

6. 振動解析

6.1 分子の振動¹⁾

分子の運動には、その重心が移動する並進運動、重心のまわりの回転運動、そして原子間距離が伸び縮みする振動運動がある。振動は、原子がエネルギーの最も低い位置(平衡位置)を往復する運動で、原子が平衡位置からずれるとエネルギーが高くなり、それを平衡位置へ戻そうとする力が働くために起こる。分子振動のエネルギーは、並進運動や回転運動もそうであるが、連続的に変化することができず、とびとびの値(準位)しかとることができない(これを量子化されているという)。振動の準位が変化するとき赤外領域の光の吸収または放出が起こる。吸収される赤外光の波数とその吸収強度との関係は赤外吸収スペクトルまたはラマンスペクトルと呼ばれ、振動スペクトルと総称される。未知の、特に不安定な化合物の同定は難しい問題であるが、その振動スペクトルが何らかの方法(たとえば低温のガラス状アルゴン中に閉じ込めて測定するマトリックス法)で測定できさえすれば、MOPAC で計算した推定化合物の振動スペクトルと比較することによって、同定が可能になる。

6.2 基準振動の数

N 個の原子から成る分子を考えよう。その一つ一つの原子が独立して自由に 3 次元空間を移動できるなら、それぞれの原子は 3(すなわち x, y, z 方向)の自由度(原子の位置を指定する座標のうち任意かつ独立に変え得るものの数)をもつので、分子全体としては 3N の自由度がもてる。しかし、その分子をつくる原子はそれぞれが独立に移動できるわけではなく、一体として並進運動をする。この並進運動の自由度は 3 である。また、分子は一体として重心を中心に回転するが、この回転の自由度は、直線分子では 2, 非直線分子では 3 となる。結局、3N の自由度から一体としての並進と回転の自由度をそれぞれ差し引いた 3N-5 または 3N-6 の自由度が振動運動に残された自由度であり、それだけの数の振動モード(基準振動)がある。

	並進の自由度	回転の自由度	振動の自由度
直線形分子	3	2	3N-5
非直線形分子	3	3	3N-6

H₂O なら 3 原子系で非直線形分子であるから 3 x 3 - 6 の計算から 3 つの振動モードがあることがわかる。CO₂ は直線形分子なので 4 つの振動モードを持つ。

6.3 振動エネルギー

分子の持つエネルギー(E_M)は、次式で表される。

$$E_M = E_{el} + E_{vib} + E_{rot} + E_{tr}$$

E_{el} : 電子エネルギー, E_{vib} : 振動エネルギー,

E_{rot} : 回転エネルギー, E_{tr} : 並進エネルギー

分子の電子状態の変化に伴う E_{el} の変化は 1~10 eV 程度であり、その変化に伴い分子は可視部から紫外部にかけての光を吸収または放出する。その吸収の強さとエネルギーとの関係を電子ス

ペクトルという。分子の振動準位の変化に伴う E_{vib} の変化は $1/40 \sim 1/3$ eV 程度で、先に述べたように、それに伴う赤外領域の光の吸収は**振動スペクトル**として観察される。分子の回転準位の変化に伴う E_{rot} の変化はマイクロ波領域の電磁波のエネルギーに対応するので、それに伴うマイクロ波の吸収の強さとエネルギーとの関係は**回転スペクトル**と呼ばれる。

6.4 振動準位

分子内の原子が互いにバネでつながれて **Hooke の法則** に従って調和振動すると仮定すると、振動エネルギーは量子力学により次式で与えられる。

$$E_{vib} = E_n = h\nu \left(n + \frac{1}{2} \right) \quad (n = 0, 1, 2, \dots)$$

h : プランク定数, n : 振動の量子数

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad k: \text{力の定数}, \nu: \text{振動数}, \mu: \text{換算質量}$$

$n = 0, 1, 2, \dots$ に対応するエネルギー準位を振動準位という。

先に述べたように、 N 原子系では $3N-5$ あるいは $3N-6$ の種類の振動モードがあるが、それぞれの振動数 ν と振動エネルギー E_{vib} は上の式により k と μ から計算される。MOPAC では k の値を計算し、既にわかっている μ を用いて分子の振動数 ν を計算し、さらに分子によるその光の吸収確率を計算して振動スペクトルを求める。

ここでは水とアンモニアの振動スペクトルを計算し、実験値と比較することにより、赤外吸収スペクトルの帰属(その赤外吸収にどの振動モードが対応するかを決めること)をしてみよう。

6.5 H₂O の振動解析計算

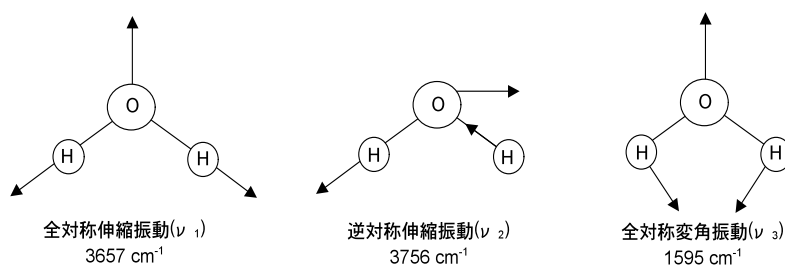
a) H₂O モデルの作成と構造最適化計算

Winmostar 画面に水のモデルを作成し、H2O.dat の名前で保存し、構造最適化計算を行う。画面には最適化された水のモデルが表示される(H-O 結合距離: 0.9509Å, 結合角: 107.7°)。

