

# 基礎量子化学

2012年4月～8月

6月29日 第11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

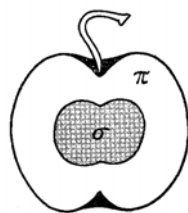
URL: <http://acbio2.acbio.u-fukui.ac.jp/phychem/maeda/kougi>

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

## 星間H<sub>3</sub><sup>+</sup>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H<sub>3</sub><sup>+</sup>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。H<sub>3</sub><sup>+</sup>は水素プラズマのなかで、H<sub>2</sub> + H<sub>2</sub><sup>+</sup> → H<sub>3</sub><sup>+</sup> + 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、H<sub>3</sub><sup>+</sup>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、H<sub>3</sub><sup>+</sup>が酸として働き、H<sub>3</sub><sup>+</sup> + X → H<sub>2</sub> + HX<sup>+</sup> で出来た陽子付加イオンHX<sup>+</sup> が水素と連鎖反応を起こす(例えばHO<sup>+</sup> → H<sub>2</sub>O<sup>+</sup> → H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>)という推論です。分子の生成は、星の生成に不可欠なので、H<sub>3</sub><sup>+</sup>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。

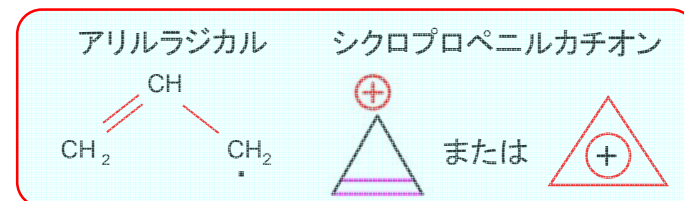
[http://www.molsci.jp/discussion\\_past/2005/papers/3S01\\_w.pdf](http://www.molsci.jp/discussion_past/2005/papers/3S01_w.pdf) 岡 武史, 分子構造総合討論会(2005, 東京)3S01

H<sub>3</sub><sup>+</sup>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、H<sub>3</sub><sup>+</sup>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H<sub>3</sub><sup>+</sup>の発光スペクトルが見つかりました。これはH<sub>2</sub>のスペクトルを観測していたグループが偶然にH<sub>3</sub><sup>+</sup>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H<sub>3</sub><sup>+</sup>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H<sub>3</sub><sup>+</sup>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(~ 10<sup>4</sup> cm<sup>-3</sup>)よりも、薄い雲(~ 10<sup>2</sup> cm<sup>-3</sup>)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、H<sub>3</sub><sup>+</sup>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<sub>3</sub><sup>+</sup>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<sub>3</sub><sup>+</sup>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。そして、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<sub>3</sub><sup>+</sup>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<sub>3</sub><sup>+</sup>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。



4

## 分子軌道係数

直線型H<sub>3</sub><sup>+</sup>

		φ [1]	φ [2]	φ [3]
χ[1]	C	0.500	0.707	-0.500
χ[2]	C	0.707	0.000	0.707
χ[3]	C	0.500	-0.707	-0.500

正三角形型H<sub>3</sub><sup>+</sup>

		φ [1]	φ [2]	φ [3]
χ[1]	C	0.577	0.000	0.816
χ[2]	C	0.577	0.707	-0.408
χ[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

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

[解答例]

(1) 直線型H<sub>3</sub><sup>+</sup>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, (α-E)/β=xとおくと,

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

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

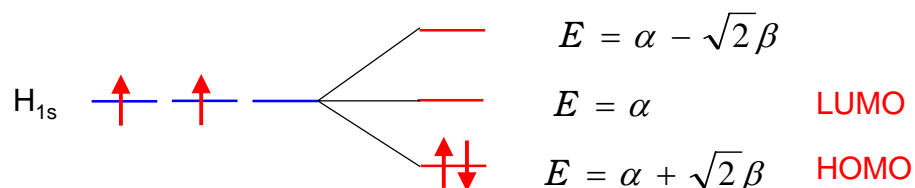
6

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

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

(α-E)/β=x であるから

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



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

7

(2) 正三角形型H<sub>3</sub><sup>+</sup>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βで割って, (α-E)/β=xとおくと,

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

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

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

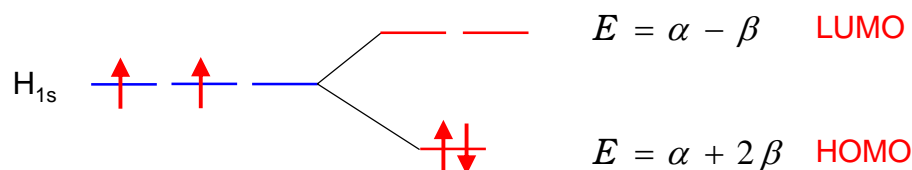
8

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

$\therefore x = -2, x = 1$  (重根)

