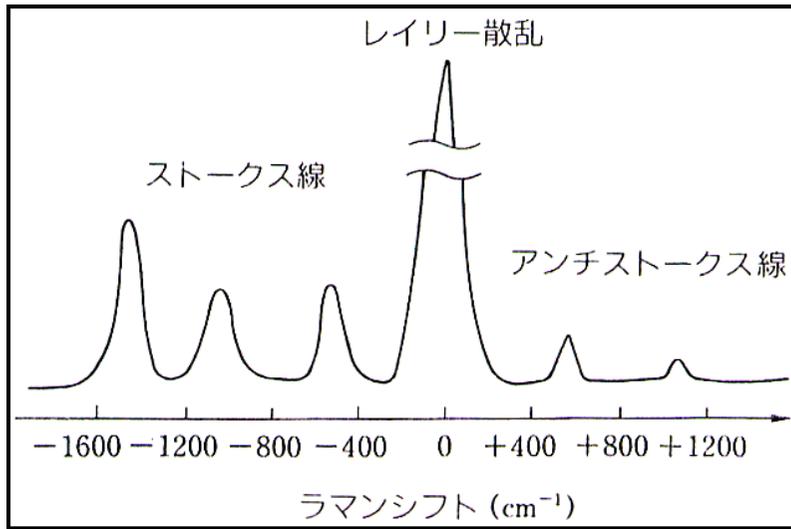
アンチストークス線の強度 $\propto v=1$ の分子数



ボルツマン分布則より、 $v=1$ の分子の数は $v=0$ の分子の数よりも少ない



アンチストークス線の強度 < ストークス線の強度



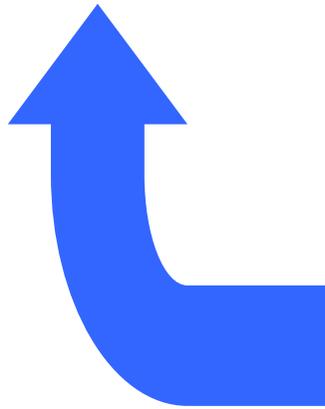
ラマン散乱の原理

$$\mu = \underline{\alpha} E$$

μ : 誘起双極子モーメント

α : 分極率

E : 光の電場



$$E = E_0 \cos 2\pi\nu_i t$$

$$\alpha = \alpha_0 + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q} \right)_0 Q$$

$$Q = Q^0 \cos 2\pi\nu t$$

α_0 : 平衡位置での分極率

E_0 : 電場の振幅

Q : 原子核の変位

Q^0 : 原子核の最大変位

ラマン散乱の原理

$$\begin{aligned}\mu &= \left[\alpha_0 + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q} \right)_0 Q \right] E_0 \cos 2\pi\nu_i t \\ &= \alpha_0 E_0 \cos 2\pi\nu_i t + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q} \right)_0 E_0 \cos 2\pi\nu t \cdot \cos 2\pi\nu_i t \\ &= \alpha_0 E_0 \cos 2\pi\nu_i t + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q} \right)_0 Q^0 E_0 [\cos 2\pi(\nu_i + \nu)t + \cos 2\pi(\nu_i - \nu)t]\end{aligned}$$

 レイリー散乱

 ラマン散乱

選択則

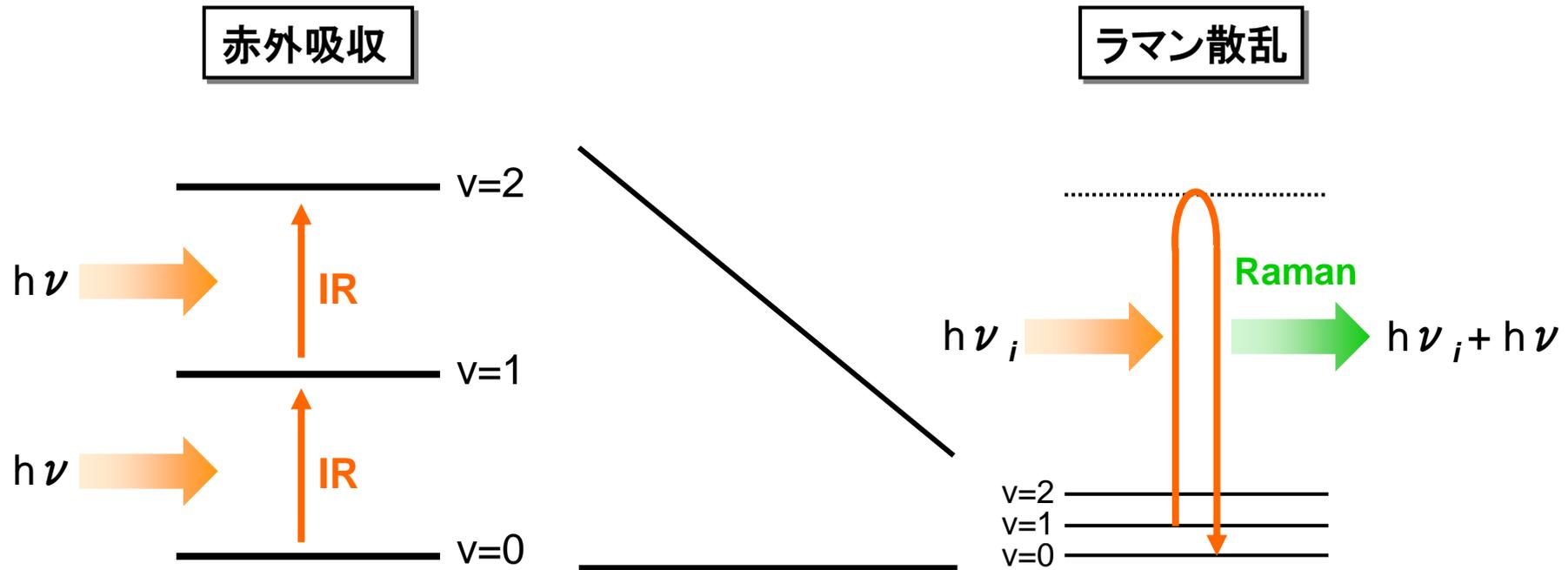
$\left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q} \right)_0 \neq 0$ の場合のみラマン散乱が起こる

