

基礎量子化学

2011年4月～8月

7月8日 第12回

11・6 ヒュッケル近似 復習

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

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)

2

多原子分子系の分子オービタル

多原子分子の分子オービタルは、二原子分子のときと同じ仕方で作られるが、少しだけ違うのは、分子オービタルを組み立てるのにもっと多くの原子オービタルを使うことである。二原子分子と同様に、多原子分子の分子オービタルも分子全体に広がっている。分子オービタルは一般的な形、

$$\Psi = \sum_i c_i \chi_i$$

を持つ。 χ_i は原子オービタルで、和は分子中の全ての原子の全ての原子価殻オービタルについてとる。係数を求めるには、二原子分子の場合と同様に、永年方程式と永年行列式を立て、後者をエネルギーについて解き、ついでこれらのエネルギーを永年方程式に当てはめて、それぞれの分子オービタルについて原子オービタルの係数を求める。

3

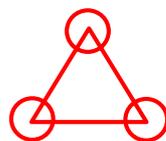
二原子分子と多原子分子の主な違いは、とりうる形の多様性である。二原子分子は必ず直線であるが、たとえば三原子分子は直線形であってもよいし、決まった結合角を持つ折れ曲がった構造でも良いし、環状分子であってもよい。



直線型



折れ曲がり型



環状型

多原子分子の形—結合長と結合角を指定すると決まる—を予測するには、分子の全エネルギーを種々の原子核位置について計算し、最低エネルギーを与える原子配置がどれであるかを定めればよい。

4

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 π 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) π オービタルは σ オービタルとは分離して取り扱う。(π 電子近似)
- 2) すべてのクーロン積分 α_{ij} を α 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 β_{ij} はすべて0とする。
- 5) 隣接する原子間の共鳴積分 β_{ij} を β に等しいとする。

はじめに、近似(1)と(2)を導入する。

5

π オービタルを、分子面に垂直なC2pオービタルのLCAO-MOとして表す。

(1) エテン ethene (エチレン ethylene)

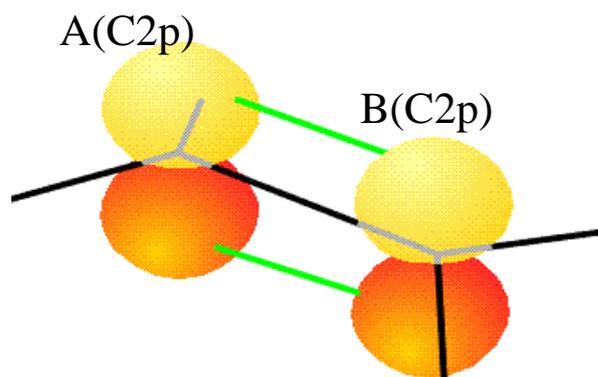
$$\psi = c_A A + c_B B \quad \text{①}$$

(2) ブタジエン butadiene

$$\psi = c_A A + c_B B + c_C C + c_D D \quad \text{②}$$

炭素原子 n の2pオービタルを ψ_n とすると、 π オービタルを n 個の ψ_n のLCAO-MOで書くと、

$$\Psi = \sum c_n \Psi_n \quad \text{③}$$



6

変分法を用いる. エネルギー期待値 E を求めて, $\frac{\partial E}{\partial c_n}$ とする.

$$E = \frac{\int \Psi_n^* \hat{H} \Psi_n d\tau}{\int \Psi_n^* \Psi_n d\tau} = \frac{\sum_i \sum_j c_i^* c_j H_{ij}}{\sum_i \sum_j c_i^* c_j S_{ij}} \quad (4)$$

ここで,

$$H_{ij} = \int \Psi_i^* \hat{H} \Psi_j d\tau \quad (5) \quad \left\{ \begin{array}{l} i=j \text{ のとき, } H_{ii} = \alpha_i \text{ ; クーロン積分} \\ i \neq j \text{ のとき, } H_{ij} = \beta_{ij} \text{ ; 共鳴積分} \end{array} \right.$$

$$S_{ij} = \int \Psi_i^* \Psi_j d\tau \quad (6) \quad \begin{array}{l} i \neq j \text{ のとき } S_{ii} = S, \text{ } i=j \text{ のとき } S_{ii} = 1 \\ \text{ ; 重なり積分} \end{array}$$

7

④を書き直すと,

$$E \sum_i \sum_j c_i^* c_j S_{ij} = \sum_i \sum_j c_i^* c_j H_{ij} \quad (7)$$

この E を最小にするためには, 各変数 c_i について

$$\frac{\partial E}{\partial c_i} = 0 \quad (8)$$

とおけば良い.

