分子をポテンシャルエネルギー曲面で見る

有機量子化学特論 第 01 回 ｜ 教科書 序章・第 1 章

安定であることと、変化しにくいことは同じか

科目ガイダンス（1）：この授業の目的

有機化学の現象を、分子のエネルギーから「理論的に考える」

構造式



つながり方・
立体配置は分かる

存在比・速さ・
明るさは分からない

→

分子のエネルギーで考える

- **原子の位置** → 極小・遷移状態
- **分子の集団と温度** → 存在比・自由エネルギー
- **まわりの溶媒** → 溶媒和・再組織化
- **電子の状態** → 電子移動・励起状態

→

観測量を説明・予測

- 配座の存在比、平衡定数
- 反応の速さ、生成物の比
- 発光の明るさ・寿命
- 触媒の速さと基質の濃度

説明
なぜそうなるか

予測
条件を変えたら、どう変わるか

設計
何を作り、何を測るか

量子化学計算やソフトの操作は扱わない。量子化学・統計熱力学・反応速度論の考え方を組み合わせて使う

科目ガイダンス（2）：到達目標

1　説明できる

電子状態・構造・運動・環境から、性質と反応性を

例：なぜ anti が gauche より多いのか

2　予測できる

構造や条件を変えたときの変化を、図と簡単な式で

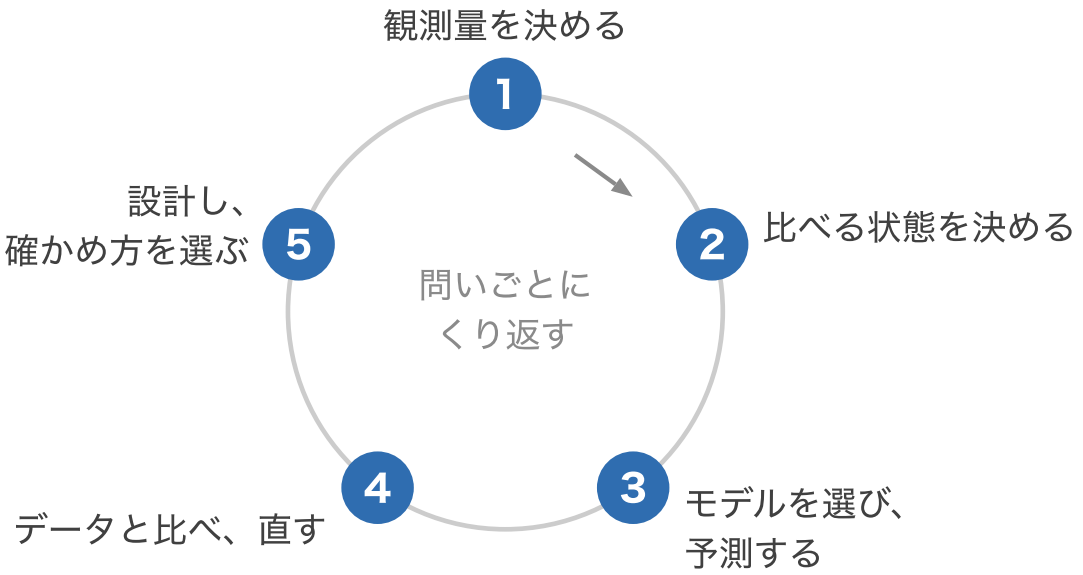
例：遷移状態を 10 kJ/mol 上げると、速さは

3　判断して選べる

モデルの前提と限界を判断し、改変案と確かめる実験を

例：このデータだけで、機構を決められるか

毎回くり返す考え方



科目ガイダンス（3）：授業のスケジュール

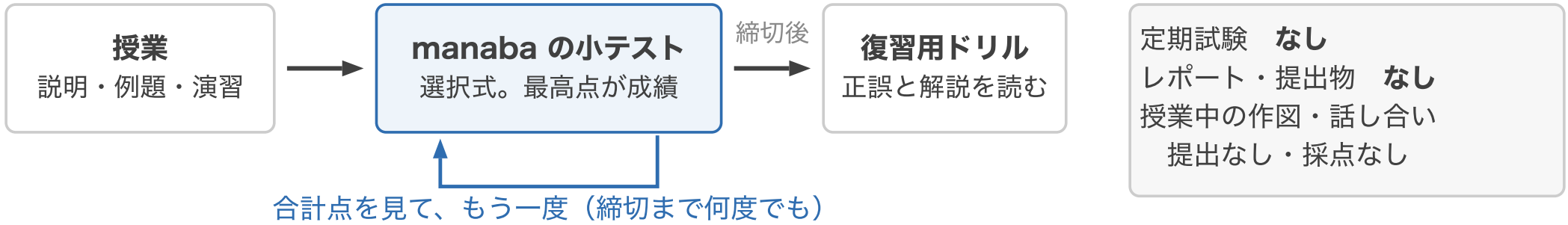
第 I 部 構造・集団・環境	**第 1 回** 今日 **ポテンシャルエネルギー曲面** 安定であることと、 変化しにくいことは同じか	**第 2 回** **分子集団とエントロピー** 最安定構造だけを 見ればよいか	**第 3 回** **溶媒和と酸・塩基平衡** 同じ分子でも、なぜ環境で 性質が変わるか
第 II 部 核と電子の 移動から反応へ	**第 4 回** **速度と選択性** 安定な生成物が最も多く できるとは限らないのはなぜか	**第 5 回** **振動と同位体効果** H を D に替えると なぜ速度が変わるか	**第 6 回** **マーカス理論と電子移動** 有利な電子移動ほど速いか
第 III 部 光・触媒・設計	**第 7 回** **励起状態と発光** 光を吸収する分子が必ずしも よく光らないのはなぜか	**第 8 回** **触媒の状態と反応の速さ** 基質を強く結合する 触媒ほどよいか	**第 9 回** **統合演習：設計を比べる** 次にどの分子を作り、 何を測るか

科目ガイダンス（4）：成績評価と授業の進め方

毎回の 90 分

導入 15 分	説明 25 分	例題と演習 A 20 分	条件変更と演習 B 20 分	整理 10 分
問い・予想	図・式・前提	一人で解く	条件を変える・設計	まとめ

成績は小テストだけ

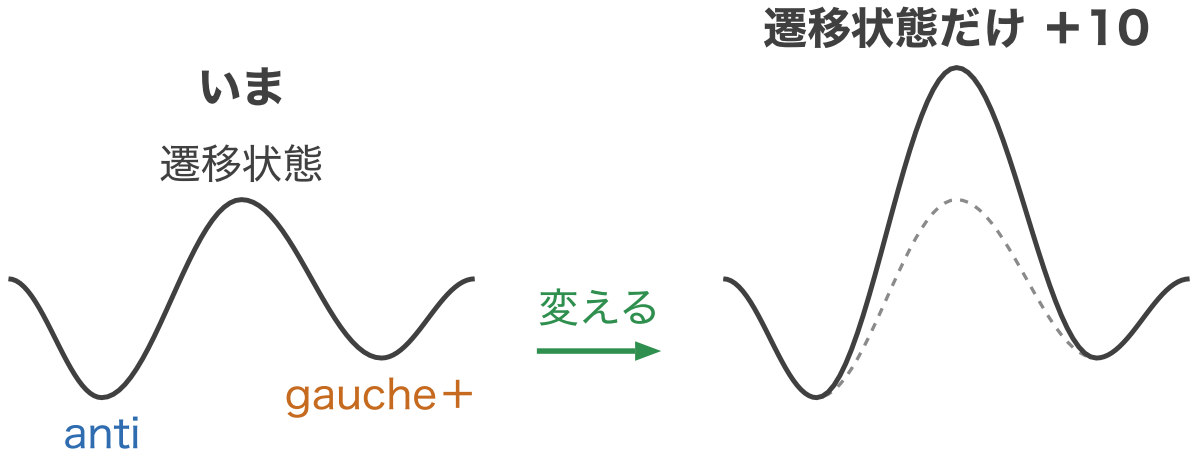


定期試験　**なし**
レポート・提出物　**なし**
授業中の作図・話し合い
　提出なし・採点なし

- 小テストは**各回のスライドの本編（基礎の確認を含む）**から出す
- 演習は一人で解く（紙・鉛筆・関数電卓を用意）

例題・演習・説明の数値は、説明のために選んだ値（研究の実例と氷と水は文献の実測値）

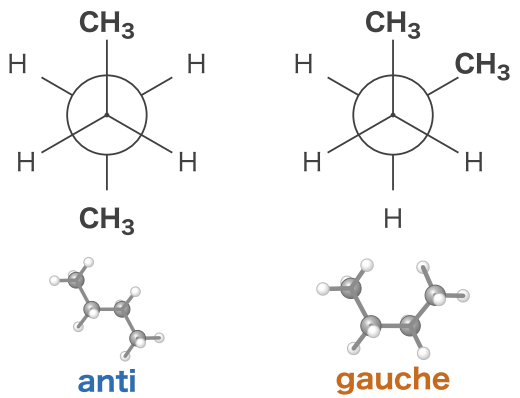
問い 1　安定であることと、変化しにくいことは同じか



G の差 3 kJ/mol（教材の値）。gauche− を除いて anti と gauche+ だけを比べた

予想　anti と gauche の G（ギブズ自由エネルギー）は変えずに、遷移状態だけを高くする。割合と行き来の速さは、どう変わりますか

1. anti の割合が増える
2. gauche の割合が増える
3. 割合は同じで、行き来が遅くなる



今日の流れ

教科書 序章・§1.1〜1.11

第 I 部　構造・集団・環境			第 II 部　核と電子の移動から反応へ			第 III 部　光・触媒・設計		
第 1 回 エネルギー曲面	第 2 回 エントロピー	第 3 回 溶媒和	第 4 回 速度と選択性	第 5 回 同位体効果	第 6 回 電子移動	第 7 回 励起と発光	第 8 回 触媒反応	第 9 回 統合演習

