

基礎量子化学

2012年4月～8月

6月22日 第10回

11章 分子構造

分子軌道法

11・5 異核二原子分子

多原子分子系の分子オービタル

11・6 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

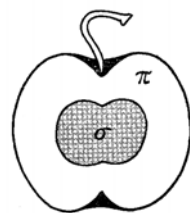
URL: http://acbio2.acbio.u-fukui.ac.jp/phychem/maeda/kougi

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

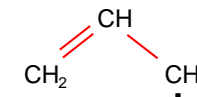


1

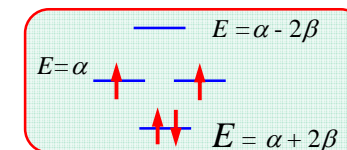
6月15日

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。π電子数は3個である。

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



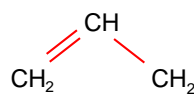
[例]シクロブタジエンの基底電子配置



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、

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

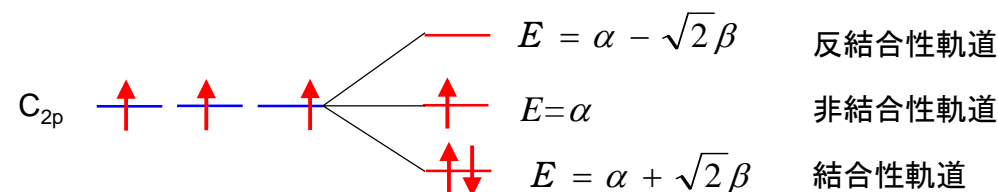
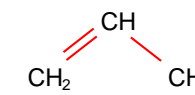
3

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

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

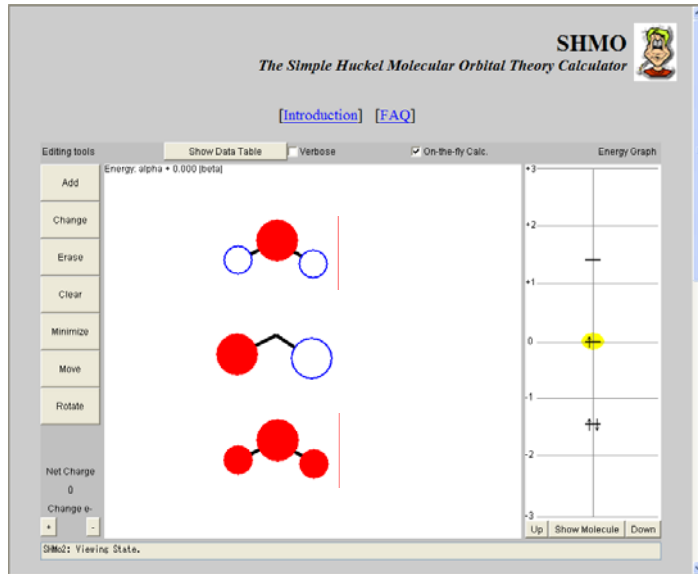
(α-E)/β=x であるから

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



不対電子が1つあるので、ラジカルになっている。

4



このプログラムはダウンロードできます。

MO number	1	2	3
Occupancy	(2)	(1)	(0)
Energy	-1.414	0.000	1.414
#			
1 C	0.500	0.707	-0.500
2 C	0.707	0.000	0.707
3 C	0.500	-0.707	-0.500

Simple Hueckel Molecular Orbital Calculation - Data Table
 SHMo4 Version 20101123 R.Cannings & H-U.Wagner
 Number of Electrons = 3 Net Charge = 0
 Total energy = 3 alpha -2.828 |beta|

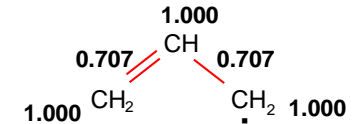
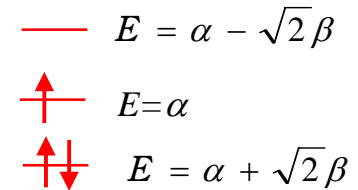
Lowest Unoccupied MO = LUMO # 3 Energy: alpha + 1.414 |beta|
 Single Occupied MO = SOMO # 2 Energy: alpha + 0.000 |beta|

Orbital Energies / Coefficients Table
 ~~~~~  
 Orbital energies in units of |beta| relative to alpha

| MO number | 1      | 2      | 3      |
|-----------|--------|--------|--------|
| Occupancy | (2)    | (1)    | (0)    |
| Energy    | -1.414 | 0.000  | 1.414  |
| #         |        |        |        |
| 1 C       | 0.500  | 0.707  | -0.500 |
| 2 C       | 0.707  | 0.000  | 0.707  |
| 3 C       | 0.500  | -0.707 | -0.500 |

Population Tables  
 ~~~~~