⑦を c_i^* で偏微分すると,

$$\frac{\partial E}{\partial c_i^*} \sum_i \sum_j c_i^* c_j S_{ij} + E \sum_j c_j S_{ij} = \sum_j c_j H_{ij} \quad (9)$$

ここで $\frac{\partial E}{\partial c_i^*} = 0$ であるから, 次の連立方程式が得られる.

$$\sum_j (H_{ij} - ES_{ij}) c_j = 0 \quad (i = 1, 2, \dots, n) \quad (10)$$

8

$$\sum_j (H_{ij} - ES_{ij})c_j = 0 \quad (i = 1, 2, \dots, n) \quad (10)$$

⑩式が $c_j=0$ という無意味な解以外の解を持つためには、係数の行列式がゼロでなければならない。

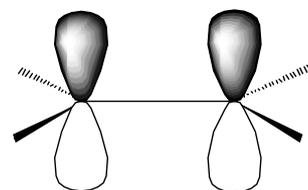
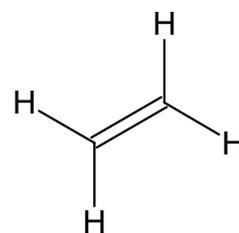
$$\begin{vmatrix} H_{11} - ES_{11} & H_{12} - ES_{12} & \cdots & H_{1n} - ES_{1n} \\ H_{21} - ES_{21} & \cdots & \cdots & \cdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ H_{n1} - ES_{n1} & \cdots & \cdots & H_{nn} - ES_{nn} \end{vmatrix} = 0 \quad (11)$$

これを永年方程式という。

(1) エテン ethene (エチレン ethylene)

永年方程式は次のようになる。

$$\begin{vmatrix} H_{11} - ES_{11} & H_{12} - ES_{12} \\ H_{21} - ES_{21} & H_{22} - ES_{22} \end{vmatrix} = 0 \quad (12)$$



教科書の記述にしたがうと、

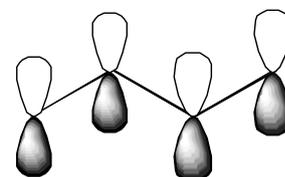
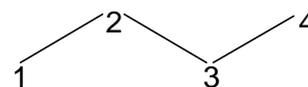
- $i=j$ のとき, $H_{ii}=\alpha_i$;クーロン積分
- $i \neq j$ のとき, $H_{ij}=\beta_{ij}$;共鳴積分
- $i \neq j$ のとき $S_{ii}=S$, $i=j$ のとき $S_{ii}=1$;重なり積分

である。原子Aと原子Bは等価であるから、 $\alpha_A=\alpha_B=\alpha$, $\beta_{AB}=\beta_{BA}=\beta$ とすると、

$$\begin{vmatrix} \alpha - E & \beta - ES \\ \beta - ES & \alpha - E \end{vmatrix} = 0 \quad (13) \quad (11 \cdot 37)$$

(2) ブタジエン butadiene

$$\begin{vmatrix} H_{11} - ES_{11} & H_{12} - ES_{12} & H_{13} - ES_{13} & H_{14} - ES_{14} \\ H_{21} - ES_{21} & \dots & \dots & \dots \\ H_{31} - ES_{31} & \dots & \dots & \dots \\ H_{41} - ES_{41} & \dots & \dots & H_{44} - ES_{44} \end{vmatrix} = 0 \quad (14)$$