▲ 今日

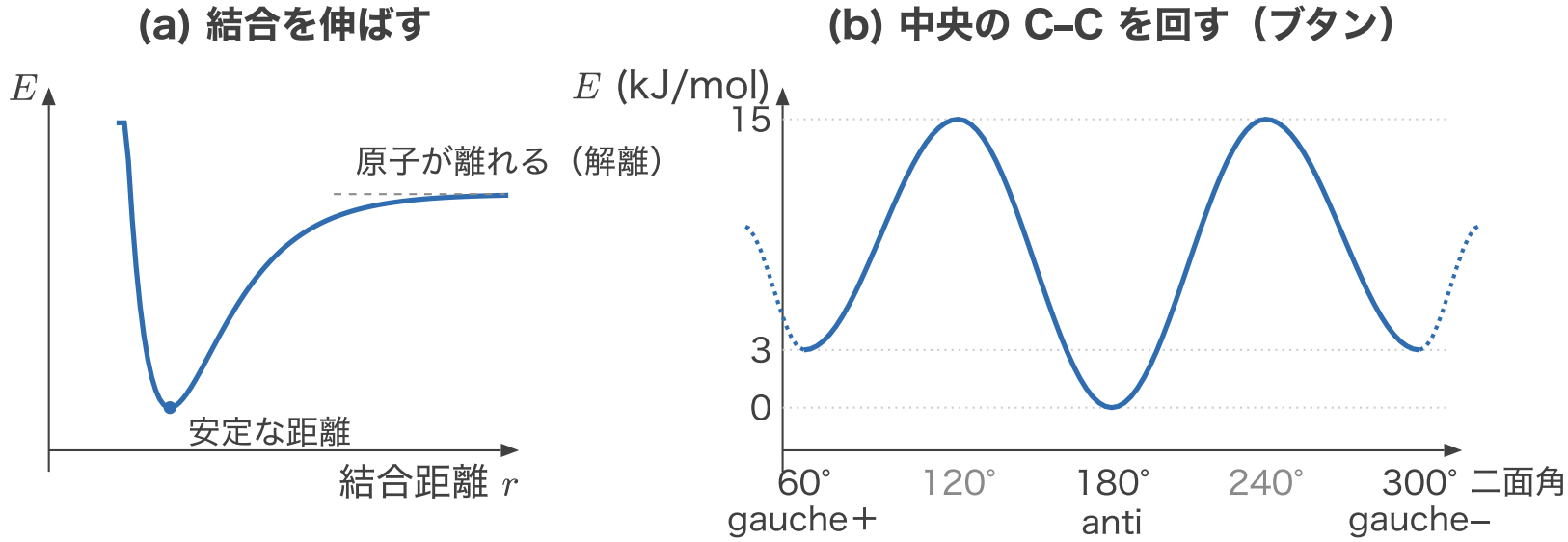
問い 1　安定であることと、変化しにくいことは同じか

1. 分子のエネルギーは、原子の配置でどう決まるか
2. 存在比を決めるのは E か G か
3. 速さと存在比は、どこで決まるか → 例題・演習 A・演習 B

分子のエネルギーは、原子の何で決まるか

教科書 §1.2

▸ **1 段目：分子のエネルギーを、原子の位置の関数として描く**



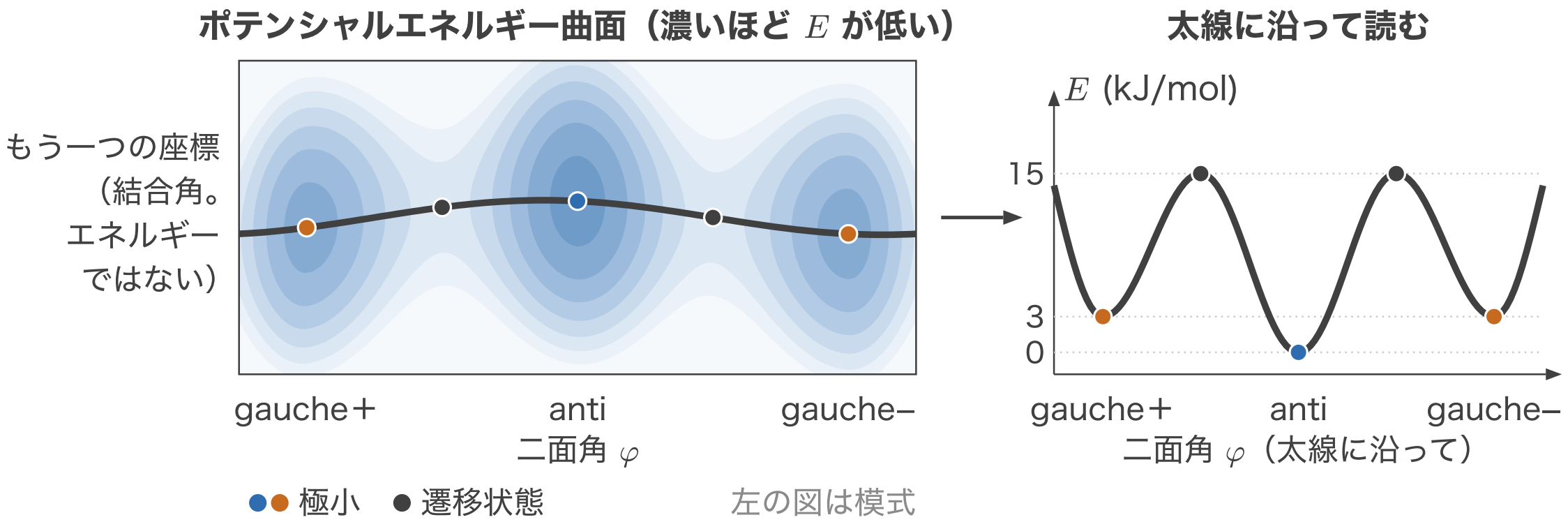
(a) は模式（使うのは (b)）

- この曲線が**ポテンシャルエネルギー曲線**（座標が 2 つ以上なら曲面）
- **極小**（どの向きに動いてもエネルギーが上がる点）と**遷移状態**（曲線の極大）が交互に来る

多次元の曲面と、1 次元の図

教科書 §1.2

- 前のスライドの曲線は、多次元の曲面のどこを切ったものか

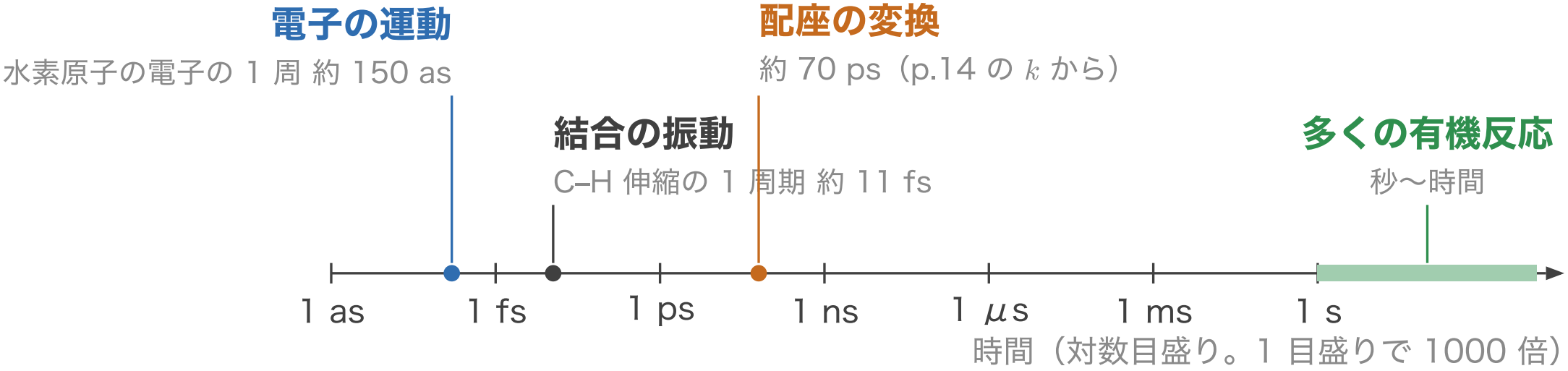


最小エネルギー経路（太線）に沿った断面が、この授業の 1 次元の図

なぜ原子の位置だけで、エネルギーが決まるのか

教科書 §1.3

▸ **曲線が描けるのは、電子が原子核よりずっと速く動くから**



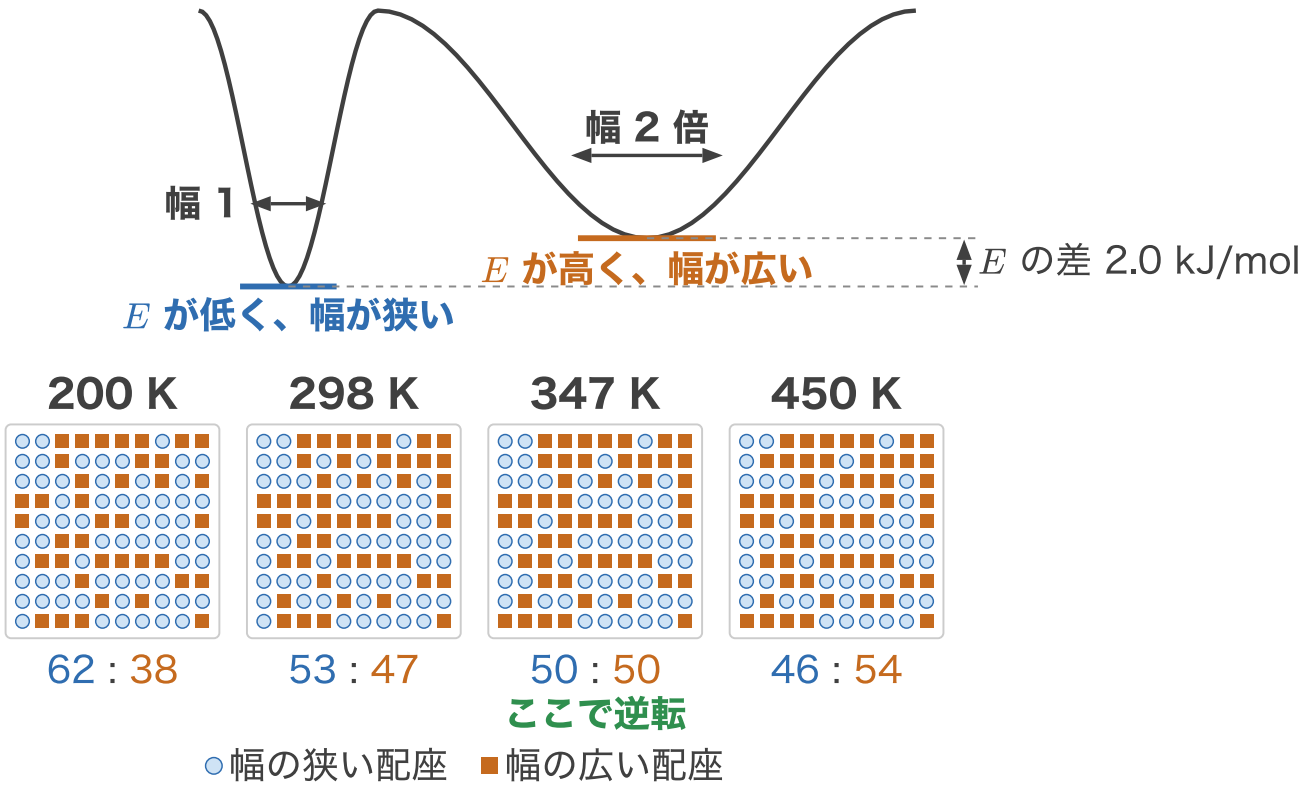
- 原子核がどの配置にあっても電子はすぐ追いつく → **原子の配置ごとに 1 つのエネルギー**が決まる
- 曲線は電子状態ごとに 1 本（第 7 回）

