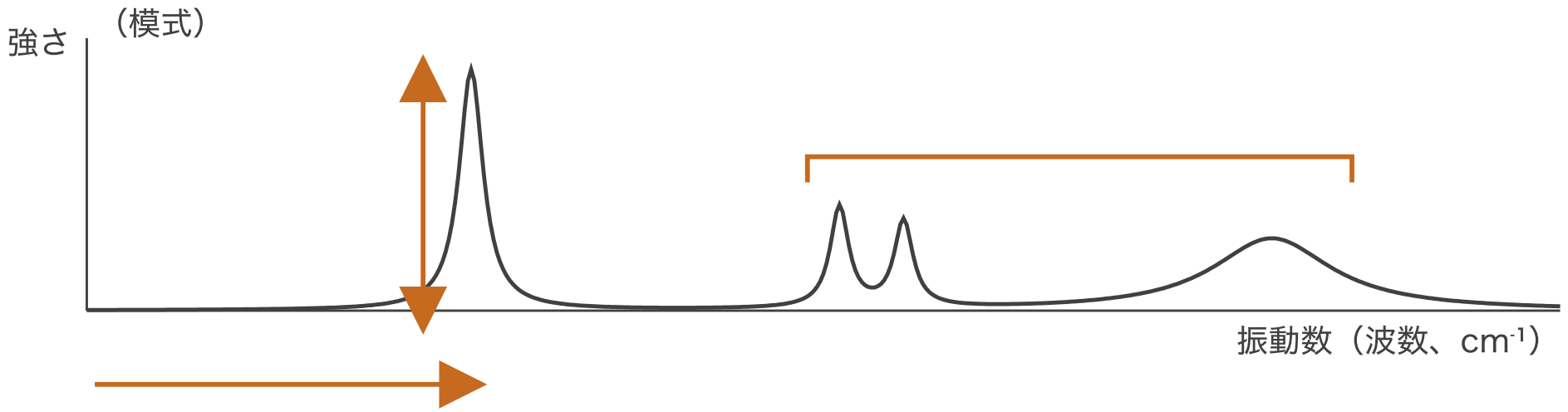
これは何の分子か

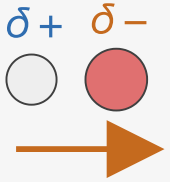
機器分析特論 2 第 1 回 ｜ 教科書 第 1 章

赤外スペクトルを、分子の動きから読み解く

この 3 回で学ぶこと

これは何の分子か	どんな形をしているか	周りに何があるか
第 1 回 赤外で同定する ▲ 今日	**第 2 回** 共役・配座・鏡像異性体	**第 3 回** pH・溶媒・水素結合

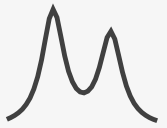




強さ
振動で、電荷の偏り（双極子）が変わる量



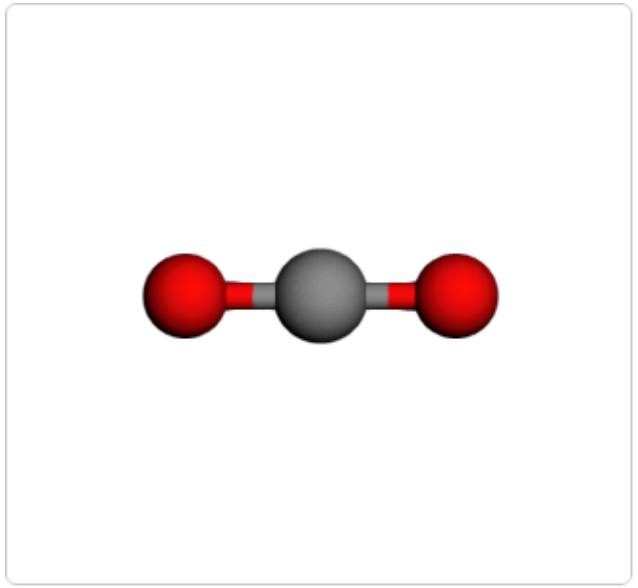
振動数（波数）
結合の強さと原子の質量



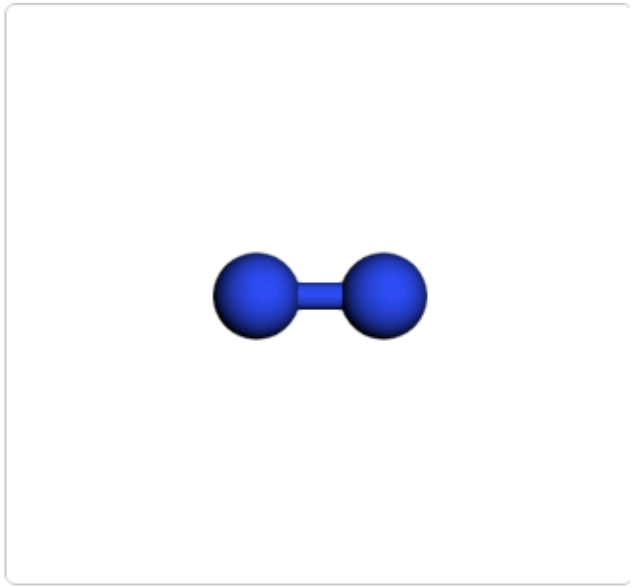
形・本数
周りの分子、振動どうしの混ざり

図は赤外。第 2 回からの紫外可視も同じ 3 つで読む。スライドは手元の端末でも試せる。成績は manaba の小テストだけ

問い 1　N_2 は赤外を吸収しないのに、なぜ CO_2 は吸収するのか



CO_2（空気の約 0.04 %）



N_2（空気の約 78 %）

地球が出す赤外線を、CO_2 は吸収して温室効果を生む。N_2 は吸収しない

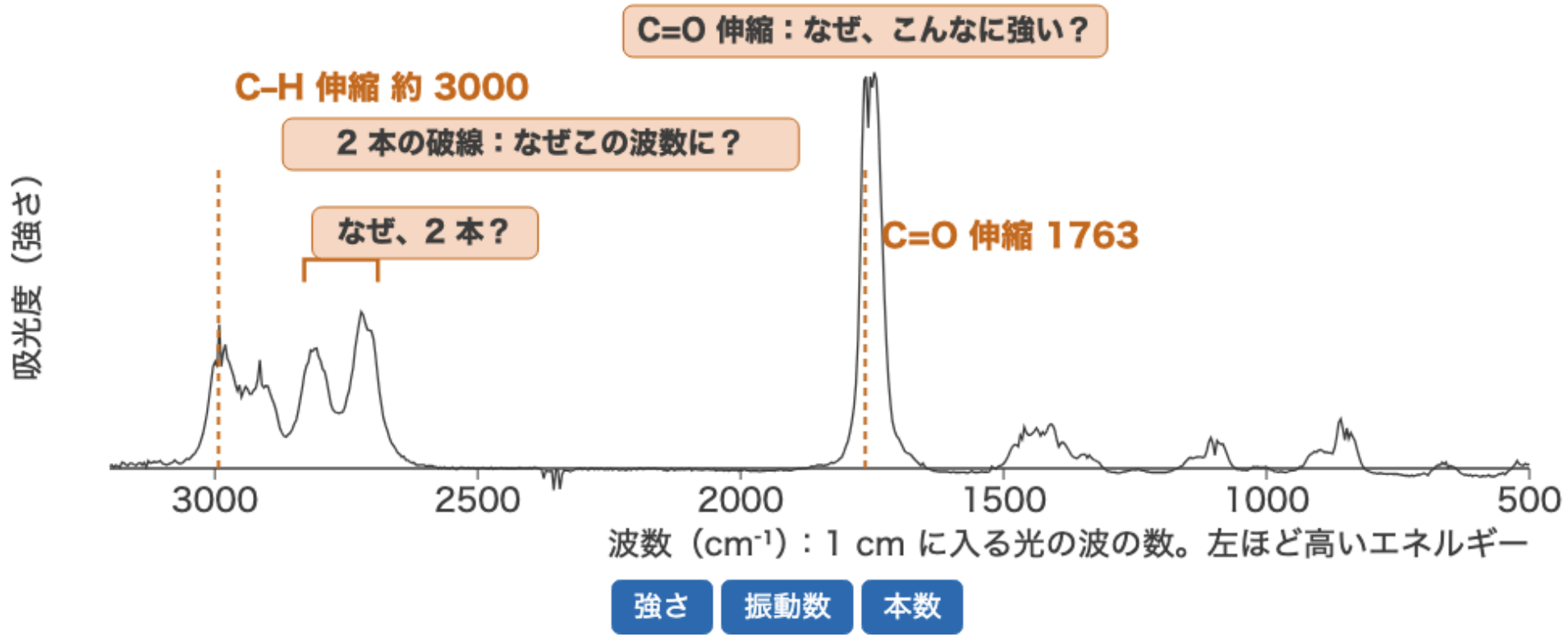
予想　理由はどれか

1. N_2 の結合は強すぎて、振動しない
2. N_2 の振動では双極子が変わらない
3. CO_2 のほうが、分子が大きい

今日読み解くスペクトル：プロパナール

教科書 第 1 章

- 赤外スペクトルは、分子の振動を映す。この 1 本から何が読めるか



実測：US EPA FTIR 参照スペクトル（プロパナール CH_3CH_2CHO、気相、100 ℃）

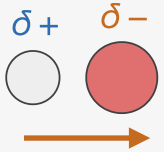
今日の流れ

教科書 第 1 章

これは何の分子か	どんな形をしているか	周りに何があるか
第 1 回 赤外で同定する ▲ 今日	**第 2 回** 共役・配座・鏡像異性体	**第 3 回** pH・溶媒・水素結合

問い 1　N_2 は赤外を吸収しないのに、なぜ CO_2 は吸収するのか

その前に、基礎の確認：振動の準位と、双極子（p.6・7）



1. 強さ　どんな振動が、赤外を吸収するか
p.6〜11　→ 問い 1 の答え



2. 振動数　ピークの波数は、何で決まるか
p.12〜19　非調和性、C=O の系列

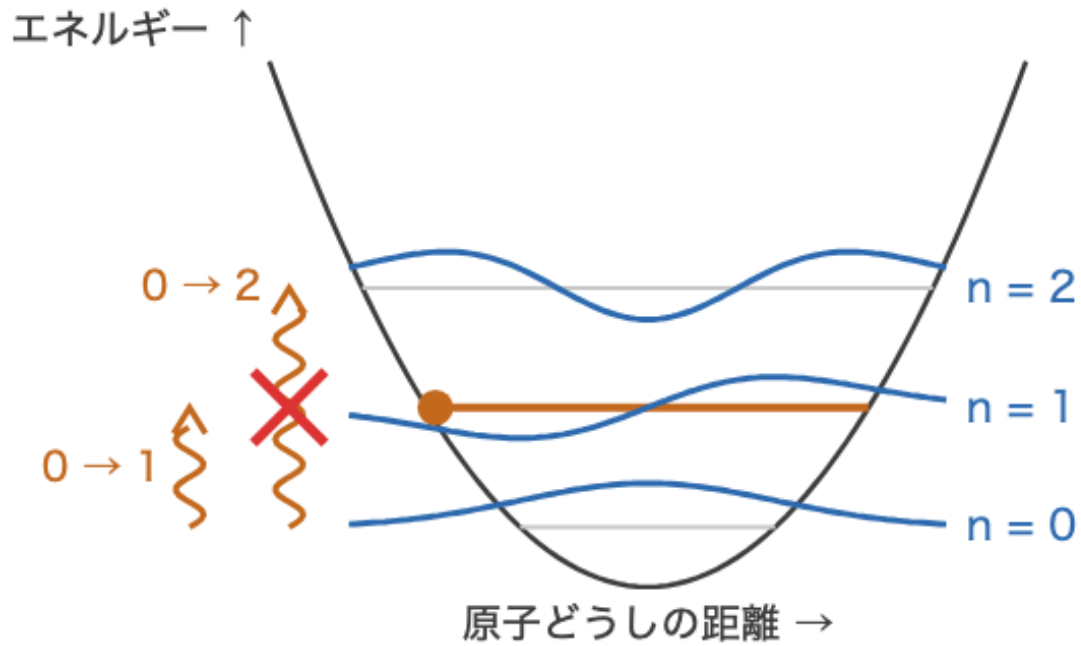


3. 形・本数　計算にないピークは、何か
p.20〜30　→ 読み解き演習

基礎の確認 分子はいつも振動している

教科書 第 1 章

- **赤外を吸収する前から、分子は振動している。では、光を吸収すると何が変わるのか**



分子の揺れ（模式）



0 → 1：基本音（許容）

0 → 2：倍音（放物線では禁制）

吸収できる光 ＝ 準位の差のエネルギー

青の波：振動の波動関数（揺れの広がり）

いちばん下（n = 0）　光を吸収する（0 → 1）　**0 → 2（倍音）は？**

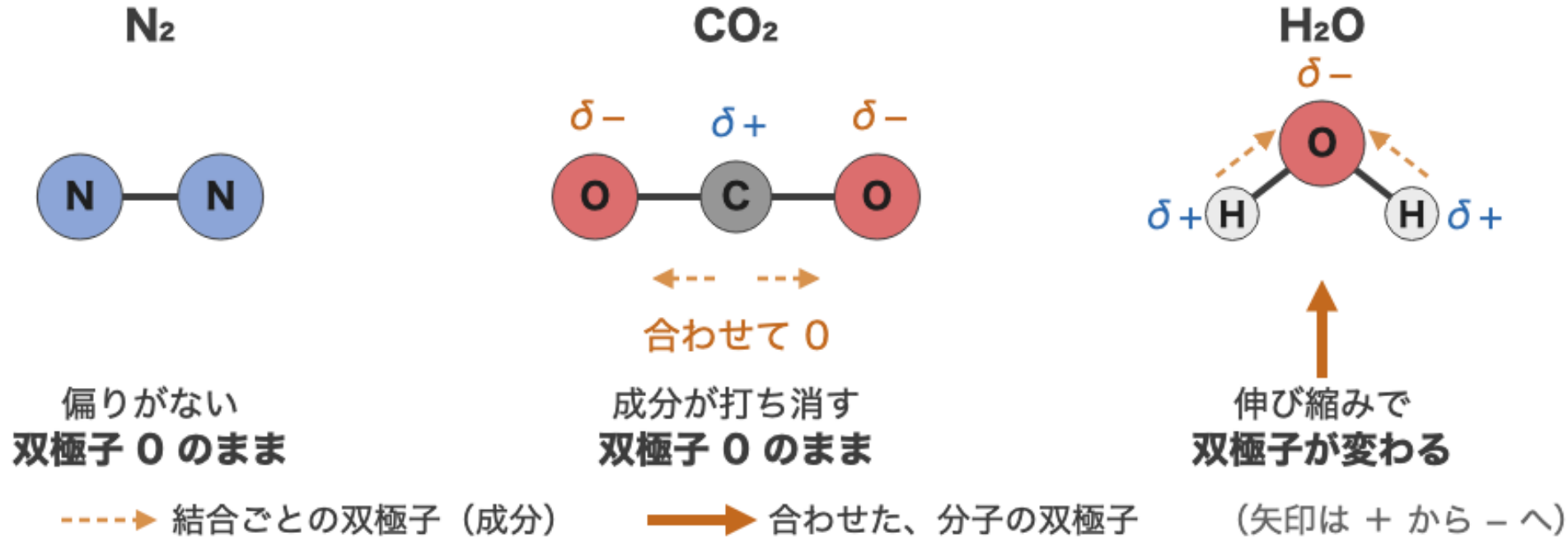
- エネルギーは**とびとびの段（準位）**。$n = 0$ でも揺れている（**零点振動**）
- 光を吸収して上へ（**励起**）。許容は $0 \to 1$（**基本音**）だけ。$0 \to 2$（**倍音**）は禁制