教科書の記述にしたがうと,

$$\begin{vmatrix} \alpha - E & \beta_{AB} - ES_{AB} & \beta_{AC} - ES_{AC} & \beta_{AD} - ES_{AD} \\ \beta_{BA} - ES_{BA} & \dots & \dots & \dots \\ \beta_{CA} - ES_{CA} & \dots & \dots & \dots \\ \beta_{DA} - ES_{DA} & \dots & \dots & \alpha - E \end{vmatrix} = 0 \quad (15)$$

11

エチレンの永年方程式⑬の解は容易に求められるが、ブタジエンの永年方程式⑮の解を求めるのは容易ではないことはすぐに分かる。

そこで、さらなるヒュッケル近似(3)~(5)を導入する。

- 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 β_{ij} はすべて 0 とする。
- 5) 隣接する原子間の共鳴積分 β_{ij} を β に等しいとする。

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: β
- (3) 他のすべての要素: 0

となり、計算が容易になる。

12

11・6(a) エテン(エチレン)とフロンティアオービタル

エチレンにヒュッケル近似を適用すると⑬は次のように簡単になる。

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

行列式を展開すると,

$$(\alpha - E)^2 - \beta^2 = 0$$

$$E^2 - 2\alpha E + \alpha^2 - \beta^2 = 0$$

$$\therefore E_{\pm} = \alpha \pm \sqrt{\alpha^2 - (\alpha^2 - \beta^2)}$$

$$= \alpha \pm \beta$$

全エネルギー E_{π} は

$$E_{\pi} = 2E_{1\pi} = 2\alpha + 2\beta$$

⑬

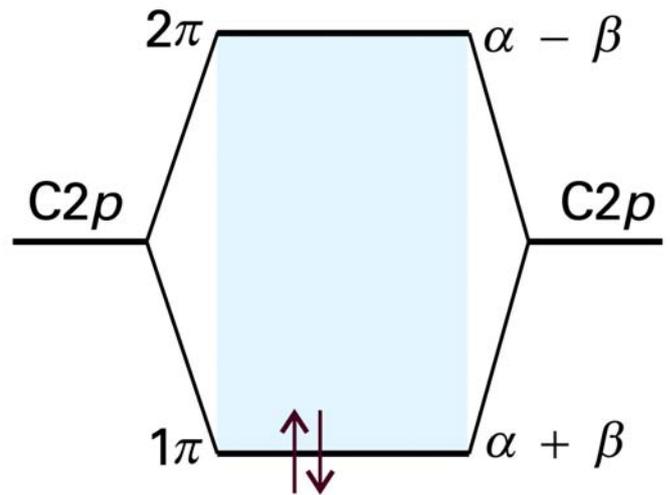


Figure 11-38
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