発展 3：電子状態が変わると、安定な形はどう変わるか →

E が低い配座のほうが多いか

教科書 §1.5・§1.7

- **2 段目：分子の数は、エネルギーの低さだけでは決まらない**



% は放物線で近似した面積の比

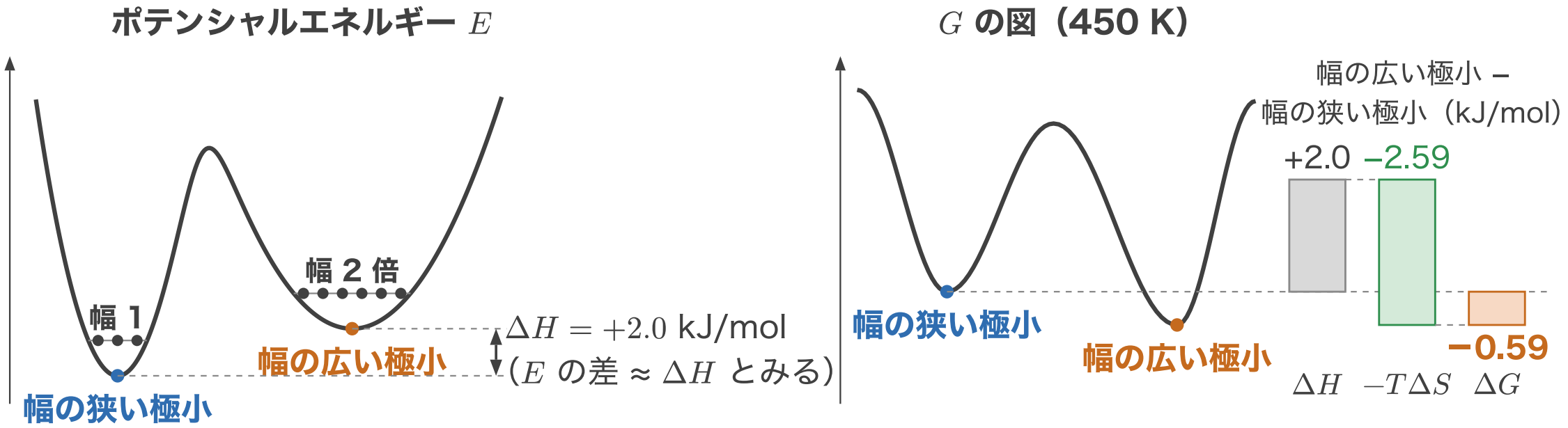
ポテンシャルの幅が広い極小は、E が高くても多くなりうる。温度が高いほど効く

数を決める量：G

教科書 §1.6

- 前のスライドの数の順を、E でなく G で言う

$$G = H - TS$$



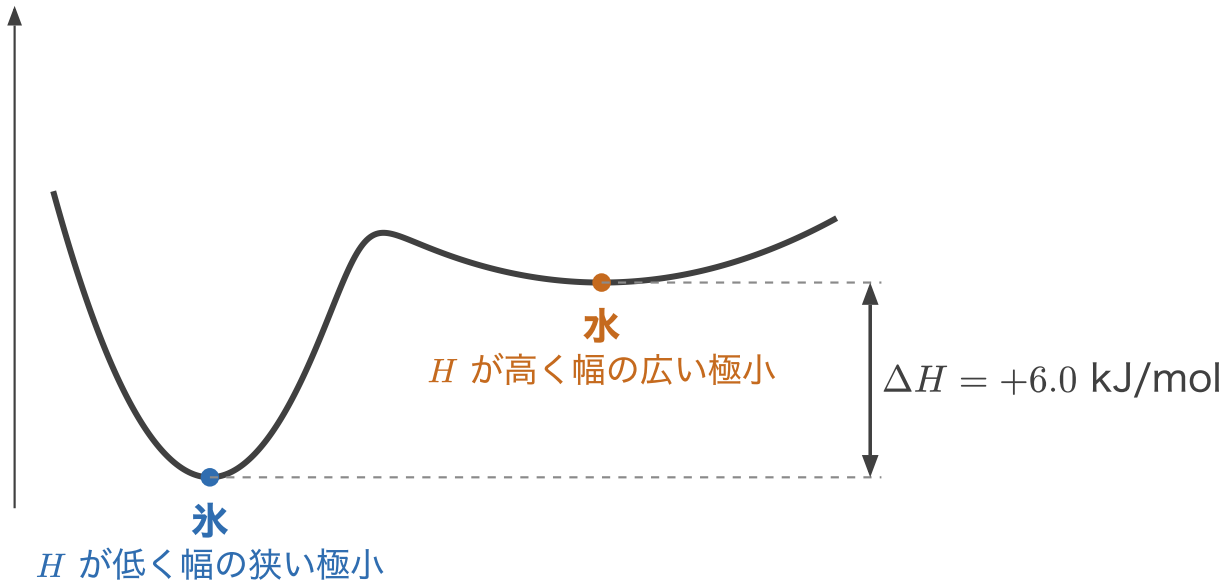
- 配置の数が W 倍で $\Delta S = R \ln W$（幅 2 倍で配置の数も 2 倍：$R \ln 2 = 5.8$ J/(K·mol)）
- G で比べると数の順と合う（450 K で 46 : 54）

発展 2：ギブズとヘルムホルツの自由エネルギー →

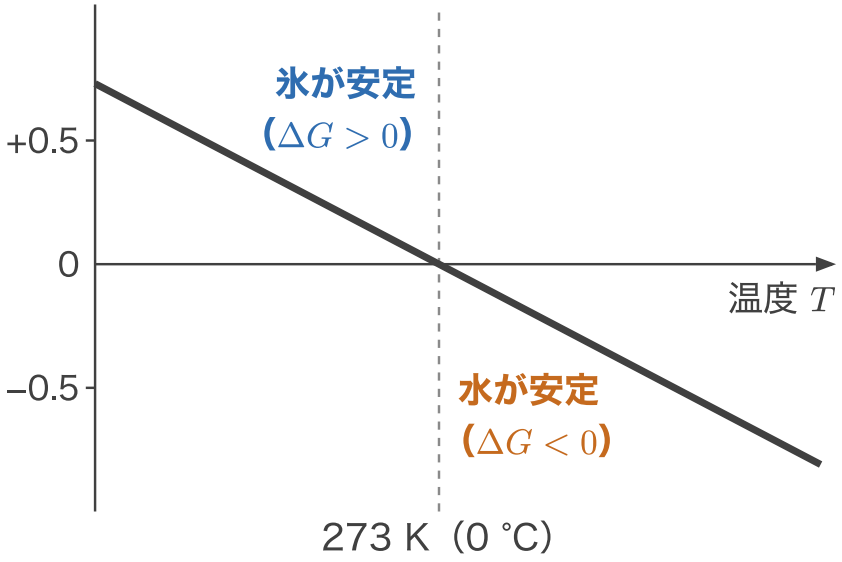
実例：氷と水

教科書 §1.7

エンタルピー H の図（模式）



$\Delta G = G(\text{水}) - G(\text{氷})$ (kJ/mol)



$\Delta H = 6.01$ kJ/mol、$\Delta S = 22.0$ J/(K·mol)（融解、1 気圧）

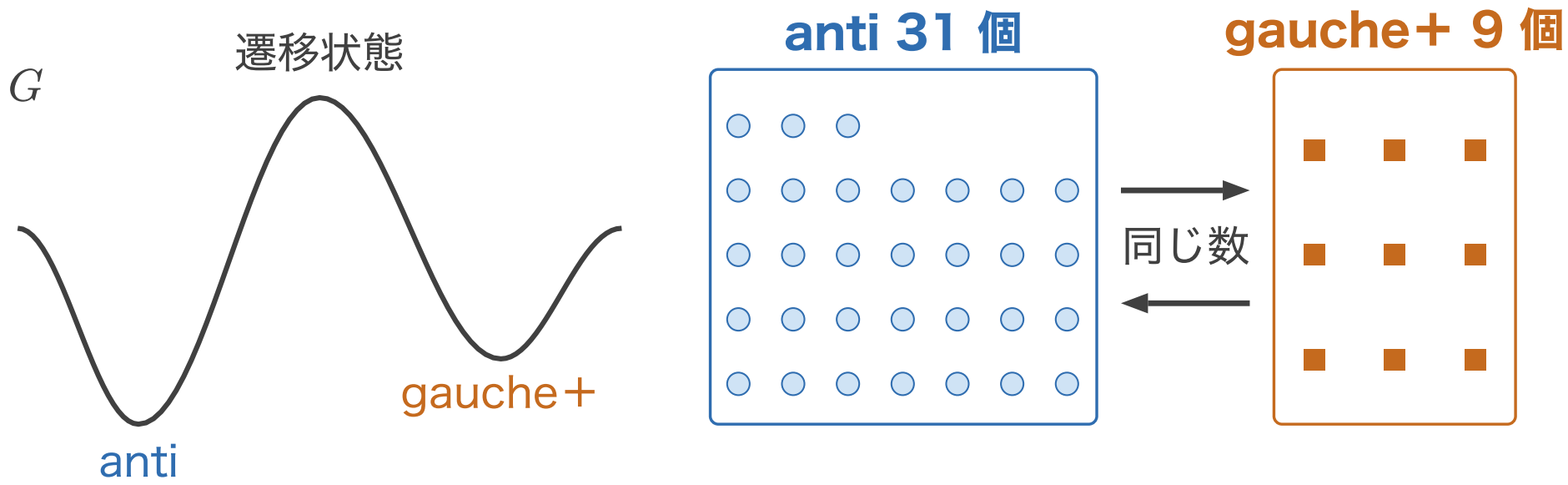
横は分子の並び方（模式）。極小の間の高さは使わない

- 分子の並び方の数は、氷で少なく（幅が狭い）、水でとても多い（幅が広い）
- 273 K より上では $\Delta G < 0$ で、水の G が低い（融ける）

