

# 基礎量子化学

2011年4月～8月

7月1日 第11回

11章 分子構造

分子軌道法

11・6 ヒュッケル法

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>

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15日は学会のため休講します。

高分子学会夏季大学(福井市)副運営委員長  
補講日程が決まれば掲示します。

1

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)

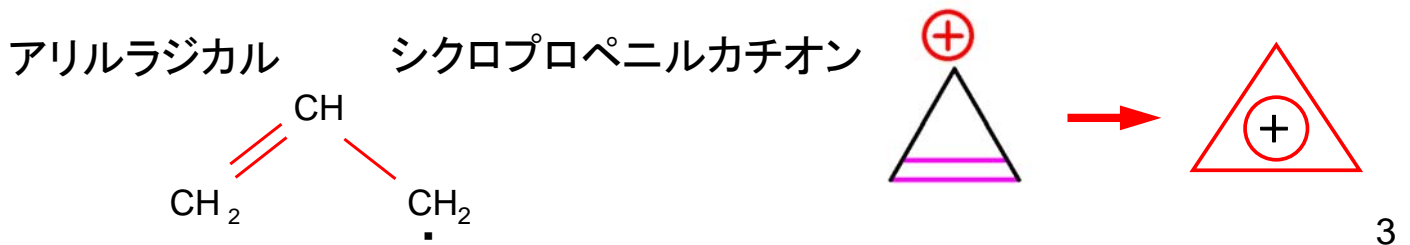
2

分子イオン $H_3^+$ の分子オービタルを，共役 $\pi$ 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 $\beta$ で割って， $(\alpha-E)/\beta=x$ とおくと，

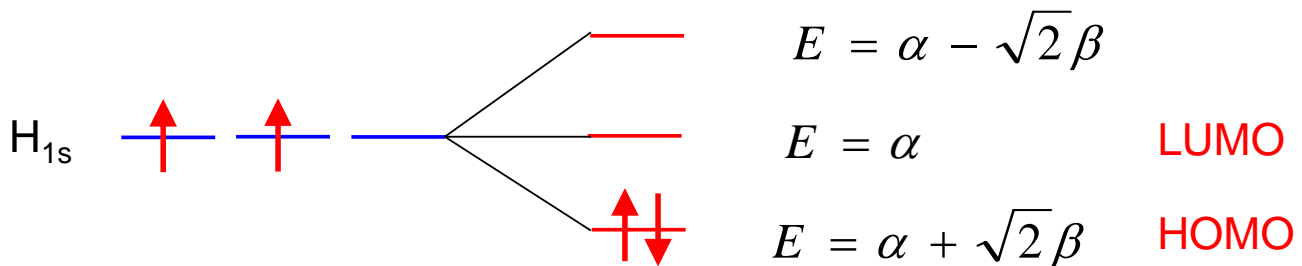
$$\begin{vmatrix} x & 1 & 0 \\ 1 & x & 1 \\ 0 & 1 & x \end{vmatrix} = 0$$

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

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

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

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



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

5

三角形型  $\text{H}_3^+$  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ニ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  $\beta$  で割って,  $(\alpha - E)/\beta = x$  とおくと,

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

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

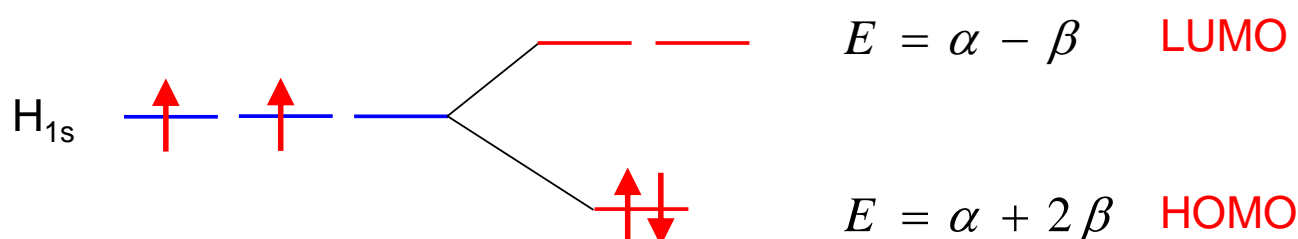
$$= (x + 2)(x - 1)^2 = 0$$

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 <sub>3</sub> <sup>+</sup>	$\begin{vmatrix} x & 1 & 0 \\ 1 & x & 1 \\ 0 & 1 & x \end{vmatrix} = 0$	$E = \alpha - \sqrt{2}\beta$ $E = \alpha$ $E = \alpha + \sqrt{2}\beta$	$E_{total} = 2\alpha + 2\sqrt{2}\beta$
三角形型 H <sub>3</sub> <sup>+</sup>	$\begin{vmatrix} x & 1 & 1 \\ 1 & x & 1 \\ 1 & 1 & x \end{vmatrix} = 0$	$E = \alpha - \beta$ $E = \alpha + 2\beta$	$E_{total} = 2\alpha + 4\beta$

$\beta < 0$  であるから,

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

したがって、三角形型 H<sub>3</sub><sup>+</sup> 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。

8

## $H_3^+$ as the benchmark for rigorous *ab initio* theory

Christopher P. Morong <sup>\*,1</sup>, Jennifer L. Gottfried <sup>2</sup>, 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

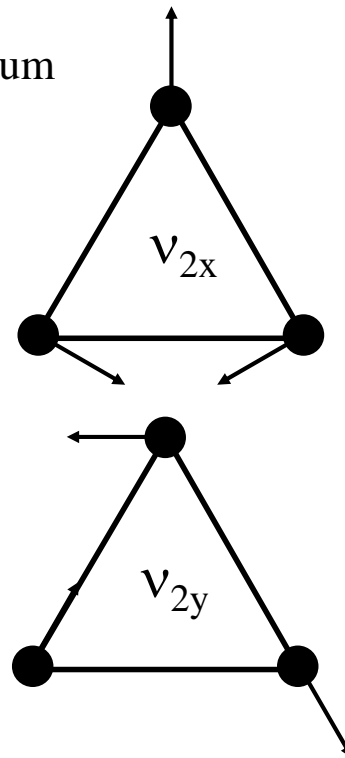
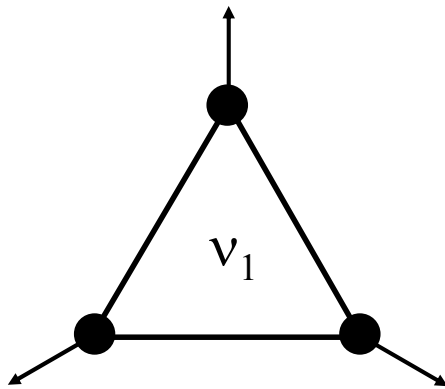
10

# About $H_3^+$

No electronic spectrum

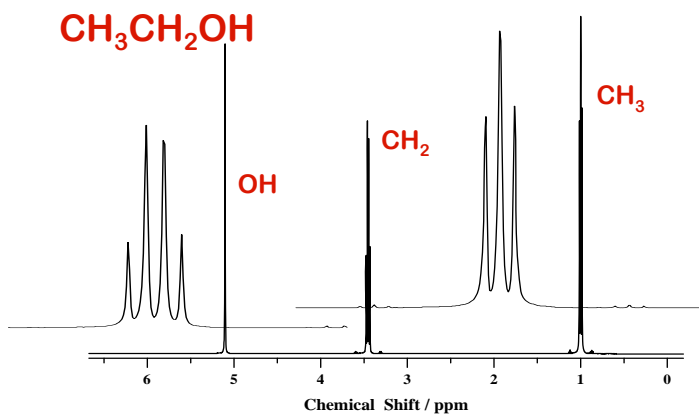
Equilateral triangle configuration

⇒ no allowed rotational spectrum



11

## スピン結合 (J結合) って？



$CH_3$ と $CH_2$ は1本のシグナルではなく、それぞれ3本と4本のピークに分裂している。

分裂は、 $\sigma$ 結合を介した相互作用により起こっている。

核A ⇒ 核しゃへい + 核Bによる磁場

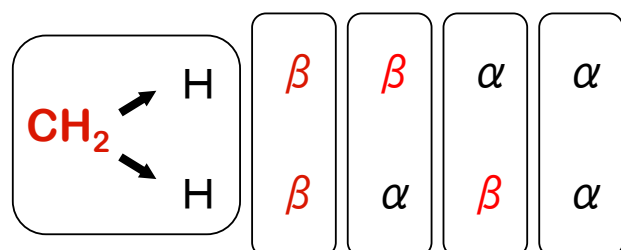
(化学シフト)