Atoms					
#	Symbol	hX	ElectronPop.	NetCharge	
1	C	0.00	1.000	0.000	
2	C	0.00	1.000	0.0000	
3	C	0.00	1.000	0.0000	
Bonds					
i	j	X	--Y	kXY	BondOrder
1	2	C	--C	-1.00	0.707
2	3	C	--C	-1.00	0.707



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	3-1	3-2
0.70711	0.50000	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	3-1	3-2
0.70711	0.00000	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

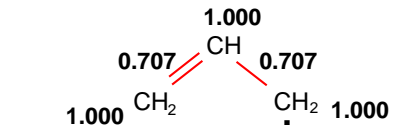
Bond-Order Matrix

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

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



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

$= 2 \times 0.500^2 + 1 \times 0.707^2$
 $= 1.000$

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

$= 2 \times 0.707^2 + 1 \times 0^2$
 $= 1.000$

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

$= 2 \times 0.500^2 + 1 \times (-0.707)^2$
 $= 1.000$

結合次数

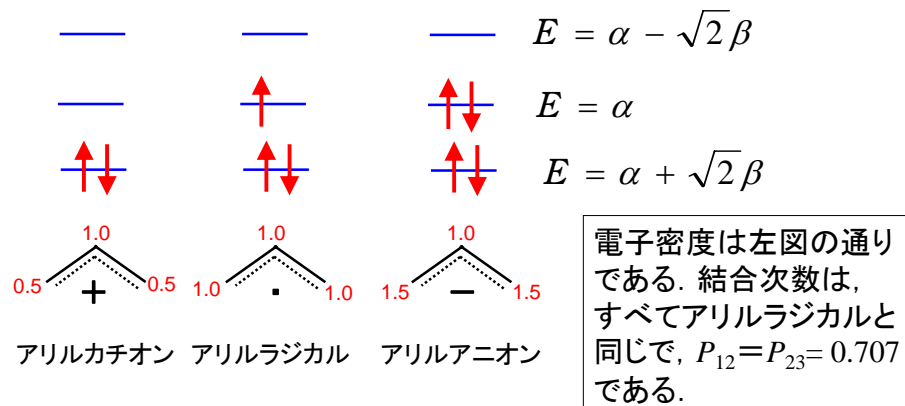
$P_{12} = \sum_{\mu=1}^{\text{HOMO}} n_{\mu} c_{1\mu} c_{2\mu}$

$= n_1 c_{11} c_{21} + n_2 c_{12} c_{22}$
 $= 2 \times 0.500 \times 0.707 + 1 \times 0.707 \times 0$
 $= 0.707$

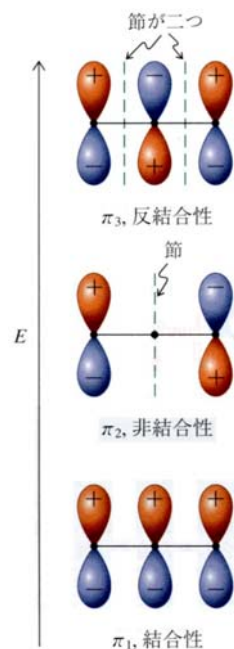
$P_{23} = \sum_{\mu=1}^{\text{HOMO}} n_{\mu} c_{2\mu} c_{3\mu}$

$= n_1 c_{21} c_{31} + n_2 c_{22} c_{32}$
 $= 2 \times 0.707 \times 0.500 + 1 \times 0 \times (-0.707)$
 $= 0.707$

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。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 π 電子数は、それぞれ2個、3個、および4個である。



9



分子軌道係数

	ϕ p[1]	ϕ [2]	ϕ [3]
χ [1]	+0.5000	+0.7071	+0.5000
χ [2]	+0.7071	-0.0000	-0.7071
χ [3]	+0.5000	-0.7071	+0.5000