放物線のバネの準位の模式。n 振動の量子数（下から 0、1、2）

基礎の確認 電荷の偏りと、双極子

教科書 第 1 章

- 振動していても、赤外を吸収する分子と吸収しない分子がある。違いは、分子の中の電荷の偏り

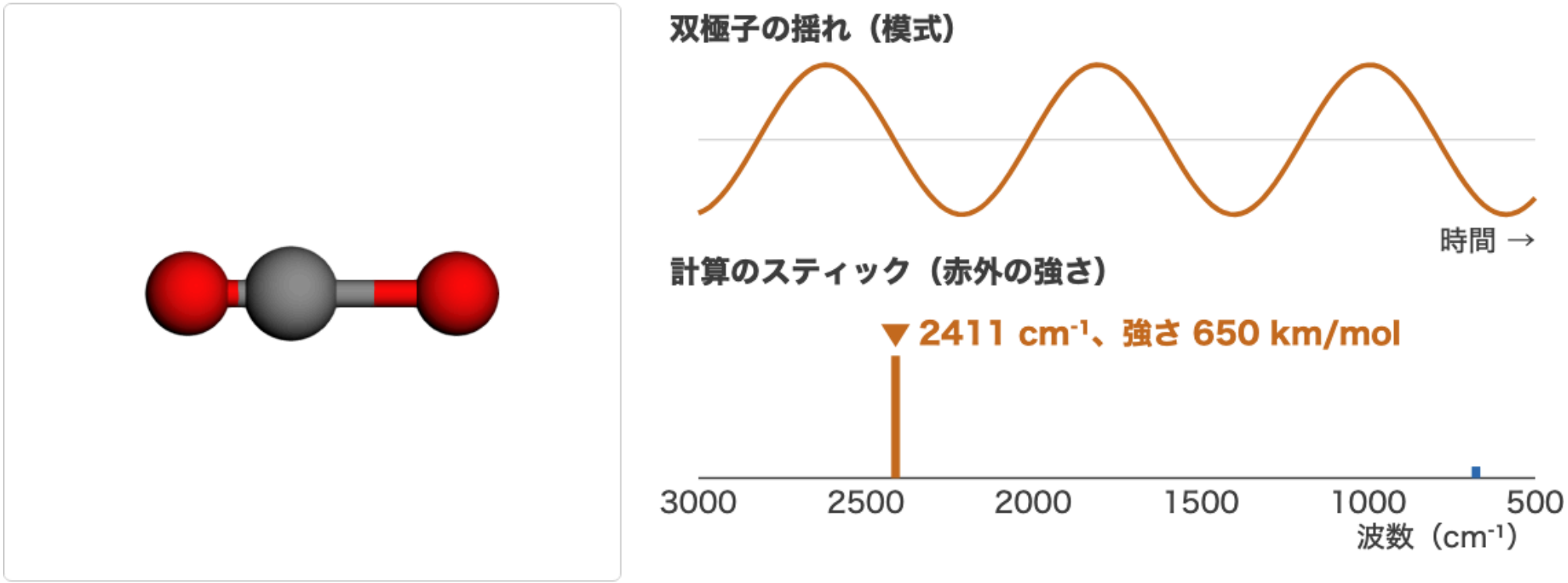


- **双極子モーメント**：分子の中の電荷の偏りの大きさと向き。電気陰性度の差で、原子に部分電荷（δ+・δ−）が乗る

振動させて、双極子を見る

教科書 第 1 章

▸ **強さの話：p.7 の双極子が、振動で変わるかを 4 つの振動で試す**



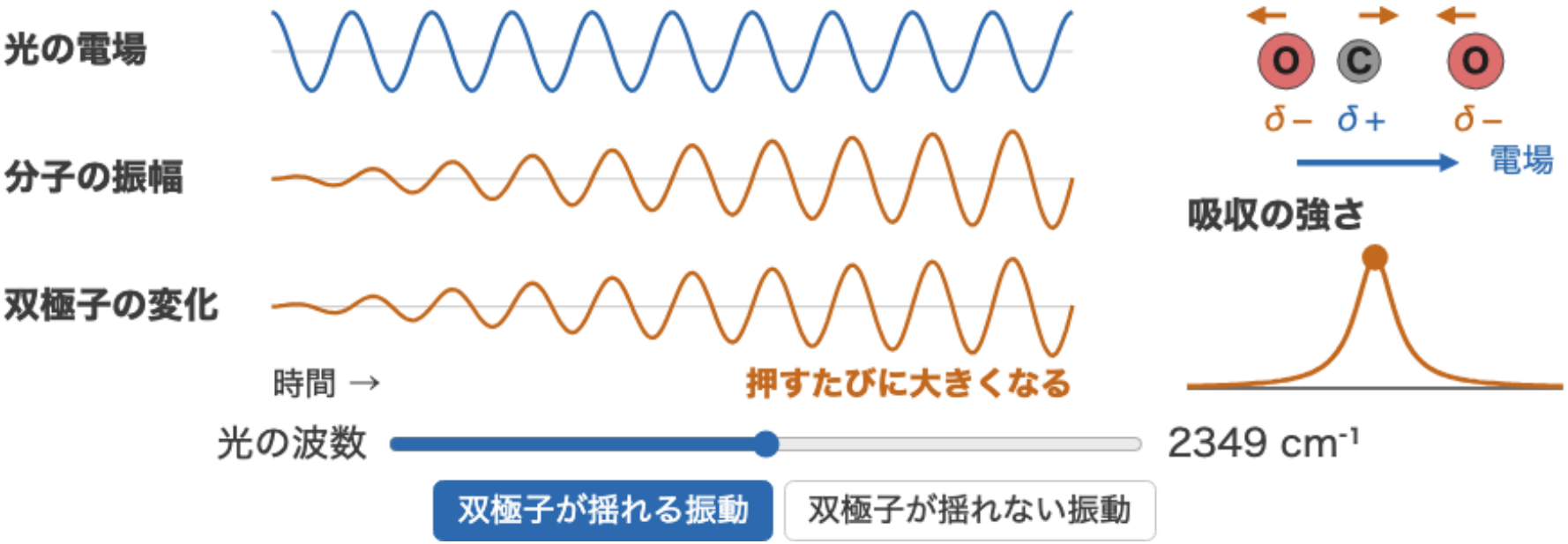
図は CO_2 の逆対称伸縮（650 km/mol）。N_2 の伸縮と CO_2 の対称伸縮では、双極子の波が平らで強さ 0

変角：結合の角度が開いたり閉じたりする振動。双極子の揺れは部分電荷を置いた模式。スティック：計算した吸収の波数と強さ（km/mol、大きいほど強く吸収する）。B3LYP-D3(BJ)/def2-TZVP、気相、補正なし

光の振動と、そろえてみる

教科書 第 1 章

▸ **双極子の揺れが、なぜ光の吸収につながるか。光の電場と分子の振幅を並べて試す**



- 電場が $\delta+$ と $\delta-$ を逆に押す。振動数がそろうと振幅が増える（**吸収**）
- 振幅が増える ＝ 1 段上の準位へ（p.6 の**励起**）

$$I \propto \left| \frac{\partial \mu}{\partial Q} \right|^2$$

I 赤外の強さ　μ 双極子モーメント　Q 振動の座標（振動に沿った原子のずれ）。図は模式。横は光が当たり始めてからの時間。光の振動数は 0 → 1 の差にそろうので、上がるのは 1 段だけ。中心は CO_2 の逆対称伸縮の実測 2349 cm^{-1}

問い 1 の答え N_2 の伸縮では、双極子が変わらない

教科書 第 1 章

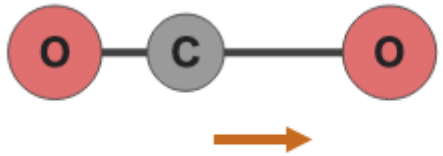
問い 1 N_2 は赤外を吸収しないのに、なぜ CO_2 は吸収するのか

N_2 の伸縮



双極子の矢印なし（0）→ 吸収しない

CO_2 の逆対称伸縮



双極子が揺れる → 吸収する

振動	実測	計算	強さ
CO_2 変角	667	677	32
CO_2 対称伸縮	1333 ＊	1372	0
CO_2 逆対称伸縮	2349	2411	650
N_2 伸縮	2330 ＊	2453	0

波数は cm^{-1}、強さ（計算）は km/mol。＊ 赤外に出ないので Raman（光の散乱で振動を測る分光法）の値（発展 3）。実測：Shimanouchi (1972)、Huber・Herzberg (1979)。計算：B3LYP-D3(BJ)/def2-TZVP、気相、調和近似（結合を放物線のバネとして計算。補正なし）