(スピン結合)

$CH_3$ の分裂は、隣の $CH_2$ の2つのHのスピン状態( $\alpha$ 、 $\beta$ )によって作られる磁場の強さの違いを反映している。

J結合はHz単位で表す！

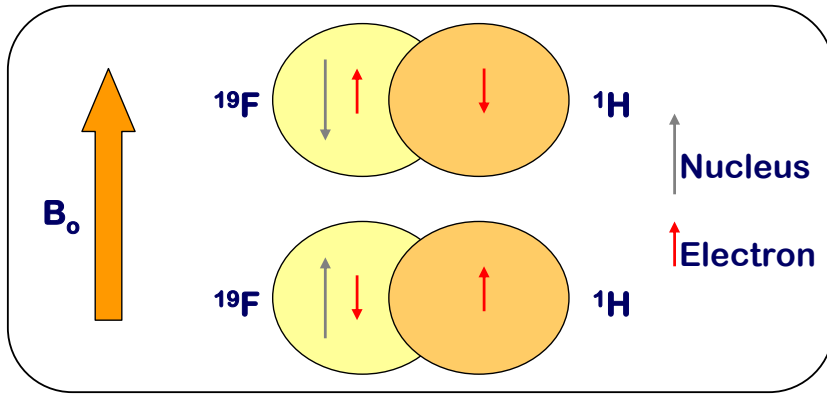
静磁場の強さによらないから



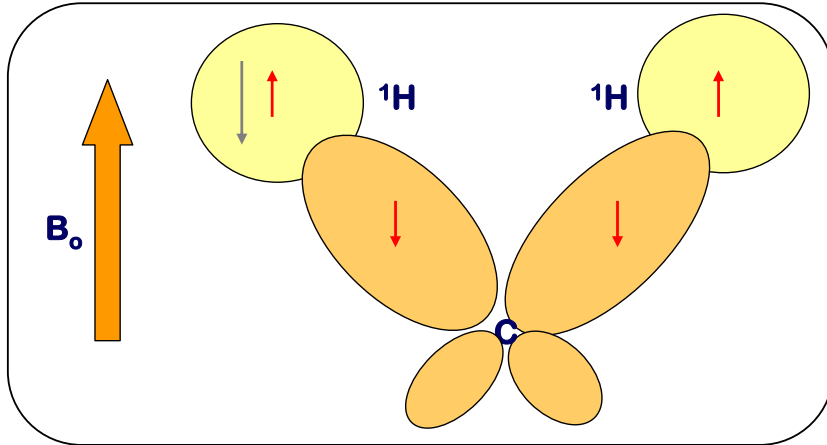
1 : 2 : 1

12

## スピン結合(化学結合を通じた電子同士による相互作用)



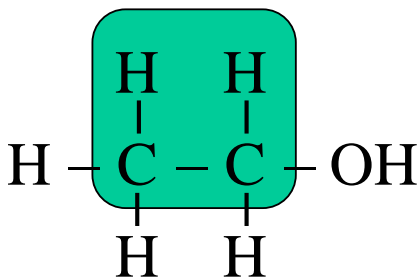
$^{19}\text{F}$ 核の磁気モーメントが磁場中で $\alpha$ と $\beta$ に分裂すると、電子はそれに従い、反平行になり、その結果、 $^1\text{H}$ の電子もパウリの排他律に従って、左図のようになる。 $1s$ 軌道の電子の配向が化学シフトに影響を与えることを思い出そう。



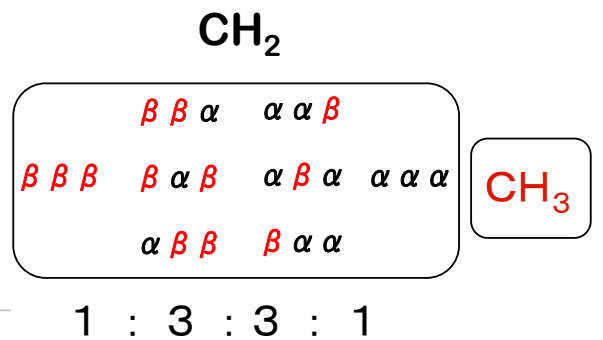
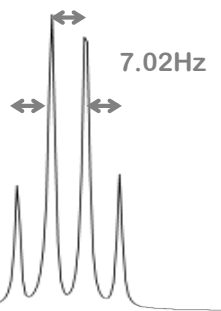
$\text{CH}_2$ なども同様に考えられる。ただし、炭素は混成軌道であるので、基本的にp軌道なので、p軌道同士の電子は同じ配向になることに注意。

13

### vicinal J結合、 $^3J_{\text{HH}}$



	隣のHの数	シグナル
$\text{CH}_3$	2個	3本
$\text{CH}_2$	3個	4本



パスカルの三角形

1
1 1
1 2 1
1 3 3 1
1 4 6 4 1
1 5 10 10 5 1
1 6 15 20 15 6 1

J結合による分裂は、(隣のHの数+1本)で強度比はパスカルの三角形

ただし、1次スペクトルの時だけ有効

14

$^{13}\text{C}$ - $^1\text{H}$ 間スピン-スピン結合定数  $^1J_{\text{CH}}$

$^1J_{\text{CH}}$ は、およそ100-250Hzの範囲に入る.

例:

$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_3$     125Hz     $\text{sp}^3$ 混成    s性は25%

$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$     157Hz     $\text{sp}^2$ 混成    s性は33%

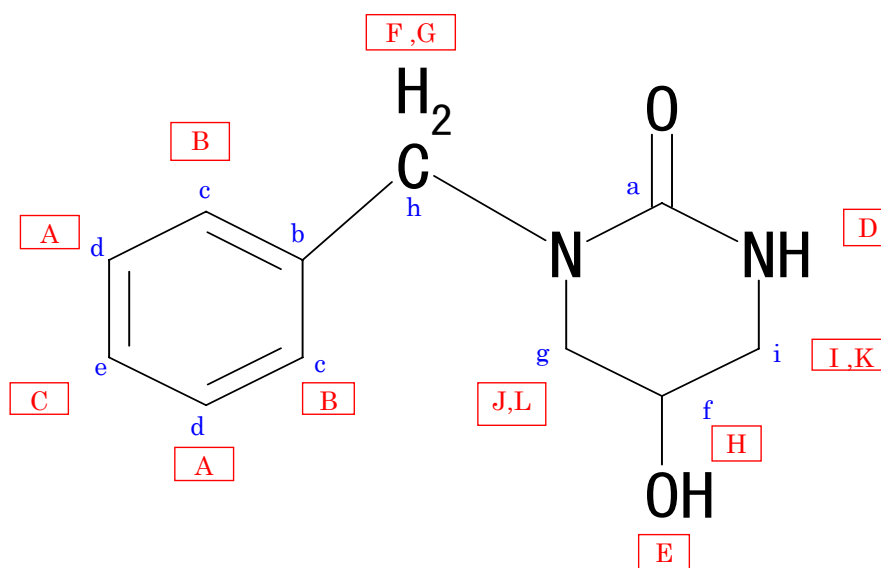
$\text{HC}\equiv\text{CH}$     250Hz     $\text{sp}$ 混成    s性は50%

$$J_{sp} > J_{sp^2} > J_{sp^3}$$

混成オービタルのs性が大きいほどスピン結合定数が大きい. これは, sオービタルのみが原子核の位置で存在確率を持ち, スピン結合相互作用に寄与することで説明できる.