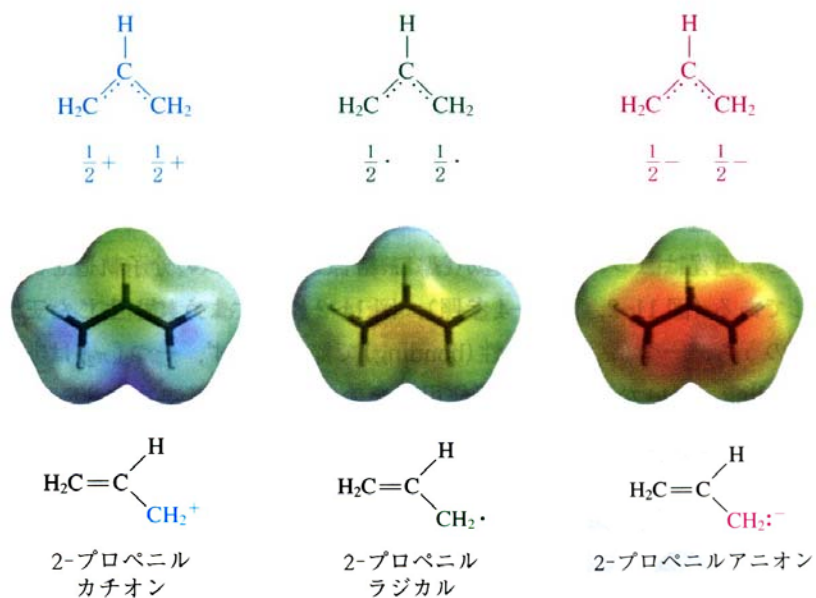
節が1つ 節が2つ

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

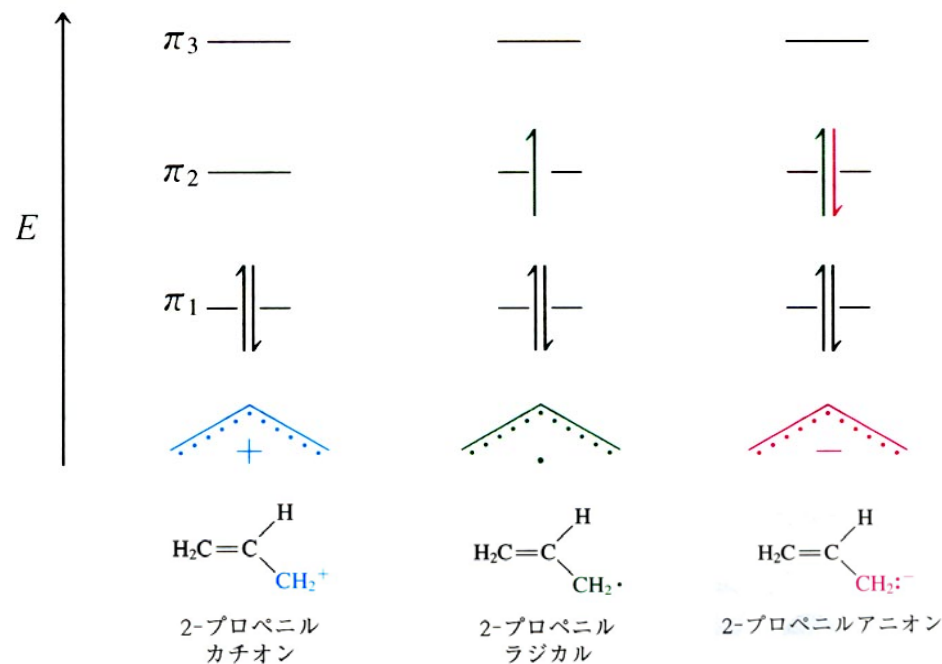
ボルハルト・ショアー 現代有機化学 (第4版) 化学同人(1996)

10

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



11



12

○各積分の物理的意味

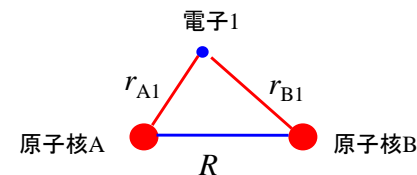
$$\left\{ \begin{array}{ll} J_A = \int A \hat{H} A d\tau, & \text{クーロン積分} \\ J_B = \int B \hat{H} B d\tau, & \text{クーロン積分} \\ K = \int A \hat{H} B d\tau = \int B \hat{H} A d\tau & \text{共鳴積分} \\ S = \int A B d\tau & \text{重なり積分} \end{array} \right.$$

○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。

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

[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。

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、

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

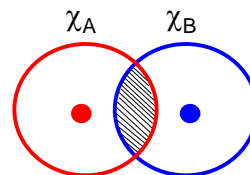
クーロン積分 $J(H_{AA})$ は水素原子のエネルギー E_H にほぼ等しい負の値を持つ。したがって、近似的に水素原子のイオン化エネルギーに負号をつけたものに等しい。

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

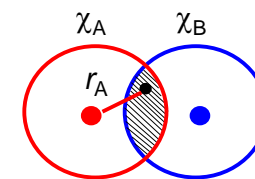
水素分子イオンのハミルトニアンを用いて共鳴積分を書くと、

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

17

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。

18

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... 分光学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。

