

学位論文要旨

学生番号 093402	氏名 川岸 奈央
専攻(専修名) 教科教育専攻 理科教育専修	
論文題目 計算化学による炭酸の反応の経路の追跡	
論文要旨 <p>「炭酸(carbonic acid)」は化学式 H_2CO_3 で表わされる。日常でもよく聞く言葉であり、例としては炭酸飲料や炭酸水素ナトリウム(重曹, パンのふくらし粉)などが挙げられる。</p> <p>「炭酸ガス」という表現は二酸化炭素 CO_2 を指すが, 炭酸自身は $\text{O}=\text{C}(\text{OH})_2$ の示性式を持ち, 水溶液中でのみ存在すると考えられている。</p> $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}=\text{C}(\text{OH})_2$ <p>この炭酸は, 2つのカルボキシル基を有する有機化合物である。酢酸 $\text{H}-\text{COOH}$ より少し複雑な構造を持つだけであるにも関わらず, なぜか炭酸は化学Iの有機化合物の単元で扱われていない。教科書の欄外に簡単な説明がある程度の扱いである。</p> <p>炭酸は二酸化炭素が水に溶けることで生じ, 水溶液中で2段階の電離を起こす弱酸である。これらの現象はよく知られている。しかし, $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ と炭酸と電離の3つの関係は意外にも詳細には分かっていない。第II章では, この関係を計算化学で調べた。</p> <p>さらに, 炭酸は CO_2 と H_2O で構成されているが, これらは燃焼反応の生成物である。燃焼反応の生成物 CO_2 と H_2O が炭酸生成の逆反応で与えられる可能性はないのか。この疑問を含め, 物が燃えて大きな熱量を発生する反応を, 今も燃料として用いられているプロパン C_3H_8 について素過程単位で追跡することを試みた。</p> <p>プロパンは飽和炭化水素系列でメタン, エタンに次いで第3番目に簡単な分子であり, 燃焼反応はプロパンと空気中の酸素の反応である。$\text{C}_3\text{H}_8 + \text{O}_2$ の組み合わせにはC, H及びOの基本元素のみが関与しており, 基礎的な有機化学反応といえる。しかし, 現在でも物質の燃焼に関して, 構造式の変化を示す反応としての捉え方(共有結合の生成・切断の理解)が無い。第III章では, プロパンと酸素分子が反応して CO_2 と H_2O 分子に至る経路を計算化学で追跡した。追跡途中は, 本節で前述した炭酸分子介在の有無を最も留意した。同時に, 酸素分子が常磁性であることや, 燃焼は遊離基の物質の反応であることを高校の生徒たちにどのように教えるべきかを構想した。</p>	

計算化学による炭酸の反応の経路の追跡

平成 22 年度

教科教育専攻 理科教育専修

093402

川岸 奈央

目次

第 I 章 序論	1
第 I-1 節 炭酸とは.....	1
第 I-2 節 炭酸生成と電離の関係.....	1
第 I-3 節 炭酸と燃焼反応の関わり.....	1
第 II 章 炭酸の生成と電離の経路の追跡	3
第 II-1 節 炭酸に関する現行教科書での記述と背景.....	3
第 II-2 節 炭酸生成反応及びアルコールの O-H 交換反応に関する計算化学の文献.....	6
第 II-3 節 本研究の目的, 方法.....	9
第 II-4 節 反応体として関与する水分子の数を吟味する計算.....	12
第 II-5 節 イオン対中間体の可能性を追求した拡大モデルの検討.....	16
第 II-6 節 $n=3+27$ での反応経路とエネルギー変化.....	26
第 II-7 節 求められた経路への考察.....	34
第 II-8 節 第 II 章 まとめ.....	40
参考文献.....	42
第 III 章 「燃焼」という有機化学反応に関する教材化	44
第 III-1 節 物質の燃焼について.....	44
第 III-2 節 現行での小・中・高校の指導要領における燃焼の取り扱い.....	45
第 III-3 節 燃焼についての教育実践報告 紹介.....	46
第 III-4 節 炭化水素の燃焼に関する過去の研究.....	48
第 III-5 節 エチルラジカルと酸素分子の反応を計算化学で扱った代表文献.....	50
第 III-6 節 常磁性である酸素分子の反応を説明するための最小限の量子論の解説.....	52
第 III-7 節 プロピルラジカルと逐次的酸素分子との反応の経路の追跡.....	56
第 III-8 節 燃焼の初期過程の構成とまとめ.....	62
参考文献.....	63

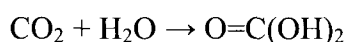
第 IV 章 附録.....	64
第 IV-1 節 第 II 章に対応した投稿論文への審査意見と回答.....	64
第 IV-2 節 燃焼の構造変化.....	77
第 IV-3 節 基底関数及び計算精度と負荷の相関関係.....	104
第 V 章 総括.....	112
謝辞.....	114

第 I 章 序論

第 I-1 節 炭酸とは

本研究では「炭酸(carbonic acid)」という分子を軸に水和や燃焼の反応を計算化学で調べた。炭酸は化学式 H_2CO_3 で表わされる。日常でもよく聞く言葉であり、例としては炭酸飲料や関連物質の炭酸水素ナトリウム(重曹, パンのふくらし粉)などが挙げられる。

「炭酸ガス」という表現は二酸化炭素 CO_2 を指すが、炭酸自身は $\text{O}=\text{C}(\text{OH})_2$ の示性式を持ち、水溶液中でのみ存在すると考えられている。



この炭酸は、2つのカルボキシル基を有する有機化合物である。ギ酸 $\text{H}-\text{COOH}$ より少し複雑な構造を持つだけであるにも関わらず、なぜか炭酸は化学 I の有機化合物の単元で扱われていない。教科書の欄外に簡単な説明がある程度の扱いである。

第 I-2 節 炭酸生成と電離の関係

炭酸は二酸化炭素が水に溶けることで生じ、水溶液中で2段階の電離を起こす弱酸である。これらの現象はよく知られている。しかし、 $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ と炭酸と電離の3つの関係は意外にも詳細には分かっていない。

本研究では、炭酸という分子に注目し、二酸化炭素の水和の反応を計算化学で調べた。これを第 II 章で記述する。

第 I-3 節 炭酸と燃焼反応の関わり

炭酸は CO_2 と H_2O で構成されているが、これらは燃焼反応の生成物である。燃焼反応の生成物 CO_2 と H_2O が炭酸生成の逆反応で与えられる可能性はないのか。この疑問を含め、物が燃えて大きな熱量を発生する反応を、今も燃料として用いられているプロパンについて素過程単位で追跡することを試みた。

プロパンがどのような道筋で炭酸ガスと水になるのか。プロパンは飽和炭化水素系列でメタン、エタンに次いで第3番目に簡単な分子であり、燃焼反応はプロパンと空気中の酸素の反応である。 $\text{C}_3\text{H}_8 + \text{O}_2$ の組み合わせには C, H 及び O の基本元素のみが関与しており、基礎的な有機化学反応といえる。しかし、現在でも物質の燃焼に関

して、構造式の変化を示す反応としての捉え方(共有結合の生成・切断の理解)が無い。

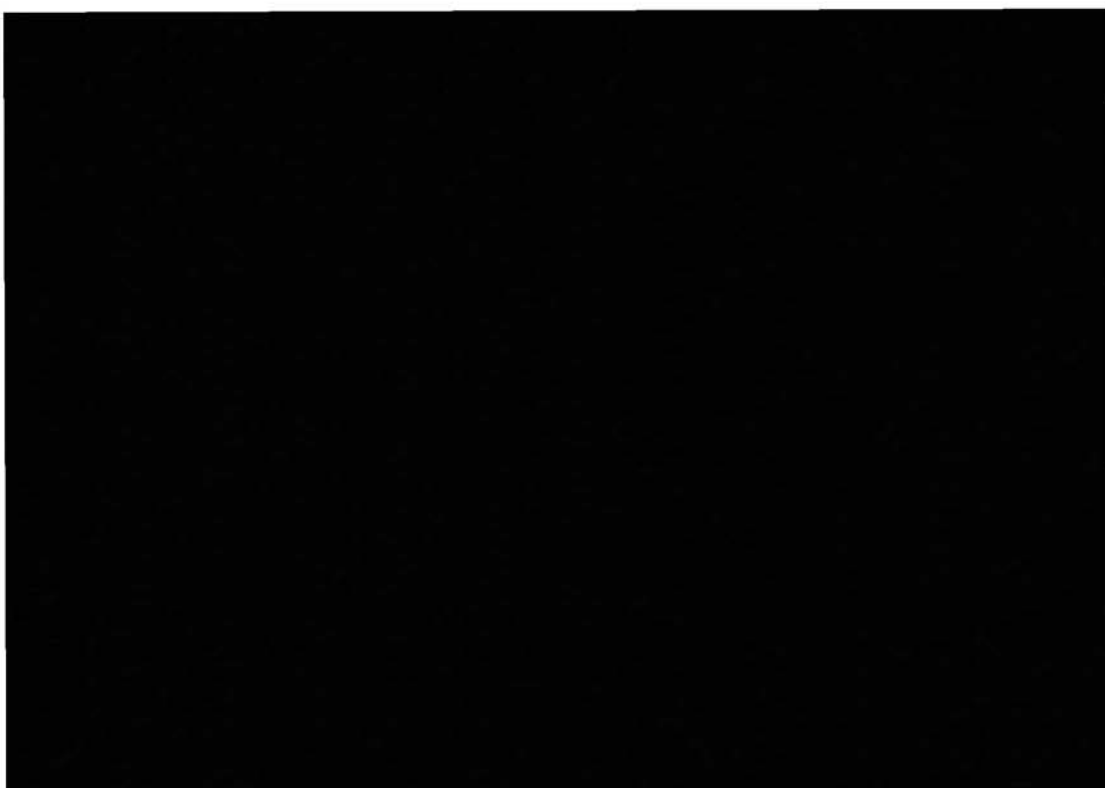
本研究の第 III 章では、プロパンと酸素分子が反応して CO_2 と H_2O 分子に至る経路を計算化学で追跡した。本節で前述した炭酸分子介在の有無を追跡途中、最も留意した。同時に、酸素分子が常磁性であることや、燃焼は遊離基の物質の反応であることを高校の生徒たちにどのように教えるべきかを構想した。

第 II 章 炭酸の生成と電離の経路の追跡

第 II-1 節 炭酸に関する現行教科書での記述と背景

Scheme II-1 に典型的な高校化学の教科書での炭酸に関する記述を示す。Scheme II-1 上段の(i)では、「水に溶けた二酸化炭素は、一部が水と反応して、酸として働く(炭酸)。炭酸は H_2CO_3 と書くこともあるが、この分子は水溶液中でのみ存在し、単離することはできない。 $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HCO}_3^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-}$ (2段階目の電離はごくわずか)」と記されている。Scheme II-1 下段の(ii)では炭酸の2段階での電離が解説されている。

(i)

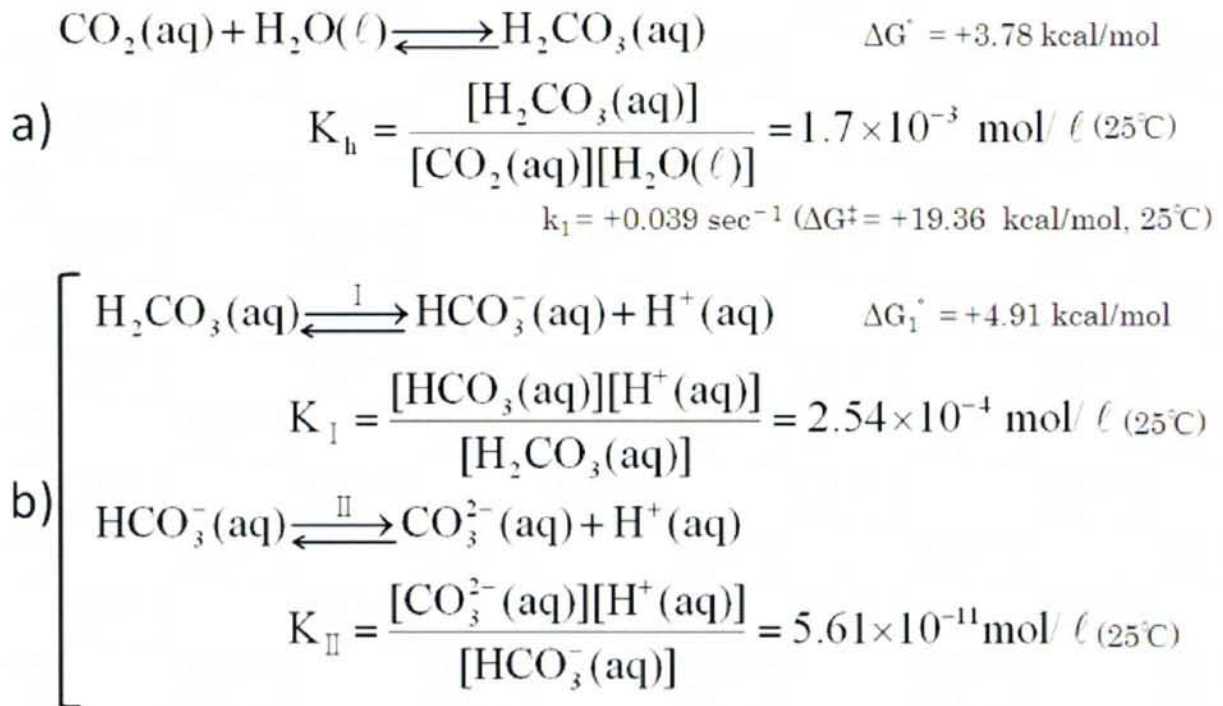


(ii)



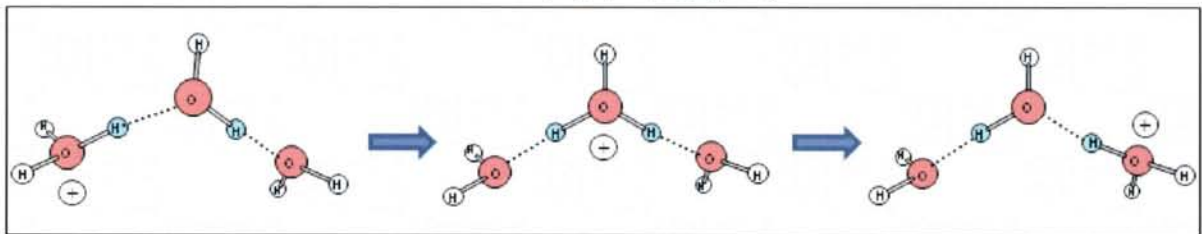
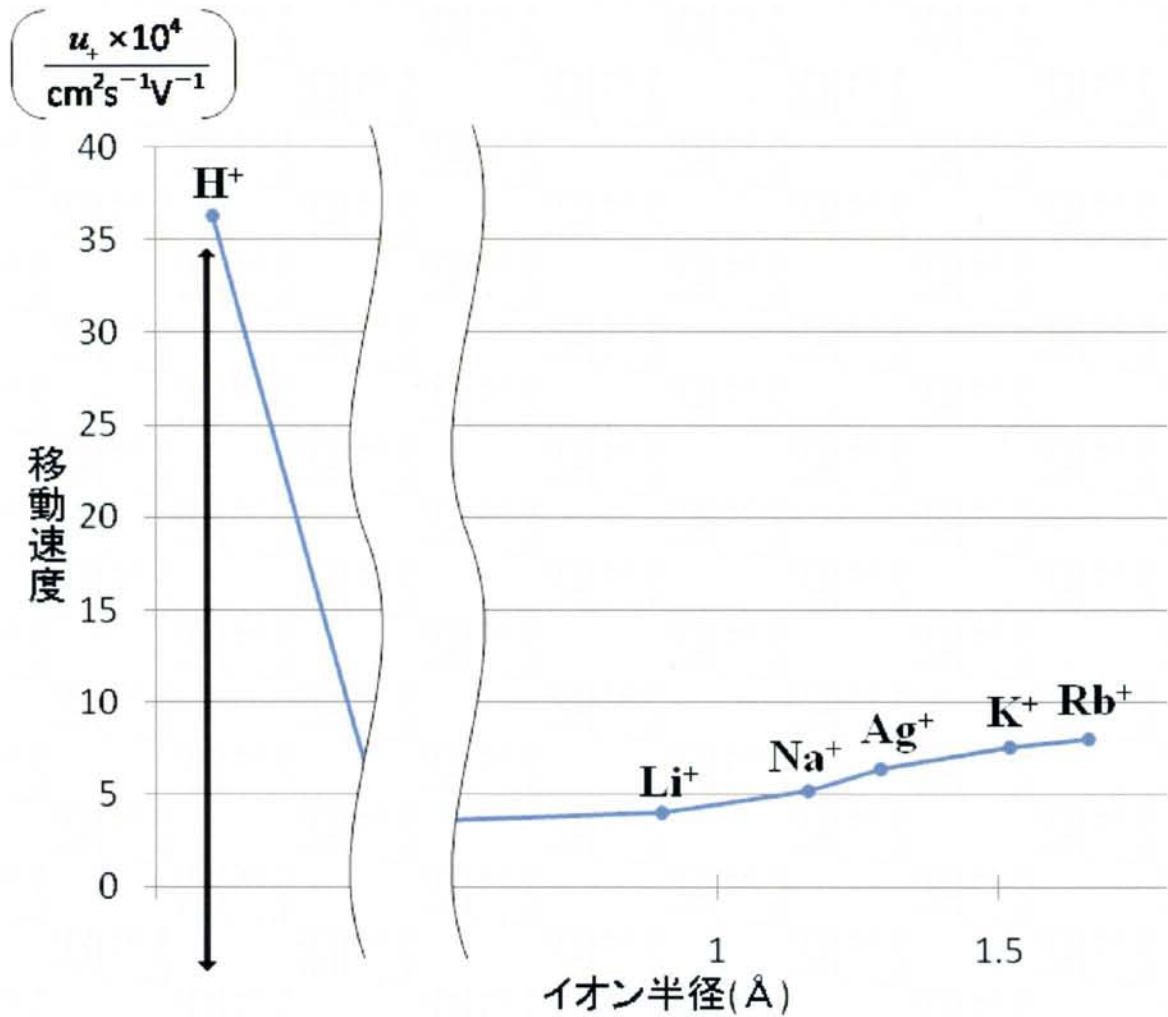
Scheme II-1) 教科書(高校化学 I・II)での炭酸に関する解説。炭酸は水に CO_2 を溶解すると生じる。また、それは弱酸で2段階の電離を起こす。

分析化学の教科書では、Scheme II-2 のように a), b)での平衡定数 K の値が挙げられている。しかし、空気中から飛来した CO₂分子が水溶液中に入って、どのような過程で電離や会合を起こすかの微視的な解説は見当たらない。



Scheme II-2) よく知られた炭酸の生成反応と 2 段階電離。平衡定数と速度定数は実測値[文献 II-1]。

この炭酸の電離を考える際に留意点がある。それは Scheme II-3 で示した、プロトンリレーの仕組みのあてはめ方である。



Scheme II-3) 電極間における陽イオンの速度(u_+)とイオン半径の関係及びプロトンリレーの模式図。第 1 族陽イオン及び Ag^+ でのイオン半径と移動速度の関係は、小さいイオンほど強く水和し、かえって動きにくいことを示している。しかし、 Li^+ より更に小さなイオンである H^+ は、この傾向の左側への延長上としては異常に大きな速度である。この異常さは、プロトンが直接電極間を移動するのではなく、下枠内のようなプロトンリレーによって陽イオン性が移動している事を示している[文献 II-2]。

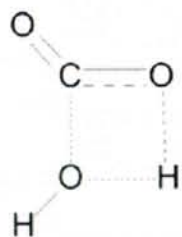
第 II-2 節 炭酸生成反応及びアルコールの O-H 交換反応に関する計算化学の文献

炭酸生成は基本的な反応であり、当然、昔から理論的な関心が持たれていた。表 II-1 は、計算化学の研究の文献一覧である。反応の活性化状態(TS)を求める技術的困難さのためか、含まれた水分子数は最大でも 4 個までである。この範囲のモデルでは、電離にあたるイオン対($\text{HCO}_3^- + \text{H}_3\text{O}^+$)は再現されていない。

文 献 標 題	扱われた反応
“Ab Initio Molecular Orbital Calculations On the Water-Carbon Dioxide System: Carbonic Acid” [文献II-3]	$\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{CO}_3$
“Ab Initio Molecular Orbital Calculations on the Water-Carbon Dioxide System. Reaction Pathway for $\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{CO}_3$ ” [文献II-4]	$\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{CO}_3$
“A Theoretical Study of the Formation of Carbonic Acid from the Hydration of Carbon Dioxide: A Case of Active Solvent Catalysis” [文献II-5]	$\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{CO}_3$ $\text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O}$
“Gas-Phase and Solution-Phase Potential Energy Surfaces for $\text{CO}_2 + n\text{H}_2\text{O}(n=1,2)$ ” [文献II-6]	$\text{CO}_2 + n\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{CO}_3 + (n-1)\text{H}_2\text{O}$ (n=1,2)
“How Many Water Molecules Are Actively Involved in the Neutral Hydration of Carbon Dioxide?” [文献II-7]	$\text{CO}_2 + n\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{CO}_3 + (n-1)\text{H}_2\text{O}$ (n=1-4)
“On the Surprising Kinetic Stability of Carbonic Acid(H_2CO_3)” [文献II-8]	$\text{CO}_2 + n\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{CO}_3 + (n-1)\text{H}_2\text{O}$ (n=1-3)
“Towards the Experimental Decomposition Rate of Carbonic Acid(H_2CO_3)in Aqueous Solution” [文献II-9]	$\text{CO}_2 + n\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{CO}_3 + (n-1)\text{H}_2\text{O}$ (n=1-4)

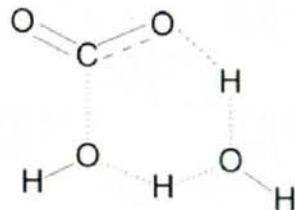
表 II-1) 炭酸生成の経路を追跡した計算化学の文献。いずれも協奏的経路が求められた。以降、水分子の数を n で表す。

表 II-1 中の 1 つの文献での結果の要約を Scheme II-4 に示す。水分子 4 個($n=4$)まで含めた反応モデルでは、 $n=3+1$ と表示された水分子が反応体として 3 個、触媒として 1 個の $[\text{CO}_2 + 3\text{H}_2\text{O}] + \text{H}_2\text{O}$ が最も有利と報告された。



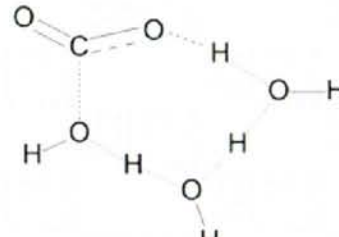
n=1

$$\Delta G^\ddagger = +63.8 \text{ kcal/mol}$$



n=2

$$\Delta G^\ddagger = +34.4 \text{ kcal/mol}$$

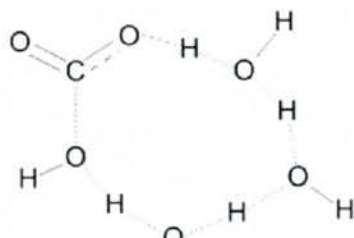


n=3

$$\Delta G^\ddagger = +31.8 \text{ kcal/mol}$$

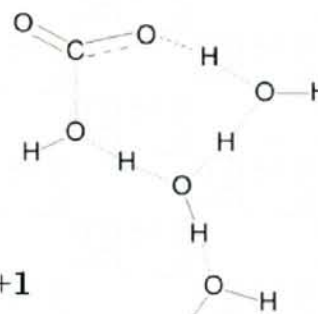
TS

(concerted H₂CO₃ formation)



n=4

absent



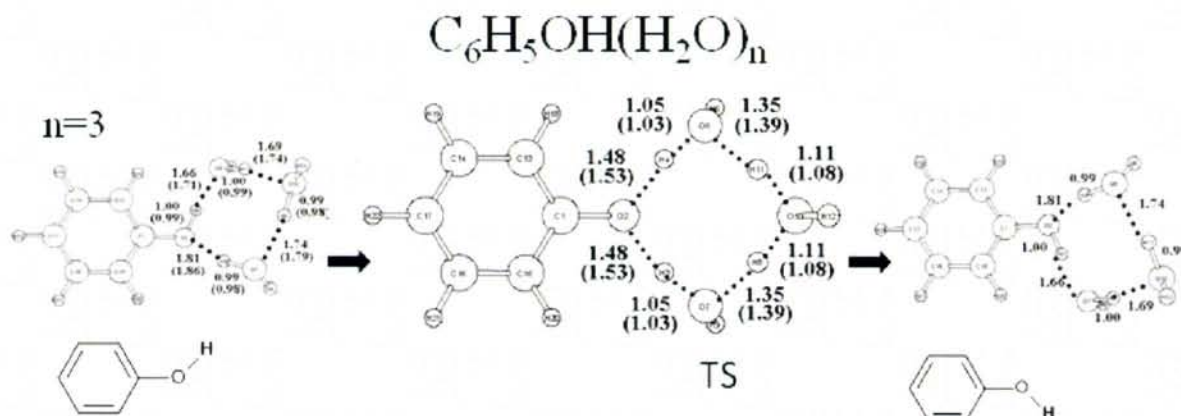
n=3+1

$$\Delta G^\ddagger = +20.8 \text{ kcal/mol}$$

(present only in the gas phase)

Scheme II-4) 過去に計算された $\text{CO}_2 + n\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{CO}_3 + (n-1)\text{H}_2\text{O}$ の活性化状態(TS)構造の模式図[文献 II-7]。いずれの n でも協奏的な反応が求められた。 ΔG^\ddagger は活性化自由エネルギー ($T=300\text{K}$, $P=1\text{atm}$)をあらわす。この ΔG^\ddagger の値が小さいほど、有利な反応であることを示す。

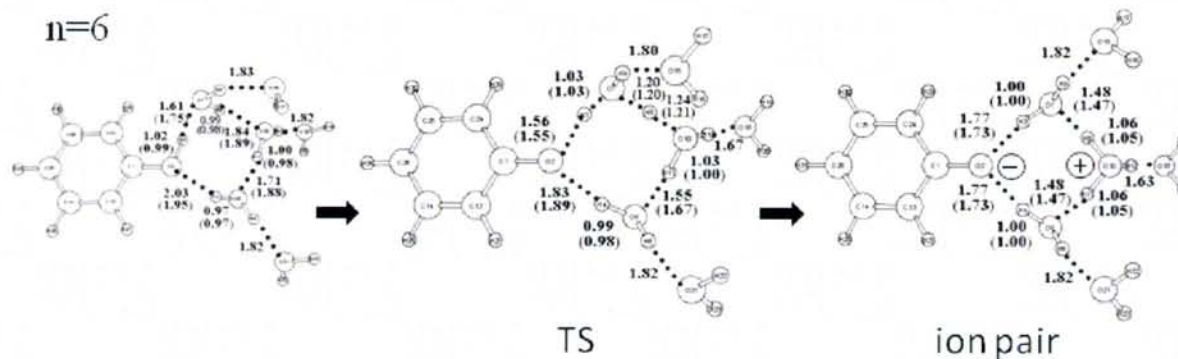
水分子数(n)が小さいと、正しい反応機構が説明できない1つの根拠を Scheme II-5 に示す。フェノール分子に会合する水分子数を増やすと、弱酸である事をあらわすイオン対中間体が発生している。



水分子nが小であれば、
協奏的プロトン交換反応

VS

水分子nが大であれば、
段階的にイオン対生成

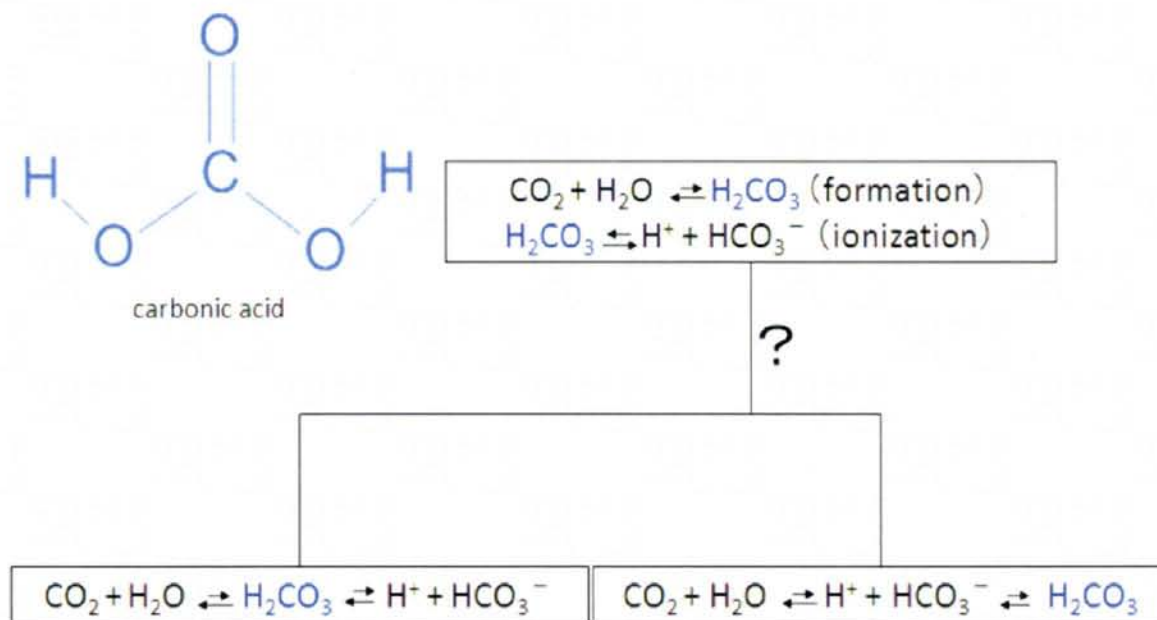


(小数点以下2ケタの長さ: Å)

Scheme II-5) 過去に報告された計算化学によるフェノールと水分子集団の O-H 交換反応の結果。上段に示した水分子 n=3 の場合は、プロトンの協奏的な交換反応の経路である。これに対し、下段の n=6 ではイオン対(フェノールは弱酸性)を生成する段階的な反応となっている[文献 II-10]。この結果より、Scheme II-4 で紹介した過去の計算化学の報告は全て問題(n が小さ過ぎる)である事がわかる。

第 II-3 節 本研究の目的, 方法

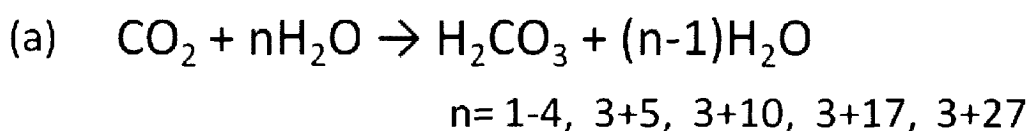
第 II-2 節での背景を踏まえ, 本研究では, 反応系モデルに逐次的に水分子を追加して行き, どのように会合や電離に至る経路が表現されるのかを調べた。端的に言えば, Scheme II-6 の「？」への判定である。



Scheme II-6) 炭酸生成と電離の関係を表す 2 通りの経路。どちらの表現が良いのか？

Scheme II-7 は反応経路を追跡するうえで、(a) 計算に用いたモデル、(b) 計算方法である。結果の信頼性を確保するため、6-311+G**と高い精度の基底関数を用いた。

Scheme II-7a は、CO₂の周りに逐次的に水分子を追加していく経過を色分けして示した。この図は、反応式のScheme II-7 (a)を視覚的に捉えた図である。赤色の3個が反応中心として組み入れられているのは、Scheme II-4の結果との関連もあるが、今回の系統的比較を踏まえているためである。



(b) RB3LYP_[文献II-11] / 6-311+G**

SCRF=PCM_[文献II-12]//RB3LYP/6-311+G**

<MPW1K_[文献II-13] / 6-311+G**>

<SCRF=PCM//MPW1K/6-311+G**>

MPW1K : a modified Perdew-Wang 1-parameter model for kinetics

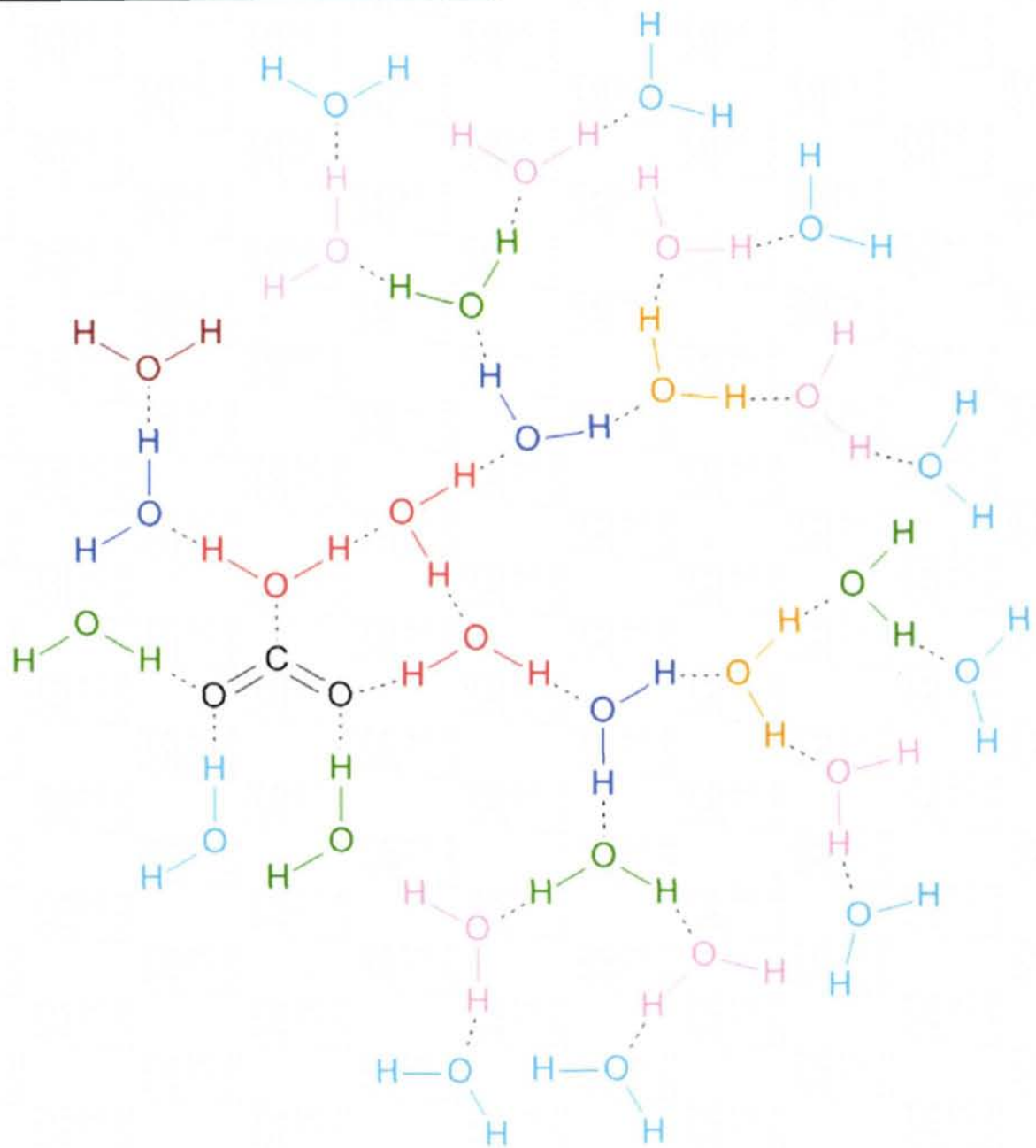
化学反応の活性化エネルギーが精度良く求められるDFT法

MP2 / 6-311+G** ⎓ n=3+27で、
NBASIS(基底関数のサイズ)=1119次

計算化学ソフトウェア Gaussian03_[文献II-14]を用いた。

Scheme II-7) 反応経路追跡のための (a) モデル, (b) 計算方法

$$n = 3 + 3 + 2 + 5 + 7 + 10$$



Scheme II-7a) 本研究での計算とモデルの拡大方法

第 II-4 節 反応体として関与する水分子の数を吟味する計算

最初に、何個の水分子が関与した反応経路が有利であるかを吟味するため、表 II-1 の報告同様、水分子数が $n=1-4$ の範囲で ΔG^\ddagger の値を比較した(Figure II-1)。 $n=3+0$ と $n=4+0$ の ΔG^\ddagger の値は殆ど同じであり、有利な反応であることが示された。なお、予備的段階における活性化状態や中間体はそれぞれ小文字で ts, int と表記した。

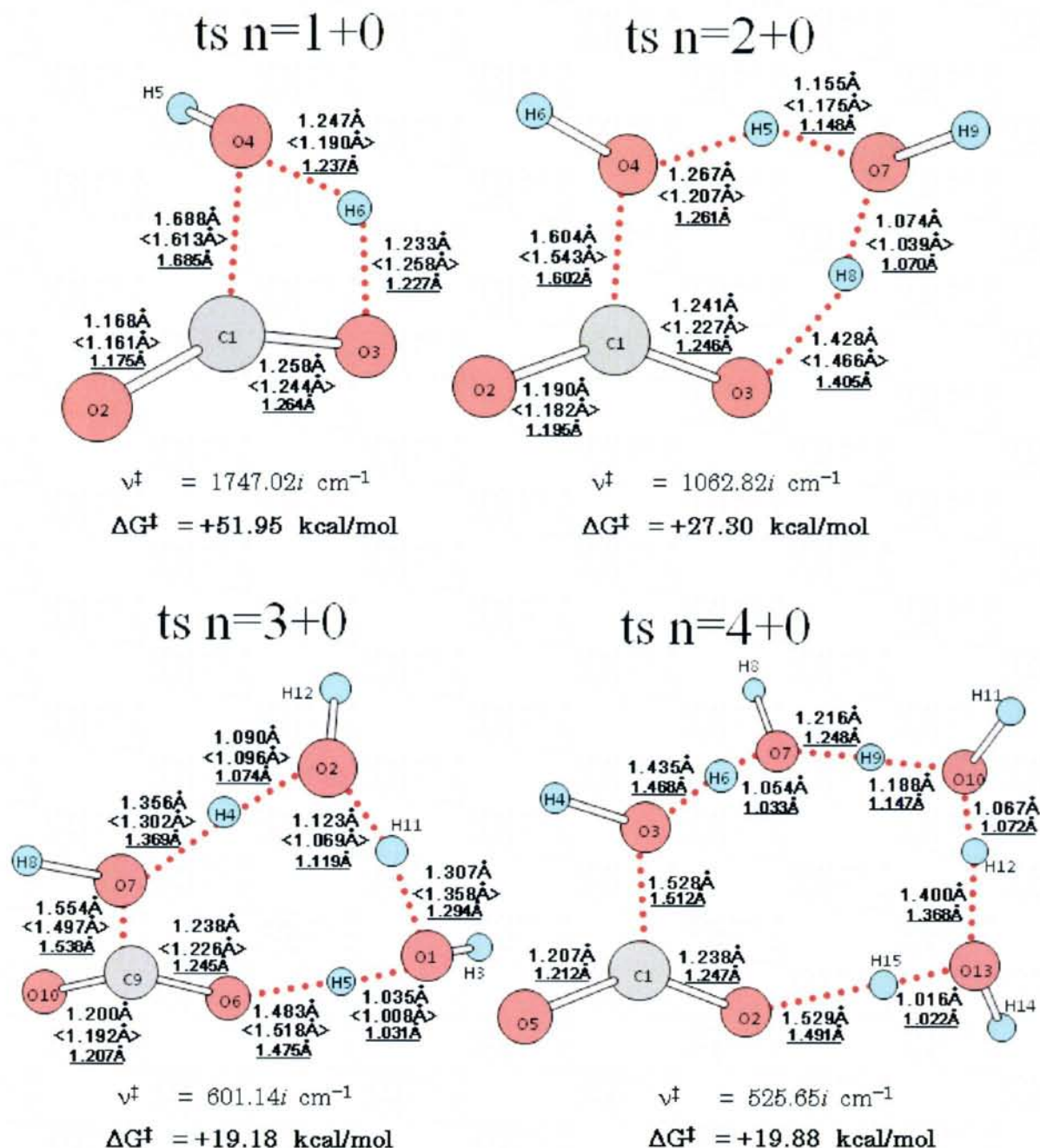


Figure II-1) $\text{CO}_2 + n\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{CO}_3 + (n-1)\text{H}_2\text{O}$ の活性化状態 ts の構造。B3LYP/6-311+G**, <MPW1K/6-311+G**>及び MP2/6-311+G**は各計算方法による距離、 ν^\ddagger は求められた構造が TS(又は ts)であることを示す虚の振動数、 ΔG^\ddagger は活性化自由エネルギーを示す。図中の赤い点線は結合の入れ替え(生成又は切断途中)を表している。

次に、触媒としての水分子を含めてモデルを拡大した時の優劣を比較した。Figure II-2-a での比較では、 $n=4+4$ が最良で、 $n=3+3$ が 2 番手との結果である。ところが、 $n=3+3$ と $n=4+4$ の結果に方法依存性がある事が判明した。

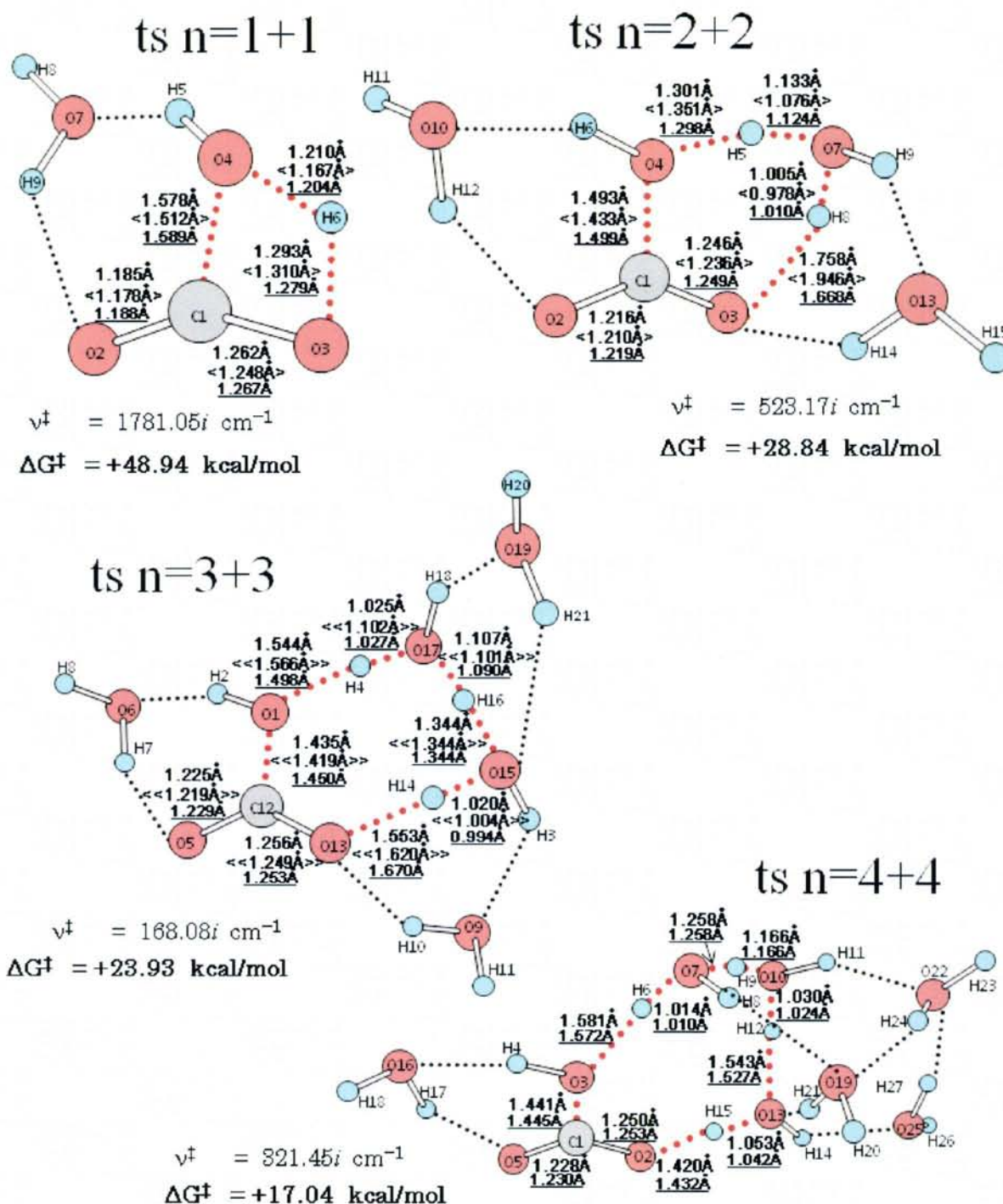


Figure II-2-a) H_2CO_3 が生成する反応の ts 構造。4 つとも協奏的な経路が求まった。+1 から +4 は触媒的な水分子の数を示す。

Figure II-2-a で挙げたものとは異なる MPW1K 及び SCRF=PCM という溶媒効果を含めた構造最適化の計算結果を Figure II-2-b に示す。ここで初めて、電離に関連する可能性があるイオン対中間体が発生した。