15

## BTHPOの構造



3-phenylmethyl-5-hydroxy-3,4,5,6-tetrahydro-pyrimidine-2(1H)-one (BTHPO)

16



# スペクトルシミュレーション

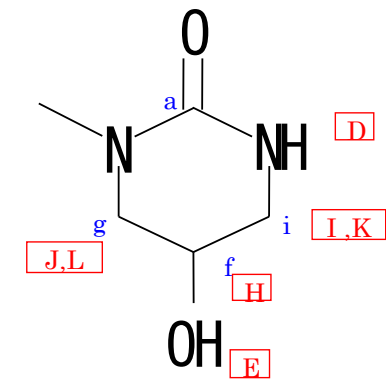


Fig.5  
シミュレーションに用いた構造

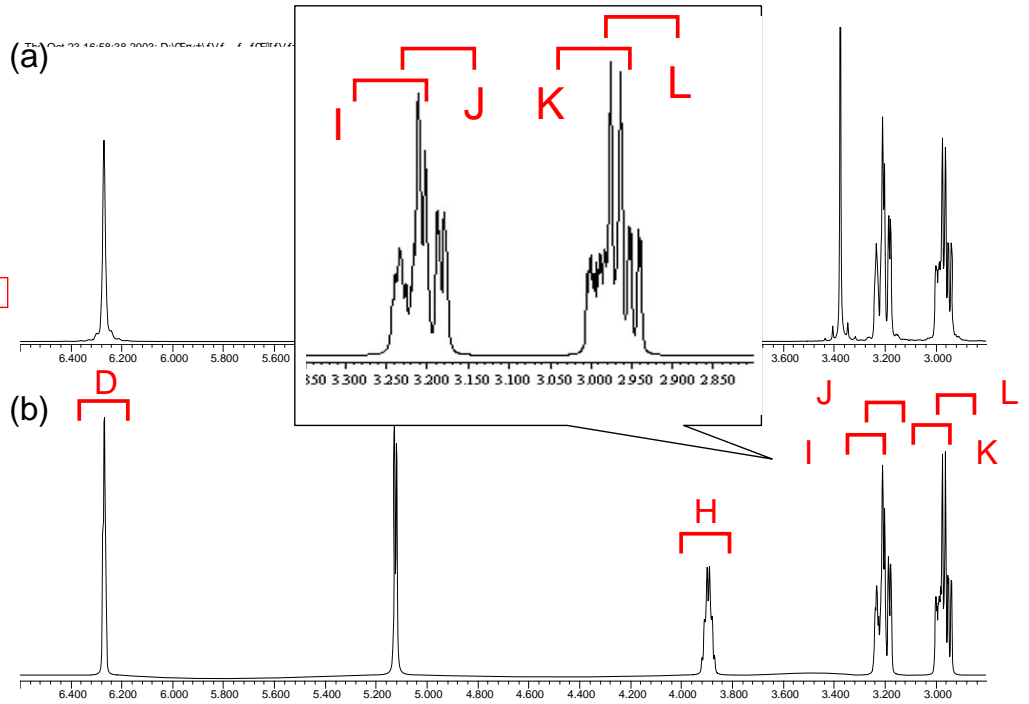


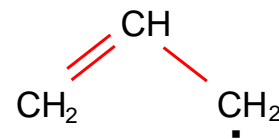
Fig.6 BTHPOの500MHz  $^1\text{H}$  NMRスペクトル (2.8 - 6.6 ppm)  
(a) 実測スペクトル, (b) シミュレーションスペクトル

17

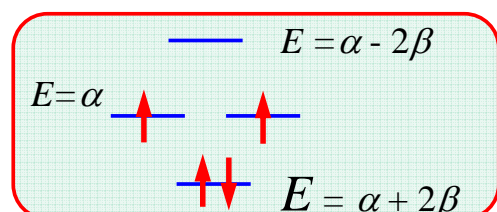
6月17日, 番号, 氏名

(1) ヒュッケル近似を適用したアリルラジカルの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.  $\pi$  電子数は3個である.

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



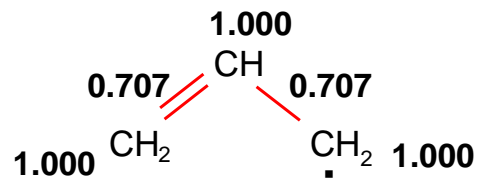
[例]シクロブタジエンの基底電子配置



18

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、 $\pi$ 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  $\beta$  で割って、 $(\alpha - E)/\beta = x$  とおくと、

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

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

19

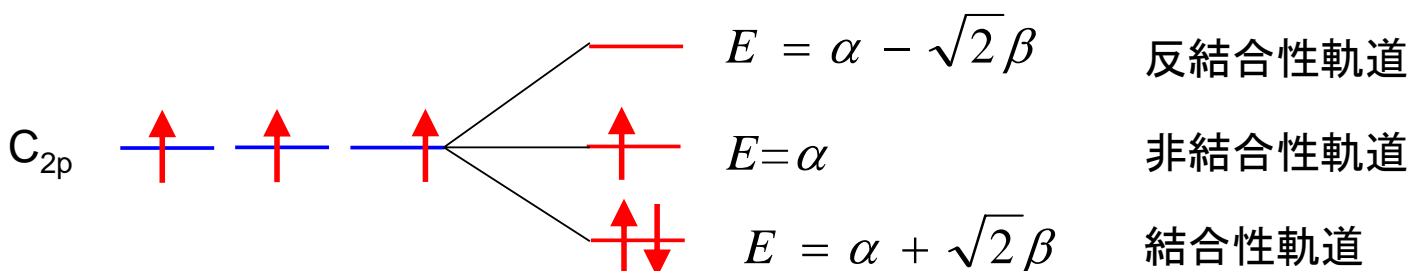
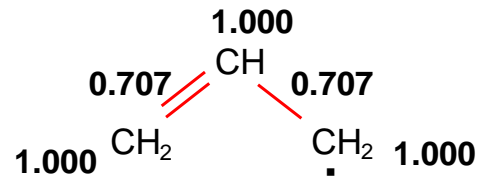
7月17日

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

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

$(\alpha - E)/\beta = x$  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。

20

## 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

-x	1	2	3
	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

-x	1	2	3
	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

-x	1	2	3
	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

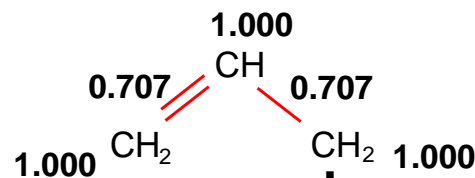
2-1	0.70711	3-1	-0.50000	3-2	0.70711
-----	---------	-----	----------	-----	---------

$\pi$  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

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

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

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

$$= 0.707$$

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

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

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

$$= 0.707$$

電子密度  $q_1 = \sum_{\mu=1}^{\text{HOMO}} n_{\mu} c_{1\mu}^2 = n_1 c_{11}^2 + n_2 c_{12}^2$

