

基礎量子化学

2013年4月～8月

7月26日 第15回

11章 分子構造

分子軌道法

11・6 ヒュッケル近似

ヘテロ原子を含む π 電子系

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

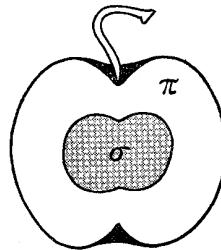
URL: <http://acbio2.acbio.u-fukui.ac.jp/phychem/maeda/kougi>

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



(備考)市川紘(原山胡人)氏の授業資料を使わせていただいています。

1

7月19日

問題. ギ酸アニオンのヒュッケル分子軌道について次の間に答えよ.

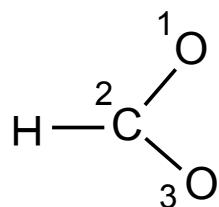
(1)永年方程式を書け. ただし, 原子には図のように番号を付け, 酸素原子に対するパラメータは $\alpha_O = \alpha + (3/2)\beta$, $\beta_{CO} = (1/\sqrt{2})\beta$ とする.

(2)3個の分子軌道 ϕ は次の通りである. 各軌道エネルギー E , および各原子の電子密度と各結合の結合次数を求めよ.

$$\phi_3 = \sqrt{\frac{1}{10}}\chi_1 - \sqrt{\frac{4}{5}}\chi_2 + \sqrt{\frac{1}{10}}\chi_3$$

$$\phi_2 = \sqrt{\frac{1}{2}}\chi_1 + 0.000\chi_2 - \sqrt{\frac{1}{2}}\chi_3$$

$$\phi_1 = \sqrt{\frac{2}{5}}\chi_1 + \sqrt{\frac{1}{5}}\chi_2 + \sqrt{\frac{2}{5}}\chi_3$$

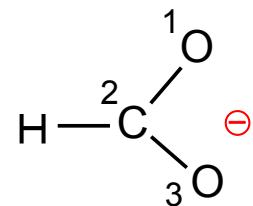


ヒント: $x^3 + 3x^3 + \frac{5}{4}x - \frac{3}{2} = (x+2)\left(x+\frac{3}{2}\right)\left(x-\frac{1}{2}\right)$ である.

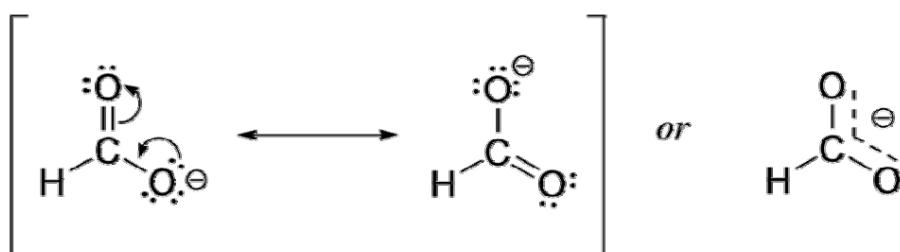
(3)ギ酸アニオンの分子軌道ダイヤグラムを描け.

(O) まず最初に、 π 電子系に参加している原子オービタル(原子軌道)の数と π 電子の数を決める必要がある。

$$\begin{array}{ccc} & 1 & 2 & 3 \\ & \text{O} & \text{C} & \text{O} \\ \begin{matrix} 1 \text{ O} \\ 2 \text{ C} \\ 3 \text{ O} \end{matrix} & \left(\begin{array}{ccc} \alpha_0 - E & \beta_{\text{CO}} & 0 \\ \beta_{\text{CO}} & \alpha_c - E & \beta_{\text{CO}} \\ 0 & \beta_{\text{CO}} & \alpha_0 - E \end{array} \right) \left(\begin{array}{c} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \end{array} \right) = 0 \end{array}$$

