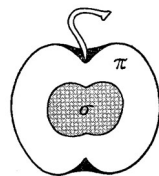


基礎量子化学 2015年4月~8月 118M講義室

6月19日 第10回 11章 分子構造

多原子分子系の分子オービタル
11・6 ヒュッケル近似

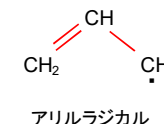


担当教員:福井大学大学院工学研究科生物応用化学専攻 教授
前田史郎
E-mail: smaeda@u-fukui.ac.jp
URL: http://acbio2.acbio.u-fukui.ac.jp/phychem/maeda/kougi

6月12日、学生番号、氏名

ヒュッケル近似を適用したアリル系のπ分子軌道の波動関数ψを求めよ。
永年行列式を展開して得られた各分子軌道のエネルギーを永年方程式に
代入して係数を求めることができる。

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



各要素をβで割って、(α-E)/β=xとおくと、

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

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1π(E₊)では、

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

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

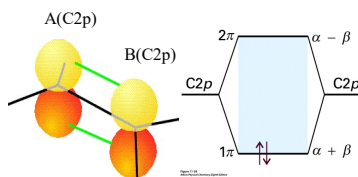
$$-c_A\beta + c_B\beta = 0$$

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

永年方程式

401

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



反結合性オービタル2π*(E₋)では、

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

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

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

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

②波動関数の規格化条件から係数を計算する。

401

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

規格化を行うと、 $\int \Psi_+^2 d\tau = c_A^2 \int A^2 d\tau + c_A^2 \int B^2 d\tau + 2c_A^2 \int AB d\tau$

$$= 2c_A^2 + 2c_A^2 S = 2c_A^2$$

$$= 1$$

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

重なり積分
 $S_{ij} (i \neq j) = 0$
 $S_{ij} (i = j) = 1$

$$\int \Psi_-^2 d\tau = c_A^2 \int A^2 d\tau + c_A^2 \int B^2 d\tau - 2c_A^2 \int AB d\tau$$

$$= 2c_A^2 - 2c_A^2 S = 2c_A^2$$

$$= 1$$

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

したがって,

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

401

A

5

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と π オービタルエネルギーは同じである。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。

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

アリルラジカル

各要素を β で割って、 $(\alpha - E)/\beta = x$ とおくと、

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

6

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

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

$(\alpha - E)/\beta = x$ であるから

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

アリルラジカル

反結合性軌道 (Anti-bonding MO)
非結合性軌道 (Non-bonding MO)
結合性軌道 (Bonding MO)