ラマン活性と赤外活性

	対称伸縮振動 (symmetric stretching mode)	逆対称伸縮振動 (antisymmetric stretching mode)	変角振動 (bending mode)
	O=C=O O=C=O O=C=O	O=C=O O=C=O O=C=O	O=C=O O=C=O O=C=O
振動変位による分極率楕円体の変化			
分極率テンソル成分の微分			
ラマン	活性 ($\nu_1=1340\text{cm}^{-1}$)	不活性	不活性
振動変位による分子双極子モーメントの変化	O=C=O O=C=O O=C=O - + - - + - - + -	O=C=O O=C=O O=C=O - + - - + - - + - ← → ← → ← →	O=C=O O=C=O O=C=O ↑ ↓ ↑ ↓ ↑ ↓
双極子モーメントの微分			
赤外	不活性	活性 $\nu_3=2349\text{cm}^{-1}$	活性 $\nu_2=667\text{cm}^{-1}$

ラマン散乱と赤外吸収

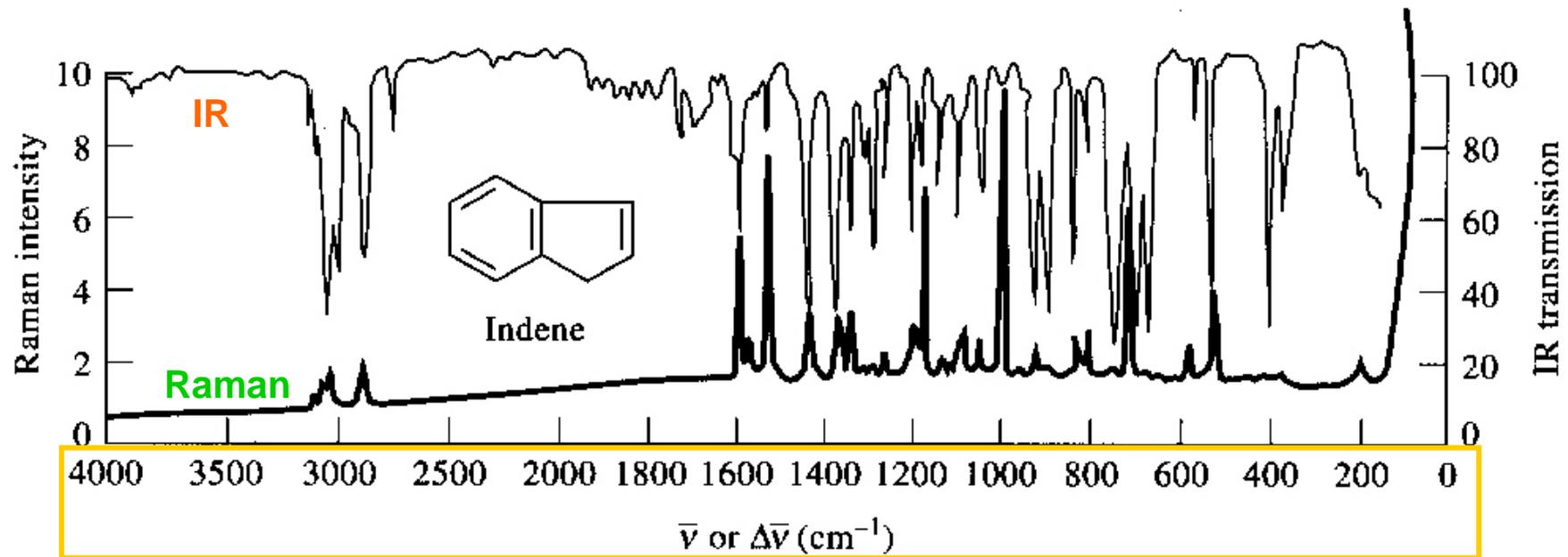
分子の振動状態に関する知見を得るための技術



吸収される光の振動数(or 波長)
から分子振動の知見を得る

入射光と散乱光の振動数(or 波長)の差
から分子振動の知見を得る

測定例



IR: 吸収された光の振動数

ラマン: 入射光と散乱光の振動数の差(ラマンシフト)

ラマン散乱の測定技術

ラマン散乱分光法の短所は...

ラマン散乱光の強度が非常に弱い！

→ レイリー散乱に隠れてしまう
S/Nの低下

きれいなスペクトルを得るには...

光源の強度を上げる



光源にレーザーを用いる

散乱強度を上げる



共鳴ラマン分光法

共鳴ラマン

吸収帯付近の波長を用いることで散乱強度が増大する

