

問題 6. 化学反応の経路

分子の構造とその変化はポテンシャルエネルギーの観点から理解することができる。二原子分子 AB の運動について考えてみよう。原子 A と B の質量をそれぞれ m_A 、 m_B とし、速度を v_A 、 v_B と表す。このとき、系の運動エネルギーは次のように与えられる。

$$T = \frac{1}{2}m_A v_A^2 + \frac{1}{2}m_B v_B^2 \quad (1)$$

A と B はそれぞれ 3 つの自由度を持つため、系には全体で 6 つの自由度がある。分子 AB の運動は、分子全体の並進と回転運動の部分と、2 つの原子の相対運動の部分から成るので、上記の式は次のように書くことができる。

$$T = \frac{1}{2}M_1 v_1^2 + \frac{1}{2}\mu(v_A - v_B)^2 \quad (2)$$

ここで μ は換算質量であり、次のように定義される。

$$\mu = \left(\frac{1}{m_A} + \frac{1}{m_B}\right)^{-1} \quad (3)$$

1. 式(2)における M_1 と v_1 を計算せよ。ただし、 M_1 と v_1 はそれぞれ質量と速度の次元を持つ。

二原子分子の形状は 2 つの原子の相対位置、すなわち二原子間の距離 R のみによって決定される。これは分子の振動運動と対応する。平衡構造近傍のポテンシャルエネルギー E を R の関数として表すと、次のように近似できる。

$$E(R) - E_0 = \frac{1}{2}k(R - R_0)^2 \quad (4)$$

ここで E_0 は基準となるエネルギー、 R_0 は平衡核間距離である。通常の場合では、分子は最もエネルギーが低い安定した状態を取る。この式において、 k はバネ定数に対応する物理量であり、結合が強固になるほど増加する。このような二次関数による表現は調和振動子近似と呼ばれ、 k は換算質量および振動数 ν と次のような関係がある。

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (5)$$

2. 二原子分子 XY は単結合、または二重結合を形成できるとする。それぞれの結合での k (k^S と k^D)、及び平衡核間距離 (R^{S_0} と R^{D_0}) にはどのような関係が成り立つだろうか。適切な解の一つを選べ。

<input type="checkbox"/> $k^S > k^D$ かつ $R^{S_0} > R^{D_0}$	<input type="checkbox"/> $k^S > k^D$ かつ $R^{S_0} = R^{D_0}$	<input type="checkbox"/> $k^S > k^D$ かつ $R^{S_0} < R^{D_0}$
<input type="checkbox"/> $k^S = k^D$ かつ $R^{S_0} > R^{D_0}$	<input type="checkbox"/> $k^S = k^D$ かつ $R^{S_0} = R^{D_0}$	<input type="checkbox"/> $k^S = k^D$ かつ $R^{S_0} < R^{D_0}$
<input type="checkbox"/> $k^S < k^D$ かつ $R^{S_0} > R^{D_0}$	<input type="checkbox"/> $k^S < k^D$ かつ $R^{S_0} = R^{D_0}$	<input type="checkbox"/> $k^S < k^D$ かつ $R^{S_0} < R^{D_0}$

実際には、二原子分子の核間距離 R が十分大きくなったとき結合は切断されるので、2つの原子は互いに相互作用を及ぼさなくなり、エネルギーは変化しなくなる。このような分子のポテンシャルエネルギーの特性を良く表現する近似として、二次関数に代わってモースポテンシャル近似と呼ばれる次の近似がよく用いられる。

$$E(R) - E_0 = D_e \{1 - e^{-a(R-R_0)}\}^2 \quad (6)$$

ここで、 D_e 、 a 、及び R_0 は定数である。

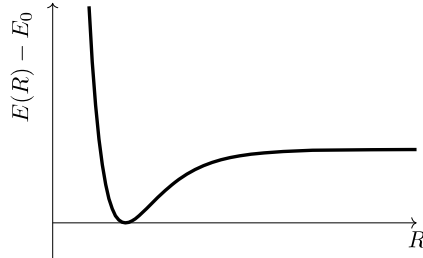
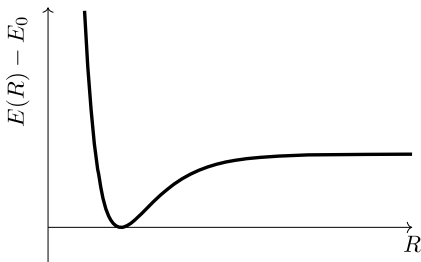