不對電子が1つあるので、ラジカルになっている。

7

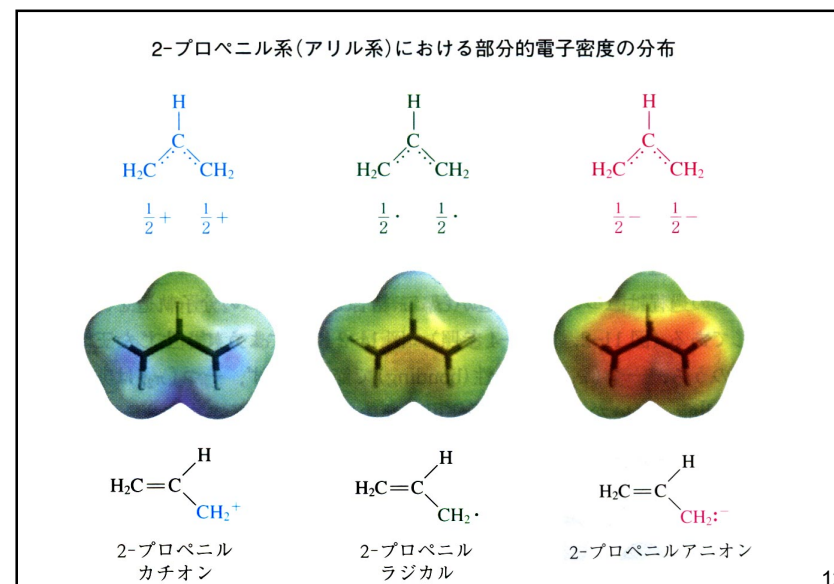
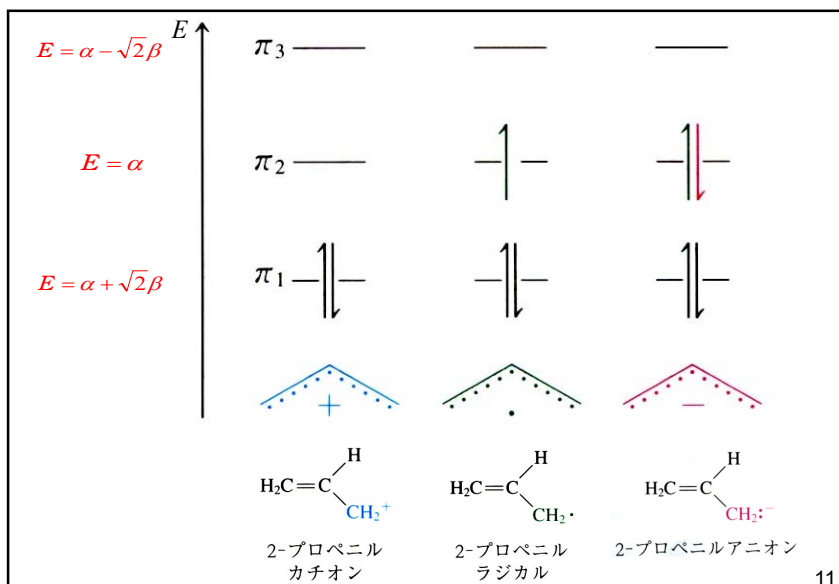
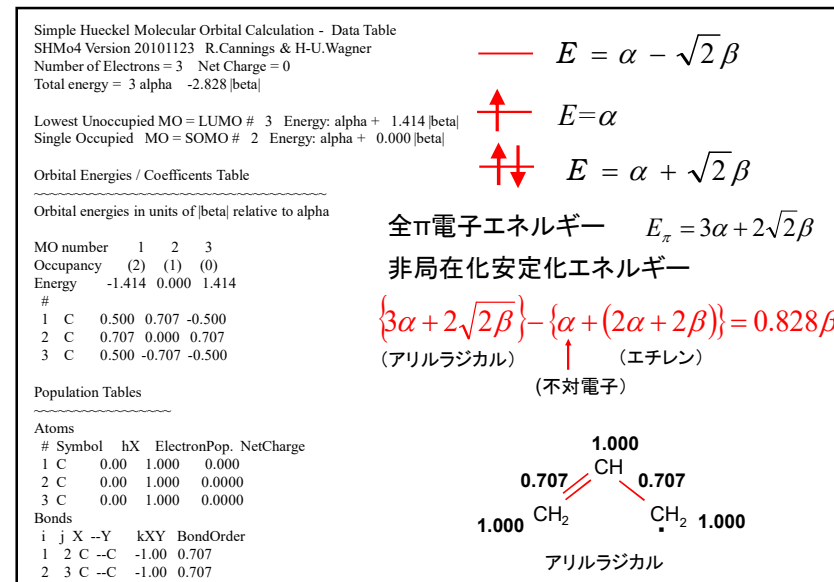
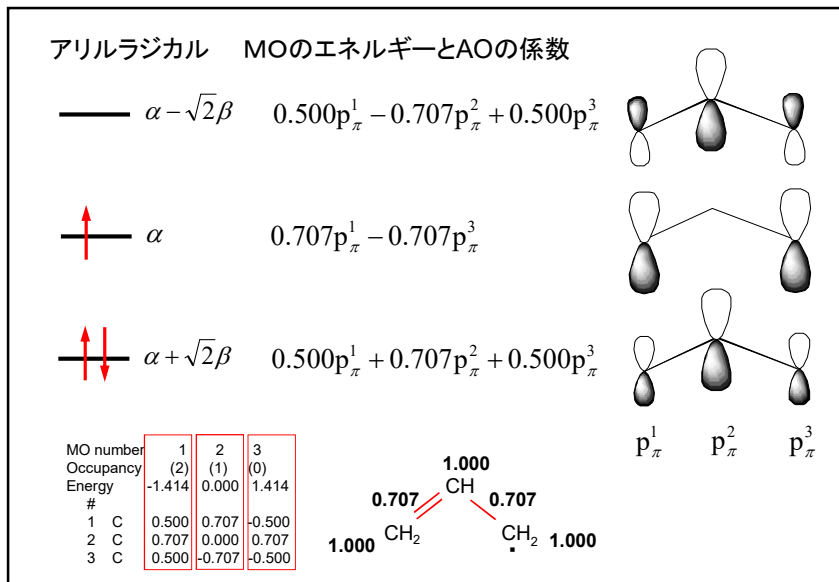
<http://www.lifesci.sussex.ac.uk/research/tc/SHMO2/>