発展 1：赤外に出ない振動を見る Raman →

赤外を吸収する 2 つの条件

教科書 第 1 章

▸ **問い 1 で見た条件と、p.6 の準位の条件を、まとめて覚える**

赤外を吸収する条件

① 振動で、双極子が変わる



CO_2 逆対称伸縮

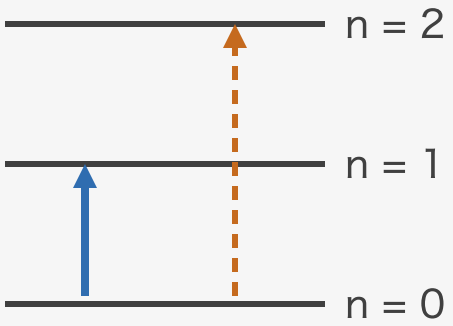
○ 吸収する



N_2 伸縮（双極子 0 のまま）

× 吸収しない

② 1 段だけ上がる（基本音）



0 → 2　× 禁制

本物の結合では弱い

0 → 1　○ 許容

本物の結合では倍音（0 → 2）も弱く出る（p.15）。強く見えるのは、ほかの振動と混ざるとき（p.22）

振動数は、結合の強さと質量で決まる

教科書 第 1 章

- 振動数の話：p.4 の「なぜこの波数に？」を、放物線のバネ（調和振動子）で考える



$$\tilde{\nu} \propto \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$$

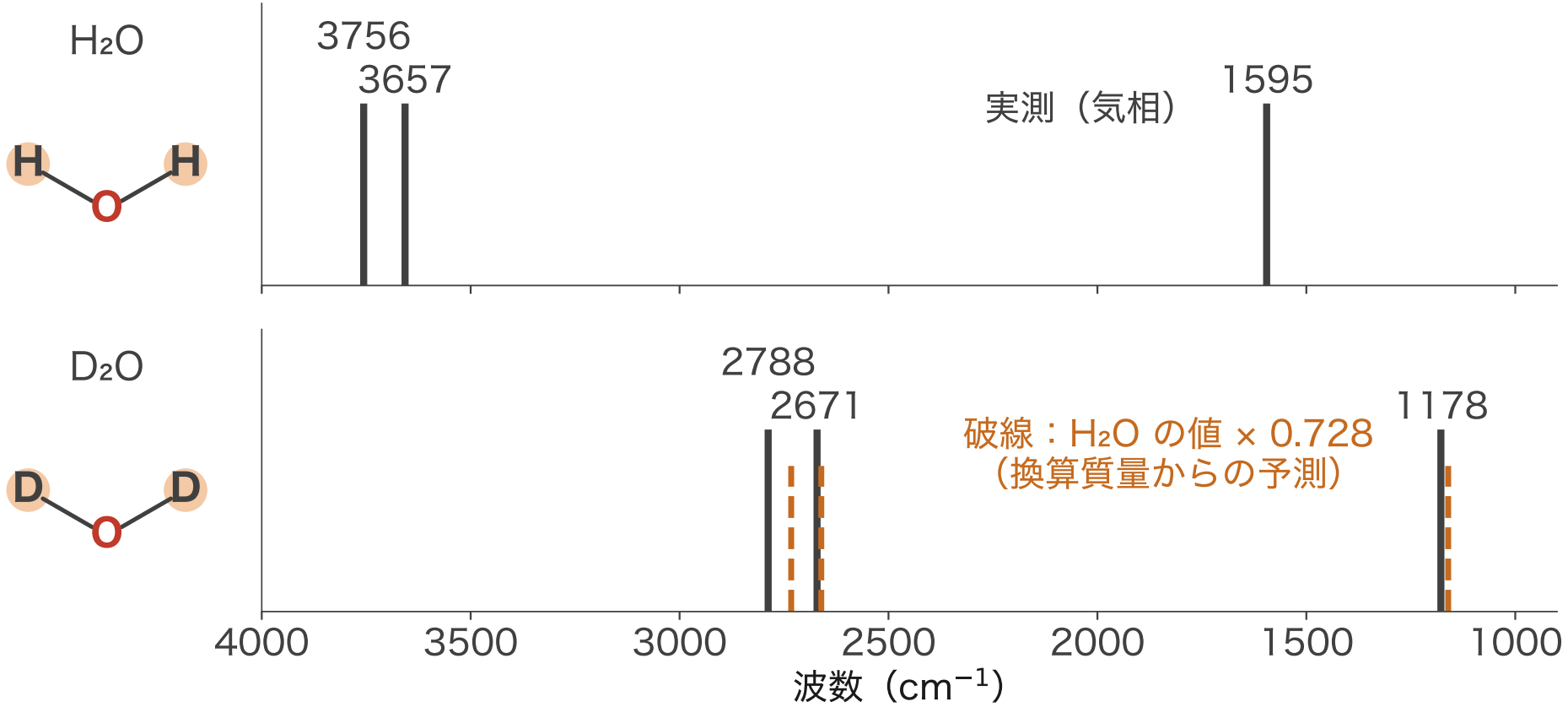
- 軽いほど、強いほど高波数

調和振動子（放物線のバネ）の式。記号は左の図の札。μ は換算質量で、p.9 の双極子とは別。k の値は説明のための目安（mdyn/Å）

水と重水で確かめる

教科書 第 1 章

▸ **同じバネで質量だけを変えたとき、モデルの傾向は実際に出るか**



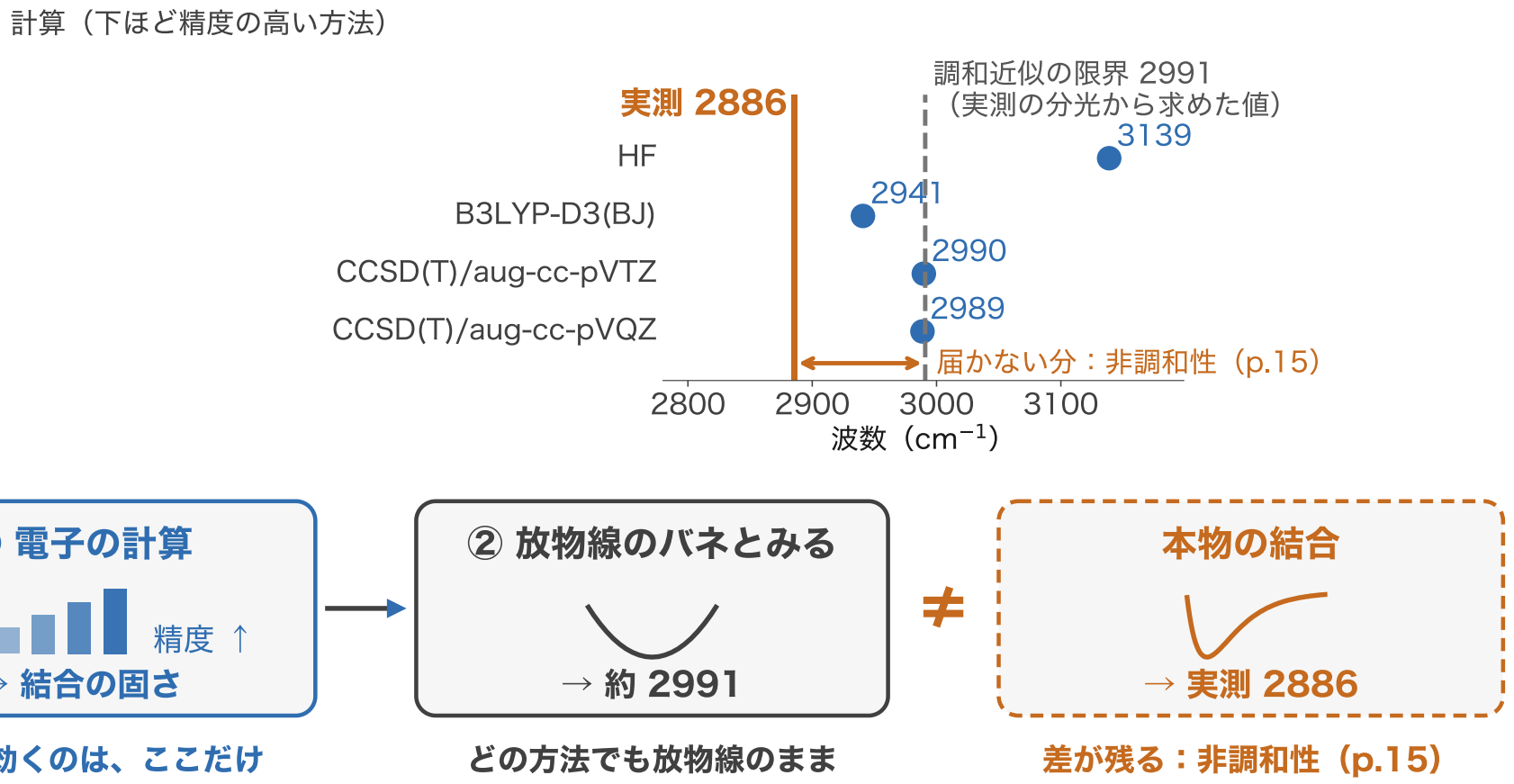
- 破線：バネの式の予測（H_2O × 0.728）。実測とよく合う

実測（気相）：Shimanouchi, NSRDS-NBS 39 (1972)

計算の精度を上げても、実測に届かない

教科書 第 1 章

▸ **p.10 で計算の振動数はどれも高かった。計算の精度が低いせいだろうか。HCl で確かめる**

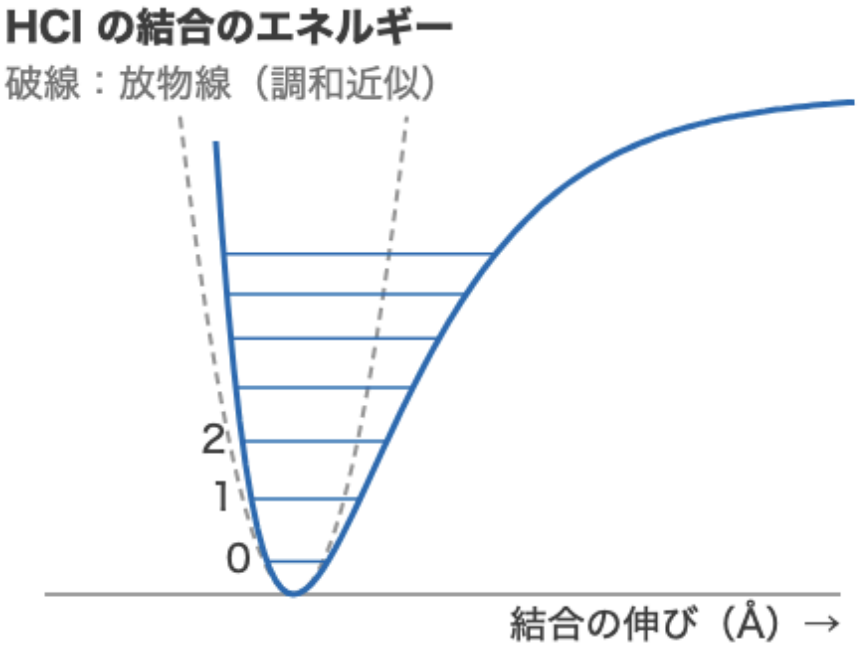


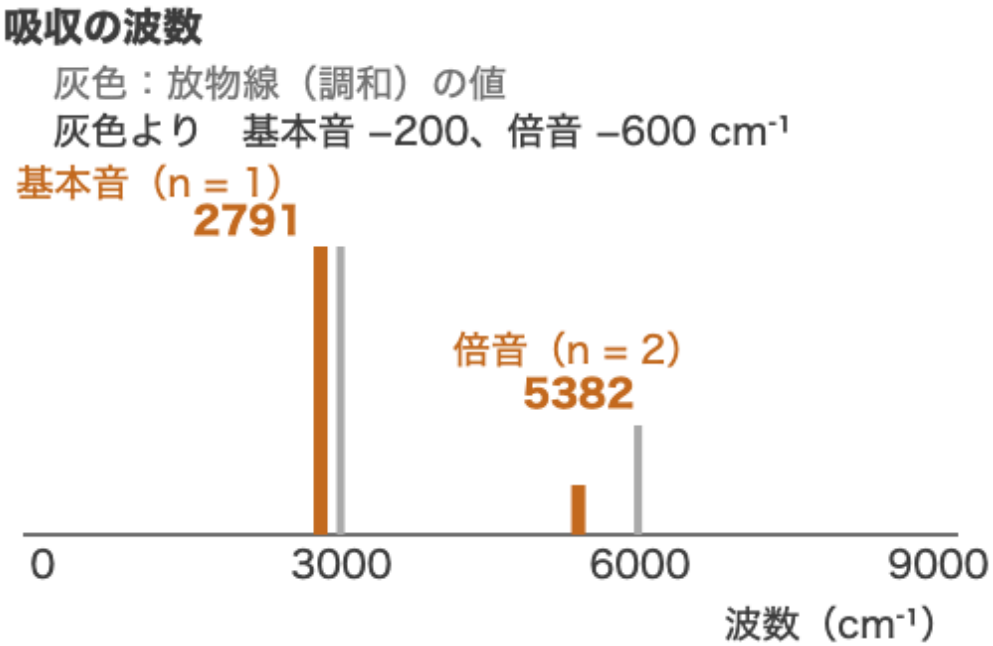
HCl。実測：Huber・Herzberg (1979)。調和近似の限界は、実測から求めた放物線のバネの値 $\tilde{\omega}_e$（p.15）。計算は補正なし

本物の結合は放物線ではない：非調和性

教科書 第 1 章

- **精度を上げても合わない理由：本物の結合は伸びると弱くなり、やがて切れる**





調和　$\tilde{\nu}_{0\to n} = n\,\tilde{\omega}_{\mathrm{e}}$

非調和　$\tilde{\nu}_{0\to n} = n\,\tilde{\omega}_{\mathrm{e}} - n(n+1)\,\tilde{\omega}_{\mathrm{e}}x_{\mathrm{e}}$

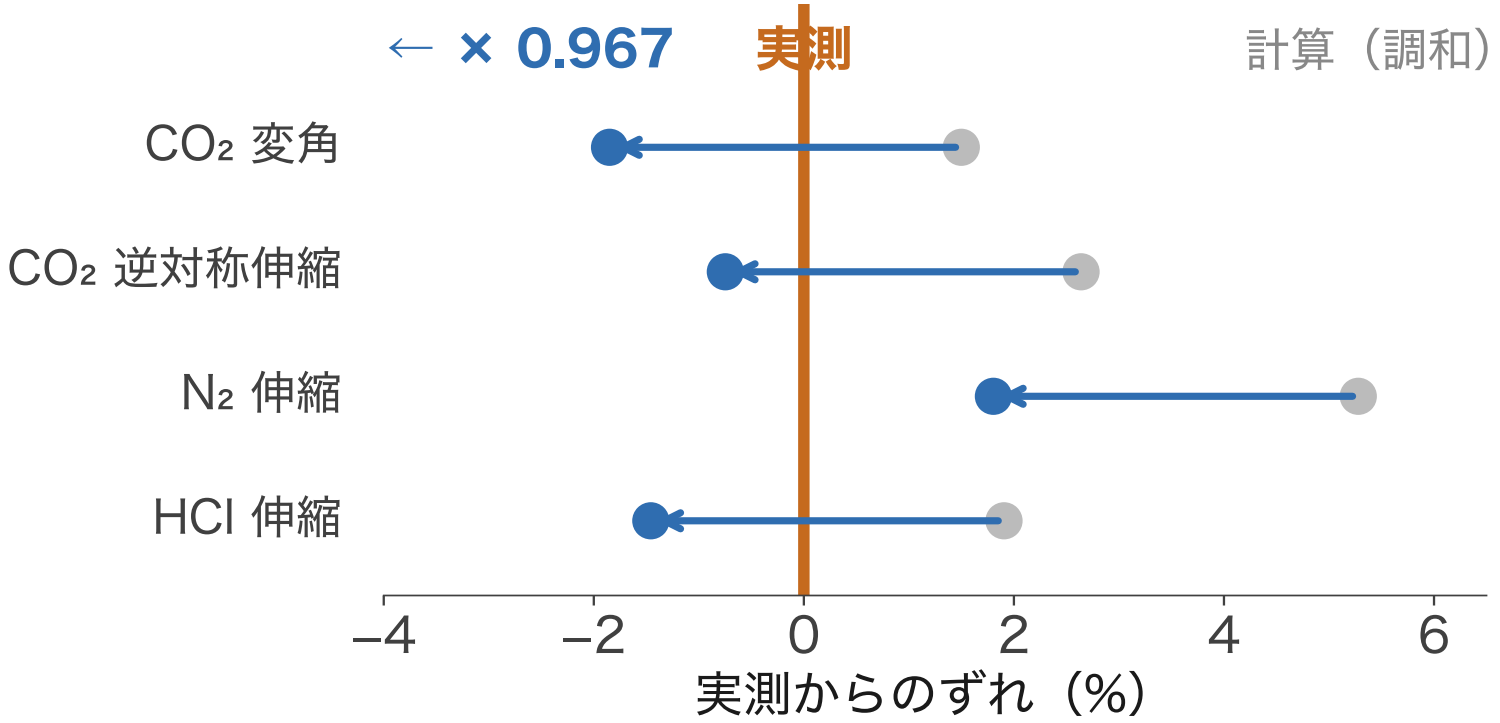
$\omega_{\mathrm{e}}x_{\mathrm{e}}$（HCl は 53）　53 cm⁻¹

$\tilde{\omega}_{\mathrm{e}}$ 調和近似の限界、$\tilde{\omega}_{\mathrm{e}}x_{\mathrm{e}}$ 非調和定数（HCl 2990.9、52.8 cm⁻¹：Huber・Herzberg 1979）。曲線はモースの式（伸びると弱くなり切れる結合の式）。倍音（0 → 2）が弱いながら出るのは、曲線のゆがみと、双極子が伸びにちょうど比例しないため。強く見えるのはほかの振動と混ざるとき（p.22）

計算を実測と比べるための、補正係数 0.967

教科書 第 1 章

- **計算は調和近似（放物線のバネ）の値なので、どの振動も高めに出る。その分を、1 つの係数で補う**



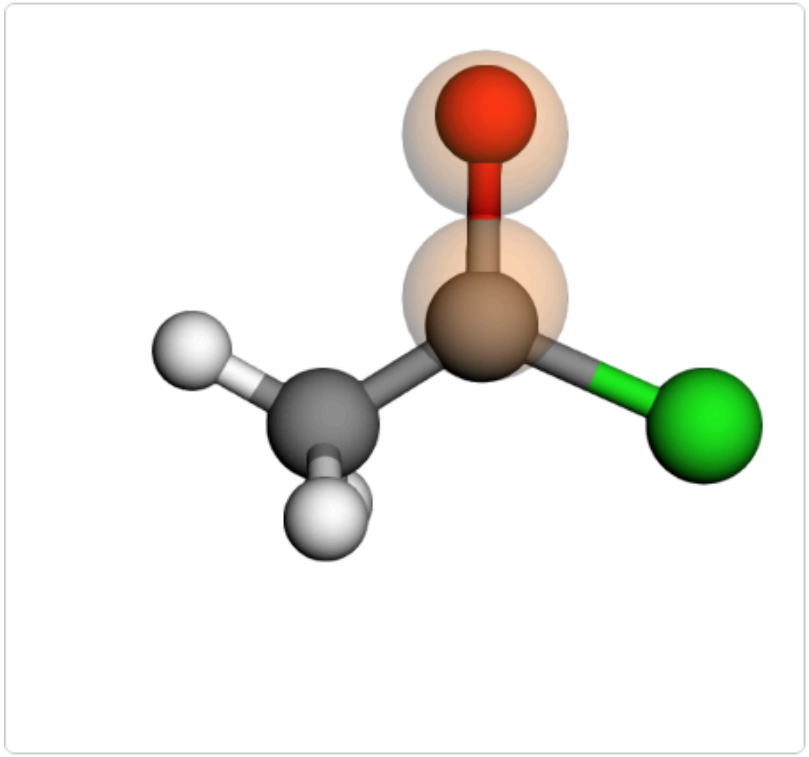
- **補正係数 0.967**：多くの分子で「実測 ÷ 調和の計算」を平均した値。この先の計算は 0.967 を掛ける