$(\alpha - E)/\beta = x$  であるから

$$\begin{cases} \frac{(\alpha - E)}{\beta} = 1, & \therefore E = \alpha - \beta \\ \frac{(\alpha - E)}{\beta} = -2, & \therefore E = \alpha + 2\beta \end{cases}$$



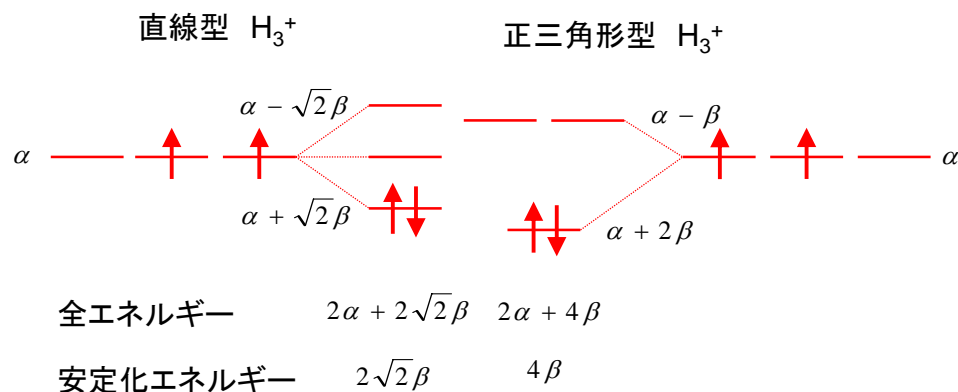
全電子エネルギー  $E(\text{triangle})$  は,  $E_{total}(\text{triangle}) = 2\alpha + 4\beta$

9

永年方程式      エネルギー固有値      全電子エネルギー

直線型 $H_3^+$	$\begin{vmatrix} x & 1 & 0 \\ 1 & x & 1 \\ 0 & 1 & x \end{vmatrix} = 0$	$E = \alpha - \sqrt{2}\beta$ $E = \alpha$ $E = \alpha + \sqrt{2}\beta$	$E_{total} = 2\alpha + 2\sqrt{2}\beta$
正三角形型 $H_3^+$	$\begin{vmatrix} x & 1 & 1 \\ 1 & x & 1 \\ 1 & 1 & x \end{vmatrix} = 0$	$E = \alpha - \beta$ $E = \alpha + 2\beta$	$E_{total} = 2\alpha + 4\beta$

10



$\beta < 0$  であるから,

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

したがって, 正三角形型  $H_3^+$  の方が安定化エネルギーが大きくて, 安定であると考えられる。

Journal of Molecular Spectroscopy 255 (2009) 13–23

$H_3^+$  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).

12

永年方程式を解いてエネルギー  $E_n$  が求まったら、次のステップは波動関数  $\psi_n$  を求めることである。そのためには係数  $c_i$  を求める必要がある。

一次結合の係数  $c_i$  の値を求めるには、永年方程式から求めた  $n$  個のエネルギー  $E_n$  を用いて永年方程式を解く。

しかしながら、永年方程式からは係数の比を求める式しか得られないので、各々の値を決めるためにはもう1つの式が必要である。

この式を得るには、最良の波動関数も規格化されていなければならないという条件を課す。この条件は、この計算の最終段階で、

$$\int \Psi^2 d\tau = \sum_n c_n^2 = 1$$

が成り立たなければならない、ということである。

13

## 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。

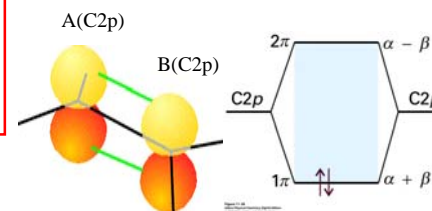
結合性オービタル  $1\pi(E_+)$  では、

$$\begin{aligned} E_+ &= \alpha + \beta \\ c_A(\alpha - \alpha - \beta) + c_B\beta &= 0 \\ -c_A\beta + c_B\beta &= 0 \end{aligned}$$

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

## 永年方程式

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



反結合性オービタル  $2\pi^*(E_-)$  では、

$$\begin{aligned} E_- &= \alpha - \beta \\ c_A(\alpha - \alpha + \beta) + c_B\beta &= 0 \\ c_A\beta + c_B\beta &= 0 \end{aligned}$$