このプログラムはダウンロードできます。

分子オービタルの図は合成してあります。

アリルラジカルのMOのエネルギーと係数

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



ヒュッケル近似: 結合次数と電子密度

EX

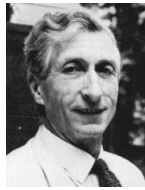
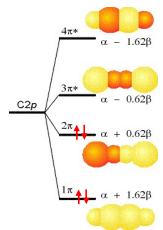
クーロンは結合次数 p_{ab} を次式のように定義した。

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

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、 $\mu=1$ 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は次式で表わされる。

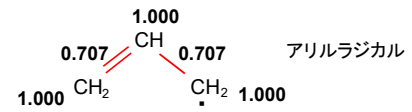
$$q_a = \sum_{\mu=1}^{\text{HOMO}} n_{\mu} c_{a\mu}^2$$



Charles A. Coulson
Dec. 13, 1910-Jan. 7, 1974 13

分子軌道係数

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



結合次数

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

$$= n_1 c_{11} c_{21} + n_2 c_{12} c_{22}$$

$$= 2 \times 0.500 \times 0.707 + 1 \times 0.707 \times 0$$

$$= 0.707$$

$$\begin{aligned} \phi[1] &= c_{11}\chi[1] + c_{21}\chi[2] + c_{31}\chi[3] \\ \phi[2] &= c_{12}\chi[1] + c_{22}\chi[2] + c_{32}\chi[3] \\ \phi[3] &= c_{13}\chi[1] + c_{23}\chi[2] + c_{33}\chi[3] \end{aligned}$$

n_2 はカチオン、ラジカル、アニオンで、それぞれ0, 1, 2であるが、 c_{22} がゼロなので、 P は全て同じ値になる。一方、 q は違う値になる。

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

$$= n_1 c_{21} c_{31} + n_2 c_{22} c_{32}$$

$$= 2 \times 0.707 \times 0.500 + 1 \times 0 \times (-0.707)$$

$$= 0.707$$

電子密度

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

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

$$= 1.000$$

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

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

$$= 1.000$$

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

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

$$= 1.000$$

14

アリルカチオン

アリルラジカル

アリルアニオン

Simple Hückel Molecular Orbital Calculation - Data Table
SHMo4 Version 20101123 R.Cummings & H-U.Wagner
allyl cation

Number of Electrons = 2 Net Charge = 1
Total energy = 2 alpha -2.828 [beta]

Simple Hückel Molecular Orbital Calculation - Data Table
SHMo4 Version 20101123 R.Cummings & H-U.Wagner
allyl radical

Number of Electrons = 3 Net Charge = 0
Total energy = 3 alpha -2.828 [beta]

Simple Hückel Molecular Orbital Calculation - Data Table
SHMo4 Version 20101123 R.Cummings & H-U.Wagner
allyl anion

Number of Electrons = 4 Net Charge = -1
Total energy = 4 alpha -2.828 [beta]

Orbital Energies / Coefficients Table
Orbital energies in units of [beta] relative to alpha

MO number	1	2	3
Occupancy	(2)	(0)	(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

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

Orbital Energies / Coefficients Table
Orbital energies in units of [beta] relative to alpha

MO number	1	2	3
Occupancy	(2)	(2)	(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

MOのエネルギーと係数は同じ

Population Tables

Atoms	#	Symbol	hX	ElectronPop	NetCharge
1 C	0.00	0.500	0.500		
2 C	0.00	1.000	0.0000		
3 C	0.00	0.500	0.500		