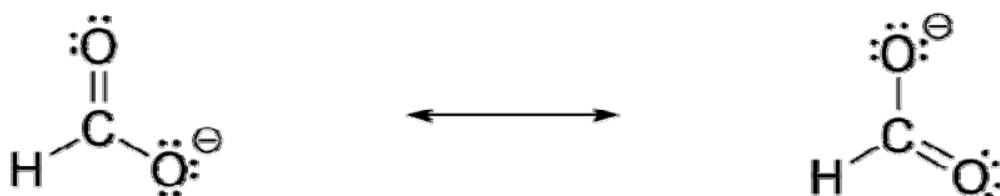
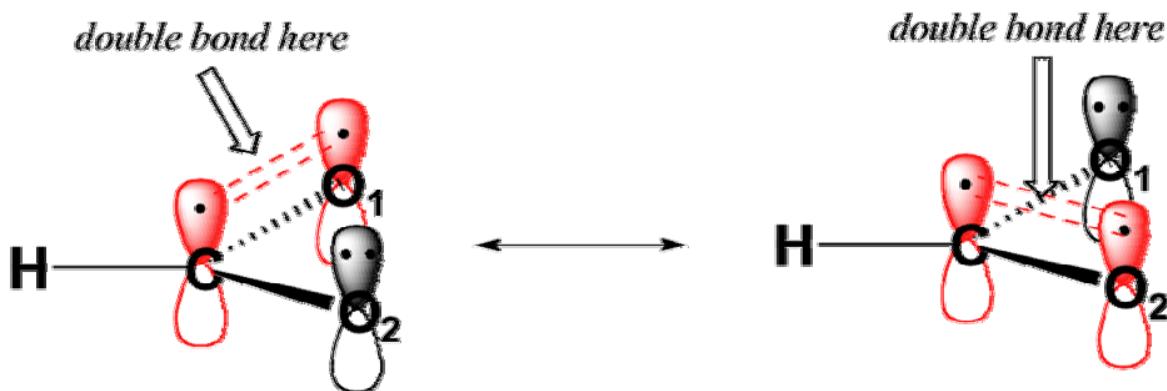


酸素原子O1は1個、炭素原子C2は1個の2p電子を、酸素原子O2は2個の π 共役電子系に提供している。したがって、4 π 電子系である。酸素原子に対するパラメータは $\alpha_0 = \alpha + (3/2)\beta$, $\beta_{\text{CO}} = (1/\sqrt{2})\beta$ とする。



ギ酸アニオンの共鳴構造式

π 電子系に参加している原子オービタルは3個、 π 電子の数は4個。



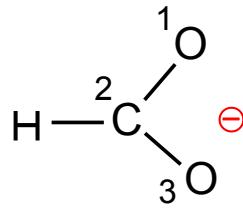
A

ギ酸アニオンの共鳴構造式

B

(1) 永年方程式を書け. ただし, 原子には図のように番号を付け, 酸素原子に対するパラメータは $\alpha_O = \alpha + (3/2)\beta$, $\beta_{CO} = (1/\sqrt{2})\beta$ とする.

$$\begin{pmatrix} \alpha + \frac{3}{2}\beta - E & \frac{1}{\sqrt{2}}\beta & 0 \\ \frac{1}{\sqrt{2}}\beta & \alpha - E & \frac{1}{\sqrt{2}}0\beta \\ 0 & \frac{1}{\sqrt{2}}\beta & \alpha + \frac{3}{2}\beta - E \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \end{pmatrix} = 0$$



$x = \frac{\alpha - E}{\beta}$ とすると,

したがって, 永年行列式は,

$$\begin{pmatrix} x + \frac{3}{2} & \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 \\ \frac{1}{\sqrt{2}} & x & \frac{1}{\sqrt{2}} \\ 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} & x + \frac{3}{2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \end{pmatrix} = 0$$

$$\begin{vmatrix} x + \frac{3}{2} & \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 \\ \frac{1}{\sqrt{2}} & x & \frac{1}{\sqrt{2}} \\ 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} & x + \frac{3}{2} \end{vmatrix} = 0$$

永年行列式を展開する.

$$\begin{aligned} \begin{vmatrix} x + \frac{3}{2} & \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 \\ \frac{1}{\sqrt{2}} & x & \frac{1}{\sqrt{2}} \\ 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} & x + \frac{3}{2} \end{vmatrix} &= \left(x + \frac{3}{2} \right) \begin{vmatrix} x & \frac{1}{\sqrt{2}} \\ \frac{1}{\sqrt{2}} & x + \frac{3}{2} \end{vmatrix} + \frac{1}{\sqrt{2}} \times (-1)^{(1+2)} \begin{vmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} \\ 0 & x + \frac{3}{2} \end{vmatrix} \\ &= \left(x + \frac{3}{2} \right) \times \left(x^2 + \frac{3}{2}x + \frac{1}{2} \right) - \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\frac{1}{\sqrt{2}}x + \frac{1}{\sqrt{2}} \times \frac{3}{2} \right) \\ &= x^3 + 3x^2 + 1.25x - 1.5 \\ &= (x+2)(x+1.5)(x-0.5) \\ &= 0 \end{aligned}$$

$$\therefore x = -2, -1.5, 0.5$$

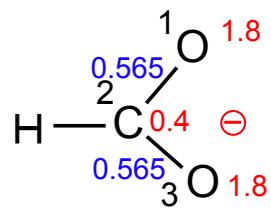
したがって,

$$E = \alpha + 2\beta, \quad \alpha + 1.5\beta, \quad \alpha - 0.5\beta$$

(2) 各原子の電子密度と各結合の結合次数を求めよ.

