

# 基礎量子化学

2014年4月～8月

7月25日 第15回

## 11章 分子構造

### 分子軌道法

#### 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

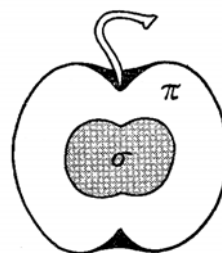
URL: <http://acbio2.acbio.u-fukui.ac.jp/phychem/maeda/kougi>

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

【1】 次の文を読んで、以下の問1～問4に答えよ。

Hückel (ヒュッケル) が 1931 年に提唱した一組の近似 (ヒュッケル近似) を使うことによって、炭素原子の鎖に沿って単結合と二重結合が交互につながっている共役分子の  $\pi$  分子オービタルのエネルギーや分子オービタル関数(MO)を計算することができる。これをヒュッケル分子軌道法(HMO 法)という。ヒュッケル近似は次に示す5項目からなる。

- ヒュッケル近似:
- ①  $H_{jj} = \alpha$ , 全ての  $j$  に対するクーロン積分をパラメータ  $\alpha$  とする。
  - ②  $H_{jk} = \beta$ , 結合を作っている原子  $j$  と  $k$  の間の共鳴積分をパラメータ  $\beta$  とする。
  - ③  $H_{jk} = 0$ , 結合を作っていない原子  $j$  と  $k$  の間の共鳴積分を 0 とする。
  - ④  $S_{jj} = 1$ , 原子オービタル(AO)が規格化されていれば 1 である。
  - ⑤  $S_{jk} = 0$ , 異なる原子  $j$  と  $k$  の間の重なり積分を 0 とする。

表1. ヘテロ原子のパラメータ

原子X	$a_x$	結合XY	$b_{xy}$
$\dot{N}$	0.5	CN	1.0
$\ddot{N}$	1.5	C-N	0.8
$\dot{O}$	1.0	C=O	1.0
$\ddot{O}$	2.0	C-O	0.8
F	3.0	N-O	0.7
Cl	2.0	C-F	0.7
Br	1.5	C-Cl	0.4
		C-Br	0.3

また、ヘテロ原子を含む場合も同じように計算できるが、クーロン積分  $\alpha$  および共鳴積分  $\beta$  のパラメータとして、それぞれのヘテロ原子に適したパラメータを用いる。ストライトウィーザーがまとめたパラメータを表1に示す。

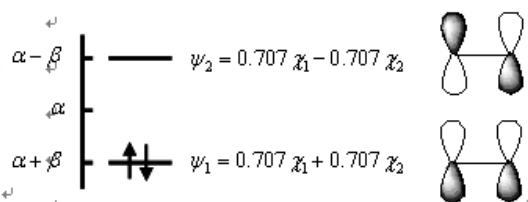


図1. エチレンの分子軌道ダイアグラム

問1  $\pi$  電子近似とは、どのようなことか説明せよ。

問1  $\pi$  電子近似とは、どのようなことか説明せよ.

$\pi$  電子を他の電子 ( $\sigma$  電子) と分離して、 $\pi$  電子系だけを取り出してエネルギー等を計算する方法.

問2 エチレンの分子軌道ダイアグラムを図1に示す.

(1) エチレンの永年行列式を書け

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

(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

(2) 永年行列式を解いて、エチレンの各  $\pi$  オービタルのエネルギーおよび全  $\pi$  電子エネルギーを計算せよ.

(全  $\pi$  電子エネルギーは  $2\alpha + 2\beta$  である.)

