

物理学実験Ⅲ  
生体燃料電池の赤外分光実験

実験者番号 16 学籍番号 B9SB2032 木村佑斗

2022 年 1 月 28 日

## 目次

1	目的	3
2	原理	3
2.1	分子振動 . . . . .	3
2.2	赤外分光法 . . . . .	7
2.3	密度汎関数法 . . . . .	9
2.4	Gaussian09 による第一原理計算 . . . . .	10
3	実験方法	11
4	結果	12
5	考察	14
5.1	Gaussian09 からの実測値のずれ . . . . .	14
5.2	吸収バンドの帰属 . . . . .	15
5.3	全体的に見て . . . . .	18
6	結論	18

## 1 目的

本実験ではコラーゲン分子を構成するアミノ酸の1つであるグリシン (Glycine) について、赤外分光実験をする。また、Gaussian09 という第一原理計算ソフトで対象分子の振動モードを解析する。赤外分光実験で得られた吸光度スペクトルと計算結果を照らし合わせて分子振動の解析をし、吸光度スペクトルに計算で得られた振動バンドを帰属させることが本実験の目的である。

## 2 原理

### 2.1 分子振動

#### 2.1.1 分子振動の簡単な例

例1として水素分子  $H_2$  を挙げる (図1)。このような直線型の分子は2種類の振動モードが存在する。それは伸縮振動と並進振動 (重心振動) である (図1、図2)。これらの運動の場合、電気双極子モーメントは変化しない。ここで電気双極子モーメント  $\vec{\mu}$  とは

$$\vec{\mu} = q \vec{x} \quad (1)$$

ただし、 $\vec{x}$  とは電荷1の位置から電荷2の位置へのベクトルであり、 $q$  は電荷である。2.2で述べるが、赤外分光実験ではこの電気双極子モーメント  $\vec{\mu}$  の変化 (微分) が  $=0$  なのか  $\neq 0$  なのかが重要である。

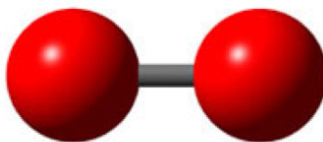


図1 水素分子の構造 [1]

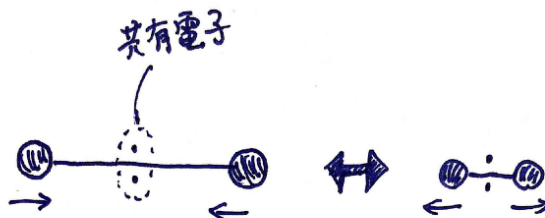


図2 伸縮振動

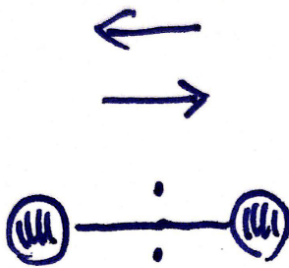


図3 並進運動

次に例2として水分子  $H_2O$  を挙げる。水分子の構造は図4の通りO原子と2つのHの二等辺三角形型の分子である。この場合、分子運動は3種類存在する。

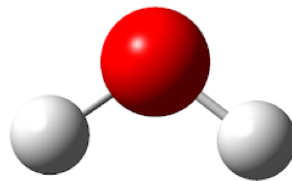


図4 水分子の構造 [2]

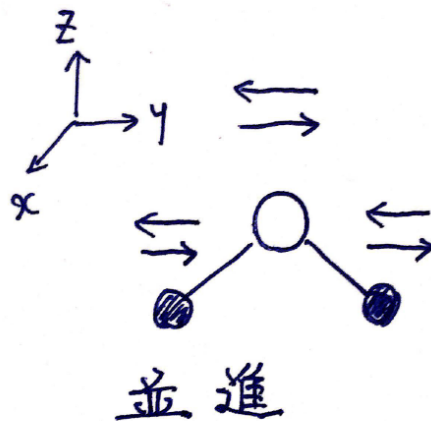


図5 水分子の並進運動

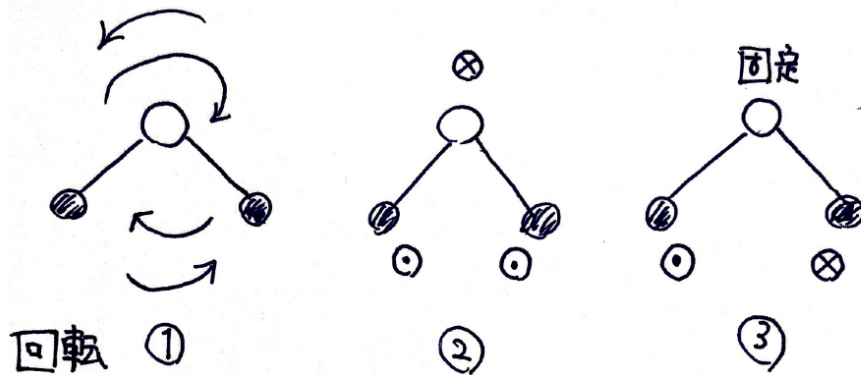


図 6 水分子の回転運動

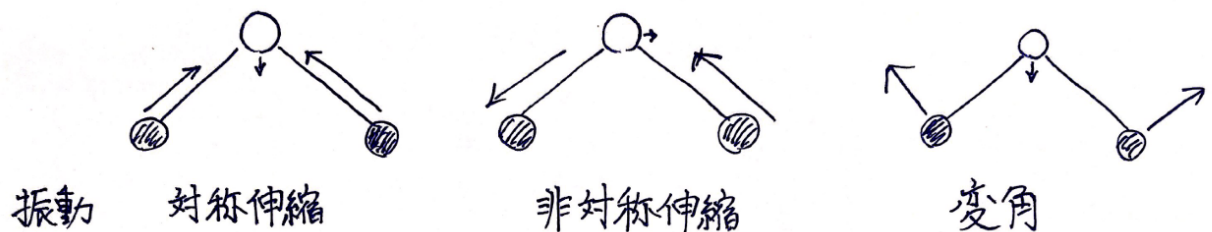


図 7 水分子の振動

図 5 は水分子の並進運動による振動を表している。3次元空間では3つの方向に並進運動をする。図 6 は水分子の回転を表している。①は3つの原子が張る平面内で回転している。②は分子の対称軸に平行に回転している。③は分子の対称軸を軸に回転している。以上の並進、回転は分子の電気双極子モーメントの変化はゼロである。なぜなら、各原子の相対位置が変化しないからである。図 7 は並進と回転以外の振動モードを表している。対象伸縮振動は、O 原子から伸びる2つの腕が対称に伸縮する。非対称伸縮振動はその非対称版である。変角振動は O 原子から伸びる2つの腕がなす角度が変化する振動モードである。この3つの振動モードは各原子の相対位置が変化するので分子の電気双極子モーメントの変化は  $\neq 0$  である。