図 1. モースポテンシャル

3. D_e と R_0 を下の図に書き込め。



4. 調和振動子近似とモースポテンシャル近似のエネルギー曲線について正しい説明を全て選べ。

- 調和振動子近似(式 4)とモースポテンシャル近似(式 6)とでは、平衡核間距離は等しい。
- R が長い領域では、モースポテンシャル近似のエネルギーは調和振動子近似のエネルギーよりも低い。
- R が短い領域では、モースポテンシャル近似と調和振動子近似は一致する。
- モースポテンシャル近似において a が増加すると、井戸の幅は狭くなる。

二原子分子ではエネルギー E は R のみに依存する一次元的な曲線として描かれる (図 1)。一方、一般的な多原子分子では多次元な面として表現され、エネルギー面上の点が分子の構造と対応する。下記の図では、 x 軸方向にはモースポテンシャル、 y 軸方向には調和振動子となっているようなエネルギー面の俯瞰図を示している。

$$E(x, y) = 5.0\{1 - e^{-2.0(x-1.0)}\}^2 + 20.0(y - 2.0)^2$$

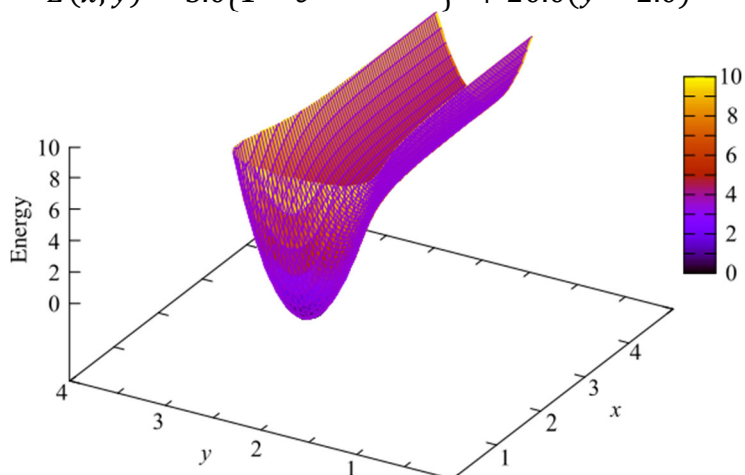
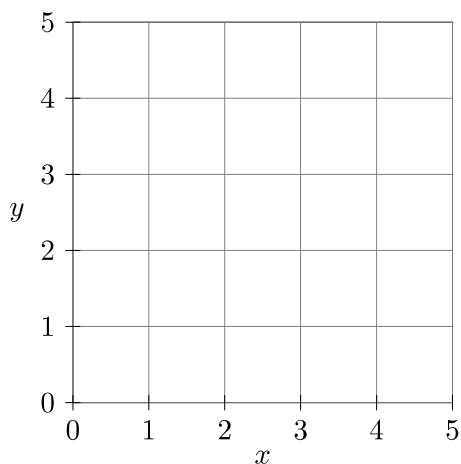


図 2. 二次元エネルギー面

5. x 軸を横軸、 y 軸を縦軸としてエネルギー面の等高線を図示せよ。



三原子分子の分子構造は、2つの核間距離と1つの結合角という構造を特徴づける3つのパラメータによって決定できる。3つの原子から成る典型的な反応 $A+BC \rightarrow AB+C$ でのポテンシャルエネルギー面の等高線を図 3 に示す。