分子軌道係数

	$\chi[1]$ O	$\chi[2]$ C	$\chi[3]$ O	E
$\phi[1]$	0.632	0.447	0.632	$\alpha + 2\beta$
$\phi[2]$	0.707	0.000	-0.707	$\alpha + 1.5\beta$
$\phi[3]$	0.316	-0.894	0.316	$\alpha - 0.5\beta$



結合次数

$$\begin{aligned}
 P_{12} &= \sum_{\mu=1}^{\text{HOMO}} n_{\mu} c_{1\mu} c_{2\mu} \\
 &= n_1 c_{11} c_{21} + n_2 c_{12} c_{22} \\
 &= 2 \times 0.632 \times 0.447 + 2 \times 0.707 \times 0 \\
 &= 0.565
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 P_{23} &= \sum_{\mu=1}^{\text{HOMO}} n_{\mu} c_{2\mu} c_{3\mu} \\
 &= n_1 c_{21} c_{31} + n_2 c_{22} c_{32} \\
 &= 2 \times 0.447 \times 0.632 + 2 \times 0 \times (-0.707) \\
 &= 0.565
 \end{aligned}$$

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

$$\begin{aligned}
 &= 2 \times 0.632^2 + 2 \times 0.707^2 \\
 &= 1.8
 \end{aligned}$$

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

$$\begin{aligned}
 &= 2 \times 0.447^2 + 2 \times 0^2 \\
 &= 0.4
 \end{aligned}$$

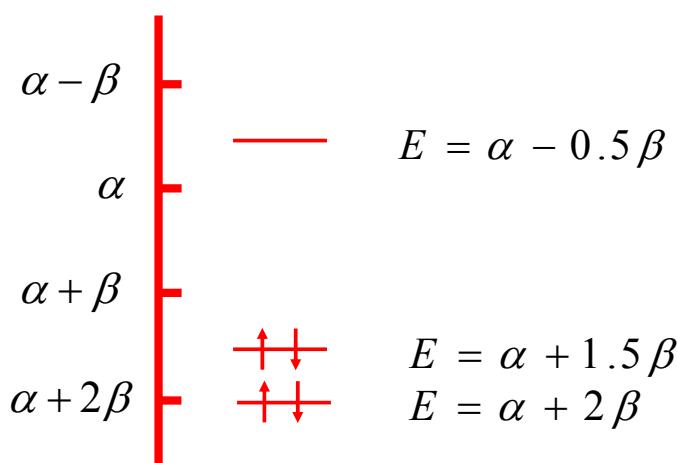
$q_3 = \sum_{\mu=1}^{\text{HOMO}} n_{\mu} c_{3\mu}^2 = n_1 c_{31}^2 + n_2 c_{32}^2$

$$\begin{aligned}
 &= 2 \times 0.632^2 + 2 \times (-0.707)^2 \\
 &= 1.8
 \end{aligned}$$

7

(3) ギ酸アニオンの分子軌道ダイヤグラムを描け.

4π電子系である. オービタル図は板書.



$$\begin{aligned}
 \text{全 } \pi \text{ 電子エネルギー} \quad E_{\pi} &= 4 \alpha + 2 \times (2 + 1.5) \beta \\
 &= 4 \alpha + 7 \beta
 \end{aligned}$$

Simple Huckel Method Calculation

ヒュッケル分子軌道 計算出力例

HCOO-

File of Result Data = HCOO-

Number of Pi-orbitals = 3

Number of Electrons = 4

Lower Triangle of Huckel Secular Equation

1 2 3

1: 1.50

2: 0.71 0.00

3: 0.00 0.71 1.50

Orbital Energies and Molecular Orbitals

	1	2	3
-x	1.99988	1.50000	-0.49988
Occp	2.00	2.00	0.00
1	0.63247	0.70711	0.31620
2	0.44718	0.00000	-0.89444
3	0.63247	-0.70711	0.31620