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

全  $\pi$  電子エネルギー  $E_{\pi}$  は

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

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

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

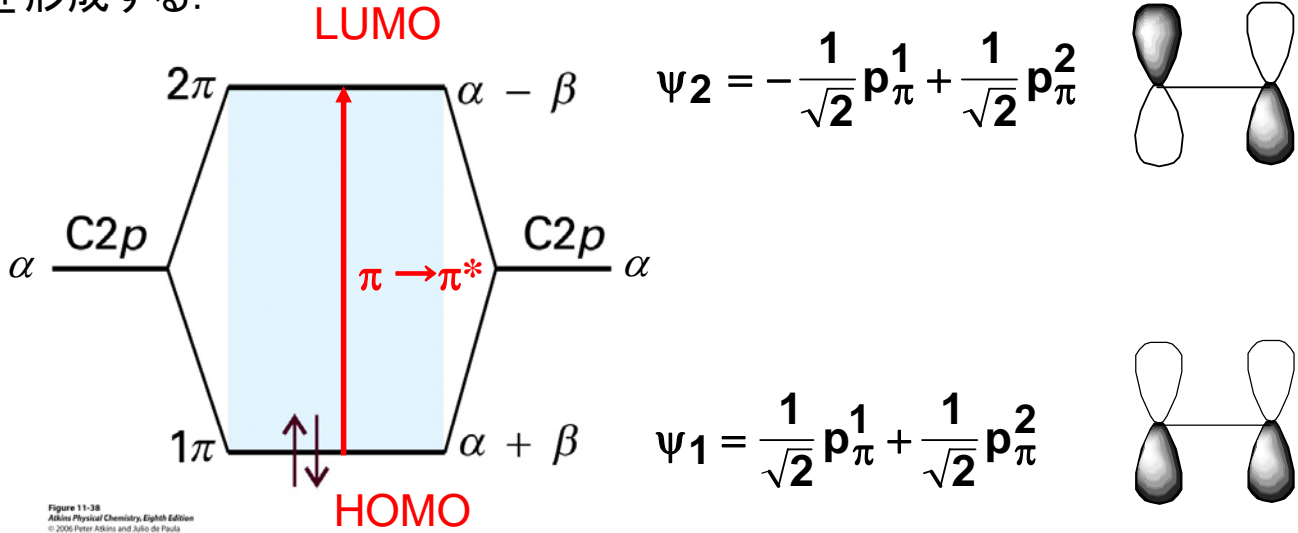
$$\begin{aligned} \therefore E_{\pm} &= \alpha \pm \sqrt{\alpha^2 - (\alpha^2 - \beta^2)} \\ &= \alpha \pm \beta \end{aligned}$$

エチレンでは

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



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

5

問3 ホルムアルデヒドもエチレンと同じようにヒュッケル分子軌道法を適用してエネルギーや分子オービタル関数を求めることができる。ただし、ヘテロ原子である酸素原子を含むので、表1に示したパラメータを用いる必要がある。図2に示すように、炭素原子を1、酸素原子を2とする。炭素原子の場合のクーロン積分は  $\alpha$ 、共鳴積分は  $\beta$  である。炭素原子1のクーロン積分  $\alpha_1$  は  $\alpha$  である。一方、ヘテロ原子である酸素原子2のクーロン積分  $\alpha_2$  と、C=O結合である酸素原子2の共鳴積分  $\beta_{CO}$  は、表1の数値を用いると次のように書ける。

クーロン積分 炭素原子1  $\alpha_1 = \alpha$   
 クーロン積分 酸素原子2  $\alpha_2 = \alpha + 1.0 \times \beta$   
 共鳴積分  $\beta_{CO} = 1.0 \times \beta$

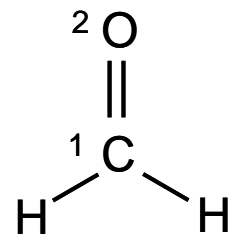
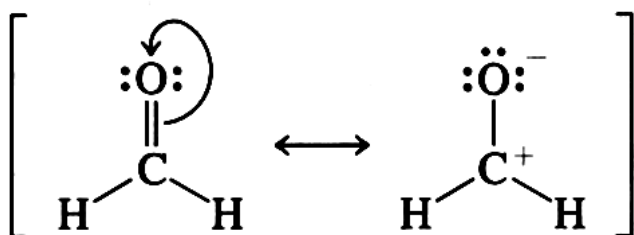


図2. ホルムアルデヒド

(1)ホルムアルデヒドの永年行列式を書け.

$$\begin{vmatrix} \alpha_1 - E & \beta_{CO} \\ \beta_{CO} & \alpha_2 - E \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} \alpha - E & \beta \\ \beta & \alpha + \beta - E \end{vmatrix} = 0$$

(2)ホルムアルデヒドの共鳴構造式を書け.



(3)永年行列式を解いて,ホルムアルデヒドの各 $\pi$ オービタルのエネルギーおよび,全 $\pi$ 電子エネルギーを計算せよ. なお,  $\sqrt{5} = 2.236$  である.