一般に3次元空間で、N 個の原子からなる分子の振動モードの数は  $3N - 6$  個である。直線分子の場合は  $3N - 5$  個である\*1。

本実験で用いる分子は Glycine であり、その分子構造は図 8 の通り。ただし、黒原子が炭素 C、赤原子が酸素 O、青原子が窒素 N、白原子が水素 H を表している。

\*1 例 1 の  $H_2$  は直線 2 原子分子なので振動モードの個数は  $3 \times 2 - 5 = 1$  となるが、 $H_2$  や  $N_2$  などの等核 2 原子分子はそもそも分子の両端の分極が等しいので電気双極子モーメント自体がゼロである。したがって、その微分もゼロである。

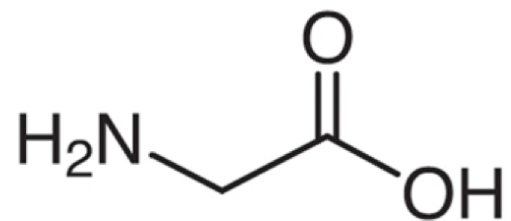


図8 Glycine の構造式

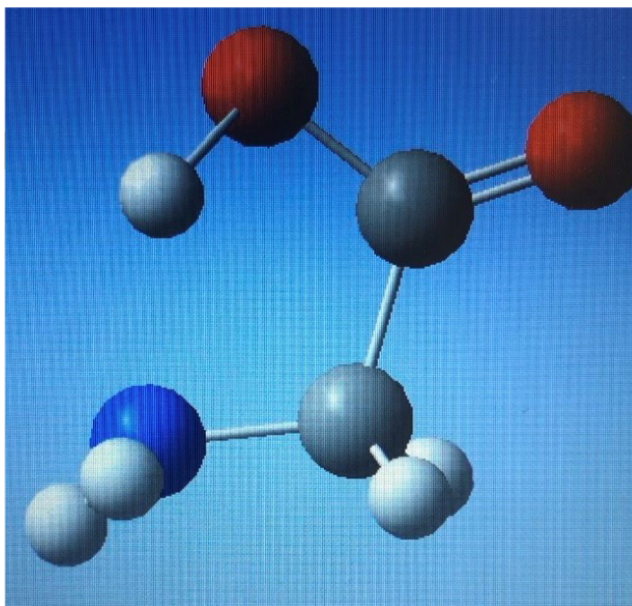


図9 Glycine の分子構造

### 2.1.2 分子振動の一般的な理論

2.2.1 で、 $N$  原子分子の振動モードは  $3N - 6$  となると述べた。各原子間の結合をフックの法則を満たすばねと近似する。これを調和振動子近似 (harmonic oscillator approximation) と呼ぶ。多原子分子の振動は基準振動 (normal vibration) の重ね合わせで表される。各基準振動は調和振動子

近似の下では、ばね定数（結合の強度） $k_i$ 、換算質量  $\mu_i$ 、振動数  $\nu_i$ 、波数  $\tilde{\nu}$  とすると、

$$\nu_i = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k_i}{\mu_i}} \quad (2)$$

$$\tilde{\nu}_i = \frac{\nu_i}{c} \quad (3)$$

となり、調和振動子は量子化されて、分子全体の振動エネルギー  $E_{vib}$  は

$$E_{vib}(n_1, n_2, \dots, n_{3N-6}) = \sum_{i=1}^{3N-6} hc\tilde{\nu}_i \left( n_i + \frac{1}{2} \right) \quad (4)$$

と表せる。 $n_i$  は量子数（quantum number）である。2.4 で述べる Gaussian09 はこの基準振動  $\tilde{\nu}_i$  を計算で求めてくれるソフトである。系（分子）の振動状態は量子数の組  $(n_1, \dots, n_{3N-6})$  でラベルされる。 $(0, 0, \dots, 0)$  が基底状態である。エネルギーを与えることで分子が励起されて例えば  $(0, 1, 0, \dots, 0)$  のように基底状態から、1 個の量子数が 1 に遷移したとする。これを基本音（fundamental tone）と呼ぶ。1 ではなく 2 以上に遷移するとき、これを倍音（over tone）と呼ぶ。また、基底状態から複数の量子数が 1 以上に遷移した時、これを結合音（combination tone）と呼ぶ。赤外分光実験では結合音によるスペクトルも現れる場合がある [5]。ただし、実際の分子の結合はきれいな調和振動子ではないので、当然計算結果からずれる。さらに、Gaussian09 などの計算ソフトは真空中の 1 分子について計算する。したがって分子が多数ある場合や、分子の周りの環境が真空中ではないときは計算結果は実際の値からずれることになる。分子の周りの環境が水である場合、水素結合の形成によって振動スペクトルの形状が著しく異なる場合がある。例えば、単分子ではシャープに観測されていた振動バンドが、水素結合形成後は数百  $\text{cm}^{-1}$  に渡る極端にブロードな振動バンドとなって観測されることもある。このようなスペクトル形状の変化は、水素結合形成に伴って分子振動の非調和的振る舞いが顕著となり、幾つかの振動モードが強く相互作用することで引き起こされる [6]。

## 2.2 赤外分光法

### 2.2.1 赤外分光分析の原理

分子は赤外線（電磁波）をあてると、そのエネルギーを吸収して励起されて振動する。分子には複数の固有の振動モードを持ち、基底状態からその振動モード（励起状態）に遷移するために、赤外線から固有の波数の成分のエネルギーを吸収する。したがって、バックグラウンド測定（入射赤外線強度  $B^R(\nu)$  と、分子に赤外線をあててその透過光強度  $B^S(\nu)$  を測定することで吸光度  $A(\nu)$  を求めることができ、その分子に固有の赤外吸収スペクトルが得られる。

$$A(\nu) = -\log_{10} \frac{B^S(\nu)}{B^R(\nu)} \quad (5)$$

分子が異なればその赤外吸収スペクトルも必ず異なる。この事実を利用して物質の同定、定性分析などを行うのが赤外分光分析である。たいていの分子は室温で振動基底状態にあるので、ほぼ常に  $n_i = 0 \rightarrow 1$  の遷移（基本音）である [3]。また、吸光度は試料の厚みや濃度に比例する [12]。

### 2.2.2 赤外分光器の動作原理

次に、赤外分光器（FT-IR）の動作原理について概略を述べる。まず FT-IR とは Fourier Transform Infrared Spectroscopy（フーリエ変換赤外線分光法）の略称である [4]。すなわち、フーリエ変換を利