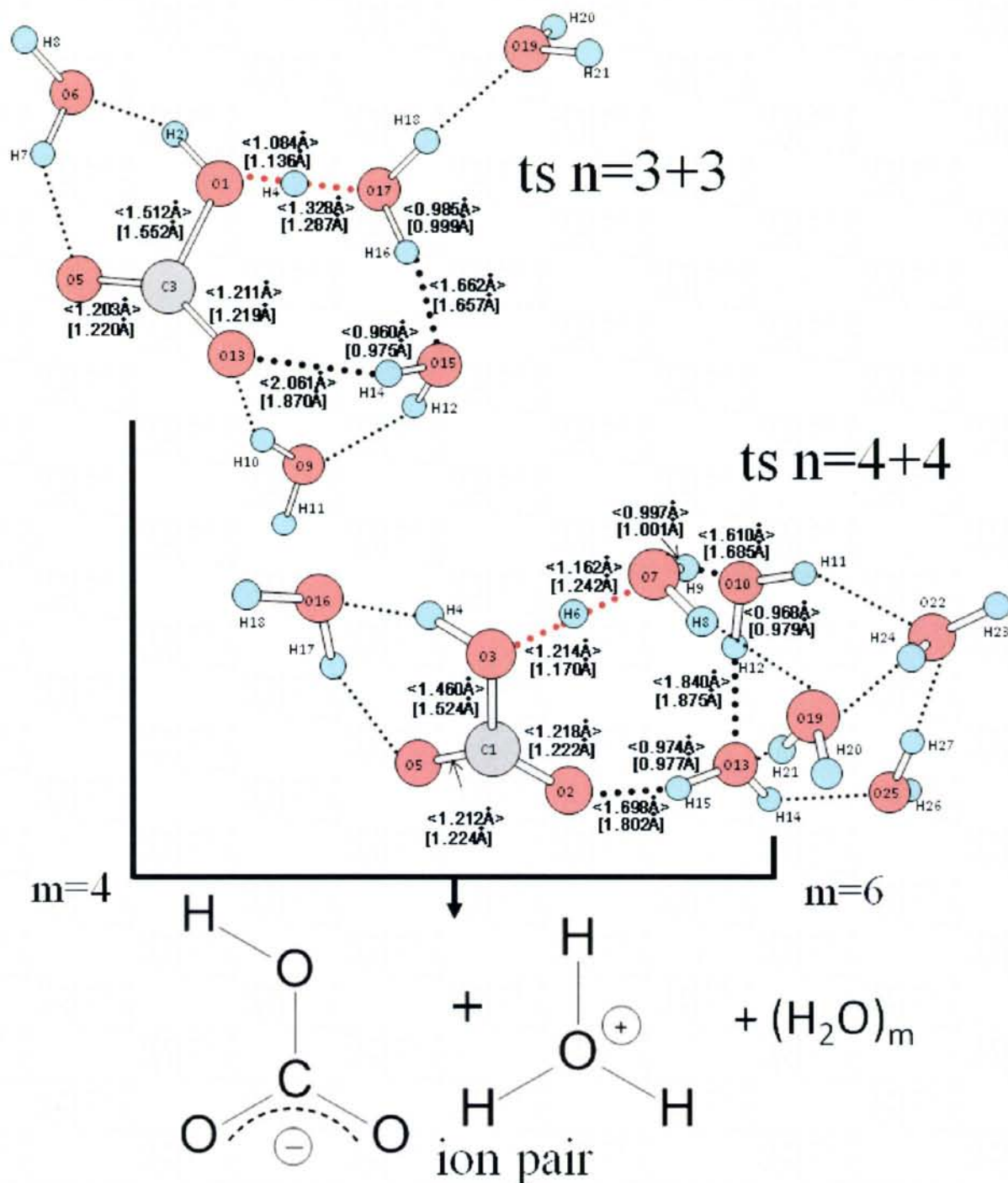


Figure II-2-b) イオン対中間体に至る ts 構造。距離は<MPW1K / 6-311+G** gas-phase>, [B3LYP / 6-311+G** SCRF=PCM]で示す。図中の m は $\text{HOCO}_2^- \cdot \text{H}_3\text{O}^+$ に繋がっている水分子の数。Figure II-2-a での $n=3+3$, $n=4+4$ の結果と異なり、このモデルで初めて Scheme II-5 で示したようなイオン対の出現が見られた。

Figure II-2-a で、 $n=4+4$ が最良であったため、更に $n=4+13$ として炭酸生成の経路を追跡した。しかし、Figure II-3 で示した ts 構造の結果の通り、イオン対中間体の中でのプロトンリレーの経路になっており、会合を起こす経路は求められなかった。これより、 $n=4$ を基礎としたモデルは n が小さい場合にしか意味を持たないことがわかった。この結果は Scheme II-4 で紹介した文献 II-7 の報告と同じである。

ts $n=4+13$

$$\nu^{\ddagger} = 146.93i \text{ cm}^{-1}$$

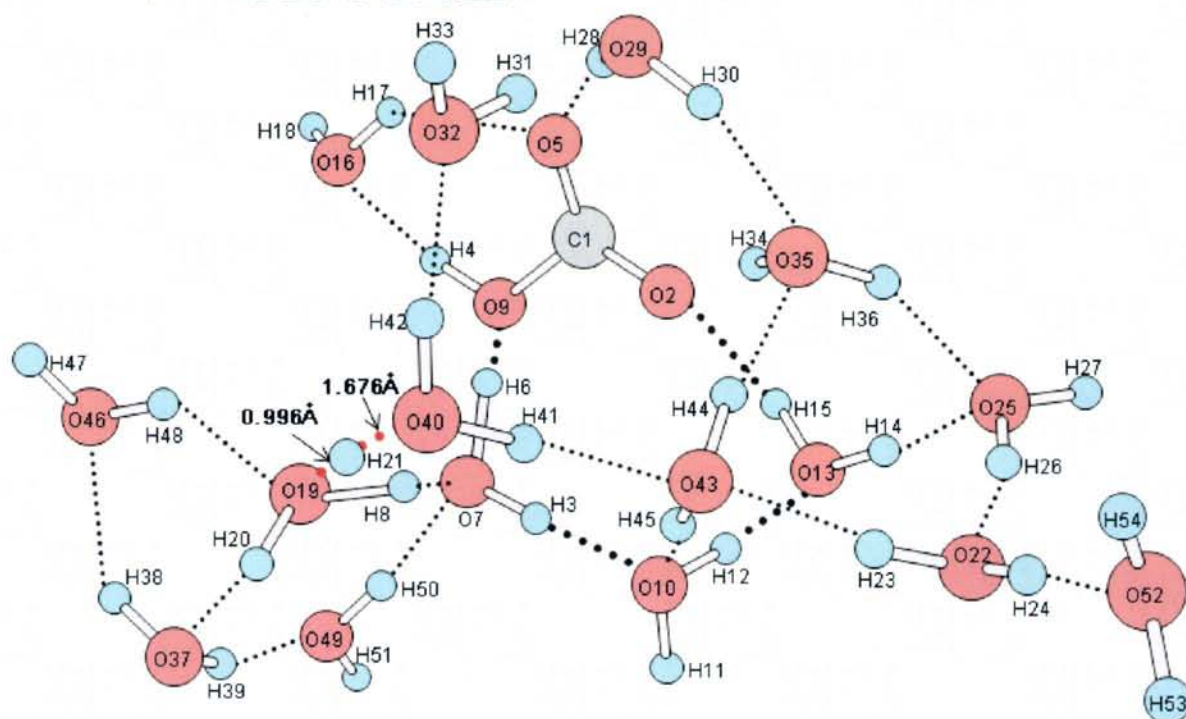
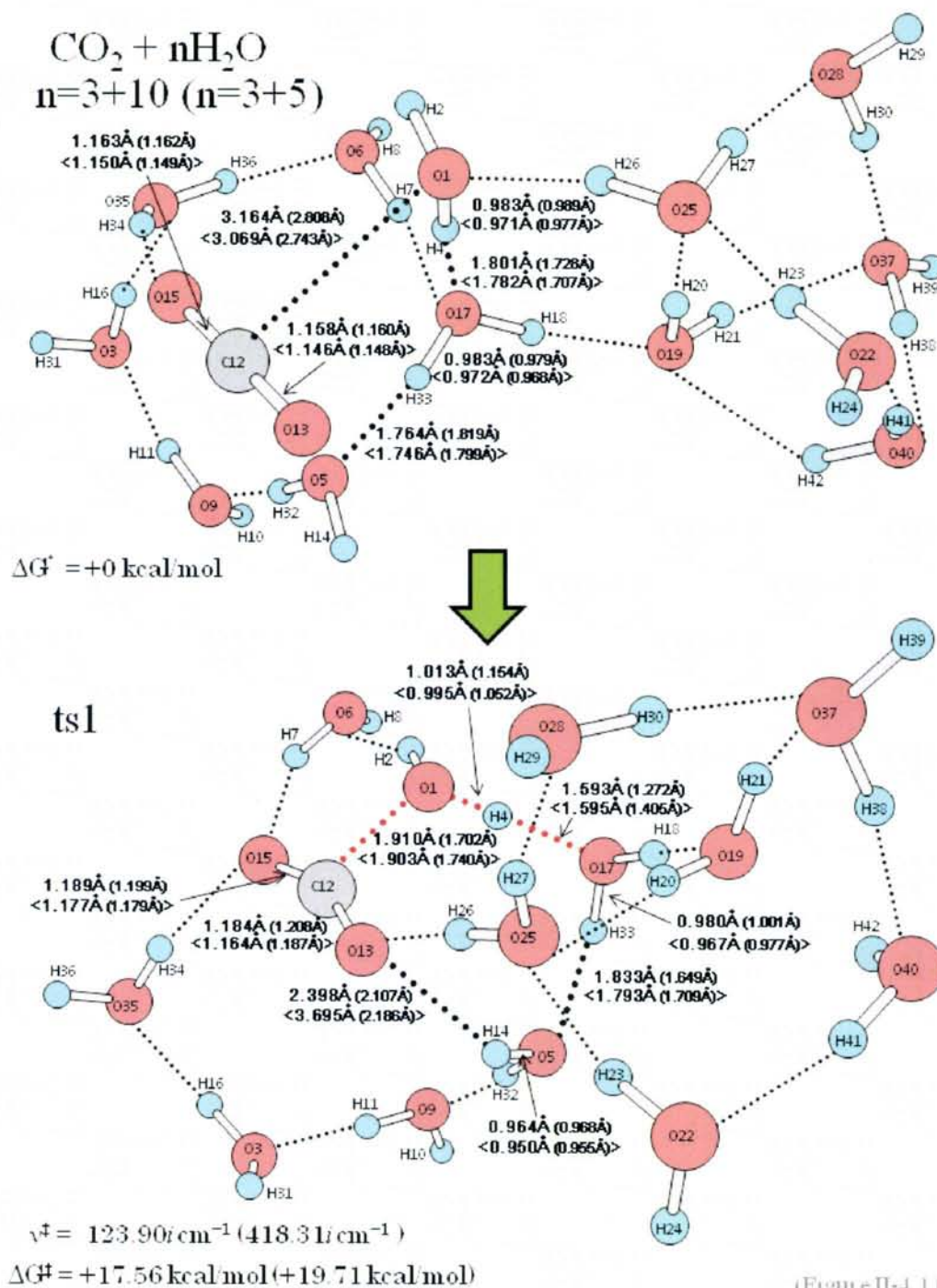
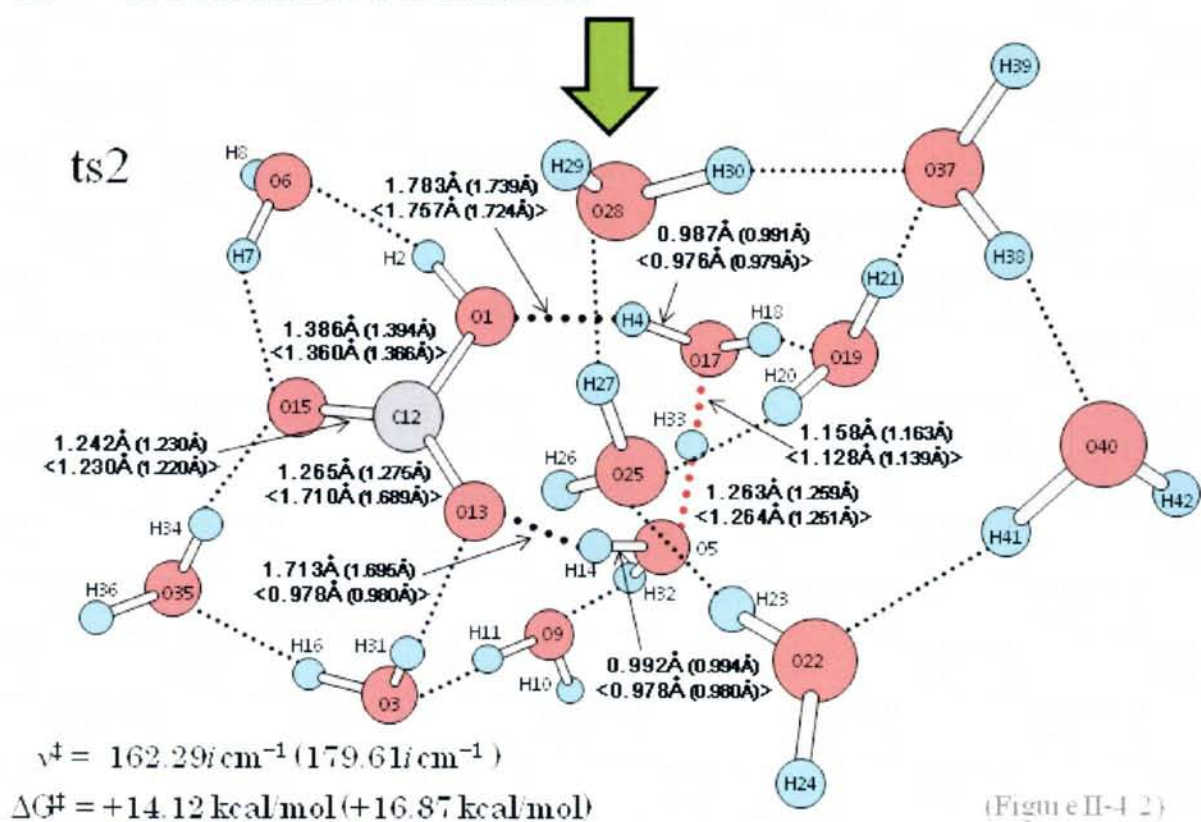
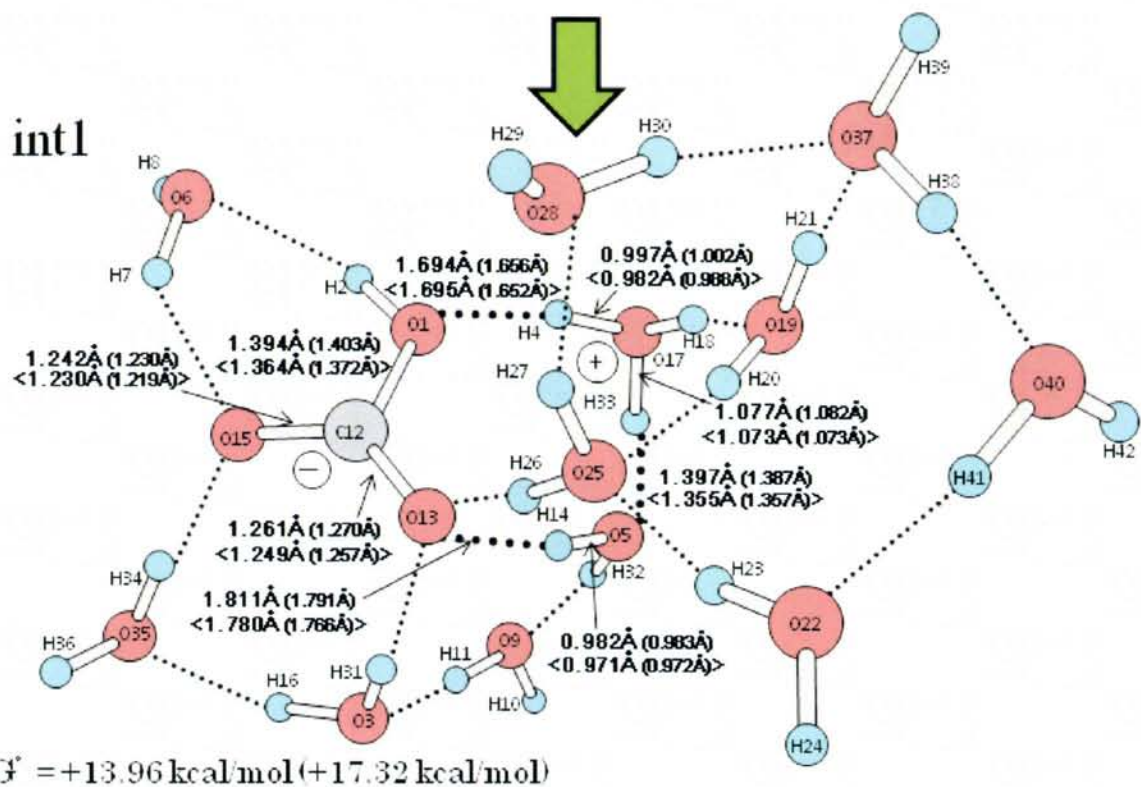


Figure II-3) $\text{CO}_2 + (4+13)\text{H}_2\text{O}$ における ts 構造。O(19)–H(21)···O(40) → O(19)···H(21)–O(40)のプロトン移動の経路が生じた。HCO₃⁻は存在しているが、これは Scheme II-3 下段に示した $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{H}_3\text{O}^+$ のプロトンリレーに過ぎず、炭酸に至る TS 構造は得られなかった。

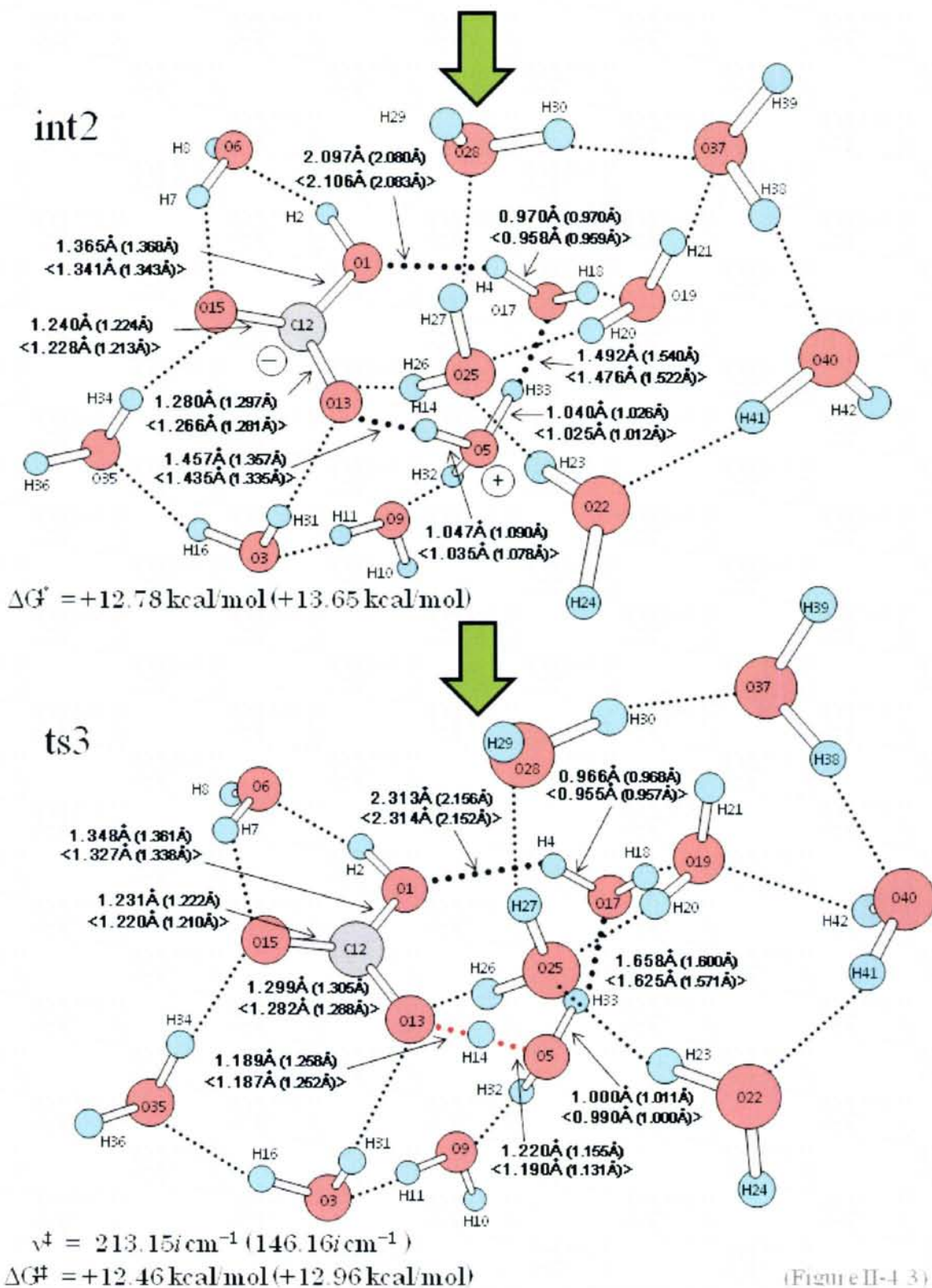
第 II-5 節 イオン対中間体の可能性を追求した拡大モデルの検討

第 II-4 節での結果を踏まえ、 $n=3$ を基礎としてモデルを拡大し、水分子の数に左右されない普遍的な結果を得ることを目標とした。Figure II-4 はこの目標へ至る追跡途中の $n=3+5$ 及び $n=3+10$ の結果である。この 2 つの結果における傾向に大きな差が見られなかったため、 $n=3+10$ の構造図に $n=3+5$ の値を併記している。CO₂ + n H₂O を反応前として、ts1 を経て、第 1 のイオン対中間体が発生した(int1)。次に ts2 を経て第 2 のイオン対中間体が出現し(int2)、ts3 を経て H₂CO₃ + $(n-1)$ H₂O へ至った。





(Figure II-4 2)



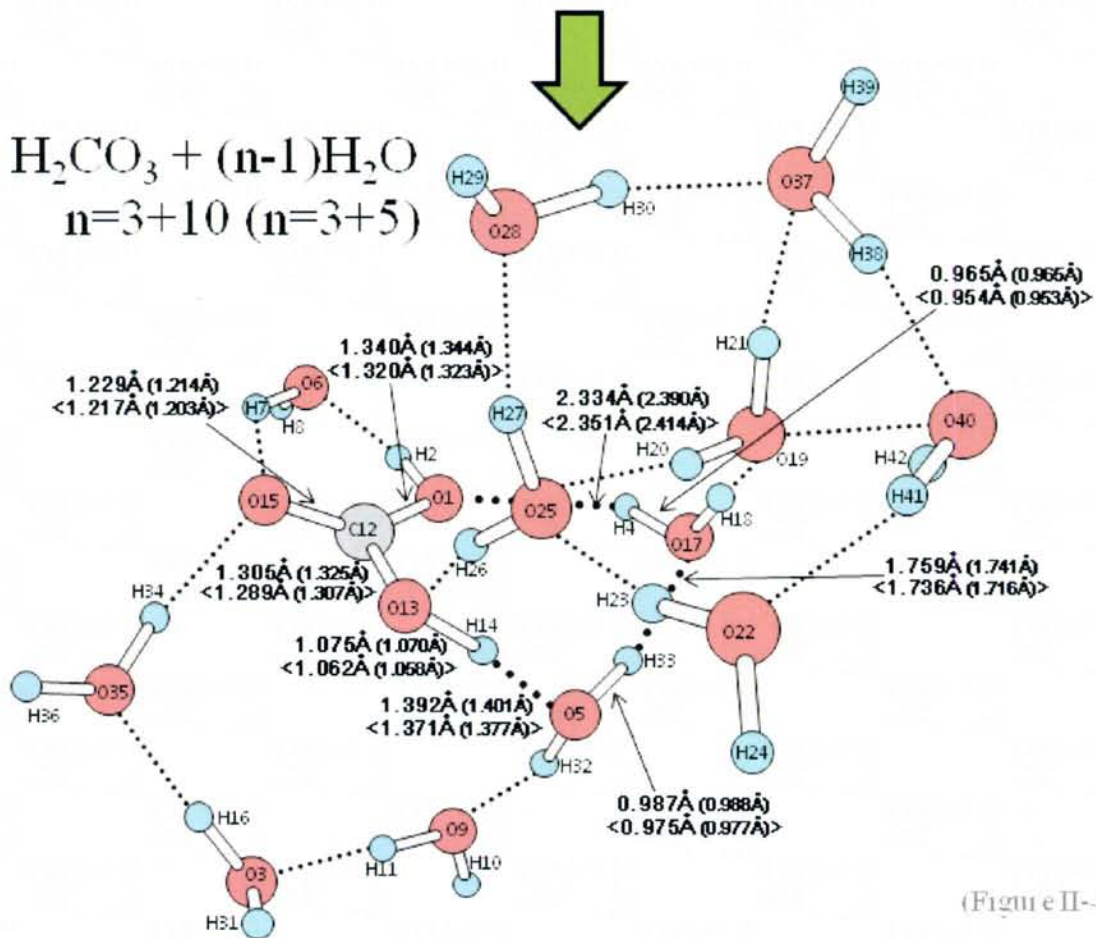
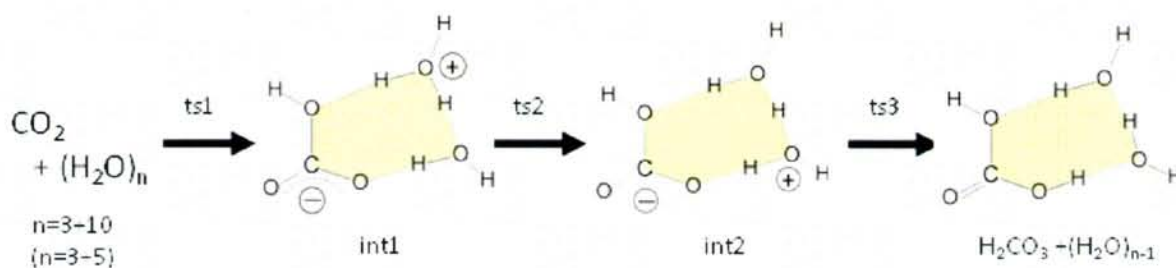


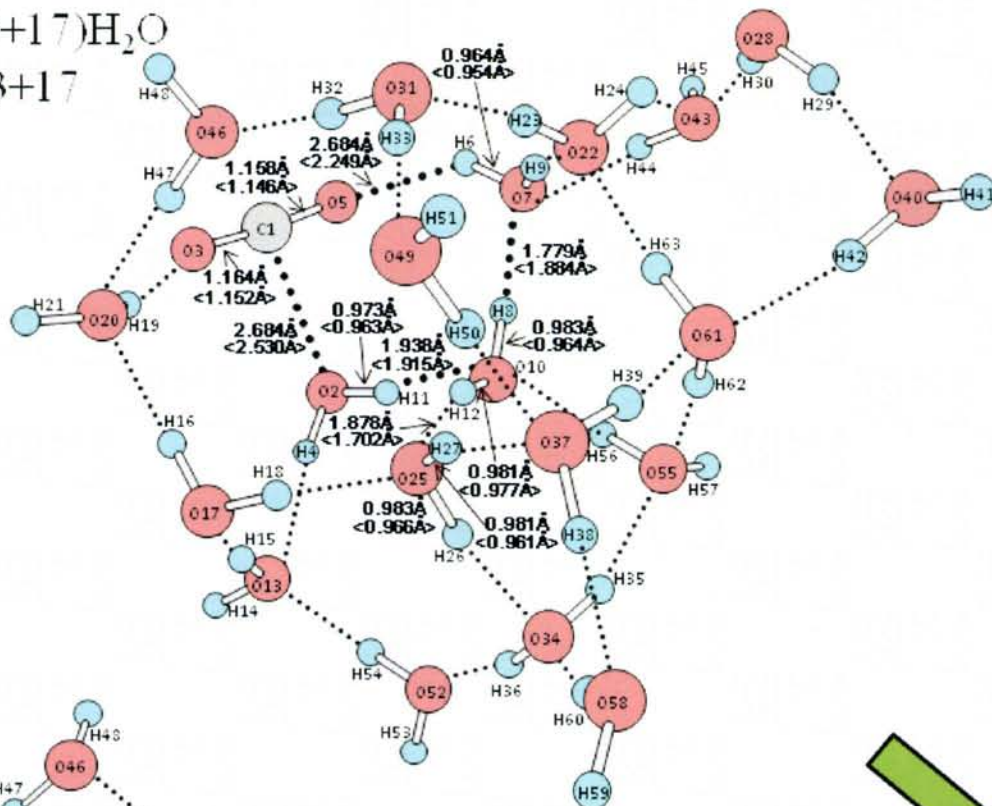
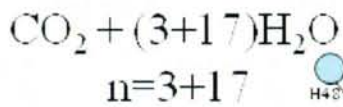
Figure II-4) 2つのイオン対中間体(int1 と int2)が関与した $n=3+10$ と $(n=3+5)$ の $\text{CO}_2 + n\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{CO}_3 + (n-1)\text{H}_2\text{O}$ における段階的反応。

Figure II-4 での構造変化を, Scheme II-8 にまとめた。int1 と int2 のイオン対中間体を経て, $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{CO}_3$ に至っている。構造上の特徴として, Scheme II-3 下段枠内で示したプロトンリレーが, この Scheme II-8 での黄緑色の領域が示すように, 炭素 1 個と酸素 4 個の原子で五角形の閉回路を形成している。Figure II-4 の反応経路は, この閉回路に沿ってプロトンリレーが起こっていることがわかる。

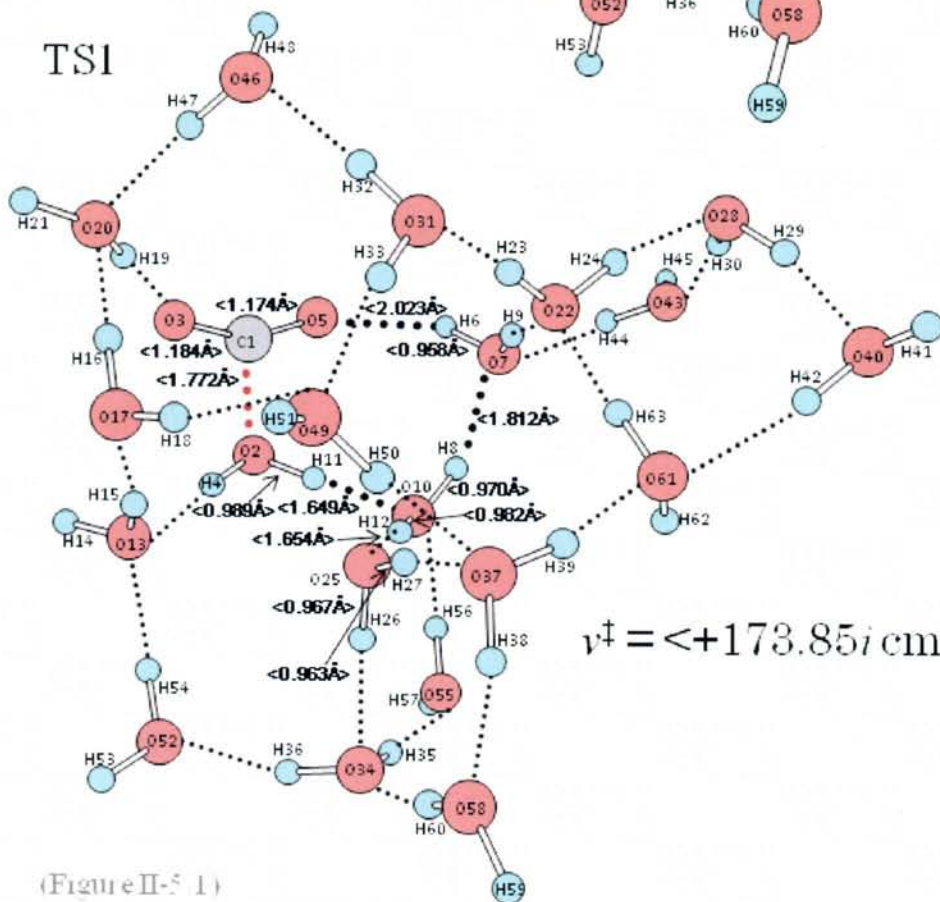


Scheme II-8) Figure II-4 の構造変化に対応する反応中心の模式図。プロトンリレーで黄緑色の領域を囲む閉回路が形成されている。

Scheme II-8 での反応機構が妥当であるかを確認するため, 更にモデルを拡大して吟味をする必要がある。Scheme II-7a の図の拡大方針に従い, $n=3+17$ (Scheme II-7a の $n=3+3+2+5+7$)の計算結果を Figure II-5 に示した。このモデルでは, $n=3+10$ まででは見られなかった閉回路に接触する位置にイオン対が生じる INT3 が求まった。また, H_3O^+ が生じている INT2 及び INT3 において, 炭酸側の水酸基 O(2)-H(4)の結合がそれぞれ 0.983 Å, 0.976Å と通常の O-H 結合の距離よりも少し長くなっている。Scheme II-9 は Figure II-5 で示した INT3 を簡略化した模式図である。



TS1

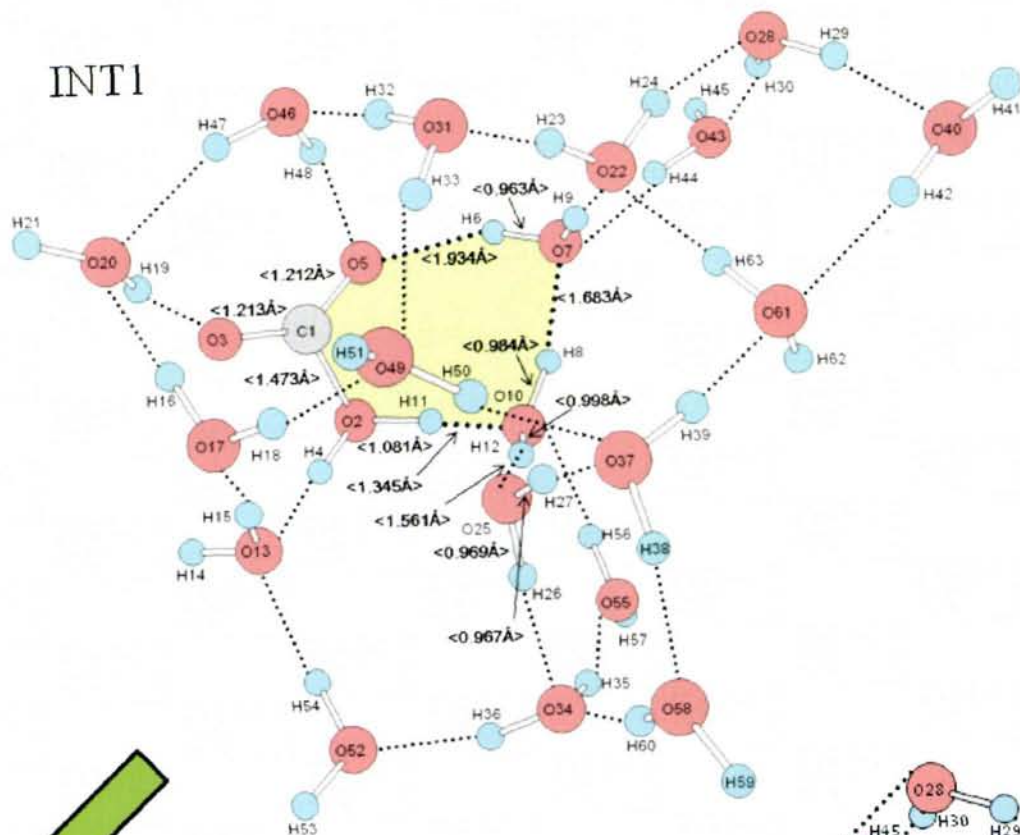


$v^\ddagger = \langle +173.85i \text{ cm}^{-1} \rangle$

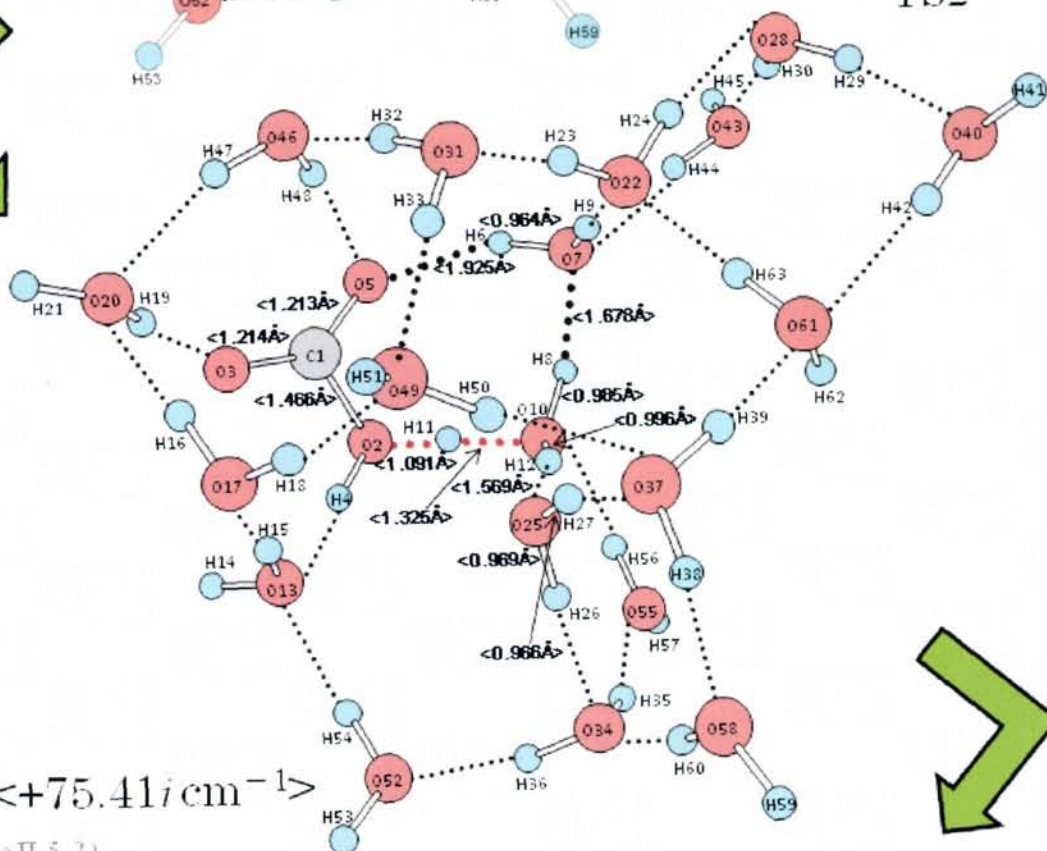
(Figure II-5 1)



INT1

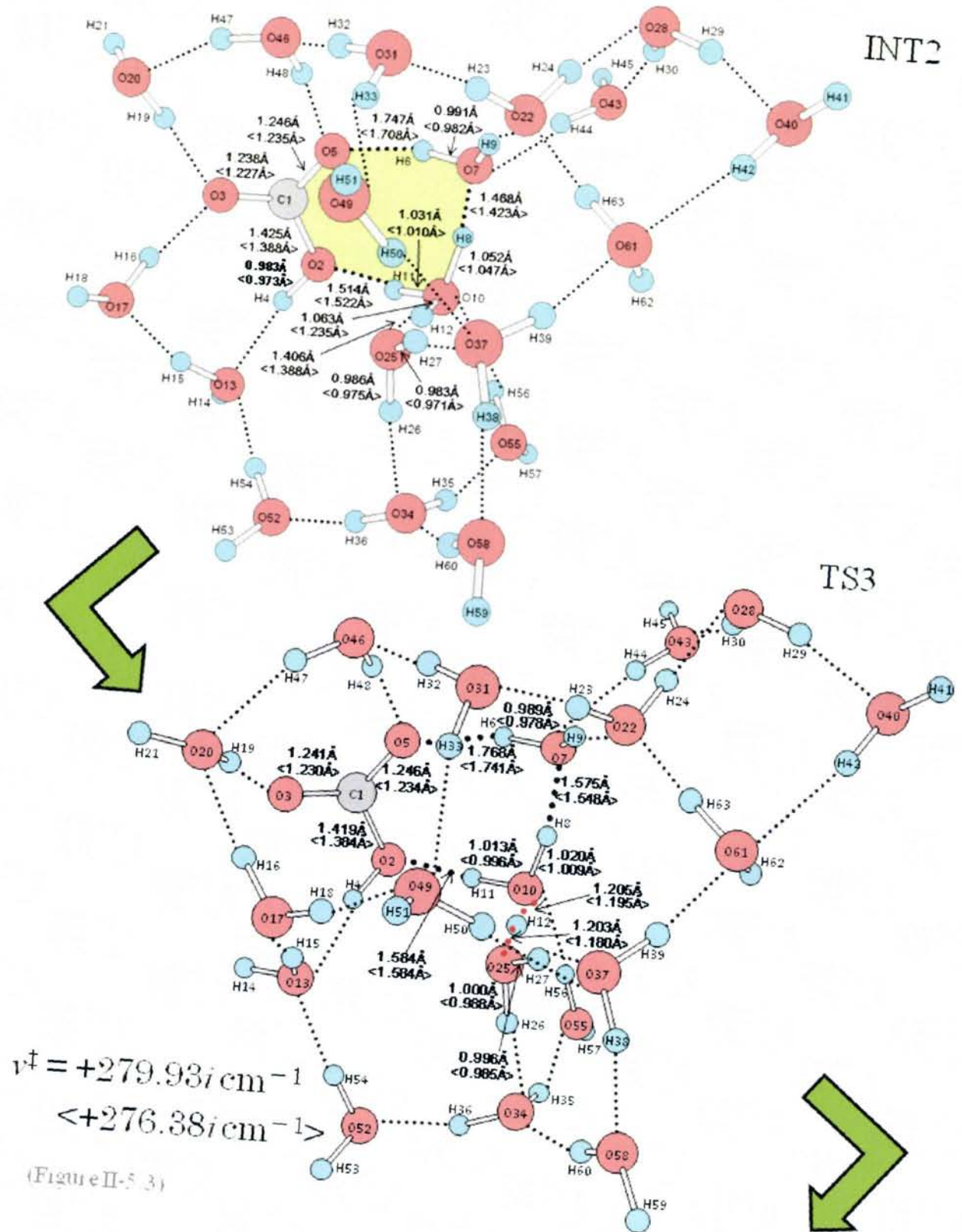


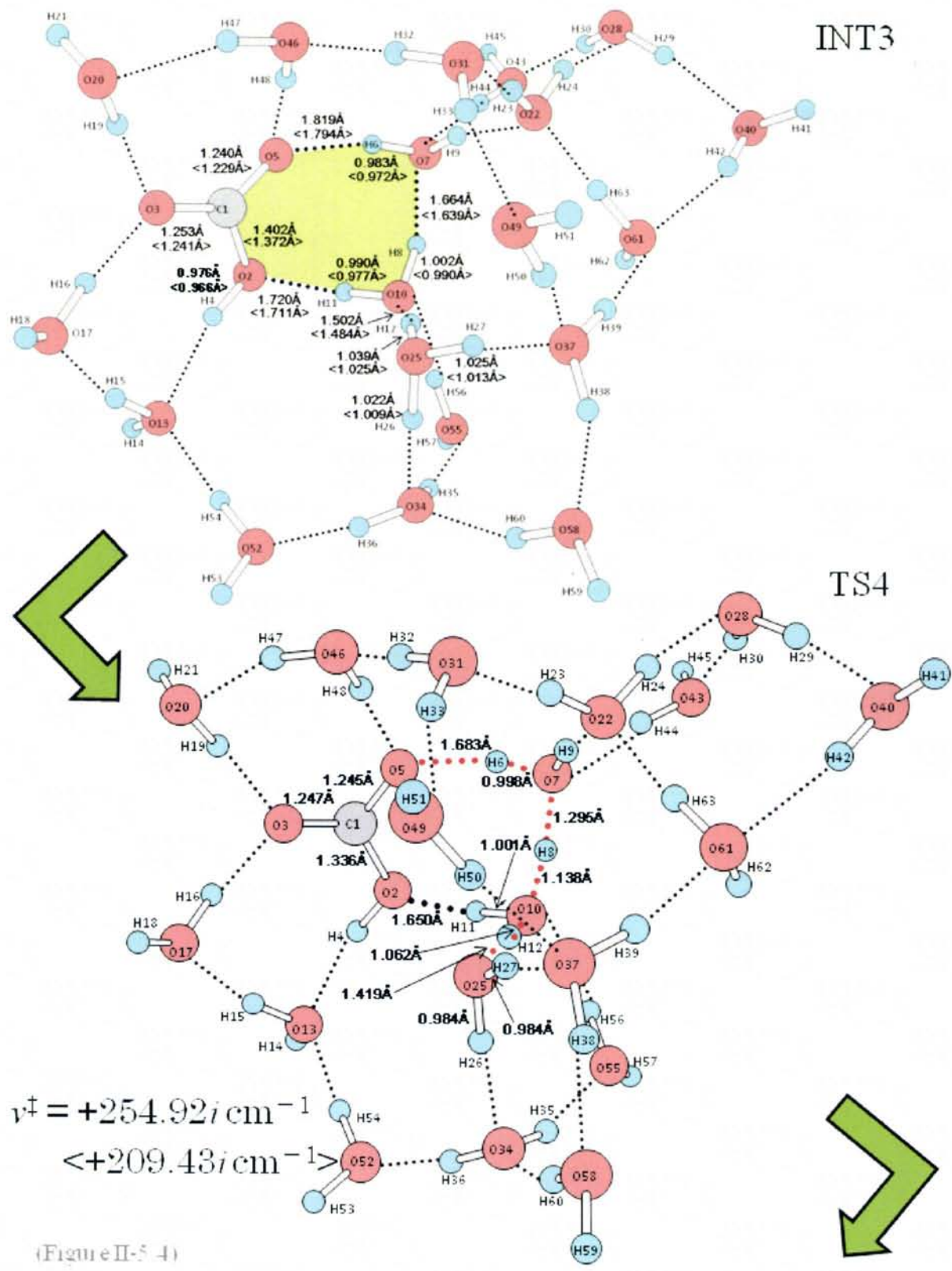
TS2

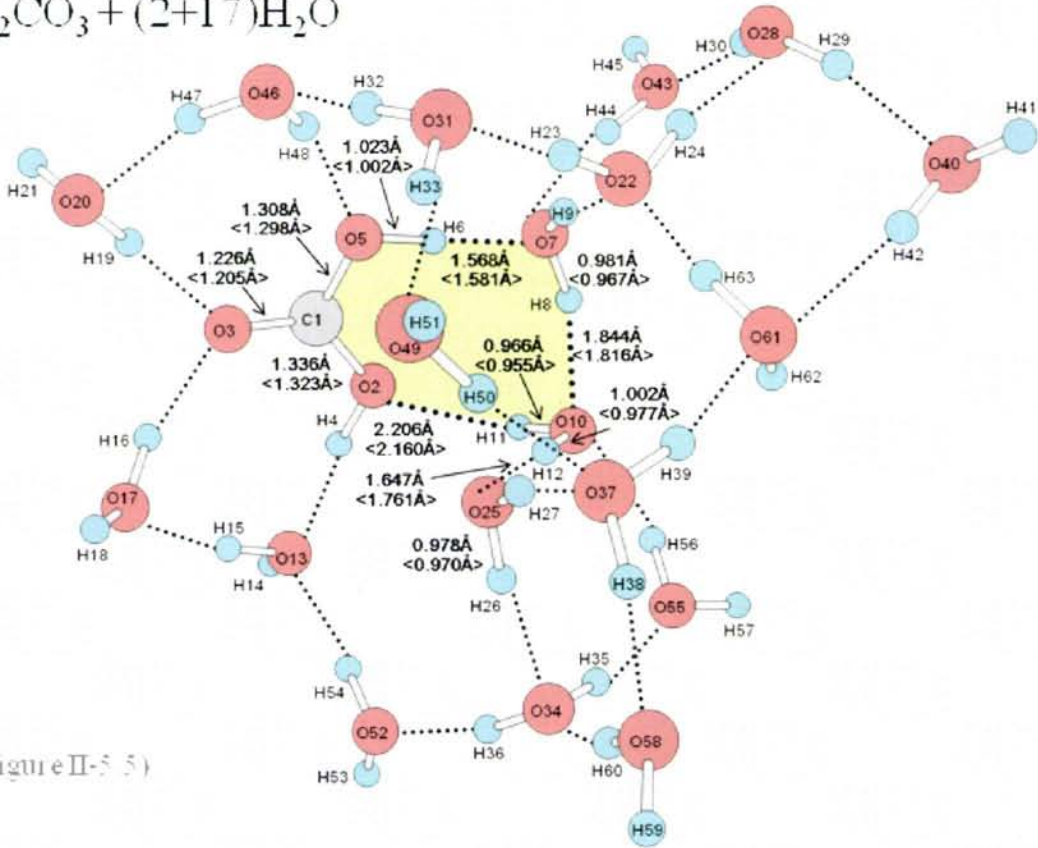
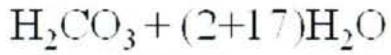


$$v^{\ddagger} = \langle +75.41 i \text{ cm}^{-1} \rangle$$

(Figure II-5.2)