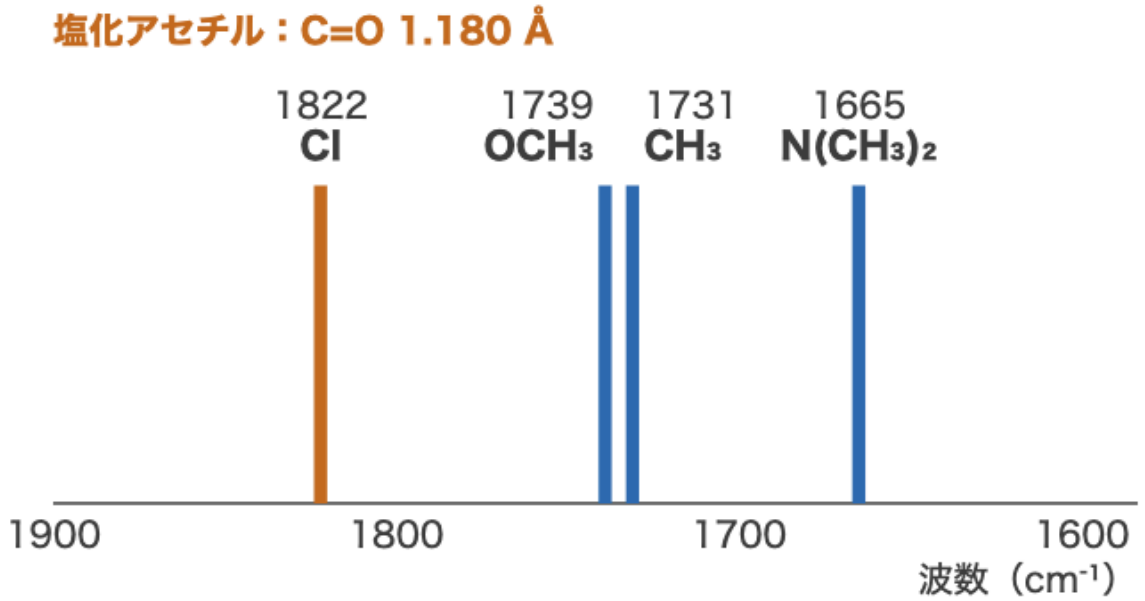
灰：調和の計算、青：0.967 を掛けた値（波数は 667・2349・2330・2886 cm^{-1} の実測と比べた）。計算：B3LYP-D3(BJ)/def2-TZVP、気相。0.967 はこの計算の方法の値（方法ごとに違う）：Tikhonov ら, ChemPhysChem (2024)

4 つの C=O 伸縮を比べる

教科書 第 1 章

- 同じ C=O 伸縮でも波数が違う。$CH_3C(O)X$ の X だけを変えて比べる





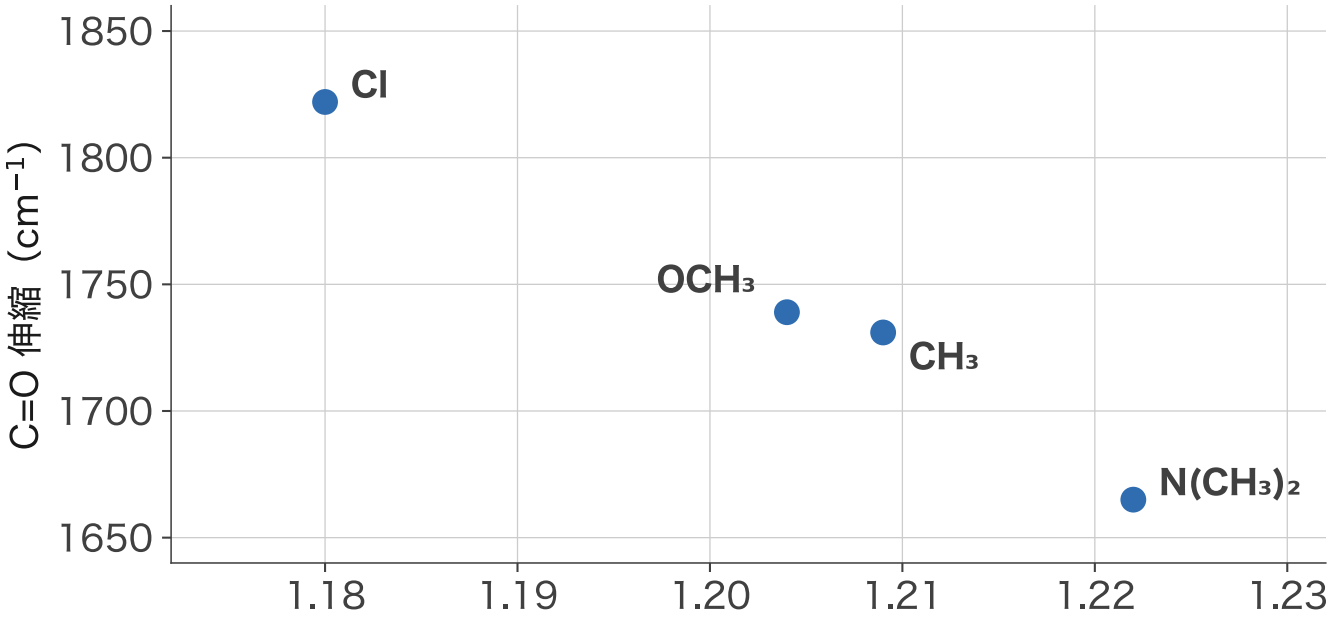
X = Cl　X = OCH_3　X = CH_3　X = $N(CH_3)_2$

分子の橙の丸は C=O。Å は計算した C=O の結合の長さ（p.18 で使う）。計算：B3LYP-D3(BJ)/def2-TZVP、気相、振動数 ×0.967

結合の強さが変わっている

教科書 第 1 章

▸ **波数の差を、C=O の結合の長さと並べて読む**

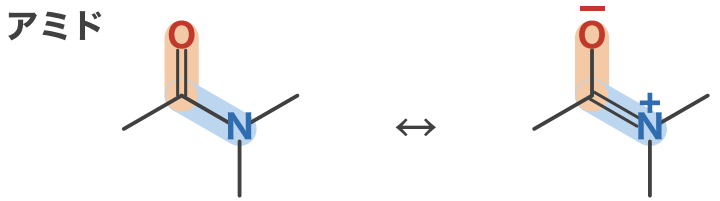




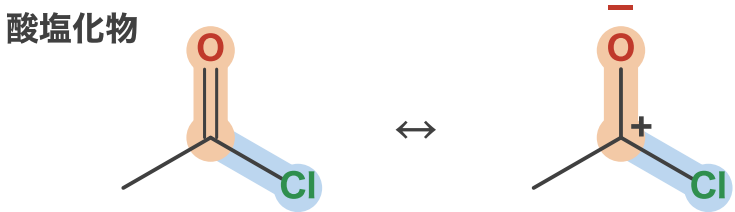
計算：B3LYP-D3(BJ)/def2-TZVP、気相。結合の長さは最適化した形の値

発展 4：特性吸収の表と比べる →

- C=O が短い ＝ 結合が強い → 高波数



N が電子を出し、右の形が混ざる
→ C=O は弱まる（低波数）



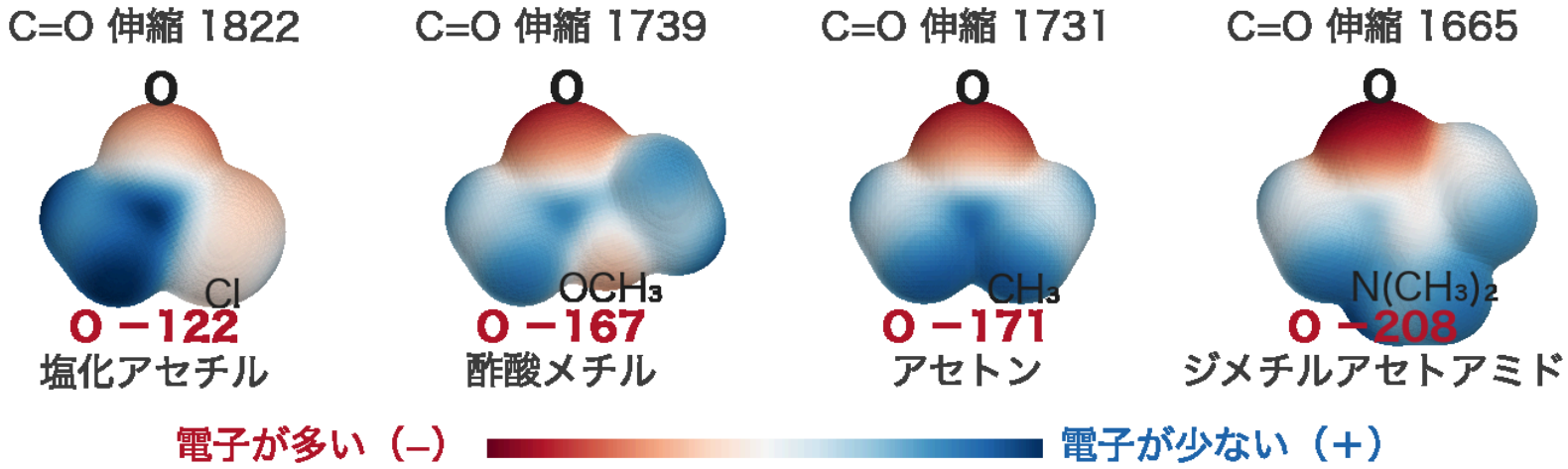
Cl が電子を引き、C⁺ が不安定
→ 右の形が減り、C=O は強まる

↔：共鳴構造（1 つの分子の 2 通りの書き方が混ざる）。橙 C=O、青 C–X

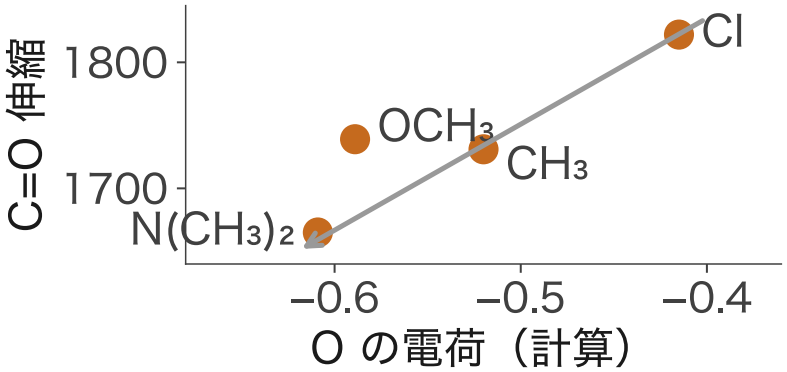
$C^+–O^-$ の形が混ざると、O に電子が寄る

教科書 第 1 章

▸ p.18 の共鳴構造を、計算した電子の分布で確かめる



- O が赤い（数が負に大きい）＝ $C^+–O^-$ の形が多い → C=O 伸縮が下がる
- Cl は C^+ を不安定にし、この形を減らす（p.18 と裏表）

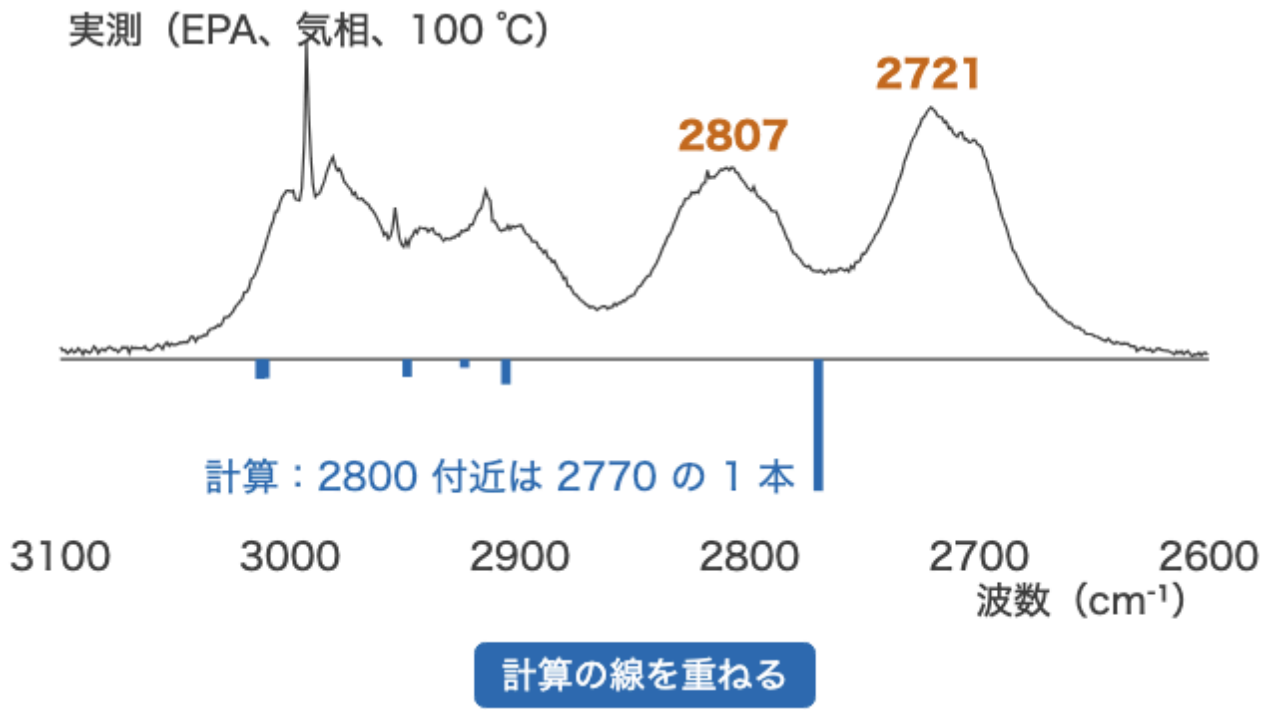


表面の色：まわりの電気的な押し引き（静電ポテンシャル）。赤は電子が多く、青は少ない（4 分子で同じ目盛り。O の数は O の付近の最低値、kJ/mol）。右：計算した O の電荷（MBIS）。B3LYP-D3(BJ)/def2-TZVP