Total Pi-Electron Energy = (3) x alpha + (-6.99976) x beta

Resonance Energy = (-4.99976) x beta

Electron Population on atom

atom Population

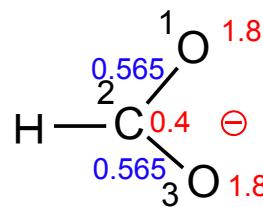
1 1.80003

2 0.39994

3 1.80003

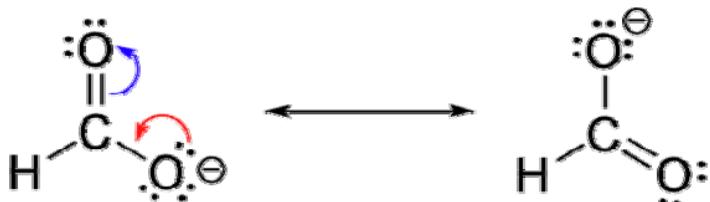
Bond-Order Matrix

2-1 0.56565 3-1 -0.19997 3-2 0.56565

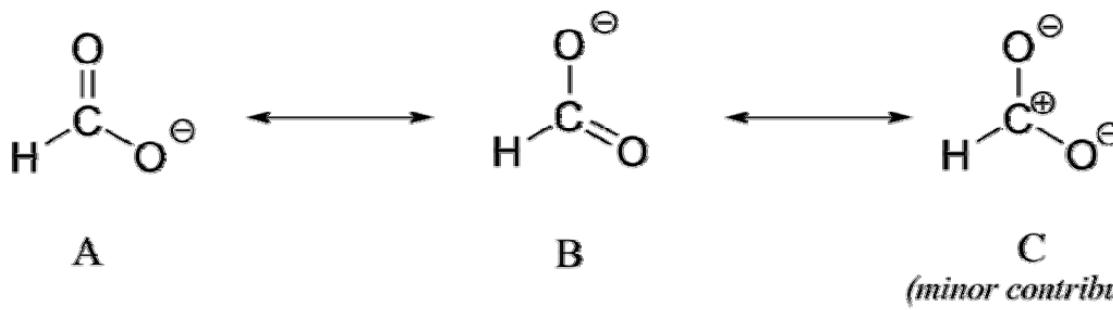


ギ酸アニオン

共鳴構造式の描き方



ギ酸アニオンの共鳴構造式 I



ギ酸アニオンの共鳴構造式 II

8. 分子軌道(molecular orbital)

(今まで、化学結合を、原子軌道を通して理解してきた。ここで、化学結合の現代的考え方である分子軌道の概略を説明する。分子軌道による化学現象の考え方を分子軌道法(molecular orbital method)という。)

- 現在の分子科学の考え方では、原子・分子・イオン・ラジカルなどどのような系でも Schrödinger 方程式を解くことで、その系の全ての情報が得られる。
- Schrödinger 方程式はどのような系でも同じ形式、 $E\psi=H\psi$ の形式を有する。 ψ は一般に波動関数とよばれ、ここでは原子軌道や分子軌道に相当する。 ψ は電子の“波としての特質”と“電子の分布”を表す数学的関数である。
- E は原子軌道や分子軌道のエネルギー値である。 H はハミルトニアンとよばれ、 ψ を“微分する”などの演算を施す。 H の内容は扱う系によって異なる。
- Schrödinger 方程式を解く方法は、2つある。一つは代数学的に解く方法である。
- 代数学方法では、水素原子等非常に単純な系についての Schrödinger 方程式以外は解くことはできない。しかし、この方法で解いた結果が、我々が学んだ $1s, 2s, 2p, \dots$ 等の原子軌道の概念である。

(備考)市川紘(原山胡人)氏の授業資料を使わせていただいています。

- Schrödinger 方程式を解くもう一つ方法は LCAO 法とよばれるものである。LCAO は Linear Combination of Atomic Orbitals(原子軌道の一次結合)の頭文字である。

$$\psi = c_1\chi_1 + c_2\chi_2 + c_3\chi_3 + c_4\chi_4 \cdots$$

- LCAO 法の考え方: 分子などの複雑な系の波動関数(ψ)はその中に含まれる原子の原子軌道に係数(χ_i)を付け、それらを組み合わせることで表現できる。係数は ψ に対する原子軌道の寄与を表す。(なお、 ψ および χ はギリシャ文字でそれぞれ プサイ, カイと読む)
- このように原子軌道の組み合わせで近似した ψ を Schrödinger 方程式 ($E\psi=H\psi$) に代入して、“波”として存在できる(これを定在波または定常波という)ような ψ とそれに対応する E を決める(係数 χ_1, χ_2, \dots の値によって ψ が波として存在可能であったり、干渉によって消滅したりする)。このようにして ψ の原子軌道の係数(χ_i)と E 求めるというのが LCAO 法である。
- 以上のようにして得た複数解をエネルギー準位の低い順($(\psi_1, E_1), (\psi_2, E_2), (\psi_3, E_3), \dots$)に並べ、その分子の分子軌道とする。
- 電子は準位の低い軌道の順に、Hund 則に従って入る。
- LCAO 法の利点は 2 つあり、一つは大きな系(例えば 1000 原子にものぼるタンパク質や核酸)についても計算可能であること、もう一つは化学結合を、原子軌道を通して理解することができる。

