

基礎量子化学

2009年4月～8月

7月24日 第14回

14章 ヒュッケル近似

担当教員:

福井大学大学院工学研究科生物応用化学専攻准教授

前田史郎

E-mail: smaeda@u-fukui.ac.jp

URL: <http://acbio2.acbio.fukui-u.ac.jp/phychem/maeda/kougi>

学科の公式ホームページから授業資料のページへリンクしてあります

「学科公式ホームページーカリキュラム・授業のシラバス」から「各教員の担当授業ページー前田(史)教員のページ」をクリックしてください。

教科書:

アトキンス物理化学(第6版)、東京化学同人

13章 原子構造と原子スペクトル

14章 分子構造



1

7月24日

プロトン化水素分子 (protonated molecular hydrogen) H_3^+

H_3^+ は水素原子核3個と電子2個からなる+1の電荷を持ったカチオンである。星間空間や水素ガスの放電中に、多量に存在する。星間空間は密度の比較的大きなところでも、地球上に比べて低圧(およそ 10^{-15} 気圧以下)であり、他の分子との衝突頻度が少ないことからこのような反応性の高いイオンでもある程度の量が存在することができる。星間空間ではこの分子が他の多くの分子生成にとって出発分子であり、星間空間の化学において最も重要な役割を担っているといえる。また、 H_3^+ は分子中にある2つの電子が共に価電子であり、最も単純な三原子カチオンでもある。 H_3^+ は1911年、ジョゼフ・ジョン・トムソン (J. J. Thomson) によって最初に発見された。

(Wikipedia)

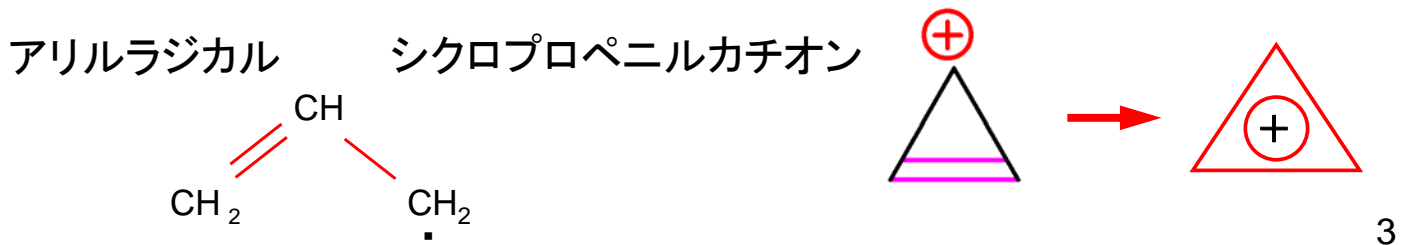
2

7月17日

分子イオン H_3^+ の分子オービタルを，共役 π 結合を含む系と同じように1sオービタルのLCAO-MOを用いて書くことができる。

Hückel近似を適用してMOエネルギーを計算し，エネルギー準位図を描け。 H_3^+ には直線形と正三角形の2つの構造が考えられるが，どちらの構造が安定か，その根拠とともに答えよ。

ヒント：直線形 H_3^+ の永年方程式はアリルラジカルと同じであり，正三角形 H_3^+ の永年方程式はシクロプロペニルカチオンと同じである。
 $x^3 - 3x + 2 = (x-1)^2(x+2)$



直線型 H_3^+ にヒュッケル近似を適用する。永年方程式はアリルラジカルの場合と同じである。ここで，電子数は2個である。

$$\begin{vmatrix} \alpha - E & \beta & 0 \\ \beta & \alpha - E & \beta \\ 0 & \beta & \alpha - E \end{vmatrix} = 0$$

各要素を β で割って， $(\alpha - E)/\beta = x$ とおくと，

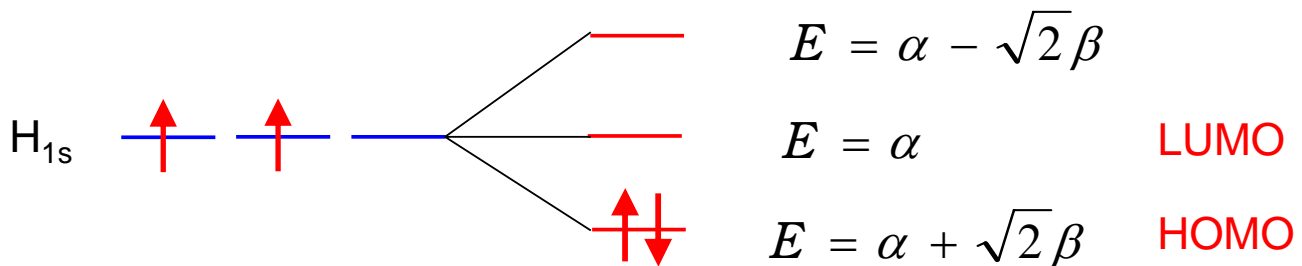
$$\begin{vmatrix} x & 1 & 0 \\ 1 & x & 1 \\ 0 & 1 & x \end{vmatrix} = 0$$

$$\begin{vmatrix} x & 1 & 0 \\ 1 & x & 1 \\ 0 & 1 & x \end{vmatrix} = (x^3 - 2x) = x(x^2 - 2)$$

$$x(x^2 - 2) = 0$$

$$\therefore x = 0, x = \pm\sqrt{2}$$

$$(\alpha - E)/\beta = x \text{ であるから } \begin{cases} E = \alpha \\ \frac{(\alpha - E)}{\beta} = \pm\sqrt{2}, \quad \therefore E = \alpha \pm \sqrt{2}\beta \end{cases}$$



$$\text{全電子エネルギー } E(\text{linear}) \text{ は, } E_{\text{total}}(\text{linear}) = 2\alpha + 2\sqrt{2}\beta$$