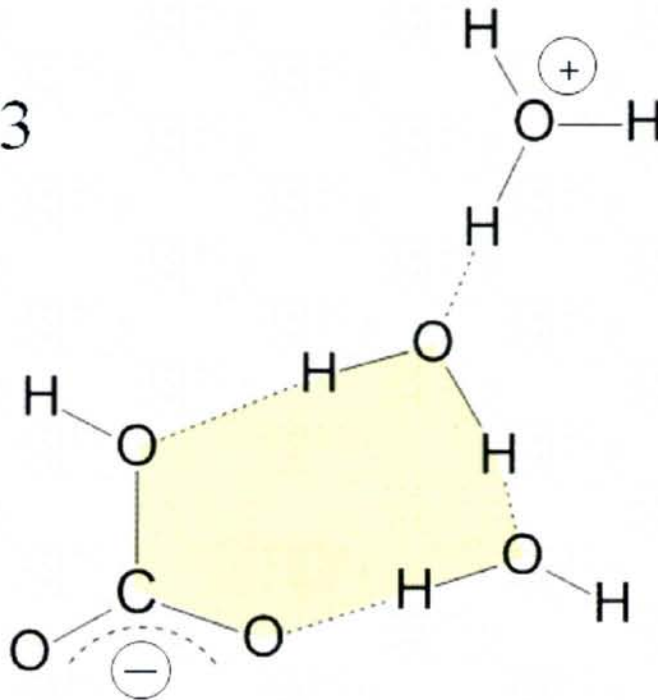




(Figure II-5 5)

Figure II-5) 3つのイオン対中間体(INT1, INT2, INT3)が関与した $\text{CO}_2 + (3+17)\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{CO}_3 + (2+17)\text{H}_2\text{O}$ の段階的反応。黄緑の網掛部は Scheme II-8 と同様の水素結合による閉回路を表している。INT1 とその前後の TS1, TS2 は B3LYP 法では構造を求められなかった。

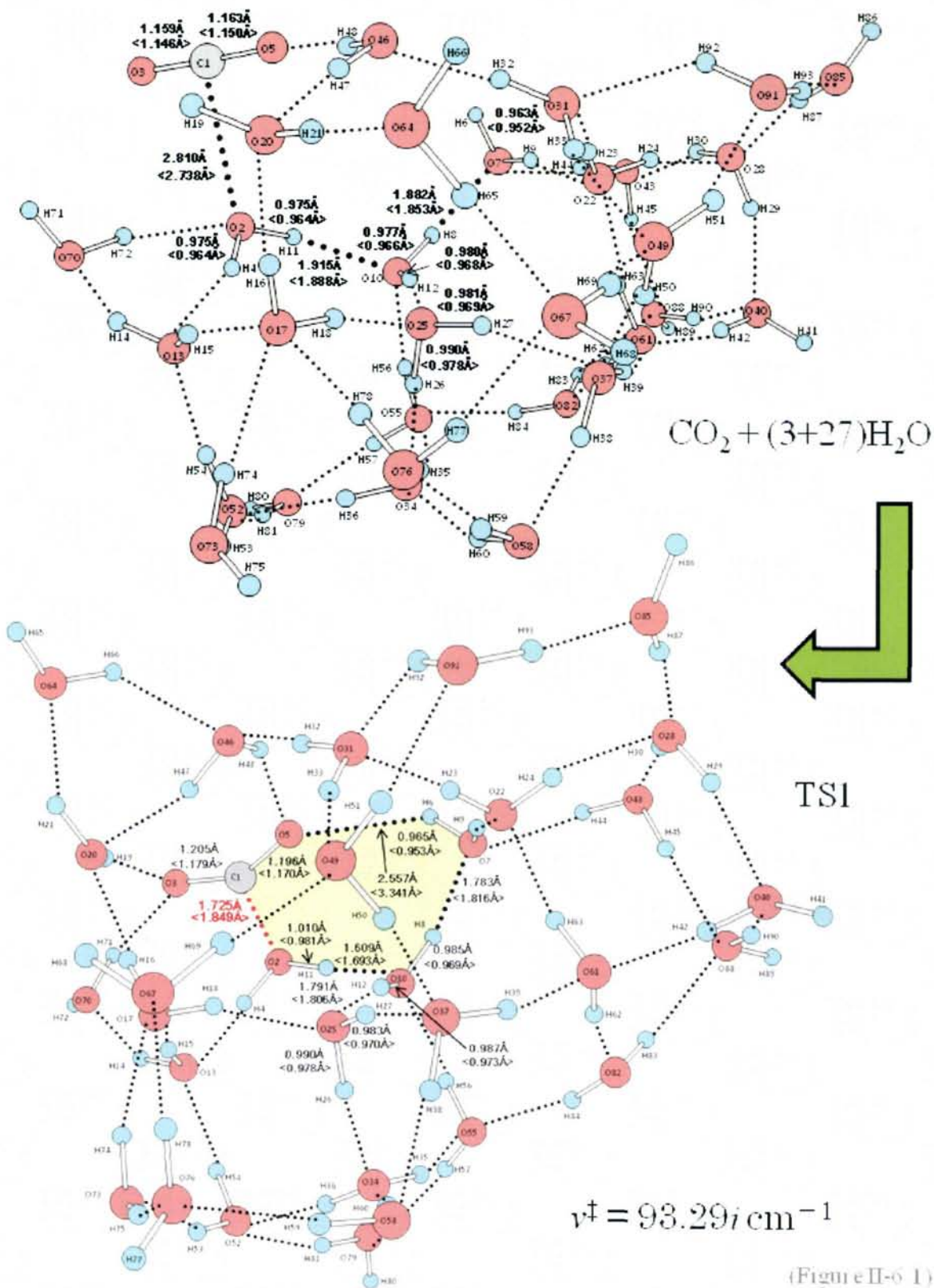
INT3

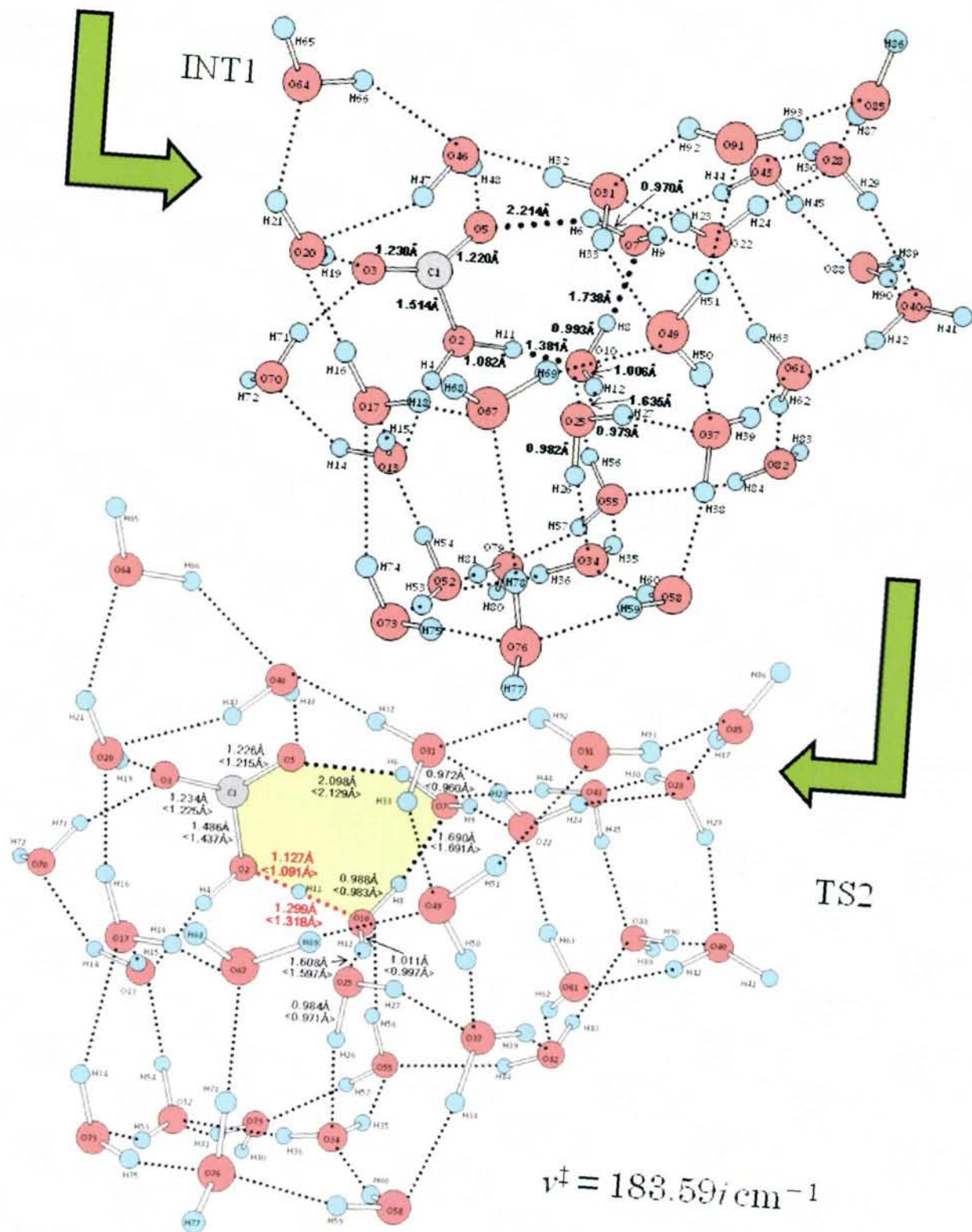


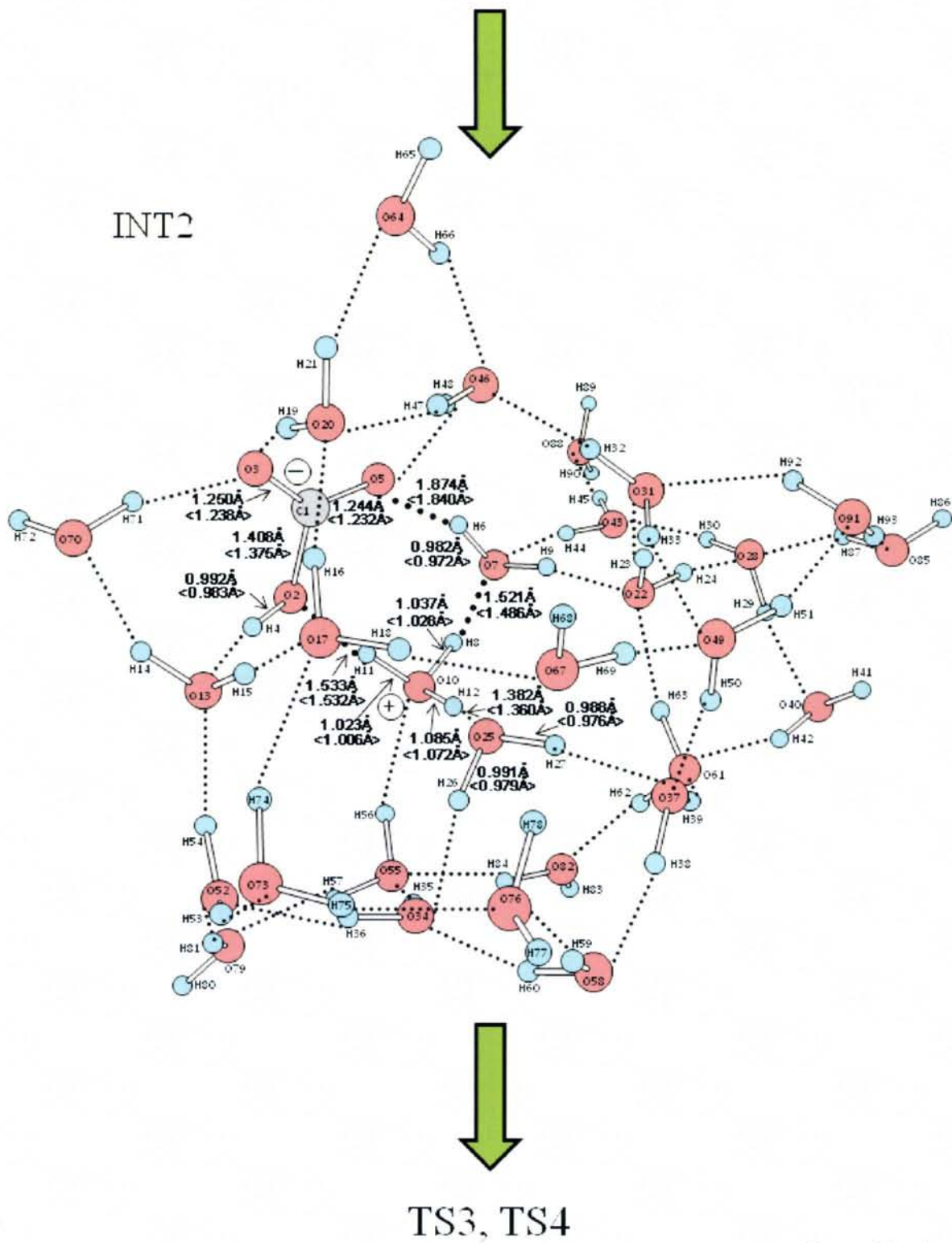
Scheme II-9) プロトンリレー閉回路外に H_3O^+ が配置されたイオン対中間体

第 II-6 節 n=3+27 での反応経路とエネルギー変化

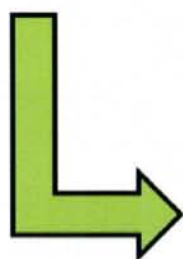
Figure II-6 は、n=3+27(Scheme II-7a の n=3+3+2+5+7+10)での結果である。反応前の CO₂より TS1 を経て、INT1 で配位結合体 O₂C-OH₂⁺が生じている。次に、TS2 を経て閉回路内に H₃O⁺を持った INT2 が求まった。この INT2 を分岐点として、TS3 と TS4 が求まった。TS3 の先は、閉回路外に H₃O⁺がある INT3 となった。TS4 からは H₂CO₃ へと至った。これは n=3+17 と類似性のある経路だと言える。さらに、n=3+17 と同様に、n=3+27 でも H₃O⁺が生じた INT2 及び INT3 において、炭酸側の水酸基 O(2)-H(4) の結合がそれぞれ 0.992 Å, 0.989Å と長くなっている。ここで、炭酸へ至る TS4 ではなく H(4)が別の閉回路を作り、プロトンリレーを起こした状態が 2 段階電離だと考えられる。なお、n=3+27 のモデルは大規模な計算であり、これ以上の拡大は技術的に限界と言えるため、本段階で経路の追跡を終了した。(この件に関しては、附録第 IV-1 節に挙げた論文投稿時の審査コメントにおいても問題視されていない。)



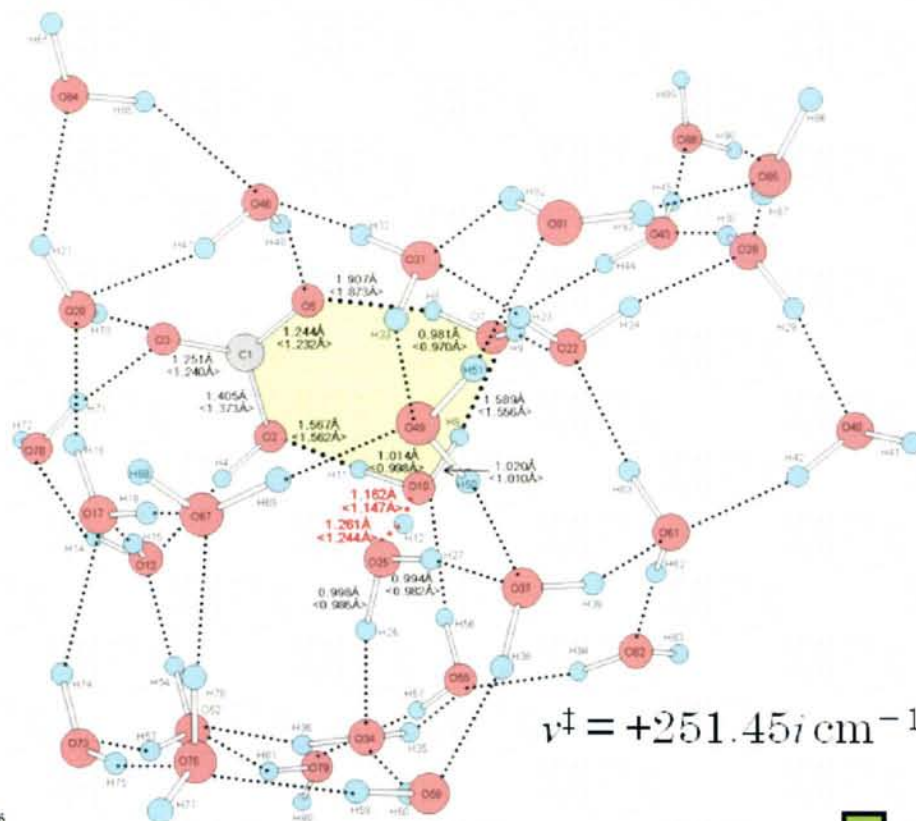




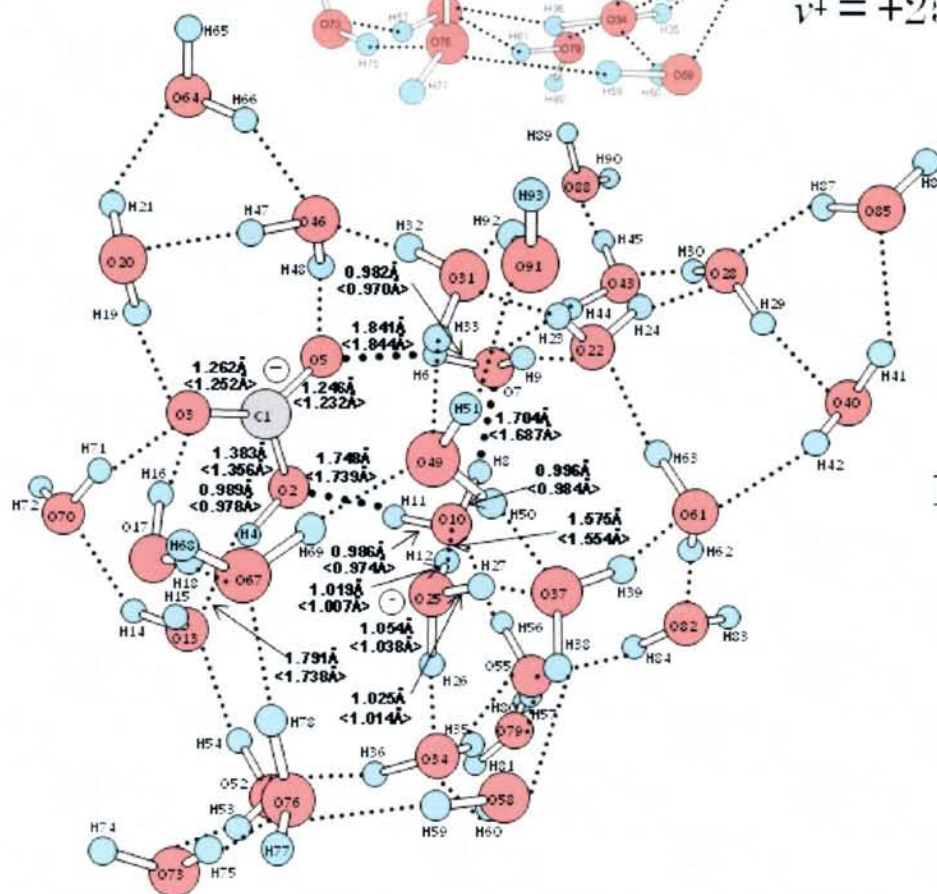
(Figure II-6.3)



TS3



INT3

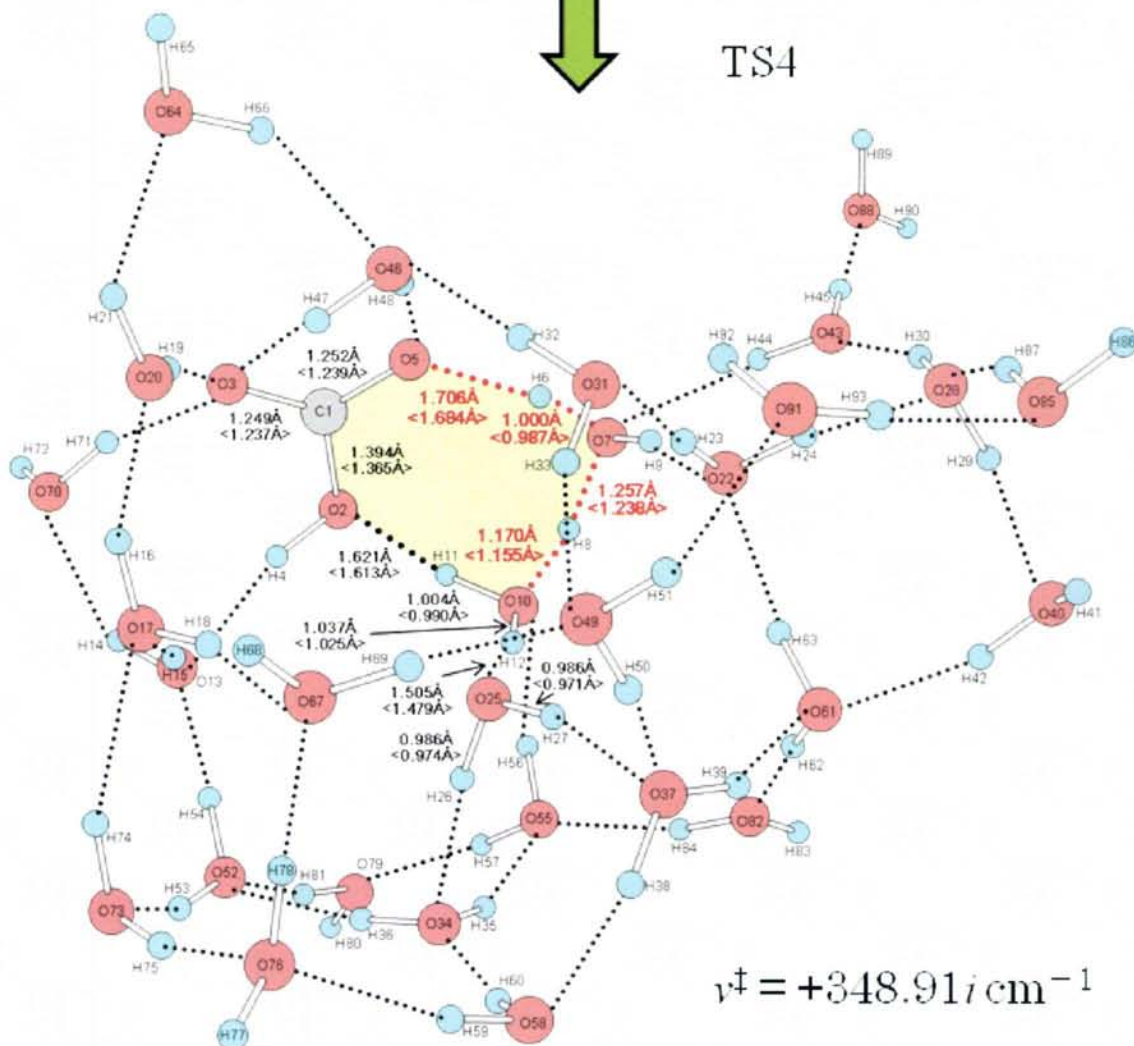


(Figure II-6-4)

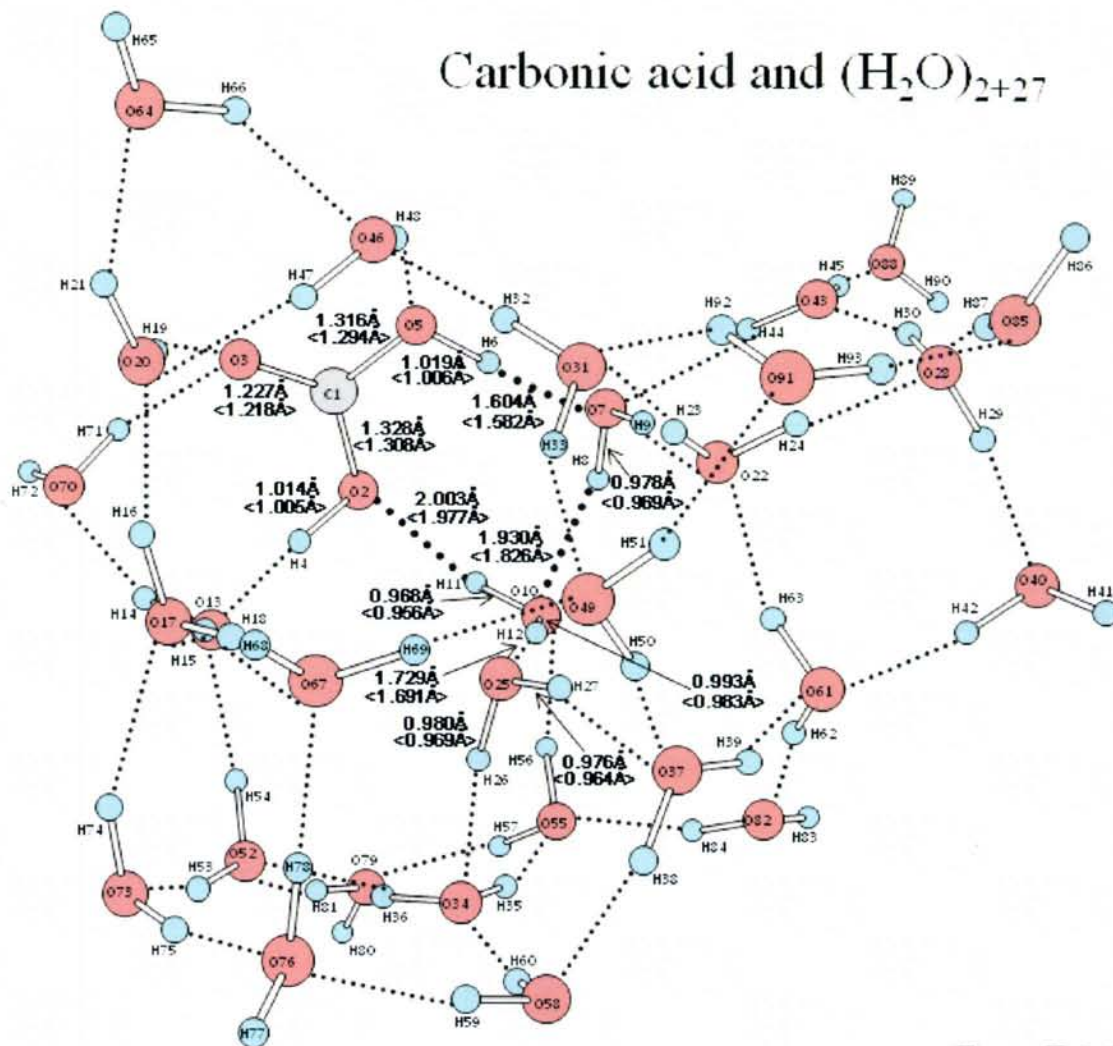
INT2



TS4



(Figure II-6.5)



(Figure II-6 6)

Figure II-6) 3つの中間体(INT1, INT2 及び INT3)が関与した $\text{CO}_2 + (3+27)\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{CO}_3 + (2+27)\text{H}_2\text{O}$ の段階的反応。

Figure II-6 における構造変化に対応した ΔG の変化を Figure II-7 で示す。Scheme II-2 で示された平衡定数と速度定数と van't Hoff の式 $\Delta G^\circ = -RT \ln K$ 及び Eyring の絶対反応速度式 $k = \frac{KT}{h} e^{-\Delta G^\ddagger/RT}$ を用いて求められた ΔG の実測値を緑色で示している。赤色で示した計算値は、この実測値を殆ど再現できたと言える。

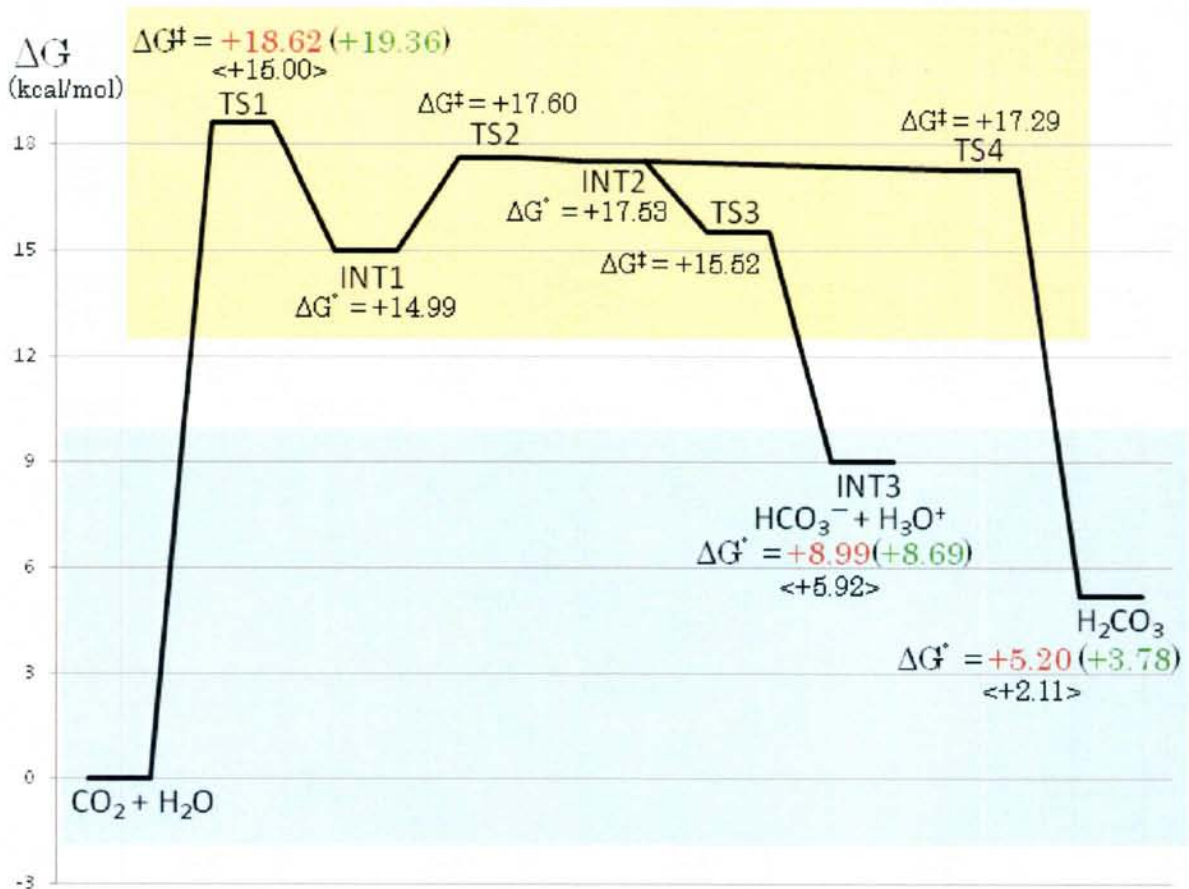


Figure II-7) $\text{CO}_2 + (3+27)\text{H}_2\text{O}$ におけるギブスの自由エネルギーのグラフ(kcal/mol, $T=298.15\text{K}$, $P=1\text{atm}$)。TS1, INT3 及び H_2CO_3 に関しては(実験値)と<MPW1K / 6-311+G**, SCRF=PCM // MPW1K / 6-311+G**>も示す。INT2 から 2 通りのエネルギー変化(INT2 \rightarrow TS3 \rightarrow INT3 と INT2 \rightarrow TS4 \rightarrow H_2CO_3)を示しているが, 活性化エネルギー ΔG^\ddagger の値が殆どない。エネルギー変化のグラフは電子エネルギーに B3LYP 6-311+G** SCRF=PCM の値を用い, B3LYP / 6-311+G**のギブスの自由エネルギー補正値を加えて求めた。気相状態における各電子エネルギーはそれぞれ-2482.893232 a.u. (INT2), -2482.893734 a.u. (INT3), -2482.892304 a.u. (TS4), -2482.912120 a.u. (H_2CO_3)である。

第 II-7 節 求められた経路への考察

第 II-6 節で、水分子数 n を大きくした拡大モデルにおいて、 H_3O^+ の形成のされ方が少しずつ変化していた。この陽イオン中心の不安定さは Scheme II-10-a で表わされるような“Zundel 陽イオン”による“Special pair dance”と呼ばれる H_5O_2^+ が容易にすり替わるためである。この“dance”の特徴が今回の $n=3+17$ (Figure II-5), $n=3+27$ (Figure II-6)で見られる。この特徴を、Scheme II-10-b に示した。

“Special pair dance” around H_3O^+

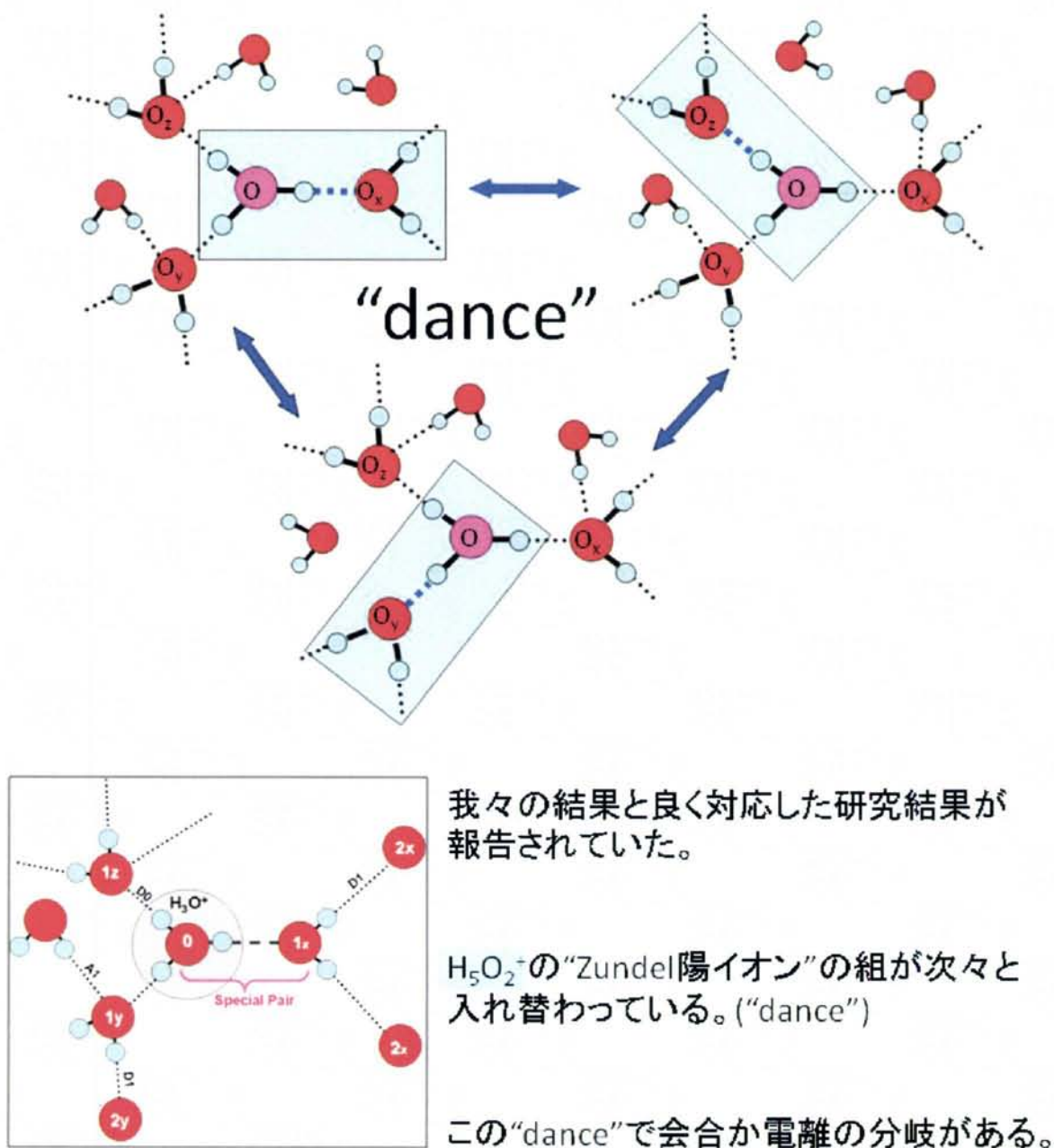
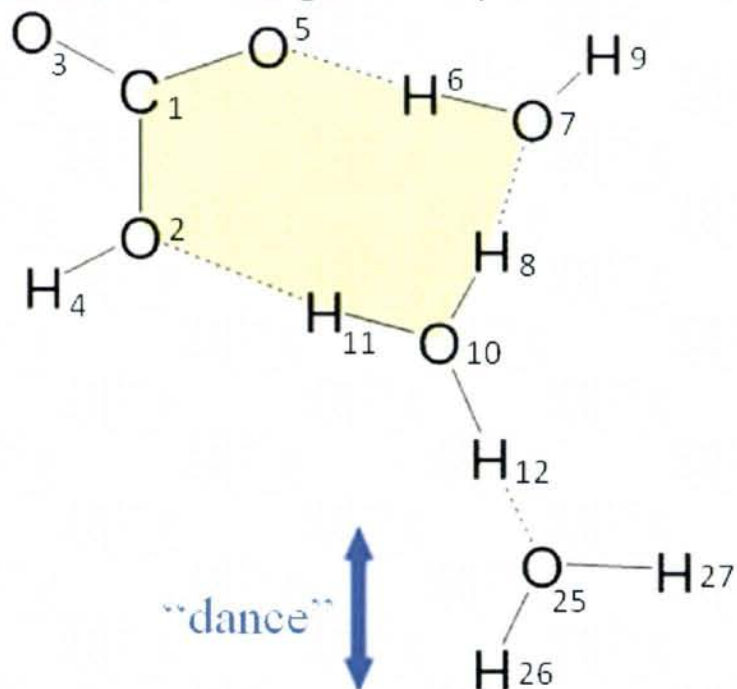


Figure II-10-a) Zundel 陽イオン[文献 II-15]が引き起こす“special pair dance”[文献 II-16]

(i) a closed circuit ($n=3$) for the proton relay



(ii) Zundel cation H_5O_2^+ formed

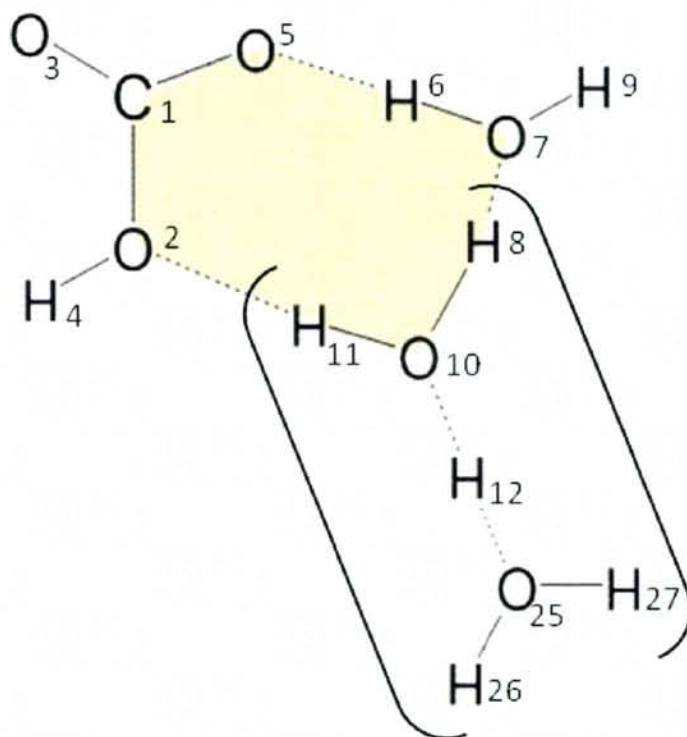
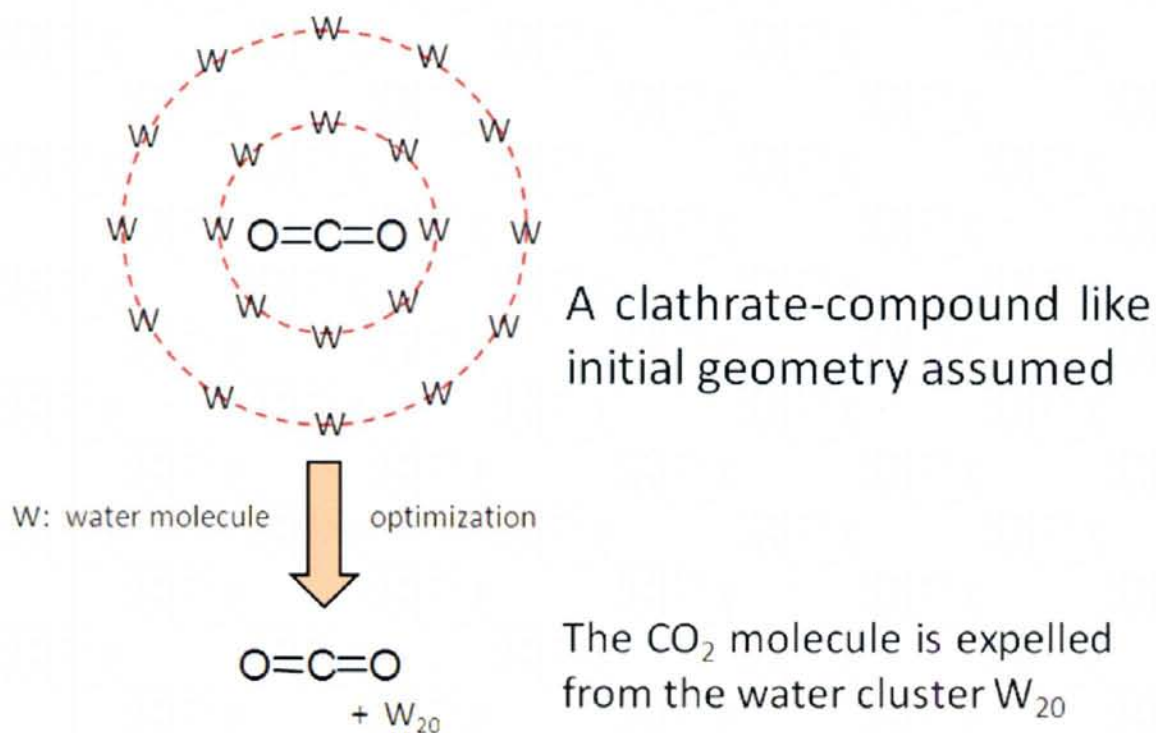


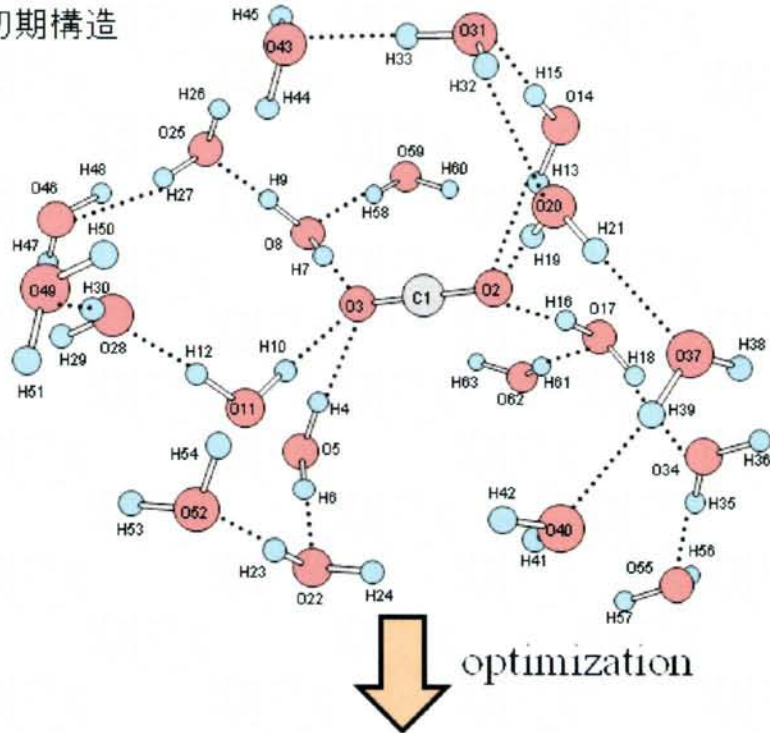
Figure II-10-b) $n=3+17$ で見られた Zundel 陽イオンの特徴

Figure II-5 及び Figure II-6 で、最初に生じるイオン対中間体は INT1 であり、そこでは $\text{O}_2\text{C}-\text{OH}_2^+$ の配位結合体が含まれていた。この中間体が生じれば、 OH_2^+ が水分子集団に対して親水的な役割を果たし、以降の反応を誘起すると考えられる。それでは、 CO_2 分子自身は、どの程度水分子集団と親和性を持つのであろうか。この点を調べるため、Scheme II-11 で示されるように、 CO_2 分子を中心に置き、周囲を水分子で囲って構造最適化の計算を行った。その結果、 CO_2 分子は水分子集団から排斥され、その外側配位の構造になってしまった(Figure II-8)。この結果より、 CO_2 が H_2CO_3 となるため、INT1 の配位結合体生成によって親水性を確保している事がわかった。



Scheme II-11) 二酸化炭素分子自体は疎水性であることを示す模式図。対応する構造は Figure II-8 に示す。

仮定された初期構造



The CO₂ molecule is driven out from the central region of the (H₂O)₂₀ cluster.

