

北海道大学 化学特別講義＜物理化学特別講義2＞

2016.7.21 10:30～

2016.7.22 9:00～

ポテンシャル曲面の化学

大野 公一

(量子化学探索研究所長 ・ 東北大学名誉教授)

1. 化学とポテンシャル曲面

2. 化学結合ができる仕組み

3. 分子内ポテンシャルと分子振動

4. 分子間ポテンシャル

5. 原子と分子のポテンシャル

6. 化学反応とポテンシャル

化学：すべての物質は原子からなる！

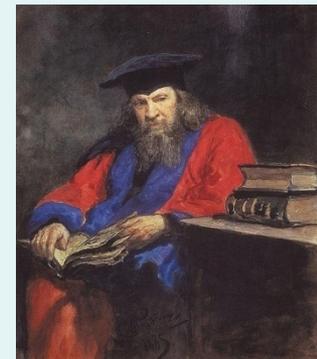
- 物質の根源は何か？(古代原子論)
紀元前～400年
Democritus
古代ギリシャ



- 近代原子説(元素記号)
1803年
Dalton
イギリス



- 原子(元素)の分類(周期律)
1869年
Mendeleev
ロシア



Atomから、何がつくれるか？

| 族 周期 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 | 15 | 16 | 17 | 18 |
|---------|----------|----------|------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|------------|------------|------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| 1 | H 1 | | | | | | | | | | | | | | | | | He 2 |
| 2 | Li 3 | Be 4 | | | | | | | | | | | B 5 | C 6 | N 7 | O 8 | F 9 | Ne 10 |
| 3 | Na 11 | Mg 12 | | | | | | | | | | | Al 13 | Si 14 | P 15 | S 16 | Cl 17 | Ar 18 |
| 4 | K 19 | Ca 20 | Sc 21 | Ti 22 | V 23 | Cr 24 | Mn 25 | Fe 26 | Co 27 | Ni 28 | Cu 29 | Zn 30 | Ga 31 | Ge 32 | As 33 | Se 34 | Br 35 | Kr 36 |
| 5 | Rb 37 | Sr 38 | Y 39 | Zr 40 | Nb 41 | Mo 42 | Tc 43 | Ru 44 | Rh 45 | Pd 46 | Ag 47 | Cd 48 | In 49 | Sn 50 | Sb 51 | Te 52 | I 53 | Xe 54 |
| 6 | Cs 55 | Ba 56 | ラジウム 57~71 | Hf 72 | Ta 73 | W 74 | Re 75 | Os 76 | Ir 77 | Pt 78 | Au 79 | Hg 80 | Tl 81 | Pb 82 | Bi 83 | Po 84 | At 85 | Rn 86 |
| 7 | Fr 87 | Ra 88 | アクチノイド 89~103 | Rf 104 | Db 105 | Sg 106 | Bh 107 | Hs 108 | Mt 109 | Uun 110 | Uuu 111 | Uub 112 | | | | | | |

常温で単体の状態
■ 固体
■ 液体
■ 気体

金属 / 非金属
標準 単体が金属
太字 単体が非金属

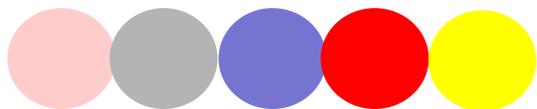
水素と、この線から右側の原子は非金属 (太字で表記)

化学の可能性 ?

化学の可能性？

直鎖 N 原子分子： 順列組合せ数

Atomから、何種類の物質が出来るか？



| | |
|-------|---------------------------------|
| $5!$ | $= 120$ |
| $6!$ | $= 720$ |
| $10!$ | $= 362万8800$ |
| $12!$ | $= 4.8$ 億 |
| $20!$ | $= 2.4 \times 10^{18} = 2400$ 京 |
| $50!$ | $= 3 \times 10^{64}$ |
| $70!$ | $> 10^{100}$ |

$10^{100} =$

1 0000000000 0000000000 0000000000 0000000000 0000000000
0000000000 0000000000 0000000000 0000000000 0000000000

可能性は無限

京 億

これまでに知られている化合物の数

- CAS registry登録数は**1億**を超えた！
(2015年)

毎年、1000万 増加！

100年後に10億！（ $<13! \doteq 62$ 億）

1000年後に100億！（ $<14! \doteq 872$ 億）

- どんなに頑張っても、従来のやり方では、未知化合物の発掘に、膨大な時間がかかる！
- 化学の可能性を**理論的**に調べられないか？

20世紀

理論化学(量子化学)の発展

量子力学



ポール・ディラック
(1929)