(全 $\pi$ 電子エネルギーは $2\alpha + 3.236\beta$ である.)

$$\begin{vmatrix} \alpha_1 - E & \beta_{CO} \\ \beta_{CO} & \alpha_2 - E \end{vmatrix} = 0$$

$$\frac{\alpha - E}{\beta} = x$$

$$E = \alpha - \beta x$$

$$x = 0.618, -1.618$$

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

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

$$E = \begin{cases} \alpha - 0.618\beta \\ \alpha + 1.618\beta \end{cases}$$

$$\begin{vmatrix} \frac{\alpha - E}{\beta} & 1 \\ 1 & \frac{\alpha + \beta - E}{\beta} \end{vmatrix} = 0$$

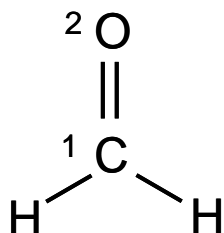
$$x^2 + x - 1 = 0$$

$$x = \frac{-1 \pm \sqrt{1+4}}{2}$$

$$\begin{aligned} \text{全 } \pi \text{ 電子エネルギー} \\ &= 2 \times (\alpha + 1.618\beta) \\ &= 2\alpha + 3.236\beta \end{aligned}$$

$$x = \begin{cases} 0.618 \\ -1.618 \end{cases}$$

$$\sqrt{5} = 2.236$$



(4)ホルムアルデヒドの $\pi$ オービタル関数 $\phi_1$ と $\phi_2$ を式(1)に示す( $\chi_1, \chi_2$ は原子軌道である)。

$$\phi_1 = 0.526\chi_1 + 0.851\chi_2 \quad (1)$$

$$\phi_2 = 0.851\chi_1 - 0.526\chi_2$$

$$\phi[1] = c_{11}\chi[1] + c_{21}\chi[2]$$

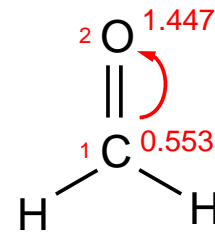
$$\phi[2] = c_{12}\chi[1] + c_{22}\chi[2]$$

炭素原子1および酸素原子2の $\pi$ 電子密度を計算して図2の分子構造式に記入せよ。 $\pi$ 電子密度はどちらの原子の方が大きいか、またそれはなぜか、ホルムアルデヒドの共鳴構造式に基づいて説明せよ。

$$[\text{電子密度 } q_a = \sum_{\mu=1}^{\text{HOMO}} n_{\mu} c_{a\mu}^2 ]$$

$$q_1 = \sum_{\mu=1}^1 2c_{1\mu}^2 = 2c_{11}^2 = 2 \times (0.5257)^2 = 0.5527$$

$$q_2 = \sum_{\mu=1}^1 2c_{2\mu}^2 = 2c_{21}^2 = 2 \times (0.8506)^2 = 1.447$$



$\pi$ 電子密度は炭素原子で0.55, 酸素原子で1.45であり, 共鳴構造式で $\delta^-$ になっている酸素原子上に $\pi$ 電子が多く集まっている。

## 11・7 計算化学

418

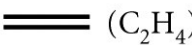



分子はエネルギーが $hc/\lambda$ の光子を吸収したり放出したりできて, その結果として量子化された二つの分子エネルギー順位の間での遷移が起こる。HOMOとLUMOの間では最低エネルギーの(したがって最長波長の)遷移が起こる。半経験的MO法あるいはab initio法の計算を使って, 得られたHOMO-LUMOエネルギー間隔と吸収の波長との相関を見ることができる。

表11・5に示す直鎖ポリエンでは, HOMOとLUMOの間のエネルギー間隔が増加するにつれて, 最低エネルギーの電子遷移の波長が短くなることを示している。このことから, 遷移の波長は, 直鎖ポリエンでは共役二重結合の数の増加とともに長くなるということがわかる。