用して赤外分光分析を行う機器である。分光器は細かいものは除いて、光源、マイケルソン干渉計、試料室、検出器、計算を行うコンピューターなどから構成される（図9）。

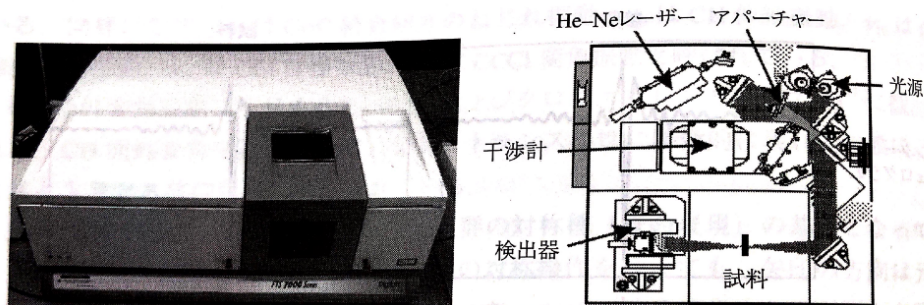


図10 FT-IR分光計（バリアン社）[5]

光源からは様々な連続的な波数を持つ赤外線が試料に入射される。その透過光はビームスプリッターで2つに分けられ、一方は可動鏡によって、もう一方と光路差を調節される。最後に両光を干渉させて検出器で強度を検出する。光路差を変えると強度も変化する（図10）。したがって強度は光路差の関数になる（インターフェログラムと呼ぶ）。仮に入射光が単色光ならばその関数は  $\cos$  になる。その  $\cos$  波の波長  $\lambda$  をフーリエ変換するとその単色光の波数  $\tilde{\nu}$  が得られる。フーリエ変換は運動量  $p$  とその共役な物理量である座標  $x$  間の変換や、エネルギー  $E$  と時間  $t$  の間の変換が一般的であるが、今、波長  $\lambda$  は  $x$  と同次元であり、波数  $\tilde{\nu}$  は  $p = h\tilde{\nu}$  という形でプランク定数を比例係数として結ばれる量であり、自然単位系として見ると波数  $\tilde{\nu}$  は運動量  $p$  に等しい。したがって、波長  $\lambda$  と波数  $\tilde{\nu}$  は互いにフーリエ変換で行き来できる。

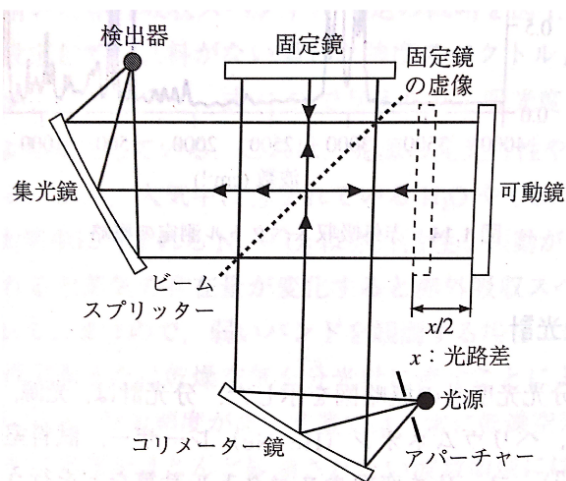


図11 マイケルソン干渉計 [5]

入射光が単色光でない場合、インターフェログラムは様々な  $\sin$  波と  $\cos$  波の重ね合わせとなる。それをフーリエ変換することで透過光の波数  $\tilde{\nu}$  と透過光強度の関数としてのスペクトルが得られる（図11）。これを試料無し（バックグラウンド）の結果と合わせて式(5)で波数  $\tilde{\nu}$  と吸光度 (absorbance)  $A$  のスペクトルが得られる。



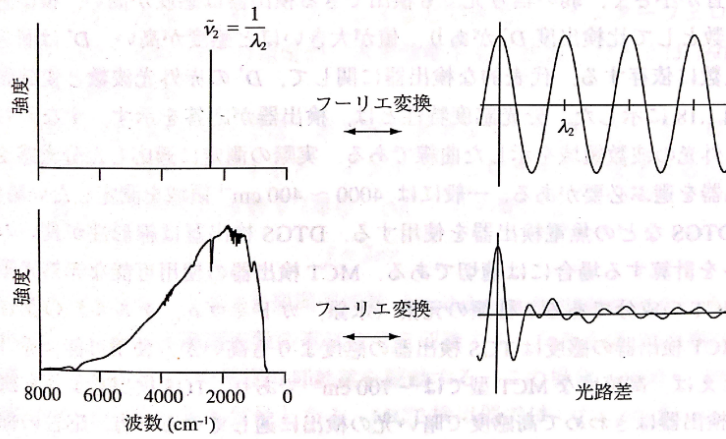


図 12 スペクトルとインターフェログラムの関係 [5]

### 2.3 密度汎関数法

今日、密度汎関数の計算といえば、ほとんどが Kohn-Sham の考え方である [8]。通常の波動関数の理論の（時間非依存）シュレディンガー方程式で、孤立 N 電子系としての原子・分子を非相対論的 Born-Oppenheimer 近似で扱う場合、

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (6)$$

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^N \left( -\frac{1}{2} \nabla_i^2 \right) + \sum_{i=1}^N v_{ext}(\vec{r}_i) + \sum_{i<j}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (7)$$

ここで、 $v(\vec{r}_i)$  は  $i$  番目の電子に対する外場ポテンシャルである。例として、外場が原子核の電荷  $Z_\alpha$  ( $\alpha$  番目の原子核の電荷) だけの場合、

$$v(\vec{r}_i) = - \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{r_{i\alpha}} \quad (8)$$

となる。また、波動関数は  $\Psi = \Psi(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_N)$  であり、 $i$  番目の電子の座標  $\vec{x}_i$  は空間座標  $\vec{r}_i$  とスピン座標  $s_i$  からなる。変分原理を用いることで  $k$  番目の固有エネルギー  $E_k$  を求めることができる。このような方程式を解かなければならないのだが、変数がスピン座標を無視しても  $3N$  個あり、この方程式を解くことは容易ではない。特に厄介になるのが相互作用ポテンシャル項（ハミルトニアン演算子の第 2・3 項）である。相互作用が無い場合は多体波動関数  $\Psi$  を一体波動関数の積を反対称化したもの（スレーター行列式）に置き換えられる。こうすることで、「多体空間  $(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)$  で書かれたもの記述形式」から「3次元空間中の関数  $\psi_i(\vec{r})$ 」に関する問題として扱えるようになる。この形式を一体形式という。また、 $\psi_i$  は「3次元空間中の電子の分布」としてとらえられるので、電子の軌道とみなせる。したがって  $\psi_i$  を軌道関数と呼ぶ。まとめて、一体軌道形式と呼ぶことにする。しかし、相互作用がある場合は解がそのように変数分離できる保証はなく、あくまでも変数分離できると仮定して計算する。これが Hartree-Fock 法である。この過程の範囲内で最良の解を求める方法である。ここでの問題は「計算過程では相互作用は考慮しているが、解として仮定した関数系が相互作用を考慮していない」ことである。すなわち、厳密な波動関数はスレーター行列式が歪んだ形になるだろう。相互作用が十分弱い系ではよい近似になるだろうが、弱く無い相互作用をもつ系では十分な