9. 分子軌道の具体例

二つの水素原子(A, Bとする)が結合した水素分子(H₂)の分子軌道について説明する。

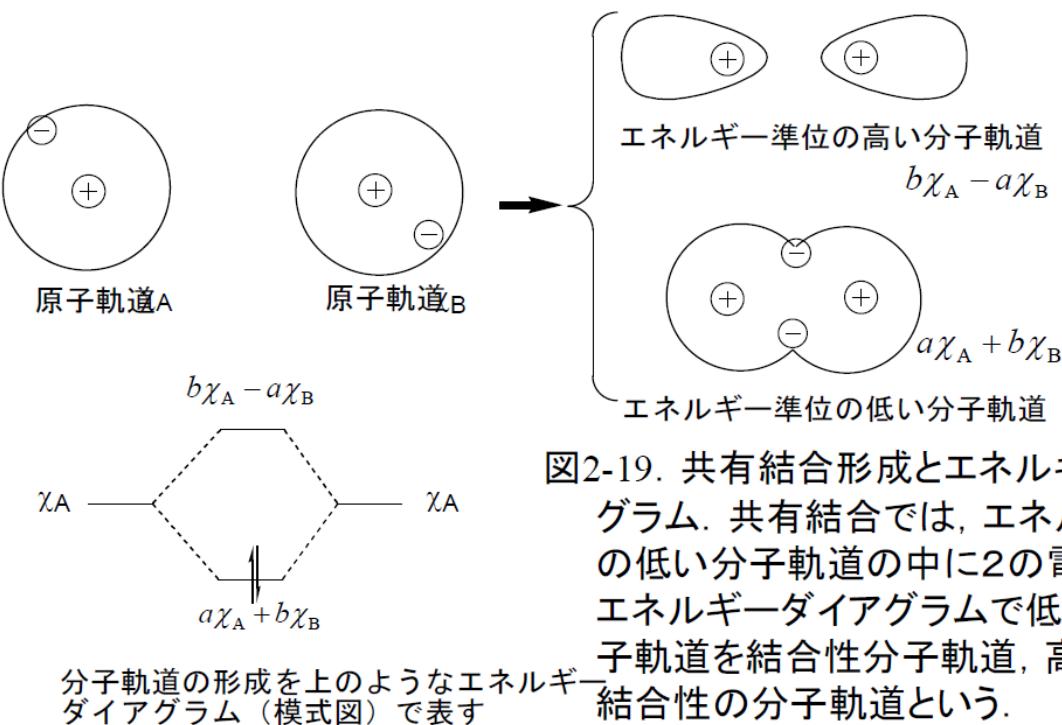
- 原子Aの1s原子軌道をc_A, 原子Bの原子軌道をc_Bとする.
- 分子軌道を,

$$\psi = a\chi_A + b\chi_B$$

であらわす.

- これをSchrödinger方程式($E\psi=H\psi$)に代入して原子軌道に対する係数a, bの値を決める.
- 結果は、2つの原子軌道が合わさり新たにエネルギー準位の異なる2つの分子軌道が形成される。Hund則にしたがって、エネルギー準位の低い分子軌道に2つの電子が入る(図2-19).
- 生成するエネルギー準位の低い分子軌道は $a\chi_A + b\chi_B$, 高い方の分子軌道は $b\chi_A - a\chi_B$ である(aとbが逆になる). ここで, a, bは $a^2+b^2=1$ を満たし, 原子軌道 χ_A および χ_B が分子軌道へ寄与する割合を表す定数である.
- 正確には, a^2 が原子軌道 χ_A が分子軌道に寄与する割合, b^2 が原子軌道 χ_B が分子軌道に寄与する割合である(aではなく a^2 が寄与の割合を示す理由は省略). a, bは数学的に決定される.

