

Chem 3Dを用いた化学反応の研究

化学 第2班 有沢早葵子 小柳沙綾歌
高柳加奈子 田中亜有実
森 優希

1. 初めに

分子や原子といった小さな世界では、私たちの普段の生活で使われている古典力学が成り立たず、別の力学体系である量子力学を基に考えます。古典力学では、 $\mathbf{ma}=\mathbf{F}$ (ニュートン運動方程式) になりたちますが、原子・分子さらに電子といった粒子は非常に小さく、運動を測定したとしても、観測前後で状態が変化してしまうので、測定結果は確率でしか表すことができません。原子分子の世界におけるニュートン運動方程式に相当するものが、シュレディンガーの波動方程式 ($\mathbf{H}\Psi = \epsilon \Psi$) です。ここで、 \mathbf{H} はハミルトニアン演算子、 Ψ は粒子 (もっぱら電子) の波動関数、 ϵ は粒子のエネルギーを意味します。電子の存在確率は $\int \phi \phi^* d\tau$ 、電子のエネルギーは $\int \phi \mathbf{H} \phi^* d\tau$ で求めることができます。

シュレディンガーの波動方程式は、普通解くのが難しいのですが、最も簡単な例がハミルトニアンのポテンシャルが井戸型ポテンシャルの場合です。これは高校程度の微分積分の知識があれば、解くことができます。

例 井戸型ポテンシャル

波動方程式の項で説明した理論の最も簡単な適用例は、一次元の箱の中の自由粒子の問題である。一次元というのは、この粒子の運動方向が一定方向に限定されていて、 x 軸に沿ったある範囲、例えば、 $0 < x < a$ (a : 定数) 以外では、ポテンシャルが無限大になり、粒子がこの箱のそとにでられなくなることを意味します。なお、 $0 < x < a$ の中ではポテンシャルが一定なので(自由粒子なので力が働かず、これはポテンシャル一定と同じことである)これを0にとる。粒子の質量を m とすれば、ハミルトン関数 \mathbf{H} は

$$\mathbf{H} = \left(\frac{1}{2m} \right) p_x^2 \text{ となるので、このなかの } p_x \rightarrow \left(\frac{h}{2\pi i} \right) \left(\frac{d}{dx} \right) \text{ とおき変えれば、ハミルト}$$

ニアン \mathbf{H} が、

$$\mathbf{H} = - \left(\frac{h^2}{8\pi^2 m} \right) \left(\frac{d^2}{dx^2} \right) \text{ となり、時間に依存しないシュレディンガー方程式}$$

$$- \left(\frac{h^2}{8\pi^2 m} \right) \left(\frac{d^2}{dx^2} \right) \psi(x) = E \psi(x) \text{ がえられます。}$$

この微分方程式の一般解は

$$\psi(x) = A \sin kx + B \cos kx \text{ です。}$$

これを、境界条件 $x=0$, $x=a$ において、 $\psi(x)=0$ および規格化条件に照らし合わせて解くと、井戸型ポテンシャルにおける電子の波動関数とそれに対応するエネルギーが得られます。

$$\psi(x) = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin\left(\frac{n\pi}{a}\right)x \quad n = 1, 2, 3, 4 \dots$$

$$E_n = \frac{n^2 h^2}{8 m a^2}$$

一般的な分子では波動関数はなかなか解くことができませんが、現在ではかなり高い精度でコンピュータが計算を行ってくれます。このような計算を行うソフトとして、今回は Chem 3D を用いました。このソフトは、分子の構造解析のシミュレーション用に開発されたものです。私たちはこのソフトを使って、遷移状態を仮定して反応がどう進むかを調べました。

2. 基本的な考え方

化学反応は分子同士が衝突したり、または熱運動によって分子構造が変形することがきっかけで起こるといわれています。そこで、本研究では、パソコン上で分子を衝突させたり、分子を変形させることによって遷移状態を想定し、反応がどのように起こるかをシミュレーションしてみました。