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

14

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、

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

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

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

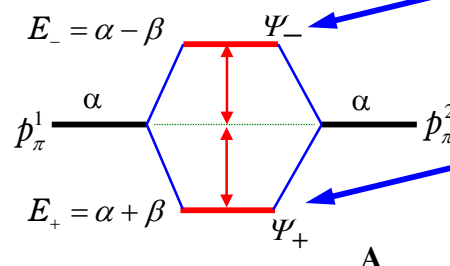
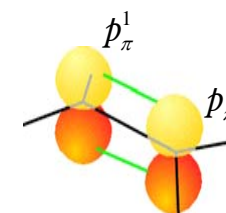
$$\therefore c_A = \frac{1}{\sqrt{2}}$$

重なり積分  
 $S_{ij} (i \neq j) = 0$

15

したがって、

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



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

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

401

16

## ヒュッケル近似: 結合次数と電子密度

EX

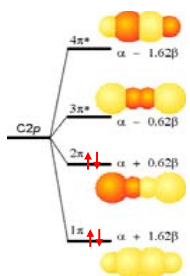
クールソンは結合次数 $p_{ab}$ を次式のように定義した。

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

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。

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



17

## ブタジエンの各結合の結合次数

EX

	$\phi[1]$	$\phi[2]$	$\phi[3]$	$\phi[4]$
$\chi[1]$	+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

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

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

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

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

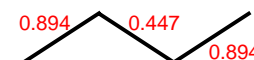
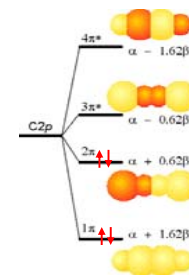
$$= 0.8943$$

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

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

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

$$= 0.4473$$



18

## ブタジエンの各炭素原子上の電子密度

EX

	$\phi[1]$	$\phi[2]$	$\phi[3]$	$\phi[4]$
$\chi[1]$	+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

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

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

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

$$= 1.0000$$

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

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

$$= 1.0000$$

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

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

$$= 1.0000$$

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

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

$$= 1.0000$$

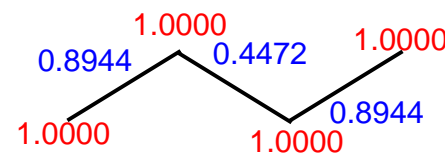
19

## 結合次数と電子密度

EX

	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。



20

Electron Population on atom

π電子密度

EX

atom Population

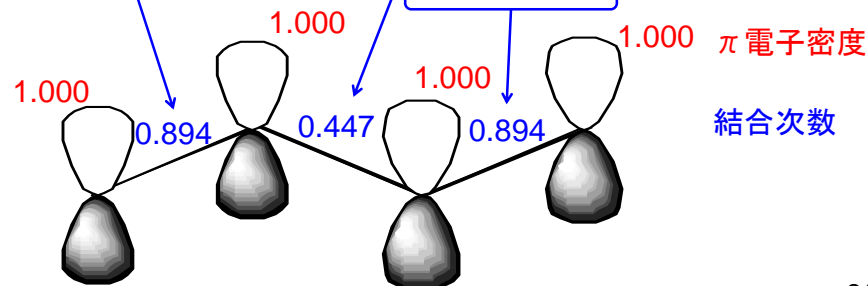
1	1.00000
2	1.00000
3	1.00000
4	1.00000

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

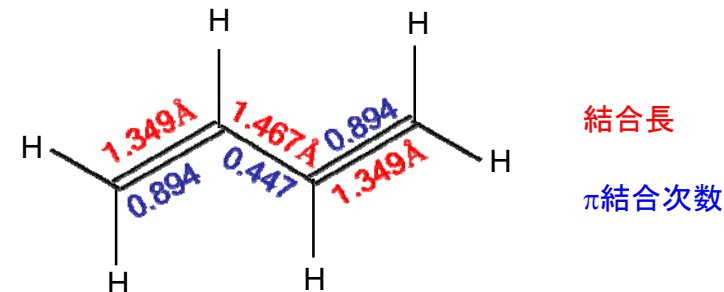
Bond-Order Matrix

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



21

EX



- (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).