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

$$= 1.000$$

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

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

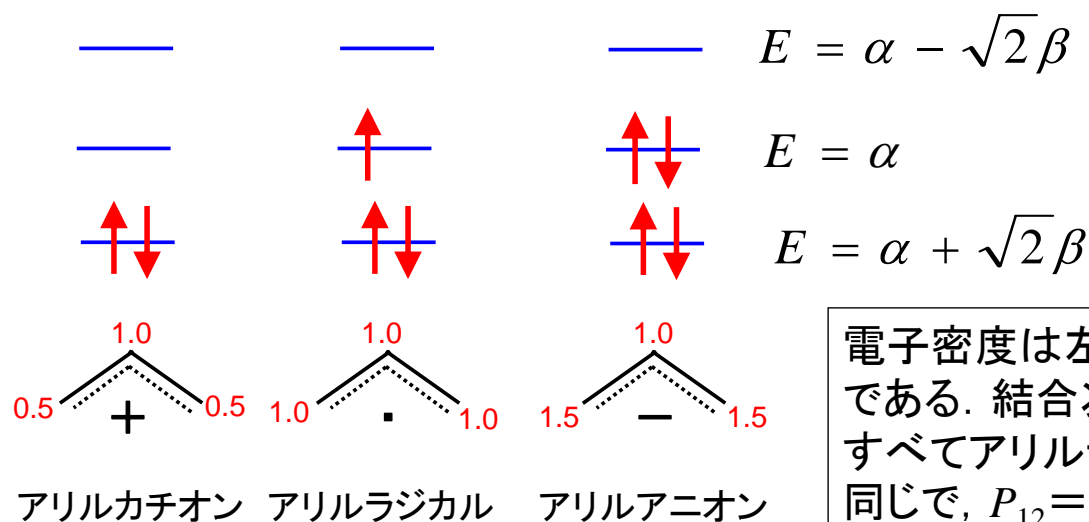
$$= 1.000$$

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

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

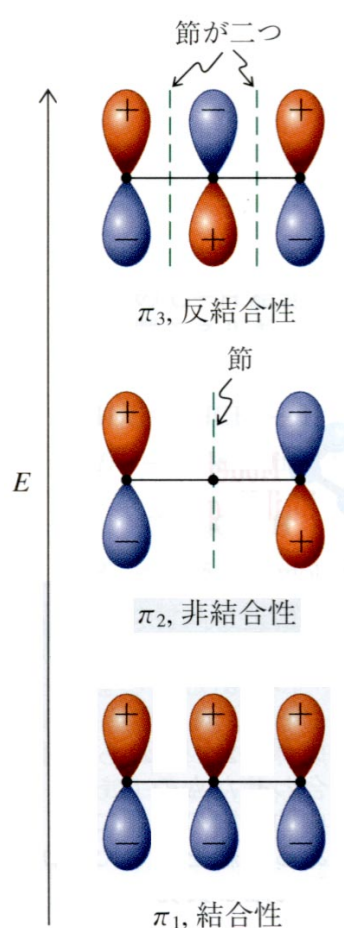
$$= 1.000$$

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、 $\pi$ オービタルエネルギーも同じである。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 $\pi$ 電子数は、それぞれ2個、3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。

23



## 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

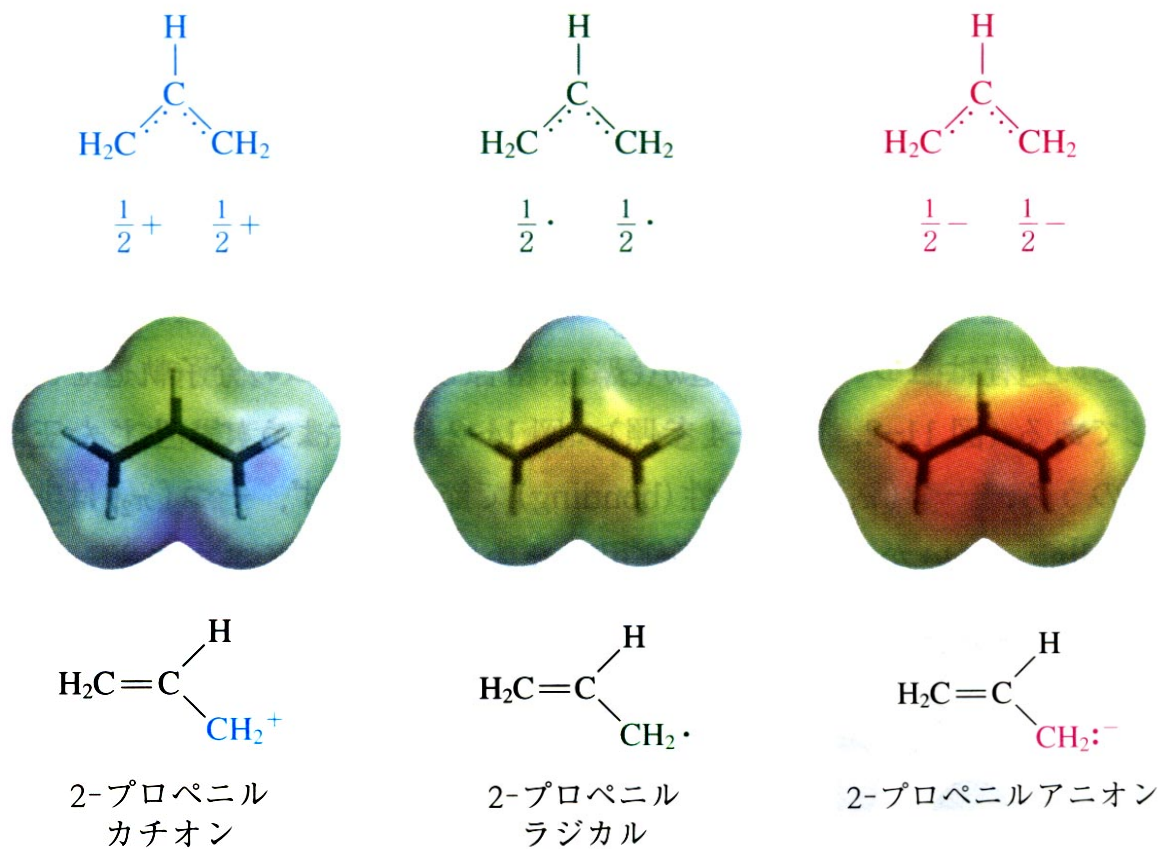
節が1つ    節が2つ

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 $\pi$ 分子軌道

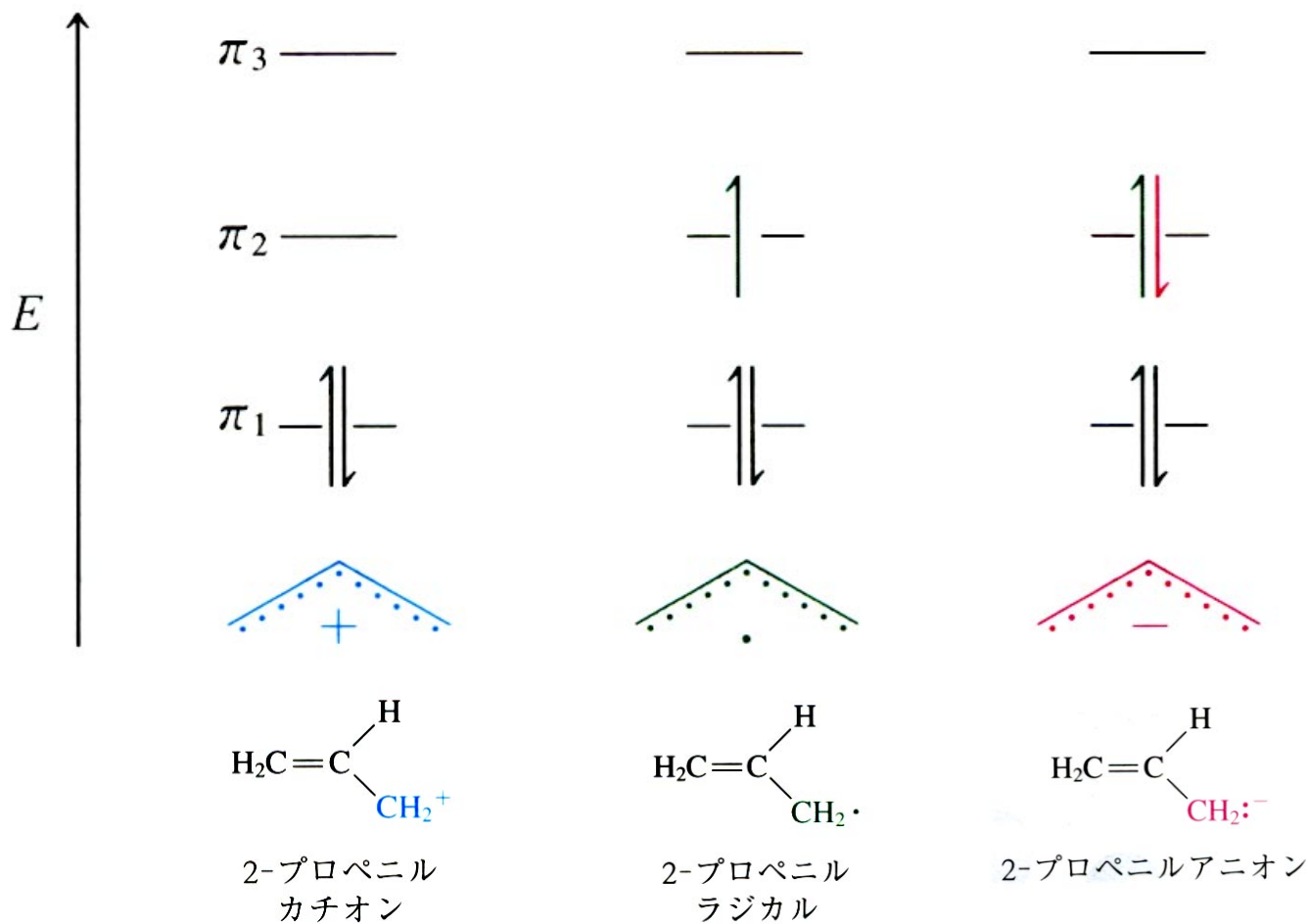
ボルハルト・ショアー 現代有機化学  
(第4版) 化学同人(1996)