図11・38 エチレンのヒュッケル分子オービタルのエネルギー準位図

13

エチレンでは

最高被占分子オービタル(HOMO) \longrightarrow 1π オービタル

最低空分子オービタル(LUMO) \longrightarrow $2\pi^*$ オービタル

である。これら二つのオービタルは、エチレンのフロンティアオービタルを形成する。

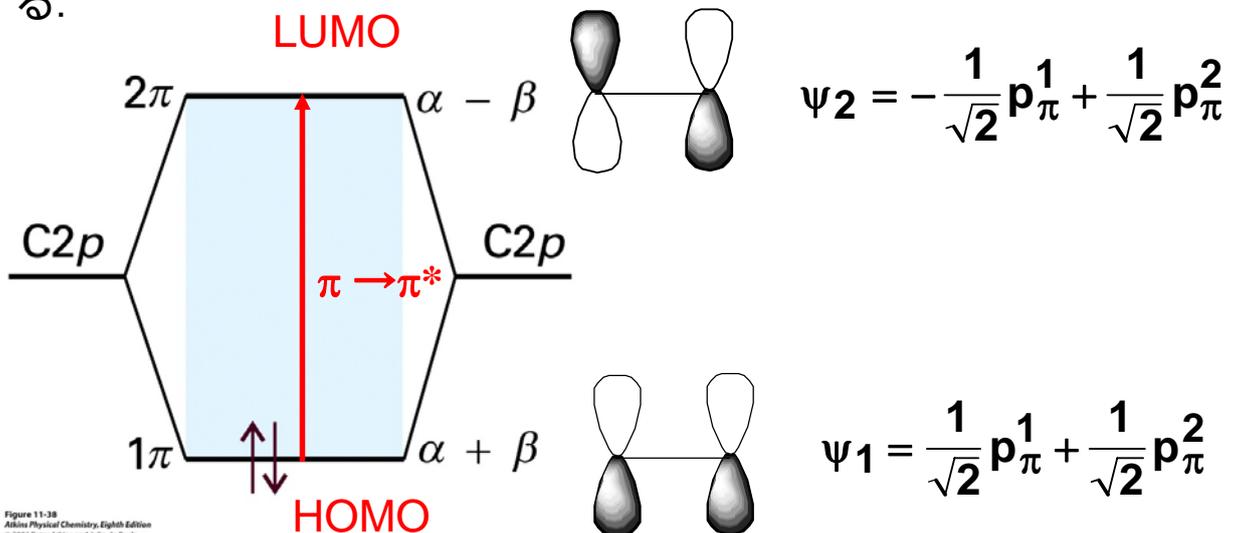


Figure 11-38
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

$\pi \rightarrow \pi^*$ の励起エネルギーは $|E_- - E_+| = 2|\beta|$ である。

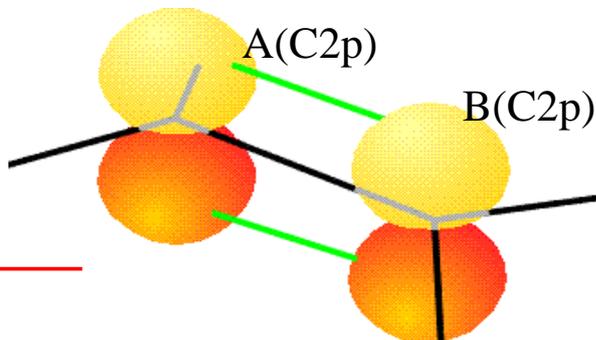
14

○エチレンの π オービタルのヒュッケル近似による取り扱いは、二原子分子の分子軌道法と全く同じである。

π オービタルを、分子面に垂直な $C2p$ オービタルの LCAO-MO として表す。

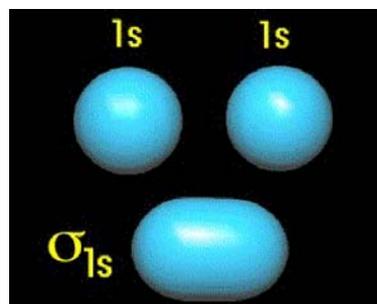
エテン ethene (エチレン ethylene)

$$\psi = c_A A + c_B B$$



二原子分子 AB の分子オービタルとして LCAO-MO を用いる。

$$\psi = c_A A + c_B B$$



15

LCAO-MO の係数の決め方

① 変分法で求めたエネルギー固有値を永年方程式に代入して係数の比を求める。

② 波動関数の規格化条件から係数を計算する。

① エネルギー固有値を永年方程式に代入して係数の比を求める。

結合性オービタル $1\pi (E_+)$ では、

$$E_+ = \alpha + \beta$$

$$c_A(\alpha - \alpha - \beta) + c_B\beta = 0$$

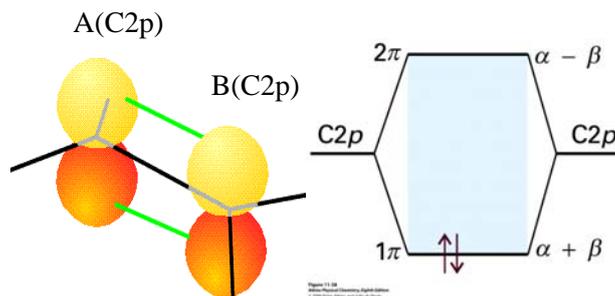
$$-c_A\beta + c_B\beta = 0$$

$$\therefore \frac{c_A}{c_B} = 1$$

永年方程式

441

$$\begin{cases} c_A(\alpha - E) + c_B\beta = 0 \\ c_B(\alpha - E) + c_A\beta = 0 \end{cases}$$