精度の解が得られないだろう。このような系でも厳密解と一致する解が一体軌道形式で得られることを発見したのは1960年代のウォルター・コーン先生である（引用 [10]）。その理論が密度汎関数理論である。この理論では、基底エネルギー  $E_0$  は電荷密度の関数形で決まると証明された。すなわち、 $E_0$  は電荷密度  $\rho(\vec{r})$  の汎関数である。重要なポイントは多体シュレディンガー方程式の解で  $3N$  個の座標の関数である系全体の波動関数から得られる物理的に観測可能な情報の多くが、3次元の関数である電子密度  $\rho(\vec{r})$  に含まれているということである [11]。電荷密度は、

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=0}^N |\psi_i(\vec{r})|^2 \quad (9)$$

で得られる。この考え方下の支配方程式は、

$$\left[ -\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{ext}(\vec{r}) + \hat{U}_{ele} \right] \psi_i(\vec{r}) = \epsilon_i \psi_i(\vec{r}) \quad (i = 1, \dots, N) \quad (10)$$

となる。エネルギーは

$$E = \sum_{i=1}^N \epsilon_i \quad (11)$$

と計算できる。 $v_{ext}(\vec{r})$  は原子の配置を決めれば自動的に決まる。 $\hat{U}_{ele}$  は他の電子から受ける電子間相互作用ポテンシャルである。ハットが付いているのは  $\hat{U}_{ele}$  が電子密度  $\rho(\vec{r})$  の汎関数であることを強調するためである。さらに詳しく見ると、

$$\hat{U}_{ele} = u_{class}(\vec{r}) + \hat{u}_{XC} \quad (12)$$

となっている。 $u_{class}(\vec{r})$  は他の軌道電子が作る電荷密度からなる古典的な静電ポテンシャルの合算（すなわち古典的平均場）である。 $\hat{u}_{XC}$  は「交換相関ポテンシャル」と呼ばれる\*2。この項は量子力学的効果の項である。交換相関ポテンシャルは、量子統計性（電子の場合、パウリの排他律由来の効果）と電子相関の両方の効果を含んでいる。電子相関とは、Hartree-Fock法の弱点である「電子間相互作用による波動関数の歪みの効果」である。

密度汎関数理論全体はKohnとHohenbergによって証明された2つの定理を基礎に置いているが、ここでは省略する。

## 2.4 Gaussian09による第一原理計算

第一原理計算とは、あらかじめ設定された計算プログラム（モデル）に解きたい分子や結晶などで決まっているパラメータを入力してコンピュータに計算させることである。このようにモデルとパラメータを考える場面では頭を使わない。その代わりに、得られた結果と現象を結び付けるときに頭を使わねばならない。このような、いわゆるシミュレーションを「第一原理シミュレーション」という\*3[10]。本実験でもまさに分光実験の結果とGaussian09による第一原理計算の結果を関連付けるときに頭を使うことになる。本実験において、第一原理計算は密度汎関数法で、分子や固体の性質を電子状態に基づいて計算する方法のことである。物性物理では第一原理計算は密度汎関数法を指すことが多い[4]。第一原理計算をしてくれる計算ソフトは有償、無償のものどちらも様々存在するが、今回使うの

\*2 XCとは、Exchange-Correlationの略

\*3 これと対比されるものが「現象論シミュレーション」である。すなわち、対象となる系のモデル化と与えるパラメータを考えるときに頭を使い、計算結果はそのまま現象と結びつく。

は Gaussian09 である。Gaussian09 では基底関数系はガウシアン基底系を採用している [10]。基底関数とは、計算を行列形式にして解きやすくするために導入するものである。すなわち、軌道関数  $\psi_i$  を、

$$\psi_i = \sum_j C_{ij} \chi^j \quad (13)$$

と基底関数系  $\{\chi^1, \chi^2, \dots\}$  で展開する。例えば固体結晶について計算したければ、周期的な条件を利用して基底関数を平面波に選ぶし、分子について計算するときは電子軌道を展開するために基底関数をガウシアンにしたりする。基底関数は解くべき系に適切なものを選ばよ。また、物性は主に価電子軌道の状態に左右されるので、価電子軌道の基底関数を精度よく計算できるものにして、内殻の基底関数は計算時間の節約できるものにするよ。

さて、実際に Gaussian09 では何を解いているのかというと、式 (10) の連立方程式である。これを、Kohn-Sham 方程式という。式 (10) に現れた交換相関ポテンシャル  $\hat{u}_{XC}$  は電荷密度の汎関数  $\hat{u}_{XC}[\rho(\vec{r})]$  である。式 (10) を解こうとする際、方程式を解いて初めて得られる電荷密度が交換相関ポテンシャルにあるので、よくわからない状態である。このような方程式の解はセルフコンシステントな解という。コンピュータにまず適切な初期値  $\rho^0(\vec{r})$  を与え、そのもとで  $\psi_i^0$  を求める。その  $\psi_i^0$  から電荷密度  $\rho^1(\vec{r})$  を求め、それを使って Kohn-Sham 方程式を解いて  $\psi_i^1$  を求める。というように繰り返していき、収束した解がセルフコンシステントな解である。

次に交換相関ポテンシャル  $\hat{u}_{XC}$  について述べる。交換相関ポテンシャルについて厄介なのは、「その存在しか証明されていない」ということである [10]。すなわち、存在はわかっているが、その厳密な具体的な汎関数形はわかっていないということである。計算をする上で、考案された交換相関ポテンシャルは様々あり、どの交換相関ポテンシャルを利用するのは対象の系によって適切なものを選ぶ必要がある。

本実験で用いた汎関数は B3LYP、基底関数は 6-31g である。B3LYP は混成汎関数と呼ばれるグループに属する。B3LYP 混成汎関数 [Becke,1993] は、最初の混成汎関数であり、量子化学計算においてすべての汎関数の中で最も利用されてきた汎関数である [3]。6-31g は分割価電子基底関数のうちの 1 つである。