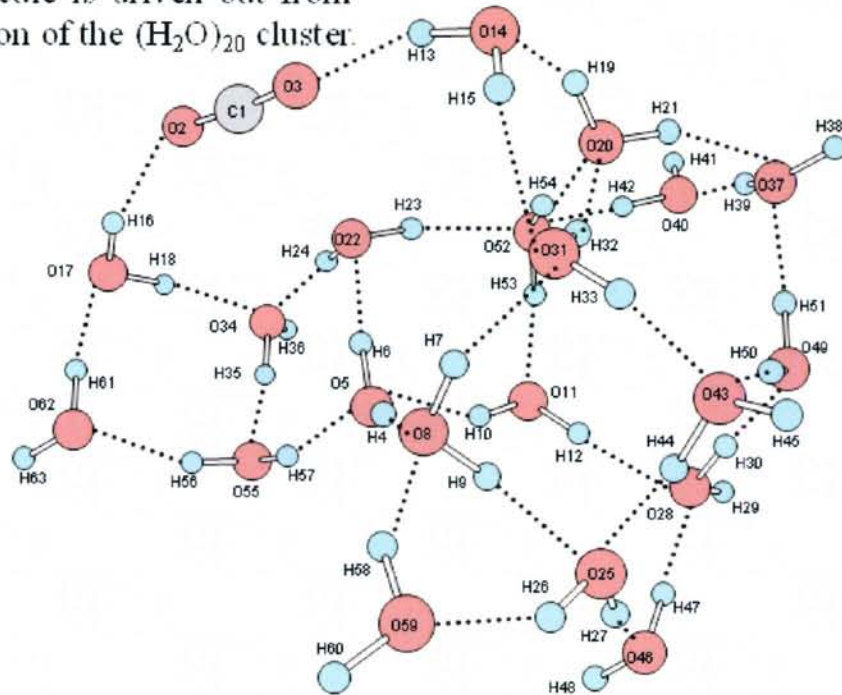
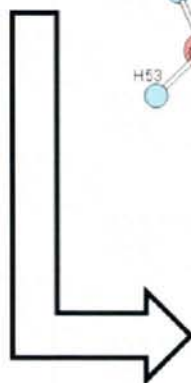
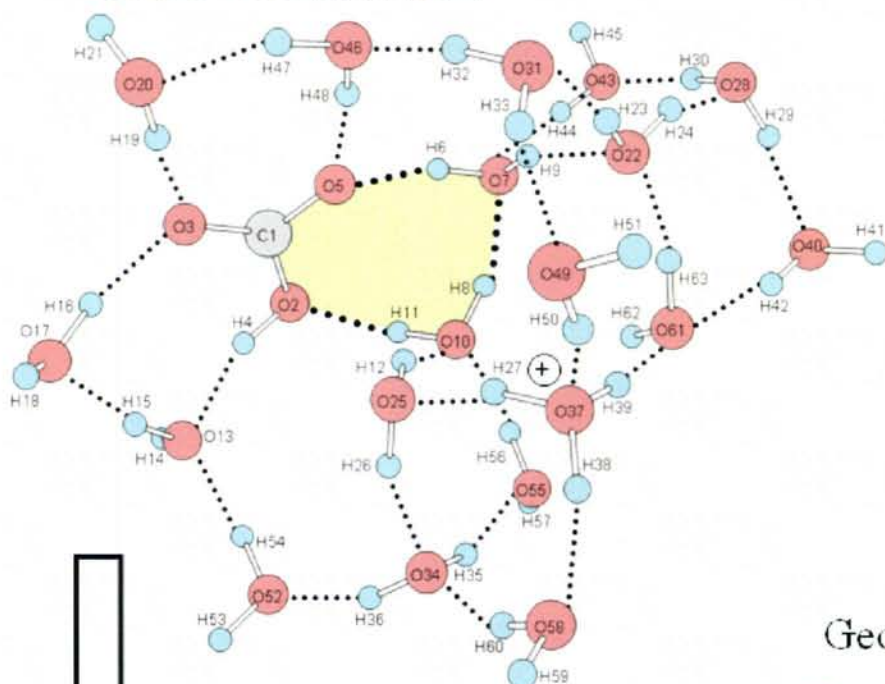


Figure II-8) CO₂(H₂O)₂₀ を構造最適化した結果。水分子の中央に置いた二酸化炭素分子が計算後では水分子集団の外へはじき出されている。

Figure II-5 及び Figure II-6 のいずれも、INT3 のイオン対中間体が電離にあたるプロトン性の外側への伝播の中継点となっていた。もし、この INT3 より容易に、Scheme II-3 下段でのようなプロトンリレーが起こってしまうと、あたかも「炭酸が強い酸である」と主張している事になってしまう。この疑問に答えるため、Figure II-9 で、 H_3O^+ 中心を INT3 より更に外側とした初期構造で構造最適化計算を行った。この結果は、やはり、INT3 の構造に戻ってしまった。すなわち、INT3 で H_3O^+ は閉回路外にはあるが、この閉回路に捕捉されており、プロトン性は簡単には外側に伝播しない(弱酸である)事を示している。

仮定された初期構造



Geometry of INT3

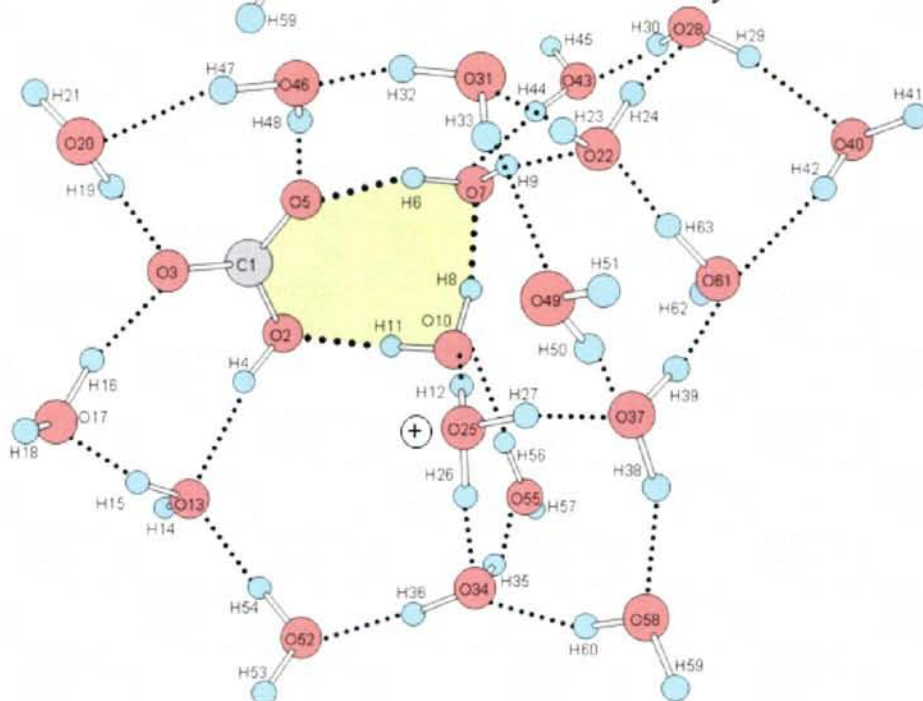
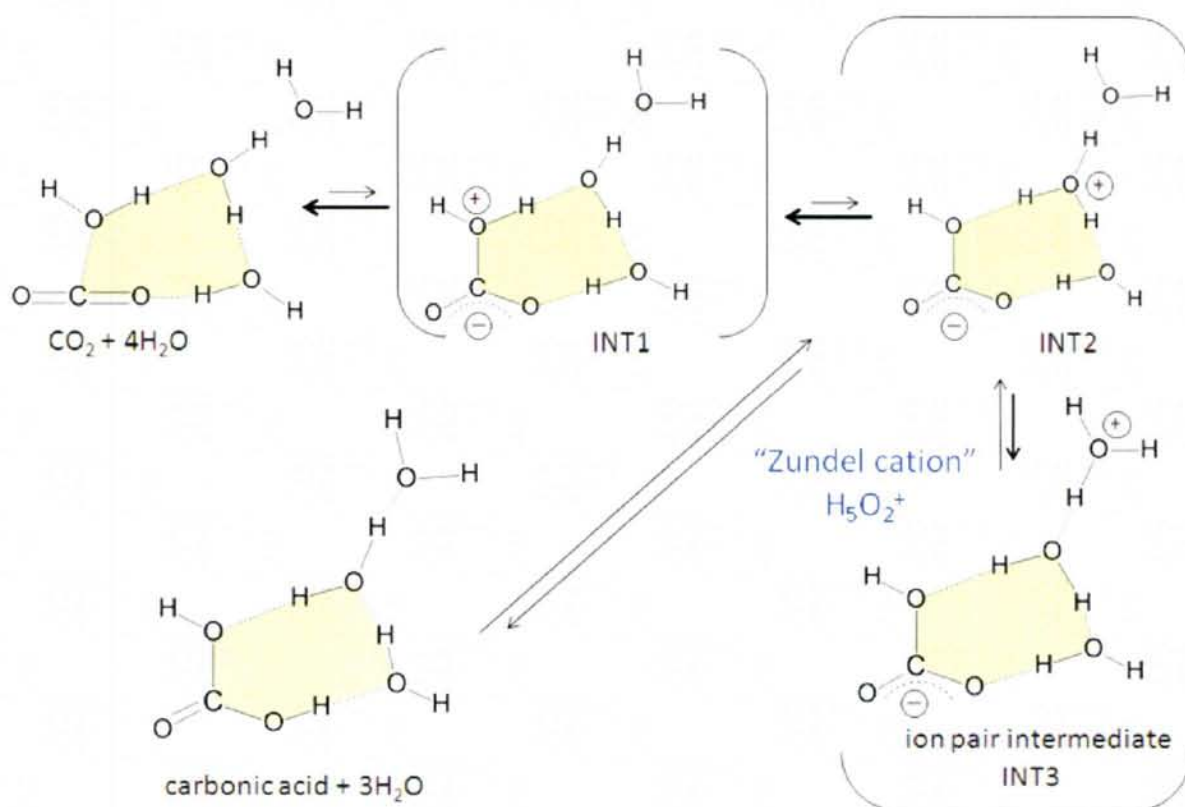


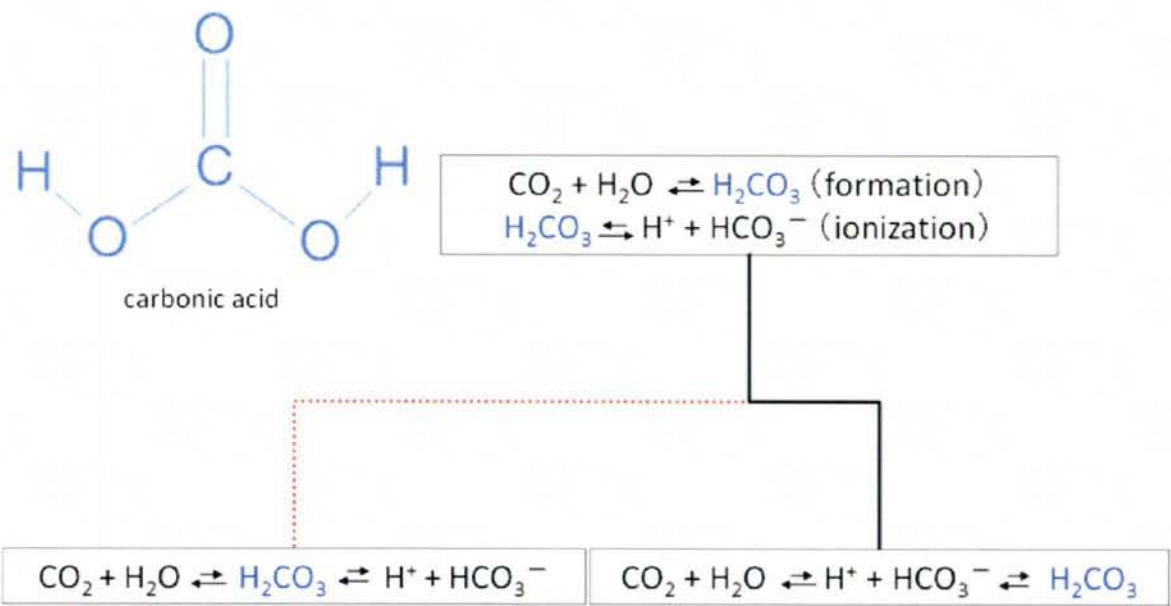
Figure II-9) Figure II-5 の INT3 で生じた H_3O^+ の位置を O(25) から O(37) へ移動させて構造最適化を行った結果、 H_3O^+ は O(25) へ戻った。このことから電離状態では INT3 の構造が安定であり、 H_3O^+ は閉回路に接触した位置から自由に動くことはない(強い酸ではない)と言える。

第 II-8 節 第 II 章 まとめ

第 II 章では、 CO_2 分子と水分子集団の相互作用で、微視的レベルで、どのように炭酸生成と電離が成り立っているのかを調べてきた。方法やモデルの依存性も見られたが、普遍的と考えられる結果は、Scheme II-12-a の最小モデルで表現される。鍵は、黄緑色で示される閉回路で、この回路沿いのプロトンリレーが反応経路であった。この最小モデルと関連して、Scheme II-6 で挙げた「?(どちらか)」に対して答えが言える。Scheme II-12-b 右側での青色 H_2CO_3 が右端での平衡の反応である。



Scheme II-12-a) 炭酸の生成反応と電離を表す最小モデル



Scheme II-12-b) 炭酸生成と電離の関係を表す経路。Scheme II-6 への答え。

参考文献

- [II-1] (a) Welch MJ, Lipton JF, Seck JA (1969) *J Phys Chem* 73: 3351; (b) Wagman DD, Evans WH, Parker VB, Schumm RH, Halow I, Bailey SM, Churney KL, Nuttal RI The NBS tables of chemical thermodynamics properties (1982) *J Phys Chem Ref Data* 11 Suppl 2
- [II-2] 阿部文一 (2009) *化学と教育* 57 卷 12 号
- [II-3] Jonsson B, Karlstrom G, Roos B (1976) *Chem Phys Lett* 41: 317
- [II-4] Jonsson B, Karlstrom G, Wennerstrom H, Forsen S, Roos B, Almlöf J (1977) *J Am Chem Soc* 99: 4628
- [II-5] Nguyen MT, Ha T (1984) *J Am Chem Soc* 106: 599
- [II-6] Merz KM, Jr. (1990) *J Am Chem Soc* 112: 7973
- [II-7] Nguyen MT, Raspoet G, Vanquickenborne LG, Duijnen PTV (1997) *J Phys Chem A* 101: 7379
- [II-8] Loerting T, Tautermann C, Kroemer RT, Kohl I, Hallbrucker A, Mayer E, Liedl KR (2000) *Angew Chem Int Ed* 39: 891
- [II-9] Tautermann CS, Voegelé AF, Loerting T, Kohl I, Hallbrucker A, Mayer E, Liedl KR (2002) *Chem Eur J* 8: 66
- [II-10] Yamabe S, Tsuchida N (2003) *Internet Electronic Journal of Molecular Design* 2: 1
- [II-11] (a) Becke AD (1993) *J. Chem. Phys* 98: 5648; (b) Lee C, Yang W, Parr RG (1988) *Phys Rev B* 37: 785
- [II-12] (a) Cancès E, Mennucci B, Tomasi J (1997) *J Chem Phys* 107: 3032; (b) Cossi M, Barone V, Mennucci B, Tomasi (1998) *J Chem Phys Lett* 286: 253; (c) Mennucci B, Tomasi J (1997) *J Chem Phys* 106: 5151
- [II-13] Zhao Y, Truhlar DG (2004) *J Phys Chem A* 108: 6908
- [II-14] Frisch MJ, Trucks GW, Schlegel HB, Scuseria GE, Robb MA, Cheeseman JR, Montgomery JA Jr, Vreven T, Kudin KN, Burant JC, Millam JM, Iyengar SS, Tomasi J, Barone V, Mennucci B, Cossi M, Scalmani G, Rega N, Petersson GA, Nakatsuji H, Hada M, Ehara M, Toyota K, Fukuda R, Hasegawa J, Ishida M, Nakajima T, Honda Y, Kitao O, Nakai H, Klene M, Li X, Knox JE, Hratchian HP, Cross JB, Adamo C, Jaramillo J, Gomperts R, Stratmann RE, Yazyev O, Austin AJ, Cammi R, Pomelli C, Ochterski JW, Ayala PY,

Morokuma K, Voth GA, Salvador P, Dannenberg JJ, Zakrzewski VG, Dapprich S, Daniels AD, Strain MC, Farkas O, Malick DK, Rabuck AD, Raghavachari K, Foresman JB, Ortiz JV, Cui Q, Baboul AG, Clifford S, Cioslowski J, Stefanov BB, Liu G, Liashenko A, Piskorz P, Komaromi I, Martin RL, Fox DJ, Keith T, Al-Laham MA, Peng CY, Nanayakkara A, Challacombe M, Gill PMW, Johnson B, Chen W, Wong MW, Gonzalez C, Pople JA (2003) Gaussian 03(Revision E.01) Gaussian Inc., Pittsburgh PA.

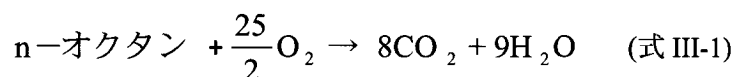
[II-15] Schuster P, Zundel G, Sandorfy C The Hydrogen Bond, Recent Developments in Theory and Experiments (1976) Eds.; North Holland: Amsterdam: 687

[II-16] Markovitch O, Chen H, Izvekov S, Paesani F, Voth GA, Agmon N (2008) J. Phys. Chem. B. 112: 9456

第 III 章 「燃焼」という有機化学反応に関する教材化

第 III-1 節 物質の燃焼について

物質が燃焼することに関して、人類はどの程度の知識をもっていたのであろうか。1660 年から 1734 年まで生きた Stahl に代表されるフロジストン説があった。可燃性物質はフロジストンなる可燃素ともいふべきものを含み、燃焼とはフロジストンの空気中への放出であるとした。そして、不燃性物質はフロジストンを含まないものだと考えていた。木と木とを摩擦して火を起こしたり、燧石を打ち合わせて火を起こしたりするのは、単にフロジストンを出やすくするためだと考えられていた。この考えは 18 世紀を通じて化学者に支持された考えであるが、今日われわれの感覚からは奇妙に思える。しかし、果たして現在のわれわれが 300 年前の人びとの考えを一笑に付することができるだろうか。フランスの化学者アントワーヌ・ラボアジエはフロジストン説が支配的であった中、綿密な実験により、1777 年にものが燃えるのは物質が空気中の酸素と結合する現象であるという燃焼の正体を明らかにした。たとえば、式 III-1 で n-オクタンの燃焼を見る。これにマッチを使って火をつけると勢いよく燃えて、水と二酸化炭素とそれに少しばかりの煤を生成する。



この式は出発物質と最終物質とを単に表示しているにすぎない。この途中にどんな反応の過程があって、最終的に水と二酸化炭素が生成しているのか。何の不思議も感ぜずにながめている炎の中には、遊離基(ラジカル)反応過程のほとんどすべてが含まれていると考えられる。

燃焼では大きな反応熱が発生する。このため、燃焼後半では、オクタン及びそれより生じた小分子の共有結合の切断が可能な環境となる。この段階では、多種多様な反応が起こっているであろう。他方、燃焼初期は、オクタンからできたオクチルラジカルと酸素分子が関与した有機反応である。C, H, O のみの元素で構成された基本的な反応と言える。この反応の仕組みを現行の高校化学の教科書の発展として説明できないか。第 III 章では化学結合論を軸に、この可能性を追求した。

第 III-2 節 現行での小・中・高校の指導要領における燃焼の取り扱い

生徒たちは燃焼に関してどのような教育を受けているのか、指導要領と教科書で調査した。

〔小学校 理科〕

6年生「ものが燃えるとき」

- 1) ものの燃え方と空気：ものが燃えるためには新しい空気が必要
- 2) 空気の成分と変化：ものが燃える前と燃えた後の酸素と二酸化炭素の量の増減
- 3) ものを燃やすはたらき：酸素にはものを燃やすはたらきがある

〔中学校 理科〕

第1分野(下) 第4単元3章 物質が結びつく変化

- 1) 物質と酸素は結びつくのか：物質の酸化反応。燃焼について少し触れている。

以下は教科書での燃焼の説明の抜粋。

「マグネシウムや木炭のように、物質と酸素が結びつく変化では、激しく熱や光を出すことがある。このように、激しく熱や光を出しながら物質が酸素と結びつくことを燃焼という。」(啓林館 第1分野(下) P.25)

第1分野(下) 第6単元1章 化学変化とエネルギー

- 1) 熱はどんな時に発生するか：発熱反応の説明，熱エネルギーの利用方法の例

〔高等学校〕

理科総合 A 「第2章 燃焼とエネルギー」

- 1) 燃焼と化学変化：燃焼の定義，メタンの完全燃焼を例にした化学反応式の説明。

「〔燃焼〕マグネシウム Mg やメタン CH₄などが空気中で燃える変化は、物質が酸素と結びつく反応であり、このうち熱と光をともなう激しい反応を燃焼という。」(啓林館 理科総合 A 改訂版 P.47)

- 2) 化学変化とエネルギー：発熱反応や反応熱の例と説明
- 3) 酸化還元反応とエネルギー：酸化反応の1つとして燃焼を紹介

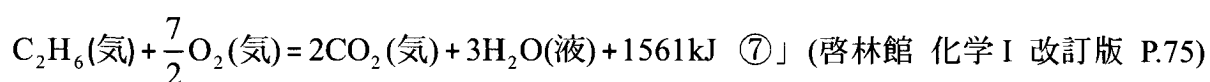
「物質が熱や光を発生して激しく酸化することを燃焼といい、一般に始めの状態よりエネルギーが低い状態になるため、その差のエネルギーの出入りが熱や光などとして現れる。」(啓林館 理科総合 A 改訂版 P.60)

化学 I 「第 2 部 第 1 章 化学反応と熱」

1) 反応熱と熱化学方程式：反応熱の分類において燃焼熱の紹介。

「物質 1mol が酸素と反応して完全燃焼する時に発生する熱量を燃焼熱という。

例えば、エタン C_2H_6 の燃焼熱は式⑦で表わされる。



2) ヘスの法則：熱化学方程式，反応熱の例と説明。

燃焼という化学反応に関して、「物質と酸素の結び付き」は化学結合論であり、「エネルギーの出入り」は熱力学である。小，中，高等学校で上記の内容を履修しても、「なぜ，燃焼が激しい反応で大きな反応熱を生じるのか」の理由の説明を受けない。人類が他の動物と一線を画し，霊長類と呼ばれるスタートは，2本の足で歩く事と火を制御できた事だとされている。この意味で，最も古い有機化学反応の燃焼の教育に関し，「理由」が存在しない現状は打開が必要ではないだろうか。この打開の1つの鍵は，燃える物質と酸素分子での共有結合の生成，切断の仕組みを明らかにした化学結合論の深化と考える。

第 III-3 節 燃焼についての教育実践報告 紹介 [文献 III-1]

小学校 6 年生の「ものの燃え方と空気」を題材にし，授業のグランドデザインを行った教育実践の報告例があった。これによると，TIMSS(Trends in International Mathematics and Science Study)の結果より，物理・化学領域「ロウソクの消える様子」の日本の子どもの正答率が国際的に低いレベルであると書かれている。この結果を念頭に置き，ものが燃えるしくみについて，子どもの知識・思考の実態からスタートし，より科学的な概念にしていくことを文献での教育実践の目標としている。単元の目標(学習内容の理解)については「空気中の酸素にはものを燃やすはたらきがあり，もの

が燃えると空気中の酸素の一部が使われて二酸化炭素ができることをとらえ、ものの燃焼と空気の性質や組織の変化を関係づけ、ものの燃焼のしくみを多面的にとらえることができるようにする。」としている。

以下に、教育実践例で用いられた学習指導案の教材観と児童観の一部を抜粋した。

教材観

本単元は、新学習指導要領第6学年内容A物質・エネルギー(1)燃焼の仕組み「物を燃やし、物や空気の変化を調べ、燃焼の仕組みについての考えをもつことができるようにする」ア「植物体が燃えるときには、空気中の酸素が使われて二酸化炭素ができること」に基づいて設定されたものである。また、本単元は、中学校の第1分野「(4)化学変化と原子・分子 イ 化学変化」の学習につながるものである。

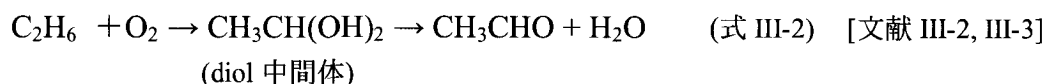
児童観

本単元の最初の発問である「燃えているろうそくに、そこを切ったびんをかぶせてふたをしたとき、燃えているろうそくはどうなるか？」について授業実施クラス38名の子どもに事前調査を行った。選択肢を用意し、選んだ理由を書かせる形式のものである。(中略)この調査から、燃焼について「空気」や「酸素」といったものに着眼点を置き考えている子どもが非常に多いということがわかった。しかし、「燃焼すると酸素がなくなってしまう」や「二酸化炭素が火を消す」といった誤った概念を持った子どもがほとんどということも明確になった。

小学校では燃焼に対して体験的な授業を試みているのに対し、第III-2節で挙げた指導要領でわかるように、中学校・高等学校で燃焼について、より具体的な内容を学習する機会がない。そのため、教員は成長過程の子どもの素朴概念に答えられないだけでなく、上記で述べた児童観で挙げた子どもの誤概念が是正される機会がないと考えられる。このことから、燃焼の仕組みを明らかにする必要がある。

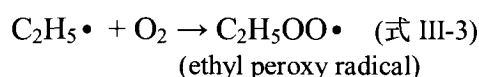
第 III-4 節 炭化水素の燃焼に関する過去の研究

炭化水素の燃焼についての実験的・理論的考察の歴史的経過を調べた。この結果、特にエタンの燃焼が扱われて来たことがわかった。

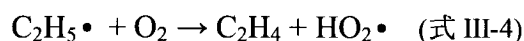


最初、式 III-2 でのエタンと酸素の直接の反応で diol 中間体を経てアセトアルデヒドが生成すると考えられた。しかし、この考え方は Semenov による連鎖反応機構(開始, 連鎖, 分岐, 停止[文献 III-4])が有力視され始めてから忘れ去られた。

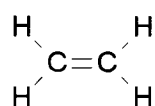
次に、式 III-3 の初期段階が提唱された。 [文献 III-5]



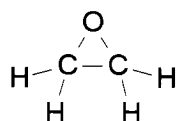
更に、式 III-4 でのエチレン生成が報告された。 [文献 III-6, III-7]



その他、エタンと酸素の分圧と反応温度を制御した多くの実験の報告で、 $\text{C}_2\text{H}_5\cdot$ と O_2 の反応で、エチレン及びオキシランとアセトアルデヒドの3つのうちのどれかが主生成物と報告されている。

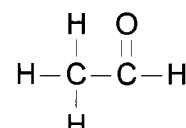


エチレン



オキシラン

(c- $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$)



アセトアルデヒド

これらの実験では、酸素濃度を低く設定しているため、生成物は CO_2 と H_2O まで至っていない。言いかえれば、これらの実験結果は、燃焼は酸素分子が逐次的に供給される連鎖反応である事を示している。3つの主生成物を与える反応について考えられている反応機構を Scheme III-1 にまとめた。

NO.	反応タイプ	反応式	文献番号
M1	direct hydrogen abstraction from the ethyl radical by O ₂	$C_2H_5\cdot + O_2 \rightarrow C_2H_4 + HO_2\cdot$	III-8 III-9 III-10
M2	ethyl peroxy β-hydrogen transfer with O–O bond rupture	$C_2H_5\cdot + O_2 \rightarrow CH_3CH_2OO\cdot \rightarrow$ $\cdot CH_2CH_2OOH \rightarrow c\text{-}CH_2CH_2O + \cdot OH$	III-11
M3	ethyl peroxy α-hydrogen transfer with O–O bond rupture	$C_2H_5\cdot + O_2 \rightarrow CH_3CH_2OO\cdot \rightarrow$ $CH_3\dot{C}HOOH \rightarrow CH_3CHO + \cdot OH$	III-12
M4	ethyl peroxy β-hydrogen transfer with C–O bond rupture	$C_2H_5\cdot + O_2 \rightarrow CH_3CH_2OO\cdot \rightarrow$ $\cdot CH_2CH_2OOH \rightarrow C_2H_4 + HO_2\cdot$	III-13 III-14 III-15
M5	concerted elimination of HO ₂ • from the ethyl peroxy radical	$C_2H_5\cdot + O_2 \rightarrow CH_3CH_2OO\cdot \rightarrow C_2H_4 + HO_2\cdot$	III-16 III-17

Scheme III-1) エチレン, オキシラン及びアセトアルデヒドの生成物を与える 5 通りの機構 (Mechanism, M1–M5)が考えられている。

第 III-5 節 エチルラジカルと酸素分子の反応を計算化学で扱った代表文献

Scheme III-1 で考えられてきた機構 M1–M5 の妥当性を調べるため、計算化学の手法で、それらの経路が追跡された。[文献 III-18]

文献 III-18 での Figure 1(本論文での Figure III-1-a)に、M1–M5 の反応のエネルギー変化がある。また、それぞれの反応の TS 構造をここでの Figure III-1-b で示した。この計算化学の研究で、従来より考えられてきた M1–M5 全ての経路の存在が示された。Figure III-1-a でのエネルギー比較では、圧倒的に紫色で示した M3 のアセトアルデヒド生成経路が有利である。

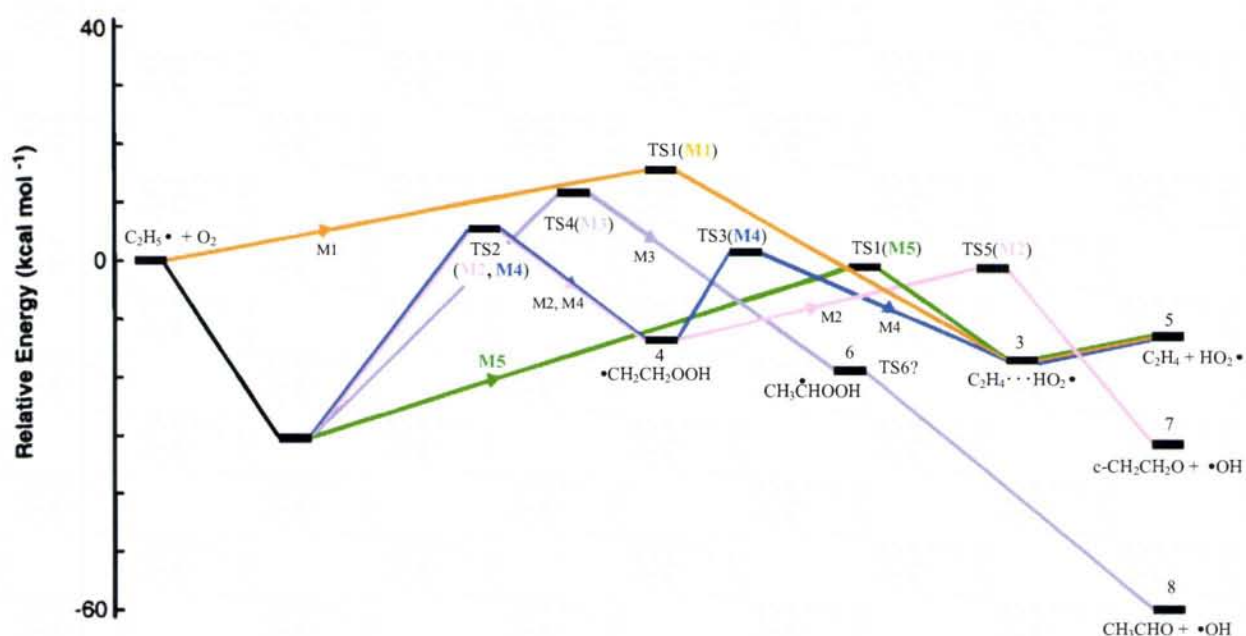


Figure III-1-a) M1–M5 経路のエネルギー変化のグラフ。文献 III-18 での Figure 1 を改訂。

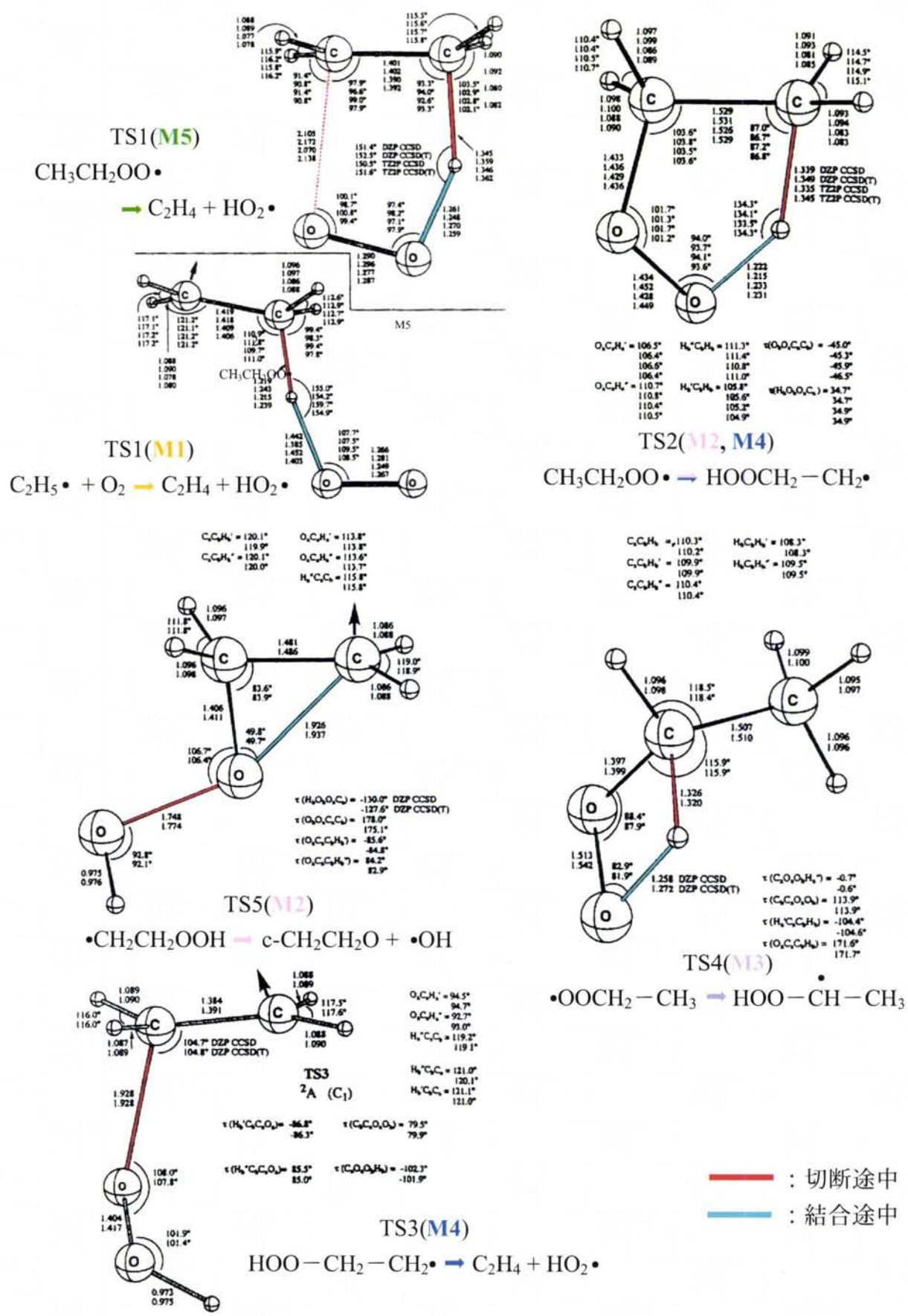


Figure III-1-b) 計算化学で求められた, M1-M5 経路での活性化状態の構造[文献 III-18]

以上の実験と計算化学の文献の報告より、燃焼を説明するための教材への材料を読み取る事ができる。

- (1) マッチをする操作にあたるラジカル発生は、燃焼の説明で避けて通れない。
- (2) Figure III-1-a での紫色のエネルギー変化の到着点であるアセトアルデヒドは非常に安定であった。二酸化炭素は $O=C=O$ で $C=O$ の二重結合を 2 箇所持っている。燃焼での大きな熱量発生は、酸素分子を利用した $C=O$ 結合蓄積の結果である可能性が高い。

第 III-6 節 常磁性である酸素分子の反応を説明するための最小限の量子論の解説

生徒たちが抱く 2 つの疑問 1), 2) に応える方策を考える。

- 1) なぜ、物が燃えるのに酸素が必要か。
- 2) なぜ、物が燃えると大量の熱が発生するのか。

まず、1) の背景にある酸素分子が常磁性である事を解説する方策について述べる。この方策の出発点自体は量子力学である。しかし、理論物理学の量子力学を系統的に説明する事は、現在の高校化学の指導要領下ではほとんど不可能である。ここに、量子論のエッセンスと基礎概念を最少情報量で提示する工夫が求められる。以下に物質科学教育における量子論の最少情報として、a), b), c) 及び d) の 4 項目が考えられる。

- a) ドブロイの式
- b) 電子は自転に対応するスピンの量子数を持つ
- c) パウリの排他原理
- d) フントの規則

$$h = \lambda \times mv$$

波長 運動量

$$= 6.6260755 \times 10^{-34} \text{ (Joule}\cdot\text{s)}$$

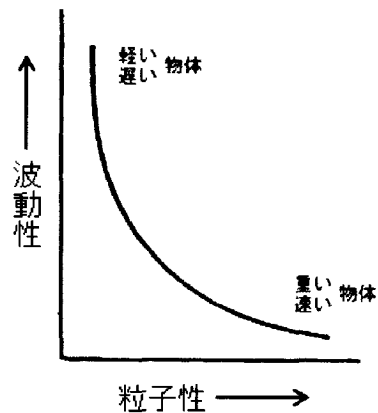


Figure III-2-1) a) ドブロイの式：波動性と粒子性は反比例する。

野球ボールと電子の波長をドブロイの式で求めると・・・

野球ボール



野球ボール(1個の重さ = 500g)を144km/hで投げた時の波長は、ドブロイの式より以下のように求められる。

$$\lambda \times 0.5 \times \frac{144 \times 10^3}{3600} = 6.6260755 \times 10^{-34}$$

(kg) (m/s) (kg · $\frac{m^2}{s^2}$ · s)

$$\therefore \text{波長 } \lambda = 3.31 \times 10^{-35} \text{ (m)}$$

電子

電子(1個の重さ = $0.910953 \times 10^{-30} \text{ kg} \approx 1 \times 10^{-30} \text{ kg}$)が 10^8 m/s の光速で飛んでいる時の波長をドブロイの式で求めると・・・

$$\lambda \times 1 \times 10^{-30} \times 10^8 = 6.6260755 \times 10^{-34}$$

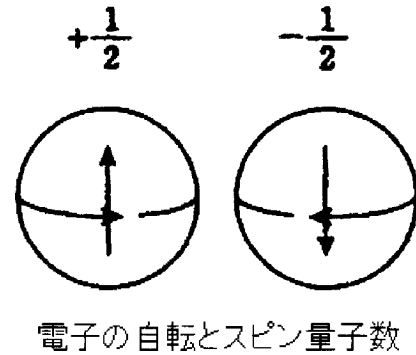
(kg) (m/s) (kg · $\frac{m^2}{s^2}$ · s)

$$\therefore \text{波長 } \lambda = 6.60 \times 10^{-12} \text{ (m)}$$

Figure III-2-2) ドブロイの式に従った、野球のボールと電子の波としての波長 λ の計算。ボールの λ は極めて小さく、波とは見なせない。他方、電子の波長は電磁波での X 線程度である。電子は粒子と波の二重性格を持つ。

b) 電子の自転・スピン

電子は右回り、あるいは左回りに自転しながら軌道を回っている。(右図参照)
この自転を電子スピンと呼ぶ。
スピンの方向はスピン量子数で示し、スピン+1/2の電子を↑、-1/2の電子を↓で表す。



c) フントの規則

同じ軌道エネルギーの軌道(s軌道以外)が複数ある場合、同じスピン量子数の電子が異なる軌道に1個ずつ収容されてから、反対のスピン量子数の電子が収容される。

d) パウリの排他原理

1つの軌道には、最大2個の電子を収容することができる。
ただし、2個の電子は必ず異なるスピン量子数となる。

Figure III-2-3) b), c)及び d)の説明

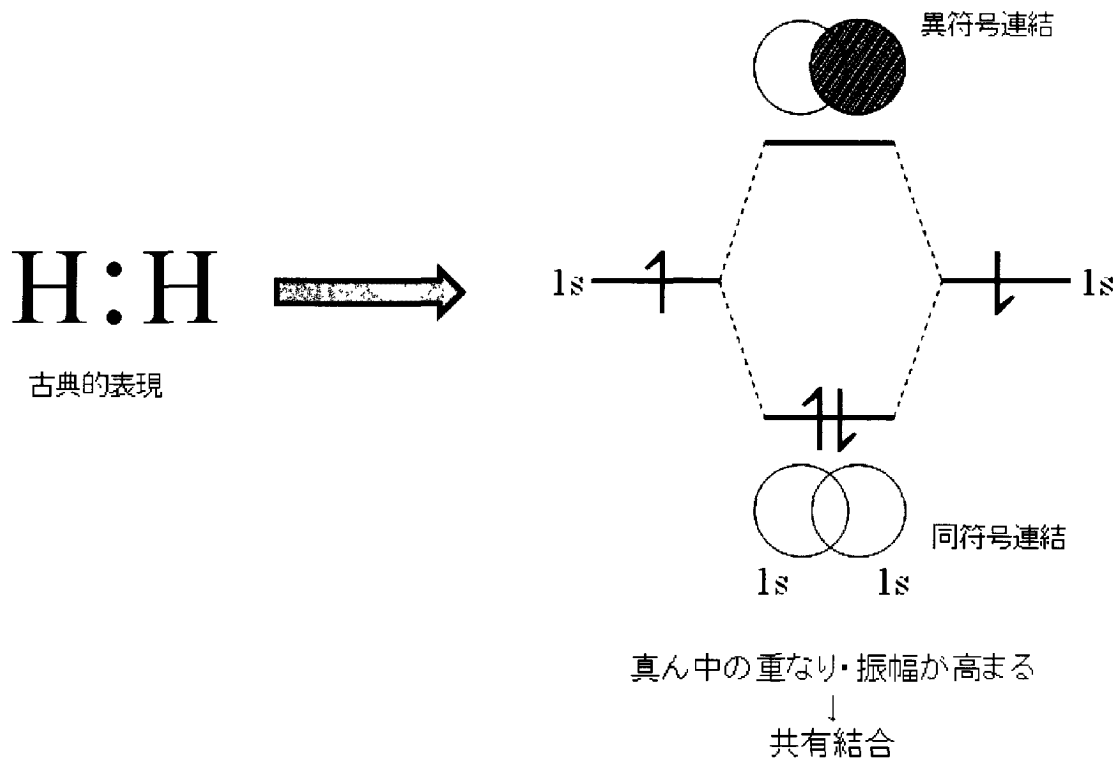


Figure III-2-4) 共有結合の表現

高校化学Iの教科書では、第2章「物質の構成粒子」で、共有結合はFigure III-2-4左側のように点電子式で表現されている。しかし、生徒は同じ負電荷を持った電子が対になるのか疑問を持つ可能性がある。クーロンの引力、斥力の観点では、同符号の電荷は反発するだけではないのか。Figure III-2-4右側で示されるように、共有結合とは、それぞれの水素原子の1s軌道が同符号連結で重なり、原子間で波の振幅が強まることである。位相が合って安定化した分子軌道に反平行のスピンの電子が収まり、原子2個に比べてエネルギー的に安定となる。ここで、a) 波の性質、b) 電子のスピン及びd) パウリの原理が用いられている。そして、同符号連結で波の重ね合わせ、反平行スピン配置で粒子的表示で電子の二重性格が表現されている。