化学を支配する基本法則はわかったが、複雑すぎて、解けない。

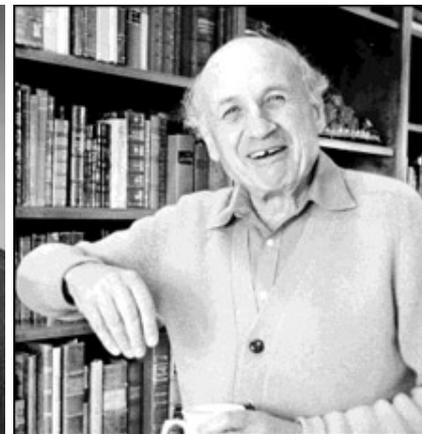


福井謙一(1958)
化学反応の理論・
フロンティア軌道論



ジョン・ポープル、ウォルター・コーン
(1998)

量子化学計算・第一原理計算の進歩



21世紀

量子化学の予言性

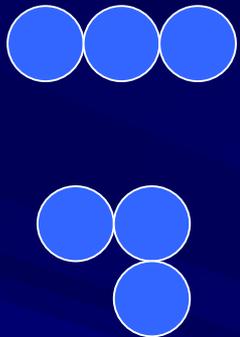
を用いて

未知の化学を切り拓く

$H\Psi = E\Psi$ を解く！

コンピュータ化学

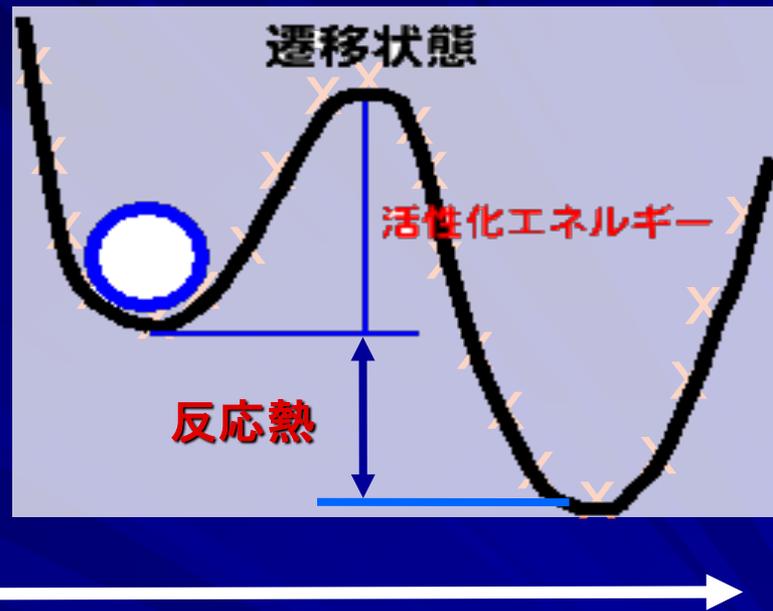
エネルギー



構造

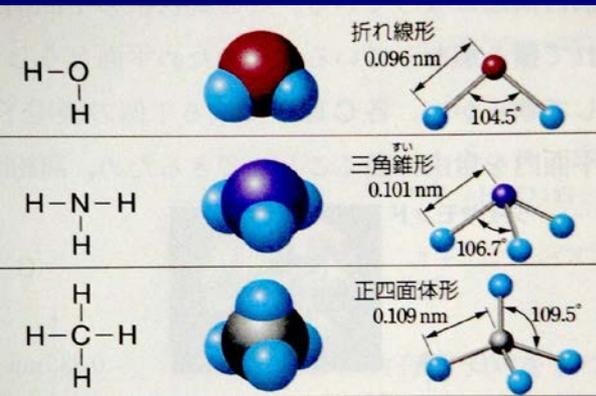


エネルギー



構造: 原子の並び方

$$H\Psi = E\Psi$$



- 分子(化合物)の形(結合長・結合角)
- 結合エネルギー(反応熱)
- 反応の活性化エネルギー(反応速度)
- 結合のバネの振動(分子振動)