## 11・7 計算化学

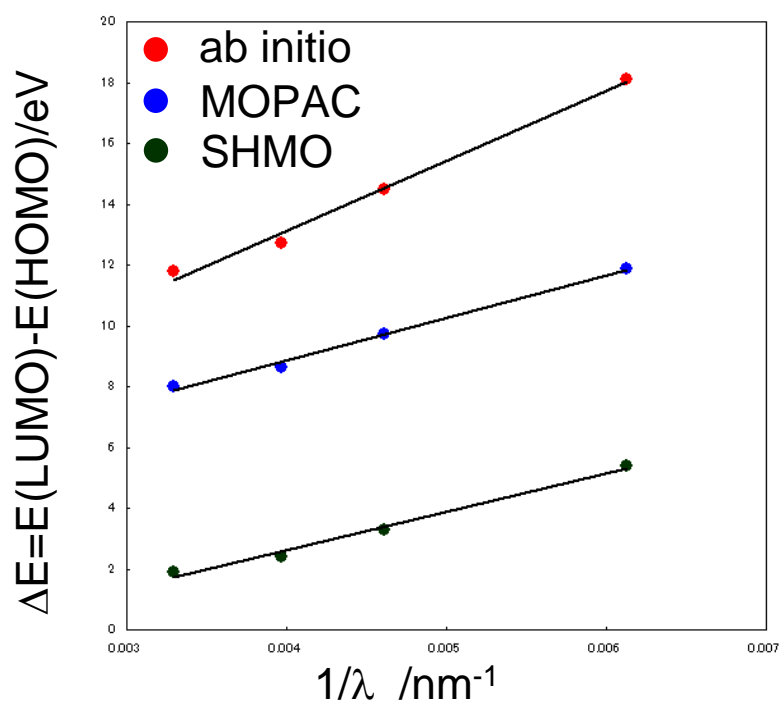
表11・5 非経験的(ab initio) 計算結果と分光学的データ

**Table 11.5** *Ab initio* calculations and spectroscopic data

Polyene	$\{E(\text{HOMO}) - E(\text{LUMO})\}/\text{eV}$	$\lambda/\text{nm}$
 (C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> )	18.1	163
	14.5	217
	12.7	252
	11.8	304

**Table 11-5**  
*Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition*  
 © 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

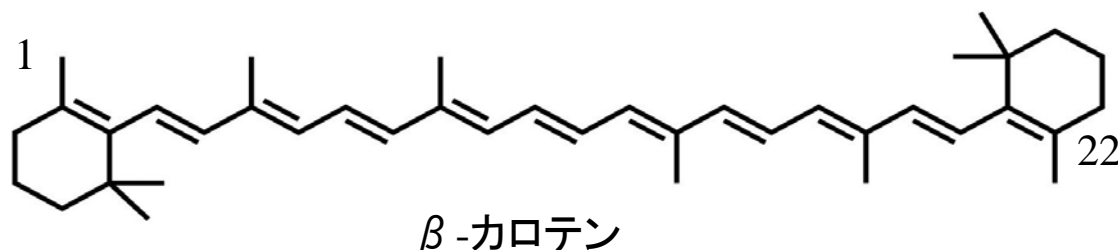
### 非経験的(ab initio), MOPAC, SHMO計算結果と分光学的データ



左図は、エチレン、ブタジエン、ヘキサトリエン、オクタテトラエンについて、HOMO-LUMOエネルギー間隔の計算値(ab initio, MOPAC, SHMO)を吸収の波長の逆数に対してプロットしたものである。

ab initio: 表11・5  
 MOPAC: V3.0 Blue Backs版  
 SHMO:  $\beta = -2.7\text{eV}$ とした。

$\pi$  共役系が長くなり、HOMOとLUMOの間のエネルギー間隔が減少するにつれて、電子遷移の波長が長くなることを示している。



二重結合と単結合が交互に連なったポリエンでは、炭素原子の数が増えると、光の吸収極大が長波長側にずれてくる。炭素鎖が長くなると、青、緑、赤色の可視光を吸収するので色が着いて見える。

[数値例9・1] β-カロテンは直線形のポリエンで、22個の炭素原子鎖に沿って10個の単結合と11個の二重結合が交互に存在する。各CC結合長を140pmにとると、22個の炭素原子が作る箱の長さは0.294nmとなる。箱の中の粒子の問題を当てはめて、β-カロテンが吸収する波長を計算すると、1,240nmである。実験値は497nmであり、可視領域の光である。