反結合性オービタル $2\pi^* (E_-)$ では、

$$E_- = \alpha - \beta$$

$$c_A(\alpha - \alpha + \beta) + c_B\beta = 0$$

$$c_A\beta + c_B\beta = 0$$

$$\therefore \frac{c_A}{c_B} = -1$$

16

②波動関数の規格化条件から係数を計算する。

$$\begin{cases} \Psi_+ = c_A(A+B), & E_+ = \alpha + \beta \\ \Psi_- = c_A(A-B), & E_- = \alpha - \beta \end{cases}$$

規格化を行うと,
$$\begin{aligned} \int \Psi_+^2 d\tau &= c_A^2 \int A^2 d\tau + c_A^2 \int B^2 d\tau + 2c_A^2 \int AB d\tau \\ &= 2c_A^2 + 2c_A^2 S = 2c_A^2 \\ &= 1 \end{aligned}$$

$$\therefore c_A = \frac{1}{\sqrt{2}}$$

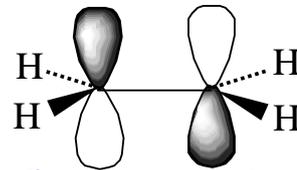
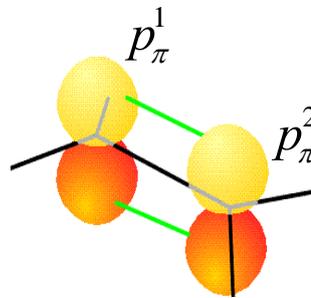
$$\begin{aligned} \int \Psi_-^2 d\tau &= c_A^2 \int A^2 d\tau + c_A^2 \int B^2 d\tau - 2c_A^2 \int AB d\tau \\ &= 2c_A^2 - 2c_A^2 S = 2c_A^2 \\ &= 1 \end{aligned}$$

$$\therefore c_A = \frac{1}{\sqrt{2}}$$

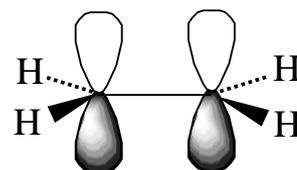
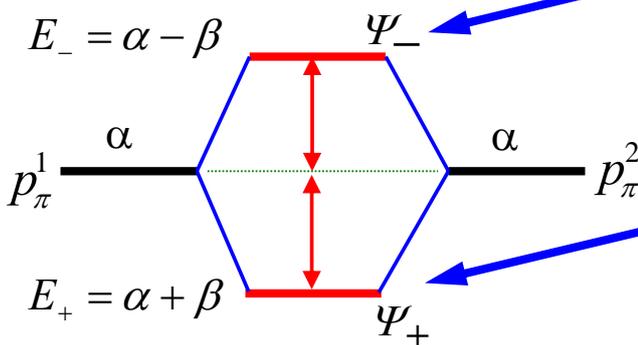
17

したがって,

$$\begin{cases} \Psi_+ = \frac{1}{\sqrt{2}}(p_\pi^1 + p_\pi^2), & E_+ = \alpha + \beta \\ \Psi_- = \frac{1}{\sqrt{2}}(p_\pi^1 - p_\pi^2), & E_- = \alpha - \beta \end{cases}$$