プロパナールの実測に、計算にないピークがある

教科書 第 1 章

- 本数の話：p.4 の「なぜ 2 本？」に戻る



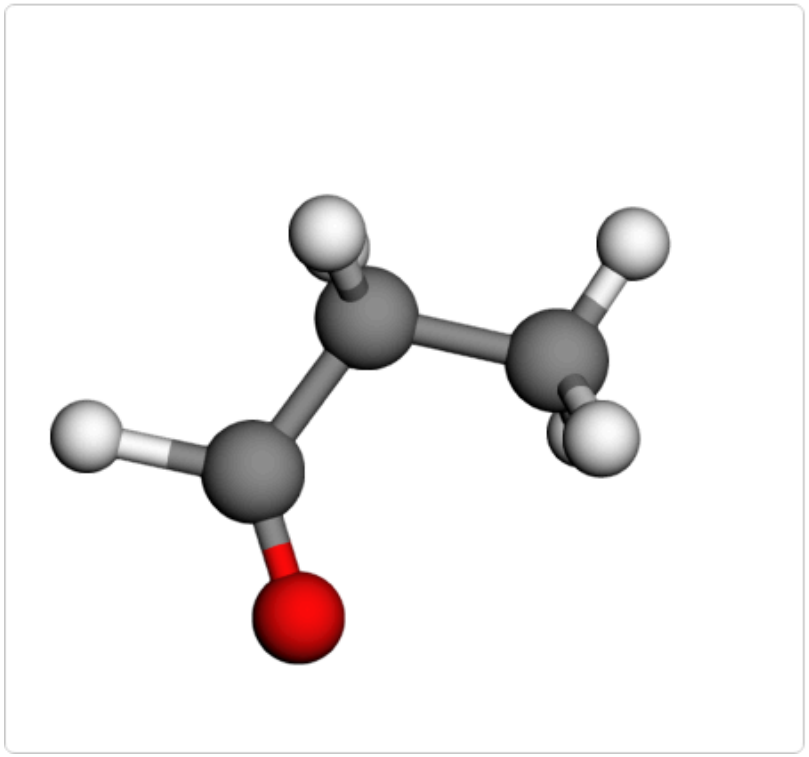
予想　実測は 2 本。なぜか

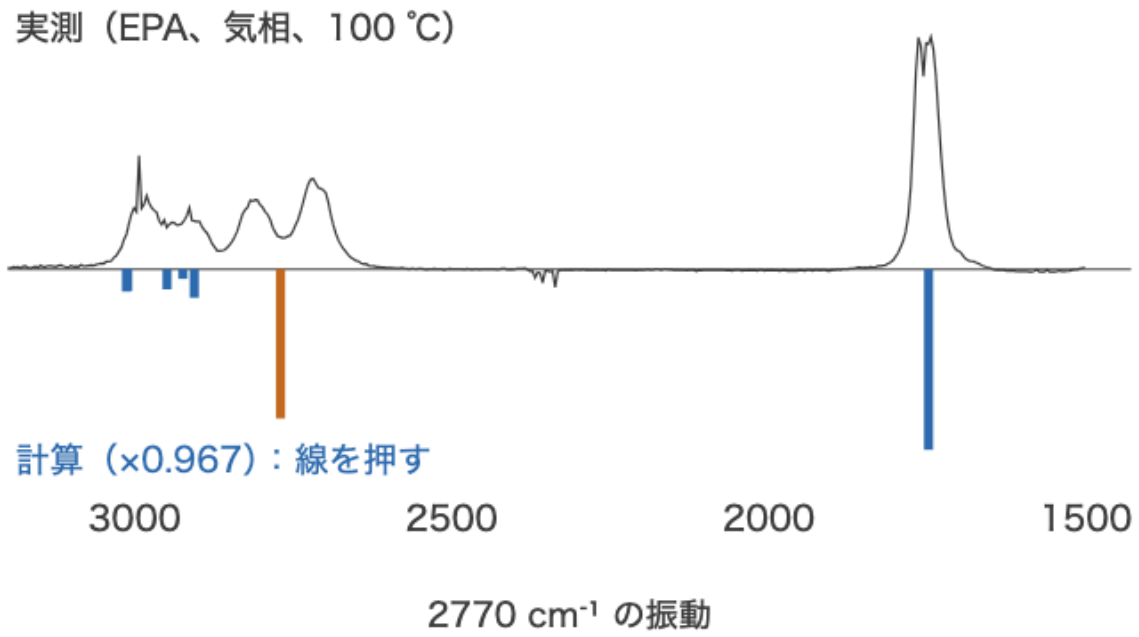
1. 別の分子が混ざっている
2. 計算の誤りで、C–H 伸縮は 2 本
3. 計算に入っていない振動による

ピークを押して、振動を確かめる

教科書 第 1 章

- **実測のピークと計算の線を対応させる。線を押すと分子が動く**



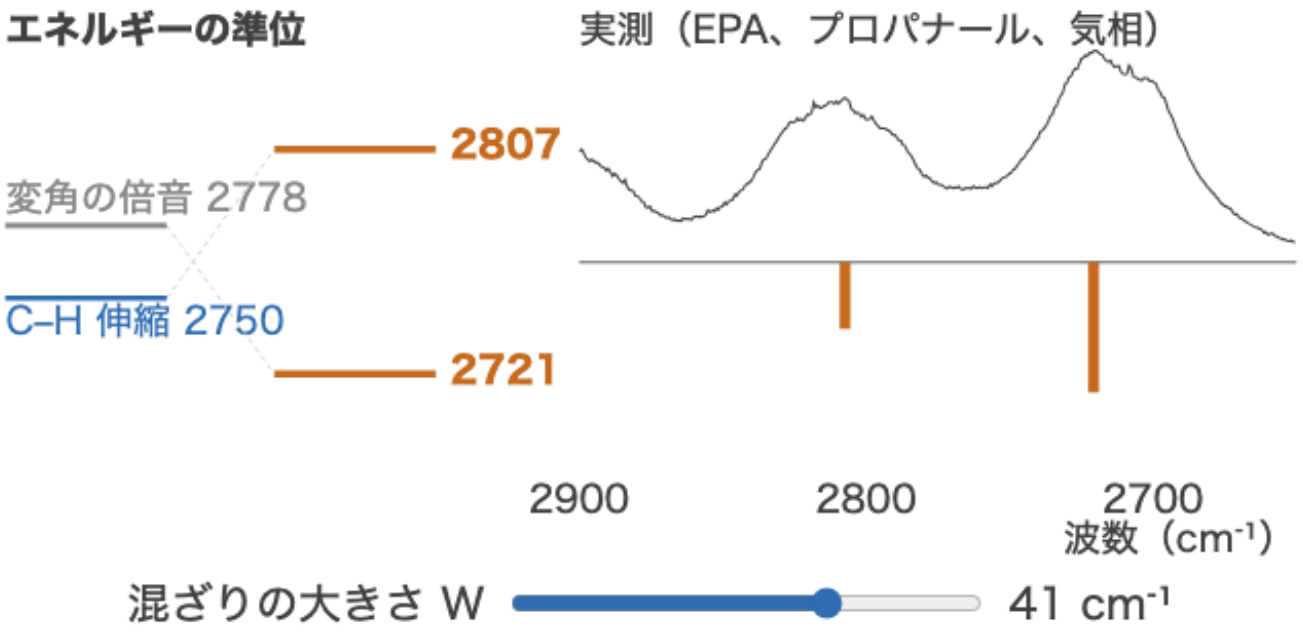


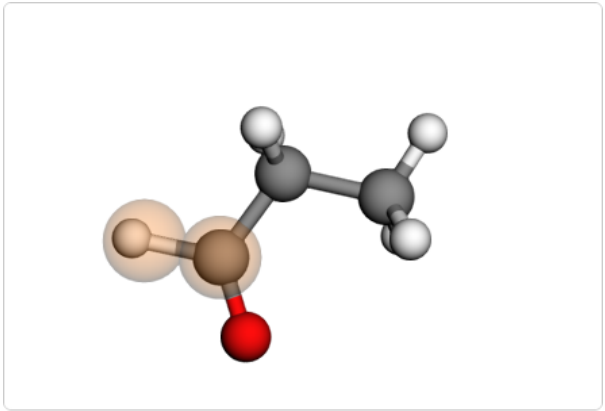
計算の線は**基準振動**（分子の振動を 1 つずつに分けたもの）ごとに 1 本。ピークがどの振動かを決めることを**帰属**と呼ぶ。実測：US EPA FTIR 参照スペクトル（気相、100 ℃）。計算：B3LYP-D3(BJ)/def2-TZVP、×0.967

2 つの振動が混ざって、2 本になる

教科書 第 1 章

- フェルミ共鳴：C–H 変角の 2 倍のエネルギーが、C–H 伸縮のすぐ近くにある





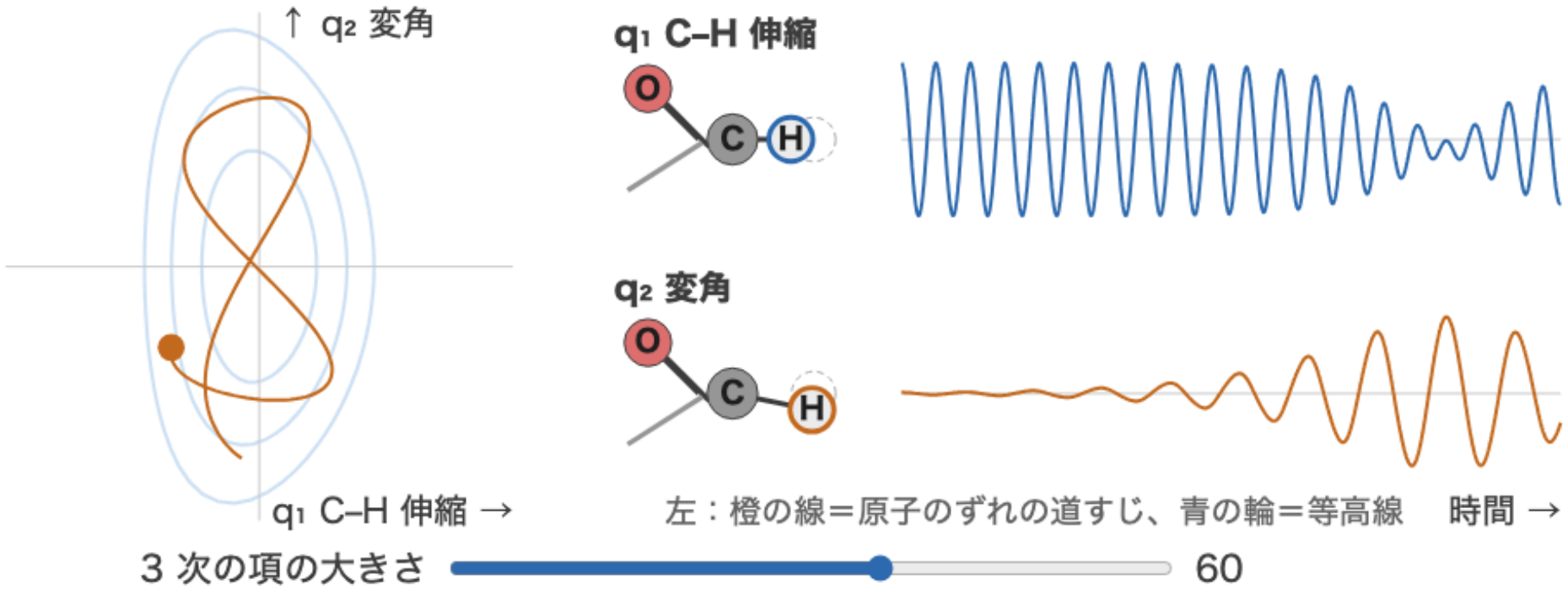
$$E_{\pm} = \bar{E} \pm \sqrt{\left(\frac{\Delta}{2}\right)^2 + W^2}$$

$\bar{E}$ 平均　Δ もとの差　W 混ざりの大きさ。間隔＝根号の 2 倍。2750・2778 と W は実測の 2 本から読んだ「混ざる前」の値。計算（×0.967）は伸縮 2770・倍音 2730 で順番が逆。数十 cm⁻¹ の差の順番は計算では言えない。発展 2

なぜ混ざるのか：エネルギーが変角へ移る

教科書 第 1 章

▸ **C–H 伸縮だけを揺らしたら、変角は揺れ始めるか。放物線の外の項（3 次の項）で試す**



- **3 次の項**（ずれの 3 乗の項）：変角が伸縮の半分の振動数だと、エネルギーが移る
- 量子では 2 つの準位が混ざり、どちらにも C–H 伸縮の性格 → **2 本とも強く出る**

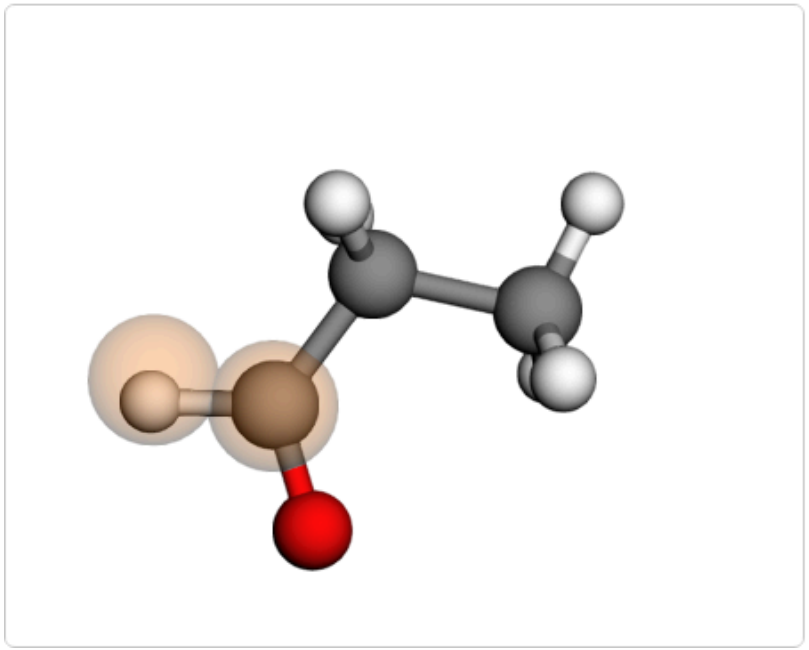
古典力学の模式。量子的な見方は発展 5

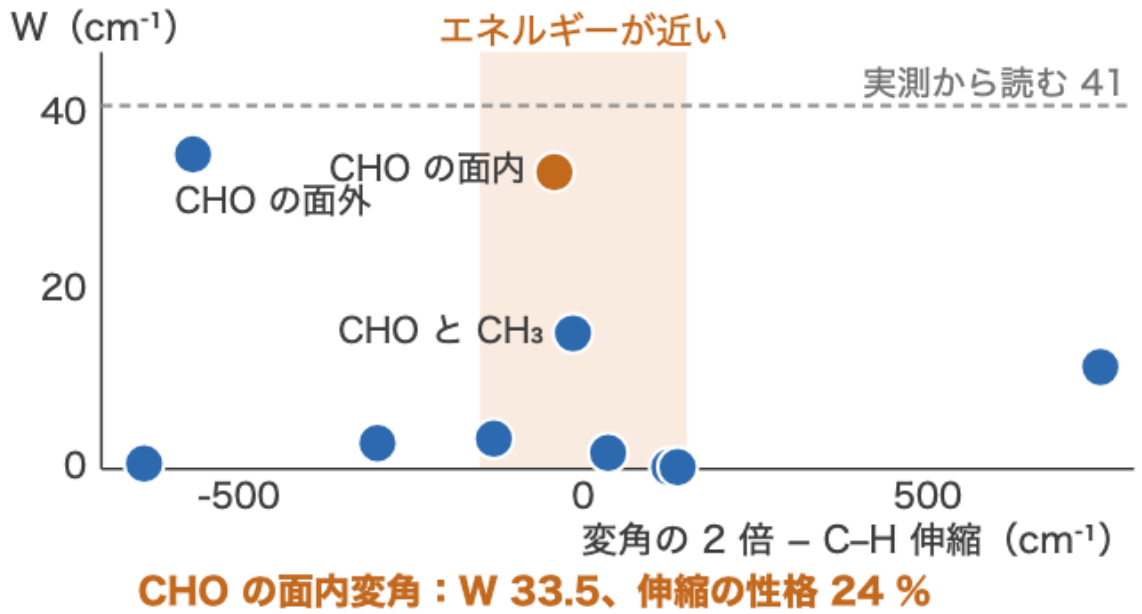
発展 5：量子的な見方 →　発展 2：W を数え、実測の 2 本から読む →　発展 3：最初に見つかったのは CO_2 →