- 3原子以上の場合も分子軌道は各原子の原子軌道の組み合わせから成り, 化学結合だけでなく分子の全ての性質は分子軌道で決まる.
- 共有結合と配位結合では, 結合のとき分子軌道が形成されるが(図2-19), イオン結合(図2-20)では分子軌道の形成はない(分子軌道 $a\chi_A + b\chi_B$ の $a=0$ の状態のことをいう). 結合電子対は原子Bの原子軌道 χ_B に支配される.



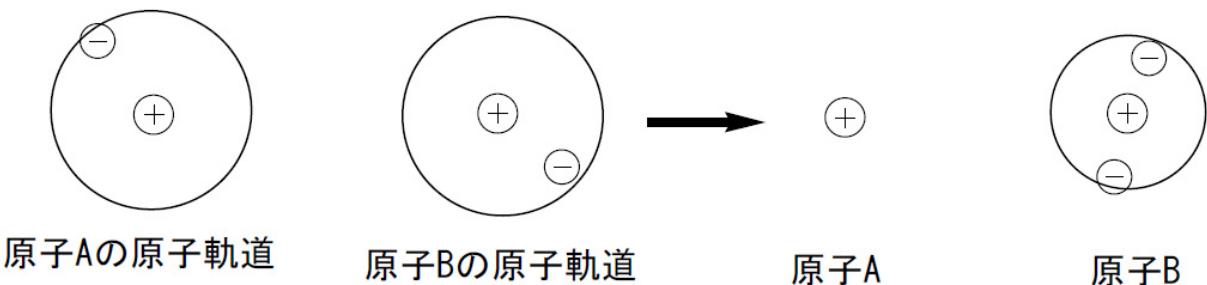


図2-20. イオン結合形成. イオン結合では、一方の原子の原子軌道に2つの電子が入り、“結合電子対”ではなく、分子軌道は形成されない。

9. 分子軌道の化学結合考え方と原子軌道との関係

- 分子軌道から原子核と原子核の間に分布する電子の濃度(電子密度(electron density)という)を求めることができる。この原子間に存在する電子密度の大小が結合の強弱を決めると考える。
- 原子軌道を用いた共有結合の表現、たとえば sp^2-sp 、は正しくは分子軌道で表されるべきであるが、その分子軌道をよく見ると、そのような特定な結合に関係する原子軌道の係数(c_i)が大きな値を持ち、それらの原子軌道が結合に大きく関与することがわかる。 sp^2-sp 等の表現は分子軌道の結合に関係する部分のみを表すと考えてよい。

10. ヒュッケル分子軌道(Hückel molecular orbital)

- ベンゼンの異常な安定性を説明するため E. Hückelによって提唱された(1931年)。
- 手計算を可能とするため以下の近似を行う。
- π 電子系のみを考える。
- π 電子系の分子軌道(ψ)は $2p$ 原子軌道のLCAOで表す。
- 原子軌道のエネルギーを α 、 π 結合エネルギーを β と近似し、直接これらの値を求めないで、分子軌道のエネルギーと結合のエネルギーを α 、 β を単位として求める。なお、 α 、 β は負の値を有する。

