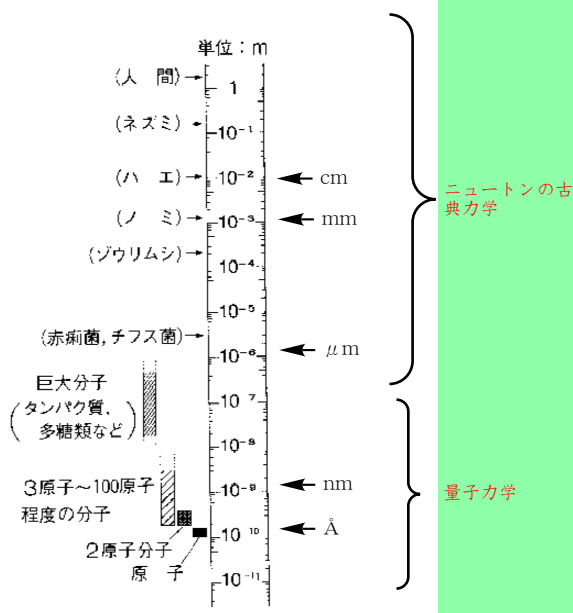


コンピュータを用いた化学 (最新のコンピュータに触ってみよう)

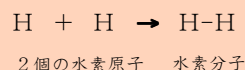
1. 分子のサイズ

分子を作る化学結合の長さは、1 Åから2.5 Å (Å: オングストロームは、 10^{-10} m) の範囲にあります。蛋白質などの巨大分子でも、人間の目には見えません。電子と原子核からできている原子や分子の世界を支配する根本原理は量子力学です。量子力学の原理に基づいて、化学の世界を探索する学問が量子化学です。



2. 量子化学の基礎

1920年代に誕生した量子力学は、物理学に大きな変革をもたらしました。量子化学の歴史も同時代に始まり、化学の新しい理論的基礎が築かれました。すなわち1927年に、ハイトラーとロンドンが2個の水素原子の間にどのような力が働いて水素分子がつくられるかという問題を量子力学の原理を使って鮮やかに説明しました。こうして、量子化学が始まったのです。



ワンポイント

量子力学では、状態と物理量をはっきりと区別します。古典力学の理論にはなかった「状態」という概念を「波動関数」で表し、これを通常 ψ (プサイ) というギリシャ文字で表します。物理量として系の全エネルギー E を求めるには、ハミルトン演算子 H を用いてつぎの方程式を解けばよいのです。

$$H\psi = E\psi$$

例えば、ポテンシャルエネルギー $V(x, y, z)$ が働く場で運動する1つの粒子の全エネルギー E を求める場合には、ハミルトン演算子 H は

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) + V(x, y, z)$$

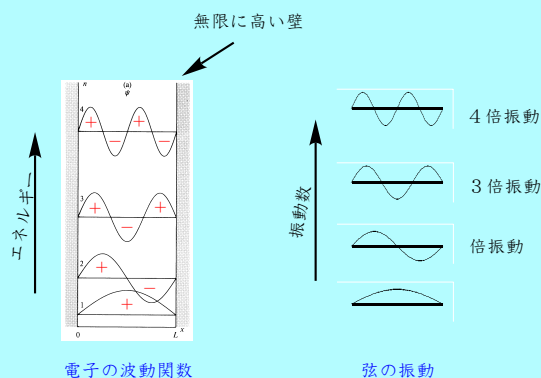
のように表されます。これがシュレーディンガーの波動方程式と呼ばれるものです。これは古典力学におけるニュートンの運動方程式に対応します。

3. 電子の波動性

原子や分子のような超ミクロの世界では、物質は粒子の性質と波動の性質を併せ持つと考えなければならないことが分かりました(1923年、ド・ブロイ)。これが「波動・粒子の二重性」といわれるものです。量子化学では、分子内の電子のふるまいを波と考え、電子の軌道を＋と－の符号をもった波動関数で表わします。

