

Pythonでのアゾベンゼンの異性化シミュレーション ～理数探究の限界に挑む：cis-trans熱異性化を量子化学で解き明かす～

都立日比谷高校 2年

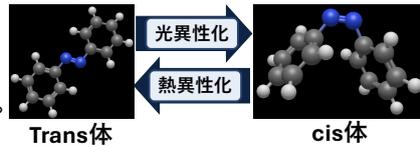
1.Introduction

アゾベンゼンの光・熱異性化は、材料科学や分子ナノマシン設計、医学など**広い分野での応用が期待されている**。中でも反応速度は分子の応答性上重要である。



〈課題〉アゾベンゼンの異性化は、高校化学でもその速度を求めることは可能だが、前提となる**活性化エネルギーを計算する試み**は、大学レベルの内容とされ、ほとんど行われていない。

〈目的〉本研究では、個人用PCと無償ソフトウェアのみを用いてシミュレーションを行う。実験との比較を通して、理数探究に量子化学シミュレーションを導入できる可能性を検証し、**高校と大学研究をつなぐ**手法の例を示す。

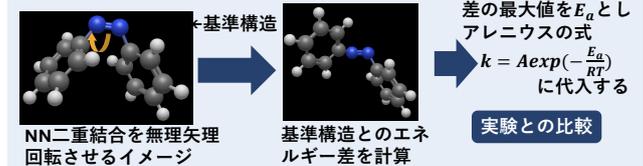


2.Method

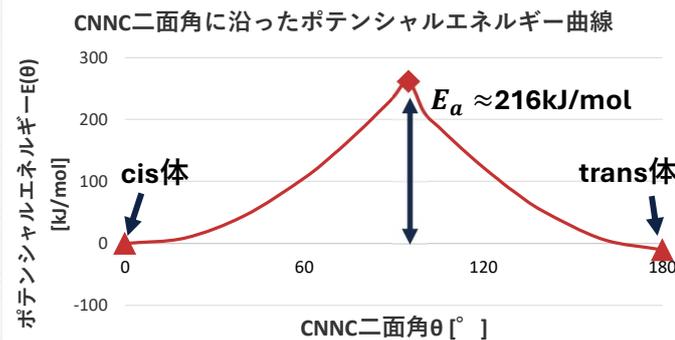
〈実験〉手順:氷浴+ブラックライト(365nm)照射によるcis富化と加熱によるtrans富化でモル吸光係数を決定後、23°C+暗所でのcis体の濃度変化から速度定数kを求める(シミュレーション)

ソフト:Psi4(量子化学計算),Avogadro2(分子モデリング) レベル:cis体の基準構造にSCF/STO-3G,エネルギー計算にDFT(B3LYP/6-31G*)を使用

手順:cis体の構造を最適化した後、CNNCの二面角を0~180°の範囲で変更し、それぞれのポテンシャルエネルギーを計算して、速度定数kを計算



3.Results



〈グラフから分かること〉

1. $\theta=0, 180^\circ$ で極小、 $\theta=95^\circ$ で極大になった。
2. 活性化エネルギー E_a は約 **216 kJ/mol** であった。
3. cis体よりもtrans体のほうがポテンシャルエネルギーが低い。1と3に関しては一般に知られているアゾベンゼンの性質を表しているが、2について活性化エネルギーから計算したcis体の半減期が**宇宙年齢を大きく超えるオーダー**になった。

定性的には正しいが、定量的には不正確

〈実験〉

氷浴+ブラックライト照射によるcis富化時の吸光度

→ピーク437nmで吸光度1.036

加熱によるtrans富化時の吸光度

→437nmで吸光度0.746

ランベルト・ベールの法則より

$$\varepsilon(\lambda) = \frac{A(\lambda)}{lC} \quad (\varepsilon: \text{モル吸光係数}, A: \text{吸光度}, l: \text{光路長}=1\text{cm}, C: \text{濃度})$$

$$\varepsilon_{cis}(437) = 1036, \varepsilon_{trans}(437) = 746$$

23°C+ブラックライト照射によるcis富化時の吸光度

→437nmで吸光度0.908

23°C+暗所でのcis→trans異性化時の36分後の吸光度

→437nmで吸光度0.868

ランベルト・ベールの法則より

$$A(\lambda) = l(\varepsilon_{cis}(\lambda)C_{cis} + \varepsilon_{trans}(\lambda)C_{trans})$$

$$C_{cis}(0) = 4.55 \times 10^{-4}, C_{cis}(36) = 4.20 \times 10^{-4}$$

ここで、アゾベンゼンの異性化は**一次反応**であるため、

$$\frac{d}{dt}C_{cis} = -kC_{cis}$$

この微分方程式を解いて、

$$C_{cis}(36) = C_{cis}(0)\exp(-kt)$$

$$k = 2.23 \times 10^{-3}$$

$C_{cis}(36) \rightarrow \frac{C_{cis}(0)}{2}$ として、**半減期 3.108×10^2 分**

4.Discussion

〈シミュレーション〉

今回のモデルではCNNC二面角のみを反応座標としており、実際の反応が通るより複雑なエネルギーの経路 (nm*遷移による反転経路) を考慮できていないことが問題であったと考えられる。遷移状態の作成や他の座標の導入を行いたい。

〈実験〉

まだ実験回数とデータの量が少なく誤差が大きいため課題である。実際には氷浴+ブラックライト照射ではcis体の割合はあまり100%に近づかないため、よりcis体の割合を高める方法を考えたい。また、温度測定を3点に増やしたい。

〈全体〉

シミュレーションと実験の双方に課題があったため比較は困難であった。

5.Conclusion

CNNC二面角のみを反応座標としたシンプルなシミュレーションで**正しい傾向に沿った結果**を出すことができた。しかし、数値的な正確性は低いため、考慮していない要素のうち**数値に大きく影響するものは何か**を見極めていく必要がある。実験によってアゾベンゼンの熱異性化の速度定数を求め、シミュレーションと比較する手法を設計することができたため、実験とシミュレーション双方の精度を上げていき、最終的には**置換基の変化にも対応したシミュレーション**を可能にしたい。

今回は実験とシミュレーションの比較ができなかったため、双方の精度を上げて比較を可能にし、より正確なデータを得たい。