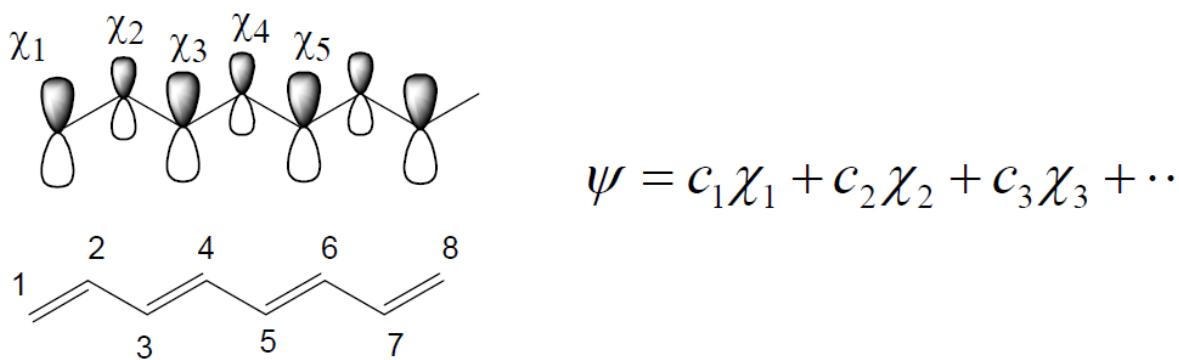


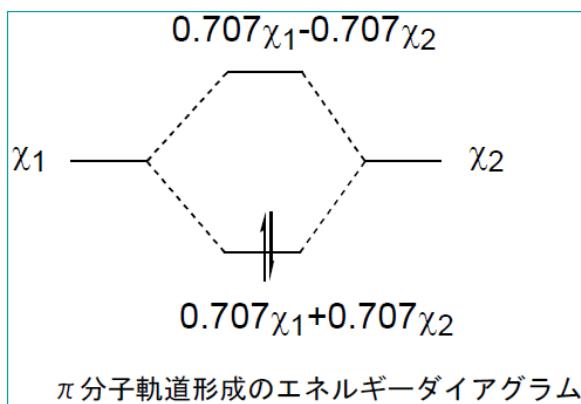
図2-21. ヒュッケル分子軌道法による π 分子軌道の計算

- このようにして定めた ψ を方程式($E\psi = H\psi$)に代入し、 ψ が定在波(時間を経ても消滅しない波)として存在できるように、 c_1, c_2, c_3, \dots を数学的に決める。以下にヒュッケル分子軌道の例を示す。

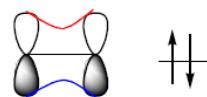
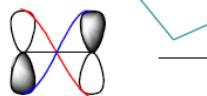
ヒュッケル分子軌道の例 エチレン($\text{CH}_2=\text{CH}_2$)

$$E_2 = \alpha - \beta \quad \psi_2 = 0.707 \chi_1^{2p} - 0.707 \chi_2^{2p}$$

$$E_1 = \alpha + \beta \quad \psi_1 = 0.707 \chi_1^{2p} + 0.707 \chi_2^{2p}$$



電子の入らない軌道(空軌道)
エネルギー準位が高い節(位相の逆転)があ



電子の入る軌道(被占軌道)
エネルギー準位が低い節がない

ブタジエン($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$)

$$E_4 = \alpha - 1.618\beta \quad \psi_4 = 0.371 \chi_1^{2p} - 0.601 \chi_2^{2p} + 0.601 \chi_3^{2p} - 0.371 \chi_4^{2p}$$

$$E_3 = \alpha - 0.618\beta \quad \psi_3 = 0.601 \chi_1^{2p} - 0.371 \chi_2^{2p} - 0.371 \chi_3^{2p} + 0.601 \chi_4^{2p}$$

$$E_2 = \alpha + 0.618\beta \quad \psi_2 = 0.601 \chi_1^{2p} + 0.371 \chi_2^{2p} - 0.371 \chi_3^{2p} - 0.601 \chi_4^{2p}$$

$$E_1 = \alpha + 1.618\beta \quad \psi_1 = 0.371 \chi_1^{2p} + 0.601 \chi_2^{2p} + 0.601 \chi_3^{2p} + 0.371 \chi_4^{2p}$$

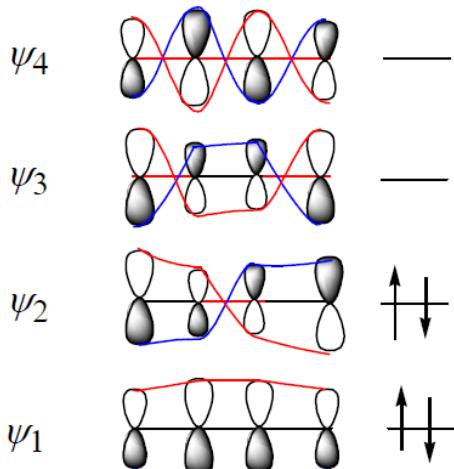


図2-23. ブタジエンの π 電子のヒュッケル分子軌道

11. 最高被占軌道(HOMO)と最低空軌道(LUMO)

- 電子は分子軌道をエネルギー準位の低い順にHund則にしたがって占める。
- その結果、電子の入った軌道と入らない軌道がある。電子の占めた軌道を被占軌道(occupied orbital), 電子入っていない軌道を空軌道(unoccupied orbital)とよぶ。
- 被占軌道のうちもっともエネルギー準位の高い軌道を最高被占軌道(HOMO), 空軌道のうちもっともエネルギー準位の低い軌道を最低空軌道(LUMO)とよぶ。
- 化学反応は、電子の授受をともなう。分子から他の分子へ電子を与えるとき、電子は主としてHOMOから流出し、電子を受け入れるときはLUMOに入る。