ワンポイント

最も簡単な例として、一次元の深い井戸に閉じこめられた電子のふるまいを考えてみましょう。この場合のシュレーディンガー方程式を解いて得られるエネルギーと波動関数は、左下図のように表されます。ここで量子数と呼ばれる数 n が大きくなるとエネルギーは高くなり、同時に波動関数の波長は短くなって、波動のなかの節の数も増えます。これは右下図に示す楽器などの弦の振動の様子によく似ています。



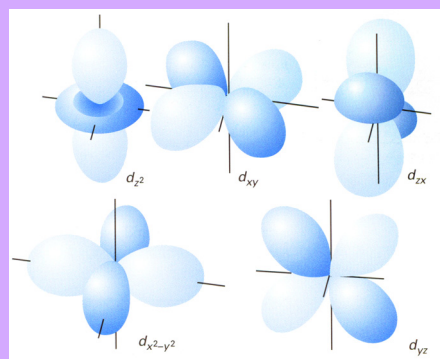
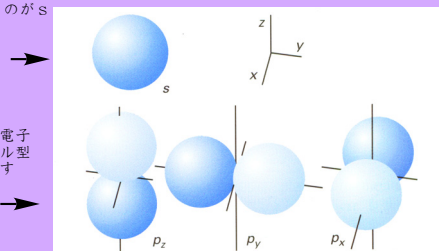
4. 原子軌道

原子における電子の軌道(原子軌道)には、s, p, d などと呼ばれる種類のものがあります。原子が何個が集まって分子ができると、これらの原子軌道が組み合わされて、分子軌道ができます。

このような球状の空間に電子雲が広がっているのがs軌道です

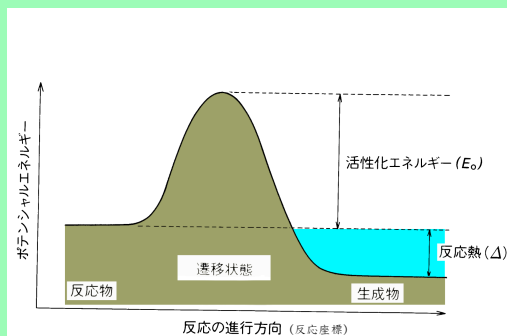
p軌道では電子雲はダンベル型に広がります

d軌道では電子雲は木の葉型に広がります



5. 化学反応とは

化学反応が起こるかどうかは、分子の中で反応する部分にある電子が互いに反応するのに都合が良い状態にあるかどうかによって決まります。分子系のエネルギーを、反応の進む方向に図示したものがポテンシャルエネルギー曲面です。化学反応は、このポテンシャルエネルギー曲面の上を反応物の谷から峠を越えて、生成物の谷へ駆け下りるような運動によって表わされます。峠の状態を遷移状態と呼び、峠にたどりつくまでの山の高さ（活性化エネルギーという）が低いとき、化学反応は進み易くなります。



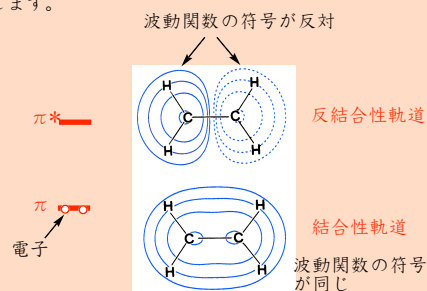
化学反応の経路

6. 分子軌道法

分子の電子状態を取り扱う量子力学的な方法には、原子価結合法(VB法)と分子軌道法(MO法)と呼ばれる2つの方法があります。VB法では分子を原子の集まりと考え、MO法では電子が分子全体に広がっていると考えます。今日では、「軌道」という概念に基礎をおく分子軌道法の方がいろいろな点で優れていることがわかり、分子およびその集合体の性質を調べるために盛んに応用されています。