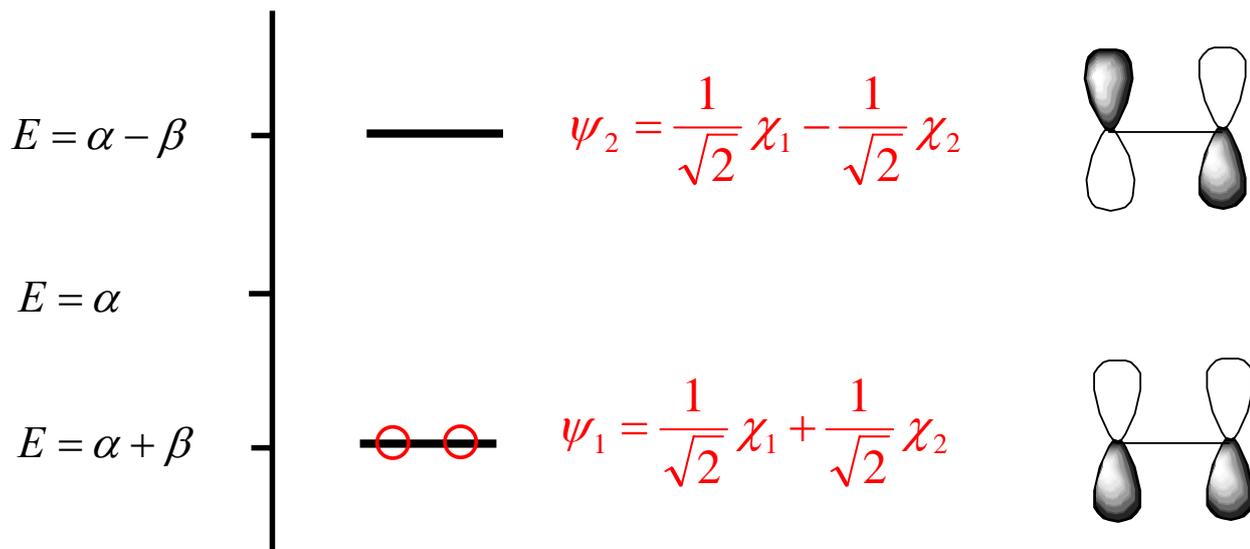
$$\Psi_- = \frac{1}{\sqrt{2}} p_\pi^1 - \frac{1}{\sqrt{2}} p_\pi^2$$



$$\Psi_+ = \frac{1}{\sqrt{2}} p_\pi^1 + \frac{1}{\sqrt{2}} p_\pi^2$$

A

18

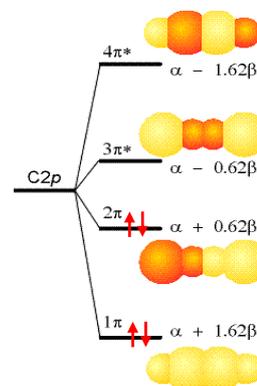


エチレンの分子軌道ダイアグラム

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_{μ} は, μ 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, μ 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 q_a 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

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

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

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

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

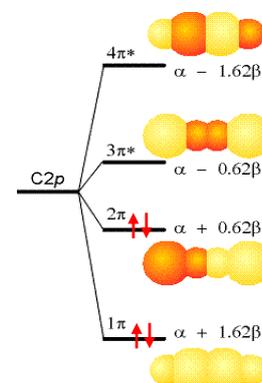
$$= 0.8943$$

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

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

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

$$= 0.4473$$



21

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

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

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

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

$$= 1.0000$$

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

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

$$= 1.0000$$

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

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

$$= 1.0000$$

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

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

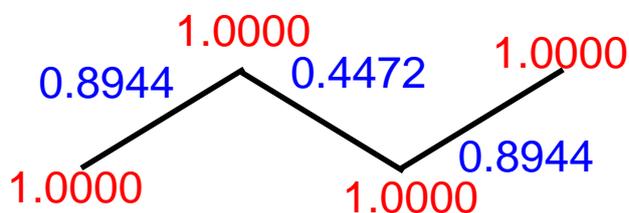
$$= 1.0000$$

22

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.