b) 振動解析計算と結果の表示

メニューバーより[ファイル]→[開く]を選択する。開いた窓の「ファイルの種類」で arc(*.arc)を選択し、ファイルリスト中の H2O.arc をクリックすると「ファイル名」に H2O.arc が入る。「開く」ボタンをクリックして Winmostar に H2O.arc を読み込む。次に、[計算]→[MOPAC キーワード]→[Setup]を選択し、開いた MOPAC Setup 窓で Hamiltonian に PM3, Method に FORCE を選び、PRECISE にチェックを入れて残りのチェックを外し、Set ボタンを押す。ついでメニューバーより[ファイル]→[名前を付けて保存]を選択し、開いた窓で「ファイル名」に H2O_force と記入して「保存」ボタンを押す。続いて[計算]→[(1)MOP6W70 start]をクリックすると計算が行われ、エディタに計算結果が表示される。最終行の ==MOPAC DONE== が確認できたらエディタを最小化し、Winmostar 画面を出して、[計算]→[Import]→[Force]を選び、ファイルリストから H2O_force.out を選んで「開く」ボタンをクリックする。すると IR/Raman Spectrum H2O_force.out 窓が開き、そこに水の振動スペクトルが表示される。横軸は振動エネルギーに比例する波数(波長 λ の逆数。単位: cm^{-1})、縦軸は

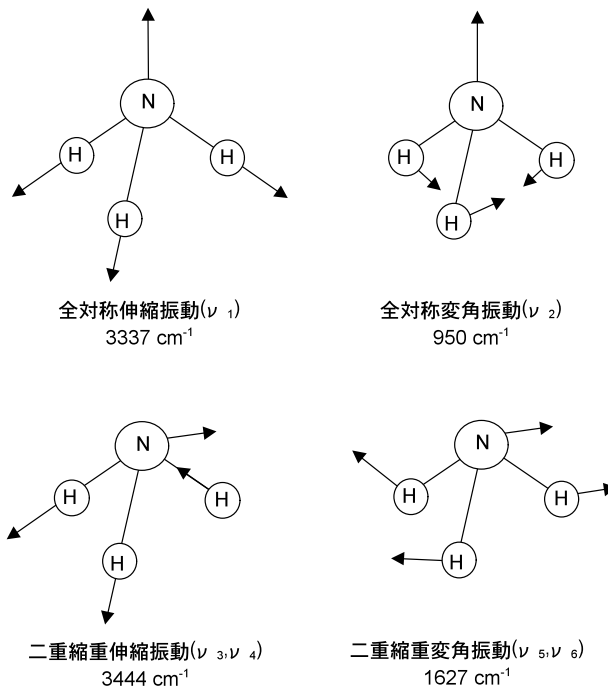
吸収強度である。窓の左側に基準振動の波数と吸収強度がリストされている。上に述べたように、非直線形3原子分子の水は3つの基準振動を持ち、それぞれの波数は 1743 , 3870 , 3990 cm^{-1} , それぞれの吸収強度は 0.299 , 0.2035 , 0.1953 と求められた。下図に H_2O の基準振動の実験値を示す。大胆な近似に基づく計算値が実験値と $6\sim 9\%$ 程度の誤差で一致することは驚くべきことである。



$\text{H}_2\text{O}(\nu_1, \nu_2, \nu_3)$ の基準振動の実験値

基準振動のアニメーションをみるには、見たい振動のピークをクリックし、「Anim.」ボタンを押す。すると別画面が開いて基準振動の様子が表示される。計算では全対称伸縮振動と逆対称伸縮振動の波数の順序が逆なことに注意しよう。これも計算が大胆な近似に基づく以上やむを得ないことである。

6.6 NH_3 の振動解析計算



$\text{NH}_3(\nu_1 \sim \nu_6)$ の基準振動の実験値

H_2O の振動解析計算と同様の操作を $\text{NH}_3.\text{dat}$ を用いて行う。波数($1/\lambda$)単位で求められた NH_3 の振動数とその吸収強度が表示される。下図に NH_3 の基準振動の実験値を示す。

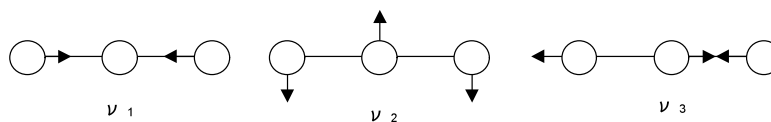
演習問題 12

次に示すいくつかの分子の構造最適化・振動解析を行い，表を完成させなさい。

(1) XY₂, XYZ 型直線分子の振動

分子	ν_1/cm^{-1}		ν_2/cm^{-1}		ν_3/cm^{-1}	
	実測*	PM3	実測*	PM3	実測*	PM3
CO ₂	1333		667		2349	
CS ₂	658		397		1535	
HCN	2097		712		3311	

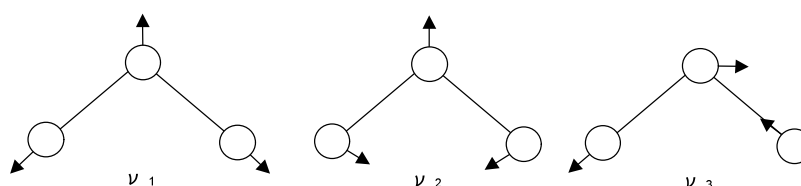
* 日本化学会編, "化学便覧 (基礎編 II)", 丸善 (1993)



(2) XY₂ 型二等辺三角形分子

分子	ν_1/cm^{-1}		ν_2/cm^{-1}		ν_3/cm^{-1}	
	実測*	PM3	実測*	PM3	実測*	PM3
H ₂ O	3657		1595		3756	
H ₂ S	2615		1183		2626	
NO ₂	1318		750		1618	

* 日本化学会編, "化学便覧 (基礎編 II)", 丸善 (1993)



引用文献

1) 西本吉助, 今村 詮編, "分子設計のための量子化学", 講談社, pp. 105-108 (1991).