

基礎量子化学

2010年4月～8月

7月23日 - 1 第14回

11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.u-fukui.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-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-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8版)、東京化学同人

10章 原子構造と原子スペクトル

11章 分子構造



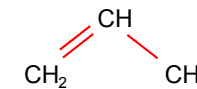
7月16日の補講

本日(7月23日)5時間目 118M講義室

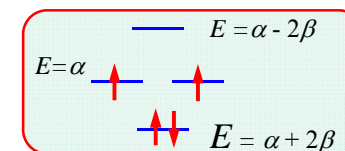
1

7月9日 アリルカチオン, アリルラジカルおよびアリルアニオンにヒュッケル近似を適用して永年行列式を展開し, 分子軌道のエネルギーを求め, 基底電子配置を示せ. アリルラジカルのπ電子数は3個である.

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



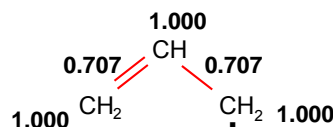
[例]シクロブタジエンの基底電子配置



2

ヒュッケル近似を適用する場合, アリルカチオン, アリルラジカルおよびアリルアニオンの永年方程式は同じであり, πオービタルエネルギーも同じである.

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



各要素をβで割って, (α-E)/β=xとおくと,

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

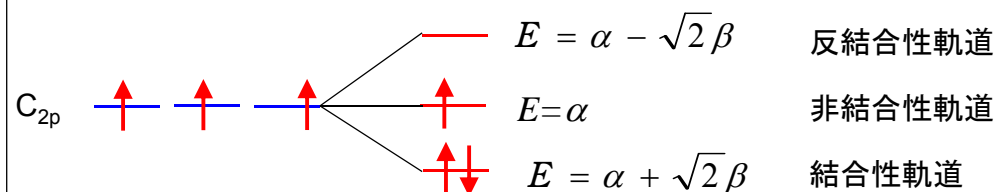
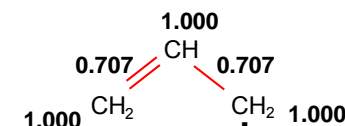
3

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

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

(α-E)/β=x であるから

$$\begin{cases} E = \alpha \\ \frac{(\alpha - E)}{\beta} = \pm\sqrt{2}, \quad \therefore E = \alpha \pm \sqrt{2}\beta \end{cases}$$



不対電子が1つあるので, ラジカルになっている.

4

7月17日

アリルカチオン

Simple Huckel Method Calculation

allyl_cation
File of Result Data = allyl_cation
Number of Pi-orbitals = 3
Number of Electrons = 2
Lower Triangle of Huckel Secular Equation
1 2 3
1: 0.00
2: 1.00 0.00
3: 0.00 1.00 0.00

Orbital Energies and Molecular Orbitals

	1	2	3	
-x	1.41421	0.00000	-1.41421	
Occp	2.00	0.00	0.00	
1	-0.50000	0.70711	-0.50000	
2	-0.70711	0.00000	0.70711	
3	-0.50000	-0.70711	-0.50000	

Total Pi-Electron Energy = (3) x alpha + (2.82843) x beta
Resonance Energy = (0.82843) x beta

Electron Population on atom
atom Population
1 0.50000
2 1.00000
3 0.50000

Bond-Order Matrix
2-1 0.70711 3-1 0.50000 3-2 0.70711

アリルラジカル

Simple Huckel Method Calculation

allyl_radical
File of Result Data = allyl_radical
Number of Pi-orbitals = 3
Number of Electrons = 3
Lower Triangle of Huckel Secular Equation
1 2 3
1: 0.00
2: 1.00 0.00
3: 0.00 1.00 0.00

Orbital Energies and Molecular Orbitals

	1	2	3	
-x	1.41421	0.00000	-1.41421	
Occp	2.00	1.00	0.00	
1	-0.50000	0.70711	-0.50000	
2	-0.70711	0.00000	0.70711	
3	-0.50000	-0.70711	-0.50000	

Total Pi-Electron Energy = (3) x alpha + (2.82843) x beta
Resonance Energy = (0.82843) x beta

Electron Population on atom
atom Population
1 1.00000
2 1.00000
3 1.00000

Bond-Order Matrix
2-1 0.70711 3-1 0.00000 3-2 0.70711

アリルアニオン

Simple Huckel Method Calculation

allyl_anion
File of Result Data = allyl_anion
Number of Pi-orbitals = 3
Number of Electrons = 4
Lower Triangle of Huckel Secular Equation
1 2 3
1: 0.00
2: 1.00 0.00
3: 0.00 1.00 0.00