Figure III-2-4右側の水素分子の成り立ちを説明した方法で、Figure III-2-5左の窒素分子の電子配置が解説される。図での最上位の原子軌道 $2p_x$ 、 $2p_y$ 、 $2p_z$ それぞれ同士が同符号連結、異符号連結でエネルギー的に分裂している。そして、窒素分子の場合は、ちょうど同符号連結の分子軌道の範囲内でパウリの原理に従い、2個ずつ電子が収まっている。原子2個の状態に比べて、ぴったり安定化した分子軌道の方に電子が収容されており、等核2原子分子としては理想の電子配置となっている。このため、窒素分子は不活性気体と説明できる。この観点で、酸素分子は困った電子配置を持つ。理想の電子配置に“無理やり”2個の電子を追加しなければならない。この2個が、c) フントの規則に従い、平行スピンとして直交する異符号連結の π^* 型分子軌道に収められる。2つの π^* 軌道に1個ずつしか電子が存在しないという異常な電子配置である。この異常性が酸素分子を他の分子に対して攻撃的にする。パウリの原理に沿った電子対の電子配置を獲得するための攻撃性である。ここで、生徒たちに、燃焼での酸素分子の持つ攻撃性を訴える事が重要と考えられる。

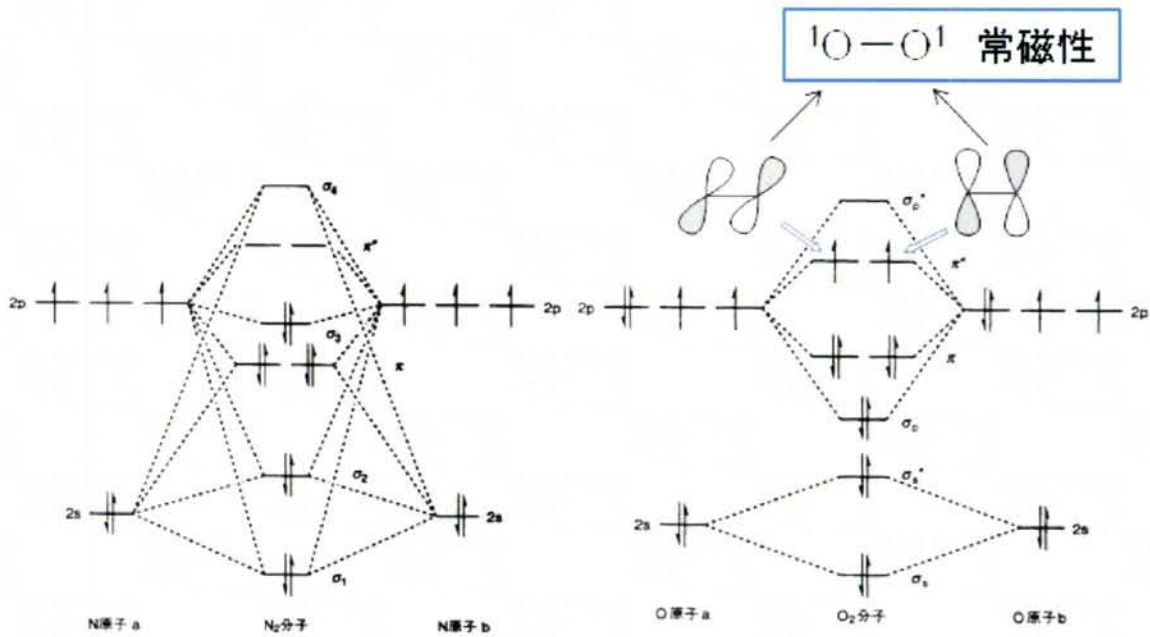


Figure III-2-5) 窒素分子と酸素分子の価電子の電子配置。右の酸素分子の異常な電子配置より、この分子が存在する事自体が不思議とも言える。

第 III-7 節 プロピルラジカルと逐次的酸素分子との反応の経路の追跡

プロパンと酸素分子の反応を計算化学で追跡した。まず、プロパンだけでは燃えない。マッチをする等、点火する作業が必要である。これがプロピルラジカル (H₃CH(·)CH₃) を発生させる。構造異性体である H₃C-CH₂-CH₂(·) が発生する可能性も考えられる。しかし、エネルギーを比較した結果、Figure III-3 の先頭に青枠で示したプロピルラジカル<1>の方が 4.46 kcal/mol 安定であったため、<1>を開始とする反応経路について追跡した。なお、Figure III-3 では構造式のみを表示し、過渡的な中間体(例 <2.5>)や活性化状態 TS については省略している。これに対応する具体的な立体構造図は、第 IV 章 第 IV-2 節の Figure IV-2 に示す。

最初に発生したラジカル<1>に対し、ピラジカルである酸素分子の片方のスピンの新たな C-O の共有結合生成に用いられ、酸素の付加体<2>が生成する。<2>の末端のラジカルがプロピル基の片方のメチル基の C-H 結合を切断、水素と結合し<3>となる。中間体<3>は不安定なため、-OOH より水酸基が隣の炭素ラジカルへ移動して<4>となる。しかし、<4>の-CO(·)は不安定な単結合である。そこで、これを安定なカルボニ

ル基にし、代わりに C-C 結合を切断した<5>となる。ここで、平均結合エネルギー(D)を思い出す。D(C-C)=80 kcal/mol, D(C-O)=79 kcal/mol, そして D(C=O)=173 kcal/mol である。これらの値の比較より、D(C=O)と D(C-O)の差 94 kcal/mol は D(C-C)より大きい事がわかる。すなわち、C-O → C=O と変化できれば、隣接する C-C 結合を犠牲にして切断しても安定化できる。その結果、<5>ではアセトアルデヒド MeCHO が生じた。ここで、炭素上にラジカルが発生したため、ラジカル<1>同様、酸素分子が付加した<6>となる。

<6> → <7>では、末端の-OO(·)が C-H 結合を切断して水素を引き抜く。この時に、引き抜いた水素と HO(·)を作ると同時に O-O の単結合を切断してカルボニル基を生成してギ酸 H-COOH が生成した。つまり、<7>は<5>でできたアセトアルデヒド、ギ酸、水酸基ラジカルで構成されている。この<6> → <7>の反応パターンは前述した<2> → <5>の反応と同じである。次に、この水酸基ラジカル HO(·)がギ酸に付加し<8>に変化する。<8>での C-H 結合の距離は 1.121Å と長く (Figure IV-2-a <8>の構造を参照)、別の酸素分子の攻撃によってこの結合が切断される。これにより、赤枠で示した炭酸分子、O₂H(·)とアセトアルデヒドで構成された<9>となる。<9>で生じた O₂H(·)がアルデヒドへ付加して<10>となる。その後、<10> → <11> → <12>と変化する。

<9>から<12>へ至る別の経路として、<9>で O₂H(·)がアセトアルデヒドのメチル基から水素を引き抜き、過酸化水素 HOOH を生成する可能性もある。この場合、過酸化水素が2個の水酸基ラジカルに分解し、この1つが先ほど水素を引き抜いたメチル基に付加を起こす。次に、C-C 結合が切断されることで、結果として<12>へ至る。これは後述する<16> → <19>の反応パターンと同様である。

<12>で再び炭素上にラジカルが発生したため、<1>及び<5>と同じく、酸素分子が付加をして<13>へ至る。<13>は O₂が付加したラジカルが<6> → <7>と同じ反応経路を辿り、2つのギ酸と HO(·)及び炭酸を有した<14>となる。<14> → <15>では、HO(·)が片方のギ酸に付加をする。<15>で生じた HC(OH)₂-O(·)ラジカルは<8>同様、長い C-H 結合を持ち、酸素分子の攻撃を受けてこの結合が切断されて炭酸と O₂H(·)へと変化する。これによって、次の<16>の構成は2つの炭酸、ギ酸、O₂H(·)となる。

<16> → <17>では、O₂H(·)が最後の C-H 結合であるギ酸の C-H 結合を切断する。この結果、<17>で過酸化水素と水酸基、O=C(·)-OH ラジカルを生成する。<17>の過

酸化水素は2個の水酸基ラジカルへと分解し、片方の水酸基ラジカルが水酸基とカルボニル基を有したラジカルに付加し、炭酸へと至る。これは前述した<9> → <12>の別経路の反応パターンと同様である。至った先の<18>では切断すべき C-H 結合が残っていないため、水酸基ラジカルは別のプロパンの C-H 結合を引き抜くことになる。ここで、<19>で示した青枠のプロピルラジカルが再び発生し、今までの反応過程を繰り返す(連鎖過程)ことができる。

これまでの反応過程の途中で別のプロパンを攻撃してプロピルラジカルとなる反応も考えられる。しかし、どの過程であっても C-H 結合の切断、及びカルボニル基を生成して C-C 結合を切断する過程だと言える。また、どのような反応過程を辿っても最終的には C-H 結合を持たない炭酸分子と水分子に行きつく。すなわち、燃焼反応では「炭酸ガス」は大事な生成物だと言える。

さらに、炭酸分子と水分子が生じた後の反応は、炭酸と水2分子がプロトン移動を起こし、 $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ に至る。これは第II章で述べた炭酸の水和の逆反応(第II章 第II-4節 Figure II-1 の $n=3+0$ 参照)である。また、水和の逆反応以外に考えられる経路として、炭酸2分子によるプロトン移動及び炭酸3分子によるプロトン移動がある(Figure IV-2-b 参照)。

以上のように、<1>~<19>の変化では、C-H 結合の切断、 $\text{HO}(\cdot)$ や $\text{O}_2\text{H}(\cdot)$ の生成と付加、カルボニル基 $\text{C}=\text{O}$ 生成、それに伴う $\text{C}=\text{O}$ 結合横の C-C 結合の切断という共通のパターンが繰り返されていた。このことから、燃焼反応は素過程の数は多いが、複雑な反応機構ではないと言える。また、酸素分子を常に供給することができる完全燃焼だとすると、最初にマッチ等による点火で、たった1個のプロピルラジカル分子が発生すると、際限なく $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ へと向かう連鎖過程であることがわかる。

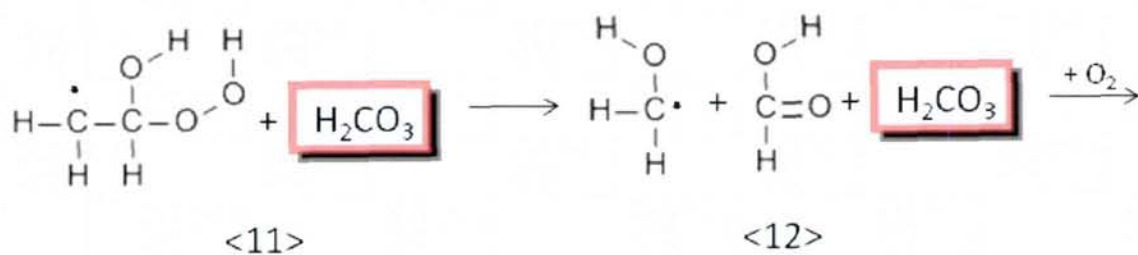
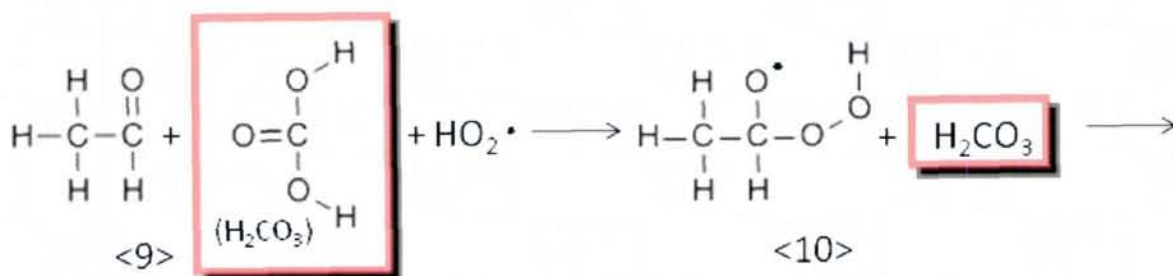
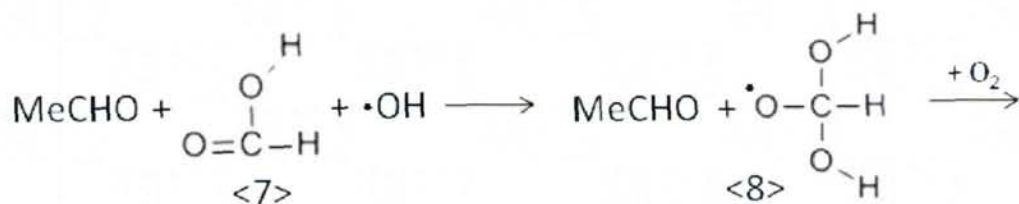
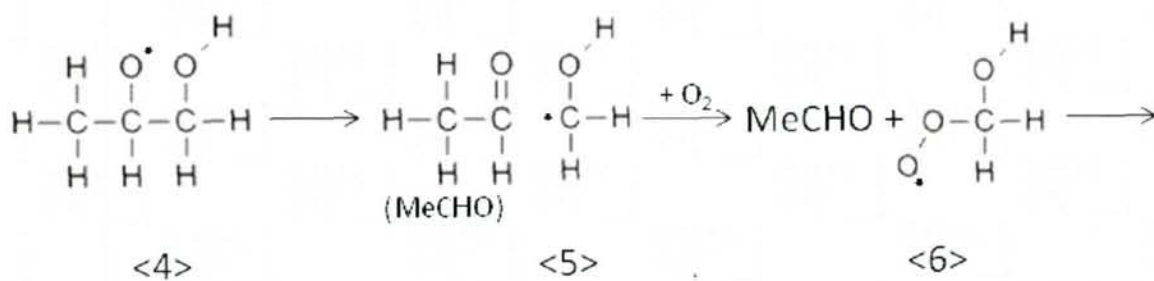
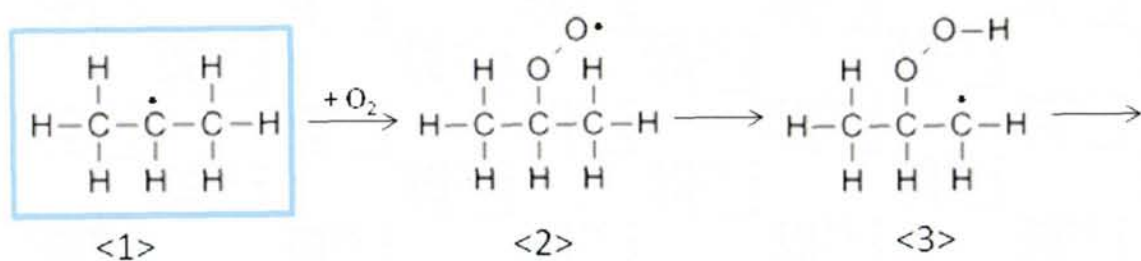


Figure III-3 1

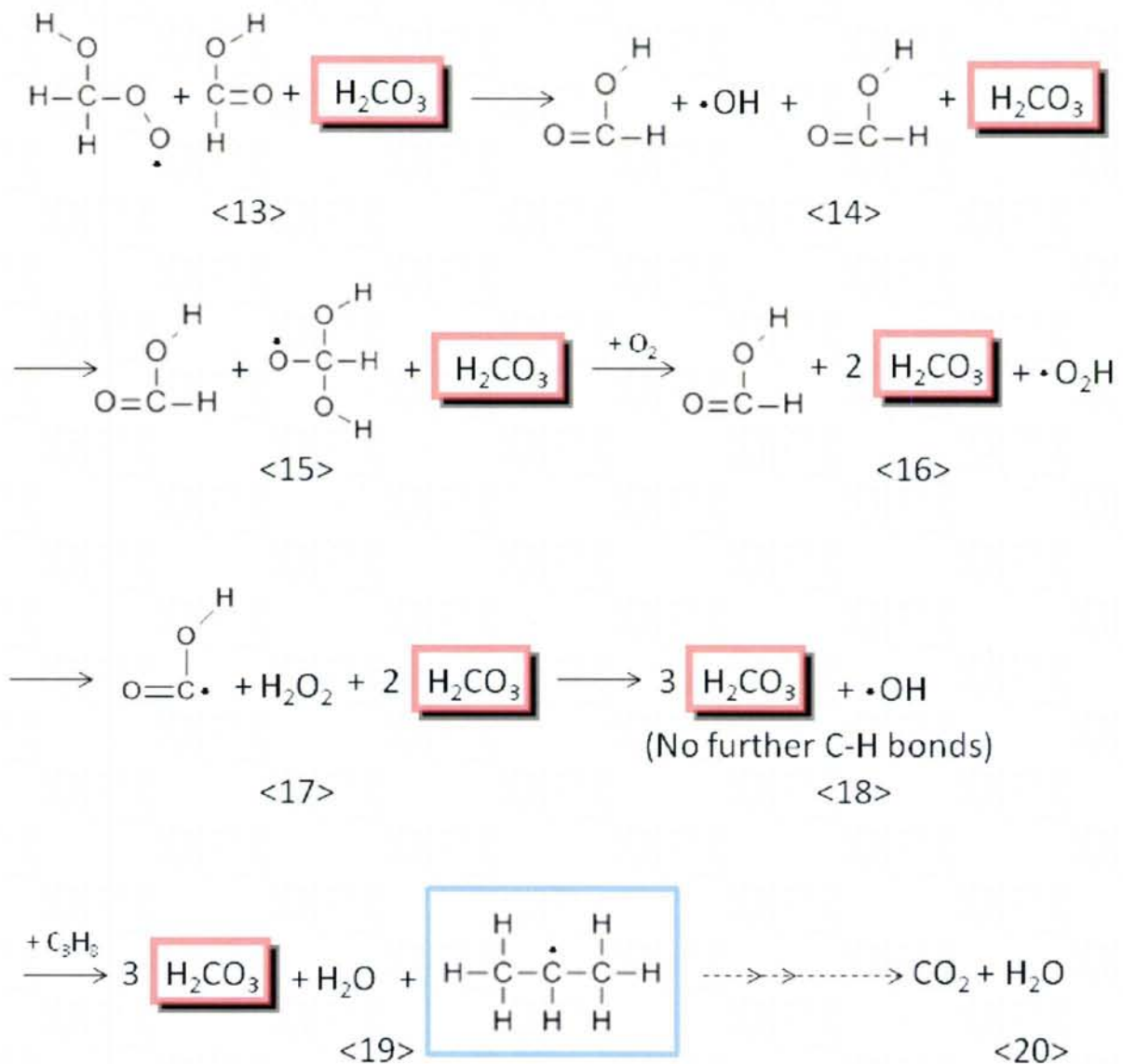


Figure III-3 2

Figure III-3) プロピルラジカルと逐次的酸素分子との反応の経路の追跡。<1> ~ <18>のそれぞれの構造、及び反応式矢印にあたる活性化状態については、附録の第 IV-2 節に示す。反応式として主要な変化を示しているため、各矢印は素過程ではない。例えば、中間体<2>と<3>の間には中間体<2.5>が存在し、<2> → <2.5>と<2.5> → <3>の活性化状態も求められた。しかし、附録の第 IV-2 節で小数点付きの化合物番号を持った中間体は、煩雑さを避けるため、主要ではないとして、この反応式では省略している。

<1>から<19>までのエネルギー変化を Figure III-4 に示す。素過程が多いため、グラフには Figure III-3 で示した< 整数番号 >のみを記入している。プロピルラジカルの反応前からの相対値であるため、実際のプロパンの燃焼熱とは異なる(プロパンの燃焼熱は約 530 kcal/mol)。しかし、燃焼と言う激しい化学反応に対応した、大きな発熱を伴う過程の変化である事がわかる。

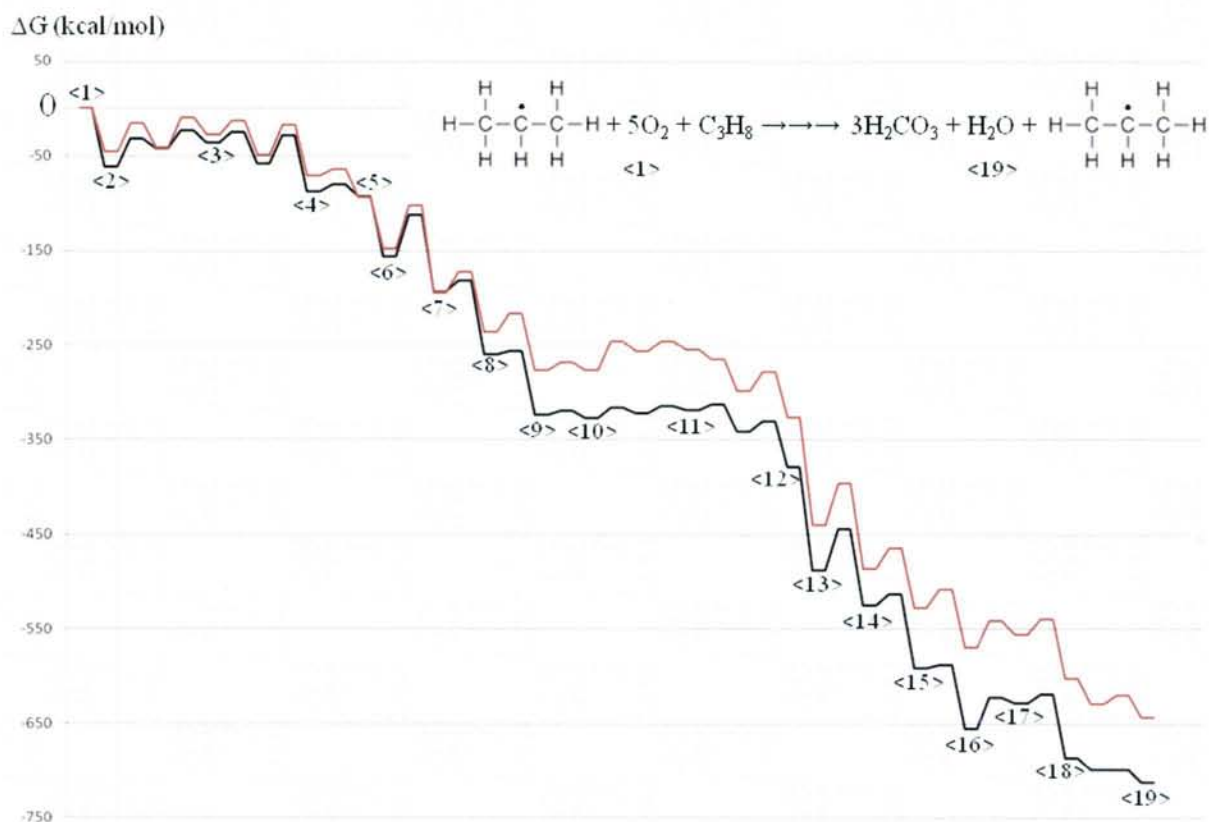


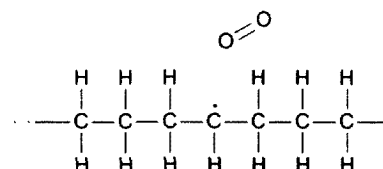
Figure III-4) Figure III-3 の<1>から<19>の反応におけるギブスの自由エネルギー変化のグラフ(kcal/mol, 黒: T=298.15K, 赤: T=1473.15K, P=1atm)。室温と高温(通常の燃焼温度)でのエネルギーを比較しても、グラフの形に特に大きな差は見られない。

第 III-8 節 燃焼の初期過程の構成とまとめ

Figure III-3 での反応の流れ, 及び附録での Figure IV-2 の具体的な構造変化を踏まえると, 各素過程を次の(1)~(5)に分類できる。

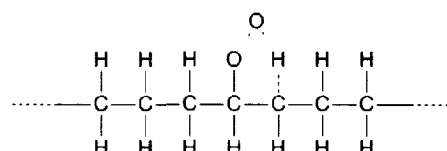
(1) アルキルラジカルへの O₂ 付加

Figure III-3 <1> → <2> 他



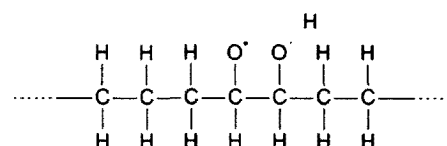
(2) 付加中心の隣接 C-H 結合の切断

Figure III-3 <2> → <3> 他



(3) 生じた-OOH 基から水酸基への転位

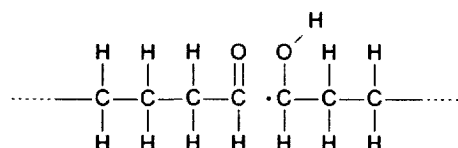
Figure III-3 <3> → <4> 他



(4) カルボニル基生成を駆動力とした

C-C 結合の切断

Figure III-3 <4> → <5> 他



(5) 新たなラジカル中心への O₂ 付加 →→→ 逐次的 C-H 結合切断, C=O 結合生成

Figure III-3 <5> → <6> → <7> 他

(6) CO₂ と炭酸ガスは異なる

第 I 章でも述べたように, 一般的に炭酸ガスとは気体の二酸化炭素 CO₂ を指す。しかし, 燃焼反応の経路を追跡した結果, 炭酸分子が生じていた。つまり, 「炭酸ガス」という表現は, CO₂ ではなく炭酸分子の指定もできる。CO₂ と炭酸ガスは, 本来ならば, 異なる物質だと言える。

参考文献

- [III-1] 山下 春美, 堀 哲夫 (2010) 山梨大学教育学部附属教育実践研究指導センター研究紀要 15: 20
- [III-2] Bone WA (1928) Nature 122: 203
- [III-3] Bone WA (1932) Proc R Soc London Ser A 137: 243
- [III-4] Semenov N (1935) Chemical Kinetics and Chain Reactions; Oxford: London
- [III-5] Shuler KE (1955) In 5th Symposium (International) on Combustion [Proceedings]; Reinhold: New York: 56
- [III-6] Lewis B, von Elbe G (1961) Combustion Flames and Explosions of Gases; Academic Press Inc: New York
- [III-7] Pollard RT (1977) Comprehensive Chemical Kinetics 17; chapter 2
- [III-8] Knox JH, Wells CHJ (1963) Trans Faraday Soc 59: 2786
- [III-9] Knox JH, Wells CHJ (1963) Trans Faraday Soc 59: 2801
- [III-10] Knox JH (1965) Combust Flame 9: 297
- [III-11] Baldwin RR, Bennett JP, Walker RW (1980) J Chem Soc Faraday Trans 1 76: 2374
- [III-12] Dechaux JC, Deelfosse L (1979) Combust Flame 34: 169
- [III-13] Slagle IR, Feng Q, Gutman D (1984) J Phys Chem 88: 3648
- [III-14] Slagle IR, Ratajczak E, Gutman D (1986) J Phys Chem 90: 402
- [III-15] Baldwin RR, Dean CE, Walker RW (1986) J Chem Soc Faraday Trans 2 82: 1445
- [III-16] McAdam KG, Walker RW (1987) J Chem Soc Faraday Trans 2 83: 1509
- [III-17] Gulati SK, Walker RW (1988) J Chem Soc Faraday Trans 2 84: 401
- [III-18] Rienstra-Kiracofe JC, Wesley DA, Schaefer HF (2000) J Phys Chem A 104: 9823

第 IV 章 附録

第 IV-1 節 第 II 章に対応した投稿論文への審査意見と回答

第 II 章の結果を Springer 社の雑誌, Theoretical Chemistry Accounts へ投稿中である。以下、左端>印の文章は、2010 年 11 月 20 日付で届いた改訂要求。青色大かっこで 6 人の審査員からの要求内容を説明している。また、左端>印無しの赤色文章は、2010 年 12 月 10 日付で送った著者(S. Yamabe and N. Kawagishi)よりの回答文章を示す。

>From - Tue Nov 02 10:30:21 2010
>X-ALMail-Status: AAAAEK1pz0whbQAAAAAAAAAAAAAAAAA
>Re
>From: "Christopher J. Cramer" <cramer@umn.edu>
>Sender: em.tcac.1b.1ec5c7.29702ab9@editorialmanager.com
>To: "Shinichi Yamabe" <yamabes@nara-edu.ac.jp>
>Date: 1 Nov 2010 21:21:01 -0400
>Subject: TCAC: Your manuscript entitled
>Content-Type: text/plain; charset=iso-8859-1
>
>CC: karljalkanen@gmail.com
>
>Ref.: Ms. No. TCAC-D-10-00269
>"A computational study on the relationship between formation
>and electrolytic dissociation of carbonic acid."
>Theoretical Chemistry Accounts
>
>Dear Professor Yamabe,
>
>We have now received sufficient referee advice on your manuscript:
>
>"A computational study on the relationship between formation and electrolytic dissociation
>of carbonic acid."
>
>which you submitted to "Theoretical Chemistry Accounts".
>
>Based on the comments of the reviewer(s), you may elect to prepare a manuscript
>incorporating major revisions that address their criticisms. Together with preparation of your

>revised manuscript, please assemble a list of responses to each point raised by the referee(s).
>Your revised manuscript will be likely to be subject to further review by one or more of the
>original reviewers and/or by new ones.

> 【大幅に原稿を改訂してください。】

>

>In order to submit your revised manuscript, please access the following web site:

><http://tcac.edmgr.com/>

>

>Your username is: SYamabe

>

>If you have forgotten your password, kindly use the send username/password link on the
>login page.

>

>We look forward to receive your revised manuscript within eight weeks.

> 【8週間以内に改訂した原稿を提出してください。】

>

>With kind regards,

>

>Christopher J. Cramer, Ph.D.

>Editor-in-Chief

>Theoretical Chemistry Accounts

>=====

>COMMENTS FOR THE AUTHOR:

>

>Associate/Guest Editor's recommendation:

> 【6人の審査員のうち、4人が軽微な修正を、2人が大幅な改訂を要求しています。】

>We have now heard back from the 6 reviewers who have accepted the invitation to review
>your submission to the Imamura Festschrift Issue of TCA. Four have come back with only
>minor revisions, while two have stated that your work requires major revision with re-review.
>The general consensus is that your work is very appropriate for the multi-disciplinary special
>issue of TCA. The question of how to treat the aqueous environment in chemical reactions is
>a very important and timely issue, of very much interest to the biochemistry, biophysical
>chemistry and molecular biophysics communities. Of course by treating the solvent
>explicitly, one increases the complexity of the modelling. But as you so rightly pointed out,
>in the structural, vibrational, NMR, IINS, X-ray and neutron diffractions studies on amino
>acids and peptides, the importance of treating the surface waters has been shown to be
>absolutely important. Their effect is now well documented. Your current work now
>investigates the importance in chemical reactions, and it is a pioneering work in that the

>number of water molecules you have added treats the effects of an aqueous environment
>much better than many of the previous works which have only included a few water
>molecules. But it would be nice if you could also comment a bit on the effects due to
>temperature and pressure, as they are also certainly important, and should be minimally
>discussed, even if one does not take them into account (which will not be trivial to do).
> 【温度 T と圧力 P の効果を議論してください。】

According to the comment, we have examined the temperature effect on ΔG° values of the three key species, INT1, INT3 and H_2CO_3 of Figure 7. The pressure P does not affect ΔG° values, because it is included in the entropy (translation) and is common to the entropy of CO_2 , INT1, INT3 and H_2CO_3 . The solubility of the CO_2 gas is known well to be 1.71 ml (0°C), 0.88ml (20°C) and 0.37ml (60°C), where the volume (ml) is in the standard state for the 1ml water. The decrease of the solubility as the temperature is raised has been found to correspond well to the increase of ΔG° values of INT1, $\Delta G^\circ = +14.85$ kcal/mol ($T=273+0$ K) and $\Delta G^\circ = +14.99$ kcal/mol ($T=273+25$ K), $\Delta G^\circ = +15.21$ kcal/mol ($T=273+60$ K). The correspondence has been also found in that of H_2CO_3 , $\Delta G^\circ = +4.97$ kcal/mol ($T=273+0$ K), $\Delta G^\circ = +5.20$ kcal/mol ($T=273+25$ K) and $\Delta G^\circ = +5.52$ kcal/mol ($T=273+60$ K). On the contrary, ΔG° values of INT3 (ion pair) decreases as the temperature is raised, $\Delta G^\circ = +9.44$ kcal/mol ($T=273+0$ K), $\Delta G^\circ = +8.99$ kcal/mol ($T=273+25$ K) and $\Delta G^\circ = +8.39$ kcal/mol ($T=273+60$ K). Thus, the solubility would be controlled by the stability of INT1 which is the entrance point of the CO_2 - H_2O interaction.

The above discussion of the temperature effect has been added as Footnote S1 (Supporting Information).

>

>Reviewer #1:

>The authors have chosen a very good topic for their work. The effect of properly treating the
>aqueous solvent environment has been shown to be very important in both structural,
>vibrational and NMR spectroscopy and IINS, X-ray and neutron diffraction studies. The
>natural progression is now to see the effects on chemical reactions, as the authors have now
>done in their pioneering work. That being said, there are a few minor points which should be
>addressed and discussed.

>

>First the placement of the water molecules;

>i) molecular mechanics force fields

>ii) semi-empirical wave function theory (WFT) models like PM6 or semi-empirical density
>functional theory (DFT) models like SCC-DFTB

>iii) semi-empirical DFT methods like the generalized gradient approximation

- > (GGA) PBE and hybrid XC functionals like PBE1, PBE1KCIS, B3PW91
- >iv) the ab initio DFT method of Bartlett using optimized effective potentials
- > (OEPS)
- >v) ab initio WFT methods like MP2, LMP2, CC, ...
- >vi) multi-reference methods like CASSCF and the correlated extensions: CASPT2, >CASPT3, ...
- >and finally the combined WFT and DFT methods:
- >vii) CASDFT
- > 【#1-1 構造最適化の際の初期構造の作り方と必然性について書いていません。】

Indeed, the placement of the water molecules was not explained in the original manuscript. We have made newly scheme 3, which exhibits how water molecules are added to the reacting system in the stepwise manner. Inner and outer water clusters are distinguished by color presentations. The scheme is expected to appeal the way of our constructing various models.

- >
- >When should one use the CASPT2 and CASDFT methods? The Roos group in Lund >advocated the CASXXX methods for chemical reactions. So the work of the authors should >also address this point in both their calculations and in the discussion. It would make the >work more complete, and treat the concept of the so-called "ACTIVE SPACE" which is >required when one is treating chemical reactions, which is not necessarily appreciated or >important when one is only looking at local minimum (structural and spectroscopic data).
- >【#1-2 B3LYP や MPW1K の代わりに CASPT2 や CASDFT を使った計算を試してください。】

Following the comment, we have made natural orbital analyses of the total density. When they give modest occupations, e.g., 1.95 instead of 2.0 and 0.5 instead of 0.0, CASSCF calculations are needed to evaluate the radical character properly. TS geometries obtained in this work might involve the character. However, all TS's in Figures 1, 2, and 4 have been found to have occupation numbers, 2.0 and 0.0. Thus, our TS's would have negligible radical characters.

- >
- >Finally, in the reference section, a few citations did not authenticate. These needs to be fixed:
- > 【#1-3 文献 17(g)と 26(p)の引用が間違っています。】
- >
- >17 (g) Weise CF, Weisshaar JC (2003) J Phys Chem A 107: 3265; Not Validated
- >NOT_FOUND

>
>and
>
>26 (p) Degtyarenko IM, Jalkanen KJ, Gurtovenko AA, Nieminen RM (2008) J Comp Theor
>Nanoscience 5: 277; Not Validated
> NOT_FOUND;INVALID_JOURNAL
>
>The correct doi and journal links are:
>
>17 (g) Weise CF, Weisshaar JC (2003) J Phys Chem A 107: 3265; Not Validated
>NOT_FOUND
>
><http://dx.doi.org/10.1021/jp026854i>
>
>and
>
>26 (p) Degtyarenko IM, Jalkanen KJ, Gurtovenko AA, Nieminen RM (2008) J Comp Theor
>Nanoscience 5: 277; Not Validated
> NOT_FOUND;INVALID_JOURNAL
>
><http://www.ingentaconnect.com/content/asp/jctn/2008/00000005/00000003/art00003>
>
>respectively. They should be provided if they are not able to be authenticated by the journal's
>software.

Indication of our wrong two citations is appreciated. They have been fixed.

>
>In summary, accept conditional to the minor revisions suggested and corrections made.
>
>Reviewer #2:
>This manuscript has described the formation mechanism(s) of carbonic acid from carbon
>dioxide and water by density functional methods (B3LYP and MPW1K) and the ab initio
>MO (MP2) method. The object is of interest to organic chemists and the theoretical
>methods used may be appropriate.
>Please check the following points.
>
> (1) For the system of n=4+4, the obtained results by the MPW1K method are different from

- >those obtained by the MP2 and/or B3LYP methods. How do the authors think about it?
>The authors should elaborate on this point more in the discussion.
>【#2-1 n=4+4 の MPW1K の結果が MP2 や B3LYP と異なる点についてもっと議論してください。】

As the referee pointed out, the MPW1K result of n=4+4 in Figure 2b was different from the B3LYP one in Figure 2a. The difference was not discussed well. In view of the result of the SCRF=PCM containing geometry optimizations made at revision, the MPW1K calculations tend to involve the outer field effect more sensitively than B3LYP. In order to show the tendency, we have re-drawn Figure 2b where TS geometries are comparably exhibited. At the same time, explanations of the borderline of presence or absence of the ion-pair intermediate have been added to the text.

- > (2) In figure 5, only the results obtained with the MPW1K method for the geometrical
>parameters of TS1, INT1, and TS2 were described/presented. The authors should add the
>results obtained with the other two methods, the DFT B3LYP and the ab initio MO MP2
>methods. The geometrical parameters of TS2 in figure 6 were also only given for the DFT
>B3LYP method. The authors are recommended to add the DFT MPW1K and ab initio MO
>MP2 methods.
> 【#2-2 MP2・B3LYP・MPW1K の3つの計算方法が Figure 5 と Figure 6 はきちんと揃っていません。】

Among the three methods, B3LYP, MPW1K and MP2, the MP2 calculation of n=3+27 (Figure 6) is too large for us to conduct. As for INT1 in Figure 5, it was obtained only by MPW1K. In spite of many attempts, B3LYP calculations did not give the INT1 geometry. As the referee pointed out, this explanation is necessary and has been added to the caption of Figure 5. Also, the geometric parameters of TS2 by MPW1K in Figure 6 were missing owing to our mistake. The referee's indication is appreciated, and those MPW1K data have been added to TS2 in Figure 6.

- >
>After appropriately revised, I recommend publication in the TCA special issue associated
>with Professor Akira Imamura.
>
>
>Reviewer #3:
>Referee report for "A computational study on the relationship between formation and
>electrolytic dissociation of carbonic acid"

>

>In this article, the authors study the formation and electrolytic dissociation of carbonic acid
>using QM simulation. They change the number of water molecules systematically and
>investigate how this affects the reaction mechanism.

>

>I have some comments and concerns regarding the style of the article as well as the methods
>used.

>

>1. The abstract is very hard to understand and many mistakes are present.

> 【#3-1 要旨の意味がわかりません。タイプミスも多いです。】

Indeed the abstract was described very awkwardly. It has been re-written as shown in the enclosed old manuscript annotated by red pencil. Probably, the revised version of the abstract would be more readable than the original one.

>2. The use of Gaussian keywords is hard to understand for people not using Gaussian -
>explain what it means and why you use in your calculations. Also when changing the
>notation of the functionals.

> 【#3-2 GAUSSIAN のキーワードだけでは、何を意味するのかわかりません。】

As the referee pointed out, the Gaussian key words were used without definition. “The Becke’s three-parameter hybrid functional (B3LYP) and the modified Perdew-Wang 1-parameter-method for kinetics (MPW1K) have been defined in the section II.

>3. Do you mean restricted writing RB3LYP?

> 【#3-3 “RB3LYP”とは何ですか？】

Yes, “RB3LYP” was used to mean the restricted (i.e., closed-shell) B3LYP. However, the usage was inconsistent with that of MP2 and MPW1K. Therefore, in the revised manuscript, “RB3LYP” has been replaced to “B3LYP”.

>4. The SCRF=dipole is used but the dielectric constant as well as radius of the cavity are not
>supplied.

> 【#3-4 SCRF=dipole の溶媒効果を入れたのなら a_0 と ϵ (誘電率)も示してください。】

As for SCRF=dipole, the calculated result was taken from Ref.3e. Indeed our expression was confusing in dictinction between the cited data and our original ones. To the revised manuscript, “was reported to” has been added so as to clarify the citation.

- >5. "INT1 is needed to make the CO₂ molecule hydrophilic" - I do not quite understand what
>is meant by this sentence is it polarizing the molecule? Hydrophilic is more a macroscopic
>observable. Besides, the solubility of the molecule is more than 10 g/L.
>【#3-5 “INT1 is needed to make the CO₂ molecule hydrophilic”の意味がわかりません。】

Instead of the original unclear sentence, the following explanation has been used just before
IV concluding Remarks. “Thus, the CO₂-H₂O interaction is initiated by formation of INT1”.

- >6. The number of water molecules is not commented - how much influence has the solvation
>shell on the reaction. Should the experiment be conducted with 60 or 180 water molecules -
>why do you stop at 30?
> 【#3-6 用いた水分子の数(n)の必然性について書いていません。】

As the referee pointed out, the way of adopting water molecules in the reaction model was
not described in the original manuscript. As addressed for the comment #1-1, a new scheme,
Scheme 3, has been made to explain the way of the stepwise inclusion of water molecules.

>

>Questions

- >1. Why have the authors chosen these functionals and that size of basis set to test their
>problem?
> 【#3-Q-1 DFT(B3LYP・MPW1K)と 6-311+G**を選んだのはなぜですか？】

As for the selection of B3LYP, it is most frequently used now among many functionals. The
usefulness of B3LYP to describe intra- and intermolecular hydrogen bonds has been
demonstrated in comparison with the MP2 prediction, e.g., in the following studies,
references (a, b, c, d).

- a) I. Dabkowska, J. Rak, and M. Gutowski, *J. Phys. Chem. A*, **2002**, *106*, 7423-7433.
- b) J. Rak, P. Skurski, J. Simons, and M. Gutowski, *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, *123*,
11695-11707.
- c) T. van Mourik, S. L. Price, and D. C. Clary, *J. Phys. Chem. A*, **1999**, *103*, 1611-1618.
- d) A. Dkhissi, L. Adamowicz, and G. Maes, *J. Phys. Chem. A*, **2000**, *104*, 2112-2119.

It is known that the B3LYP method sometimes underestimates barriers for proton transfer
reactions [Ref. e]. For this reason, we performed additional geometry optimizations using a
hybrid exchange-correlation potential MPW1K, which was parameterized to reproduce barrier
heights for chemical reactions [Refs. e and f]. The MPW1K functional was optimized against

a database of 40 barrier heights and 20 energies of reaction [Refs. e and f]. The performance of this functional for geometries of saddle points and barrier heights was found to be superior to that of the B3LYP functional as well as the second order Moeller-Plesset method [Ref. e].

e) B. J. Lynch, P. L. Fast, M. Harris, and D. G. Truhlar, *J. Phys. Chem. A*, **2000**, *104*, 4811-4815.

f) B. J. Lynch and D. G. Truhlar, *J. Phys. Chem. A*, **2001**, *105*, 2936-2941.

The basis set 6-311+G** seems to be the practical one in balance between accuracy vs. current computer capability for the present large system, CO₂(H₂O)₃₀.

Some of the above explanations have been added to the section II, Method of calculations along with new citation of Ref. e as Ref. [6](b).

>2. Why does the MPW1K give another answer?

> 【#3-Q-2 MPW1K だけ違う結果なのはなぜですか？】

This comment is the same as #2-1, and we have re-drawn Figure 2-b so as to explain that the MPW1K method tends to involve the outer field effect sensitively.

>3. The functionals used in the article are relative old. Newer functionals, which have been >optimized to estimate reaction barriers should be used, at least one of the M05 or M06 >would be nice to see how this compares with the present results.

> 【#3-Q-3 もっと新しい DFT 法(m05 又は m06)を用いて追加計算をしてください。】

Following the comment, we have performed M06 calculations of n=3+3 and n=4+4 models in Figure 2. This is because those models are critical in whether the ion pair intermediate is formed or not. New results of M06 have been added to Figure 2 by the use of the double brackets (<< >>). The M06 n=3+3 has been calculated to give the concerted path, while the M06 n=4+4 gives the stepwise one via the ion-pair intermediate. A reference of M06 has been added to the revised manuscript as Ref. [10].

>4. The proton relay system is rather important for the mechanism present but no discussion >of the Born-Oppenheimer approximation is performed in the discussion section.

> 【#3-Q-4 Born-Oppenheimer 近似についてコメントしてください。】

According to the comment, we have added the following sentence to the top of III. Results and discussion.

“Here, the procedure of recomputing the electronic wave function of a changing nuclear

geometry was employed to determine the potential energy surface on the basis of the adiabatic, i. e., Born-Oppenheimer approximation.”

>5. It would be nice to see the charge distributions of the involved atoms during the reaction -
>this is missing from the analysis and should be included. Especially on the ions to see how
>much of the charge is localized.

> 【#3-Q-5 電荷分布の議論を入れてください。】

Following the comment, we have calculated the Mulliken charges and those fit to the electrostatic potential of the Merz-Singh-Kollmann scheme for $\text{CO}_2 + (3+17)\text{H}_2\text{O}$, INT2 and INT3 of Figure 5. These results have been displayed in (new) Table S2 (Supporting Information.)

>6. The calculated "free energies" in figure 7 are only based on B3LYP - why? Even though
>as commented they are in good agreement with exp. data this could be for the wrong reasons.
>Furthermore, from figure 6 both DFT functionals have been involved in the calculation why
>only one of the energies and when doing the single point one should use a more complete
>such as MP2 or CCSD(T).

> 【#3-Q-6 このエネルギー変化で間違いありませんか？】

According to the comment, we have added MPW1K/6-311+G** SCRF=PCM//MPW1K/6-311+G** ΔG values to three points of Figure 7 (TS1, INT3 and H_2CO_3) which are comparable to the experimental data. They are somewhat underestimated, and the “agreement” stated in the original manuscript might be fortuitous to some extent. Thus, the revised manuscript, a word “fortuitously” has been added.

MP2/6-311+G** and CCSD(T)/6-311+G** calculations suggested by the reviewer are too large for us to conduct, because the number of the basis set of $\text{CO}_2(\text{H}_2\text{O})_{3+27}$ is 1119.

>7. Fig 7 shows the conversion from INT2 to INT3 as barrierless - not comments are made on
>this?

> 【#3-Q-7 Figure 7 の INT2 → INT3 の TS がありません。】

As the referee pointed out, the apparently curious (barrierless) energy change was not commented. To the caption of the revised manuscript, the following sentences have been added.

