

計算科学

学籍番号 2120029, 氏名 政野玄空, 使った PC: ChemLab-12

2021 年 12 月 24 日

1 10 分間テスト

1. 分子振動による赤外吸収スペクトルの計算と, 振動の方向や分子構造と双極子モーメントの関連性を考察する.

2. 双極子モーメントとは共有結合している 2 つの原子が異なる電気陰性度を持つときに, 電気陰性度の高い方から低い方へと発生するエネルギーの総和.

2 実験の目的

コンピュータの発展に伴い, 量子化学を中心とした計算科学が普及している. 今回の実験ではコンピュータの計算を通して分子構造の性質を学ぶとともに計算科学の一端にふれることを目的とする.

3 実験の原理

3.1 双極子モーメント

双極子モーメントとは共有結合している原子の電気陰性度の違いにより, 電荷の偏りがある場合に発生するベクトルを持つエネルギーである. 電荷の値が $+q, -q$, 重心間の距離が L m であるときに双極子モーメント μ は (1) で表される.

$$\mu = qL \quad (1)$$

電荷の単位は C である. 双極子モーメントの発生しない分子は無極性分子と呼ばれる. 双極子モーメントは分子構造に作用される.

3.2 赤外吸収スペクトル

分子は絶えず伸縮振動や変角振動をしており, その振動エネルギーは赤外線エネルギーと同等の領域になる. これを振動スペクトルと呼ぶ. 分子に振動エネルギーと同等の赤外線エネルギーを照射すると, 分子による赤外線の吸収が起こる. これを赤外吸収スペクトルと呼ぶ. 二酸化炭素等の温室効果ガスが地表から放出される赤外線エネルギーを吸収して熱を閉じ込めてしまうことが地球温暖化の原因となっている.

4 実験手順

実験では Spartran という分子軌道計算ソフトウェアを利用した。

4.1 2 原子分子の極性と双極子モーメント

HF, HCl, HBr の結合距離, 双極子モーメント, 形式電荷を計算した。形式電荷は (1) より算出した。

4.2 CO₂ の赤外吸収スペクトル

まず CO₂ の赤外吸収スペクトル, 平衡構造を計算した。計算した値に 0.89 をかけて補正し, 実測値との誤差を求めた。CO₂ の双極子モーメントを計算した。

4.3 CO₂ の分子振動と双極子モーメントの変化

CO₂ の三種の分子振動と双極子モーメントの変化と結合距離 C=O, 結合角 $\angle O - C - O$ を計算した。

4.4 他の温室効果ガスの赤外吸収スペクトル

CHF₃ の赤外吸収を計算し, 吸収波数と補正值を求めた。分子振動を観察し, 伸縮振動か変格振動のいずれかか判断した。

5 結果

実習 1 に 2 原子分子の極性と双極子モーメント, 実習 2 に CO₂ の赤外吸収スペクトル, 実習 3 に CO₂ の分子振動と双極子モーメントの変化, 実習 5 に他の温室効果ガスの赤外吸収スペクトルの結果をまとめた。

ChemLab-12

実習日 2021年 12月 18日 学籍番号 2120029

氏名 政野 玄空

実習1 L μ q $\mu = qL$

	結合距離 (Å)	双極子モーメント (debye)	形式電荷 (C)
HF	0.911	1.97	7.21×10^{-20}
HCl	1.266	1.50	3.95×10^{-20}
HBr	1.413	1.15	2.72×10^{-20}

1 Å = 10^{-10} m

1 debye = 3.336×10^{-30} C m

実習2

計算値 $\times 0.89$

%

実測値 (cm ⁻¹)		計算値	補正值	誤差	Intensity
2349	逆対称伸縮	2584	2300	-29%	1.00
1333	対称伸縮	1518	1351	7%	0.00
666	変角	745	663	0%	0.07

双極子モーメント (debye) : 0.00

実測値と補正值の差 %

実習3

逆対称伸縮

	μ (debye)	C-O (Å)	C-O' (Å)	\angle O-C-O' (°)
step 1	2.29	1.312	0.974	180°
step 2	1.66	1.024	1.263	180°
step 3	0.00	1.143	1.143	180°
step 4	1.66	1.263	1.024	180°
step 5	2.29	1.312	0.974	180°

対称伸縮

	μ (debye)	C-O (Å)	C-O' (Å)	\angle O-C-O' (°)
step 1	0.00	1.055	1.055	180°
step 2	0.00	1.081	1.081	180°
step 3	0.00	1.143	1.143	180°
step 4	0.00	1.206	1.206	180°
step 5	0.00	1.232	1.232	180°

変角

	μ (debye)	C-O (Å)	C-O' (Å)	\angle O-C-O' (°)
step 1	0.63	1.156	1.156	63.16
step 2	0.45	1.149	1.149	68.05
step 3	0.00	1.143	1.143	80°
step 4	0.45	1.149	1.149	68.05
step 5	0.63	1.156	1.156	63.16

実習 5
選択した分子: CHF_3

選択した分子: CH_4

[illegible]

波数の同じ振動の組があれば、そのうち一つについて記入すること。

振動の種類は、伸縮または変角を記入する。

6 考察

実習1の結果と [1]p52 より各原子の電気陰性度, H:2.1, F:4.0, Cl:3.0, Br:2.8 から形式電荷は, 電気陰性度の差が大きいほど値も大きくなると考えられる.