## 8. 分子軌道 (molecular orbital)

(いままで、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。 $\psi$  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。 $\psi$  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、 $\psi$ 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( $\psi$ )はその中に含まれる原子の原子軌道に係数( $\chi_i$ )を付け、それらを組み合わせることで表現できる。係数は $\psi$ に対する原子軌道の寄与を表す。(なお、 $\psi$ および $\chi$ 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 $\psi$ 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 $\psi$ とそれに対応する $E$ を決める(係数 $\chi_1, \chi_2, \dots$ の値によって $\psi$ 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 $\psi$ の原子軌道の係数( $\chi_i$ )と $E$ を求めるというのがLCAO法である。
- 以上のようにして得た複数量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(H<sub>2</sub>)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、

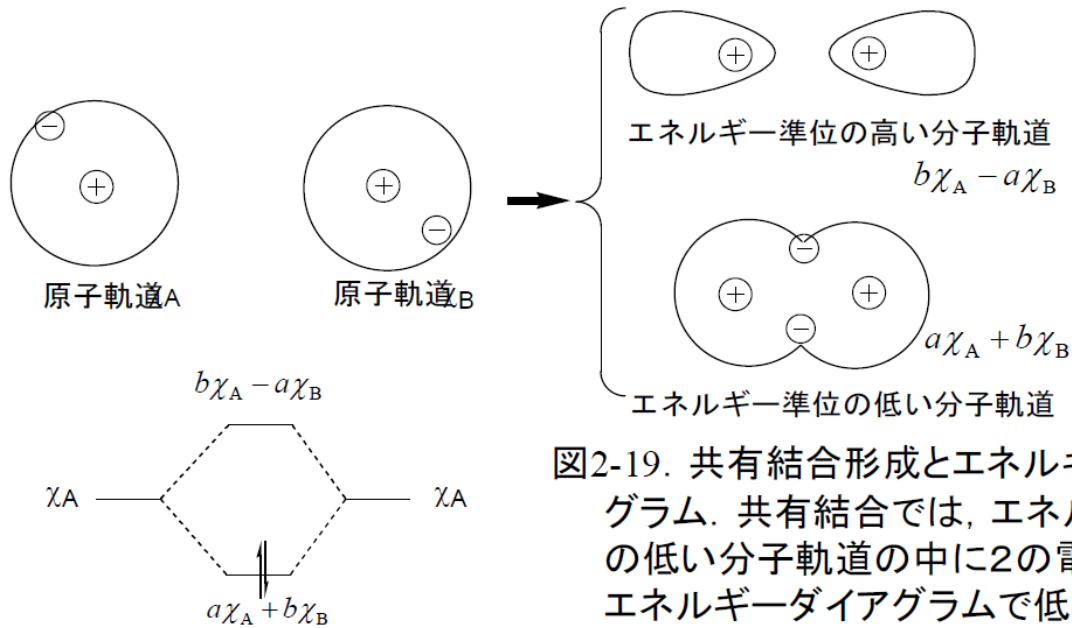
$$\psi = a\chi_A + b\chi_B$$

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 $\chi_A$ および $\chi_B$ 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 $\chi_A$ が分子軌道に寄与する割合、 $b^2$ が原子軌道 $\chi_B$ 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  $\chi_B$  に支配される。



分子軌道の形成を上のようなエネルギーダイアグラム(模式図)で表す

図2-19. 共有結合形成とエネルギーダイアグラム. 共有結合では、エネルギー準位の低い分子軌道の中に2の電子が入る。エネルギーダイアグラムで低い方の分子軌道を結合性分子軌道、高い方を反結合性の分子軌道という。