24

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



25



26

## 2011年度 授業内容

1. 水素型原子の構造とスペクトル
2. 原子オービタルとそのエネルギー
3. スペクトル遷移と選択律
4. 多電子原子の構造
5. 一重項状態と三重項状態
6. ボルン・オッペンハイマー近似
7. 原子価結合法
8. 水素分子
9. 等核二原子分子
10. 異核二原子分子・多原子分子
11. 混成オービタル
12. 分子軌道法
13. 変分原理
14. ヒュッケル分子軌道法(1)
15. ヒュッケル分子軌道法(2)

27

### 11・6 ヒュッケル近似

ヒュッケルが1931年に提唱した一組の近似を使うことによって、共役分子の $\pi$ 分子オービタルのエネルギー準位図を作ることができる。

- 1)  $\pi$ オービタルは $\sigma$ オービタルとは分離して取り扱う。(  $\pi$ 電子近似)
- 2) すべてのクーロン積分  $\alpha_{ij}$  を  $\alpha$  に等しいとする。
- 3) すべての重なり積分  $S_{ij} (i \neq j) = 0$  とする。
- 4) 隣接していない原子間の共鳴積分  $\beta_{ij}$  はすべて0とする。
- 5) 隣接する原子間の共鳴積分  $\beta_{ij}$  を  $\beta$  に等しいとする。

28

そうすると, 永年方程式の

- (1)すべての対角要素: $\alpha-E$
- (2)隣接する原子間の非対角要素: $\beta$
- (3)他のすべての要素: $0$

となり, 計算が容易になる.

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

29

-----  
 Simple Huckel Method Calculation  
 -----

単純ヒュッケル法  
 計算出力例

butadiene

File of Result Data = butadiene

Number of Pi-orbitals = 4

Number of Electrons = 4

Lower Triangle of Huckel Secular Equation

	1	2	3	4
1:	0.00			
2:	1.00	0.00		
3:	0.00	1.00	0.00	
4:	0.00	0.00	1.00	0.00

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

Hückel分子軌道法計算プログラム

首都大学東京 理工学研究科 分子物質化学専攻

理論化学研究室(波田研究室) <http://riron01.chem.metro-u.ac.jp/>

30

# Orbital Energies and Molecular Orbitals

単純ヒュッケル法  
計算出力例

	1	2	3	4	
$\alpha + 1.62\beta$					
-x	1.61803	0.61803	-0.61803	-1.61803	各準位のエネルギー
Occp	2.00	2.00	0.00	0.00	各準位の電子数
1	0.37175	-0.60150	0.60150	0.37175	各2pオービタ ルのLCAO- MOの係数
2	0.60150	-0.37175	-0.37175	-0.60150	
3	0.60150	0.37175	-0.37175	0.60150	
4	0.37175	0.60150	0.60150	-0.37175	

Total Pi-Electron Energy = ( 4 ) x alpha + ( 4.47214 ) x beta  
 Resonance Energy = ( 0.47214 ) x beta

全エネルギー  $E_\pi$  は,  $E_\pi = 4\alpha + 4.47\beta$

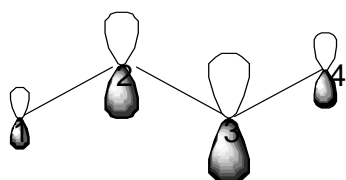
非局在化安定化エネルギー (Resonance Energy) は  $0.47\beta$  である。

# Orbital Energies and Molecular Orbitals

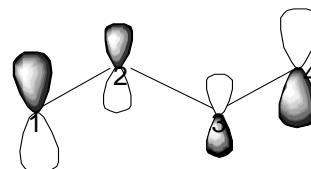
単純ヒュッケル法  
計算出力例

	1	2	3	4	
		HOMO	LUMO		
-x	1.61803	0.61803	-0.61803	-1.61803	各準位のエネルギー
Occp	2.00	2.00	0.00	0.00	各準位の電子数
1	0.37175	-0.60150	0.60150	0.37175	各2pオービタ ルのLCAO- MOの係数
2	0.60150	-0.37175	-0.37175	-0.60150	
3	0.60150	0.37175	-0.37175	0.60150	
4	0.37175	0.60150	0.60150	-0.37175	

Total Pi-Electron Energy = ( 4 ) x alpha + ( 4.47214 ) x beta  
 Resonance Energy = ( 0.47214 ) x beta