22

## 分子軌道係数

直線型H<sub>3</sub><sup>+</sup>

		φ[1]	φ[2]	φ[3]
χ[1]	C	0.500	0.707	-0.500
χ[2]	C	0.707	0.000	0.707
χ[3]	C	0.500	-0.707	-0.500

正三角形型H<sub>3</sub><sup>+</sup>

		φ[1]	φ[2]	φ[3]
χ[1]	C	0.577	0.000	0.816
χ[2]	C	0.577	0.707	-0.408
χ[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

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

次に, 正三角形型H<sub>3</sub><sup>+</sup>形の分子軌道係数を求めて, 結合次数と電子密度を計算する。

SHMo2 Data Table  
triangular H3<sup>+</sup>

Number of Electrons = 2 Net Charge = 1

LUMO = (2) α + 1.000 |β| HOMO = (1) α - 2.000 |β|

Lowest Ionization Energy (Koopmans' Theorem) = 14.60 eV  
Lowest Excitation Energy = -5.310 eV

Orbital Energies / Coefficients Table

Orbital energies in units of |β| relative to α

Energy -->	1	2	3
# Symbol	-2.000	1.000	1.000
1 C	-0.577	0.000	0.816
2 C	-0.577	0.707	-0.408
3 C	-0.577	-0.707	-0.408

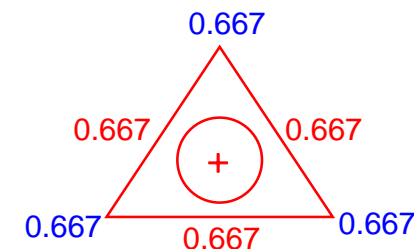
Population Tables

Atoms

#	Symbol	hX	Electron Pop.	Net Charge
1	C	0.00	0.667	0.333
2	C	0.00	0.667	0.333
3	C	0.00	0.667	0.333

Bonds

i j	X-Y	kXY	Bond Order
1 2	C-C	-1.000	0.667
2 3	C-C	-1.000	0.667
3 1	C-C	-1.000	0.667



# 正三角形型H<sub>3</sub><sup>+</sup>の各結合の結合次数

EX

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

## 結合次数

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

$$p_{12} = 2c_{11}c_{21} \quad \mu=1, a=1, b=2$$

$$= 2 \times 0.5774 \times 0.5774$$

$$= 0.6668$$

$$p_{23} = 2c_{21}c_{31} \quad \mu=1, a=2, b=3$$

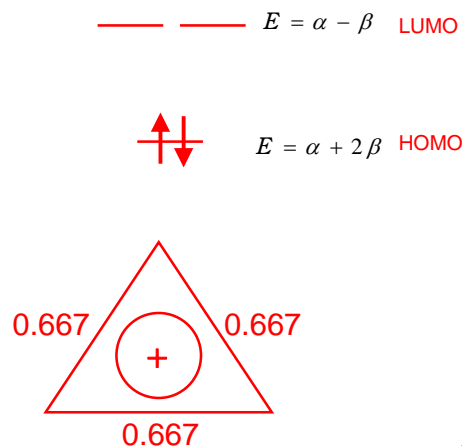
$$= 2 \times 0.5774 \times 0.5774$$

$$= 0.6668$$

$$p_{31} = 2c_{31}c_{11} \quad \mu=1, a=3, b=1$$

$$= 2 \times 0.5774 \times 0.5774$$

$$= 0.6668$$



25

# 正三角形型H<sub>3</sub><sup>+</sup>の各炭素原子の電子密度

EX

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

## 電子密度

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

$$q_1 = 2c_{11}^2 \quad \mu=1, a=1$$

$$= 2 \times 0.5774^2$$

$$= 0.6668$$

$$q_2 = 2c_{21}^2 \quad \mu=1, a=2$$

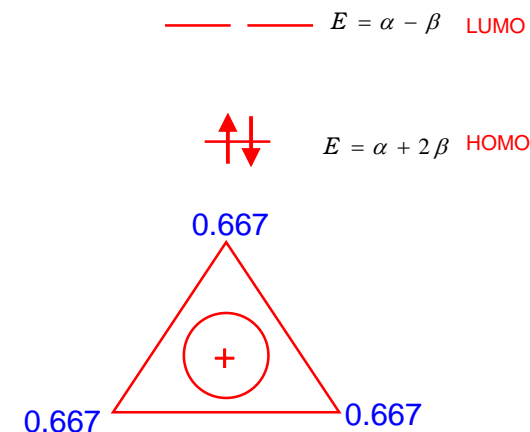
$$= 2 \times 0.5774^2$$

$$= 0.6668$$

$$q_3 = 2c_{31}^2 \quad \mu=1, a=3$$

$$= 2 \times 0.5774^2$$

$$= 0.6668$$



26

6月29日 学生番号, 氏名

(1) 直線型H<sub>3</sub><sup>+</sup>の分子軌道係数ならびに, 各結合の結合次数および各炭素原子の電子密度を計算せよ.

分子軌道係数

直線型H<sub>3</sub><sup>+</sup>

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

(2) これまでに学習した内容のうち, 良く理解できなかったもので, もう一度説明した方が良くと思うものがあれば書いて下さい.