化学の可能性の探索

Atomから、何がつくれるか？

< 化学の基本問題 >

個々の化学式 ($H_k C_l N_m O_n$ etc.) について、

1) どのような化学種(異性体)が存在するか？

2) どのような反応経路で相互変換するか？

3) どのように分解するか？ $A \rightarrow B + C$

どのように過不足なく合成できるか？ $B + C \rightarrow A$

ポテンシャルエネルギー曲面(表面) の探索

化合物

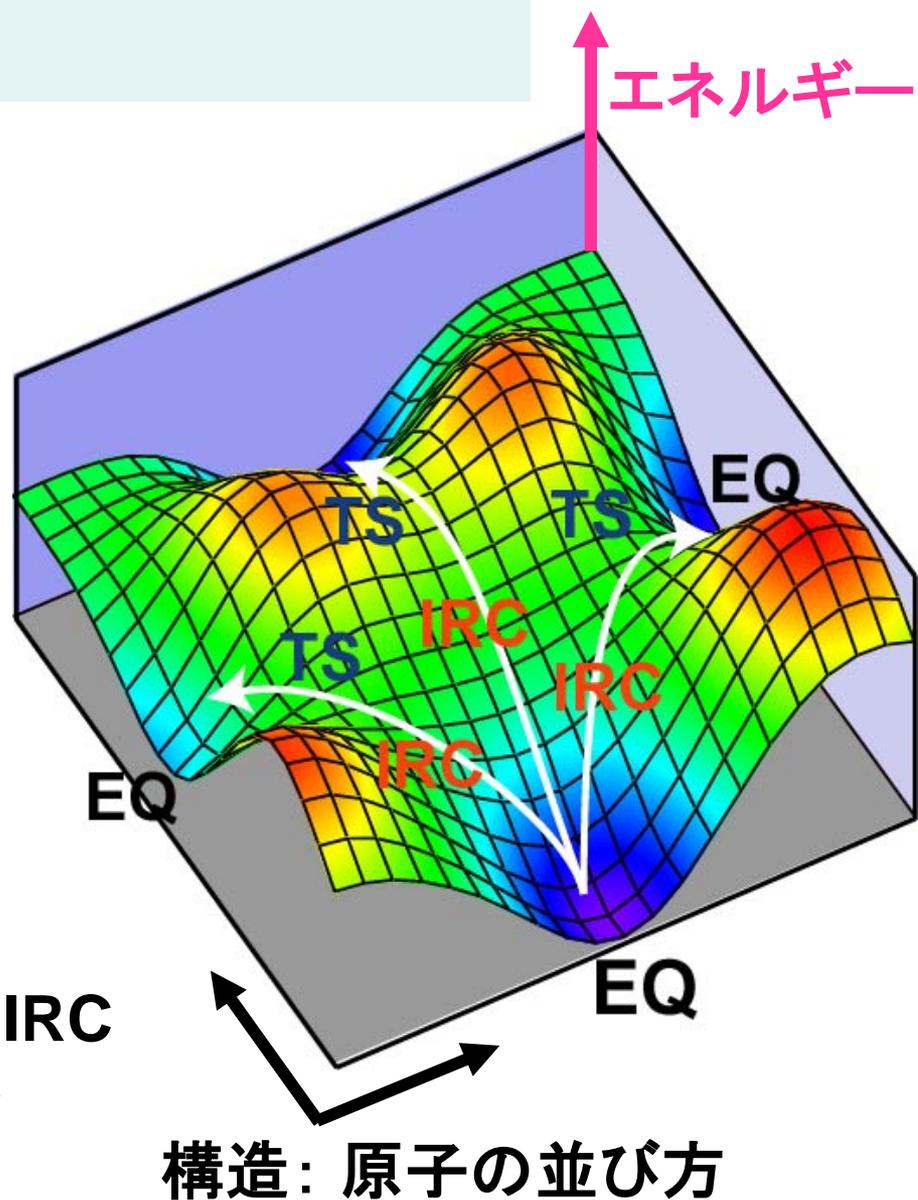
Equilibrium Structure: EQ
盆地の底

活性化状態 (遷移状態)