Orbital Energies and Molecular Orbitals

	1	2	3	
-x	1.41421	0.00000	-1.41421	
Occp	2.00	2.00	0.00	
1	-0.50000	0.70711	-0.50000	
2	-0.70711	0.00000	0.70711	
3	-0.50000	-0.70711	-0.50000	

Total Pi-Electron Energy = (3) x alpha + (2.82843) x beta
Resonance Energy = (0.82843) x beta

Electron Population on atom
atom Population
1 1.50000
2 1.00000
3 1.50000

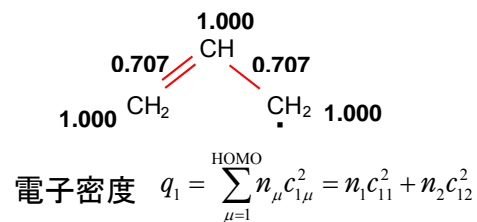
Bond-Order Matrix
2-1 0.70711 3-1 -0.50000 3-2 0.70711

π_2 軌道が非結合軌道であるため、電子密度以外は全て同じになる。

分子軌道係数

7月17日

	$\phi[1]$	$\phi[2]$	$\phi[3]$
$\chi[1]$	+0.5000	+0.7071	+0.5000
$\chi[2]$	+0.7071	-0.0000	-0.7071
$\chi[3]$	+0.5000	-0.7071	+0.5000



結合次数

$$P_{12} = \sum_{\mu=1}^{\text{HOMO}} n_{\mu} c_{1\mu} c_{2\mu}$$

$$= n_1 c_{11} c_{21} + n_2 c_{12} c_{22}$$

$$= 2 \times 0.500 \times 0.707 + 1 \times 0.707 \times 0$$

$$= 0.707$$

$$P_{23} = \sum_{\mu=1}^{\text{HOMO}} n_{\mu} c_{2\mu} c_{3\mu}$$

$$= n_1 c_{21} c_{31} + n_2 c_{22} c_{32}$$

$$= 2 \times 0.707 \times 0.500 + 1 \times 0 \times (-0.707)$$

$$= 0.707$$

$$q_2 = \sum_{\mu=1}^{\text{HOMO}} n_{\mu} c_{2\mu}^2 = n_1 c_{21}^2 + n_2 c_{22}^2$$

$$= 2 \times 0.707^2 + 1 \times 0^2$$

$$= 1.000$$

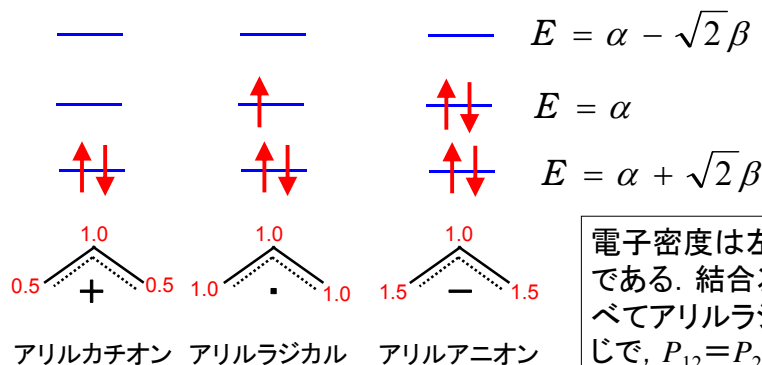
$$q_3 = \sum_{\mu=1}^{\text{HOMO}} n_{\mu} c_{3\mu}^2 = n_1 c_{31}^2 + n_2 c_{32}^2$$

$$= 2 \times 0.500^2 + 1 \times (-0.707)^2$$

$$= 1.000$$

6

7月17日
ヒュッケル近似を適用する場合、アリルカチオン、アリルラジカルおよびアリルアニオンの永年方程式は同じであり、 π オービタルエネルギーも同じである。また、結合次数と電子密度を求めよ。アリルカチオンおよびアリルアニオンの π 電子数は、それぞれ2個および4個である。

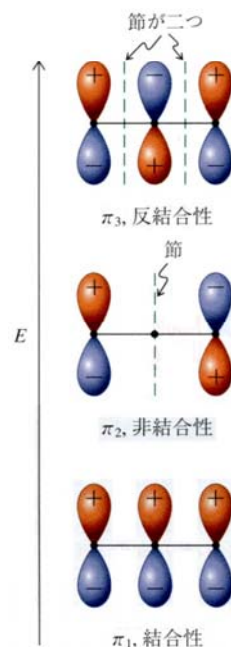


電子密度は左図の通りである。結合次数は、すべてアリルラジカルと同じで、 $P_{12} = P_{23} = 0.707$ である。

7

分子軌道係数

	$\phi p[1]$	$\phi[2]$	$\phi[3]$
$\chi[1]$	+0.5000	+0.7071	+0.5000
$\chi[2]$	+0.7071	-0.0000	-0.7071
$\chi[3]$	+0.5000	-0.7071	+0.5000