5

三角形型 H_3^+ にヒュッケル近似を適用する。永年方程式はシクロプロペンルカチオンの場合と同じである。ここで、電子数は2個である。

$$\begin{vmatrix} \alpha - E & \beta & \beta \\ \beta & \alpha - E & \beta \\ \beta & \beta & \alpha - E \end{vmatrix} = 0$$

各要素を β で割って, $(\alpha - E)/\beta = x$ とおくと,

$$\begin{vmatrix} x & 1 & 1 \\ 1 & x & 1 \\ 1 & 1 & x \end{vmatrix} = 0$$

$$\begin{vmatrix} x & 1 & 1 \\ 1 & x & 1 \\ 1 & 1 & x \end{vmatrix} = (x^3 + 2) - (x + 2x) = x^3 - 3x + 2$$

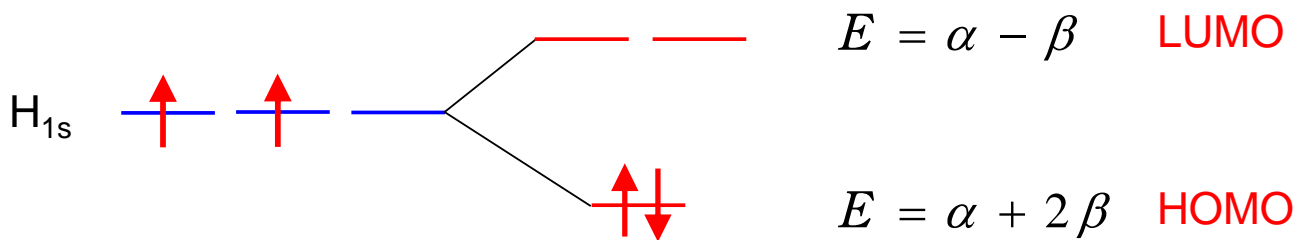
$$= (x + 2)(x - 1)^2 = 0$$

6

$$(x+2)(x-1)^2 = 0$$

$\therefore x = -2, x = 1$ (重根)

$$(\alpha - E)/\beta = x \text{ であるから } \begin{cases} \frac{(\alpha - E)}{\beta} = 1, & \therefore E = \alpha - \beta \\ \frac{(\alpha - E)}{\beta} = -2, & \therefore E = \alpha + 2\beta \end{cases}$$



全電子エネルギー $E(\text{triangle})$ は、 $E_{total}(\text{triangle}) = 2\alpha + 4\beta$

7

永年方程式 エネルギー固有値 全電子エネルギー

直線型 H ₃ ⁺	$\begin{vmatrix} x & 1 & 0 \\ 1 & x & 1 \\ 0 & 1 & x \end{vmatrix} = 0$	$E = \alpha - \sqrt{2}\beta$ $E = \alpha$ $E = \alpha + \sqrt{2}\beta$	$E_{total} = 2\alpha + 2\sqrt{2}\beta$
三角形型 H ₃ ⁺	$\begin{vmatrix} x & 1 & 1 \\ 1 & x & 1 \\ 1 & 1 & x \end{vmatrix} = 0$	$E = \alpha - \beta$ $E = \alpha + 2\beta$	$E_{total} = 2\alpha + 4\beta$

$\beta < 0$ であるから,

$$E_{total}(\text{triangle}) < E_{total}(\text{linear})$$

したがって、三角形型 H₃⁺ の方が全電子エネルギーが低くて、安定であると考えられる。

H_3^+ as the benchmark for rigorous *ab initio* theoryChristopher P. Morong ^{*,1}, Jennifer L. Gottfried ², Takeshi Oka*Departments of Chemistry, Astronomy & Astrophysics, The Enrico Fermi Institute, University of Chicago, Chicago, IL 60637, USA*

H_3^+ is the simplest polyatomic molecule and hence serves as the benchmark for rigorous *ab initio* theory. With two electrons like H_2 , but with three protons instead of two, namely, with three inter-nuclear coordinates rather than one, the rigorous treatment for H_3^+ is much more demanding than for H_2 . After its discovery by J.J. Thomson in 1911 [8], the divalent nature of bonding was a mystery to authors of early theoretical papers including illustrious names such as Bohr [9], Massey [10], Hirschfelder [11–15], and Eyring [12,13]. With Lennard–Jones’s suggestion, Coulson [16] applied the molecular orbital method to H_3^+ and concluded that its equilibrium structure is an equilateral triangle although the calculation was severely criticized [12]. These pioneering papers were followed by a great many theoretical works especially after the advent of modern computers (see Oka [17], McNab [18] and Anderson [19] for review).

9

Overtone and Combination Band Spectroscopy of H_3^+

Benjamin McCall and Takeshi Oka

University of Chicago

Therese R. Huet

Universite de Lille

James K. G. Watson

National Research Council of Canada

10

About H_3^+

No electronic spectrum

Equilateral triangle configuration

\Rightarrow no allowed rotational spectrum

