

## 1. 目的

コンピューターの発展に伴い量子化学を中心とした計算化学が普及している。実験によらなくても計算で分子の構造や性質を高い精度で予測することができるようになってきている。

今回の演習ではコンピューター計算により分子構造の性質を学ぶとともに、計算化学の一端に触れることを目的とする。演習では **Spartan** という分子軌道計算ソフトウェアを用いて実習を行う。

## 2. 原理

### (ア) 分子振動

すべての分子は絶えず回転や振動をしている。それらは原子や分子によって何種類にも分類されるが、どのような分子でも起こっているということには変わりがない。

そして、それらの振動は分子を形成する結合ごとに固有のエネルギーを持っている。そして、分子はそのエネルギーに一致する赤外線を照射されるとそれを吸収して振動を起し、その分のエネルギーを吸収する。そのため透過する赤外線の強度が下がるという現象が引き起こされる。

### (イ) 双極子モーメント

双極子モーメントとは、分子内の電荷の偏りを表すベクトル量である。

2 原子以上で構成される分子では構成する原子の電気陰性度の違いや立体構造の違いによって分子内に存在する電子の存在位置に偏りが生じる。その偏りの様子を電子の偏っている方をベクトルの矢印の向き、偏っている具合を数値として表現したものが分子の双極子モーメントと言われるものである。

## 3. 使用機材

コンピューター(実験室備付)

分子軌道計算ソフトウェア **Spartan**

## 4. 実験方法

全て実験室備付のテキストにしたがって実験を行った。

## 5. 計算内容

今回の実験中に行った実験は以下の 2 つである。

1 つ目は、結合距離[Å]と双極子モーメント[D]から形式電荷[C]を求めるときに行った計算、

$$(\text{形式電荷}[C]) = \frac{(\text{双極子モーメント}[D]) \times 3.336 \times 10^{-30}}{(\text{結合距離}[\text{Å}]) \times 10^{-10}} \text{ である。}$$

2 つ目は、分子軌道計算ソフトウェア **Spartan** を用いて計算された赤外吸収波数に 0.89 をかけてより実測値に近い補正值を出した計算である。

## 6. 計算結果

レポート最後尾に配布されたデータシートに計算結果を書き込んだものを添付した。これに全ての実習で演算させたデータとそれに関して計算した結果が全て書き込まれている。

## 7. 考察

### (ア) 実習 1(b)について

実習結果は全てレポート最後尾のデータシートに書き記してある。

実習中に求めた形式電荷を、水素原子とハロゲン原子の電荷の差と関係があると考えた。

それより、全体的に電荷が電気陰性度の大きいハロゲン分子の方に偏っているとして、電気素量  $e(1.60 \times 10^{-19} \text{ C})$  を単位として考えると、分子全体では電子の偏りがなければ電氣的に中性になっているはずである。にもかかわらず、電気陰性度の違いによって電子の偏りが出ているため、水素の原子核に存在する  $+e$ 、フッ素原子の  $+9e$ 、塩素原子の  $+17e$ 、臭素原子の  $+35e$  などとの電氣的な釣り合いより、フッ化水素と塩化水素、臭化水素の中のそれぞれの原子が持つ電荷は以下の

通りであると考えた。

H-F : H  $1.24 \times 10^{-19}$ [C] F  $1.16 \times 10^{-18}$ [C]

H-Cl : H  $1.40 \times 10^{-19}$ [C] Cl  $1.14 \times 10^{-18}$ [C]

H-Br : H  $1.47 \times 10^{-19}$ [C] Br  $1.14 \times 10^{-18}$ [C]

(イ) 実習 1(c)について

実習結果は全てレポート最後尾のデータシートに書き記してある。

各原子の電気陰性度は、それぞれの原子が電子を引き寄せる力がどの程度かということを表している。よって、水素原子とハロゲン原子の間でハロゲン原子の方に引き寄せられる力の大きさは水素原子とハロゲン原子の電気陰性度の差を取ることで表せる。

