

計算化学による温室効果ガスの評価

1年I類8クラス 2210632 宗村 キヤ

令和4年5月2日

1 10分間テスト

1.1 赤外分光法で用いられる波数 (単位 cm^{-1}) の定義を式を用いて述べよ。

波数 k は波長 λ の波に対し, $k = \frac{1}{\lambda}$ と定義される。

1.2 波長範囲 $2.5\mu\text{m} \sim 25\mu\text{m}$ を波数 (単位 cm^{-1}) に換算せよ。(1 μm は 10^{-6}m)

$$\frac{1}{2.5 \times 10^{-6}} = 4.0 \times 10^5 [\text{m}^{-1}] = 4.0 \times 10^3 [\text{cm}^{-1}]$$

$$\frac{1}{25 \times 10^{-6}} = 4.0 \times 10^4 [\text{m}^{-1}] = 4.0 \times 10^2 [\text{cm}^{-1}]$$

以上から波数範囲 $400\text{cm}^{-1} \sim 4000\text{cm}^{-1}$ に一致。

2 目的

近年, コンピュータ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できるようになった。今回の演習ではいくつかのコンピュータ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。

3 原理

3.1 分子振動と赤外線吸収

分子を形成する結合は絶えず振動や回転をしており、結合の種類ごとに固有の振動エネルギーを持つ。この振動エネルギーは赤外線のエネルギーに相当しており、これに一致するエネルギーの赤外線を当てると分子による吸収が起こり、透過する赤外線の強度が減少する。

3.2 分子の双極子モーメント

電気陰性度の異なる原子からなる分子においては、共有結合電子を引き付ける力が原子ごとに異なるため、それぞれの原子に正負の電荷の偏りが生じる。このように正負の電荷の重心が一致しないとき双極子を持つという。電荷の値が $+q, -q[\text{C}]$ 、重心間の距離が $L[\text{m}]$ であるとき、双極子モーメント μ は $\mu = qL$ と表される。単位は C m や debye が用いられ、 $1\text{debye} = 3.336 \times 10^{-30}\text{C m}$ である。また、双極子モーメントは負電荷から正電荷に向かうベクトル量である。

4 計算方法

4.1 双極子モーメントと形式電荷

双極子モーメント $\mu[\text{C m}]$ 、結合距離 $L[\text{m}]$ 、形式電荷 $q[\text{C}]$ に対し、 $\mu = qL$ が成り立つことを用いて、双極子モーメントの値から形式電荷を例えば次のようにして求めた。

$$q = \frac{\mu}{L} = \frac{1.97 \cdot 3.336 \times 10^{-30}}{0.911 \times 10^{-10}} = 7.21 \times 10^{-20}\text{C}$$

4.2 計算結果の補正

計算結果として得られた波数の値は過大であるため、0.89 を掛けることにより補正した値を以下の表の補正值に示した。

5 計算結果とその整理

5.1 ハロゲン化水素の極性と双極子モーメント

演習 1 の計算結果は表 1 の通り。

表 1 ハロゲン化水素の構造と双極子モーメント μ

	結合距離 L [Å]	μ [debye]	形式電荷 q [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}

5.2 CO₂ の分子振動と双極子モーメントの変化

振動様式 A,B,C それぞれの振動の種類とその時に吸収する赤外線波数を表 2 に示す。

表 2 CO₂ 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	振動様式
745	663 ^[i]	666	-3	変角振動	振動様式 A
1518	1351 ^[ii]	1333	+18	対称伸縮振動	振動様式 B
2584	2300 ^[iii]	2349	-49	逆対称伸縮振動	振動様式 C

波数の単位は cm^{-1}

表 3 【振動様式 A】における双極子モーメントと構造の変化

	μ [debye]	C-O[Å]	C-O'[Å]	$\angle\text{O-C-O}'$ [°]
step 1	0.63	1.156	1.156	163
step 2	0.45	1.150	1.150	168
step 3	0.00	1.143	1.143	180
step 4	0.45	1.150	1.150	168
step 5	0.63	1.156	1.156	163