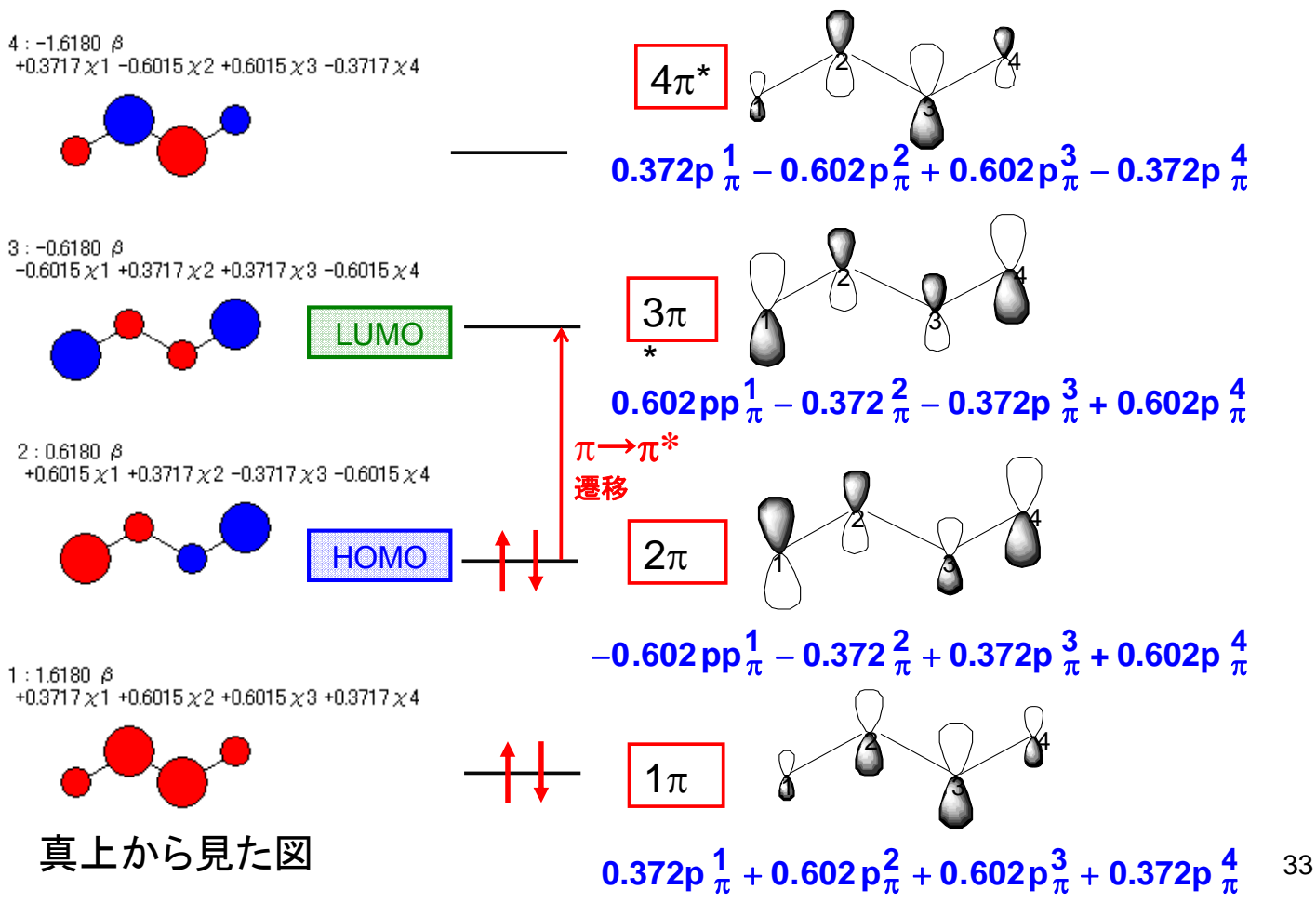
HOMO



$$0.372p_1 + 0.602p_2 + 0.602p_3 + 0.372p_4$$

$$-0.602p_1 - 0.372p_2 + 0.372p_3 + 0.602p_4$$

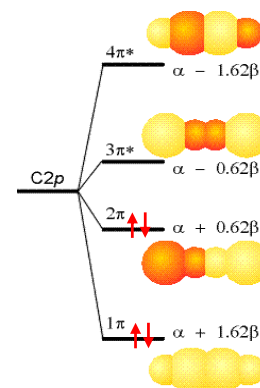




## ヒュッケル近似: 結合次数と電子密度

クールソンは結合次数 $p_{ab}$ を次式のように定義した.

$$p_{ab} = \sum_{\mu=1}^{\text{HOMO}} n_{\mu} c_{a\mu} c_{b\mu}$$



ここで,  $n_{\mu}$ は,  $\mu$ 番目の分子軌道を占める電子数(ブタジエンの場合は,  $\mu=1$ と2に関して各2個である).  $c_{a\mu}$ は,  $\mu$ 番目のMOの $a$ 番目の原子軌道の係数である.

各炭素原子上の電子密度は次式で表わされる.

$$q_a = \sum_{\mu=1}^{\text{HOMO}} n_{\mu} c_{a\mu}^2$$

## ブタジエンの各結合の結合次数

	$\phi[1]$	$\phi[2]$	$\phi[3]$	$\phi[4]$
$\chi[1]$	+0.3717	+0.6015	-0.6015	+0.3717
$\chi[2]$	+0.6015	+0.3717	+0.3717	-0.6015
$\chi[3]$	+0.6015	-0.3717	+0.3717	+0.6015
$\chi[4]$	+0.3717	-0.6015	-0.6015	-0.3717

$$P_{ab} = \sum_{\mu=1}^{\text{HOMO}} n_{\mu} c_{a\mu} c_{b\mu}$$

$$P_{12} = \sum_{\mu=1}^2 2c_{1\mu} c_{2\mu} = 2c_{11}c_{21} + 2c_{12}c_{22}$$

$\mu=1, a=1, b=2$        $\mu=2, a=1, b=2$

$$= 2 \times 0.3717 \times 0.6015 + 2 \times 0.6015 \times 0.3717$$

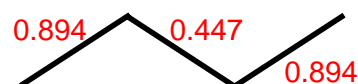
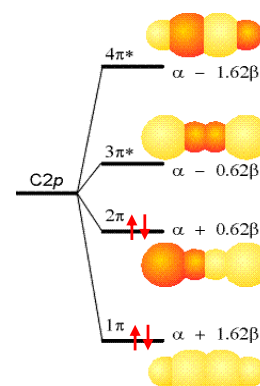
$$= 0.8943$$

$$P_{23} = \sum_{\mu=1}^2 2c_{2\mu} c_{3\mu} = 2c_{21}c_{31} + 2c_{22}c_{32}$$

$\mu=1, a=2, b=3$        $\mu=2, a=2, b=3$

$$= 2 \times 0.6015 \times 0.6015 + 2 \times 0.3717 \times (-0.3717)$$

$$= 0.4473$$



35

## ブタジエンの各炭素原子上の電子密度

	$\phi[1]$	$\phi[2]$	$\phi[3]$	$\phi[4]$
$\chi[1]$	+0.3717	+0.6015	-0.6015	+0.3717
$\chi[2]$	+0.6015	+0.3717	+0.3717	-0.6015
$\chi[3]$	+0.6015	-0.3717	+0.3717	+0.6015
$\chi[4]$	+0.3717	-0.6015	-0.6015	-0.3717

$$q_a = \sum_{\mu=1}^{\text{HOMO}} n_{\mu} c_{a\mu}^2$$

$$q_1 = \sum_{\mu=1}^2 2c_{1\mu}^2 = 2c_{11}^2 + 2c_{12}^2$$

$$= 2 \times (0.3717^2 + 0.6015^2)$$

$$= 1.0000$$

$$q_3 = \sum_{\mu=1}^2 2c_{3\mu}^2 = 2c_{31}^2 + 2c_{32}^2$$

$$= 2 \times \{0.6015^2 + (-0.3717^2)\}$$

$$= 1.0000$$

$$q_2 = \sum_{\mu=1}^2 2c_{2\mu}^2 = 2c_{21}^2 + 2c_{22}^2$$

$$= 2 \times (0.6015^2 + 0.3717^2)$$

$$= 1.0000$$

$$q_4 = \sum_{\mu=1}^2 2c_{4\mu}^2 = 2c_{41}^2 + 2c_{42}^2$$

$$= 2 \times (0.3717^2 + 0.6015^2)$$

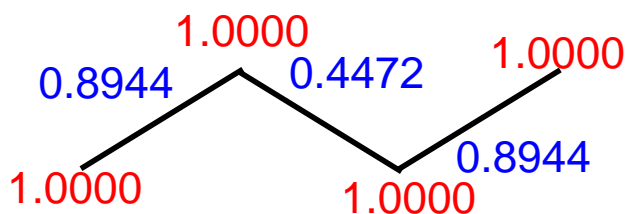
$$= 1.0000$$

36

## 結合次数と電子密度

	C1	C2	C3	C4
C1	1.0000	0.8944	0.0000	-0.4472
C2	0.8944	1.0000	0.4472	0.0000
C3	0.0000	0.4472	1.0000	0.8944
C4	-0.4472	0.0000	0.8944	1.0000

この表の対角要素は電子密度, 非対角要素は結合次数を表わしている.