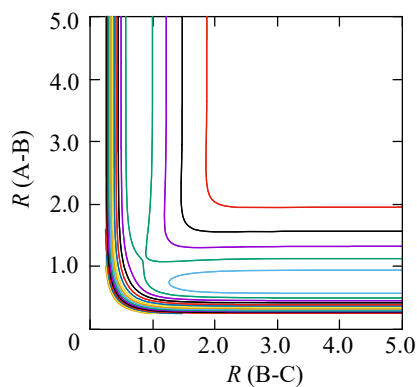
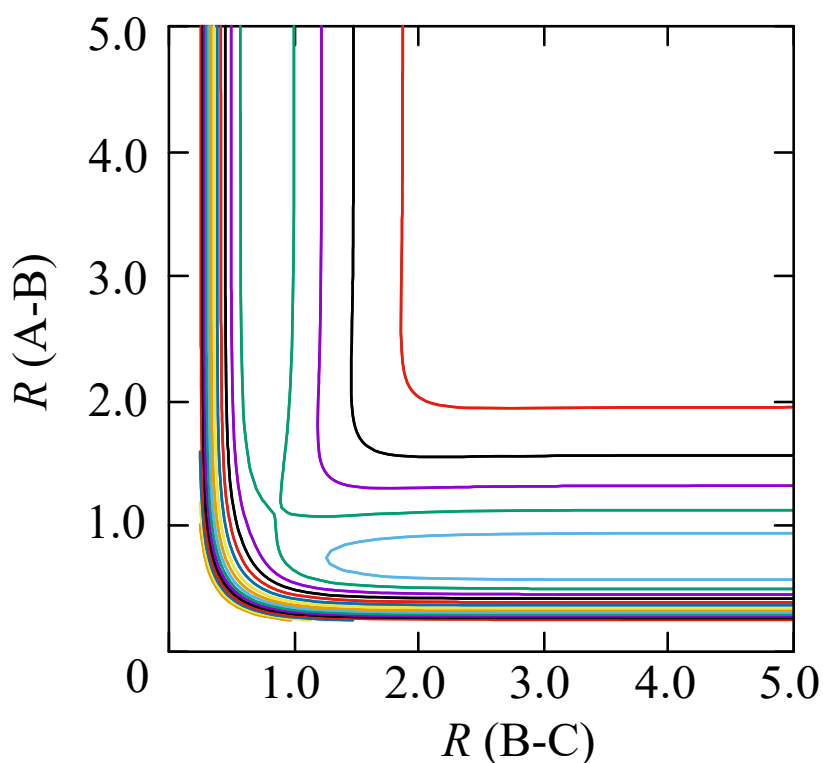


図 3. 反応 $A+BC \rightarrow AB+C$ での等高線図

ここでは、A と二原子分子 BC との衝突によって、新しい二原子分子 AB と単原子 C が生じている。この3つの原子が常に一直線に並ぶと仮定すると、2つの自由度のみで反応経路における3つの原子の配置を完全に決定することができる。図3では縦軸が AB 間の核間距離を、横軸が BC 間の核間距離を表している。

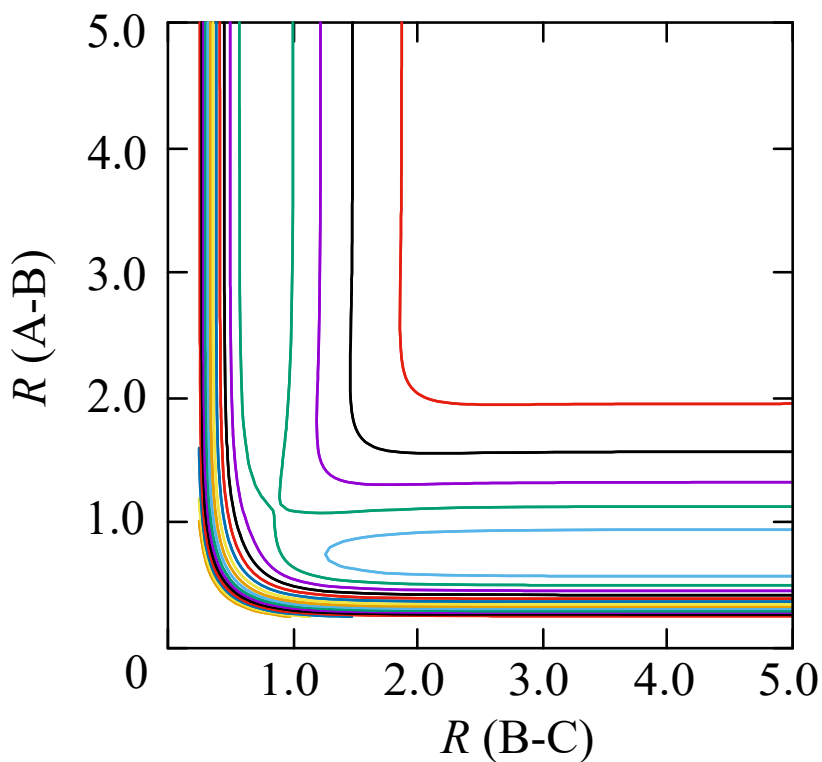
したがって、反応における構造変化はポテンシャルエネルギー面上の経路として解釈することができる。福井謙一はこの経路を固有反応座標(IRC)と定義した。