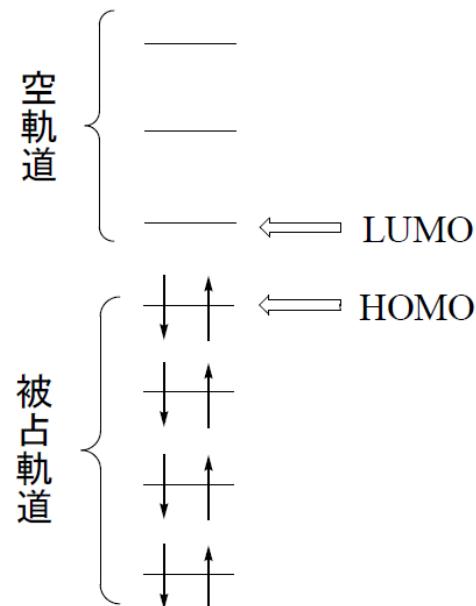
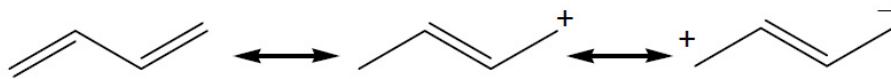


図2-25. 最高被占軌道(HOMO)と最低空軌道(LUMO)

12. 共鳴・共役

- 電子は、距離的に近くかつ平行にある2つ p 原子軌道間を行き来できる。従って、2つの二重結合間の隣接する炭素原子の $2p$ 原子軌道が平行であれば、隣り合っている二重結合の p 電子は互いに行き来する。この現象を共役あるいは共鳴という。
- 孤立電子対は原則として混成軌道に入るが、共役する場合、 p 軌道に入り、隣りの二重結合と共に共鳴・共役する。
- 共鳴(共役)した電子構造を、極限構造間を“ \longleftrightarrow ”でつないで表現する。



共鳴した電子構造を極限構造を両方向の矢印でつないで表現する

図2-26. 共役可能なブタジエンと共役(共鳴)の表現

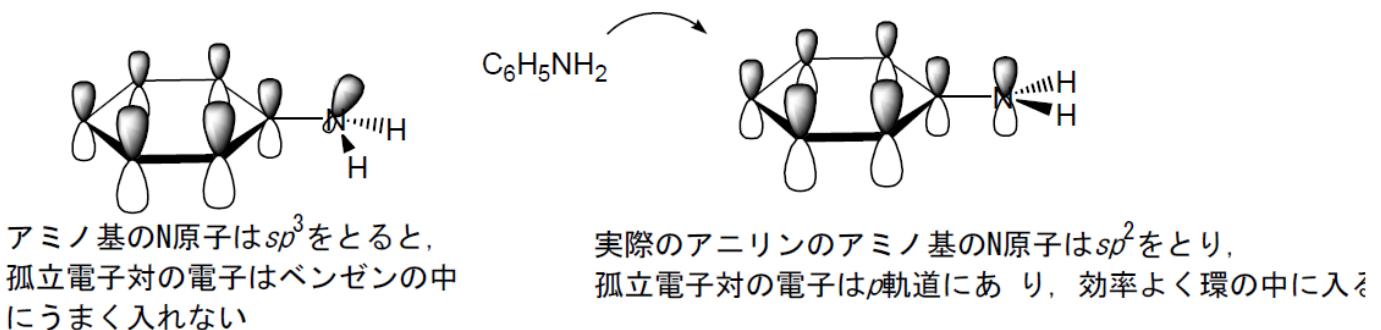


図2-27. アニリンの共役. アニリンのN原子は効率よく共役するため, sp^2 混成をとり、非結合電子対は p 軌道に入る.

7月20日 学生番号, 氏名

問題. 塩化ビニルのヒュッケル分子軌道について次の間に答えよ.

- (1) 永年方程式を書け. ただし, 原子には図のように番号を付け, 塩素原子に対するパラメータは $\alpha_{Cl} = \alpha + 2.000\beta$, $\beta_{C-Cl} = 0.370\beta$ とする.
- (2) 3個の分子軌道 ϕ とその軌道エネルギー E は次の通りである. 各原子の電子密度と各結合の結合次数を求めよ.

$$\phi_3 = 0.696\chi_1 - 0.712\chi_2 + 0.087\chi_3, \quad E_3 = \alpha - 1.023\beta$$

$$\phi_2 = 0.710\chi_1 + 0.665\chi_2 - 0.232\chi_3, \quad E_2 = \alpha + 0.938\beta$$

$$\phi_1 = 0.107\chi_1 + 0.223\chi_2 + 0.968\chi_3, \quad E_1 = \alpha + 2.085\beta$$

- (3) 塩化ビニルの分子軌道ダイヤグラムを描け.