どの振動と混ざるのか：計算で確かめる

教科書 第 1 章

- C–H 伸縮と各振動をつなぐ W を計算した。点を押すと、その振動が動く





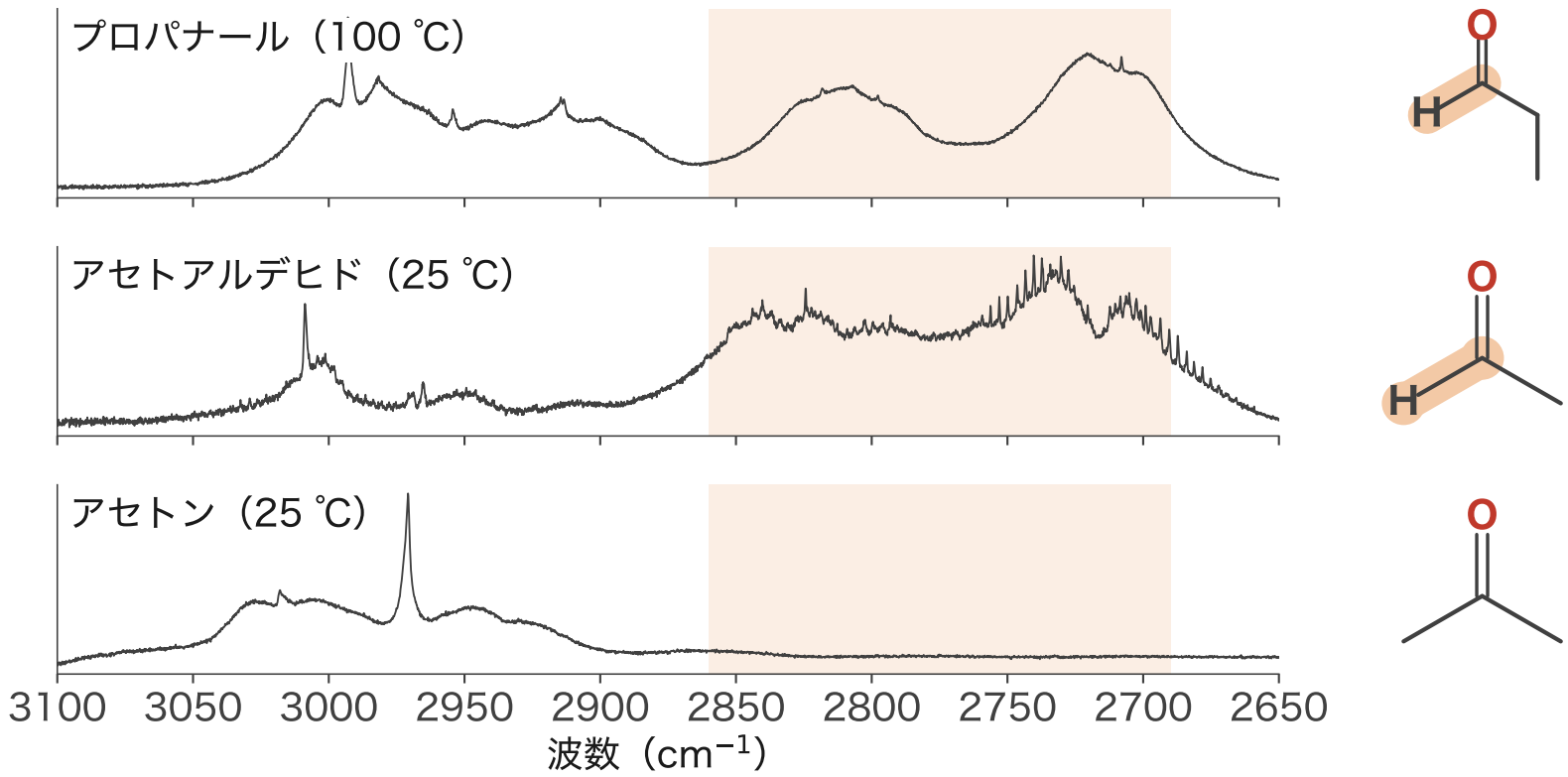
- **W が大きいのは、アルデヒドの H が動く振動だけ**：CH_3 や CH_2 だけが動く振動は 0 に近い
- **差も小さいのは、CHO の H が動く 2 つの変角**：面外変角は W が大きくても差が開く

分子の橙の丸は CHO の C と H。プロパナール。W の計算値（B3LYP-D3(BJ)/def2-TZVP、発展 2）。伸縮の性格：倍音側の準位に含まれる C–H 伸縮の割合（計算の W から。発展 5 の 34 % は実測から読んだ W 41 から）

計算にないピークも、手がかりになる

教科書 第 1 章

- **この 2 本は、アルデヒドの H があるから出る**



- アルデヒドの 2 分子には橙の領域にピークがあり、ケトンのアセトンにはない
- 計算は 1 本、実測は 2 本だったのは、**計算に入っていない振動（変角の倍音）が混ざる**から

実測：US EPA FTIR 参照スペクトル（気相）。各スペクトルは表示範囲の最大で規格化

読み解き演習：これは何の分子か

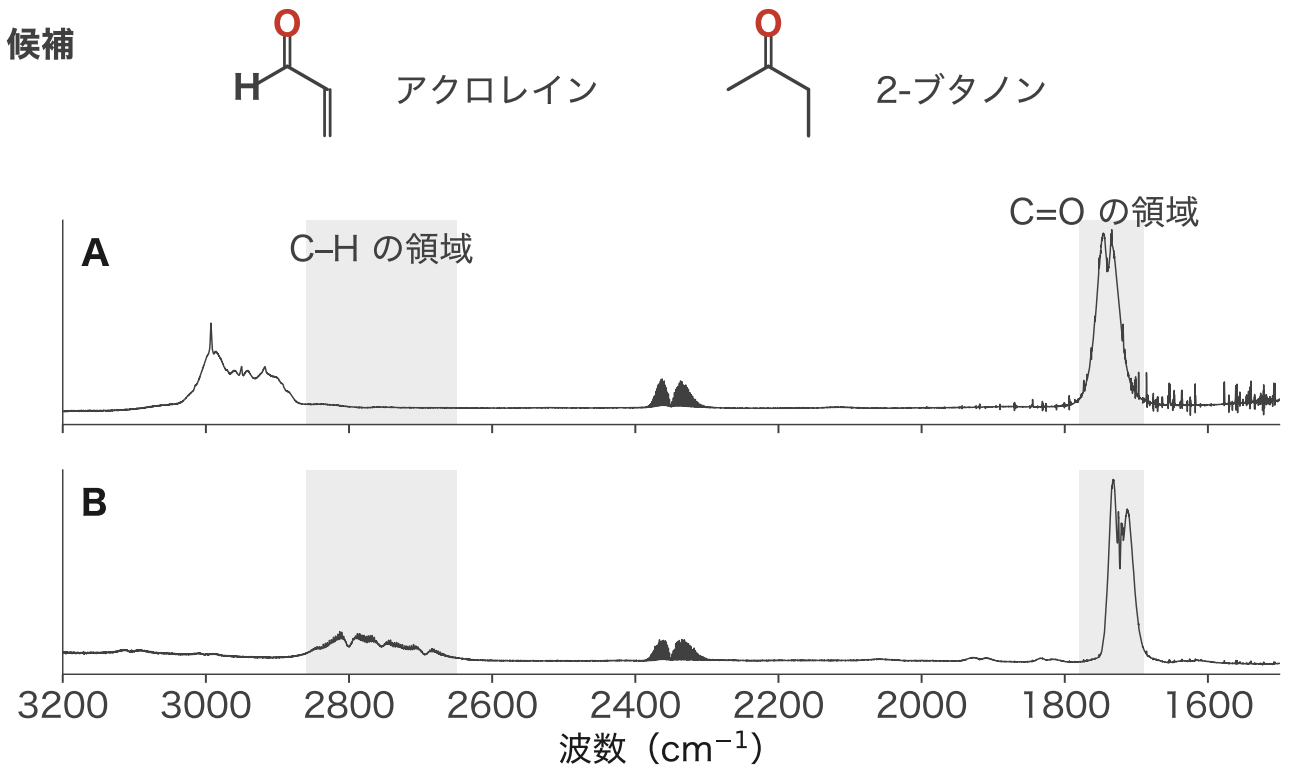
A と B は、アクロレインと 2-ブタノンの気相の実測です

問 1 C=O の領域だけで、2 つを区別できますか

問 2 A と B はどちらで、決め手はどのピークですか

問 3 計算では C–H の領域の線が 1 本です。この差は、アルデヒドという候補を否定しますか

問 4 決め手のピークが C–H によるものか確かめるには、何を測り、どこに出ると予想しますか



実測：US EPA FTIR 参照スペクトル（A は 25 ℃、B は 100 ℃）。2350 cm⁻¹ 付近の小さな凹凸は、装置の光路にある CO_2 の差し引き残りで、試料の吸収ではない