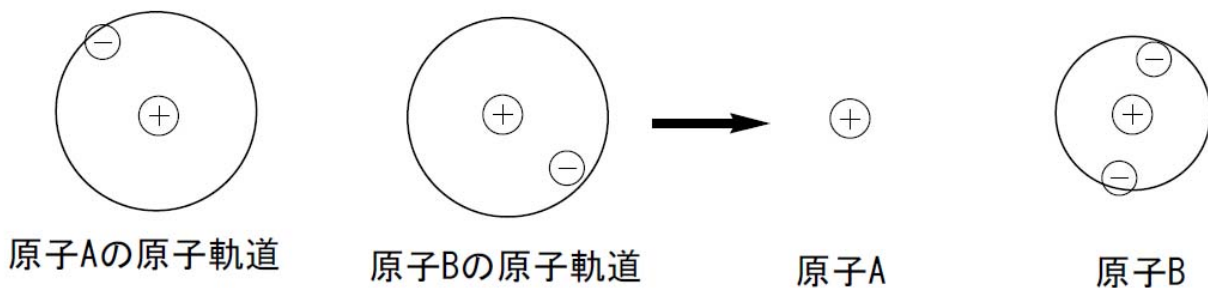


図2-20. イオン結合形成. イオン結合では、一方の原子の原子軌道に2つの電子が入り、“結合電子対”はなく、分子軌道は形成されない。

## 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.
- $\pi$  電子系のみを考える.
- $\pi$  電子系の分子軌道( $\psi$ )は $2p$ 原子軌道のLCAOで表す.
- 原子軌道のエネルギーを $\alpha$ ,  $\pi$  結合エネルギーを $\beta$ 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 $\alpha, \beta$ を単位として求める. なお,  $\alpha, \beta$ は負の値を有する.

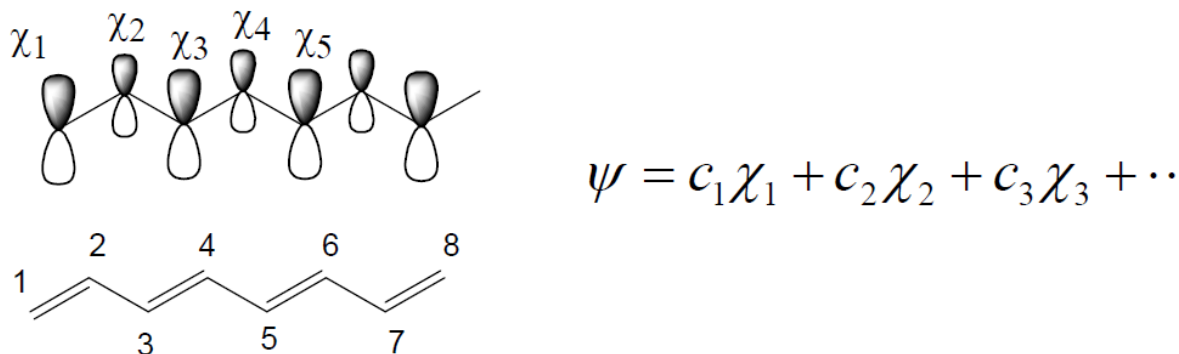
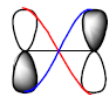


図2-21. ヒュッケル分子軌道法による $\pi$ 分子軌道の計算

- このようにして定めた $\psi$ を方程式( $E\psi = H\psi$ )に代入し,  $\psi$ 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.

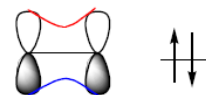
### ヒュッケル分子軌道の例 エチレン( $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ )

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

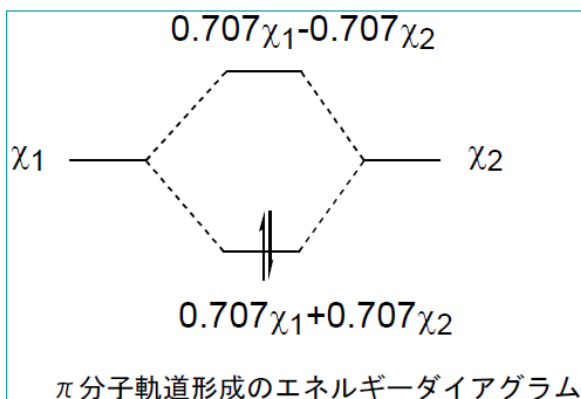


電子の入らない軌道(空軌道)  
エネルギー準位が高い 節(位相の逆転)があ

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



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(CH<sub>2</sub>=CH-CH=CH<sub>2</sub>)

$$\begin{aligned}
 E_4 &= \alpha - 1.618\beta & \psi_4 &= 0.371\chi_1^{2p} - 0.601\chi_2^{2p} + 0.601\chi_3^{2p} - 0.371\chi_4^{2p} \\
 E_3 &= \alpha - 0.618\beta & \psi_3 &= 0.601\chi_1^{2p} - 0.371\chi_2^{2p} - 0.371\chi_3^{2p} + 0.601\chi_4^{2p} \\
 E_2 &= \alpha + 0.618\beta & \psi_2 &= 0.601\chi_1^{2p} + 0.371\chi_2^{2p} - 0.371\chi_3^{2p} - 0.601\chi_4^{2p} \\
 E_1 &= \alpha + 1.618\beta & \psi_1 &= 0.371\chi_1^{2p} + 0.601\chi_2^{2p} + 0.601\chi_3^{2p} + 0.371\chi_4^{2p}
 \end{aligned}$$