6. 反応経路として、その反応経路方向を除くいずれの方向でもポテンシャルエネルギーが最小になるような経路を考える。このような経路を下の図に描け。



実際の反応では、原子の再配列に直接関与しない原子核も、振動によって完全に停止しているわけではない。これを「ボブスレー効果」という。この運動は、反応座標に対して垂直方向の運動に対応する。

7. BCはAと衝突する前に振動しており、またABも衝突後に振動していると仮定する。この反応の経路を下記の図に描け。



より複雑な分子における反応を考えるためさらに一般化しよう。



この脱離反応では、反応の結果、全ての原子が位置、結合長、及び結合角を変化させる。図4に示されている距離について注目しよう。

R_{CC} : 炭素原子間の距離

R_{HF} : H_α とフッ素(F)間の距離

R_{CH} : 4種類ある水素原子(H)と炭素原子間の距離の平均

R_{CM} : HFの部分における重心と CH_2CH_2 の部分における重心間の距離

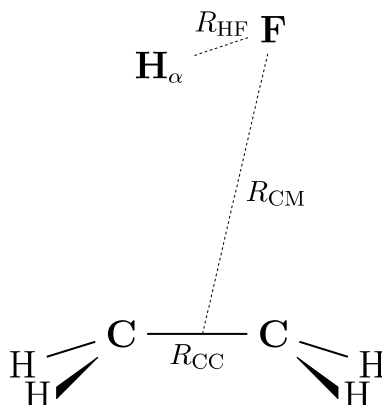


図4. 反応 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{F} \rightarrow \text{CH}_2=\text{CH}_2 + \text{HF}$ における R_{CC} 、 R_{HF} 、 R_{CH} 、及び R_{CM}

図5は反応が進行するとともに分子構造がどのように変化していくかを示している。グラフの縦軸は反応開始時点からの原子間距離の変化 ΔR を示している。対して、横軸は左から右を進行方向として、反応の進行度を示した反応座標となっている。

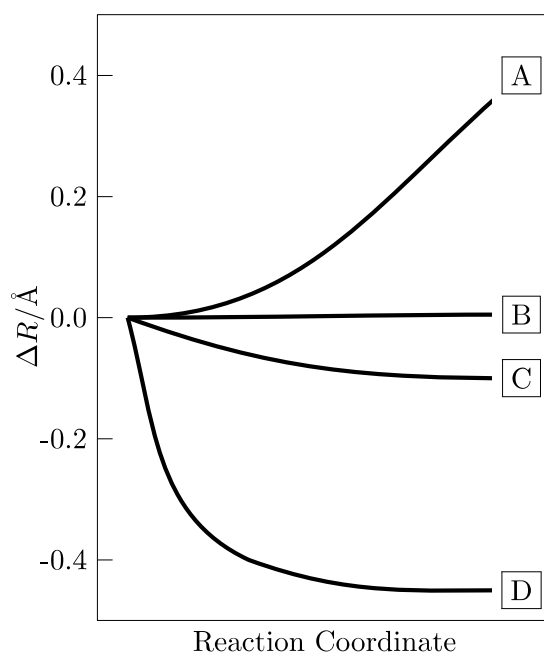


図5. 反応 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{F} \rightarrow \text{CH}_2=\text{CH}_2 + \text{HF}$ における R_{CC} 、 R_{HF} 、 R_{CH} 、及び R_{CM} の変化

8. グラフ内の A から D に上に示した 4 つの距離(R_{CC} 、 R_{HF} 、 R_{CH} 、及び R_{CM})を対応させよ。