Bonds

i	j	X	-Y	kXY	BondOrder
1	2	C	-C	-1.00	0.707
2	3	C	-C	-1.00	0.707

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

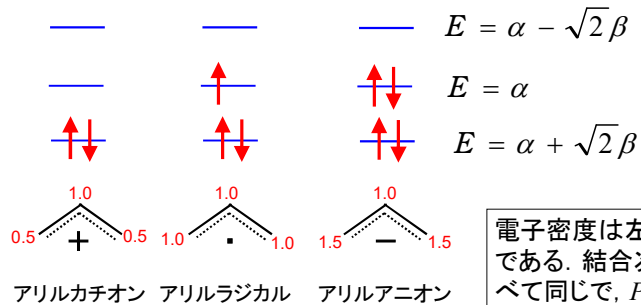
Population Tables

Atoms	#	Symbol	hX	ElectronPop	NetCharge
1 C	0.00	1.500	-0.500		
2 C	0.00	1.000	0.0000		
3 C	0.00	1.500	-0.500		

Bonds

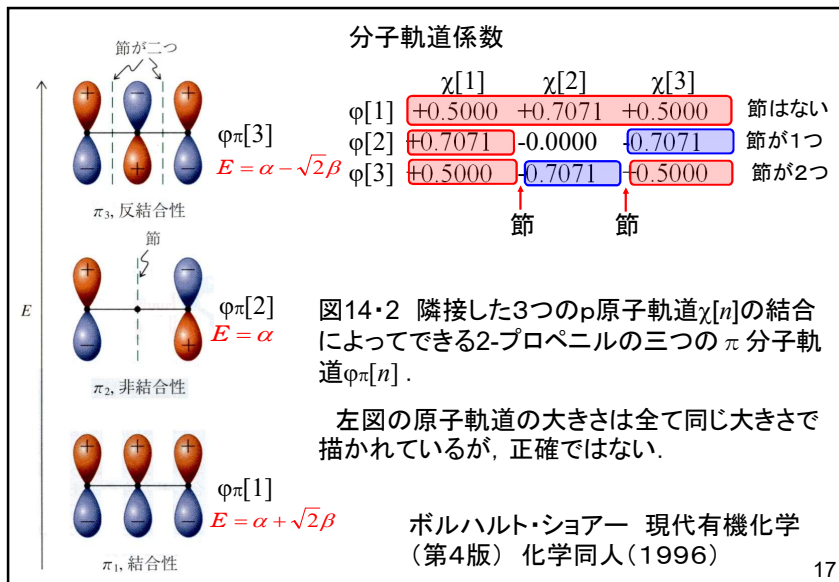
i	j	X	-Y	kXY	BondOrder
1	2	C	-C	-1.00	0.707
2	3	C	-C	-1.00	0.707

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。



電子密度は左図の通りである。結合次数は、すべて同じで、 $P_{12}=P_{23}=0.707$ である。

16



ミシガン大学CHEM461 量子化学

8. Carry out a Hückel calculation on the allyl radical

CH2 = CH - CH2^\bullet

Determine, in terms of the empirical parameters α and β , the energies of the π -molecular orbitals, the resonance stabilization energy and the wavelength of the lowest-energy electronic transition.

8. Secular determinant

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

where $x = (\alpha - E)/\beta$. Roots $x = 0, \pm\sqrt{2}$, thus $E = \alpha - \sqrt{2}\beta, \alpha, \alpha + \sqrt{2}\beta$. Remember both α and β are negative. Ground state energy (3 electrons) = $2(\alpha + \sqrt{2}\beta) + \alpha = 3\alpha + 2\sqrt{2}\beta$. One localized π -orbital plus one unpaired electron would have energy = $2(\alpha + \beta) + \alpha = 3\alpha + 2\beta$. Resonance stabilization energy = $(2 - 2\sqrt{2})\beta = -.828\beta = .828|\beta|$. Lowest energy electronic transition given by

電子遷移の最小エネルギー ΔE

$$\Delta E = \frac{hc}{\lambda} = \sqrt{2}|\beta|$$

<http://www.umich.edu/~chem461/Ex11.pdf>

○各積分の物理的意味

$J_A = \int A\hat{H}Ad\tau$ クーロン積分
 $J_B = \int B\hat{H}Bd\tau$ クーロン積分
 $K = \int A\hat{H}Bd\tau = \int B\hat{H}Ad\tau$ 共鳴積分
 $S = \int ABd\tau$ 重なり積分