### 3 実験方法

私が実験に使用した試料は Glycine である。まず、赤外分光実験を行うために試料の準備をした。Si 基板をエタノールとキムワイプと綿棒を使って表面のゴミが取り、表面が曇らないようになるまで拭いた。次に、マイクロチューブに試料を極々少量をスプーンで入れた。その後、マイクロピペットで純粋を 100 $\mu$ L 入れて十分振動させて溶かした。マイクロピペットで溶液を 5 $\mu$ L だけ基板に垂らして試料が完成した。

次に赤外分光実験をして、吸光度スペクトルを測定した。まず顕微中赤外分光器のステージに準備した Si 基板を置いて、バックグラウンドを測定した。その後試料を測定範囲に収めて吸光度を測定し、グラフにして保存した。

続いて、GaussView というソフトで、Glycine を作成して Clean 機能で分子の形を整えて input ファイルとして保存した。その input ファイルを用いて Gaussian09 で Glycine の構造最適化と振動計算を行った。計算に使用する CPU メモリは 4GB、汎関数は B3LYP、基底関数は 6-31g、電荷は 0 と 1 に設定して第一原理計算のプログラムを実行した。計算結果は output ファイルとして保存した。

GaussView で計算結果の output ファイルを開いて、振動バンドのスペクトルを見た。このスペ

クトルは半値幅を持っていた。分光実験のスペクトルと比較しやすくするために、振動バンドの半値幅をゼロに近づけた。構造と振動モードを観察して、赤外分光実験で得られた吸光度スペクトルを比較して各振動モードの波数を吸光度スペクトルのピーク位置の波数に帰属させて、実験結果の解析をした。

#### 4 結果

赤外分光実験で得られた吸光度スペクトルと、Gaussian09 による第一原理計算で得られた振動バンドの結果を重ねたグラフが図 13 である。より詳細に比較するために  $550\text{cm}^{-1}\sim 2000\text{cm}^{-1}$  と  $2000\text{cm}^{-1}\sim 4000\text{cm}^{-1}$  のグラフに分けたものが図 14 と図 15 である。赤線が第一原理計算で得られた振動バンドであり、黒線が赤外分光実験で得られた吸光度スペクトルである。 $1700\text{cm}^{-1}$  までに多くのピークが密集していて、 $2100\text{cm}^{-1}$  付近に小さなピークが 1 つ、そして  $3000\text{cm}^{-1}$  付近までに複数のピークがあることがわかる。また、この波数の範囲の Gaussian09 の計算結果は全ての波数の振動で電気双極子モーメントの微分がゼロでなかったので全て赤外活性の振動だった。