“The ΔG^\ddagger changes of two steps, $\text{INT2} \rightarrow \text{TS3} \rightarrow \text{INT3}$ and $\text{INT2} \rightarrow \text{TS4} \rightarrow \text{H}_2\text{CO}_3$, are barrierless, which comes from addition of the B3LYP/6-311+G(d, p) SCRF=PCM single-point electronic energy and the B3LYP/6-311+G(d, p) thermal correction of the Gibbs

free energy. Electronic energies of the gas-phase (i. e., in the geometry optimization) are, -2482.893232 a.u. (INT2), -2482.893734 a.u. (TS3), -2482.881457 a.u. (INT3), -2482.892304 a.u. (TS4), -2482.912120 a.u. (H₂CO₃).”

>

>The issues mentioned should be addressed and/or refuted before any publication. I would be
>willing to review the revised manuscript since I have asked for major revision with
>re-review.

> 【改訂原稿が出来たら再審査をします。】

>

>

>Reviewer #4:

>This manuscript addresses the longstanding question as to how many solvent molecules are
>required for a particular reaction to occur, in this case the dissociation of carbonic acid. The
>calculations are demanding in terms of identifying local minima, as well as transition states,
>and tracking each of the latter to their start and end points. Like many calculations of this
>type, the results are not definitive by any means, but informative nonetheless. As such this
>manuscript will provide fodder for further discussion of this and related reactions. Prior to
>publication in TCA, there are a few important issues to be addressed.

>

>First and foremost, are the authors claiming that the minima they present are the only ones
>present on each surface? Such a claim would be hard to believe, in which case, it is
>imperative that the authors explain just how they chose each given minimum that they
>display and use in their analysis.

> 【#4-1 計算で示された(TS 以外)の構造について、他に異性体が存在しているのか
曖昧なので明確にしてください。また、異性体が共存しているならば、なぜ Figure に
示された構造を選んだのか説明してください。】

This comment is similar to those of #1-1 and #3-6. As the referee pointed out, the way of our choosing each given minimum was not explained. Of course, geometries of energy minima depend on the choice of hydrogen bond networks. Our prime criterion of selecting initial geometries is that O-H bonds not concerned with the inner networks are linked with outer molecules. The criterion has been newly represented by Scheme 3. The scheme is believed to appeal how the reaction center is surrounded by water molecules for the geometry optimization.

>The processes considered all focus on single proton transfers. What about double and triple
>transfers that might occur nearly synchronously? Are those structures all of very high

>energy?

>【#4-2 示された single プロトン移動以外に double や triple 移動の可能性はありませんか?】

The multiple proton transfers are involved in concerted processes generally. In Figure 1, the $n=2+0$ and the $n=3+0$ TSs involve the double and triple proton transfers, respectively. When the number of water molecules increases, the stepwise process with ion pair intermediates becomes likely. The process is composed of single proton transfers.

>The figures contain a great deal of information. Too much, in fact. The data density will >make it very difficult for the reader to get to the heart of what it is the authors are trying to >convey. A good deal of additional thought should go into the presentation. Some ideas the >authors might wish to consider in this vein: Perhaps bond lengths and angles, should only be >reported at one level of theory. Or maybe these geometrical parameters and atomic >numbering should be limited to the region proximate to the CO₂. Indeed, is it necessary to >illustrate the entire large assembly? Might it not be better instead to show only the water >molecules that lie near to the CO₂? More extensive data could be included in the >Supplementary data section. In any case, it is obvious that improvement is needed in the >figures, as well as a reduction in their now excessive number.

>【#4-3 図が煩雑すぎるので、書き込みの数値を減らす等の工夫をしてください。】

As the referee indicated, original Figures 1, 2 and 6 had too much information and were somewhat messy. They have been re-drawn so that important data can be presented clearly. We hope that the revised Figures are informative and appealing.

>

>In a more minor direction, the use of terminology such as $n=1-4$ or $n=4+4$ would not be >understood by a reader of the abstract.

>【#4-4 要旨で $n=1-4$ や $n=4+4$ と記述していますが、これでは何を示しているのかわかりません。】

Indeed, in the abstract the use of terminology as $n=1-4$ and $n=4+4$ was odd. A clearer expression, e. g., $n=1, 2, 3$ and 4 , for the integer n has been used in the revised manuscript.

>

>Schemes 2 and 5 can be deleted.

>【#4-5 Scheme 2 と 5 を削除してください。】

Following the comment, we have moved Schemes 2 and 5 to Supporting Information as Schemes S1 and S2, respectively. Scheme numbers have been changed accordingly.

>

>Reviewer #5:

>It is a nice computational work, which shows the importance of adding explicit water molecules in studying chemical reactions. This manuscript is suitable to be published in TCA. However, It would be more interesting to perform a dielectric continuum calculation on one of the medium-sized models and compare the results with their current largest model.
> 【#5 SCRF=PCM を加えた opt や opt=ts の追加計算をしてください。】

Following the comment, we have carried out B3LYP/6-311+G** SCRF=PCM geometry optimizations of two critical TS's, i.e., n=3+3 and n=4+4 in Figure 2. The term, "critical", means whether the ion pair intermediate is formed or not. The SCRF=PCM containing TS geometries have been added to Figure 2-b. At the same time, the Figure has been re-drawn to explain that the MPW1K (gas phase) and B3LYP/SCRF=PCM methods give the intermediate at the critical models. (In the original manuscript, we made a mistake that the n=3+3 <MPW1K> TS is for the concerted process.) In the revised manuscript, the critical model and method dependence has been discussed.

>

>Reviewer #6:

>B3LYP, MPW1K, and MP2 calculations are carried out with the 6-311+G** basis set for the reactions of CO₂ and nH₂O and the n dependence is investigated. Some interesting results are reported which are worthy for publication.
> (1) It seems better to improve English
> 【#6-1 英語文章を改善してください。】

We have checked the manuscript carefully and have found various awkward expressions. They have been fixed, and we hope that the revised version is more readable than the original one.

> (2) Abbreviated TS and ts are mixed throughout the manuscript. The same is also for INT and int.
> 【#6-2 記号(TS と ts、INT と int)の表記が混用されています。】

Their definition and distinction were missing in the original manuscript. They have been added to the section II.

第 IV-2 節 燃焼の構造変化

第 III 章 Figure III-3 の反応式に対応した燃焼反応の素過程での構造変化の図を Figure IV-2-a で示す。<小数点付きの番号>は Figure III-3 で省いた中間体を表す。Figure IV-2-b では炭酸分子が $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ へ至る 3 通りの経路を示している。

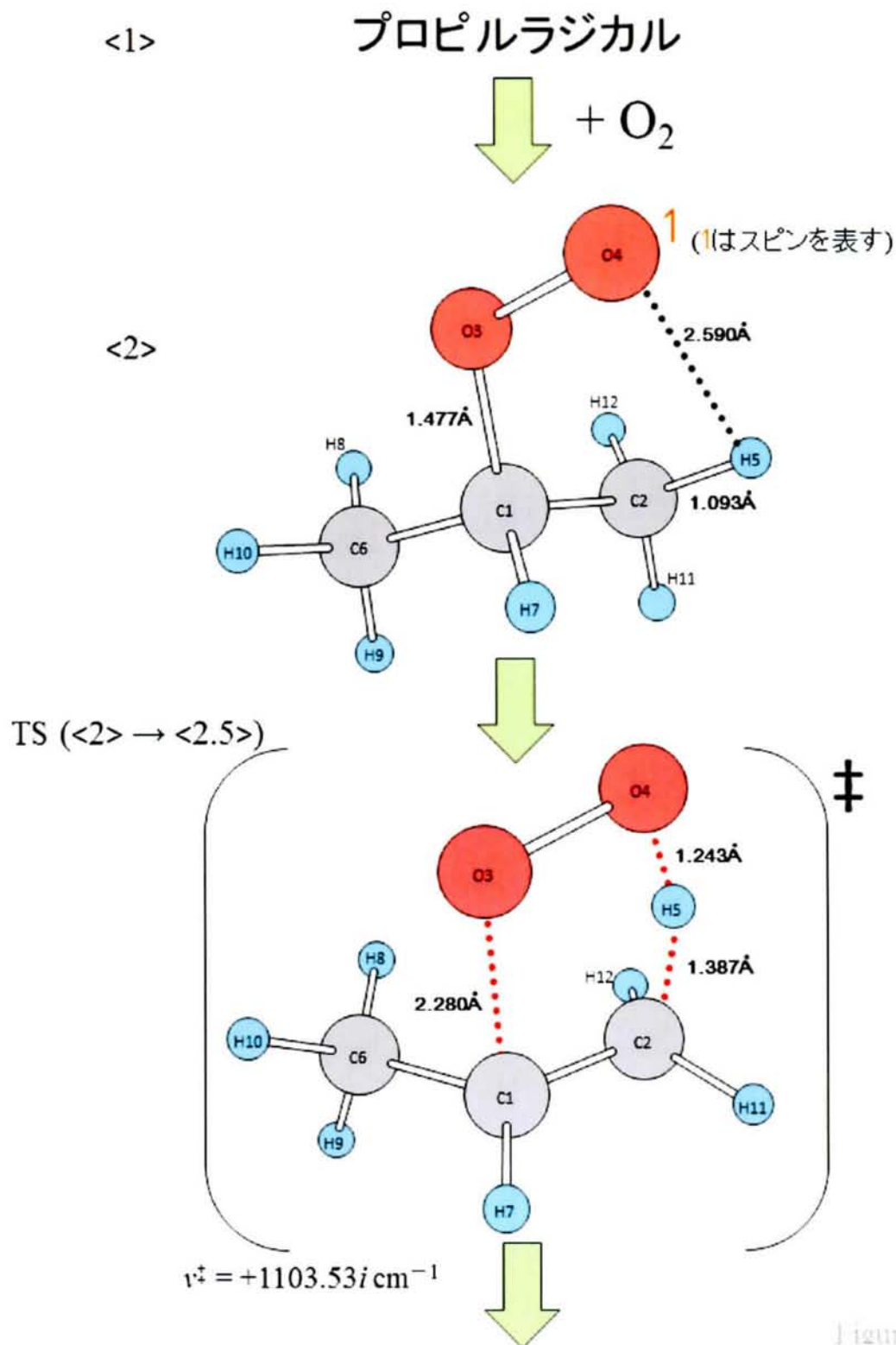


Figure IV-2-a.1

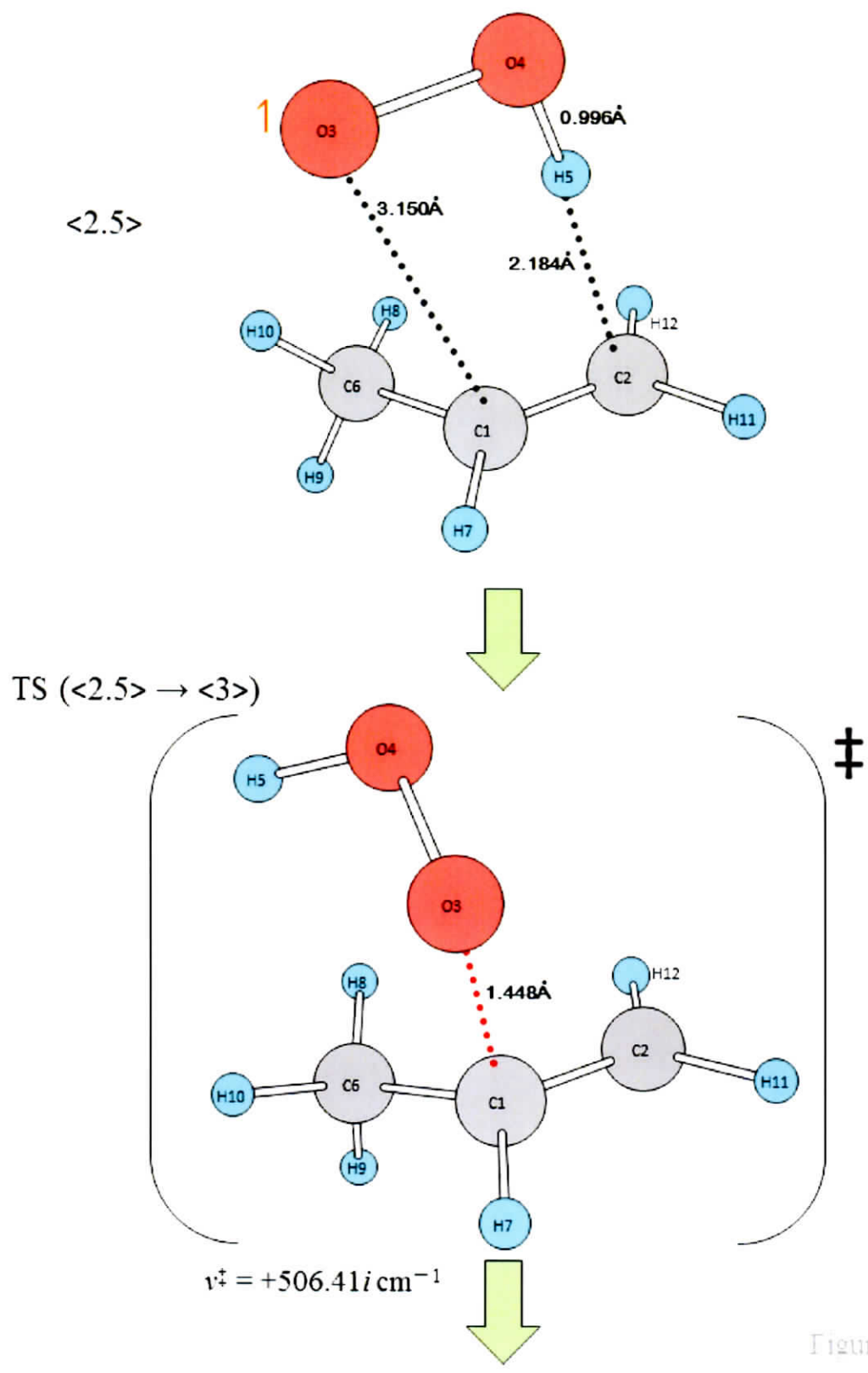
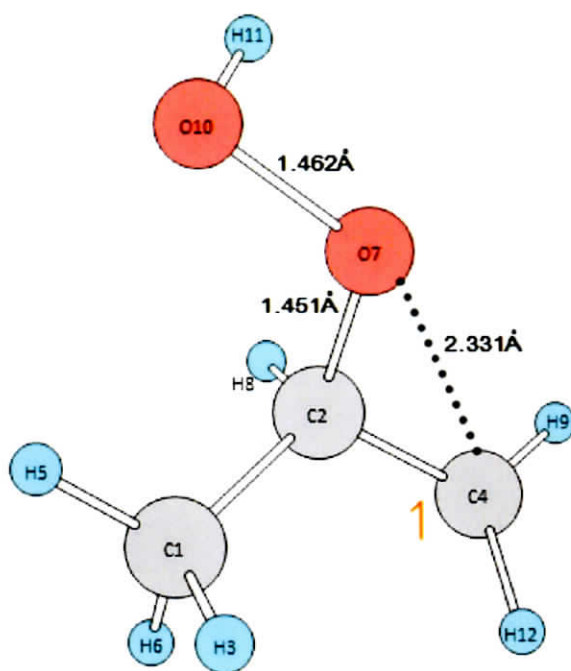


Figure IV-2-a.2

<3>



TS (<3> → <3.5>)

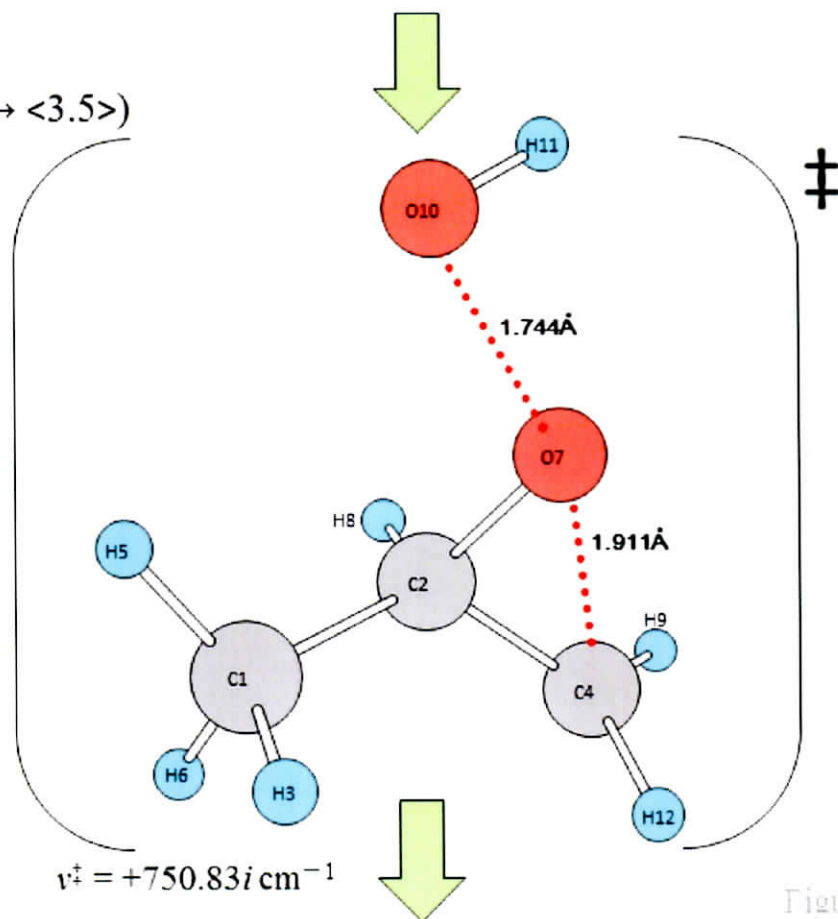
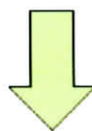
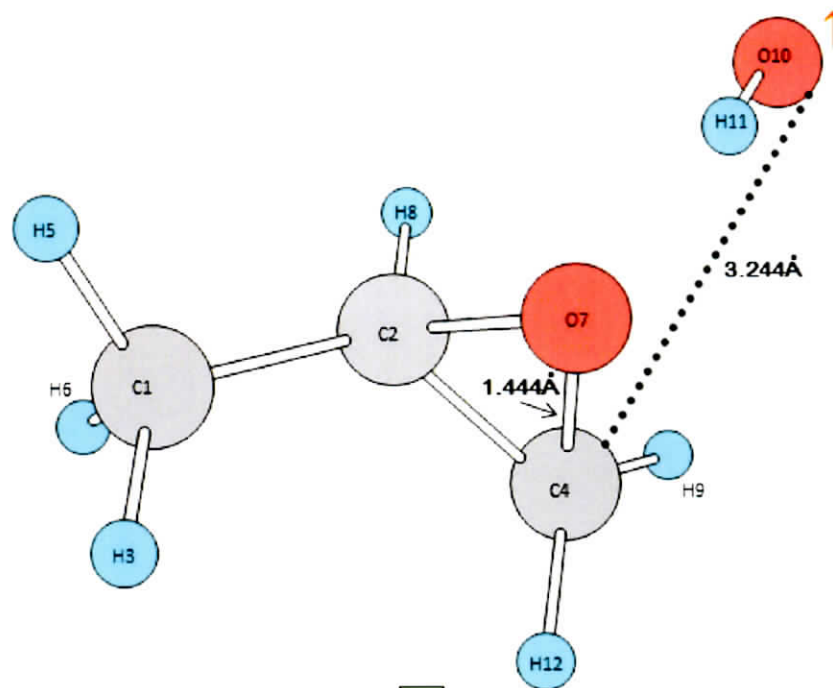
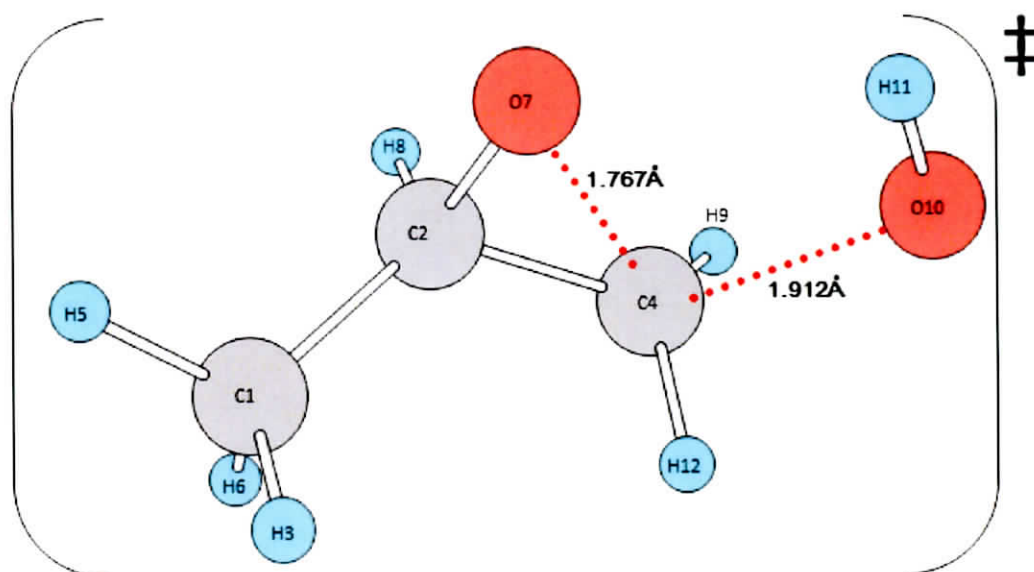


Figure IV-2-a.3

<3.5>



TS (<3.5> → <4>)



$\nu^\ddagger = +803.02i \text{ cm}^{-1}$

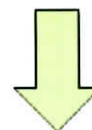
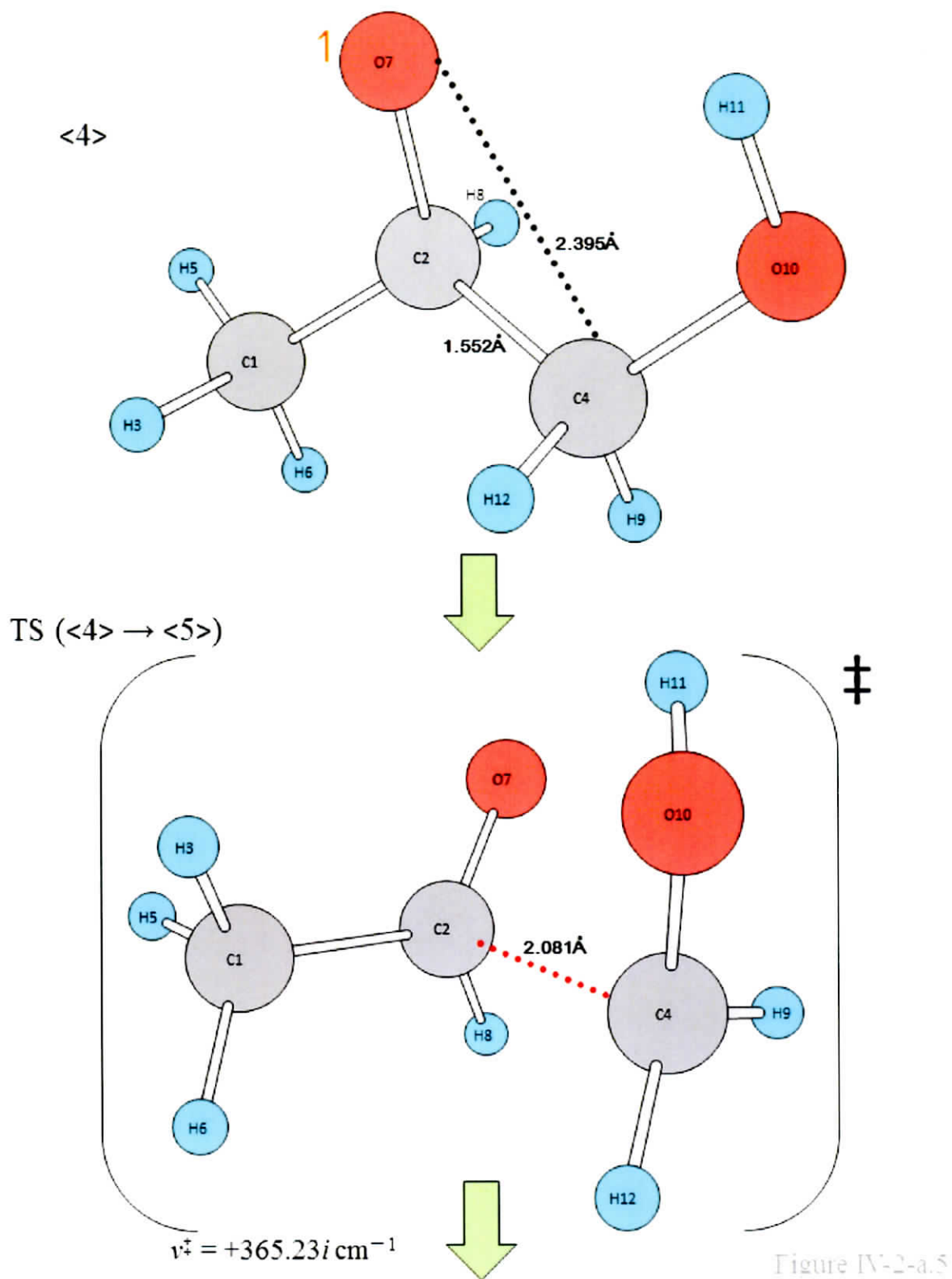
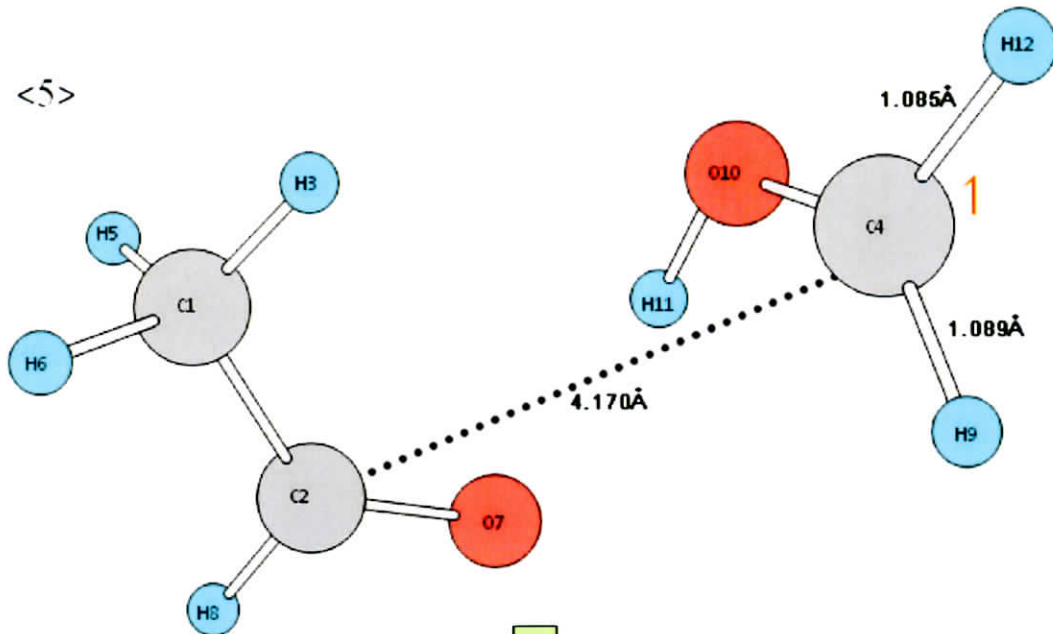


Figure IV-2-a.1

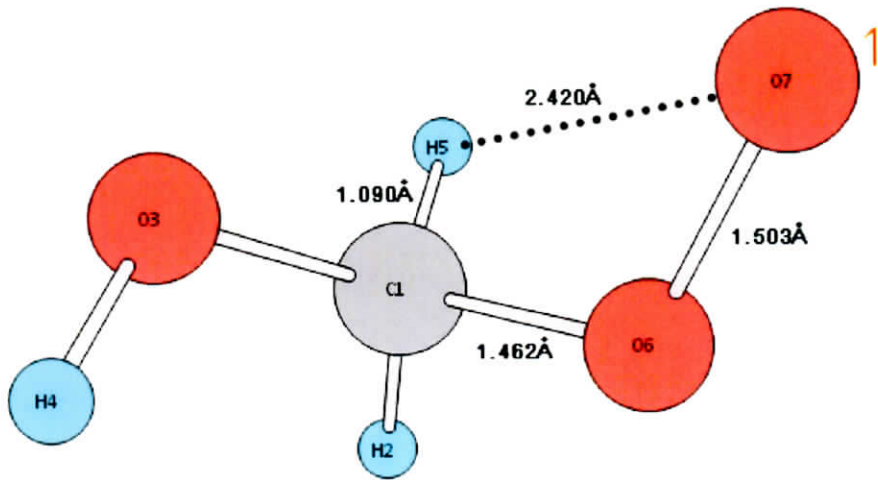


<5>



(アセトアルデヒド,
以降MeCHOと略記) ↓ + O₂

<6>



+ MeCHO

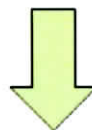
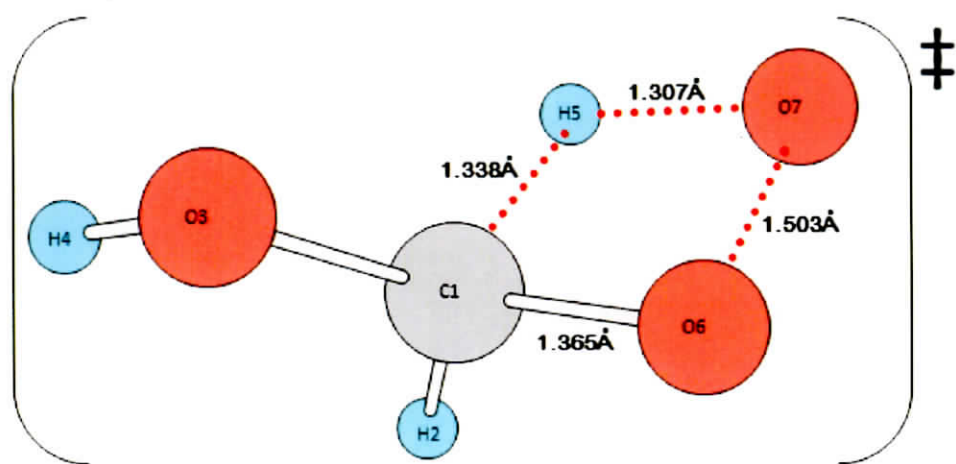


Figure IV-2-a-6

TS (<6> → <7>)



$$v^{\ddagger} = +1788.49i \text{ cm}^{-1}$$

+ MeCHO

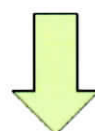
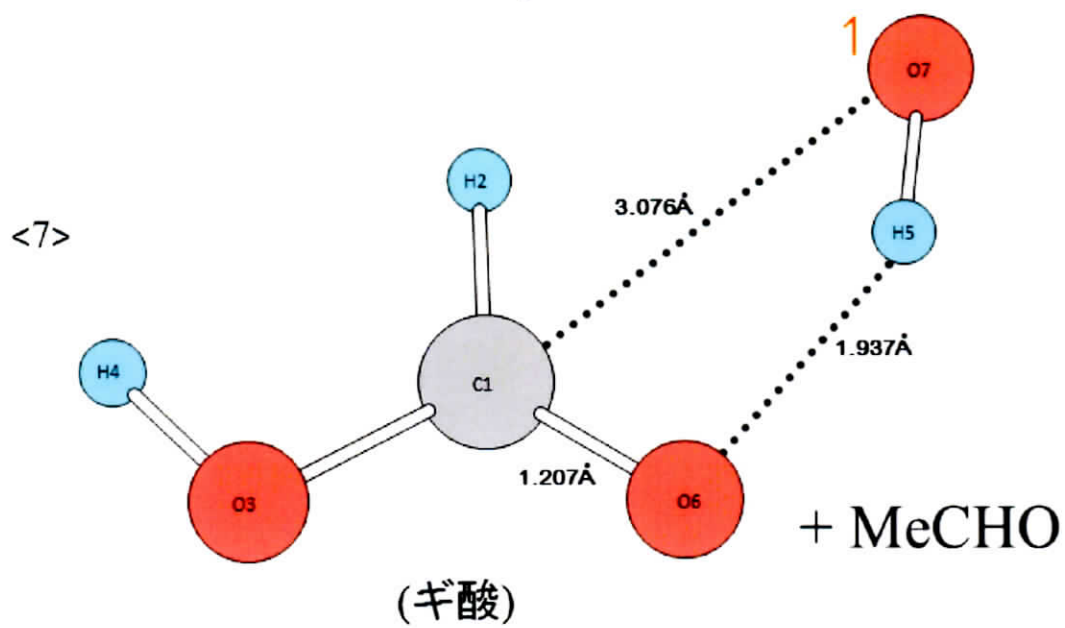
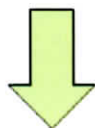


Figure IV-2-a.7

TS (<7> → <8>)

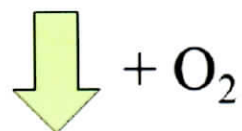
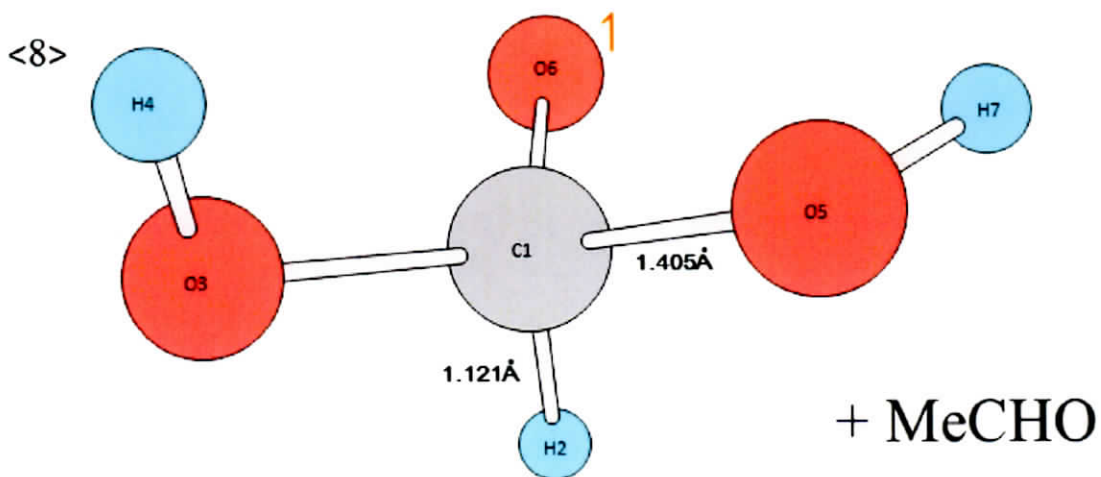
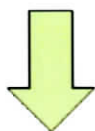
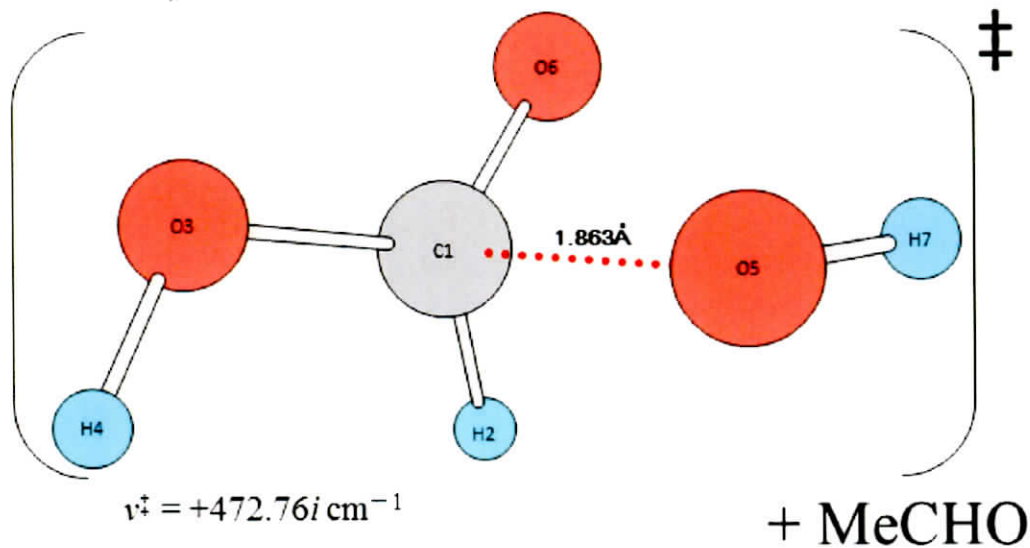
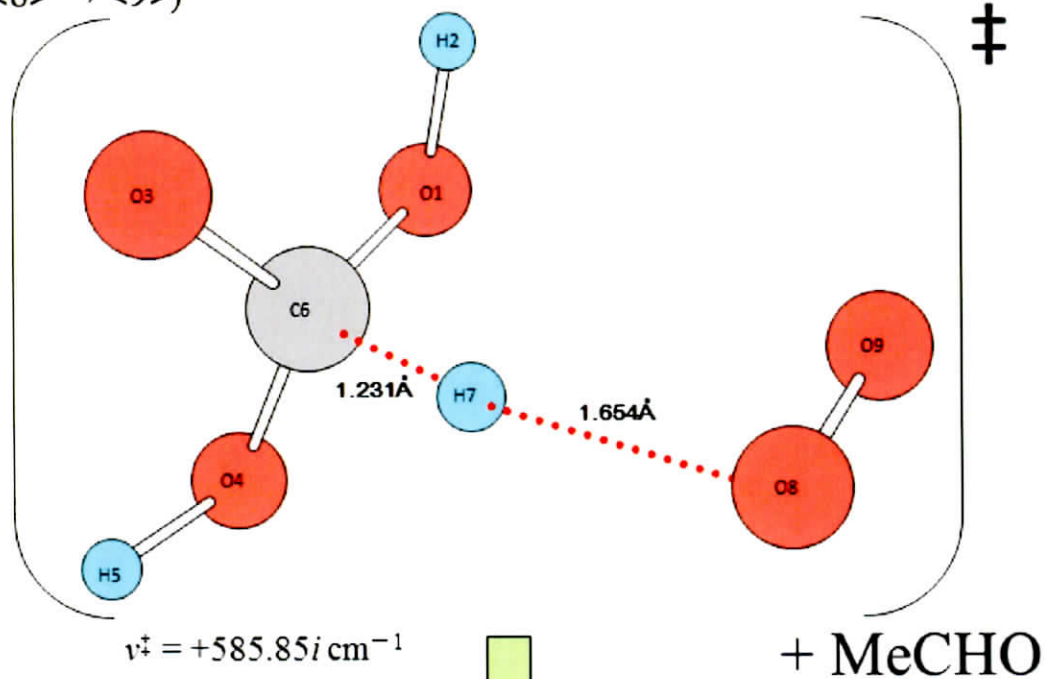


Figure IV-2-a.8

TS (<8> → <9>)



<9>

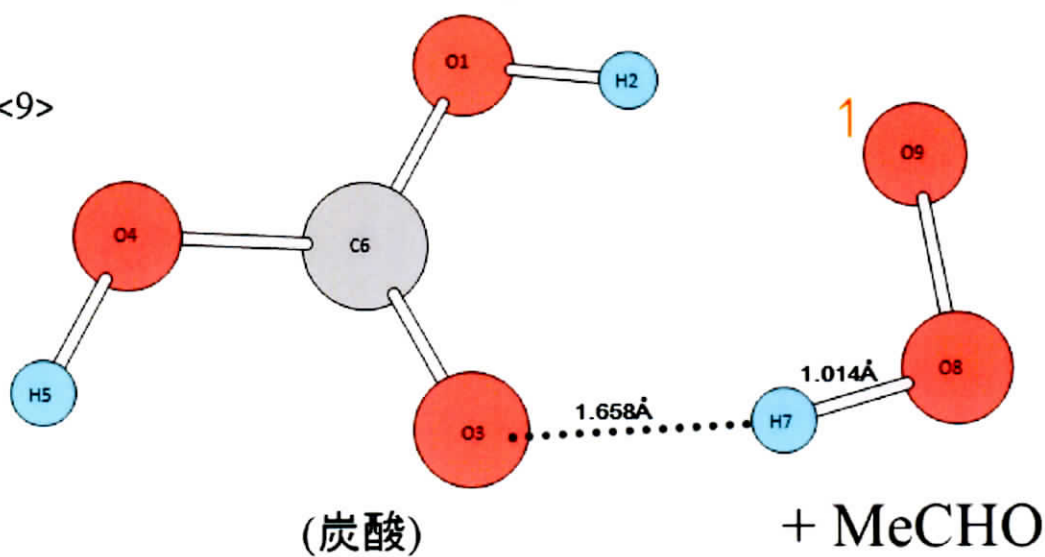
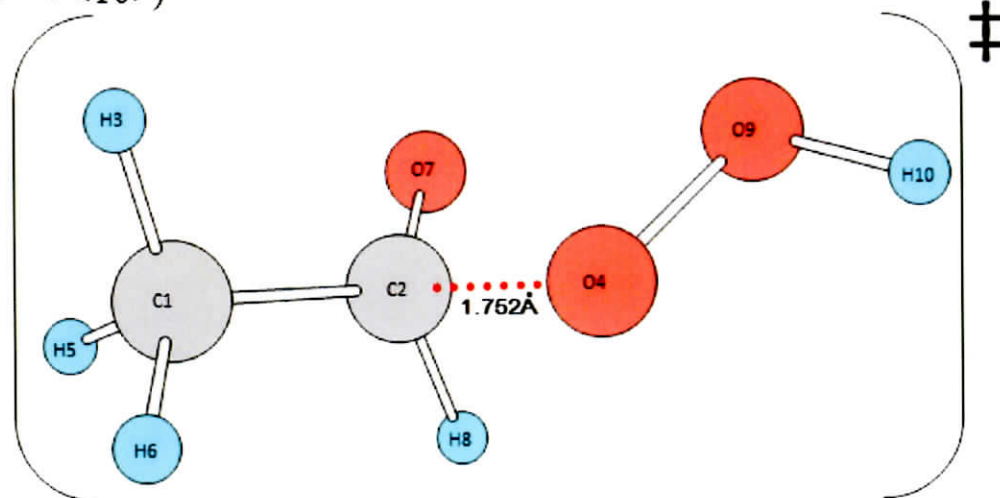


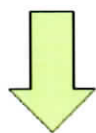
Figure IV-2-a.9

TS (<9> → <10>)

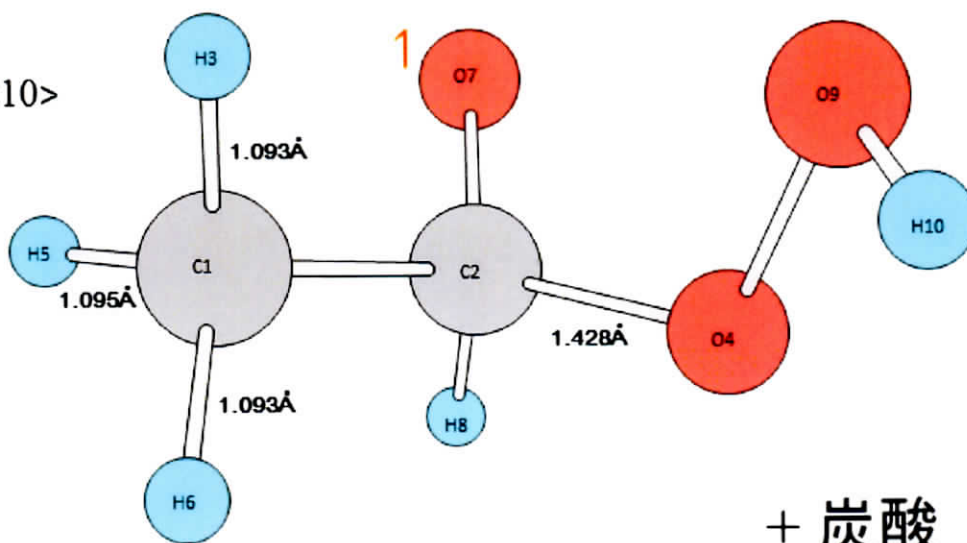


$$v^\ddagger = +653.53i \text{ cm}^{-1}$$

+ 炭酸



<10>



+ 炭酸

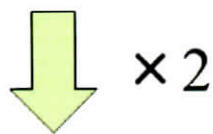
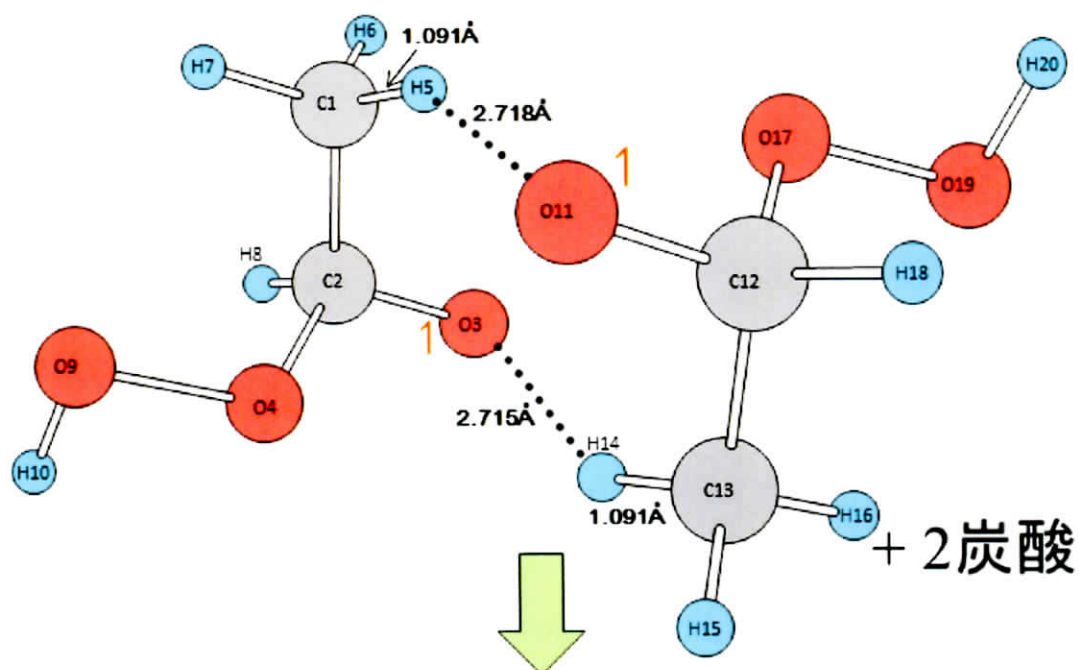