読み解き演習の答え（1）

> A と B は、アクロレインと 2-ブタノンの気相の実測です

問 1　C=O の領域だけで、2 つを区別できますか

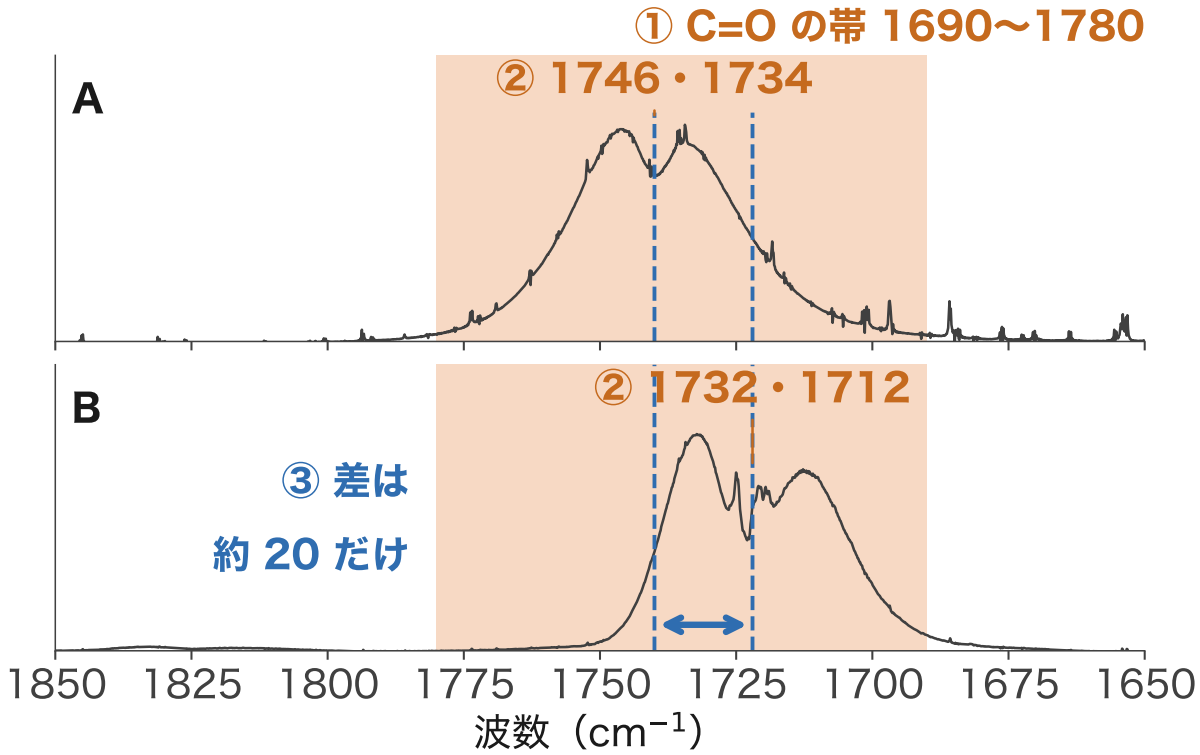
① 読むもの　C=O の帯

② 値　2 つずつ

③ 比べる　差は約 20 だけ

答え　確実にはできない

④ 意味　1 本では決めにくい



実測：US EPA FTIR。気相では回転で 1 本が 2 つに割れる

読み解き演習の答え（2）

A と B は、アクロレインと 2-ブタノンの気相の実測です

問 2　A と B はどちらで、決め手はどのピークですか

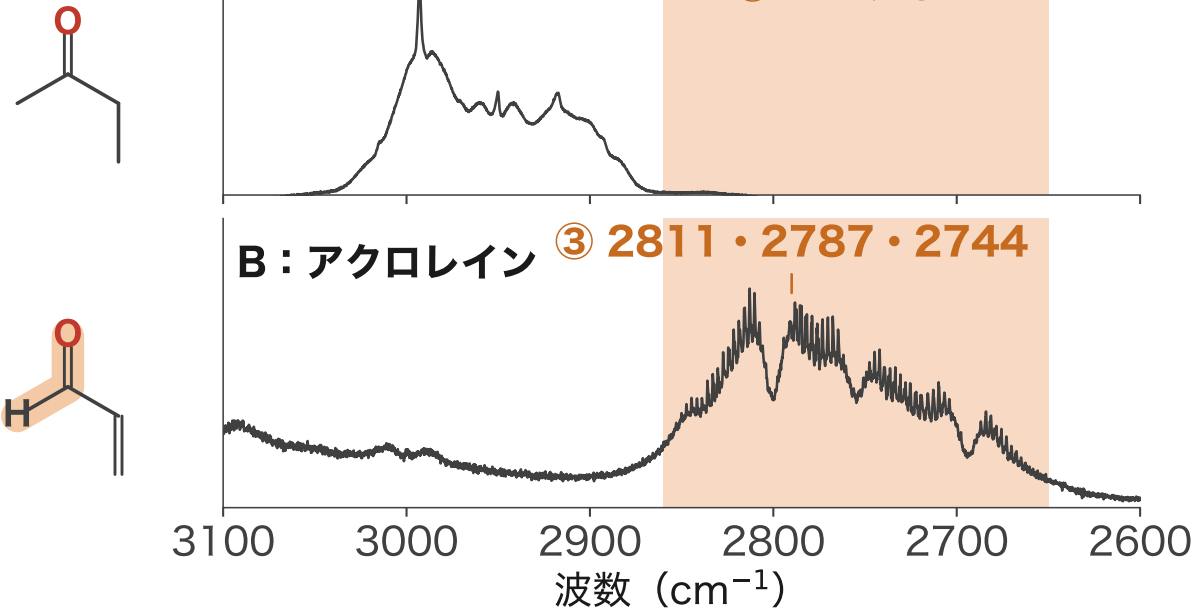
① 読むもの　C–H の帯

② A　ピークなし

③ B　ピークが 3 つ

答え　A は 2-ブタノン、B はアクロレイン

④ 意味　決め手は C–H



実測：US EPA FTIR。B の C–H は 3 つに見える（問 3）

読み解き演習の答え（3）

> A と B は、アクロレインと 2-ブタノンの気相の実測です

問 3　計算では C–H の領域の線が 1 本です。この差は、アルデヒドという候補を否定しますか

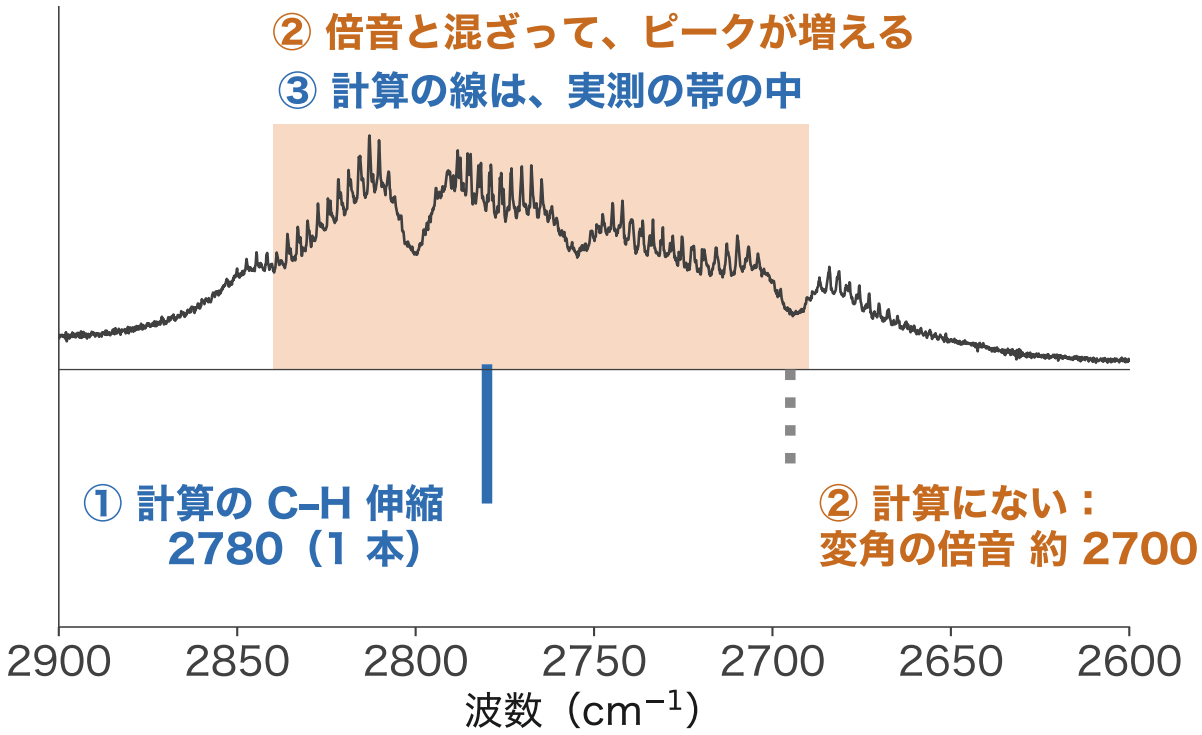
① 計算　C–H 伸縮 1 本

② ないもの　倍音との混ざり

③ 比べる　線は帯の中

答え　否定しない

④ 意味　なぜ合わないかを読む



読み解き演習の答え（4）

A と B は、アクロレインと 2-ブタノンの気相の実測です

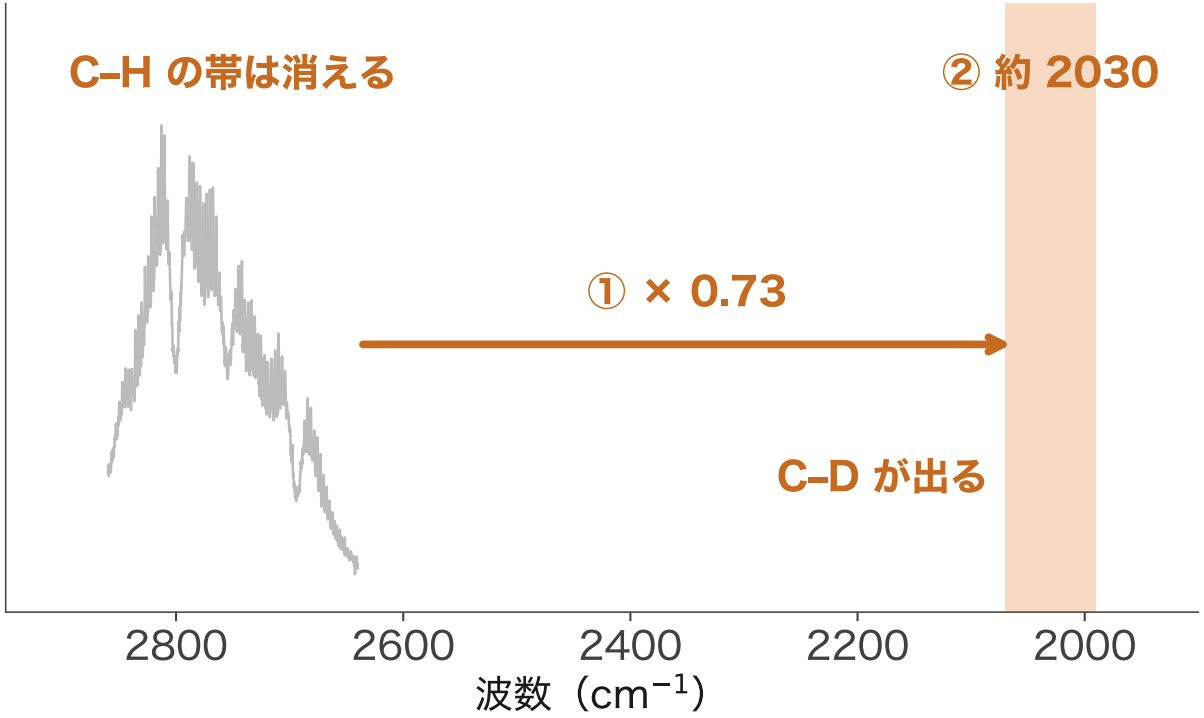
問 4　決め手のピークが C–H によるものか確かめるには、何を測り、どこに出ると予想しますか

① 使う関係　$\tilde{\nu} \propto 1/\sqrt{\mu} \rightarrow \times 0.73$

② 代入　$2780 \times 0.73 \approx 2030$

答え　H を D に替えて測る。約 2030 に C–D

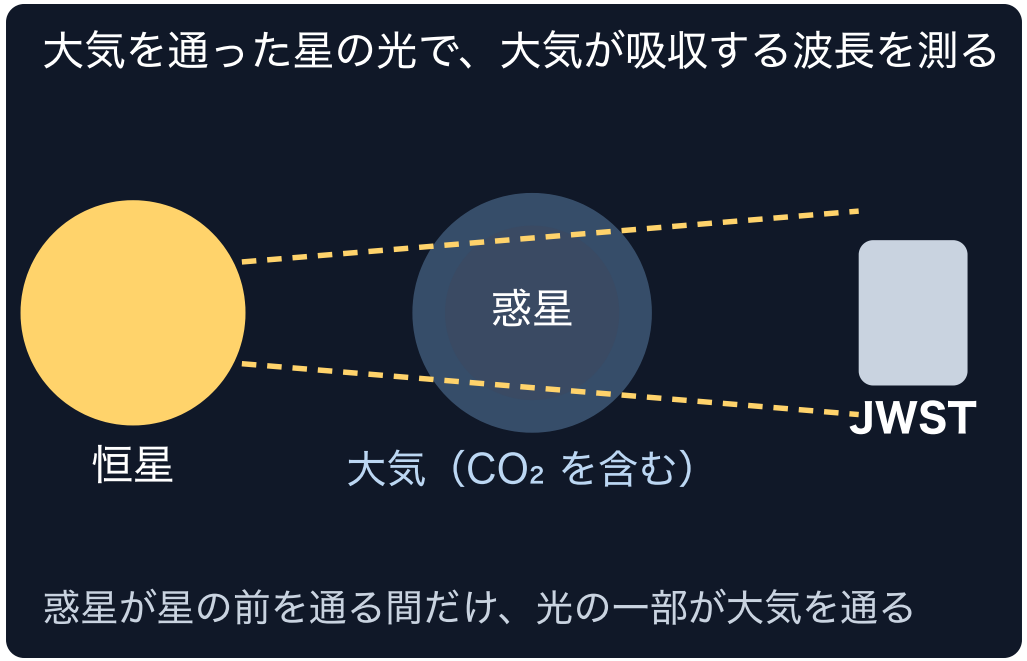
③ 意味　先に予想して、確かめる

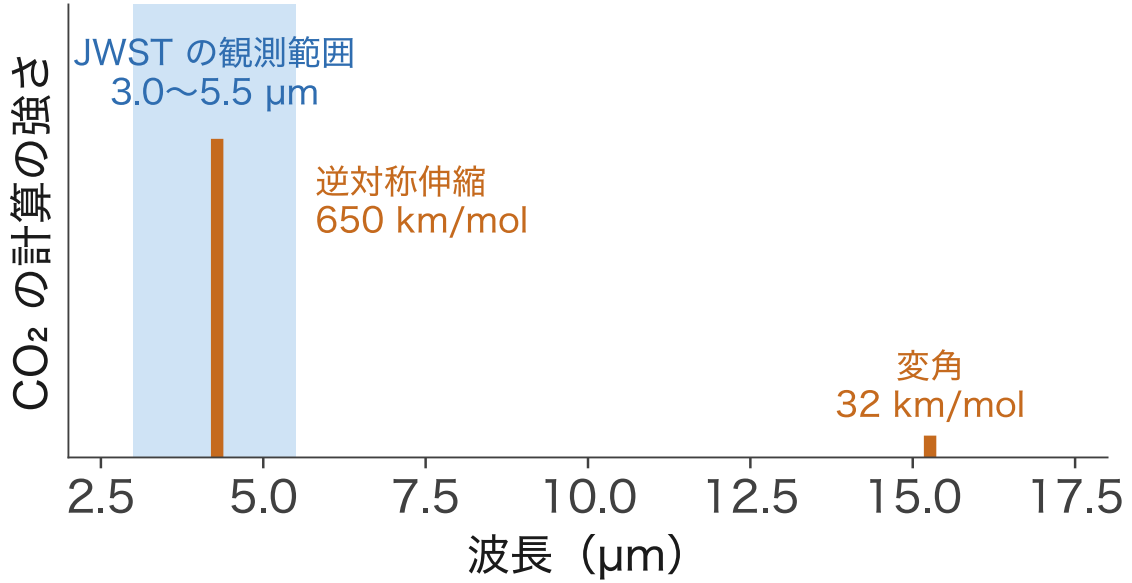


研究の実例：系外惑星の大気に CO_2 を見つける

小テストの範囲外

- 今日の逆対称伸縮は、太陽系の外の惑星でも読める





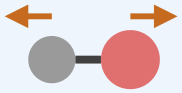
WASP-39b で 4.3 μm（約 2300 cm^{-1}）に CO_2 の吸収（26σ）

JWST Transiting Exoplanet Community ERS Team, Nature 2023, 614, 649（DOI: 10.1038/s41586-022-05269-w）