分子は、平衡でも入れ替わり続ける

教科書 §1.8・§1.10

3 段目：数の比と、入れ替わりの速さは、別の量



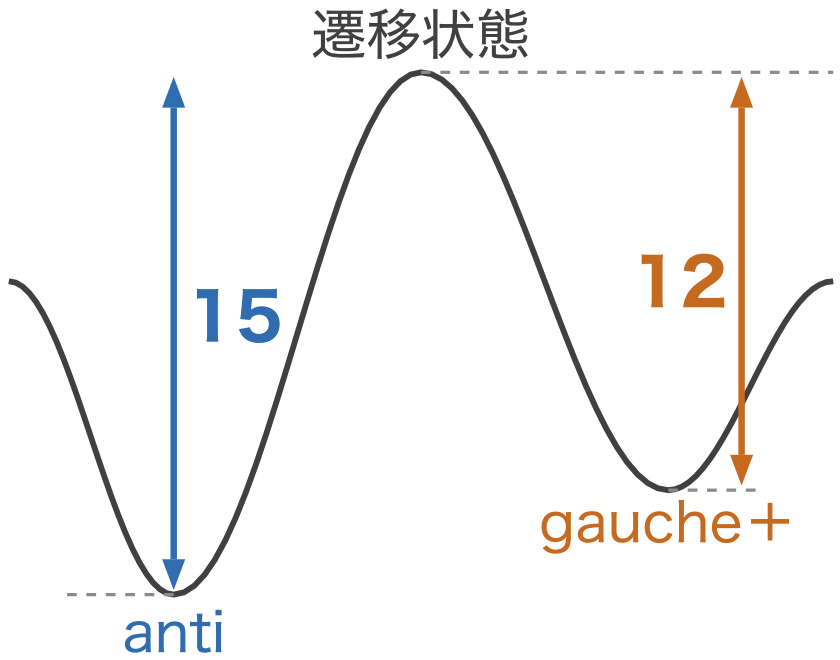
この 40 個全体で、どちらの向きも約 0.45 回/ps。$k = (k_\mathrm{B}T/h)e^{-\Delta G^\ddagger/RT}$、$k_\mathrm{B}T/h = 6.2 \times 10^{12}$ s^{-1}、透過係数 1 とした教材の値

- 分子は極小で振動し、ときどき遷移状態を越える
- 平衡では、両方の向きの入れ替わりが同じ数になる

速さは、どこで決まるか

教科書 §1.8

- **出発する配座から遷移状態までの G の差を読む**



anti から 15、gauche+ から 12（G、kJ/mol）

ここからは教材の値として G を 0・3・15 とする（幅の差を無視すれば E と同じ）

$$k \propto e^{-\Delta G^{\ddagger}/RT}$$

k 速度定数（1 秒あたりに移る割合）
$\Delta G^{\ddagger}$ 障壁　前因子（exp の前の係数）は比べる過程で同じとする

- 298 K で障壁の差が $RT\ln 10$ ごとに k は 10 倍

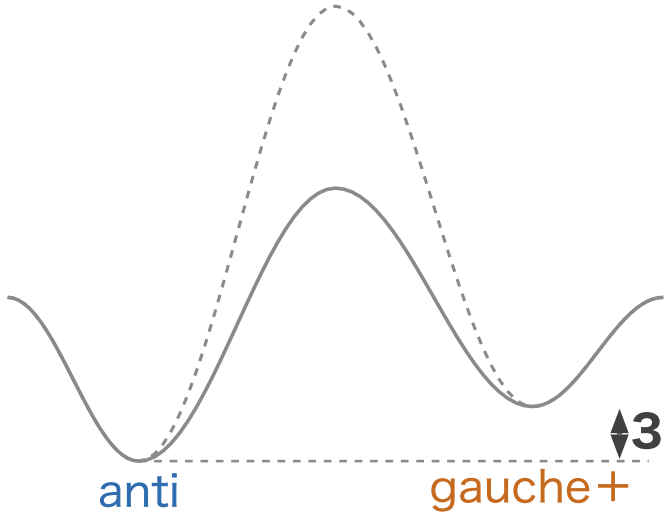
5.7 kJ/mol → 10 倍
11.4 kJ/mol → 100 倍

発展 4〜6：この目安を数えて確かめる →

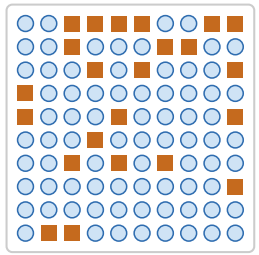
存在比は、どこで決まるか

教科書 §1.8

遷移状態を上げても（破線）、この差は同じ



3 kJ/mol



77 : 23 (298 K)

anti gauche+

G の差 3 kJ/mol（教材の値）。gauche− を除いて anti と gauche+ だけを比べた

$$K = e^{-\Delta G^\circ / RT}$$

K 平衡定数（[gauche+]/[anti]）

$\Delta G^\circ = G(\text{gauche}+) - G(\text{anti})$

- 二つの配座の G の差で決まる
- $K = k_{\text{anti}\to\text{gauche}} / k_{\text{gauche}\to\text{anti}}$ で遷移状態の高さは消える

例題：ブタンの配座の変換

問題　ブタンの配座の G を、anti が 0、gauche が 3、遷移状態が 15 kJ/mol とする。298 K で $RT = 2.48$ kJ/mol、前因子はどの過程も同じ

(1) anti → gauche と gauche → anti の障壁は、それぞれ何 kJ/mol ですか

(2) 遷移状態の G だけを 10 kJ/mol 上げると、存在比と速度定数は元の何倍ですか

解き方

概算　10 kJ/mol は 1/10 と 1/100 の間

① 求めるもの　(1) 両方向の障壁　(2) 存在比と速度定数の倍率

② 式と前提　障壁 ＝ 遷移状態 − 出発する配座

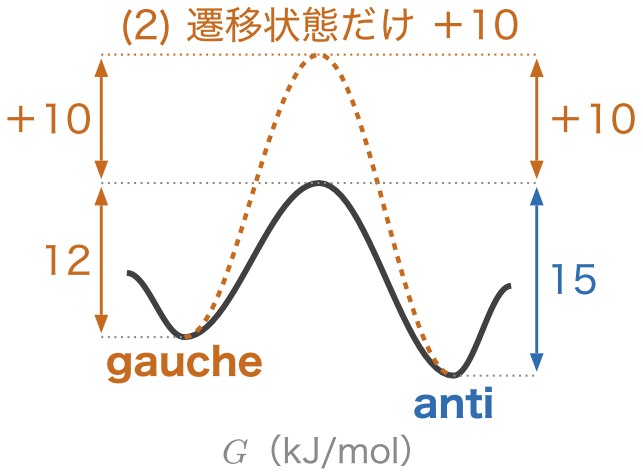
$k \propto e^{-\Delta G^{\ddagger}/RT}$（前因子は同じ）

③ 代入　(1) $15-0$、$15-3$

(2) 両方向とも $+10$：$e^{-10/2.48} \approx 0.018$

答え　(1) 15・12 kJ/mol　(2) 存在比は同じ、速度定数は約 1/57

④ 意味　$K = k_{\text{anti}\to\text{gauche}}/k_{\text{gauche}\to\text{anti}}$ は変わらない



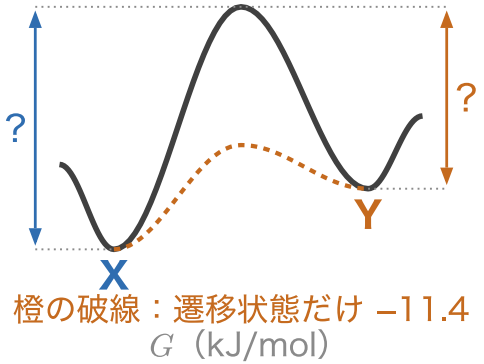
演習 A：障壁と速度定数、ポテンシャルの幅

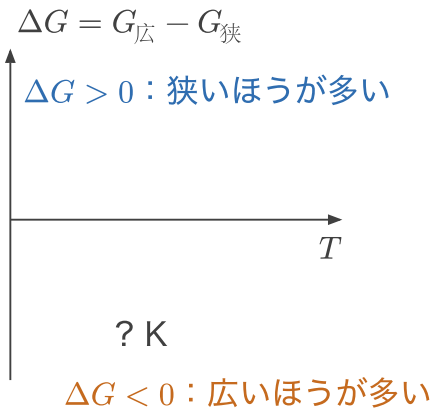
ある分子の配座 X と Y の G を、X が 0、Y が 5、遷移状態が 20 kJ/mol とする。298 K で $RT = 2.48$ kJ/mol、前因子はどの過程も同じ

問 1 X → Y と Y → X の障壁は何 kJ/mol ですか

問 2 遷移状態の G だけを 11.4 kJ/mol 下げ、X と Y の G は変えない。X → Y と Y → X の速度定数は、それぞれ元の何倍になりますか

問 3 別の分子の二つの配座を比べる。幅の広い配座のポテンシャルの幅は、幅の狭い配座の 2 倍で、$\Delta S = S_{\text{広}} - S_{\text{狭}} = 5.8$ J/(K·mol)、$\Delta H = H_{\text{広}} - H_{\text{狭}} = +1.0$ kJ/mol。ΔH と ΔS は温度によらないとする。幅の広い配座のほうが多くなるのは、何 K より高い温度ですか





演習 A の答え（1）

> ある分子の配座 X と Y の G を、X が 0、Y が 5、遷移状態が 20 kJ/mol とする。298 K で $RT = 2.48$ kJ/mol、前因子はどの過程も同じ

問 1　X → Y と Y → X の障壁は何 kJ/mol ですか

① 求めるもの　両方向の障壁

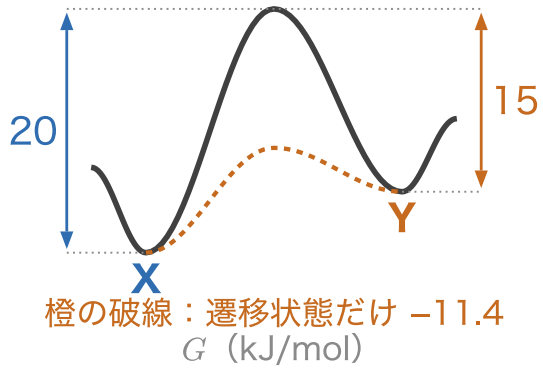
② 式と前提　障壁 ＝ 遷移状態 − 出発する配座

X → Y は X（0）から

Y → X は Y（5）から

③ 代入　X → Y : $20 - 0$

Y → X : $20 - 5$



答え　X → Y は 20、Y → X は 15 kJ/mol

演習 A の答え（2）

> ある分子の配座 X と Y の G を、X が 0、Y が 5、遷移状態が 20 kJ/mol とする。298 K で $RT = 2.48$ kJ/mol、前因子はどの過程も同じ

概算　5.7 kJ/mol で 10 倍 → 11.4 kJ/mol は 10 倍が 2 回

問 2　遷移状態の G だけを 11.4 kJ/mol 下げ、X と Y の G は変えない。X → Y と Y → X の速度定数は、それぞれ元の何倍になりますか