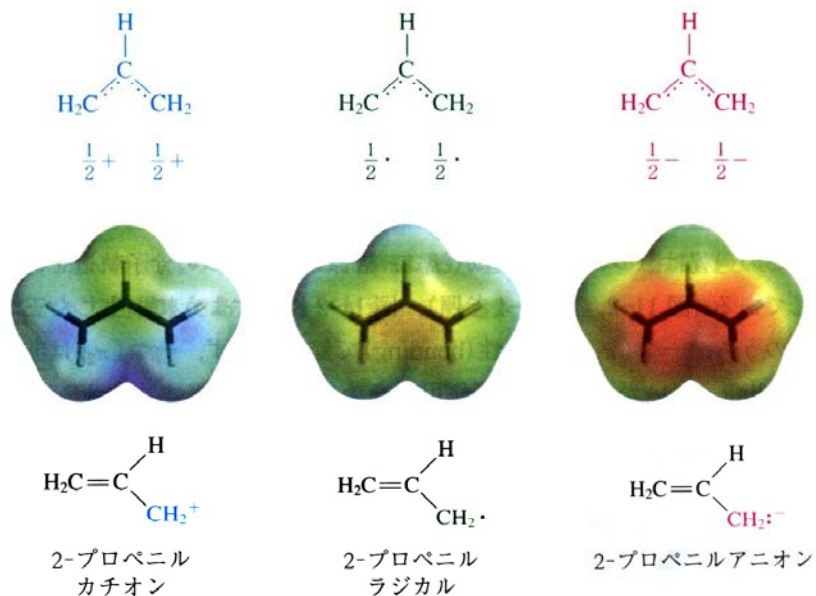
節が1つ 節が2つ

図14・2 隣接した三つのp原子軌道の結合によってできる2-プロペニルの三つの π 分子軌道

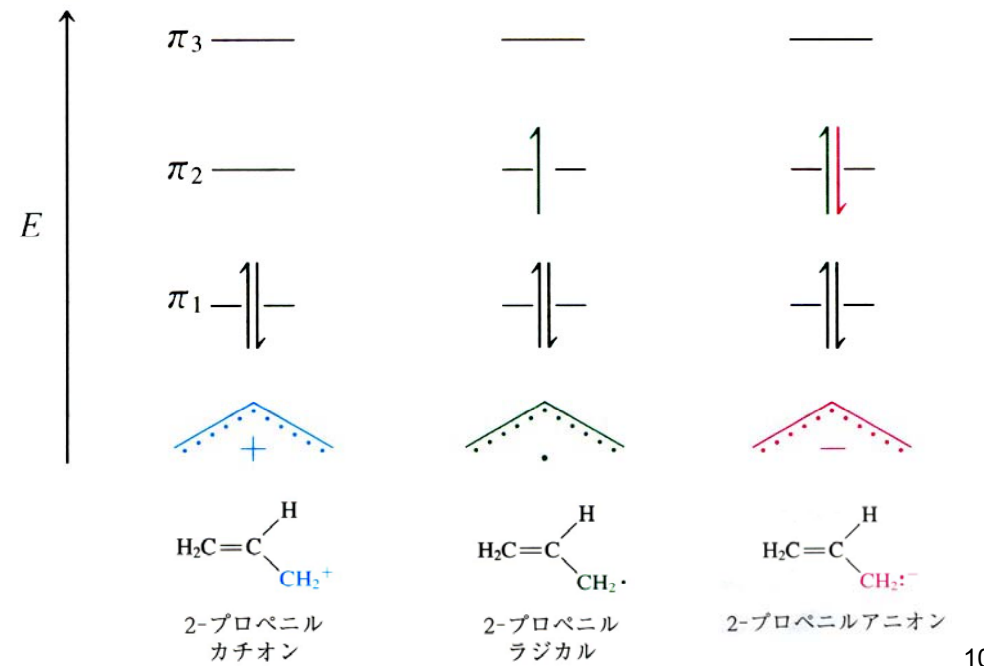
ボルハルト・ショアー 現代有機化学 (第4版) 化学同人(1996)