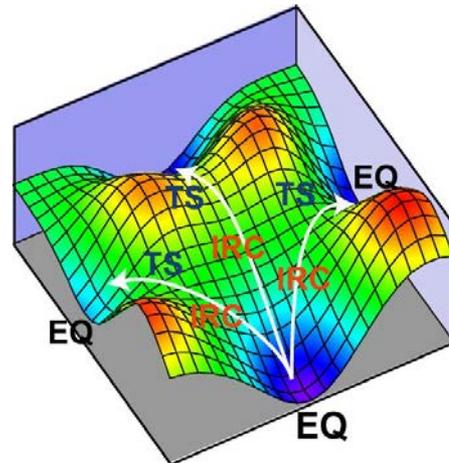
Transition State: TS
山道の峠

反応経路

Intrinsic Reaction Coordinate : IRC
TSから最大傾斜線に沿う経路

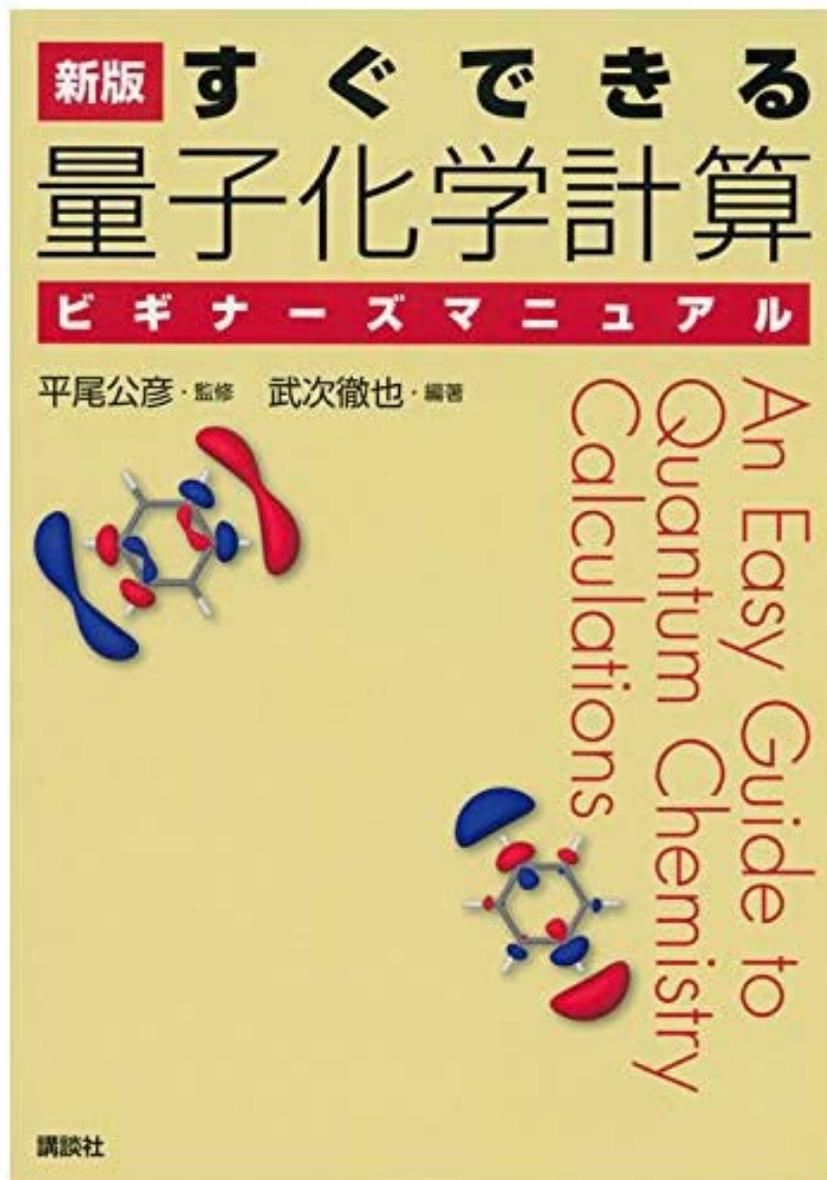


Quiz ! ポテンシャル表面を1点ずつ調べるのにどのくらい時間がかかるか？



- 格子点だけ調べることにする。
- 座標変数は、N原子系で、 $3N-6$ 。N=10だと、 $3 \times 10 - 6 = 24$
- 1変数当たり、10点としよう。
- 1点調べるのに1秒かかるとする。
- さて、何年かかるかな？

量子化学計算:参考書



Question ? の 攻略法・解決法



教えてもらう（誰かにきく。）



調べる（ネットで検索する。）



考える（論理考証する。）



やってみる（実験する。）

効率向上の秘策



方針・手順の工夫



無駄（改善の余地）
を探し、無駄をなくす

1. 化学とポテンシャル曲面

Next → 2. 化学結合ができる仕組み

3. 分子内ポテンシャルと分子振動

4. 分子間ポテンシャル

5. 原子と分子のポテンシャル

6. 化学反応とポテンシャル