よって、フッ化水素では 1.9、塩化水素では 0.9、臭化水素では 0.7 である。

また、実習中に求めた双極子モーメントの値はそれぞれ、フッ化水素では 1.97、塩化水素では 1.50、臭化水素では 1.15 である。

比例などといった綺麗な相関性は確認できなかったが、電気陰性度の差が減少するのにしたがって、双極子モーメントの値も小さくなっているといえる。

(ウ) 実習 3 について

実習結果は全てレポート最後尾のデータシートに書き記してある。

振動様式ごとに双極子モーメントの変化から赤外活性かどうかを調べてゆく

CO<sub>2</sub> の 3 種類の振動について赤外活性かどうかを調べた。テキスト曰く双極子モーメントが変化する振動が赤外活性であるとあったので、その通りに分類する。

逆対称伸縮運動 2.29→1.66→0.00→1.66→2.29 赤外活性である

対称伸縮運動 0.00→0.00→0.00→0.00→0.00 赤外活性でない

変角振動 0.63→0.45→0.00→0.45→0.63 赤外活性である

(エ) 実習 4 について

実習結果は全てレポート最後尾のデータシートに書き記してある。

実習 3 と同様に分類してゆく。

まず、水分子(H<sub>2</sub>O)について考える。

逆対称伸縮運動 2.26→2.22→2.20→2.22→2.26 赤外活性である

対称伸縮運動 1.71→1.87→2.20→2.32→2.31 赤外活性である

変角振動 2.85→2.70→2.20→1.56→1.24 赤外活性である

次に、窒素分子(N<sub>2</sub>)について考える。

伸縮運動 0.00→0.00→0.00→0.00→0.00 赤外活性でない

最後に、酸素分子(O<sub>2</sub>)について考える。

伸縮運動 0.00→0.00→0.00→0.00→0.00 赤外活性でない

(オ) 実習 5(d)について

実習結果は全てレポート最後尾のデータシートに書き記してある。

「波数の同じ振動の組みがあれば、そのうち 1 つについて記入すること」とあったので、全て最初に表示されたものを選ぶことにした。

因みに、選んで計算対象とした分子は四フッ化炭素分子(CF<sub>4</sub>)である。

表示されていた Intensity の値でひとつだけかなり極端な数値を弾き出しているものがあったので、その分子振動の寄与を考えることにした。

その振動は補正した吸収波数が 1310cm<sup>-1</sup> で吸収強度が 489.67 である。

テキスト 97 ページ図 11.1 を見ると確かに 1310 cm<sup>-1</sup> の付近に強烈な吸収が観測されている。

だが、その吸収箇所は水による吸収と同じ場所に存在するので、四フッ化炭素による吸収なのかどうか判断することができなかった。

そこで、かなり弱い吸収ではあるが、 $609\text{ cm}^{-1}$ 付近に存在する吸収強度 11.85 の振動を考える。

先ほどと同じくテキストの図を参照すると、二酸化炭素による  $660\text{ cm}^{-1}$  の吸収より前にある程度の吸収が読み取れるが、これも果たして四フッ化炭素によるものかどうかは判別できなかった。

以上より、読み取った吸収波数による赤外吸収の割合は図の 11.1 上ではあまりうまく確認できなかった。だが、計算結果にはっきりと大きな数値として現れているため、何らかの形で赤外吸収に関与していると言えると考えた。

#### (カ) スケールファクター 0.89 について

実験中に今回の計算法で求めた波数にスケールファクター 0.89 をかけると実測値に近くなると書いてあったので、その通りに演算した。

実際に実習 2 で求めた逆対称伸縮運動の波数では 98%、対称伸縮運動では 101%、変角振動では 99% とほぼ記載されていた実測値と等しいといえる。

また、実習 4 ではそれぞれ 99%、99%、102% である。

よって、実際にスケールファクター 0.89 を書けることで計算値は実測値に近づいている。

しかし、実際にこのように実測値に近づくのであれば、どうしてこの演算が計算の最後の処理として組み込まれていないのだろうか。そのことが気になった。

### 8. 反省・感想

実際に班ごとに実験をする普段の実験レポートと異なり、正しい操作を行えば全ての班が同じ結果になる計算化学のレポートはとても書きづらいものだった。

実際に操作を行って実験をしていると、間違えた部分やもう少し改良すべき部分などが現れて、レポートも書きやすいし誤差が生じた場合などもその原因を考えることがレポートの大事な内容になる。だが、全ての班で全く同じ計算結果になるこの実験は実験自体も単調で面白くないばかりでなく、レポートも書いていて内容の薄い中身のないものとなってしまった。コンピューターごとに誤差を生じさせておくくらいの方が面白みのある実験になるのではないか。