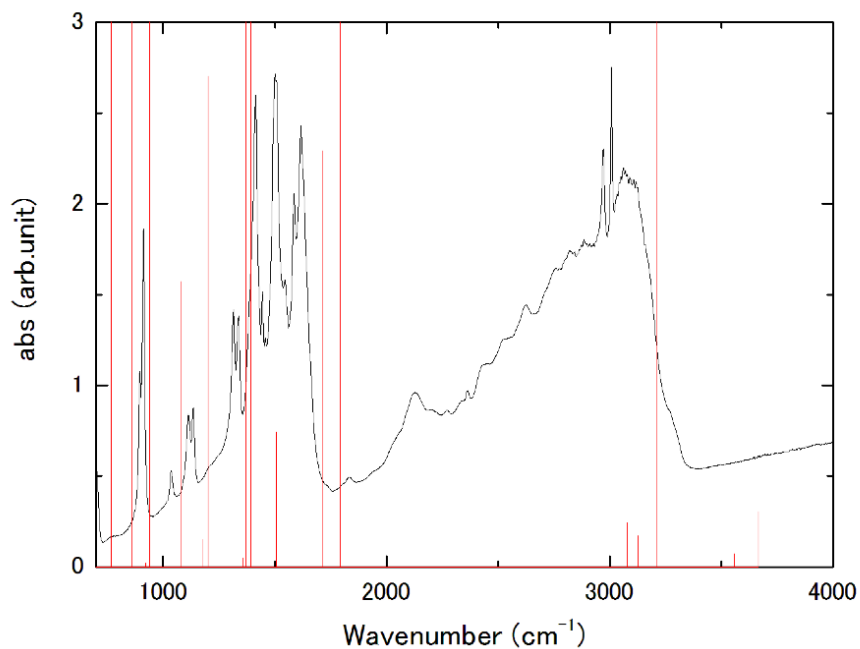


図 13 吸光度スペクトルと振動バンド

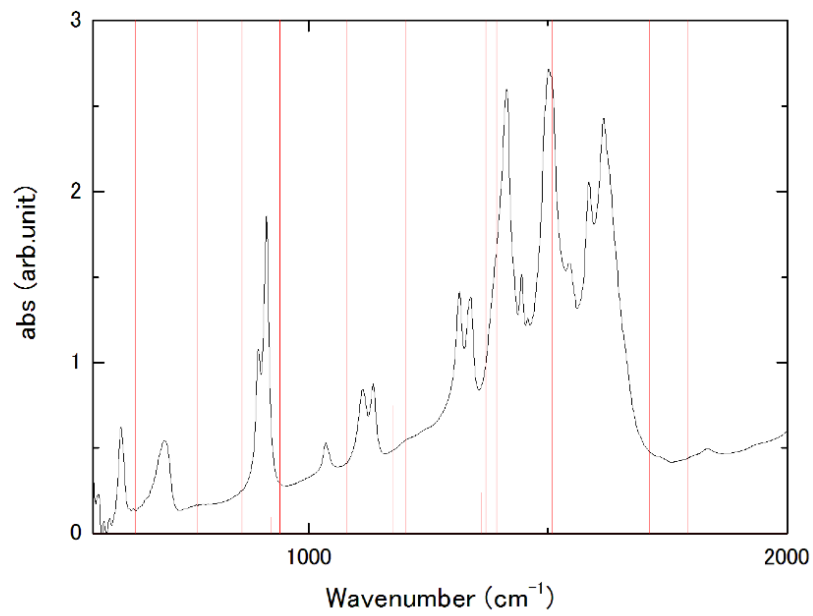


図 14 吸光度スペクトルと振動バンド  $550\text{cm}^{-1}\sim 2000\text{cm}^{-1}$

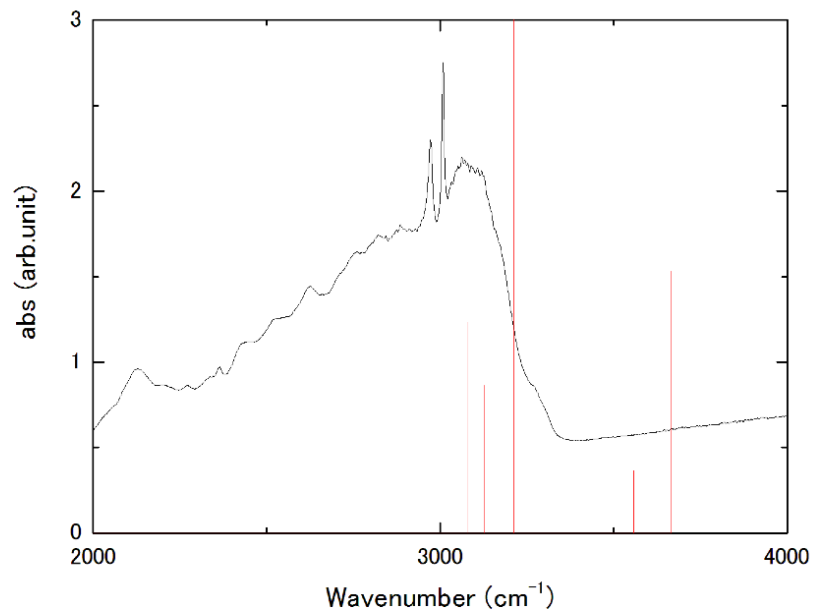


図 15 吸光度スペクトルと振動バンド  $2000\text{cm}^{-1}\sim 4000\text{cm}^{-1}$

## 5 考察

### 5.1 Gaussian09 からの実測値のずれ

いろいろなサイトを調べていると、以下の記述を見つけた。「計算結果では、実測のスペクトルよりもわずかに高波数の値が得られている。水素結合形成による伸縮振動の基本音の大きな低波数シフトと吸収強度の大きな増加はよく知られている（引用 [7]）。」なぜこのように低波数側にシフトするのかをまず考察する。本実験では Glycine を水という溶媒に溶かして吸光度スペクトルを測定した。また、Glycine には N-H や O-H といった部分があり、これが溶媒の水分子と水素結合している。図 16 は Glycine が周囲の水分子と水素結合を形成している様子を表した図である。基本的に水分子の O と Glycine の H が水素結合をするが、Glycine 中の N と O は非共有電子対があるので、その部分は水分子の H と水素結合をする。水素結合を破線で描いている。赤線の枠内が Glycine である。

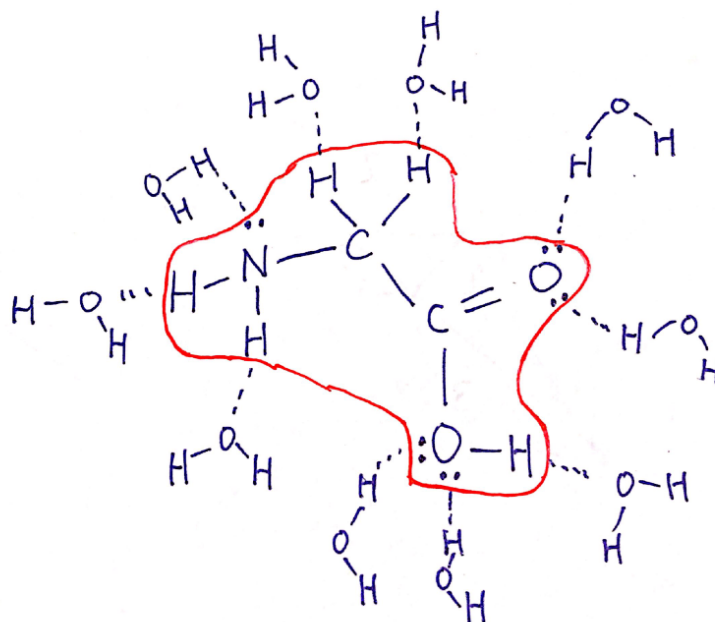


図 16 水素結合

定性的な議論をする。まず、結合とはエネルギーの一形態である。つまり、対象の系に外部から新たに結合ができると、それはその系にエネルギーが加わったとみなせる。振動に話を戻すと、外部からの結合が無いときよりもある時の方が、振動を生じさせるために必要な外部からのエネルギーは小さくなる。光子のエネルギーは振動数に比例する、すなわち波数に比例するので、赤外分光で得られる赤外吸光スペクトルは、分子単独で Gaussian09 で計算して得られた振動バンドスペクトルよりも低波数側にシフトする。また、水素結合をクーロン相互作用と考えれば、結合している 2 つの原子のうち一方の原子を引っ張っているため結合が弱くなっている。各振動の固有波数は結合の強さの平方根に比例する（式 (2)）ので赤外吸光スペクトルが低波数側にシフトするとも考えることができる。

## 5.2 吸収バンドの帰属

赤外吸光スペクトルと振動バンドスペクトルの対応表は以下の表の通り。第一原理計算結果の  $921\text{cm}^{-1}$  の振動バンドはその吸光度が小さすぎる、かつすぐ隣に大きな吸光度を持つバンドに挟まれている。赤外吸光スペクトルは幅を持っているので、例えば  $921\text{cm}^{-1}$  の振動が吸光しても両側のスペクトルの幅で隠れてしまう、と考えた。したがって  $921\text{cm}^{-1}$  の振動に対応する赤外吸光は無いとした。 $1359\text{cm}^{-1}$  の振動バンドは大きな吸光度を持つ隣のバンドが近すぎることから、同様の考えで対応はさせなかった。また、 $1420\text{cm}^{-1}$  や  $1500\text{cm}^{-1}$  のや  $1618\text{cm}^{-1}$  の赤外吸光スペクトルのふもとにも小さなピークが見える。今回は第一原理計算の結果の振動バンドの本数から考えて、それらは思考から除外した。 $2141\text{cm}^{-1}$  にも赤外吸光のピークがあった。しかし、周辺に第一原理計算の結果の振動バンドが存在しないので対応させなかった。スペクトルデータベース SDBS で Glycine の IR:KBr-disk と IR:nujol mull を見ても、ちょうど  $2100\text{cm}^{-1}$  付近に小さなピークが存在している。したがって、単なるノイズではなく、何かしらの意味があるはずである。空気中の水蒸気、または二酸化炭素がバックグラウンド測定時から変化するとスペクトルとして現れるのだが、図 17・18 を参照する限り、水蒸気とも二酸化炭素とも一致しない。これも対応させていない。 $3000\text{cm}^{-1}$  付近が最後のピークである。 $3000\text{cm}^{-1}$  付近の振動バンドのみ赤外吸光スペクトルのピークに帰属させた。

