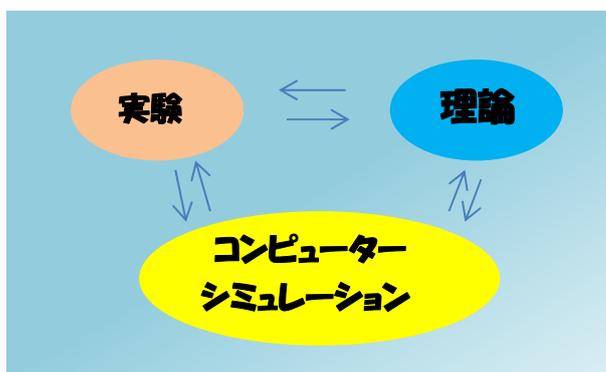


化学現象のコンピューターシミュレーション

1. 序章

1-1. コンピューターシミュレーションの意義・価値

コンピューターシミュレーションは物理・化学現象の予測だけでなく、気象や海流の予測、ガンの発生メカニズムの研究や医薬品の開発、自然災害の発生予測、地下資源やエネルギー消費量の予測、道路や空路の交通網の渋滞解消、更には金融経済の動向に至るまで、さまざまな自然現象や社会現象に応用されています。コンピューターシミュレーションに於いては、自然界に存在せず、実験でも作り出すことのできない極端な状態を観察することができ、それによって実験的観測を補完し、新たな法則を発見する可能性もあります。コンピューターシミュレーションは実験と基礎理論をつなぐ第三の科学的方法として認知されており、現代社会に欠かせない科学的方法となっています。



コンピューターシミュレーションは
第三の科学的方法

化学現象のコンピューターシミュレーションは、現実に行われている化学反応や化学現象のメカニズムを解析し、新たな化学法則の探索や、望ましい性質をもつ物質を設計するために使われています。更には、実在の世界では直接に観測することが不可能な現象、例えば、分子構造の振動や変形、化学結合の生成・消滅、を捉えることができます。実在の世界では存在しえない不安定な分子を仮想的に作り出すこともでき、更には、存在が予言されている未発見現象の探索にも使われ、精密観測技術と物理・化学の基礎理論を結びつける懸け橋ともなっています。

1-2. 基礎方程式

化学現象の殆どは「原子核と電子の運動」に由来します。特に、化学反応における化学結合の生成や消滅は「電子の運動」の変化に由来します。それゆえ、化学反応シミュレーションの基礎方程式は**原子や電子の運動方程式**であり、**ニュートン力学**や**量子力学**に基づいた物理方程式です。ニュートン力学は高等学校の物理で習うことでしょう。量子力学はニュートン方程式とはずいぶん異なるものです。それゆえ、本テーマは、基礎理論の習得には重点を置きません。他の化学実験テーマのように、物質の

色の変化、発光や発熱、沈殿や溶解、精密な測定機器の見学、… を楽しむように、コンピューターシミュレーションを楽しんでください。本テーマが成立するかどうかは、皆さんのコンピューターと化学現象への興味に掛かっています。

1-3. ソフトウェア

本実習では、市販の、若しくは無料配布されているパソコン用のソフトウェアを使います。以下の3つです。必要に応じて当日に変更するかもしれません。

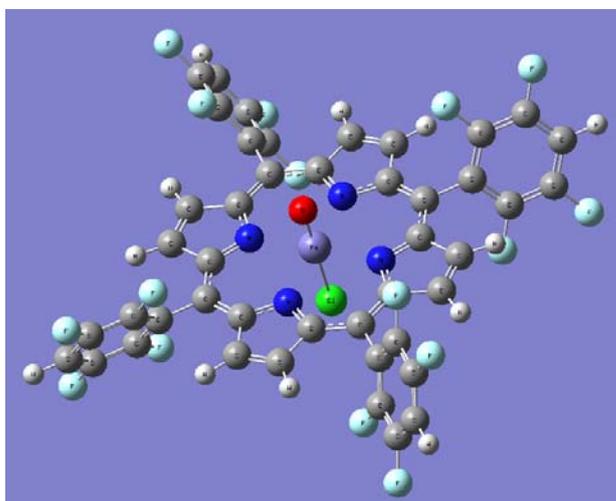
- (1) Gaussian09 (ガウシアン09)
- (2) GaussView
- (3) RasMol