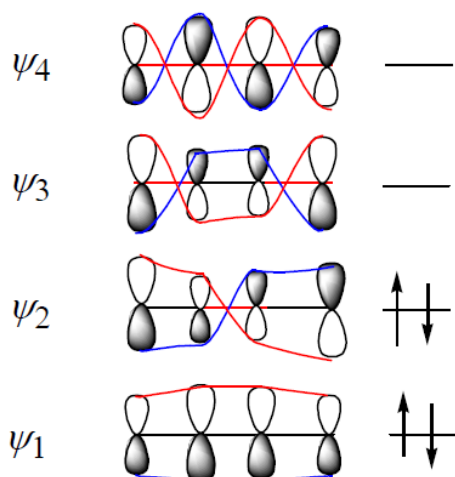


図2-23. ブタジエンのπ電子のヒュッケル分子軌道

## 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。

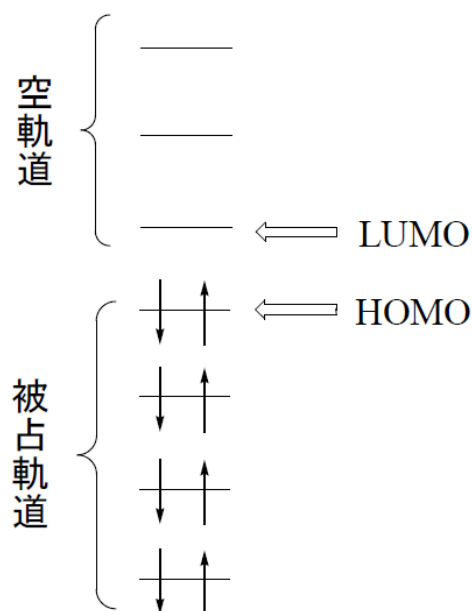
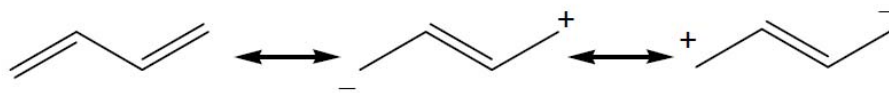


図2-25. 最高被占軌道(HOMO)と最低空軌道(LUMO)

## 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

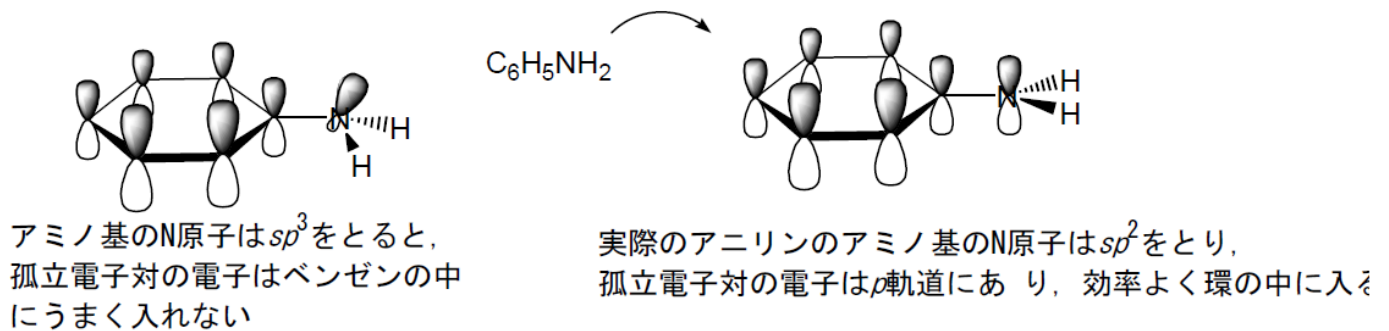


図2-27. アニリンの共役. アニリンのN原子は効率よく共役するため、 $sp^2$ 混成をとり、非結合電子対は $p$ 軌道に入る。