① 求めるもの　両方向の速度定数の倍率

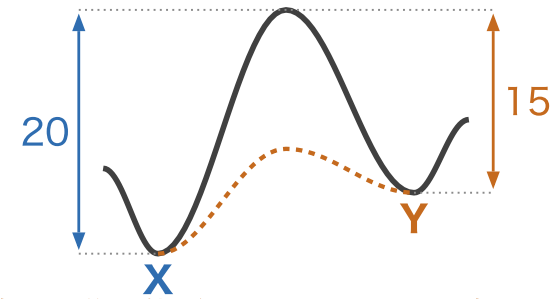
② 式と前提　$k \propto e^{-\Delta G^{\ddagger}/RT}$（前因子は同じ）

両方向の障壁がどちらも 11.4 減る

③ 代入　$e^{11.4/2.48} \approx 100$

答え　両方向とも約 100 倍

④ 意味　両方向が同じ倍率 → 存在比は同じ



橙の破線：遷移状態だけ −11.4 → 両方向とも同じだけ

G（kJ/mol）

演習 A の答え（3）

別の分子の二つの配座を比べる。幅の広い配座のポテンシャルの幅は、幅の狭い配座の 2 倍で、$\Delta S = S_{\text{広}} - S_{\text{狭}} = 5.8$ J/(K·mol)、$\Delta H = H_{\text{広}} - H_{\text{狭}} = +1.0$ kJ/mol。ΔH と ΔS は温度によらないとする

概算　5.8 を 6 とみると 1000/6 ≈ 170 K

問 3　幅の広い配座のほうが多くなるのは、何 K より高い温度ですか

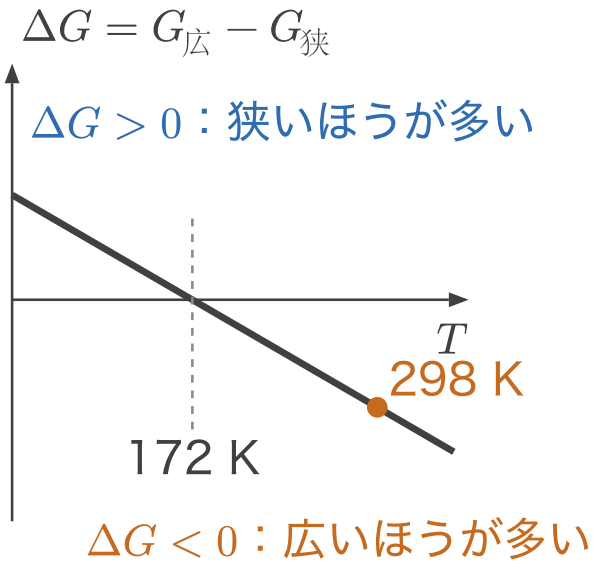
① 求めるもの　$\Delta G = G_{\text{広}} - G_{\text{狭}}$ が負になる温度

② 式と前提　$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$

幅の広い配座が多い $\Leftrightarrow \Delta G < 0$

単位をそろえる：$\Delta H = 1000$ J/mol

③ 代入　$T > \Delta H/\Delta S = 1000/5.8 \approx 172$ K



答え　172 K より高い温度

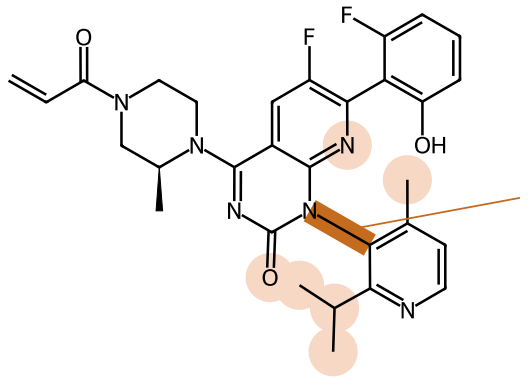
要点：存在比は二つの配座の G の差（$\Delta H - T\Delta S$）で決まる

研究の実例　抗がん剤の開発で、なぜ回転の障壁を測ったか

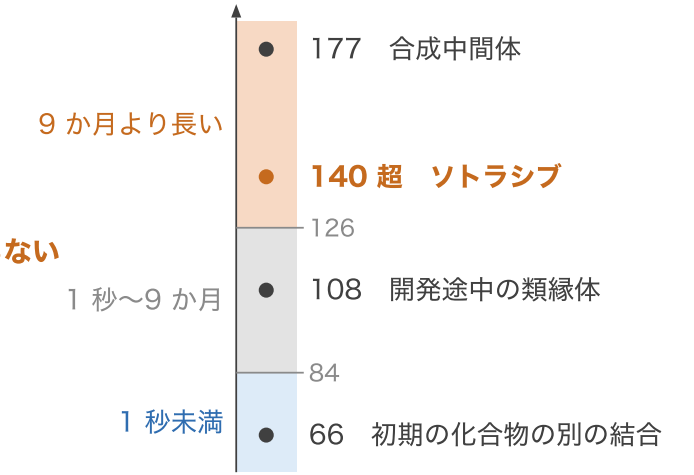
小テストの範囲外

遷移状態が高いと入れ替わらない、の実例

ソトラシブ（2021 年承認の抗がん剤）



回る途中でぶつかる、軸のすぐ隣の原子団



入れ替わる時間：23 °C で 1 % が入れ替わるまで。障壁は kcal/mol から換算

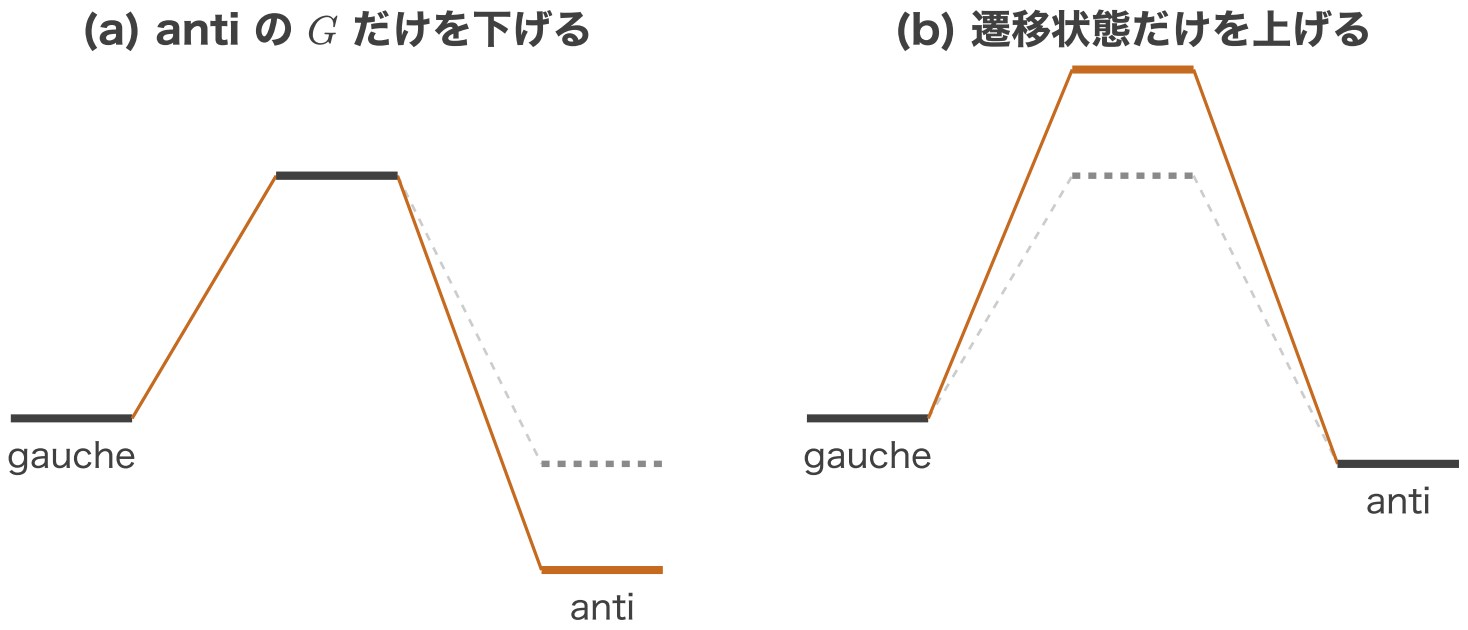
B. A. Lanman ほか, *Acc. Chem. Res.* **2022**, *55*, 2892–2903（DOI: 10.1021/acs.accounts.2c00479）

- 太い橙の結合を回すと薄い橙の原子団がぶつかる → ねじれの向きが逆の 2 つの形
- 障壁 126 kJ/mol 超なら 23 °C で 1 % 入れ替わるのに 9 か月超 → 1 つの形で薬にできる

条件を一つ変えると、何が変わり、何が変わらないか

教科書 §1.10

▸ **G の図の一か所だけを動かすと、何が変わるか**

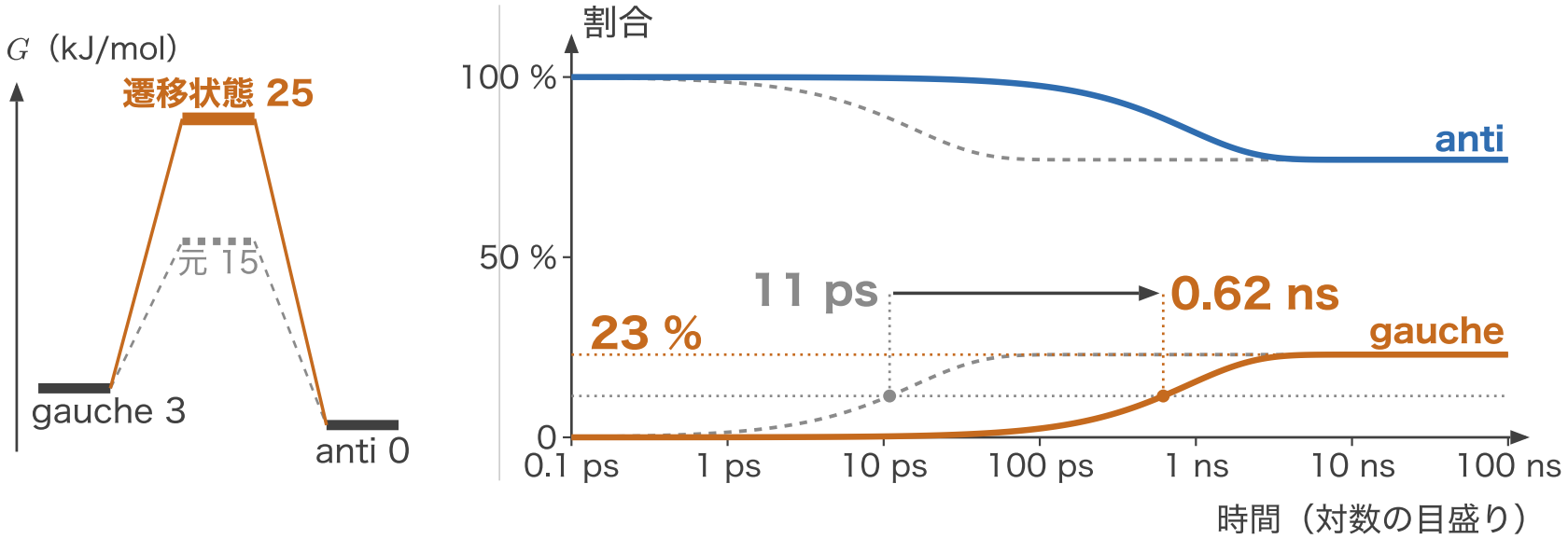


灰の破線：変える前　橙：変えた後。横は状態の並び

- (a) anti の G を下げる：配座の差と、anti から出る障壁が変わる。gauche から出る障壁は同じ
- (b) 遷移状態を上げる：両方向の障壁が同じだけ変わる。配座の差は同じ