19

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

20

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。

21

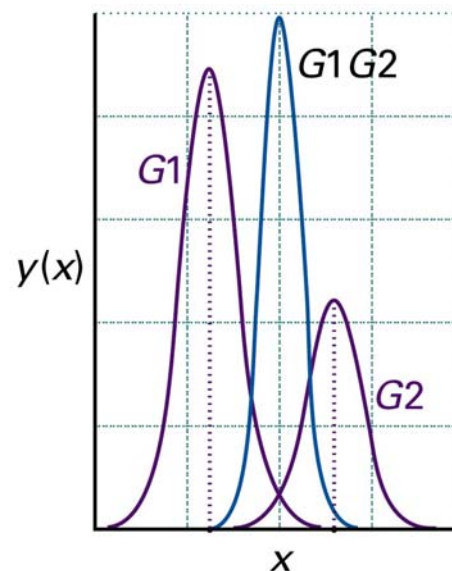


Figure 11-42
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

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。

22

星間H₃⁺の物理化学: 化学と天文学の繋がり

水素分子に陽子が付加したH₃⁺は、等価な三つの陽子と二つの電子からなる、最も簡単な多原子分子です。その基礎的な性質のため、1911年J.J.Thomsonによる発見以来、幾つかの分野(質量分析、イオン反応論、電子再結合、各種のプラズマ実験、量子化学)で主導的な役割を果たしてきました。H₃⁺は水素プラズマのなかで、H₂ + H₂⁺ → H₃⁺ + Hの反応により、最も多量に存在するイオンなので、宇宙線で満ちた星間空間で多量に発生するであろうことは、早くから予言されていました。1968年にTownes達が星間アンモニアと水を発見すると、堰を切ったように多種の分子が見つかり、その生成機構が謎となりました。Klemperer達は1973年、極低温で進行する反応として、H₃⁺を発生源とするイオン分子反応を提案しました。水素分子の陽子親和度低いため、H₃⁺が酸として働き、H₃⁺ + X → H₂ + HX⁺で出来た陽子付加イオンHX⁺が水素と連鎖反応を起こす(例えばHO⁺ → H₂O⁺ → H₃O⁺)という推論です。分子の生成は、星の生成に不可欠なので、H₃⁺が最も重要な未発見の分子であることが認識されました。

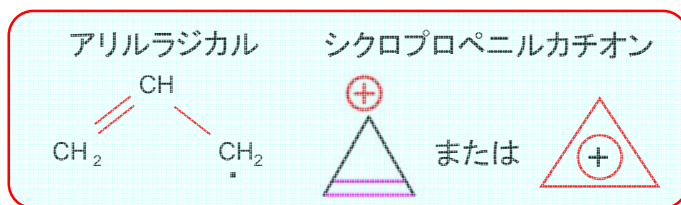
H₃⁺を星間空間に見つけるためには実験室の赤外スペクトルが必要です。1975年の時点では、分子イオンの赤外スペクトルは全く未知の分野だったので、時間がかかりましたが、1980年に何とか見つかりました。早速星間空間での探索を始めたのですが、1980年の天体赤外分光観測は未発達で、H₃⁺の弱い吸収線を見つけるには程遠いものでした。1989年に木星にH₃⁺の発光スペクトルが見つかりました。これはH₂のスペクトルを観測していたグループが偶然にH₃⁺の倍音を見つけたもので、基礎音の発光ははるかに強く観測されました。そのあと五年くらいは、木星、土星、天王星等の惑星のH₃⁺の観測に懸かりきりでした。1980年代の終わりくらいから、アレー検出器が使われるようになって、赤外分光の感度と信頼性が飛躍的に向上しました。星間H₃⁺は1996年に分子雲に深く埋もれた、若い二つの星の方向に見つかりました。永い年月でしたが、一旦見付かると至る所で見えます。特にモデル計算で予言されていた密度の高い分子雲(~ 10⁴ cm⁻³)よりも、薄い雲(~ 10² cm⁻³)のほうに多量に存在することが見つかったのは、大変な驚きでした。星間物質の大半はこれらの雲に存在しますから、H₃⁺が宇宙で最も大量に存在する分子イオンであることが確立されました。

6月22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。余裕のある人は、結合次数と電子密度を計算せよ（軌道係数は次のページ）。

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。



25

分子軌道係数

直線形 H_3^+

		$\phi[1]$	$\phi[2]$	$\phi[3]$
$\chi[1]$	C	0.500	0.707	-0.500
$\chi[2]$	C	0.707	0.000	0.707
$\chi[3]$	C	0.500	-0.707	-0.500

三角形型 H_3^+

		$\phi[1]$	$\phi[2]$	$\phi[3]$
$\chi[1]$	C	0.577	0.000	0.816
$\chi[2]$	C	0.577	0.707	-0.408
$\chi[3]$	C	0.577	-0.707	-0.408

結合次数

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

電子密度

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