いずれも研究用のソフトウェアですが利用方法を限定すれば高校生にでも使えることでしょう。(1)は量子力学の理論に基づいて電子の運動方程式を解く市販のソフトウェアです。世界で最も普及率の高い量子化学計算ソフトで、世界中の大学や企業の化学者が研究用に利用しています。(2)(3)は分子の構造を描画するソフトウェアです。GaussViewは市販ソフトであり、Gaussian09と一体となって利用することができます。RasMolはfreeソフトであり、自宅のパソコンでも利用できます。RasMolにはタンパクなど大規模な分子の描画に適した機能が揃っています。

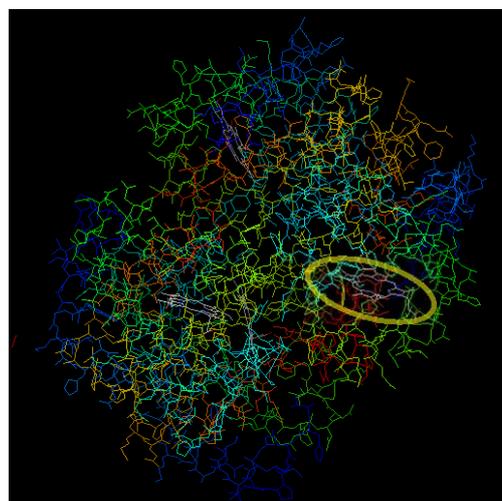
2. 実習

(1) 分子構造を表示する

いろいろなサンプル分子を表示します。小分子からヘモグロビンまで幾つかのサンプルが用意してあります。この段階でソフトウェアの基本的な操作方法に慣れることが重要です。必須の操作項目は、分子の拡大・縮小・回転・並行移動、原子の削除・追加、結合距離・結合角度の変更、元素記号(H, C, O, N, etc)の表示、表示モデルの選択、です。



ヘムの一部をモデル化した構造。ヘムはさまざまな酸化反応で働く酵素。ポルフィリン骨格の中心に鉄原子が存在する。GaussViewによるball-&-stick表示。



ヘモグロビン。ヘモグロビン中にはヘムが4個存在する。図中の楕円は1個のヘムの位置を示している。RasMolによるwireframe表示。

(2) 分子構造の決定

2個の水素原子(H)と1個の酸素原子(O)が集まって水分子 H_2O が生じます。原子はH-O-Hの順に並び、直線形より屈曲形が安定です(つまり、エネルギーが低くなります)。H-O-Hの結合角の実験値は 104.5° です。ホルムアルデヒド H_2CO など5~6原子から成る分子の構造を決定してみましょう。

この計算は分子の基本的な情報だけを使って計算を実施します。実験値のデータベースを組み合わせて分子構造を作っているわけではありません。例えば、水分子(H_2O)ならば、『電荷 $+8e$ の酸素原子核1個、電荷 $+e$ の水素原子核2個、電荷 $-e$ の電子が10個存在する』という情報だけを使い、量子力学の方程式を解いてエネルギーを計算し、『自然はエネルギーの低い方向へ変化する』という基本原理だけで分子構造を決定します。

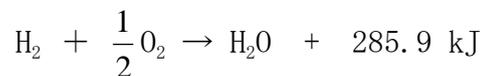
(3) 反応熱の計算。

前節で分子の最適化構造を求めると、同時に、その分子のエネルギーが計算されます。化学反応式に記載された各分子のエネルギーを計算して、化学反応式に対応する反応熱を計算することができる。幾つかの例を示します。