遷移状態だけを上げると、濃度の時間変化はどう変わるか　教科書 §1.10

▸ **前のスライドの「元の何倍か」を、時間の長さで見る**



灰の破線：元　色の線：遷移状態だけ +10（前提は p.14 と同じ）

- 平衡での割合は配座の G の差で、近づく速さは両方向の障壁で決まる
- 遷移状態だけ +10：平衡での割合 23 % は同じ、その半分に届く時間が約 57 倍

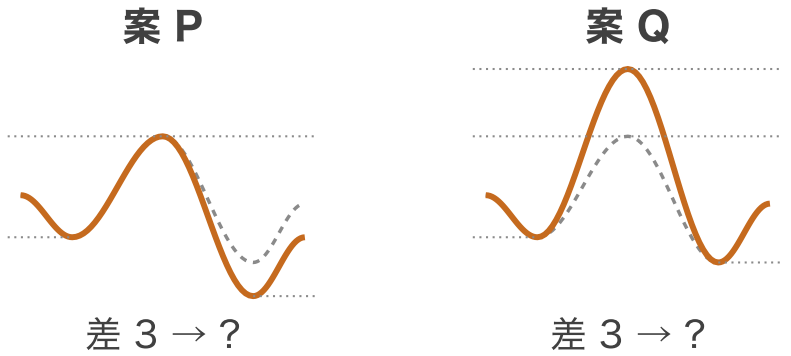
演習 B：改変案と、このモデルで言えること

例題のモデル（G は anti が 0、gauche が 3、遷移状態が 15 kJ/mol）に、二つの改変案
案 P：anti の G だけを 4 kJ/mol 下げる。案 Q：遷移状態の G だけを 8 kJ/mol 上げる

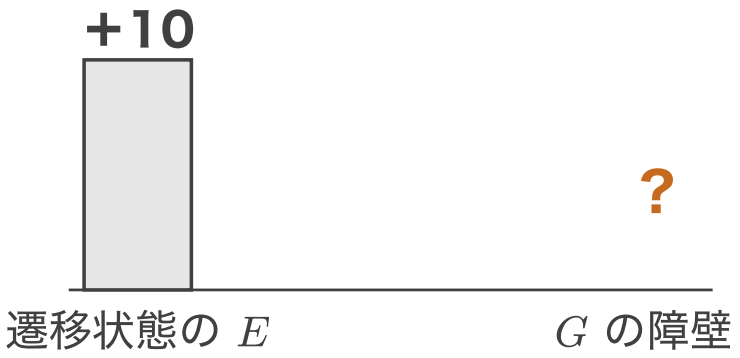
問 1 (a)・(b) を実現するのは、案 P と Q のどちらですか
(a) 平衡で anti の割合を増やす
(b) 存在比を変えずに、行き来だけを遅くする

問 2 案 P のあと、anti → gauche と gauche → anti の障壁は、それぞれ何 kJ/mol ですか

問 3 量子化学計算で、遷移状態の E が 10 kJ/mol 高くなると分かった。配座の変換の速度定数は、例題 (2) と同じく約 0.018 倍になると言えますか
(a) 言える
(b) 言えない：G の障壁と前因子が分からない
(c) 言えない：遷移状態が上がると、存在比も変わる



G の図。灰の破線：変える前　橙：変えた後



棒の長さと向きは模式

演習 B の答え（1）

例題のモデル（G は anti が 0、gauche が 3、遷移状態が 15 kJ/mol）に、二つの改変案
案 P：anti の G だけを 4 kJ/mol 下げる。案 Q：遷移状態の G だけを 8 kJ/mol 上げる

問 1　(a)・(b) を実現するのは、案 P と Q のどちらですか

(a) 平衡で anti の割合を増やす

(b) 存在比を変えずに、行き来だけを遅くする

① 求めるもの　(a)・(b) をそれぞれ実現する案

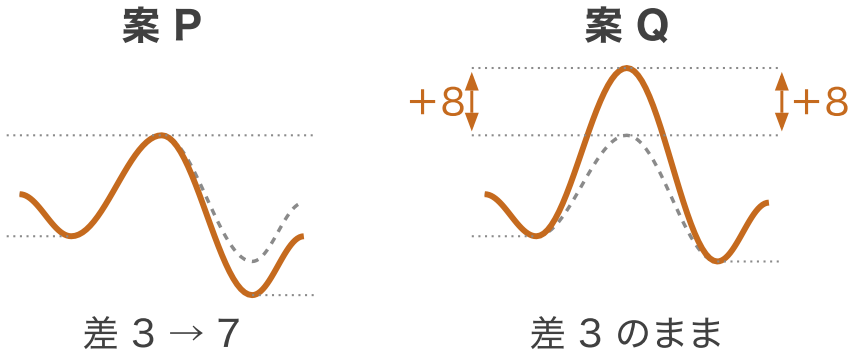
② 式と前提　存在比は配座の差で、速さは配座から遷移状態までの差で決まる

③ 推論　案 P：配座の差が 3 → 7

案 Q：差は 3 のまま、障壁が両方向 +8

答え　(a) 案 P　(b) 案 Q

④ 意味　動いたのが配座か遷移状態かを見る



G の図。灰の破線：変える前　橙：変えた後

演習 B の答え（2）

> 例題のモデル（G は anti が 0、gauche が 3、遷移状態が 15 kJ/mol）に、二つの改変案
> 案 P：anti の G だけを 4 kJ/mol 下げる。案 Q：遷移状態の G だけを 8 kJ/mol 上げる