Figure IV-2-a.10

$\langle 10 \rangle \cdots \langle 10 \rangle$



TS ($\langle 10 \rangle \cdots \langle 10 \rangle \rightarrow \langle 10.5a \rangle \cdots \langle 10.5b \rangle$)

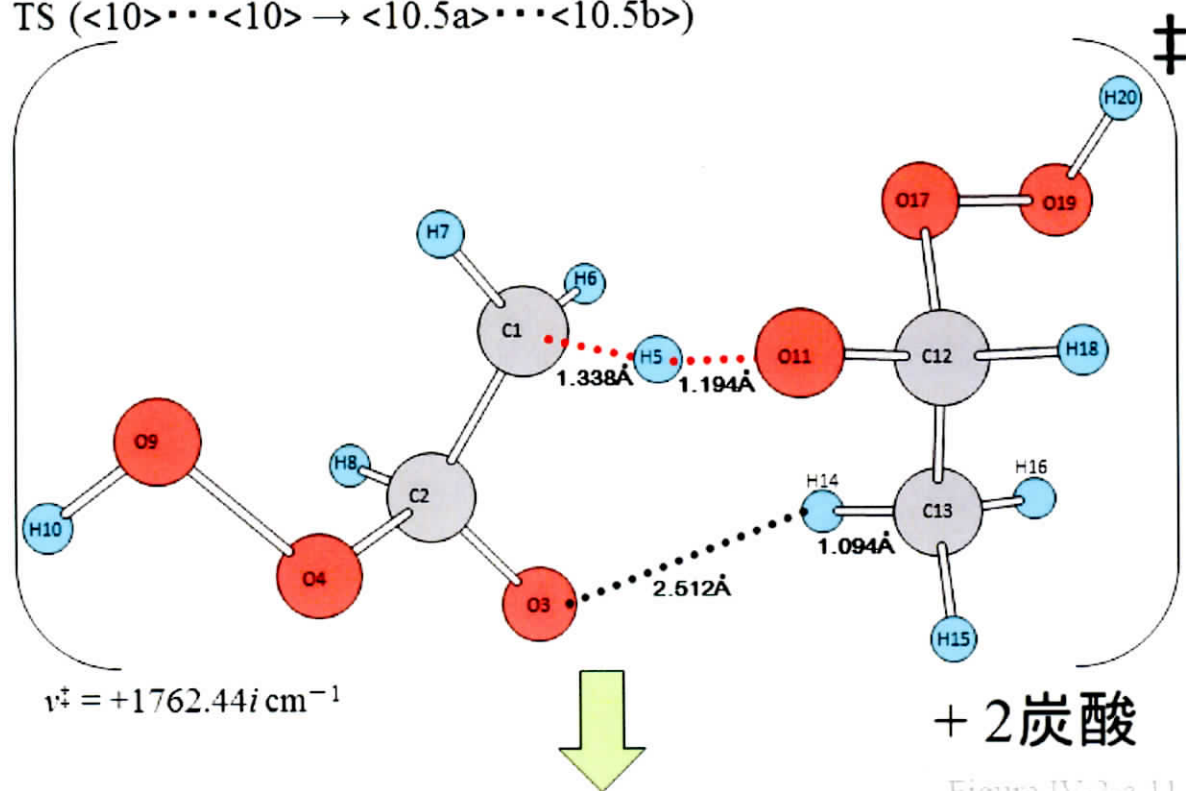
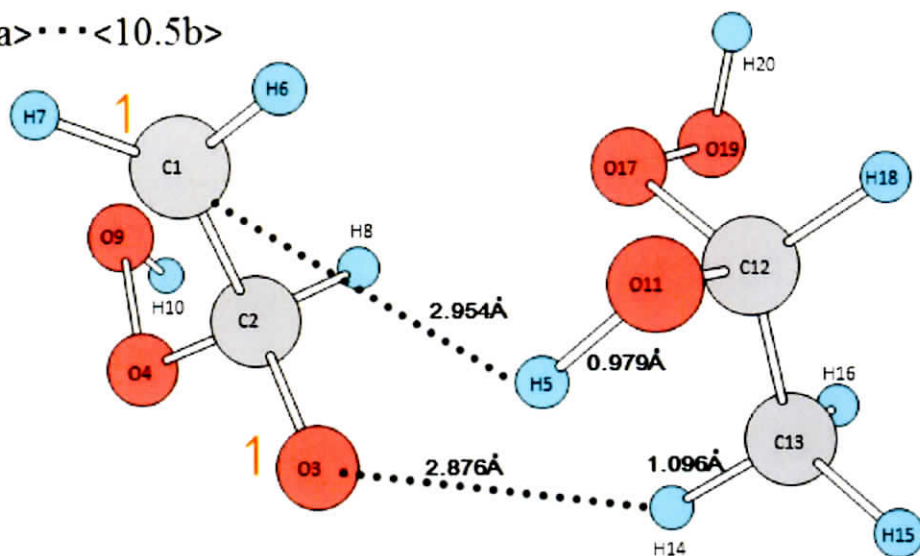


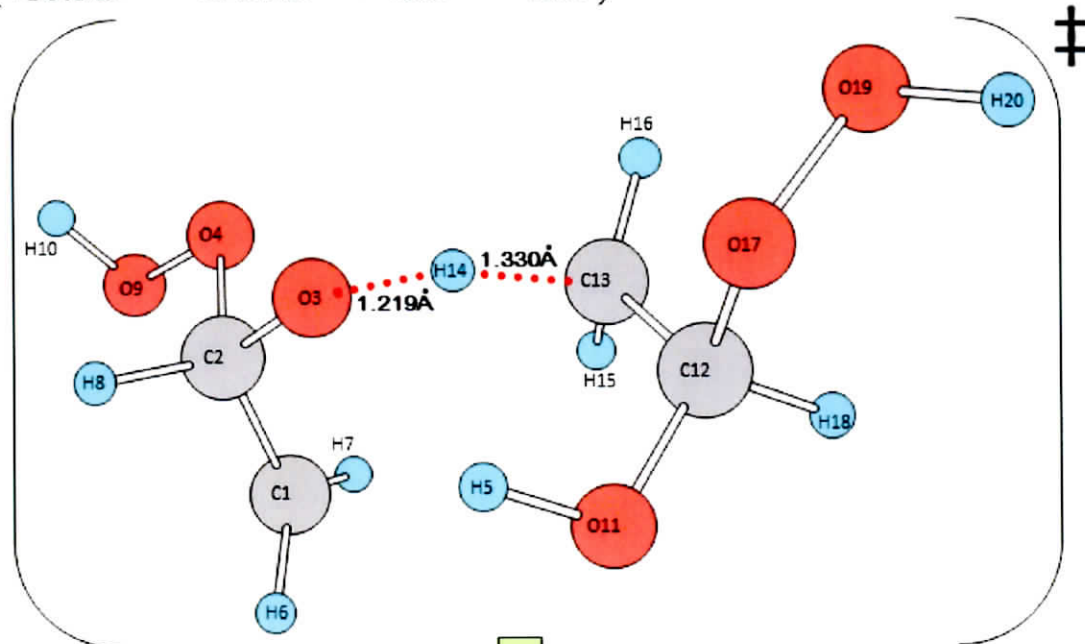
Figure IV-2-a.11

<10.5a>...<10.5b>



+ 2 炭酸

TS (<10.5a>...<10.5b> → <11>...<11>)

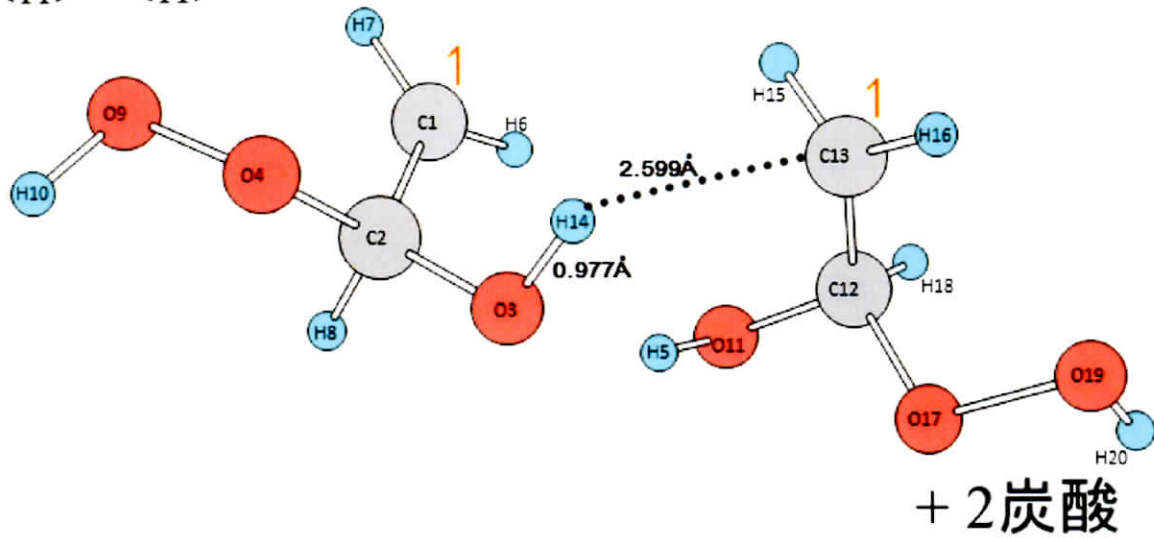


$\nu^{\ddagger} = +1655.55i \text{ cm}^{-1}$

+ 2 炭酸

Figure IV-2-a.12

<11>...<11>



----- 以下, <11>の単量体と炭酸1分子について -----

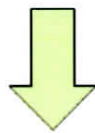
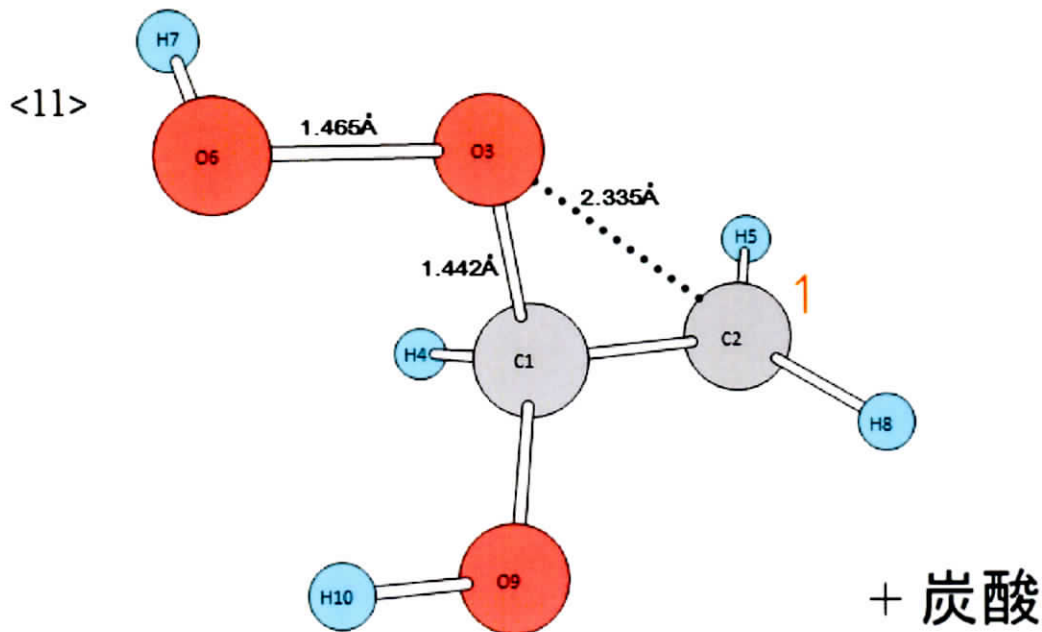
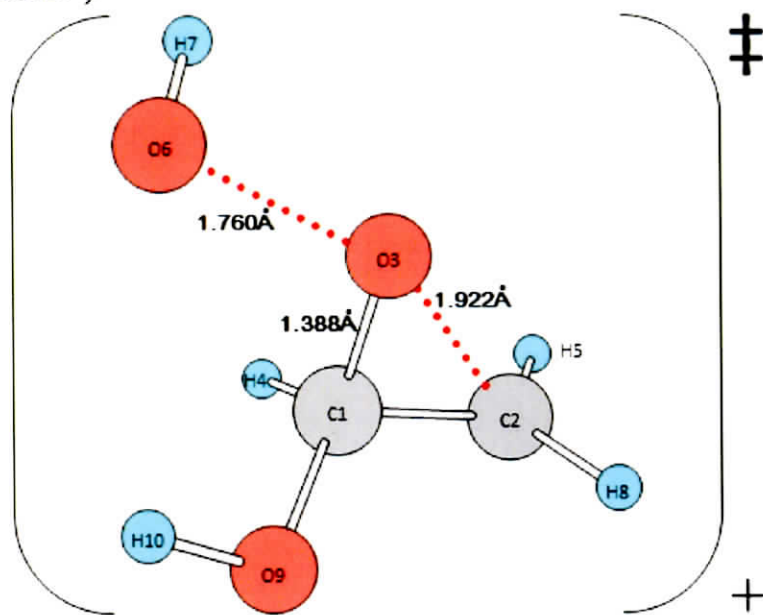


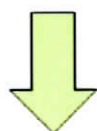
Figure IV-2-a.13

TS (<11> → <11.5>)



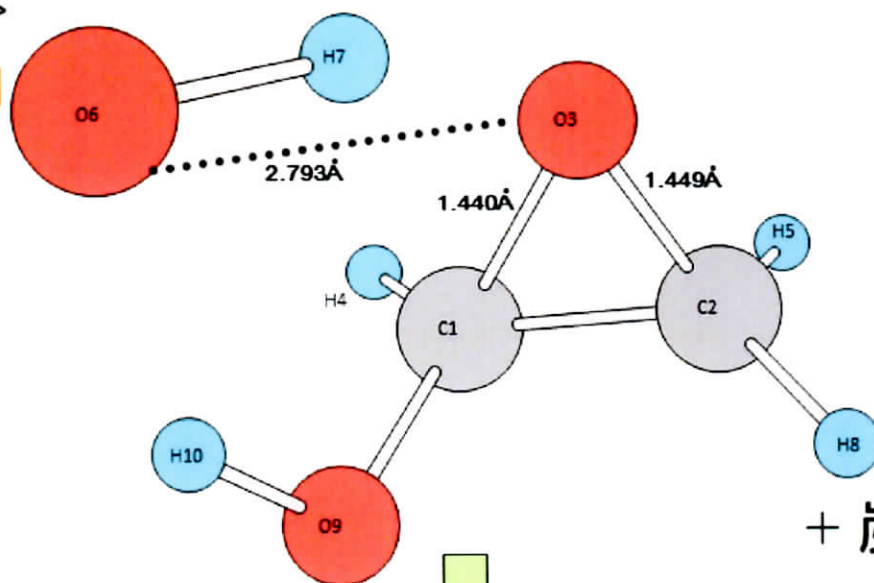
+ 炭酸

$$v_{\ddagger} = +727.94i \text{ cm}^{-1}$$



<11.5>

1



+ 炭酸

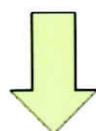
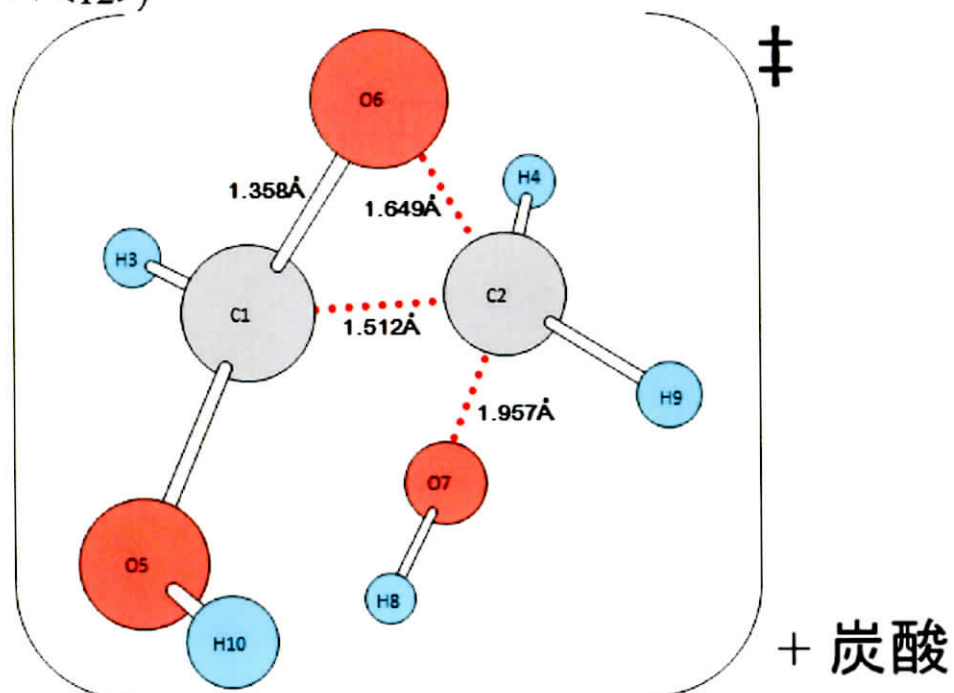


Figure IV-2-a.11

TS (<11.5> → <12>)



$\nu^\ddagger = +717.77i \text{ cm}^{-1}$

<12>

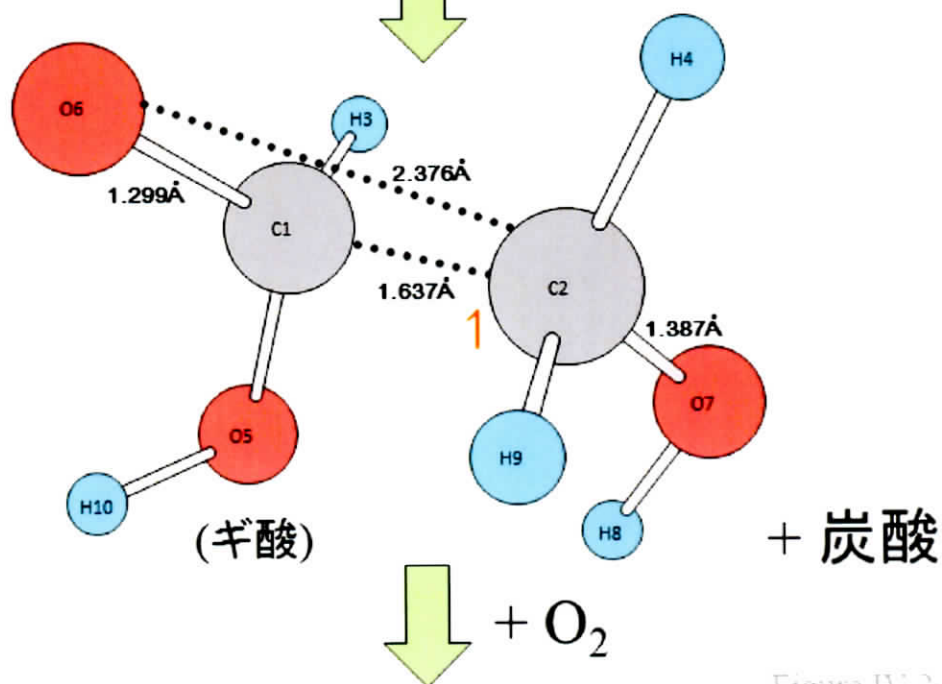
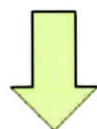
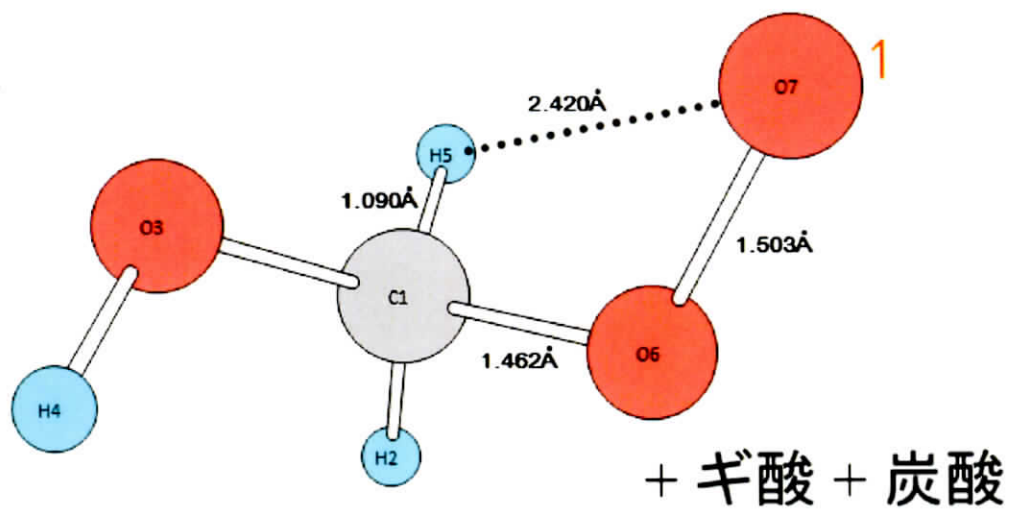
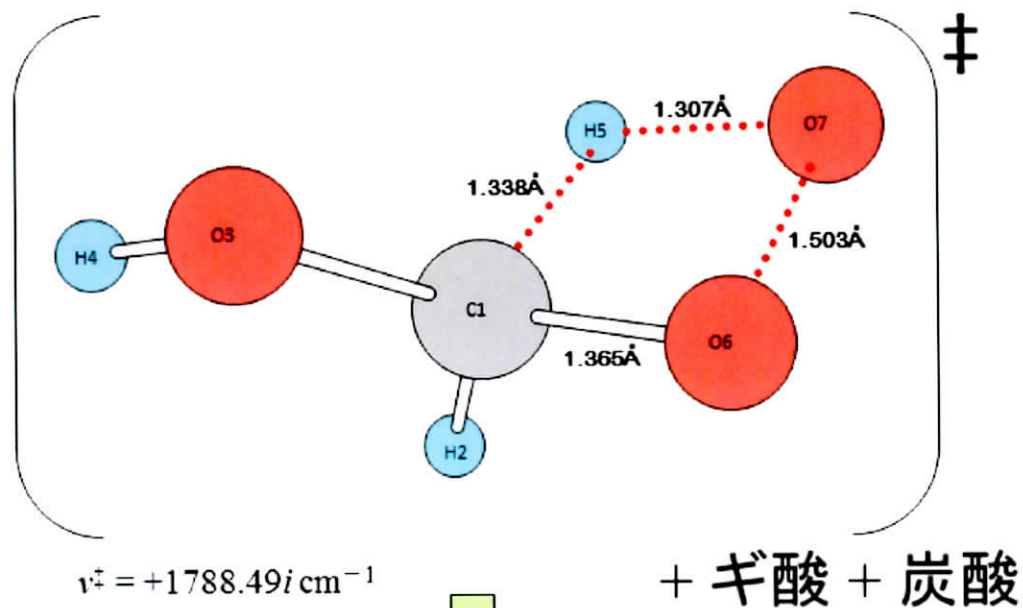


Figure IV-2-a.15

<13>



TS (<13> → <14>)



$v_i^\ddagger = +1788.49i \text{ cm}^{-1}$

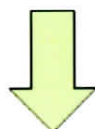
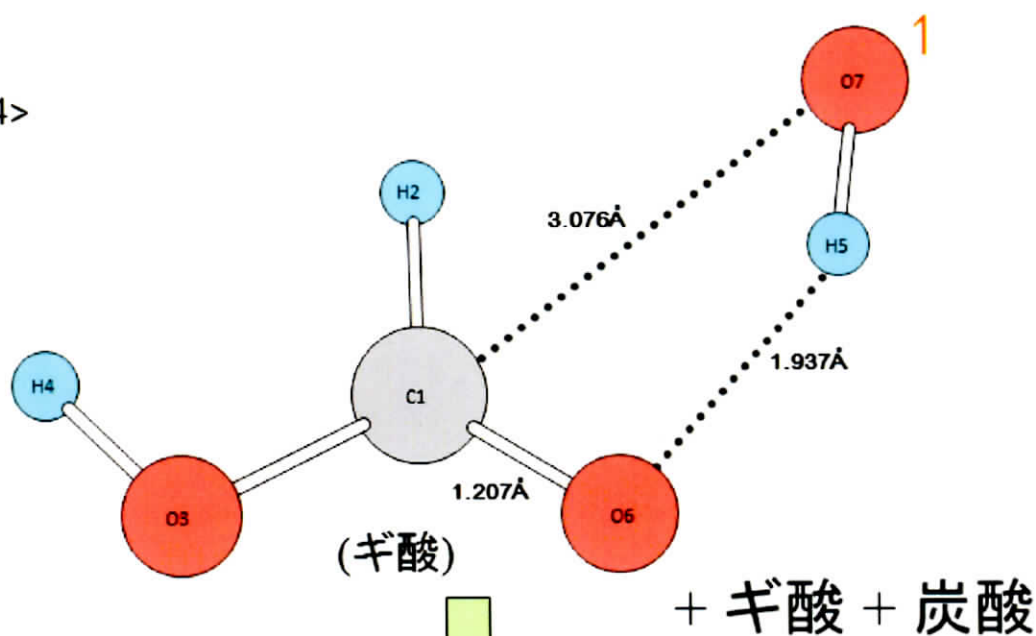


Figure IV-2-a.16

<14>



TS (<14> → <15>)

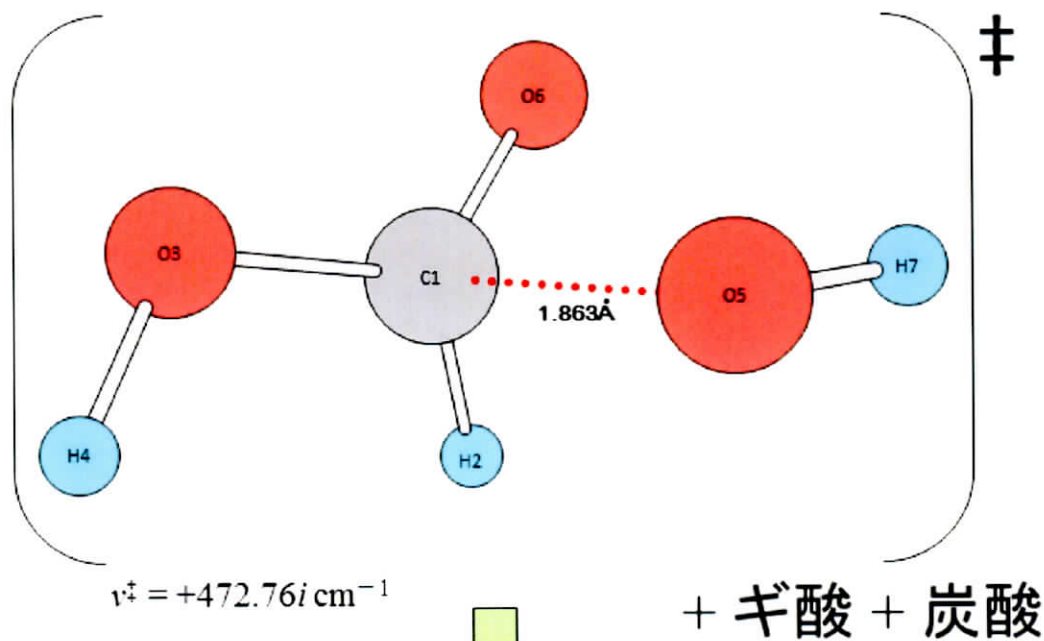
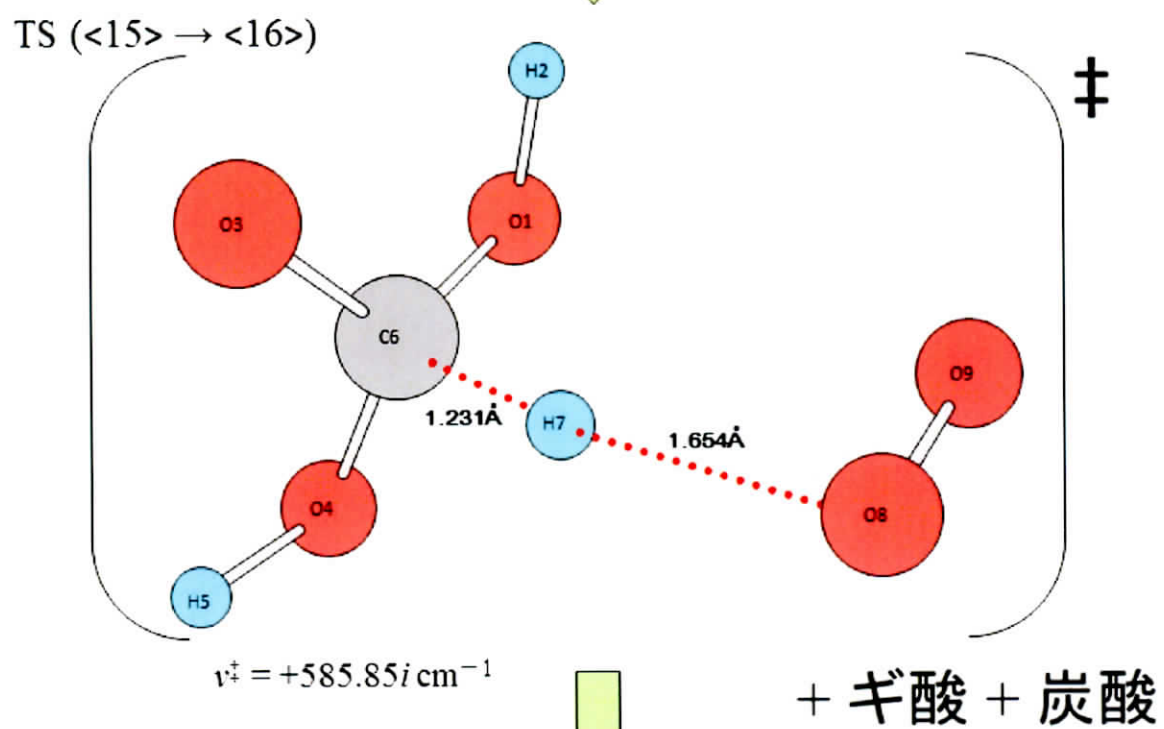
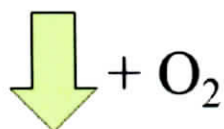
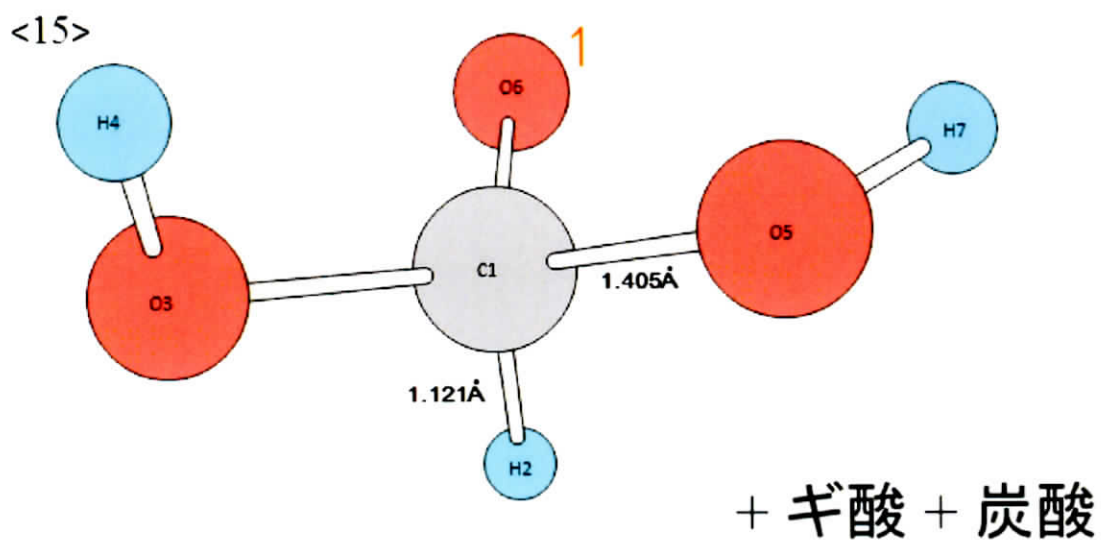
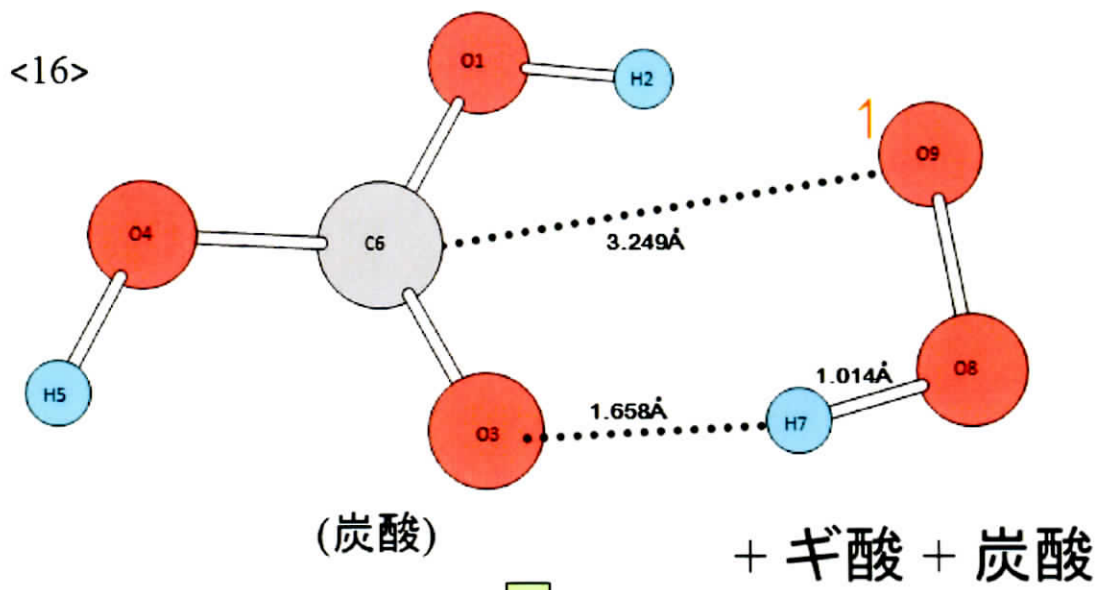


Figure IV-2-a.17

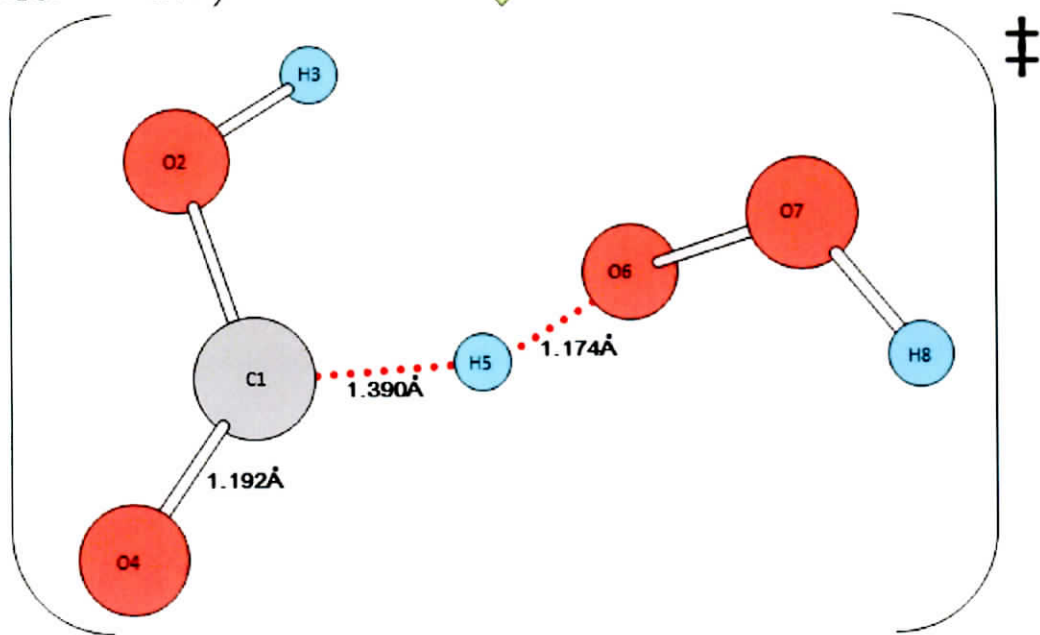


$v^{\ddagger} = +585.85i \text{ cm}^{-1}$

Figure IV-2-a.18



TS (<16> → <17>)

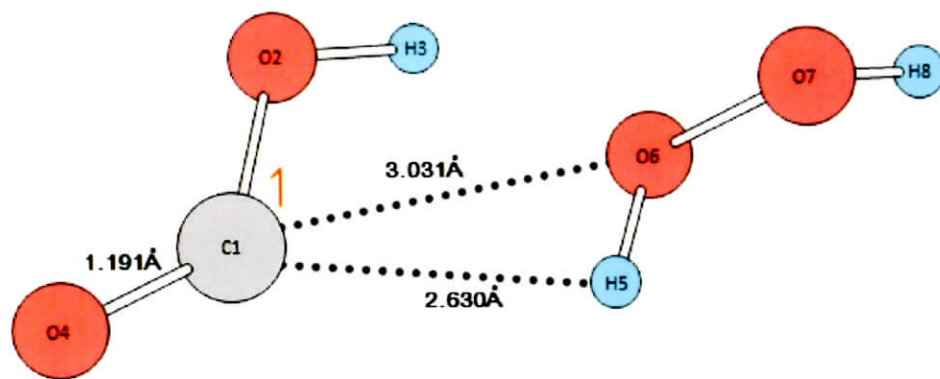


$v_{\ddagger} = +1665.55i \text{ cm}^{-1}$

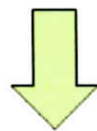
+ 2炭酸

Figure IV-2-a.19

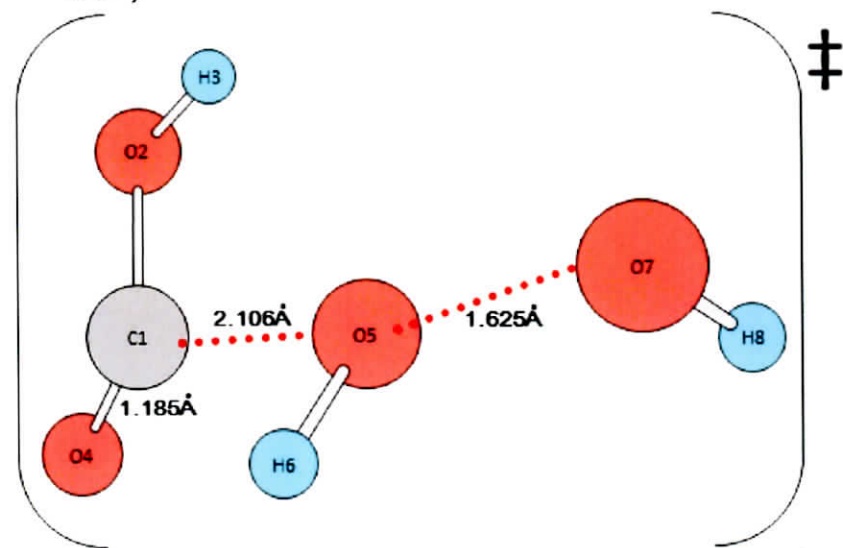
<17>



+ 2 炭酸



TS (<17> → <18>)



$\nu_{\ddagger} = +582.05i \text{ cm}^{-1}$

+ 2 炭酸

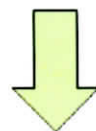
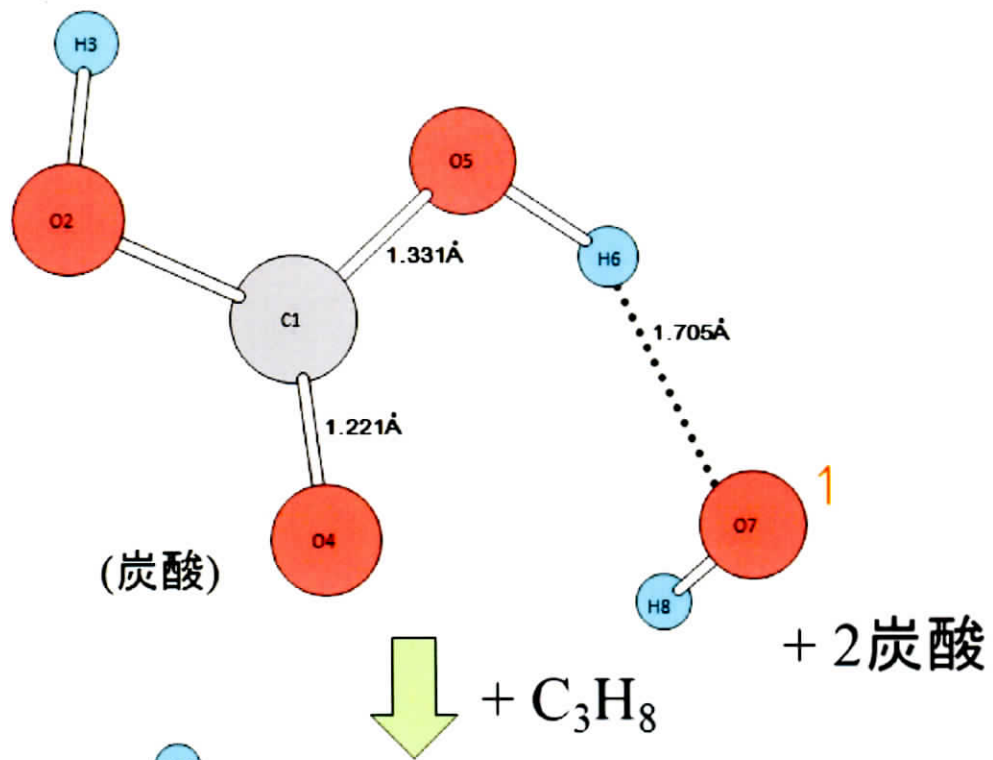


Figure IV-2-a.20

<18>



<18.5>

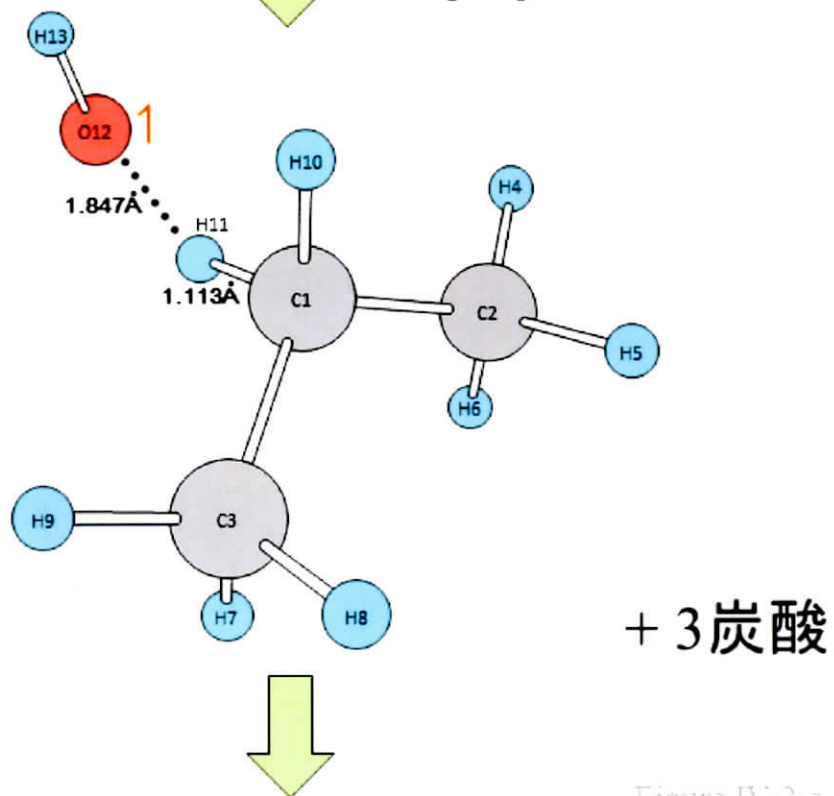


Figure IV-2-a.21

TS (<18.5> → <19>)