8

2-プロペニル系(アリル系)における部分的電子密度の分布



9



10

○各積分の物理的意味

$$\left\{ \begin{array}{ll} J_A = \int A \hat{H} A d\tau, & \text{クーロン積分} \\ J_B = \int B \hat{H} B d\tau, & \text{クーロン積分} \\ K = \int A \hat{H} B d\tau = \int B \hat{H} A d\tau & \text{共鳴積分} \\ S = \int A B d\tau & \text{重なり積分} \end{array} \right.$$

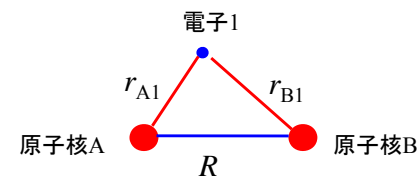
○クーロン積分 J : $H_{AA} = \int \chi_A \hat{H} \chi_A d\tau$ 原子オービタル χ_A のエネルギーに相当する値をもち、常に負である。

水素分子イオンの場合を考えると、ハミルトニアンは次のようになる。

$$\mathcal{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_1^2 + V \quad V = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{1}{r_{A1}} + \frac{1}{r_{B1}} - \frac{1}{R} \right)$$

11

[例]水素分子イオン H_2^+



1電子ハミルトニアンは

$$\mathcal{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_1^2 + V \quad V = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{1}{r_{A1}} + \frac{1}{r_{B1}} - \frac{1}{R} \right)$$

ポテンシャルエネルギー V が第1項だけであれば、水素原子のハミルトニアンと一致する。

12

水素原子のハミルトニアン

水素原子の1sオービタルを χ とすると,

$$\begin{aligned}
 H_{AA} &= \int \chi_A^* \mathcal{H} \chi_A d\tau = \int \chi_A^* \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{1}{r_A} - \frac{1}{r_B} + \frac{1}{R_{AB}} \right) \chi_A d\tau \\
 &= \int \chi_A^* \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{1}{r_A} \right) \chi_A d\tau + \int \chi_A^* \left(-\frac{1}{r_B} + \frac{1}{R_{AB}} \right) \chi_A d\tau \\
 &= E_H + \int \chi_A^* \left(-\frac{1}{r_B} \right) \chi_A d\tau + \frac{1}{R_{AB}}
 \end{aligned}$$

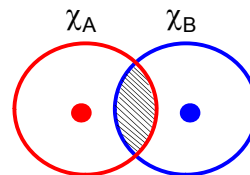
クーロン積分 $J(H_{AA})$ は水素原子のエネルギー E_H にほぼ等しい負の値を持つ。したがって、近似的に水素原子のイオン化エネルギーに負号をつけたものに等しい。

そして、核間距離 R_{AB} が無限大、したがって r_B も無限大のとき E_H に収束する。 E_H にほぼ等しい値をもつことから分かるように結合エネルギーへの寄与は少ない。

○重なり積分 $S = \int \chi_A^* \chi_B d\tau \quad S \leq 1$

A=Bのとき、波動関数は規格化されているので $S=1$ である。

A≠Bのとき、 χ_A と χ_B の重なりに対応する値を持つ。分子軌道法のヒュッケル近似では、 $S_{AB}=0$ とするので、結合には寄与しない。



$$S_{AB} = \int \chi_A^* \chi_B d\tau$$

○共鳴積分 K:

$$H_{AB} = \int \chi_A^* \hat{H} \chi_B d\tau$$

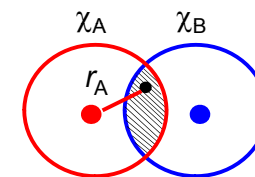
水素原子のハミルトニアン

水素分子イオンのハミルトニアンを用いて共鳴積分を書くと,

$$\begin{aligned}
 H_{AB} &= \int \chi_A^* \mathcal{H} \chi_B d\tau = \int \chi_A^* \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{1}{r_A} - \frac{1}{r_B} + \frac{1}{R_{AB}} \right) \chi_B d\tau \\
 &= \int \chi_A^* \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{1}{r_B} \right) \chi_B d\tau + \int \chi_A^* \left(-\frac{1}{r_A} + \frac{1}{R_{AB}} \right) \chi_B d\tau \\
 &= \langle A|B \rangle \langle B | \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{1}{r_B} \right) | B \rangle + \langle A | \left(-\frac{1}{r_A} \right) | B \rangle + \langle A | \left(\frac{1}{R_{AB}} \right) | B \rangle \\
 &= \langle A|B \rangle \langle B | \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{1}{r_B} \right) | B \rangle + \langle A | \left(-\frac{1}{r_A} \right) | B \rangle + \frac{1}{R_{AB}} \langle A|B \rangle \\
 &= E_H S_{AB} + \int \chi_A^* \left(-\frac{1}{r_A} \right) \chi_B d\tau + \frac{1}{R_{AB}} S_{AB}
 \end{aligned}$$