問 2　案 P のあと、anti → gauche と gauche → anti の障壁は、それぞれ何 kJ/mol ですか

① 求めるもの　案 P のあとの両方向の障壁

② 式と前提　障壁 ＝ 遷移状態 − 出発する配座（anti が -4、gauche が 3、遷移状態が 15）

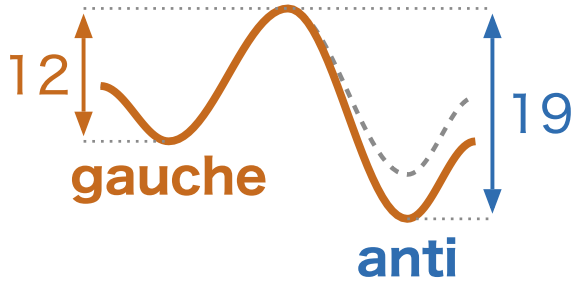
③ 代入　anti → gauche：$15-(-4)$

gauche → anti：$15-3$

答え　anti → gauche は 19 kJ/mol（4 上がる）、gauche → anti は 12 kJ/mol のまま

④ 意味　G を下げた配座からは、出にくくもなる

案 P



G の図。灰の破線：変える前

演習 B の答え（3）

> 量子化学計算で、遷移状態の E が 10 kJ/mol 高くなると分かった

問 3　配座の変換の速度定数は、例題 (2) と同じく約 0.018 倍になると言えますか

(a) 言える

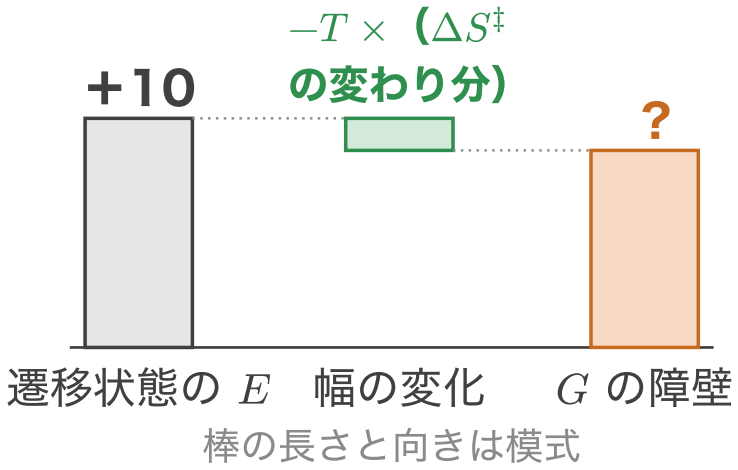
(b) 言えない：G の障壁と前因子が分からない

(c) 言えない：遷移状態が上がると、存在比も変わる

① 求めるもの　E の +10 から k の倍率が言えるか

② 式と前提　k は G の障壁と前因子で決まる

③ 推論　ポテンシャルの幅で S も変わりうる → E の差と $\Delta G^{\ddagger}$ の差はずれうる



答え　(b) 言えない

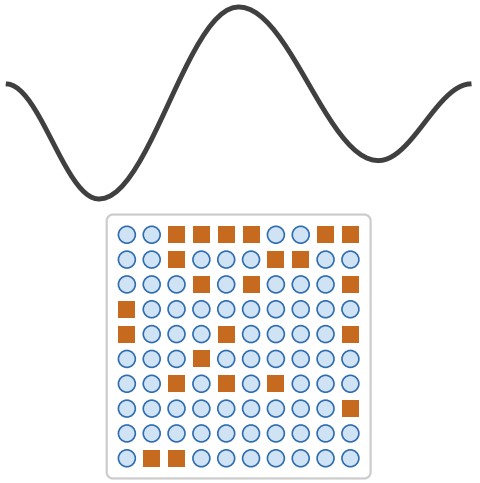
④ 意味　(c) は誤り：存在比に遷移状態は入らない

要点：計算した E の差だけでは、速さの比は決まらない

問い 1 の答え 安定さは存在比を、変化しにくさは速さを決める

問い 1：安定であることと、変化しにくいことは同じか

もと

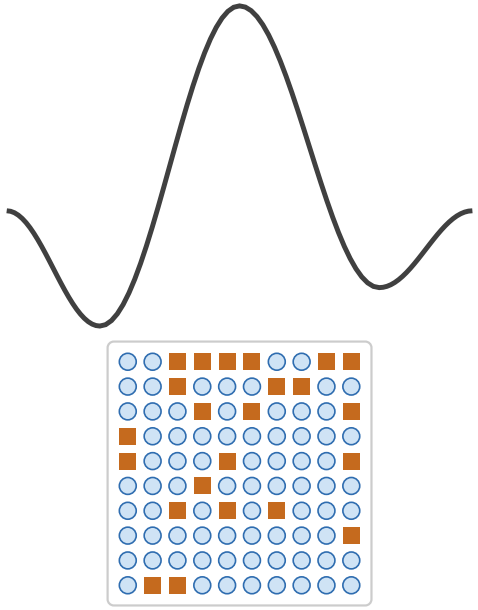


77 : 23

40 個で片方向 450 回/ns

平衡へ近づく半分の時間 11 ps

遷移状態だけ +10



77 : 23

8 回/ns（約 1/57）

平衡へ近づく半分の時間 620 ps

前提は p.14 と同じ

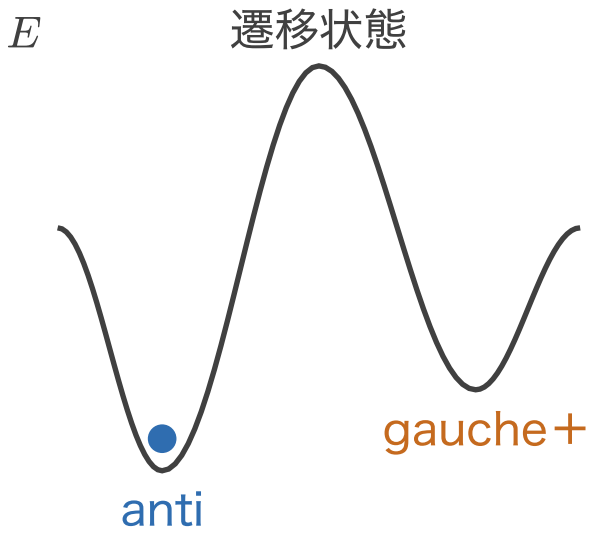
- 予想の答えは **3**（割合は同じで、行き来が遅くなる）
- 割合は配座の G の差で、速さは遷移状態までの G の差で決まる

発展 1：モデルの前提と適用条件（一覧） →

まとめ：問い 1 への答え

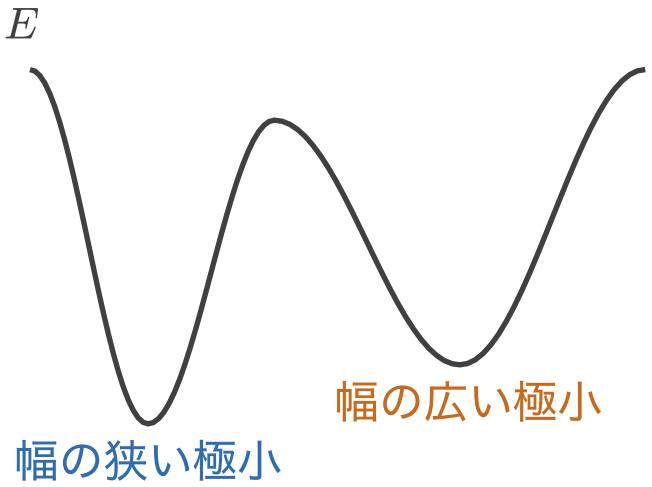
問い 1　安定であることと、変化しにくいことは同じか

原子の配置で E を描く



極小で振動し、
ときどき遷移状態を越える

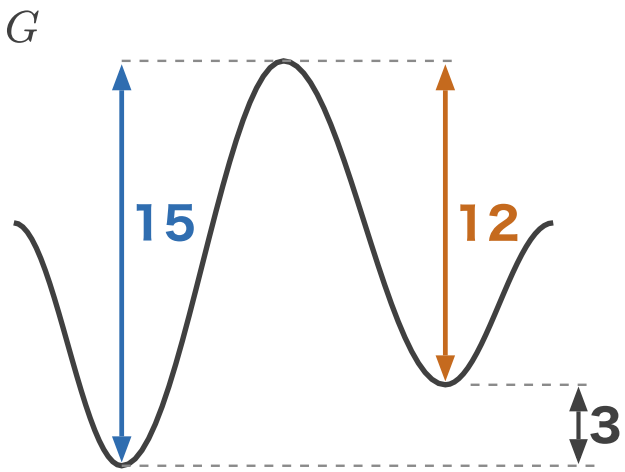
分子の数を決めるのは G



$$G = H - TS$$

幅の広い極小は S が大きく、
温度で多少が入れ替わる

G の差で存在比と速さを読む



二つの配座の差 → **存在比**
遷移状態まで → **速さ**

同じではない。安定さ（配座の G の差）は存在比を、変化しにくさ（遷移状態までの差）は速さを決める

教科書で読む範囲

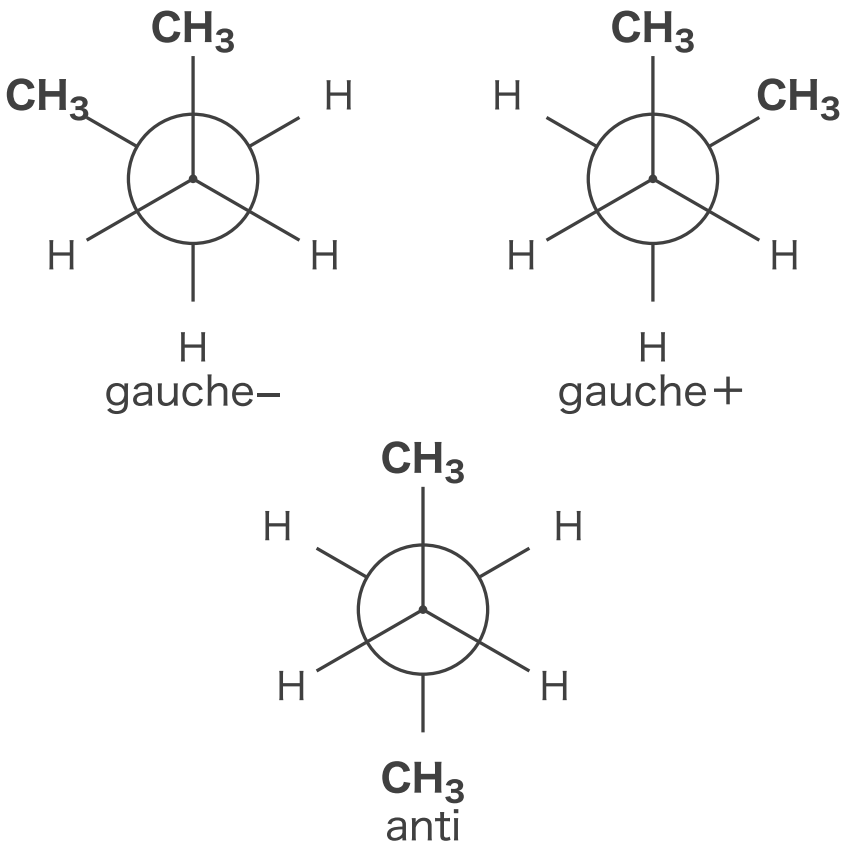
教科書 序章・第 1 章

節	内容
序章	説明・予測・設計の違い、観測結果・推測・未確定、仮想データと実測データの区別
§1.1	構造式の背後にある原子の運動
§1.4	電子状態が変わると、安定な形はどう変わるか（スライドの発展 3）
§1.6 の発展の箱	ギブズとヘルムホルツの自由エネルギー（スライドの発展 2）
§1.7 の発展の箱	ポテンシャルの幅からエントロピーを導く
§1.9	目安を数えて確かめる（スライドの発展 4〜6）。発展の箱：透過係数、クラマースの理論

この表の内容は小テストには出さない

次回予告：第 2 回 分子集団とエントロピー

教科書 第 2 章



ブタンの三つの配座。gauche は 2 つある

次回の問い

最安定構造だけを見ればよいか

- gauche＋・gauche− を合わせると、77 : 23 はどう変わるか

今日の復習 演習 A・B、小テスト第 1 回　**次回の予習** 教科書 §2.1〜2.2、指数・対数

発展：時間があれば・自習用

授業では扱わないことがあるスライド。小テストの範囲外

1. モデルの前提と適用条件
2. ギブズとヘルムホルツの自由エネルギー
3. 電子状態が変わると、安定な形はどう変わるか
4. 障壁が 5.7 kJ/mol 高いと、越える回数は 1/10 になるか
5. 越えた回数を、どう数えたか
6. 障壁を上げても 1/10 にならないのは、なぜか

発展 モデルの前提と適用条件

教科書 第 1 章 モデルの前提と適用条件

前提	崩れると	確かめる方法
G の図で考える（E の図ではない）	極小や遷移状態のまわりの幅で、E の差と G の差（ΔG°・$\Delta G^\ddagger$）が違う	温度を変えて存在比・速度定数を測り、ΔH・ΔS（$\Delta H^\ddagger$・$\Delta S^\ddagger$）を分ける（第 4 回 p.6・p.7）
比べる過程の前因子が同じ（$k_\mathrm{B}T/h$ と透過係数）	遷移状態の曲率や周りの摩擦で越え方が変わると、$\Delta G^\ddagger$ の差だけでは速度比が決まらない（発展 6 の残りの差）	溶媒の粘度を変えて速度定数を測る（クラマースの理論）
一つの電子状態のエネルギー曲面の上で動く	光や電子の授受で、別の電子状態の曲面へ移る	吸収・発光、酸化還元を測る（第 6・7 回）
二つの配座を結ぶ遷移状態は一つ	別の経路があれば、速さは経路ごとの和（おもに低い遷移状態の経路）	経路の遷移状態をすべて比べる

← 本編 p.29 に戻る

発展 ギブズとヘルムホルツの自由エネルギー：どちらを使うか

教科書 §1.6

	ギブズ自由エネルギー	ヘルムホルツ自由エネルギー
式	$G = H - TS$（$H = U + pV$）	$A = U - TS$（記号は F とも書く）
一定に保つもの（このとき平衡で最小になる）	温度と圧力	温度と体積
使う場面	溶液や大気圧のもとの実験（この授業）	体積を決めた箱の中の計算（分子動力学など）