23

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

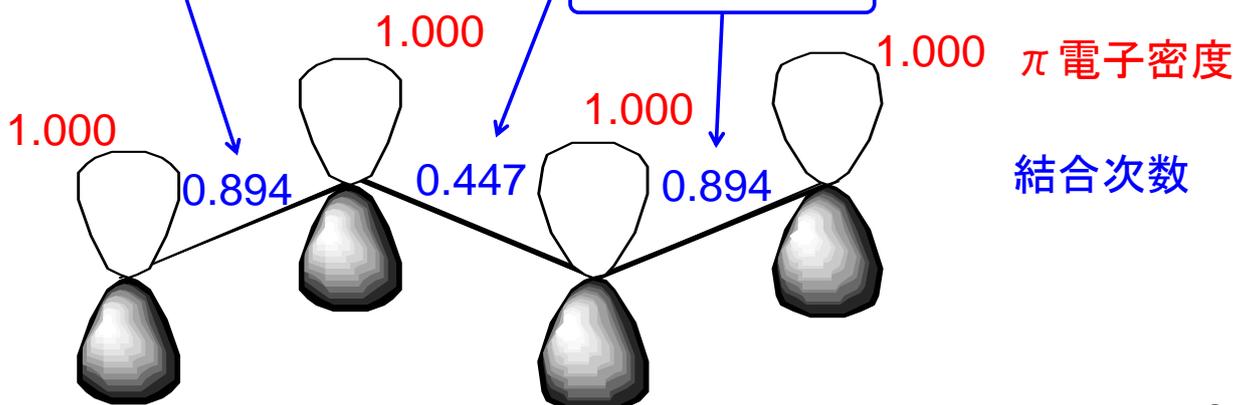
π 電子密度

単純ヒュッケル法
計算出力例

結合次数: π 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

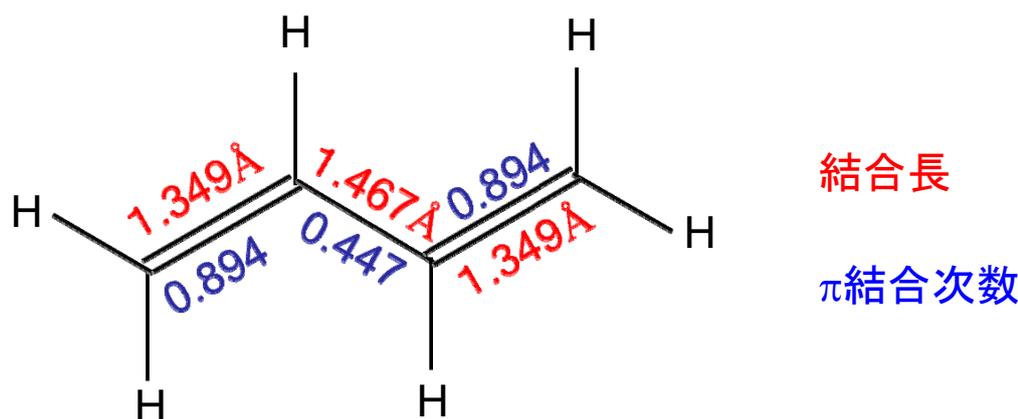
2- 1 0.89443	3- 1 0.00000	3- 2 0.44721
4- 1 -0.44721	4- 2 0.00000	4- 3 0.89443



π 電子密度

結合次数

24



- (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).

25

7月8日、番号、氏名

ホルムアミドのヒュッケル分子軌道を次のパラメータで計算した。

$$\alpha_{\text{O}} = \alpha + \beta, \quad \alpha_{\text{N}} = \alpha + 1.5\beta, \quad \beta_{\text{XO}} = \beta, \quad \beta_{\text{CN}} = -0.7\beta$$

得られた分子軌道は

$$\begin{aligned} \phi_1 &= 0.502\chi_1 + 0.499\chi_2 + 0.706\chi_3 & E_1 &= \alpha + 1.995\beta \\ \phi_2 &= 0.724\chi_1 + 0.206\chi_2 - 0.659\chi_3 & E_2 &= \alpha + 1.283\beta \\ \phi_3 &= 0.474\chi_1 - 0.842\chi_2 + 0.259\chi_3 & E_3 &= \alpha - 0.778\beta \end{aligned}$$

である。ホルムアミドの分子軌道ダイアグラムを描け。

また、C=O結合の電子密度を計算し、ホルムアルデヒドのC=O結合と比較せよ。