共鳴積分 $K(H_{AB})$ は χ_A と χ_B の重なり電荷密度と核Aの間のクーロンエネルギーに相当すると考えることができる。

χ_A と χ_B の重なり電荷密度、すなわち結合A-Bを通して、電子が χ_B と χ_A の間を歩き来することができること、つまり電子が非局在化することによる安定化のエネルギーを表す項と考えることができる。



$$H_{AB} = \int \chi_A^* \hat{H} \chi_B d\tau$$

結合性オービタルでは、原子核間に電子密度が大きくなるので、共鳴積分によって結合エネルギーの安定化が生じるが、反結合性オービタルでは、逆に電子密度が小さくなるため安定化が生じない。

分子軌道法のヒュッケル近似では、A-B間に結合があれば、共鳴積分 $K \neq 0$ 、A-B間に結合がなければ $K=0$ とする。

11・7 計算化学

(b) 半経験的および非経験的方法

初歩的なヒュッケル法からの進歩は、主に、電子-電子反発をエネルギー計算に取り入れて、つじつまの合う解を探すところである。

(1) 半経験的方法・・・分光的データやイオン化エネルギーのような物理的性質から積分の多くを見積もる。また、一連の規則に基づいてある種の積分をゼロに等しいとおく。

(2) 非経験的方法(*ab initio*法)・・・永年方程式に現れる積分を全部計算しようと試みる。

ヒュッケル法は、半経験的な手法の最も初歩的な例である。

17

半経験的分子軌道法の発展

拡張ヒュッケル法・・・ヒュッケル法に電子間反発を取り入れる CNDO¹⁾・・・異なる原子上および異なるオービタル間の積分 (differential overlap) を完全に無視する。

INDO²⁾・・・同じ原子上の1中心のdifferential overlapは無視しない。

MINDO³⁾・・・1中心のdifferential overlapをパラメーター化する。

AM1⁴⁾

PM3⁵⁾

- 1) Complete Neglect of Differential Overlap
- 2) Intermediate Neglect of Differential Overlap
- 3) Modified Intermediate Neglect of Differential Overlap
- 4) Austin Model 1
- 5) Parametric Method 3

18

基底関数系の種類

LCAO-MO近似の場合のAOとしては、スレーター型オービタル (STO) とガウス型オービタル (GTO) が用いられる。

STOは $r^n e^{-ar}$ 、GTOは $r^n e^{-ar^2}$ の関数形を持つ。水素型原子のAOはSTOであるが、膨大な数にのぼる電子間反発積分の計算を容易にするために、最近の*ab initio* 計算はほとんどGTOを用いている。GTOの積はGTOの形を持つので、4中心積分を2中心積分に簡略化することができる。

19

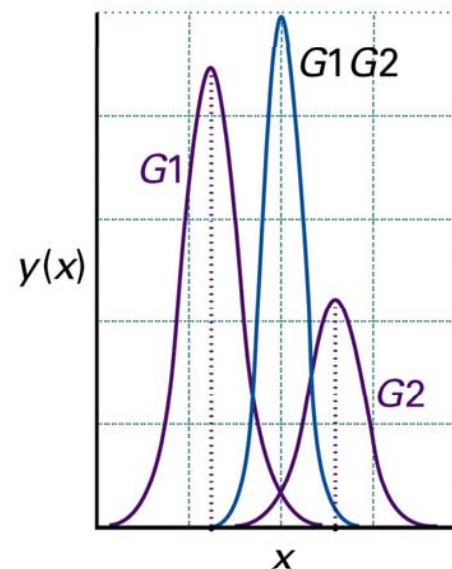


図11・42

2個のガウス型関数の積は、それ自身ガウス関数で、もとの2個のガウス関数の間に入る。

Figure 11-42
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

20

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。

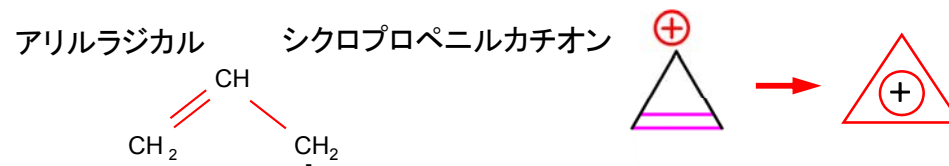
(Wikipedia)

21

7月23日①

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。



22