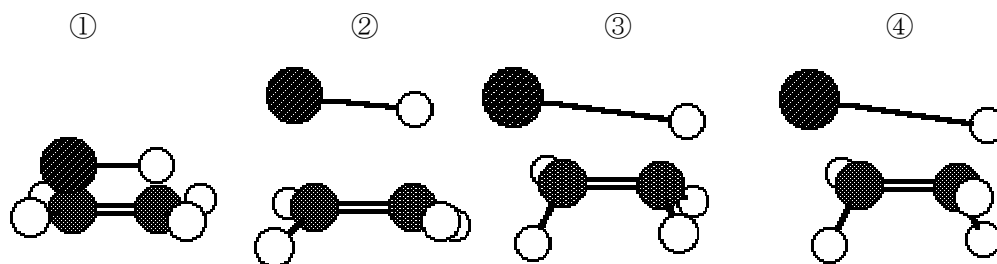
そのときの条件としては、反応はエネルギーが小さくなる方向に進むので、パソコン上でエネルギーを最小化して変化を見ました。使用したソフトはエネルギーを最小化していく途中の各過程で、原子の位置を表示でき、それが実際の位置変化に対応すると考え、反応機構のシミュレーションとしました。本研究の反応として、エチレンの付加反応を調べました。

3. エチレンの付加反応の反応機構

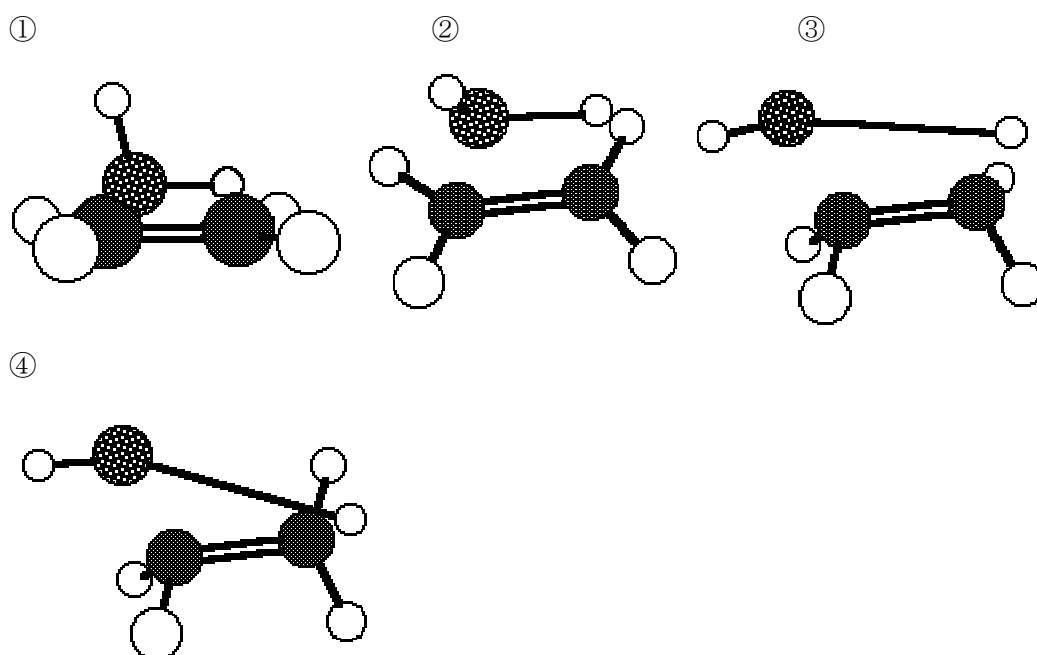
エチレン ($\text{CH}_2=\text{CH}_2$) の二重結合は反応性に富み、ハロゲン分子やハロゲン化水素などと反応して、これらが二重結合に付け加わった化合物が生成します。また、白金やニッケルといった触媒を用いると、二重結合は水素分子とも反応して、アルカンとなります。このような反応を付加反応といいます。