実習2と [1]p50 の赤外スペクトルの図より, CO_2 の変格振動は双極子モーメントが変化しており, 赤外活性と見ることができ, 660cm^{-1} 付近の赤外線放射量の減衰に対応していると考えられる. 一方 CO_2 の対象伸縮振動は双極子モーメントの変化がなく赤外不活性なので赤外線を吸収しない. また表には書かれていないが, 2300cm^{-1} あたりも赤外線放射量の減衰が起こっていると考えられ, CO_2 の逆対象伸縮振動は双極子モーメントが変化しており, 赤外活性と見ることができ, 同様に対応していると思われる.

実習3より CO_2 の平衡構造の双極子モーメントは最も小さい値の0である. H_2 , O_2 は同等の原子同士の結合なので双極子モーメントの変化は起こり得ず, 赤外不活性と言える. よって赤外線を吸収しない. H_2O は折れ曲り型の角度のある原子構造になっており, CO_2 と違ってどの振動でも赤外活性となるのではないかと考えられる. よって赤外線を吸収すると考えられる.

別途資料の演習4より与えられた値を見ても同様の結果になった. また結果からどれも振動数が大きく, [1]p50 の赤外スペクトルの図から考察するに H_2O は CO_2 より赤外線吸収量が少ないと考えられる.

以下に演習4を添付する. また (a), (b), (c) の答えは表上に, (d) はすべて赤外不性, (e) はそれぞれ赤外不活性となる.

演習4：大気中の気体についての考察

大気中に存在する他の気体 H_2O , N_2 , O_2 は赤外線を吸収するだろうか？演習3と同じ要領で双極子モーメントの変化を考慮して考えてみよ。 H_2O は折れ線形の分子であり、実際の振動の波数は 3756 cm^{-1} (逆対称伸縮), 3657 cm^{-1} (対称伸縮), 1595 cm^{-1} (変角) である。

- 表6の H_2O の波数の計算値についてそれぞれ補正值を記せ。
- 表7, 8, 9 (それぞれ振動様式 D, E, F) は H_2O の3種の振動の種類について、それぞれ5段階で構造変化を示したものである。表7, 8, 9は対称伸縮, 逆対称伸縮, 変角振動のどれに対応するものか。表6の振動の種類に記入せよ。ただし、わずかな角度変化は無視してよい。
- それぞれの補正值は、どの実測値に対応するか。また、補正值と実測値との誤差を求めて表6に記すこと。
- 双極子モーメントの変化から、表7, 8, 9の振動が赤外活性か、それぞれについて述べよ。
- 二原子分子 N_2 , O_2 は伸縮振動のみである。それぞれの計算値は表10, 12に示した。表11, 13の構造変化と双極子モーメントの関係から N_2 , O_2 が赤外活性か、それぞれについて述べよ。

表6. H_2O の波数と振動様式

計算値	補正值	対応する実測値	誤差	振動の種類	構造変化の表
1827	1626	1595	+2%	変角	表7 (振動様式 D)
4073	3624	3657	$\pm 0\%$	対称伸縮	表8 (振動様式 E)
4191	3730	3657	$\pm 0\%$	逆対称伸縮	表9 (振動様式 F)

波数の単位は cm^{-1}

表7. 【振動様式 D】における双極子モーメントと構造の変化

	μ (debye)	O-H(Å)	O-H'(Å)	$\angle\text{H-O-H}^\circ$
step 1	2.85	1.033	1.033	64
step 2	2.70	0.995	0.995	75
step 3	2.20	0.947	0.947	106
step 4	1.56	0.969	0.969	136
step 5	1.23	0.998	0.998	149

表8. 【振動様式 E】における双極子モーメントと構造の変化

	μ (debye)	O-H(Å)	O-H'(Å)	$\angle\text{H-O-H}^\circ$
step 1	1.71	0.588	0.588	106
step 2	1.87	0.693	0.693	106
step 3	2.20	0.947	0.947	106
step 4	2.32	1.202	1.202	105
step 5	2.31	1.307	1.307	105

表 9. 【振動様式 F】における双極子モーメントと構造の変化

	μ (debye)	O-H(Å)	O-H'(Å)	\angle H-O-H(°)
step 1	2.26	0.582	1.314	104
step 2	2.22	0.689	1.206	105
step 3	2.20	0.947	0.947	106
step 4	2.22	1.206	0.689	105
step 5	2.26	1.314	0.582	104

表 10. N₂ の波数

計算値	補正值
2758	2455

波数の単位は cm⁻¹

表 11. N₂ の振動様式における双極子モーメントと構造の変化

	μ (debye)	N-N(Å)
step 1	0.00	0.889
step 2	0.00	0.945
step 3	0.00	1.078
step 4	0.00	1.212
step 5	0.00	1.267

表 12. O₂ の波数

計算値	補正值
1997	1777

波数の単位は cm⁻¹

表 13. O₂ の振動様式における双極子モーメントと構造の変化

	μ (debye)	O-O(Å)
step 1	0.00	0.989
step 2	0.00	1.041
step 3	0.00	1.166
step 4	0.00	1.291
step 5	0.00	1.342

演習 5 より, 今回計算した, CHF₃ は Intensity の値よりどの振動も赤外活性である. 温室効果ガスとして一番大きな影響を与えそうな振動は [1]p50 の赤外スペクトルの図より, 計算値が 762 となった変格振動だと思われる.

参考文献

- [1] 電気通信大学『基礎科学実験』2021年,p50~55