(a)ホルムアルデヒド(H_2CO)の反応



(b)水素(1 mol)の燃焼熱



(c)ホルムアルデヒド(H_2CO)の異性化反応



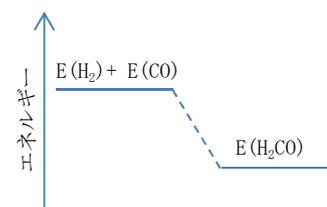
(a)では3つの分子のエネルギーを計算します。一定の条件(B3LYP/6-31G)で計算した各分子のエネルギーは以下のようになります。

$$E(H_2CO) = -114.458834 \text{ hartree}$$

$$E(H_2) = -1.175482 \text{ hartree}$$

$$E(CO) = -113.255542 \text{ hartree}$$

$$[E(H_2) + E(CO)] - E(H_2CO) = 0.027810 \text{ hartree}$$



化学反応に伴うエネルギー変化

上表の hartree はエネルギーの単位です。原子/分子シミュレーションの多くのソフトウェアは hartree を使っています。単位の換算は以下の表の通りです。

	hartree	kJ/mol	kcal/mol
hartree	1	2625.500	627.5097
kJ/mol	3.808798×10^{-4}	1	0.239006
kcal/mol	1.593601×10^{-3}	4.184	1

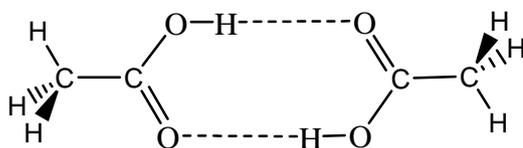
例えば $1 \text{ hartree} = 627.5097 \text{ kcal/mol}$ と読みます。

従って、計算結果として得られた H_2CO の生成熱 0.02781 hartree は 17.45kcal/mol と換算されます。尚、分子のエネルギーはマイナスの値であることに注意しましょう。これは原子や電子が相互に拘束されている事を示しています(エネルギー値がプラスなら原子や電子は分解してしまいます)。

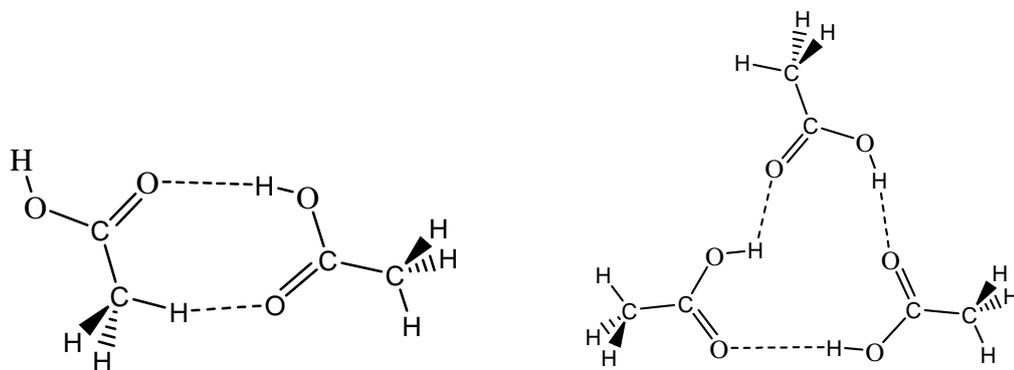
当日に計算の参考となるデーターを配布しますので、さまざまな反応熱を計算してみましよう。但し、生成熱の計算は大抵の場合に C(黒鉛)のエネルギーが必要なため困難となります。融解熱/気化熱なども同様に本節の計算方法では困難です。

(4) 水素結合

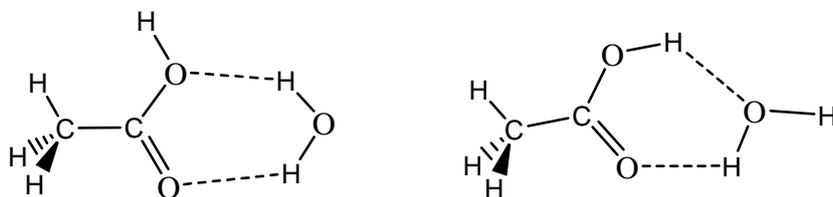
これまでの学習内容を利用して水素結合によって会合した分子の安定性を調べてみます。二分子の酢酸が会合することは良く知られています。本当にこのような形をしているのでしょうか？。化学シミュレーションで確かめてみたいですね。



別の部位で会合しないのでしょうか、若しくは、三分子の会合はありえないのでしょうか？。色々な可能性を考えてみましょう。



酢酸分子の周囲に大量に存在する水分子と会合するべきではないでしょうか？。



前節の計算方法を応用して、それぞれの分子構造の安定性を検討してみよう。

(5) その他

当日に時間が余るようであれば個別に項目を追加します。