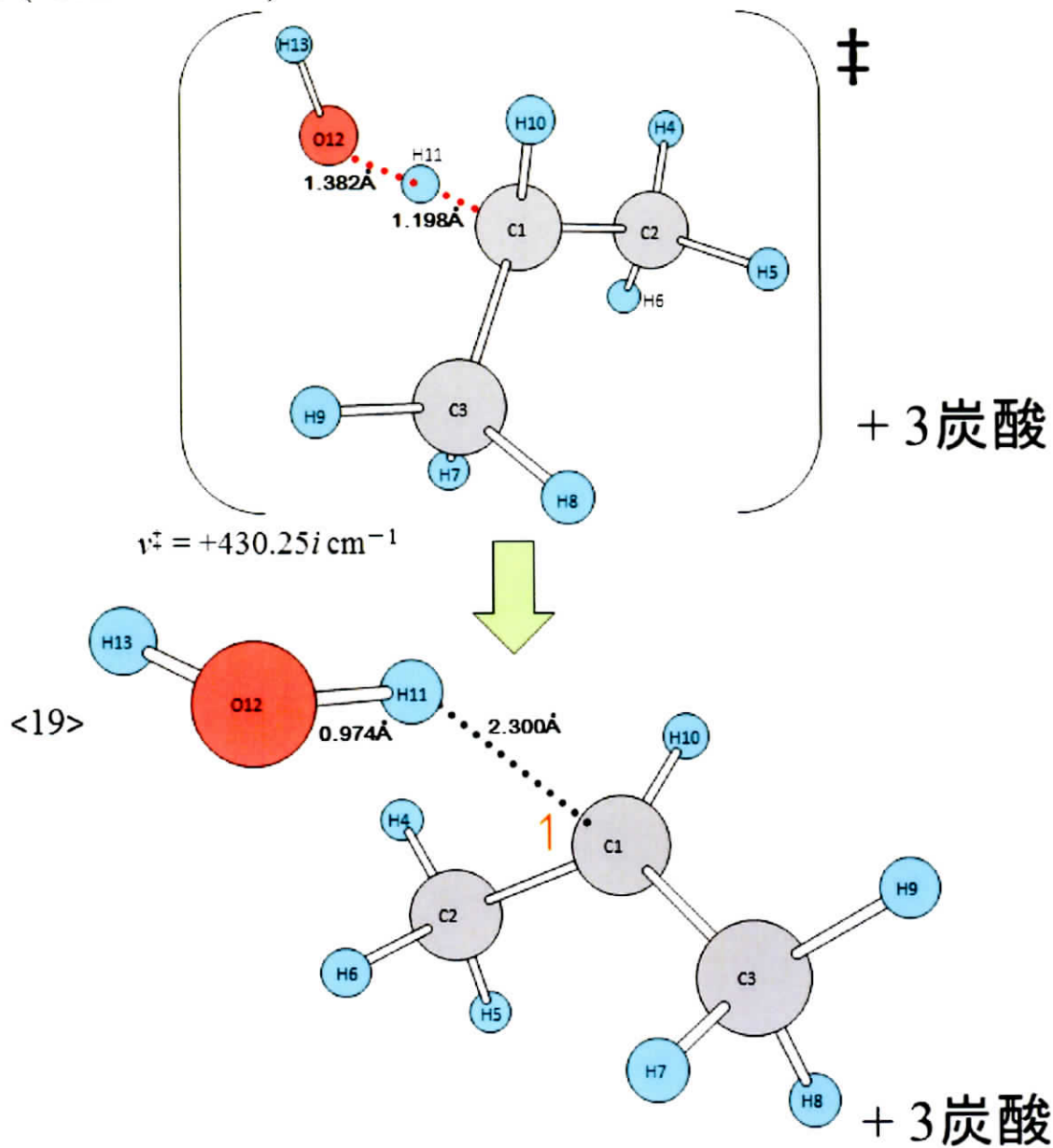
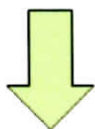
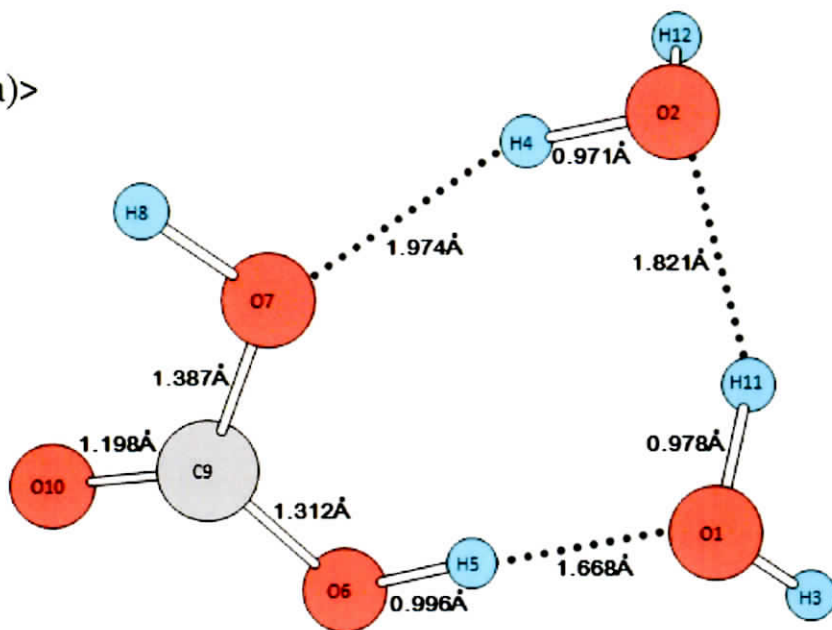


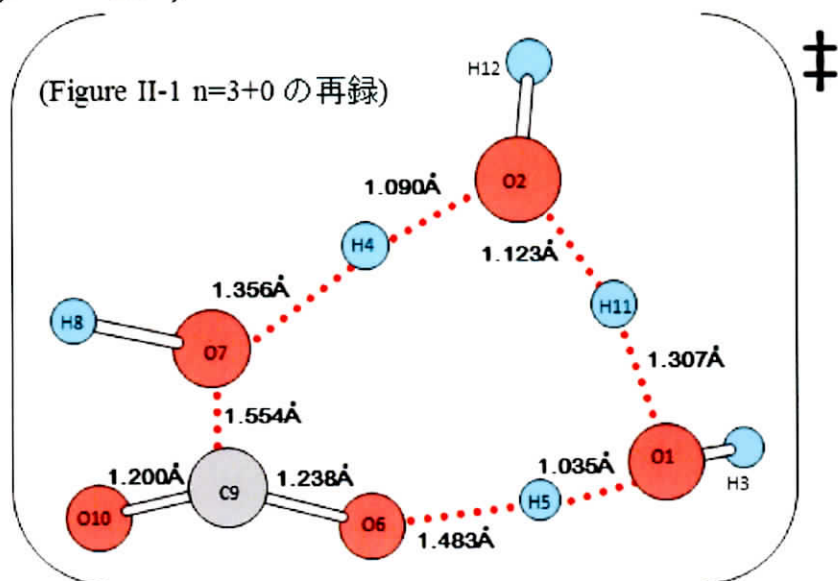
Figure IV-2-a.22

Figure IV-2-a) Figure III-3 の反応式に対応した構造変化の図。小数点付き化合物の中間体は、Figure III-3 には示されていない過渡的なもの。各中間体には、1 で不対電子の位置を示している。活性化状態(TS)にはその証拠として唯一の虚の振動数(ν^\ddagger)を付記した。

<19(a)>



TS (<19(a)> → <20>)



$v^{\ddagger} = +601.14i \text{ cm}^{-1}$
 $\Delta G^{\ddagger} = +17.19 \text{ kcal/mol}$

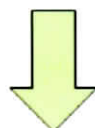
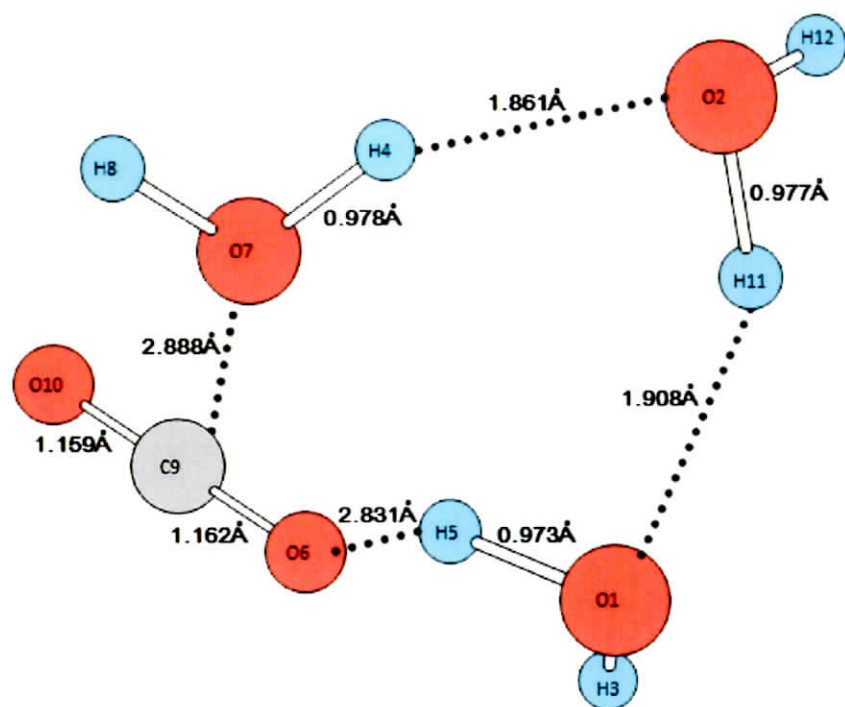


Figure IV-2-b.1

<20>



<19(b)>

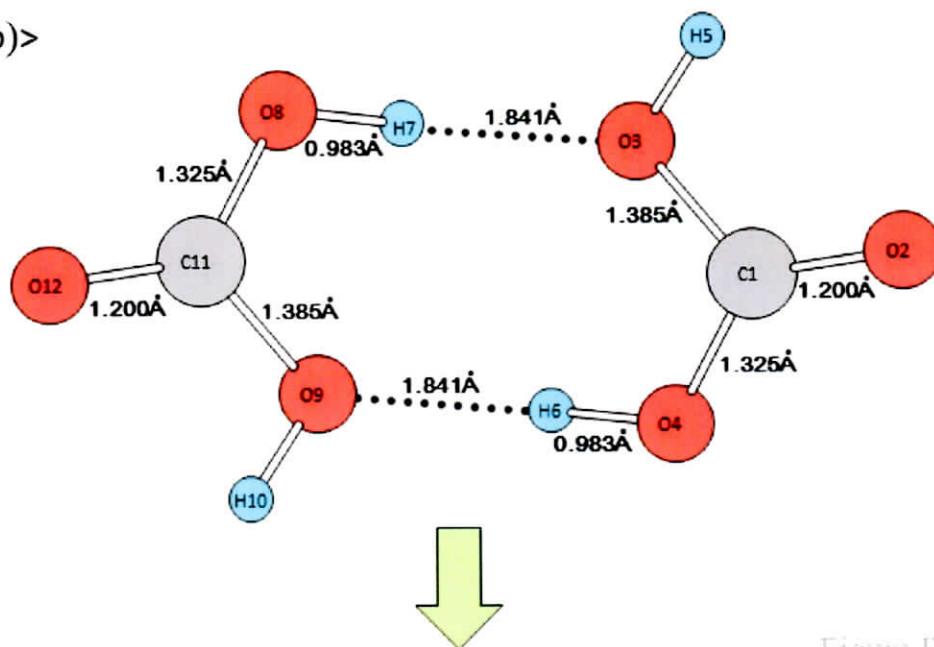
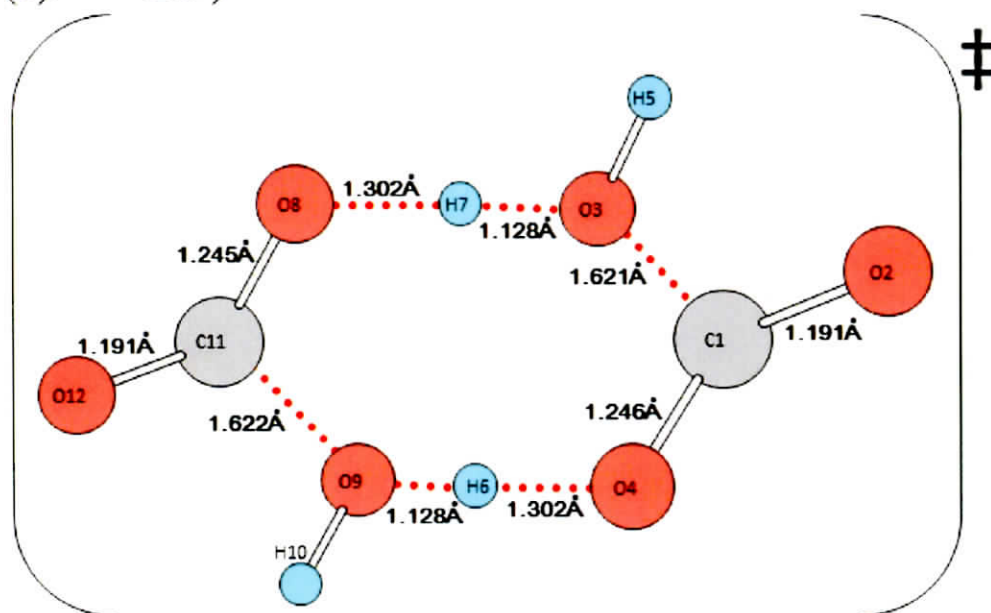


Figure IV-2-b.2

TS (<19(b)> → <20>)



$v^\ddagger = +888.65i \text{ cm}^{-1}$
 $\Delta G^\ddagger = +25.26 \text{ kcal/mol}$

<20>

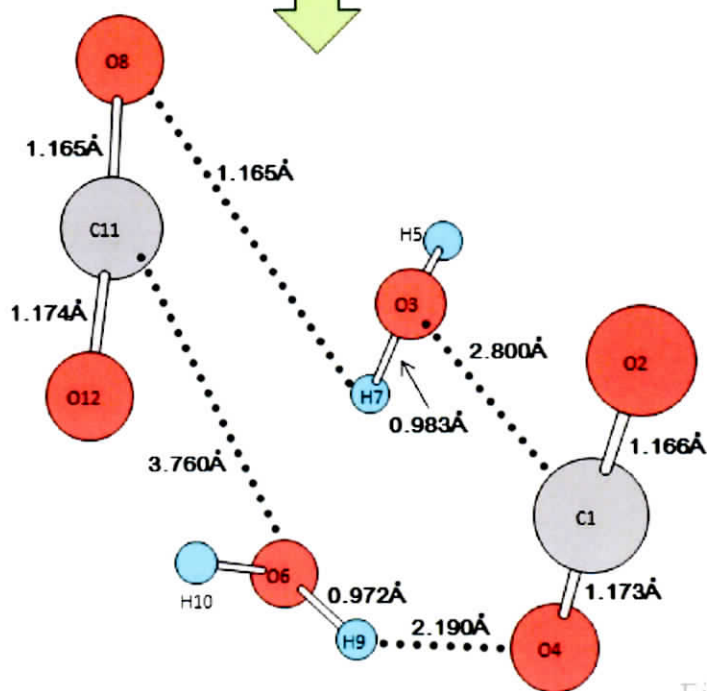
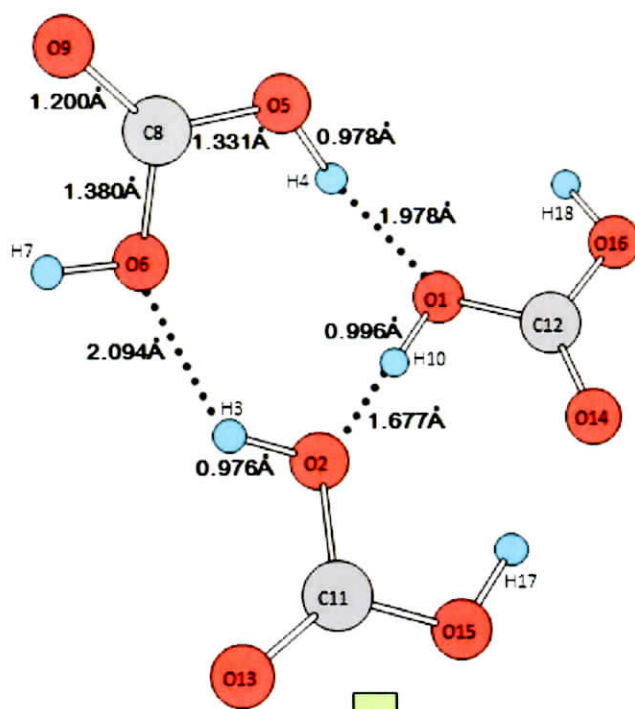
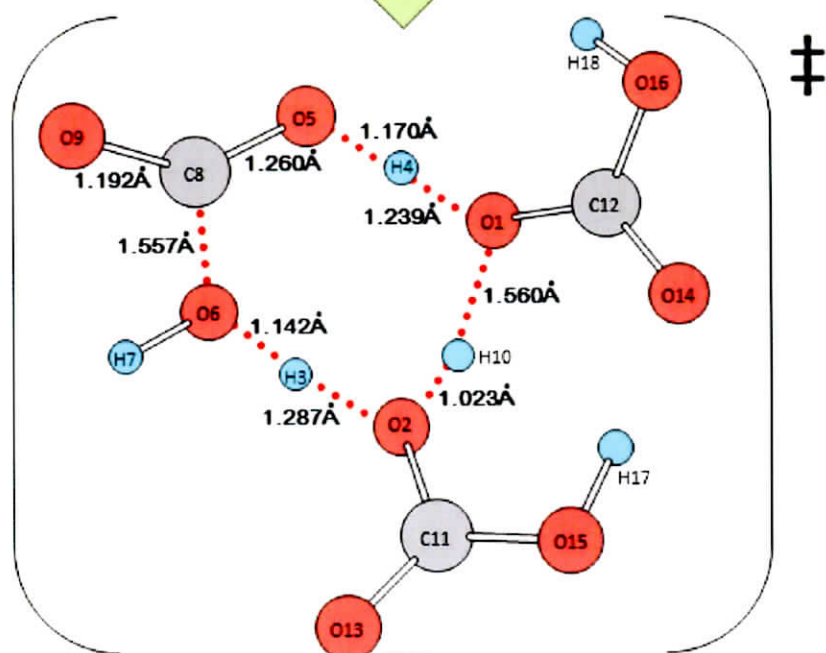


Figure IV-2-b.3

<19(c)>



TS (<19(c)> → <20>)



$\nu^{\ddagger} = +912.92i \text{ cm}^{-1}$
 $\Delta G^{\ddagger} = +23.99 \text{ kcal/mol}$

Figure IV-2-b.1

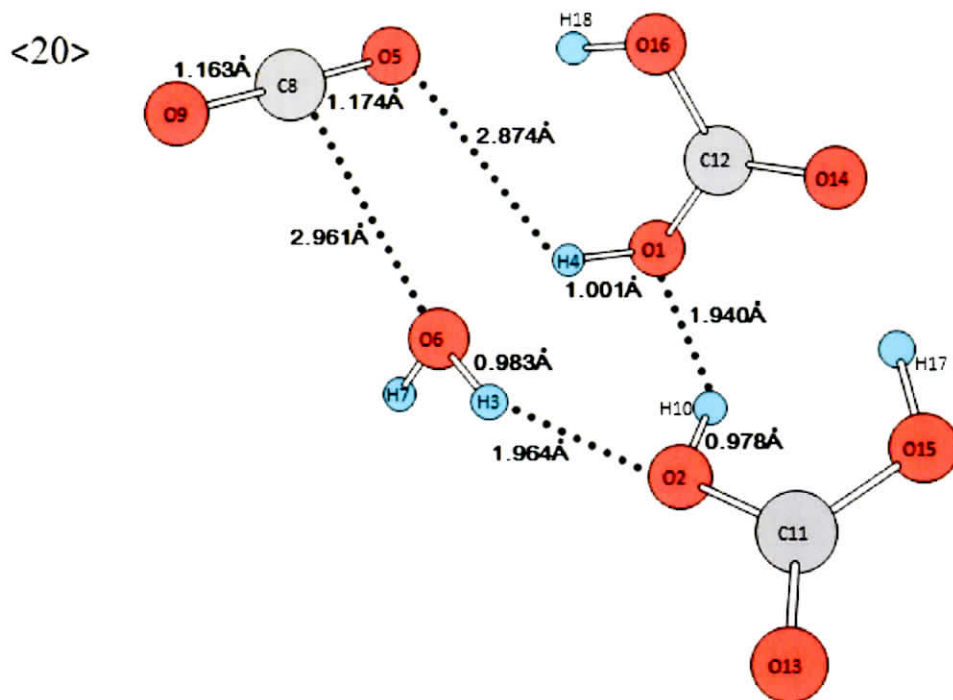


Figure IV-2-b.5

Figure IV-2-b) 炭酸分子が二酸化炭素と水分子に分解する経路。水和の逆反応である<19(a)> → <20>の経路が最も有利であった。

第 IV-3 節 基底関数及び計算精度と負荷の相関関係

本研究では Gaussian という、分子軌道法を用いて化学構造を計算するプログラムを用いている。Gaussian シリーズは J.A.Pople を中心に開発され、1970 年に Gaussian70 が発表された。以降、Gaussian76,80,82,86,88,90,92,94,98,03 と、様々な機能の追加や計算効率の上昇等の改良を重ね、最新版として Gaussian09 が発表された。Gaussian09 は 2011 年 1 月時点で revision B であり、利用者の情報提供等によって細かな修正がいくつか行われた。本研究は Gaussian09 が発表された直後で導入する過渡期だったため、計算の殆どは Gaussian03[文献 II-14]を用いた。なお、分子軌道法及び Gaussian と入力方法の詳細は、本研究室の卒業論文にて度々解説されているため、本節では基本的な説明と補足以外は割愛する。

・密度汎関数法

密度汎関数法(Density Functional Theory : DFT 法)は、ハミルトニアンに近似を導入する方法である。分子軌道計算に必要な積分自体の計算を簡略化し、電子相関を含んだ形で基底状態のエネルギーと電子密度を正確に決定しようとする方法である(波動関数に対応するオービタルは用いられるが、波動関数を求めるものではない)。本研究では、DFT 法の中でも非常に精度が高いと言われている B3LYP 法を主に用いている。

・基底関数

分子内の数学的表現。電子を一定空間に制限して計算サイズ(=基底関数のサイズ)を表す。基底関数が大きいほど、電子の振る舞いを記述する柔軟性が高く、分子軌道をより正確に近似できる。つまり、より大きな基底関数系を用いると、計算の精度が高くなる。しかし、計算精度を高くするのに伴い、計算機にかかる負担も大きくなり、計算時間も増す。そのため、研究するにあたって、計算精度と基底関数の大きさについて調整する必要がある。Figure IV-3-a は水分子を例に、本節で使用した基底関数の種類と数の関係を表したものである。

最小基底系(minimal basis set) : (例) STO-3G

3-21G でも大きすぎるような系に対して、定性的な結果を求める時に用いる。特徴として、この基底は計算時間は短くてすむが、化学的性質を表すには誤差が多い。利点は原子殻に対応しているので、フロンティア オービタルの解析に使われることが多い。

split valence 系 : (例) 3-21G, 6-31G

原子価領域に2つの関数を置くため、軌道を良く表現できる。Huzinaga-Dunning の DZ(Double Zeta)基底関数や Pople らの 6-31G 基底関数, 3-21G 基底関数が良く用いられる。

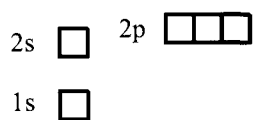
分極関数 : (例) 6-31G* (6-31G(d)), 6-31G** (6-31G(d, p))

分子内では、原子が他の原子と結合しているため、s オービタルであっても結合方向に歪んでいる可能性がある。この結合のゆがみを表すために、方位量子数が1つ大きいオービタルを加える方法。なお、本来 d 軌道は5個であるが、6個の軌道(x^2 , y^2 , z^2 , xy , zy , zx)を用いることもある。見出しとして挙げたうちの前者(6-31G*)は水素以外の原子に d-オービタルを加えたもの、後者(6-31G**)は水素に p-オービタル、水素以外に d-オービタルを加えたものを表す。

diffuse orbital : (例) 6-311+G** (6-311+G(d, p))

方位量子数は同じだが、そこにさらに補正を加えて近似する計算方法である。アニオン系や励起状態の計算などにおいて、特に重要な方法である。

① B3LYP / STO-3G



O 原子

5 個

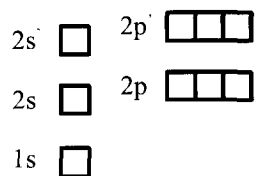
基底関数: 合計 7 個



H 原子

2×1 個 = 7 個

② B3LYP / 3-21G



O 原子

9 個

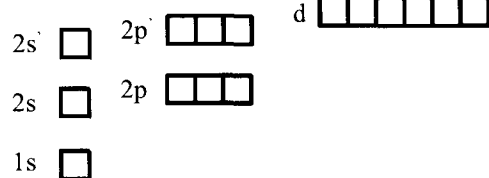
基底関数: 合計 13 個



H 原子

2×2 個 = 13 個

③ B3LYP / 6-31G(d)



O 原子

15 個

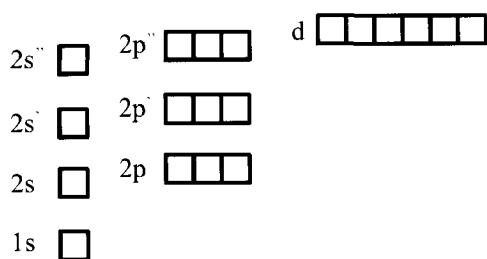
基底関数: 合計 19 個



H 原子

2×2 個 = 19 個

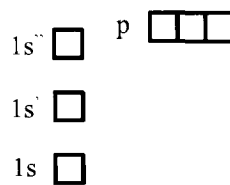
④ B3LYP / 6-311G(d, p)



O 原子

19 個

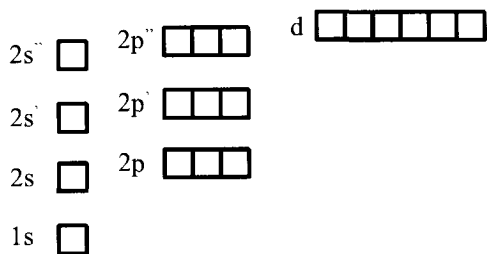
基底関数 : 合計 31 個



H 原子

2×6 個 = 31 個

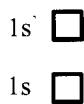
⑤ B3LYP / 6-31+G(d)



O 原子

19 個

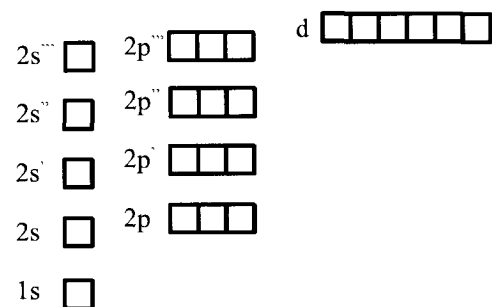
基底関数 : 合計 23 個



H 原子

2×2 個 = 23 個

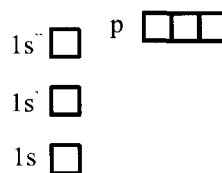
⑥ B3LYP / 6-311+G(d, p)



O 原子

23 個

基底関数 : 合計 35 個



H 原子

2×6 個 = 35 個

Figure IV-3-a) 6d 軌道による H₂O の基底関数の種類と数の関係。①は最小基底, ②は split valence 系, ③と④は分極関数, ⑤と⑥が diffuse orbital を加えた基底関数を示している。基底関数の数は小さい順に並べると① < ② < ③ < ⑤ < ④ < ⑥となり, ④と⑤が図の順と入れ替わる。“ / ” の左側には B3LYP を示しているが, 基底関数のサイズは, 他の方法(RHF や CI 等)であっても共通である。

計算精度の比較、計算精度と計算時間の関係を示す。比較には水(H₂O)、アンモニア(NH₃)、エタノール(C₂H₅OH)、ベンゼン(C₆H₆)分子を用いた。

Figure IV-3-bは基底関数の種類と計算精度の関係である。計算精度は気相でのプロトン親和力 PA(Proton Affinity)で比較した。グラフの縦軸は実測値との誤差(kcal/mol)、横軸は基底関数の種類である。横軸の丸付き番号はFigure IV-3-aの基底関数の種類に割り振った番号と対応している。基底関数が小さい(計算精度が低い)①や②はも誤差が大きい。逆に基底関数の大きい(計算精度の高い)④や⑥はどの計算でも誤差があまり大きくないことがわかる。また、Gaussian03(青色)とGaussian09(赤色)の計算精度は殆ど変わらない。

■ Gaussian03 ■ Gaussian09

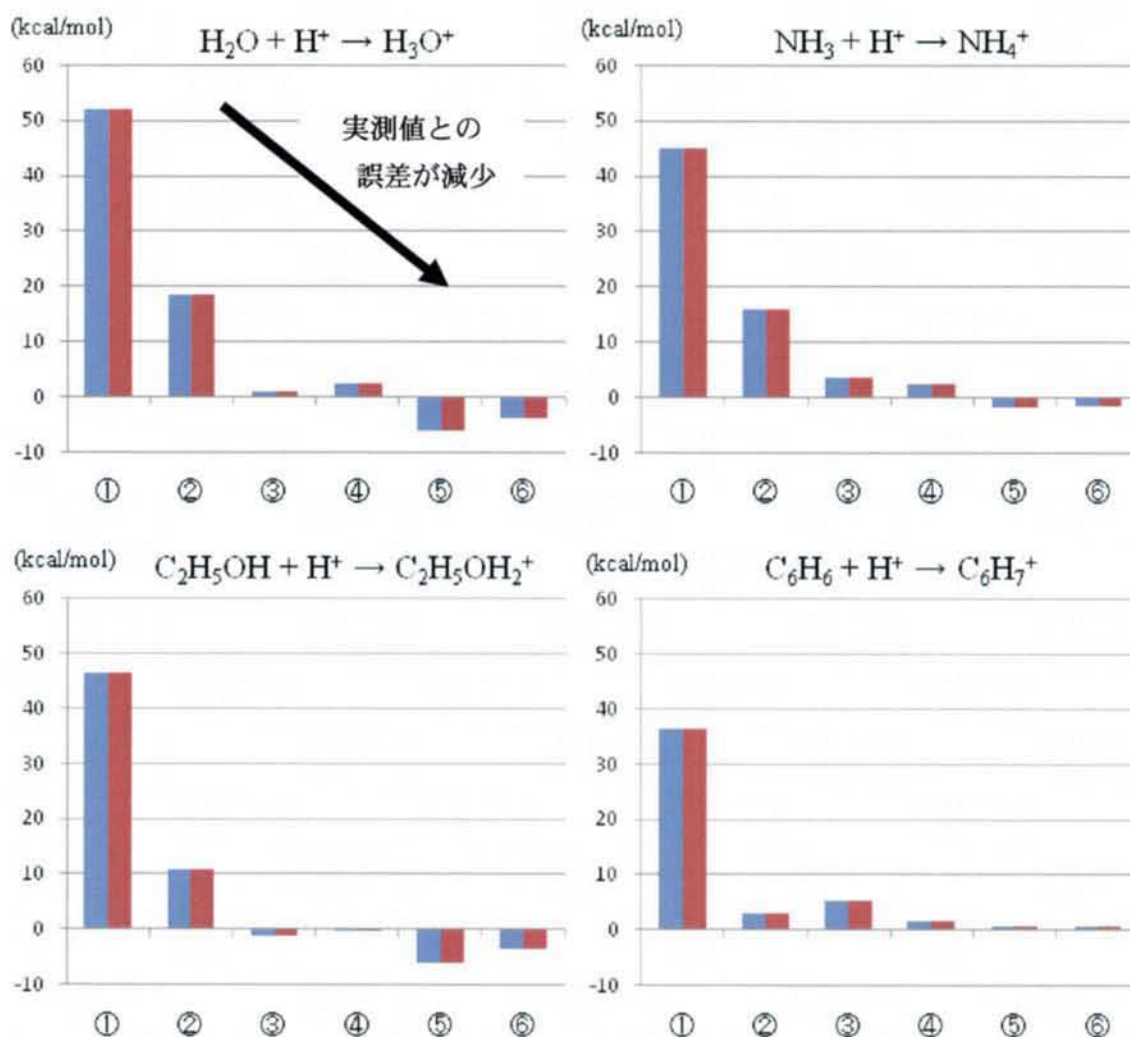


Figure IV-3-b) 各基底関数における PA の実測値と計算値の誤差。縦軸は実測値との誤差を示している。実測値のエネルギーより計算値のエネルギーが大きい場合は正、小さい場合は負の値で表わしている。

次に、計算精度と計算時間の相関関係を示す。Table IV が用いた分子の基底関数の大きさ、Figure IV-3-c が計算精度と計算時間の関係である。Figure IV-3-c 左側の大きめのグラフは計算にかかった時間、右側にある小さめのグラフは計算にかかった時間の内訳(上：構造最適化、下：振動解析)である。基底関数の小さい H₂O や NH₃ は計算精度や Gaussian03 と Gaussian09 間で計算時間に大きな差はない。しかし、C₂H₅OH、C₆H₆ と分子が大きくなるにつれて、基底関数が増える(計算精度が高くなる)と計算時間が増している。また、基底関数が大きくなるに従って、同じ精度でも Gaussian09 の方が計算時間が短くなっている。これは、Figure IV-3-c 右側を見るとわかるように、Gaussian09 の方が振動解析にかかる時間が短いためである。本節では記述していないが、これよりもさらに精度の高い計算も存在する。それらの計算についても例外なく、基底関数が大きくなるにつれて計算時間は増す。計算時間が増すことは、それだけ計算の負荷が大きい。そのため、計算したいものに応じて計算方法や基底関数、計算負荷のバランスを考慮し、最適のものを選択する必要があると言える。なお、本研究で最も大きな基底関数は 1119 次(RB3LYP/6-311+G**)で、振動解析のみで 1 日以上かかる。

	① (STO-3G)	② (3-21G)	③ (6-31G*)	④ (6-311G**)	⑤ (6-31+G*)	⑥ (6-311+G**)
H ₂ O	7	13	19	31	23	35
NH ₃	8	15	21	37	25	41
C ₂ H ₅ OH	21	39	57	93	69	105
C ₆ H ₆	36	66	102	150	126	174

Table IV-3) H₂O, NH₃, C₂H₅OH, C₆H₆ の基底関数の種類(計算精度)毎の数

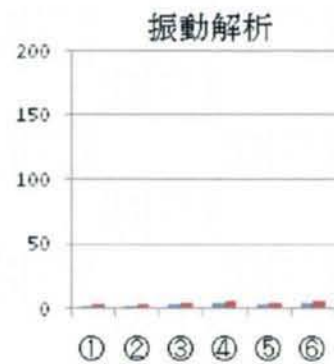
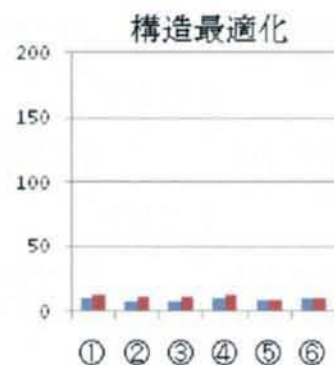
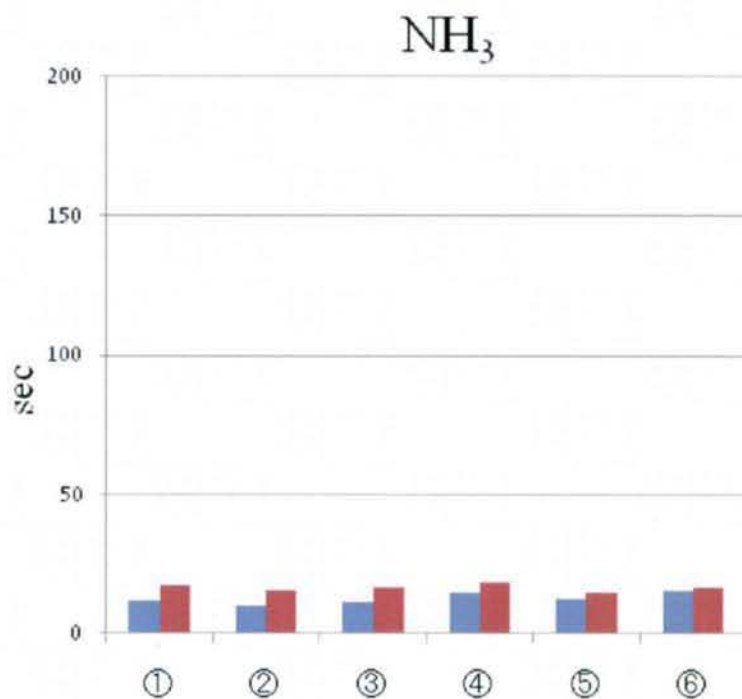
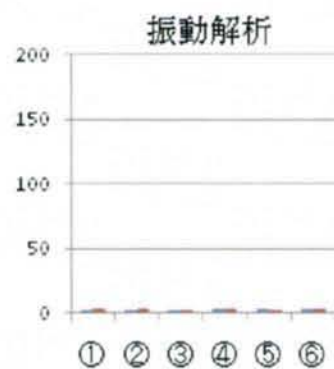
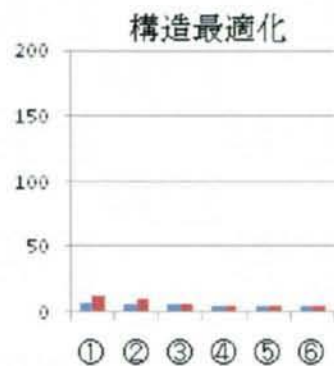
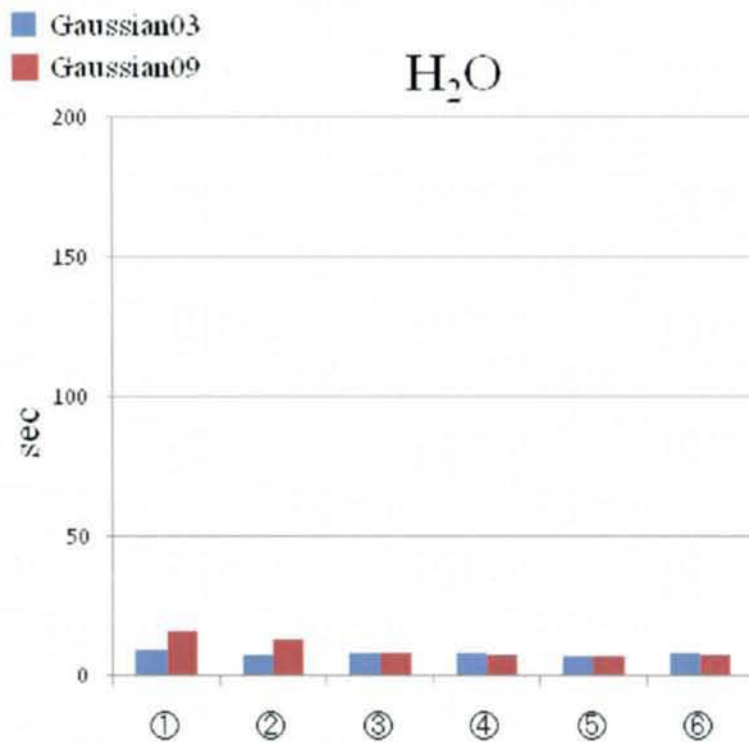


Figure IV-3-c 1

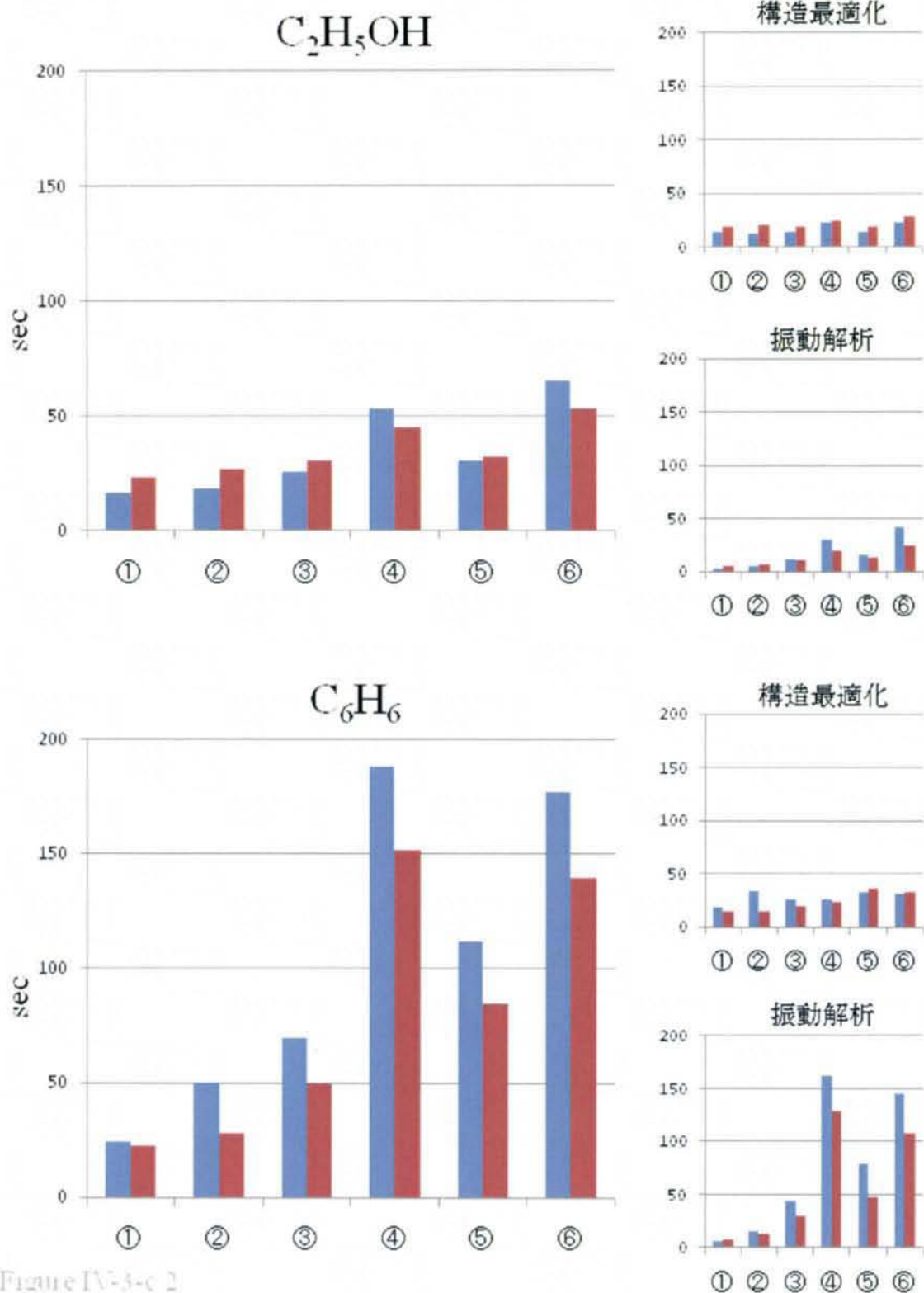


Figure IV-3-c 2

Figure IV-3-c) 計算精度と計算時間の関係。グラフ右側の上が構造最適化，下が振動解析にかかった時間を，左側がその合計時間を示している。グラフはいずれも縦軸が計算にかかった時間(sec)，横軸が基底関数の種類(Figure IV-3-a の番号に対応)を表している。

第 V 章 総括

本研究では計算化学の手法を用いて、炭酸分子 H_2CO_3 の反応を調べてきた。

第 II 章では、二酸化炭素分子 CO_2 の周囲に水分子集団を会合させ、どのように炭酸が生成するかを系統的に調べた。また、弱酸として炭酸が電離する過程についても追跡した。計算した結果、注目した点である炭酸の生成と電離の関係は、Scheme II-12-b(P.41)の図式が得られた。計算機シミュレーションでは、採用したモデルや技術的な方法によって、求められる結果が左右される可能性がある。今回、これらを越えた普遍的な知見か否かに注意し、計算結果を様々な角度から検証した。結果として、この知見は、水素結合の直線性、及びプロトンリレーによって起こる容易なプロトンの移動性を考慮した分子模型的な組み立ての延長上で得られるものであった。

第 III 章では「燃焼」という有機反応を扱った。燃焼反応は、現在の物質科学教育における“落とし穴”と言える。題材として取り上げた分子は、都市ガスが普及していない地方では毎日使用されているプロパンガスとした。

第 III-6 節の冒頭で挙げた、生徒たちが抱く 2 つの疑問を、再度下記に示す。

- 1) なぜ、物が燃えるのに酸素が必要か。
- 2) なぜ、物が燃えると大量の熱が発生するのか。

1)の疑問に関しては、量子論の考え方が必要である。このため、Figure III-2-1 から III-2-4 で a), b), c), d) の 4 つの法則・規則を前提に挙げる事を提案した。2)の疑問に対して、プロパンから生じるプロピルラジカルと逐次的酸素分子との反応経路を調べた。この結果、燃焼の初期過程は、第 III-8 節で述べた(1)–(5)のパターンの組み合わせである事を見出した。そして、Figure III-4 のエネルギー変化図から、この逐次的進展によって、大きな反応熱が発生する事も確かめられた。また、反応はどんな道筋を辿っても炭酸生成に向かい、最終的には第 II 章で述べた経路の逆反応で CO_2 と H_2O に至る。

燃焼は遊離基の連鎖反応であったが、内容的には、現行での高校の指導要領では化学 I の化学結合論と熱化学、及び化学 II の合成高分子化合物の単元に関連事項が記載されている。“量子論の基礎”という突破口ができれば、高校化学で燃焼の反応機構

の解説することは困難ではないと考えられる。

以上, 本研究では炭酸分子に注目し, 関与する反応の経路を計算化学によって調べ, $\text{H}_2\text{CO}_3 \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ の反応式を具体化した。

謝辞

本研究は、山邊信一先生のご指導・ご鞭撻のもと、完成するに至りました。山邊先生におきましては、大学院へ進学してから計算化学を始めた私に、2年間に渡って基本から修士としての知識・技術まで丁寧にご指導して頂き、勉学及び研究を修了させることができましたこと、深く感謝しております。

本学の理科教育専修 化学分野の山崎祥子先生、梶原篤先生には、学部時と合わせて6年間のなかで化学の専門分野から研究や学問、実験の基礎等をご指導頂きました。堀田弘樹先生におきましては、ご指導頂ける機会が他の先生方よりも少なかったこと、非常に残念に感じております。先生方には、学生実験のTAとして、実験に触れる機会も与えて頂き、深く感謝しております。

学部研究生の福田武司さんには、高等学校の現状や教師としての苦労等、現職教員の視点での様々な話を聞かせて頂きました。また、研究に関する討議にも付き合って頂き、ありがとうございました。そして、福田さん、並びに修士1回生の五十嵐律子さんを始めとした、同研究室の後輩達におきましては、本研究室の基礎的な知識や技術の説明を通して私自身が研究に対する理解を深める機会を与えて頂きましたこと、感謝しています。学部生の頃から喜怒哀楽を共に感じ、共に日々を過ごしてきた中村研究室の藤岡郁子さん、その他、多くの友人たちに深く感謝します。楽しい思い出をありがとう。

最後になりましたが、研究で帰りが遅くなった私のことを待っていてくれた家族に心から感謝いたします。

私の研究を支えてくれた皆様、本当にありがとうございました。

2011年2月

川岸奈央