表4 【振動様式 B】における双極子モーメントと構造の変化

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

表5 【振動様式 C】における双極子モーメントと構造の変化

	μ [debye]	C-O[Å]	C-O'[Å]	\angle O-C-O'[°]
step 1	2.29	0.974	1.313	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	1.313	0.974	180

5.3 大気中の気体についての考察

振動様式 D,E,F それぞれの振動の種類とその時に吸収する赤外線波数を表6に示す。

表6 H₂O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	振動様式
1827	1626 ^[iv]	1595	+31	変角振動	振動様式 D
4073	3625 ^[v]	3657	-32	対称伸縮振動	振動様式 E
4191	3730 ^[vi]	3756	-26	逆対称伸縮振動	振動様式 F

波数の単位は cm^{-1}

N₂の波数は補正值で 2455cm^{-1} , O₂の波数は補正值で 1777cm^{-1} と計算された。

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 H-O-H'[°]
step 1	2.85	1.033	1.033	64
step 2	2.70	0.955	0.955	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 H-O-H'[°]
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 11 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

5.4 メタンの赤外吸収スペクトル

振動様式 G,H,I,J それぞれの振動の種類とその時に吸収する赤外線の数値を表 12 に示す。

表 12 CH₄ 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	Intensity	振動様式
1488	1324 ^[vii]	1306	+18	変角	0.26	G
1703	1516			変角	0.00	H
3196	2844			伸縮	0.00	I
3300	2937 ^[viii]	3019	-82	伸縮	1.00	J

波数の単位は cm⁻¹

6 考察

6.1 ハロゲン化水素の極性と双極子モーメント

表 1 より確かに H 原子とハロゲン原子の電気陰性度の差が小さくなるほど、双極子モーメントも小さくなることが分かる。また、ハロゲン化水素には 1 つの結合のみがあり対称性がないため、電荷の偏りが打ち消しあうことなく分子全体でも極性を持っていることも見て取れる。ただ、電気陰性度の差は HF,HCl,HBr それぞれに対し 1.9,0.9,0.7 となるが、表 1 を見ると双極子モーメントと電気陰性度の差を単純な比例関係では表せそうにないと思われる。

6.2 CO₂ の分子振動と双極子モーメントの変化

テキストによれば双極子モーメントの変化がある振動は赤外活性であるとのことなので、同様にして判断を行った。CO₂ について、表 3,4,5 より双極子モーメントの変化する振動様式 A(変角振動),C(逆対称伸縮振動) が赤外活性であり,B(対称伸縮振動) は赤外不活性である。

6.3 大気中の気体について

先と同様に判断を行った。H₂O について、表 7,8,9 より双極子モーメントの変化する振動様式 D(変角),E(対称伸縮),F(逆対称伸縮) 全てが赤外活性である。N₂ について、表 10 より双極子モーメントの変化がないので赤外不活性である。O₂ について、表 11 より双極子モーメントの変化がないので赤外不活性である。

6.4 計算値の補正について

今回の計算では、過大となった計算値を補正するために 0.89 を掛けて数値を補正したが、これがどの程度正確なのかについて論じる。表 13 に示す値は例えば

$$\frac{\text{補正值}}{\text{実測値}} \times 100 = \frac{663}{666} \times 100 = 99.5\%$$

のようにして求めた。表 13 を見ると、一部例外はあるものの補正值は概ね実測値に近い値を示していることが分かる。そう考えると計算プロセスに 0.89 を掛ける操作が入っていてもいいような気がするが、HF 法で求めた計算結果をそのまま吐き出すことに何らかの意味があるが故に過大な値を未補正で出力するのであろう。

表 13 補正值と実測値のズレ

	補正值/実測値 [%]
[i]	99.5
[ii]	101.4
[iii]	97.9
[iv]	101.9
[v]	99.1
[vi]	99.3
[vii]	101.4
[viii]	97.3

7 感想

計算がとても多く、特に補正の部分は何度も電卓を弾いて数値を確認しなおした。その上、レポートで何を書くべきかそしてどのような構成とするか、かなり悩んだので今までのレポート課題の中でもかなり書きづらいほうだと思った。