表 1 帰属結果

No.	赤外吸光ピーク値 [ $\text{cm}^{-1}$ ]	第一原理計算結果 [ $\text{cm}^{-1}$ ]	振動形態
1	608	637	O-CC-N 回転 1
2	688	766	N-C-C 非対称伸縮
3	896	862	C-C-O 対称伸縮
4	——	921	ねじれ& (H-N-H と H-C-H の回転 1 (反))
5	913	939	H-O 回転
6	1035	1082	N-CC-O 非対称伸縮
7	1120	1179	ねじれ& (H-N-H 回転 1 と H-C-H の回転 3)
8	1133	1200	C-C-O 非対称伸縮
9	——	1359	ねじれ& (H-N-H 回転 1 と H-C-H の回転 3 (反))
10	1315	1370	C-C-O 非対称伸縮& O-H 回転
11	1340	1392	O-CC-N 非対称伸縮& O-H 回転
12	1420	1508	H-C-H 変角
13	1500	1712	H-N-H 変角
14	1618	1793	C=O 伸縮& O-H 回転
15	2141	????????	——
16	2960	3077	H-C-H 対称伸縮
17	2987	3127	H-C-H 非対称伸縮
18	3055	3213	O-H 伸縮
19	——	3557	H-N-H 対称伸縮
20	——	3666	H-N-H 非対称伸縮

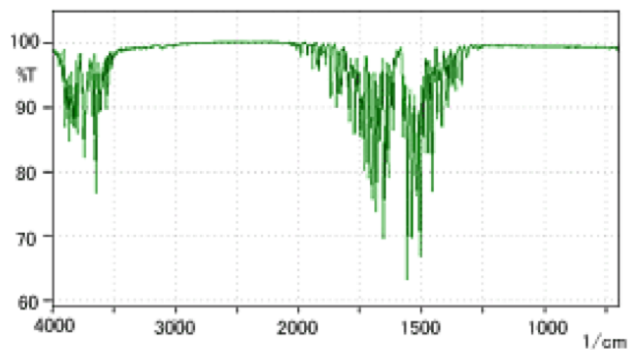


図 17 水蒸気の赤外吸収スペクトル [13]

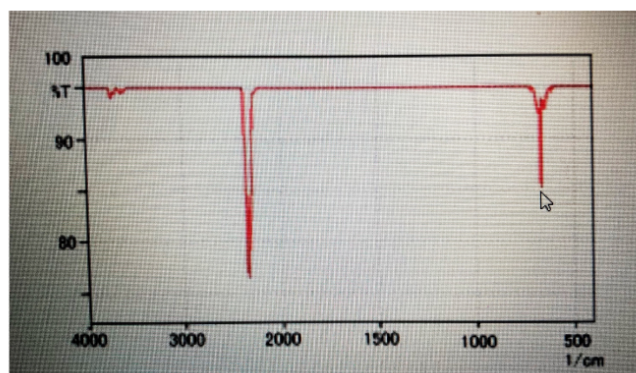


図 18 二酸化炭素の赤外吸収スペクトル [13]

以下に、代表的な振動形態を図示する。まずは、No.1 と No.2。

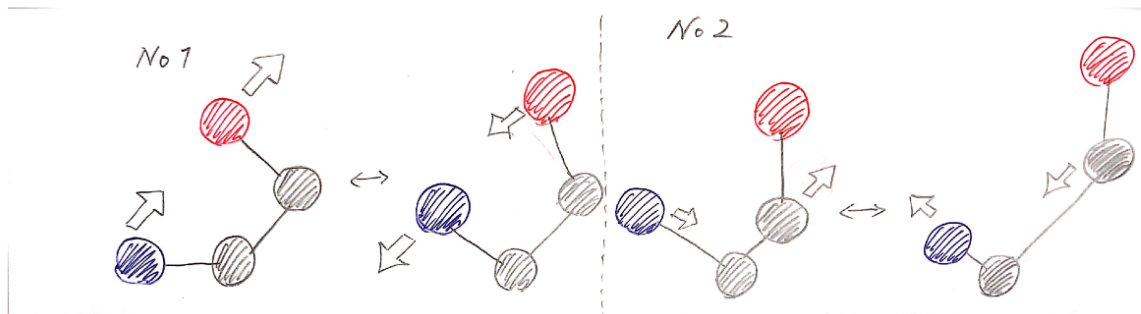


図 19 振動形態 No.1 and No.2

No.1 は C-C 結合部分は固定されて、その両腕の C-N と C-O が図 6 で言うところの回転 1 をしていた。No.2 は図の通り。ただし、青は窒素原子 N を、黒は炭素原子 C を、赤は酸素原子 O を表しており、振動に関係ない水素原子と二重結合をしている酸素原子は省略している。以降で水素原子を描くときは、それを白で表す。次は No.4 と No.5 である。



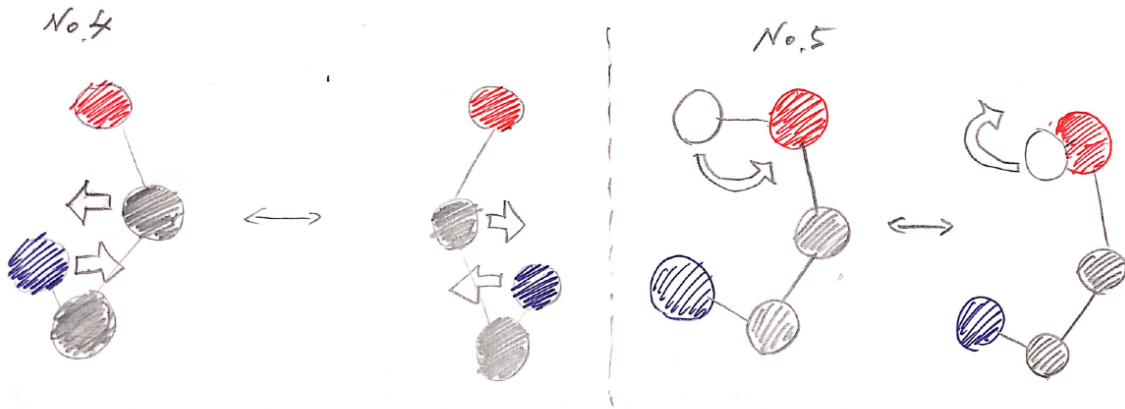


図20 振動形態 No.4 and No.5

No.4 は図中の O と下側の C が固定されてそれらが作る直線の垂直方向に上側の C と N が互いに逆方向に振動していた。No.5 は分子は全体的に固定されており、図中の O と結合している H が O を中心に回転するように振動していた。No.4 と 7 と 9 はねじれという観点では肉眼では全く同様の振動をしていた。違いは H-C-H と H-N-H の 2 つの振動形態だった (図 19)。No.4・7・9 いずれも H-N-H は図 6 で言うところの回転 1 だった。No.4 で H-C-H は回転 1、No.7 と No.9 では回転 3 だった。さらに、No.4 と No.9 では同じ側の H が互いに逆向きに振動していて、No.7 は同じ側の H は同方向に振動していた。