37

Electron Population on atom	atom Population
1	1.00000
2	1.00000
3	1.00000
4	1.00000

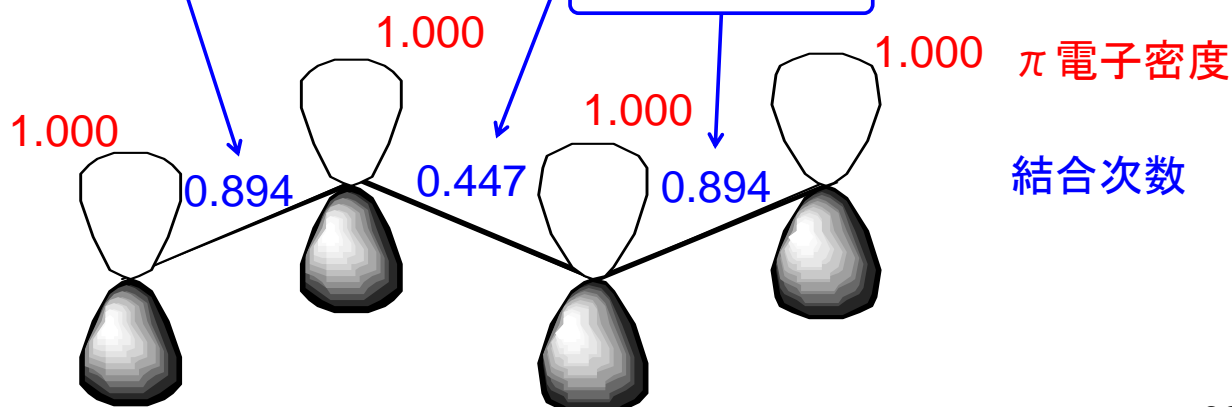
$\pi$ 電子密度

単純ヒュッケル法  
計算出力例

結合次数:  $\pi$ 電子がどの程度非局在化したかを表すパラメータ

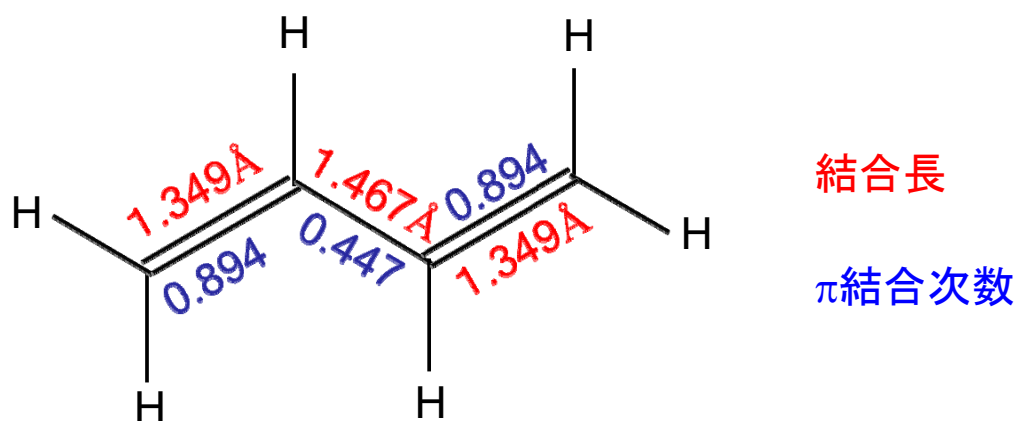
Bond-Order Matrix

2- 1 0.89443	3- 1 0.00000	3- 2 0.44721
4- 1 -0.44721	4- 2 0.00000	4- 3 0.89443



結合次数

38



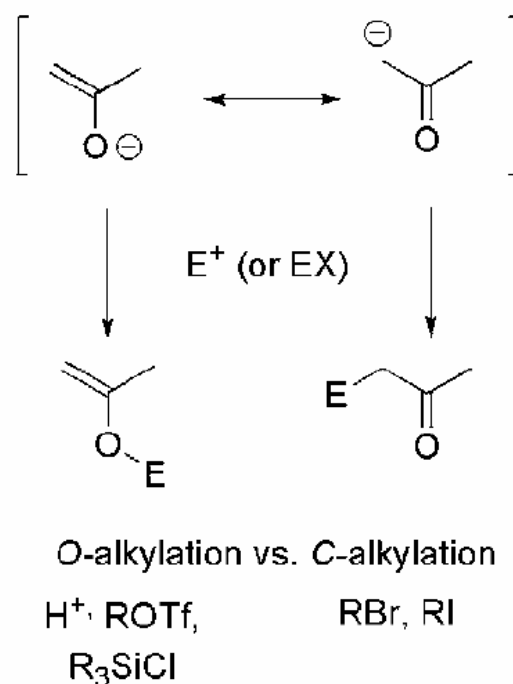
- (1) 両端の2重結合C1-C2(C3-C4)はπ結合次数が1より減少し(0.894), エチレンより弱く長くなっている(1.349Å).
- (2) 中央の単結合C2-C3のπ結合次数は0より大きくなって(0.447), 二重結合性を帯びて短くなっている(1.467Å).

39

### エノラートアニオンの反応選択性: フロントティア分子軌道支配と電荷支配

エノラートアニオンは、求電子剤の構造に応じて、**C-アルキル化生成物**を与える場合と**O-アルキル化生成物**を与える場合がある。エノラートアニオンの酸素原子は負電荷を帯びており、**H<sup>+</sup>やトリフルオロメタンスルホン酸アルキルやクロロトリアルキルシラン**とO-アルキル化反応を起こす。一方、**α炭素**での反応に関与するのはオレフィン結合のπ電子であり、**臭化アルキルやヨウ化アルキル**と炭素原子上で反応する。

Scheme 104

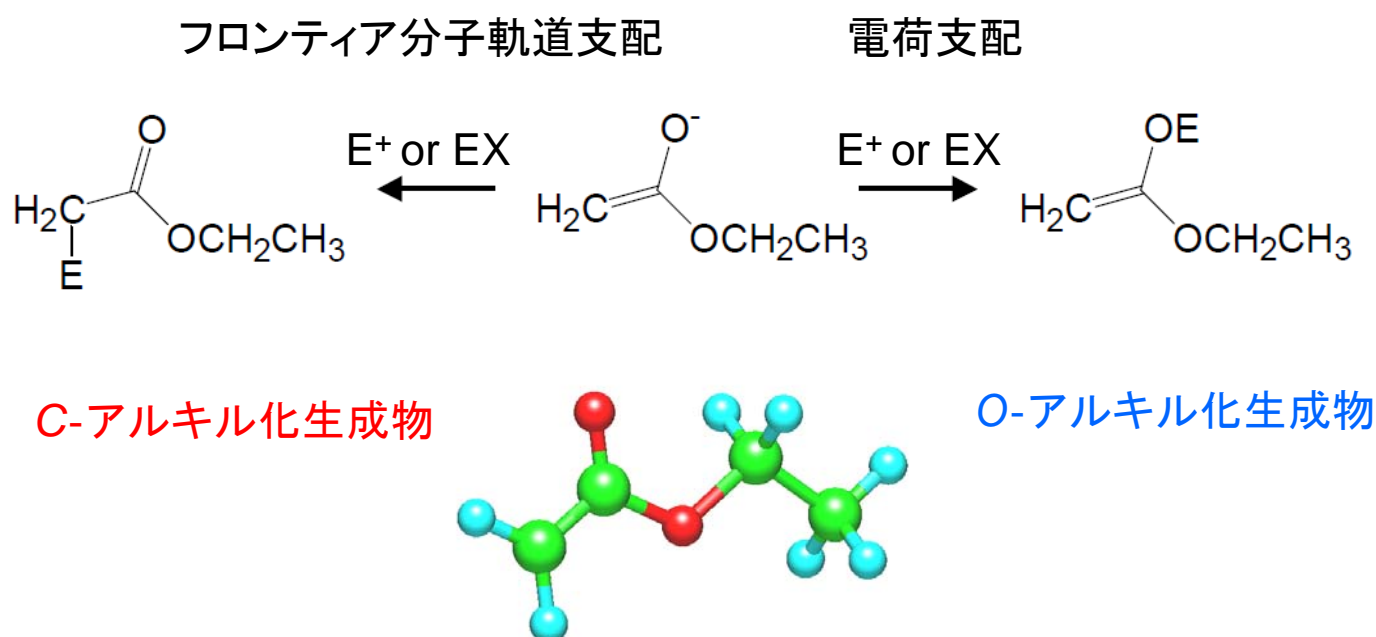


40

エノラートアニオンの反応性は、分子軌道理論からも合理的に説明できる。フロンティア軌道であるHOMOの係数は、末端炭素原子上で大きい。プロトンやカルボカチオンなどの正電荷を持つ求電子剤は、負電荷との相互作用により、電荷密度の高い酸素原子上で反応する。それに対して、ヨウ化アルキルなどのほとんど電荷を持たない求電子剤は、エノラートアニオンのHOMOとの相互作用が大きいほど反応しやすいため、HOMOの係数が大きい末端炭素原子上で反応する。このように、ほとんど電荷を持たない求電子剤と塩基の組み合わせでは、求電子剤のLUMOと塩基のHOMOが反応を支配している。このような反応をフロンティア分子軌道支配と呼ぶ。一方、正電荷を持つ求電子剤と塩基の反応は求電子剤の正電荷と塩基の負電荷の相互作用に支配されており、電荷支配の反応と呼ばれる。