ワンポイント

分子軌道法の最も簡単な例として、エチレン分子の π 分子軌道を考えてみましょう。エチレンは、結合角がほぼ 120° の平面構造をとります。各炭素原子にはゆるく束縛された1個の電子があり、その電子は分子面に直行する2p原子軌道に入っていて、隣の炭素原子との間に π 結合と呼ばれる結合をつくります。2つの2p原子軌道の組み合わせから π 分子軌道を作ると、波動関数の符号の合う（同位相ともいいます）結合性軌道と符号が反対の（逆位相ともいいます）反結合性軌道が生じます。



1981年ノーベル化学賞受賞 (フロンティア軌道理論の開拓)

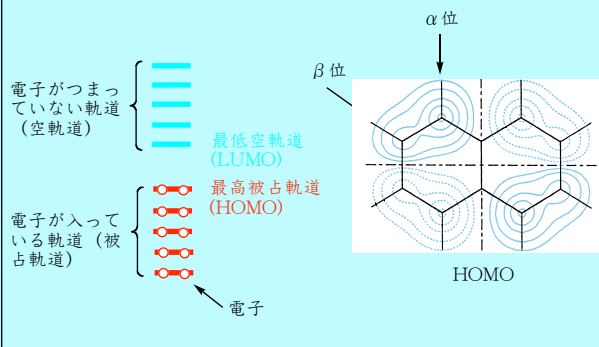
奈良県生まれ。旧制今宮中学（現大阪府立今宮高等学校）、旧制大阪高等学校を経て、京都帝国大学工学部工業化学科卒業。1943年、京都大学工学部講師に就任。1945年、同助教授に就任し、1951年に京都大学工学部教授となる。1952年、後にノーベル賞を受賞することとなる「フロンティア電子理論」を発表。

7. フロンティア軌道理論の誕生

福井謙一博士のフロンティア軌道理論は、有機化学の謎であったナフタレンの化学反応性を初めて説明することに成功しました。この研究によって、化学反応における特定の分子軌道のかたちの重要性が認識されるようになりました。

ワンポイント

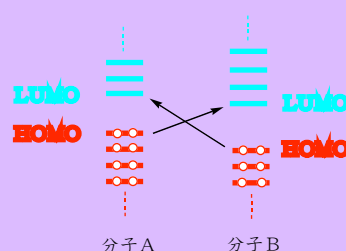
ナフタレンの π 分子軌道は全部で10個あり、パウリの原理に従って、エネルギーの低い下から5番めの分子軌道までそれぞれスピンの向き異なる2個ずつの電子で占められます。電子のつまった軌道の中で、最もエネルギーの高い軌道(HOMO、ホモ)は、下に示すように β 位よりも α 位に大きな広がりを持っています。このことは、HOMOでは電子が β 位よりも α 位に存在する確率の高いことを意味しています。これは、ナフタレンに NO_2^+ が電子を求めて攻撃するニトロ化反応が、ナフタレンの α 位で選択的に起こるという実験事実と見事に一致しています。



8. フロンティア軌道理論

1952年、福井謙一博士は化学的な直感に基づき、化学反応の遷移状態において特に重要な役割を果たす分子軌道が**最高被占軌道(HOMO、ホモ)**または**最低空軌道(LUMO、ルモ)**周辺にある軌道であることを発見し、それらの軌道をフロンティア軌道、その軌道にある電子をフロンティア電子と名づけました。

分子同士が近づくと、エネルギーの安定化に寄与するのは被占軌道と空軌道の相互作用です。そのような組み合わせはたくさんありますが、エネルギー差の最も小さいHOMOとLUMOの間の相互作用が強く、安定化の度合いも大きくなります。異なる分子間の反応であれば、ふたつの分子でHOMOとLUMOのエネルギーは違うので、どちらか一方のHOMO-LUMO相互作用が優位になります。この場合には、電子はエネルギーの高いHOMOをもつ分子A（電子供与体）からエネルギーの低いLUMOをもつ分子B（電子受容体）へ移動します。



分子同士のHOMO-LUMO相互作用