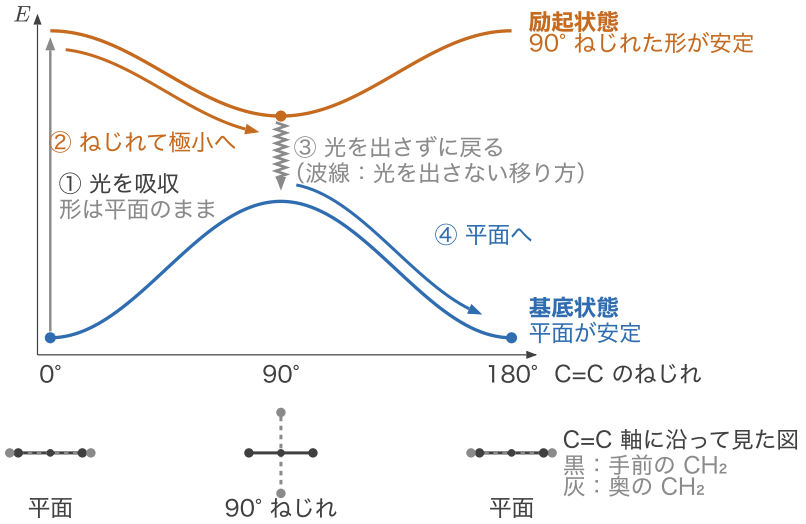
- 二つの差は $G - A = pV$
- 配座どうしや溶液の中の反応では $p\Delta V$ が数 J/mol 以下なので、$\Delta G \approx \Delta A$
- 気体の分子の数が変わる反応では、差は $\Delta n\, RT$（298 K で $\Delta n = 1$ あたり 2.48 kJ/mol）

← 本編 p.12 に戻る

発展 電子状態が変わると、安定な形はどう変わるか

教科書 §1.4

▸ **エチレン（$CH_2=CH_2$）：同じ原子の位置でも、電子状態が変わると曲線そのものが変わる**



- 光を吸収した瞬間は平面のまま（①）。励起状態でエネルギーの低い向きへ緩和して 90° ねじれへ（②）、光を出さずに基底状態へ移り（③）、平面に戻る（④）。詳しくは第 7 回



0°（平面）　**90° ねじれ**

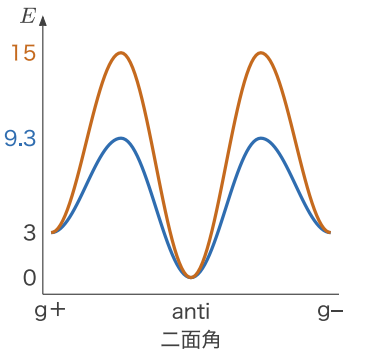
エチレン（計算で組んだ模型）

← 本編 p.10 に戻る

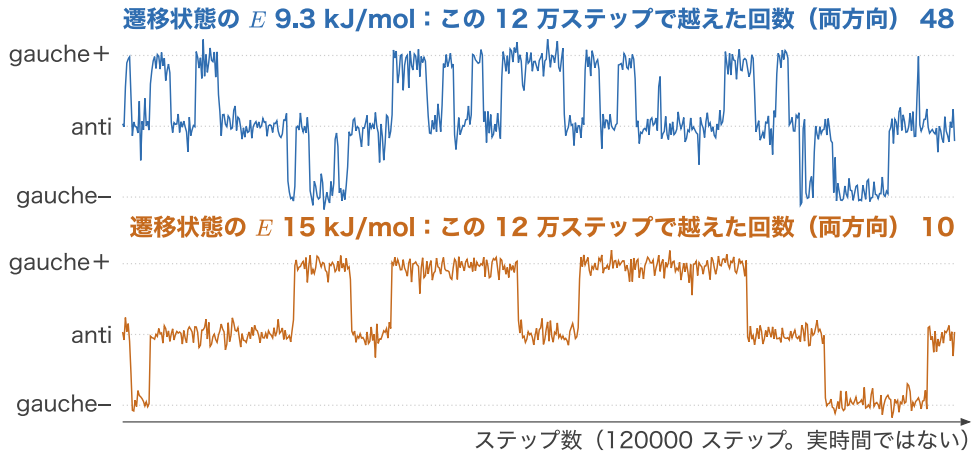
発展 障壁が 5.7 kJ/mol 高いと、越える回数は 1/10 になるか

教科書 §1.9

- 目安「5.7 kJ/mol ごとに 10 倍」を数えて確かめる



青：遷移状態を 9.3 に下げた曲線
橙：ブタンの曲線（遷移状態 15）



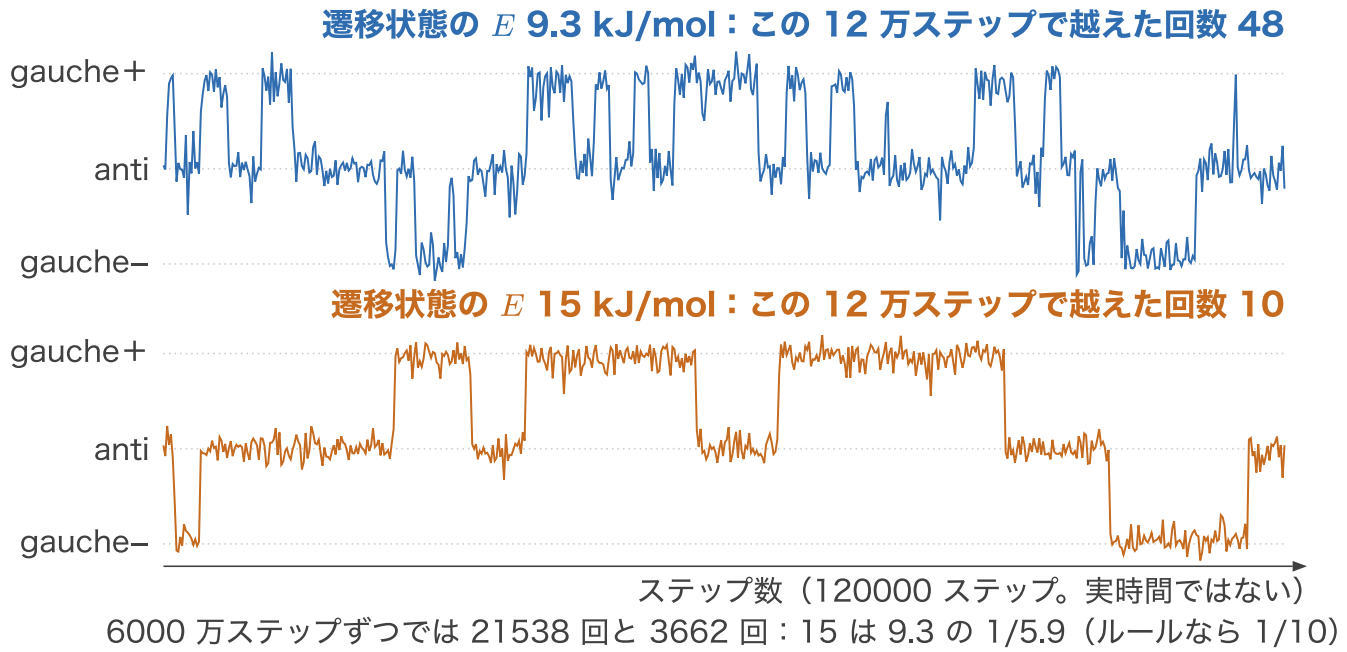
12 万ステップでは数が少なく、比が揺れる（48：10）

- ブタンの曲線（遷移状態 15）と 9.3 に下げた曲線で、298 K の熱運動をまねた計算を同じ回数ずつ行い、越えた回数（両方向）を比べる
- **結果は約 1/6（長く数えると 1/5.9。次のスライド）。1/10 にならない。何が違うのか**

← 本編 p.15 に戻る

発展 越えた回数を、どう数えたか

教科書 §1.9



6000 万ステップずつでは 21538 回と 3662 回：15 は 9.3 の 1/5.9（ルールなら 1/10）

- 前のスライドの計算は、メトロポリス法のモンテカルロ・シミュレーション。1 ステップで二面角を ±8° 以内で動かし、E が上がる動きは確率 $e^{-\Delta E/RT}$ でだけ受け入れる
- 別の極小の ±20° 以内に入ったときだけ 1 回と数える。1 ステップは実際の時間ではない

← 本編 p.15 に戻る

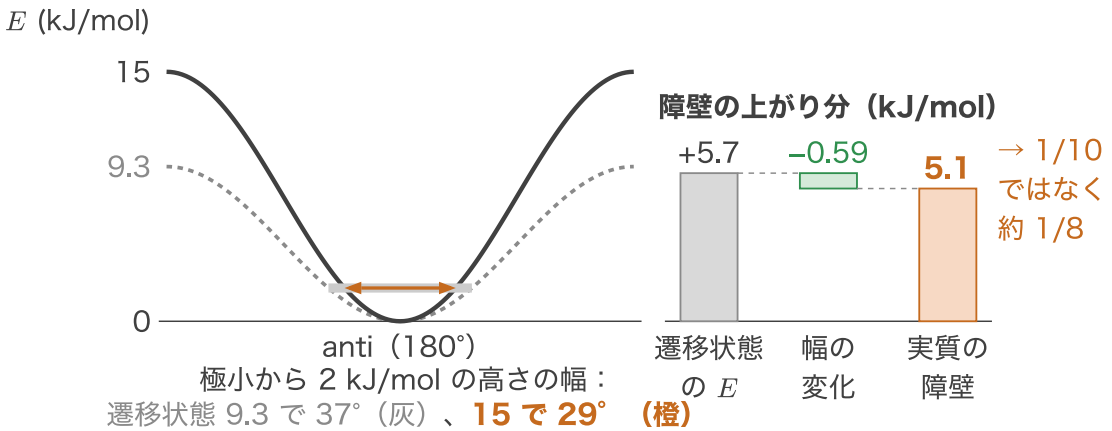
発展 障壁を上げても 1/10 にならないのは、なぜか

教科書 §1.9

発展 4 の約 1/6 は、幅の変化と前因子の二つで決まる

$$k = \frac{k_{\mathrm{B}}T}{h}\, e^{-\Delta G^{\ddagger}/RT} = \frac{k_{\mathrm{B}}T}{h}\, e^{\Delta S^{\ddagger}/R}\, e^{-\Delta H^{\ddagger}/RT}$$

アイリングの式　$k_{\mathrm{B}}T/h = 6.2 \times 10^{12}\ \mathrm{s}^{-1}$（298 K）　$\Delta H^{\ddagger}$・$\Delta S^{\ddagger}$ 遷移状態と出発する状態の H・S の差



- anti の幅も 37° → 29° に狭まり、エントロピーが $R\ln 1.27 = 2.0$ J/(K·mol) 下がる → anti の G が上がり、障壁の上がりが減る
- 残り（1/8 → 約 1/6）は前因子の違い：遷移状態の曲率で、越えて進む割合が変わる

← 本編 p.15 に戻る