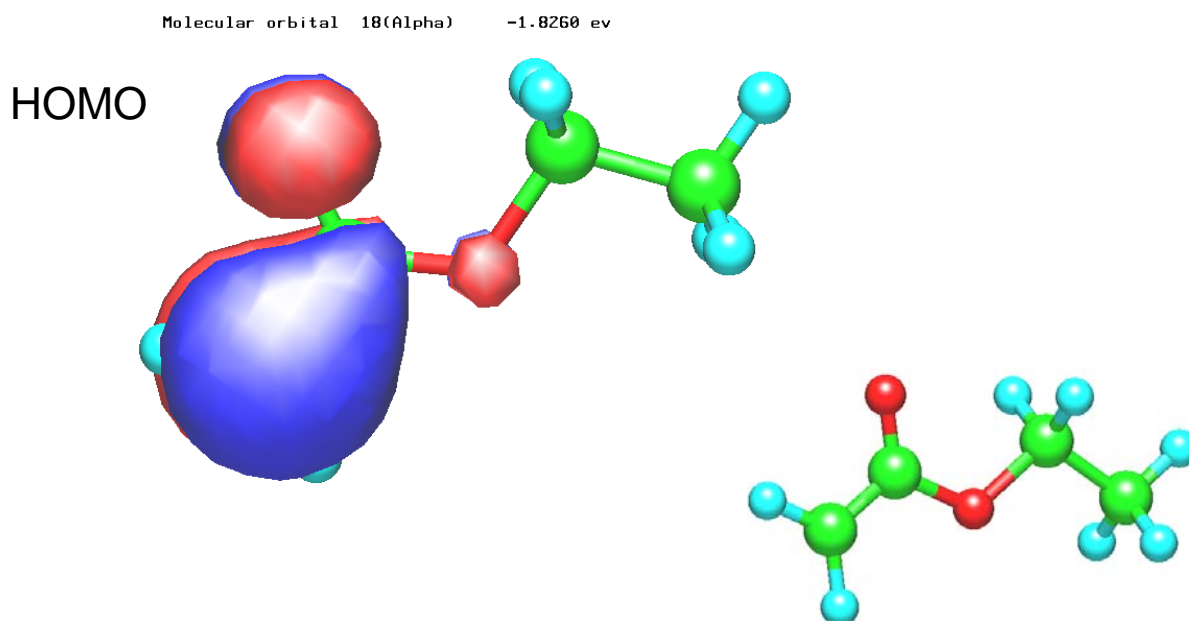
41

## エノラートアニオンの反応選択性



42

フロンティア軌道であるHOMOの係数は、末端炭素原子上で大きい。したがって、ほとんど電荷を持たない求電子剤である臭化アルキルやヨウ化アルキルと炭素原子上で反応する。



43

### ○各積分の物理的意味

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

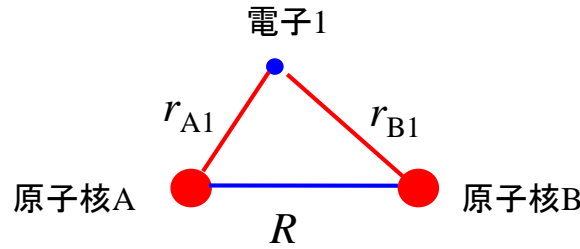
○クーロン積分  $J$ :  $H_{AA} = \int \chi_A \hat{H} \chi_A d\tau$  原子オービタル $\chi_A$ のエネルギーに相当する値をもち、常に負である。

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。

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

44

[例]水素分子イオン  $\text{H}_2^+$



1電子ハミルトニアンは

$$\mathcal{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_1^2 + V$$

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

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.

45

水素原子のハミルトニアン

水素原子の1sオービタルを $\chi$ とすると,

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

$$= \int \chi_A^* \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{1}{r_A} \right) \chi_A d\tau + \int \chi_A^* \left( -\frac{1}{r_B} + \frac{1}{R_{AB}} \right) \chi_A d\tau$$

$$= E_H + \int \chi_A^* \left( -\frac{1}{r_B} \right) \chi_A d\tau + \frac{1}{R_{AB}}$$

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.

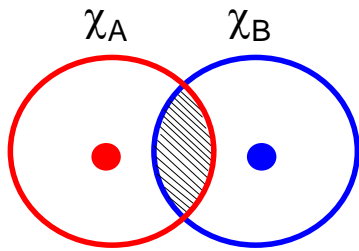
そして, 核間距離 $R_{AB}$ が無限大, したがって $r_B$ も無限大のとき $E_H$ に収束する.  $E_H$ にほぼ等しい値をもつことから分かるように結合エネルギーへの寄与は少ない.

46

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

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、 $\chi_A$ と $\chi_B$ 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

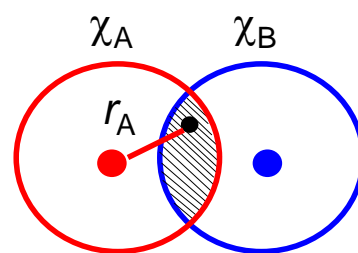
水素分子イオンのハミルトニアンを用いて共鳴積分を書くと、

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



共鳴積分 $K(H_{AB})$ は $\chi_A$ と $\chi_B$ 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。

$\chi_A$ と $\chi_B$ の重なり電荷密度, すなわち結合A-Bを通して, 電子が $\chi_B$ と $\chi_A$ の間を行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。

49

## 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。

50

## 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  
CNDO<sup>1)</sup>・・・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.

INDO<sup>2)</sup>・・・同じ原子上の1中心のdifferential overlapは無視しない.

MINDO<sup>3)</sup>・・・1中心のdifferential overlapをパラメーター化する.

AM1<sup>4)</sup>

PM3<sup>5)</sup>

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

51

## 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とGTOは次の関数形を持つ.

$$\text{STO: } r^n e^{-ar}$$

$$\text{GTO: } r^n e^{-ar^2}$$

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.

52

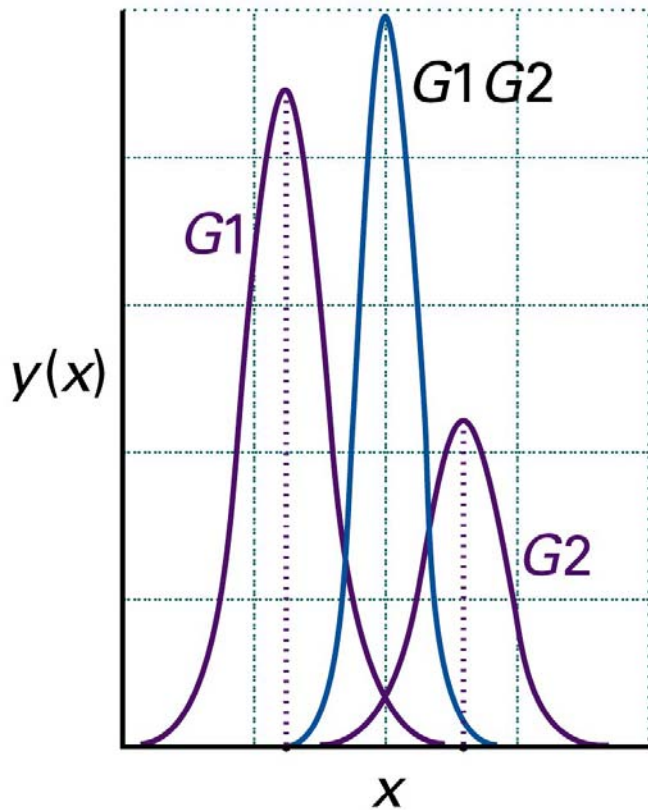


Figure 11-42  
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition  
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

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。

### 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)

6月24日

分子イオン $H_3^+$ の分子オービタルを，共役 $\pi$ 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。