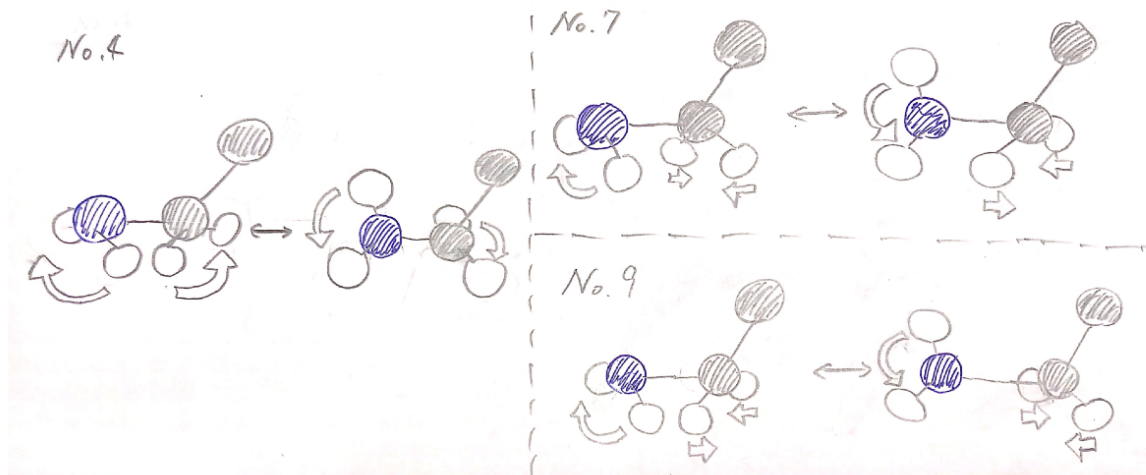


図 21 振動形態「ねじれ」同士の比較

次は No.12 と No.14 である。

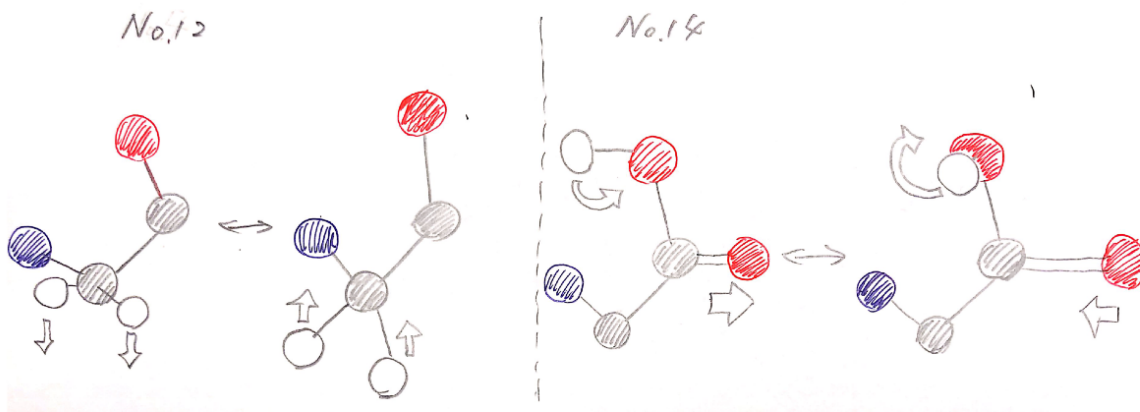


図 22 振動形態 No.12 and No.14

No.12 はからは振動形態がわかりやすく、より特徴的になっていた。No.12 は H-C-H が変角振動をしていた。No.14 は C=O が伸縮振動をし、O-H では O を中心に H が回転振動していた。これ以降の振動形態は表 1 に書いてある通りである。

### 5.3 全体的に見て

振動形態を全体的に眺めると、各波数領域ごとに特徴的な振動形態が決まっていることに気が付く。 $\sim 1500\text{cm}^{-1}$  領域では H 以外の単結合に関わる振動または H の単結合の回転振動が特徴的である。 $1500\text{cm}^{-1}\sim 1700\text{cm}^{-1}$  で H 単結合の変角振動、 $\sim 2000\text{cm}^{-1}$  で C=O 二重結合に関する振動、それより高波数領域では H 単結合の伸縮振動が特徴的となっている。このことから、H 以外の単結合を振動させるために必要なエネルギーは小さく、H 単結合の変角振動、さらには伸縮振動させるために必要なエネルギーは大きいと解釈できる。

## 6 結論

第一原理計算で Glycine の振動解析をすることで、OH 基や  $\text{CH}_2$ 、 $\text{NH}_2$ 、C=O の振動の波数領域との関係を明らかにできた。また、赤外分光実験をして、第一原理計算から得られた結果と対応付けをすることで、単なる計算結果を実際の現象として意味付けすることができた。さらに、水素結合が形成されていると、赤外吸光スペクトルは低波数側にシフトすることも確認できた。

## 参考文献

- [1] 「身の回りの化学」 <https://katakago.sakura.ne.jp/chem/fire/H2O-mm.html>
- [2] 「Chem Chem Cher-ee」 <http://chemcycle.blogspot.com/2013/05/rhf3-21g.html>
- [3] 密度汎関数法の基礎 常田貴夫 [著] 講談社
- [4] 岩波理化学辞典
- [5] 赤外・ラマン分光法 日本分光学会 [編] 講談社サイエンティフィック
- [6] 第三分科会「振動解析再入門」講義ノート 山本典史 (名古屋大学 情報科学研究科 複雑系科学専攻)
- [7] 尾崎幸洋『近赤外分光法』講談社

- [8] Density-Functional Theory of Atoms and Molecules R.G. パール W. ヤング [共著] シュブ  
リンガー・フェアラー東京
- [9] P. Scot and L. Radon, J. Phys. Chem., 100, (1996) 16502.
- [10] 動かして理解する第一原理電子状態計算 前園涼 市場友宏 [共著] 森北出版
- [11] 密度汎関数理論入門 理論とその応用 佐々木泰造 末原茂 [共訳] 吉岡書店
- [12] Jasco 日本分光 <https://www.jasco.co.jp/jpn/technique/internet-seminar/ftir/ftir1.html>
- [13] 島津製作所ホームページ <https://www.an.shimadzu.co.jp/ftir/support/faq/faq.htm>