私たちはパソコン上でエチレン分子に塩化水素 (HCl) や水 (H_2O) や酢酸分子 (CH_3COOH) を衝突させて遷移状態を作り、エネルギーを最小化することによって反応がどういうふうになるか (遷移状態がどのように変化するか) を調べました。次にその結果を図で示します。

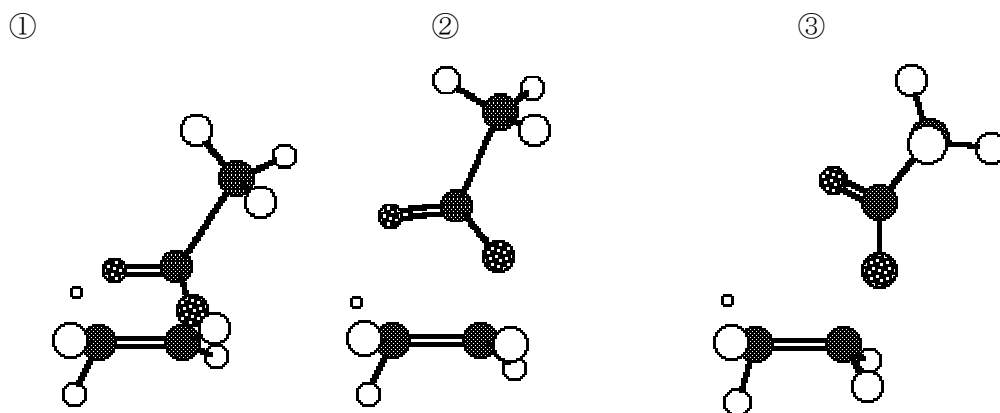
(1) エチレン分子に塩化水素 (HCl) を衝突させたときの变化



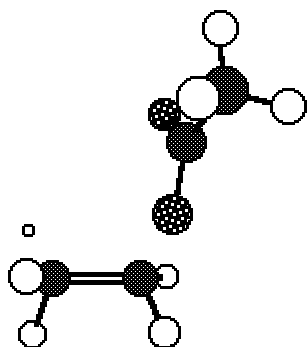
(2) エチレン分子に水 (H₂O) を衝突させたときの变化



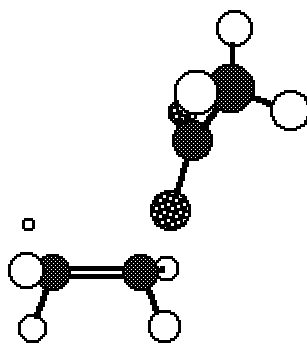
(3) エチレン分子に酢酸分子 (CH₃COOH) を衝突させたときの变化



④



⑤



4. まとめ

パソコンを使うことによって、実際には見ることでできない分子の反応過程を見ることができました。自然科学の研究において、コンピュータが必要不可欠になると思います。

5. 感想

私達の班は化学班でありながら量子力学というほとんど物理的な内容にとっても苦しみました。私達の生活している世界と微小な原子・分子の世界とは適応する力学法則が全くと言ってよいほど異なります。課題研究の最初は、量子力学というものの基礎知識をつけることから始まりました。最初は見たこともない記号や数式のオンパレードで頭がおかしくなりそうでしたが、担当の山本先生の丁寧な説明のおかげで何とかコンピュータ活動に入ることができました。

コンピュータ上で反応のシミュレーションをするのは全員初めての体験だったので、うまくいかない日々がしばらく続きました。しかし、またまた山本先生の熱心な指導のもと無事反応した時は、放課後遅くまで頑張り続けた甲斐があったと感動しました。

今回の課題研究全体で、強く感じたことは、物理と化学の世界のあまりの関係の深さでした。班員全員が以前よりいっそう科学に興味をもてるようになったということが、一番の収穫だったのではないかと思います。