計算で分かること、外れること

教科書 第 1 章

計算で分かる



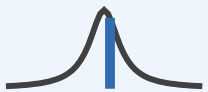
振動ごとの動き
帰属の根拠



赤外に出るか
強さ 0 かどうか

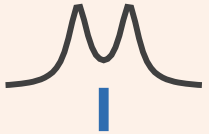


置換基による順
C=O の並び



振動数（×0.967）
おおむね合う

計算に出ない（実測に出る）



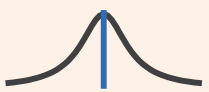
混ざって 2 本
計算は振動を 1 つずつ別に解く



倍音
計算は放物線（調和）で解く



液体の広い帯（第 3 回）
計算には周りの分子がいない

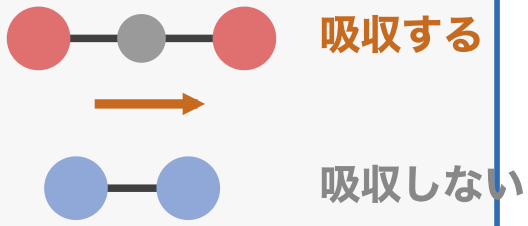


幅と形（第 3 回）
計算は止まった 1 つの形で解く

- 合う所は帰属の根拠に、外れる所は次の手がかりにする

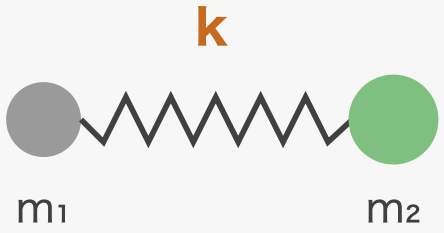
まとめ：問い 1 への答え

強さ



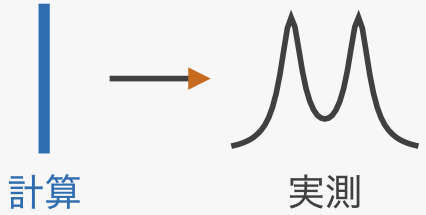
双極子が揺れる振動の
1 段だけ（基本音）を吸収する

振動数



結合の強さ k と質量で決まる
本物は放物線でない → ×0.967

形・本数



近い 2 つの振動が混ざり
2 本に分かれる（フェルミ共鳴）

問い 1 の答え：N_2 も振動するが、双極子が変わらないので赤外を吸収しない
CO_2 は、変角と逆対称伸縮で双極子が揺れるので吸収する（温室効果）

教科書で読む範囲

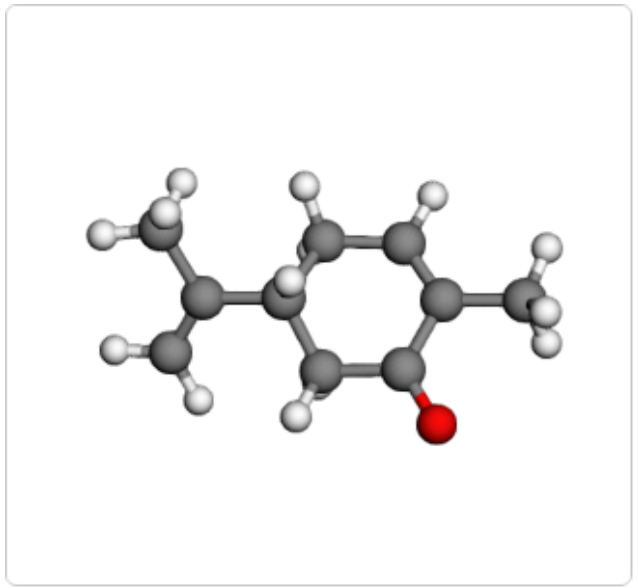
教科書 第 1 章

内容
赤外の選択律と、双極子の変化
非調和性とモースの式
特性吸収の表の読み方
フェルミ共鳴が出る条件
コラム：Raman で見えるもの

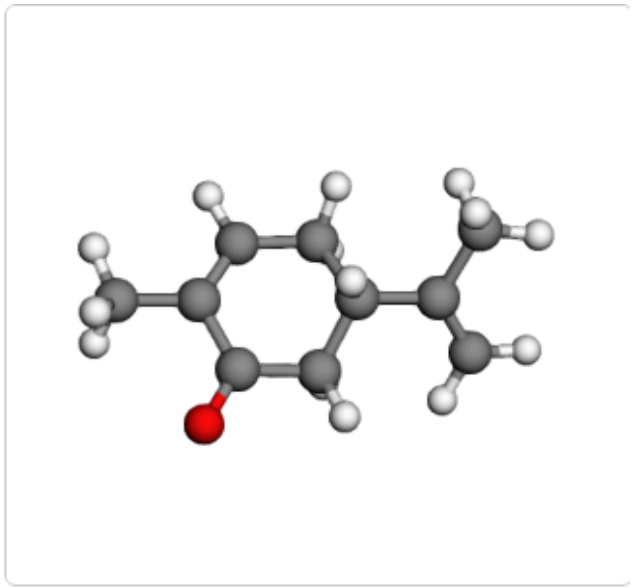
この表の内容は読んでおくとよいが、小テストはスライドの本編から出す

次回予告：第 2 回 どんな形をしているか

教科書 第 2 章



R 体



S 体

次回の問い

カルボンの鏡像異性体の香りの違いは、スペクトルに出るか

- 紫外可視も使う

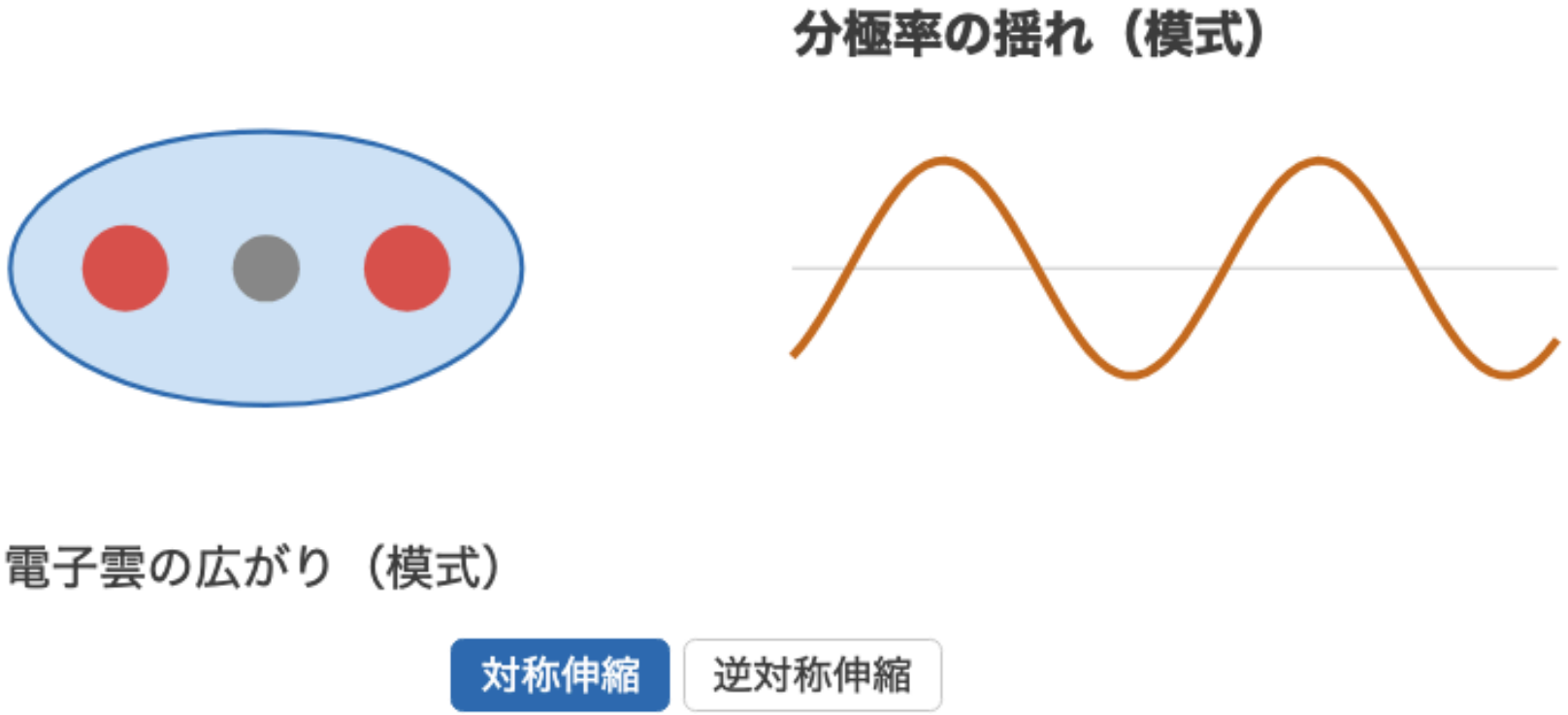
今日の復習 小テスト第 1 回　**次回の予習** 教科書 第 2 章の前半

発展：時間があれば・自習用

- 発展 1：赤外に出ない振動を見る Raman
- 発展 2：W を数え、実測の 2 本から読む
- 発展 3：最初に見つかったのは CO_2
- 発展 4：特性吸収の表と比べる
- 発展 5：量子的な見方：波動関数が混ざると、倍音にも強さが出る

発展 発展 1：赤外に出ない振動を見る Raman

教科書 第 1 章のコラム



Raman 分光では、振動に伴う分極率（電子雲の広がりやすさ）の変化を見る。CO_2 の対称伸縮は赤外に出ず、Raman に出る

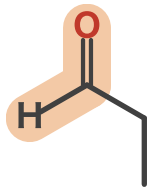
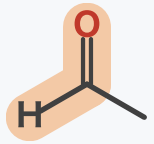
← 本編 p.10 に戻る

発展 発展 2：W を数え、実測の 2 本から読む

教科書 第 1 章の発展

$$W = \frac{1}{2}\phi_{122} \cdot \frac{1}{\sqrt{2}} \cdot \frac{1}{\sqrt{2}} = \frac{\phi_{122}}{4}$$

$|v_1, v_2\rangle$ は伸縮が v_1 段・変角が v_2 段の状態、ϕ_{122} は 3 次の非調和定数。q_1 は v_1 を 1 つ、q_2^2 は v_2 を 2 つ変える。$\langle 1|q|0\rangle$ と $\langle 0|q^2|2\rangle$ は調和振動子の値

	上	下	面積比	W	差
 プロパナール	2807	2721	0.52	41	−28
 アセトアルデヒド	2824	2740	0.68	41	−16

- 強さをもつのは C–H 伸縮だけとする。面積の比から性格の割合が決まり、W と差が決まる

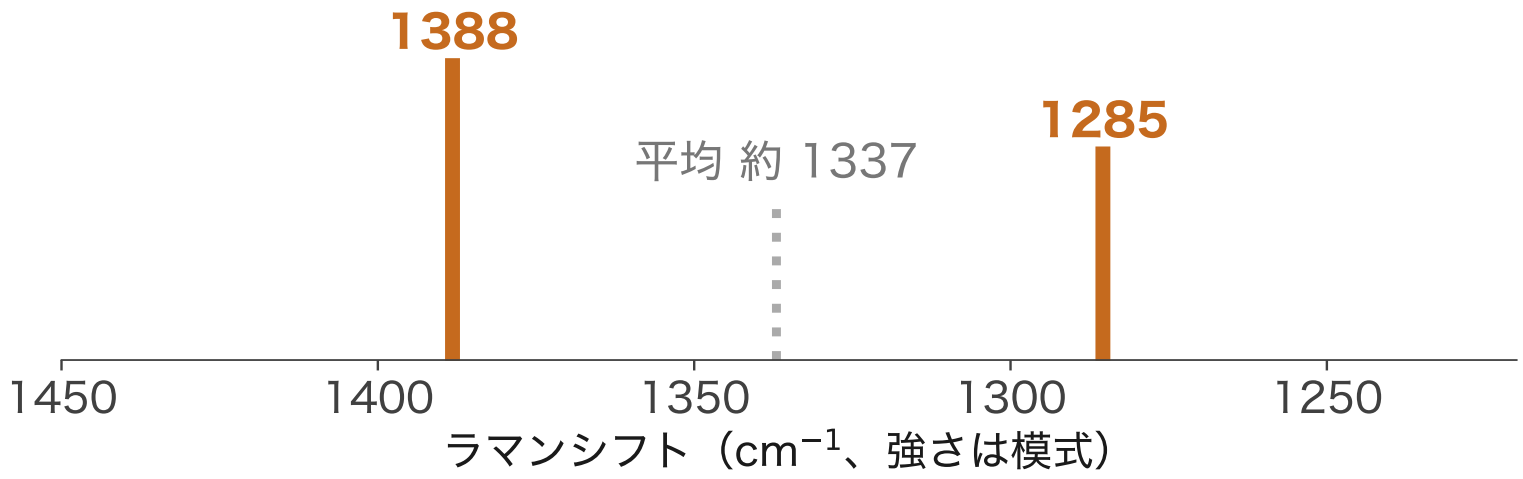
上・下：2 本の波数。差：もとの伸縮 − 倍音（負なら倍音が上。0.967 は振動ごとには合わず、計算では差の順が決まらないので実測から読む）。
実測：US EPA FTIR 参照スペクトルから読んだ（気相。2 本の間で分けて面積を求めた見積もり）

← 本編 p.23 に戻る

発展 発展 3：最初に見つかったのは CO_2

教科書 第 1 章の発展

- **本編の表の 1333 cm⁻¹ は、実は 2 本の平均に近い**



- CO_2 の対称伸縮 ν_1 と変角の倍音 $2\nu_2$ が近く、Raman で 1285 と 1388 cm⁻¹ に分かれる
- どちらも全対称で、ϕ_{122} が 0 にならない。全対称でない伸縮は、変角の倍音とは混ざらない

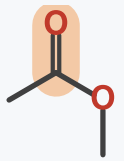
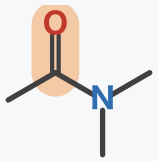
E. Fermi, Z. Phys. 1931, 71, 250（DOI: 10.1007/BF01341712）。値は Raman の実測で、文献により少し差がある

← 本編 p.23 に戻る

発展 発展 4：特性吸収の表と比べる

教科書 第 1 章の発展

▸ **計算の順は、学部で習った表の順と合うか**

X	構造	分類	表の目安（cm^{-1}）	計算（cm^{-1}）
Cl		酸塩化物	約 1800	1822
OCH_3		エステル	約 1740	1739
CH_3		ケトン	約 1715	1731
$N(CH_3)_2$		アミド	約 1650	1665

- **順は合う。** 理由を分子ごとに確かめられる
- **計算はやや高め。** 表は液体や溶液、計算は気相（気相のアセトンの実測は 1741・1730 cm^{-1}）

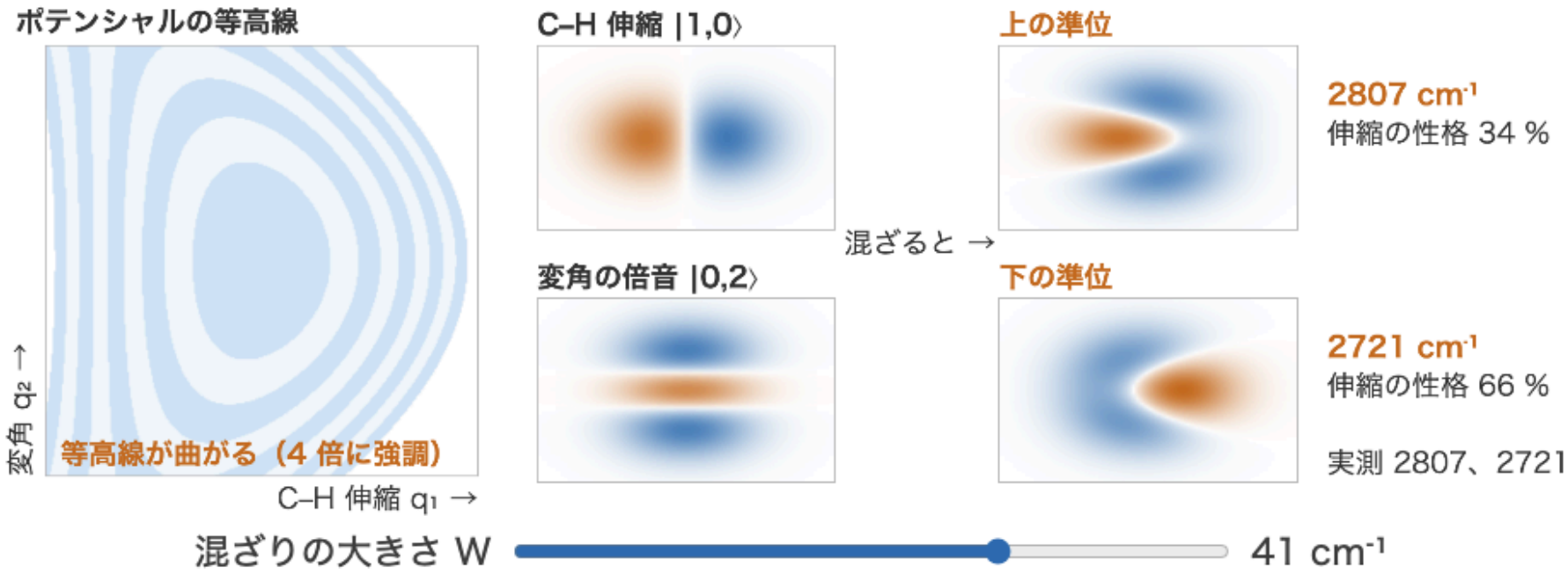
表の目安：有機スペクトル解析の標準的な教科書の値。実測：US EPA FTIR。計算：B3LYP-D3(BJ)/def2-TZVP、×0.967

← 本編 p.18 に戻る

発展 発展 5：量子的な見方：波動関数が混ざると、倍音にも強さが出る

教科書 第 1 章の発展

▸ 本編 p.23 の古典的な軌跡を、波動関数で見る



- 赤外の強さ $\langle 1|\mu|0\rangle$：μ は変角の方向に変わらないので、倍音 $|0,2\rangle$（変角 2 段）だけなら 0。伸縮 $|1,0\rangle$ と混ざると両方に値が出る

← 本編 p.23 に戻る