○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1sオービタルを χ とすると,

水素原子のハミルトニアン

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

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。

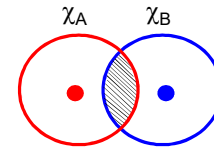
そして、核間距離 R_{AB} が無大、したがって r_B も無大のとき E_H に収束する。 E_H にほぼ等しい値をもつことから分かるように結合エネルギーへの寄与は少ない。

21

○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。



$$S_{AB} = \int \chi_A^* \chi_B d\tau$$

22

○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

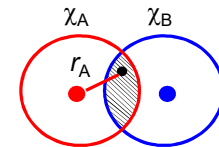
水素分子イオンのハミルトニアンを用いて共鳴積分を書くと,

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

23

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 の間を歩き来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。

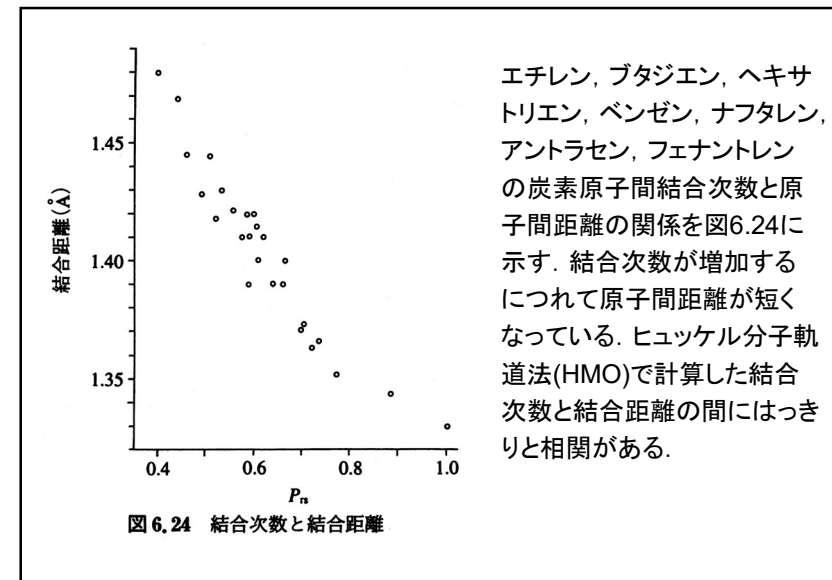
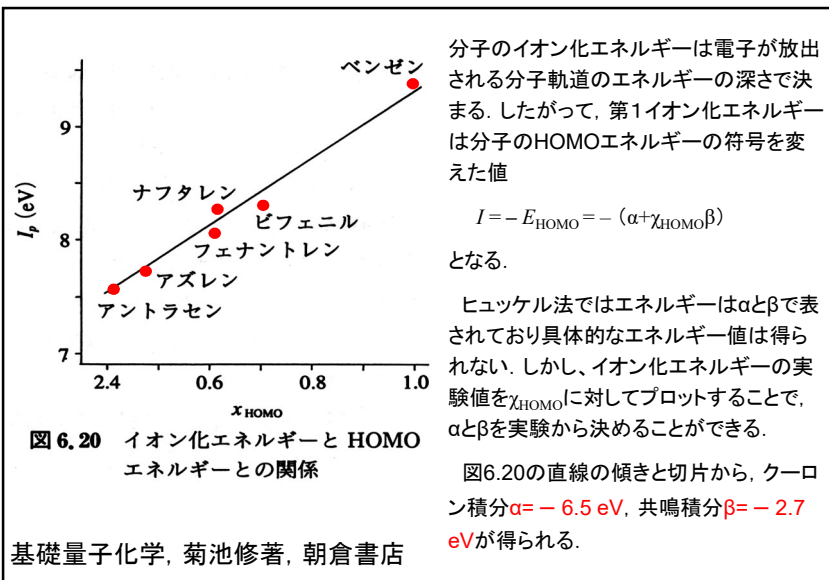


$$H_{AB} = \int \chi_A^* \hat{H} \chi_B d\tau$$

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。

24



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。

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

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。

29

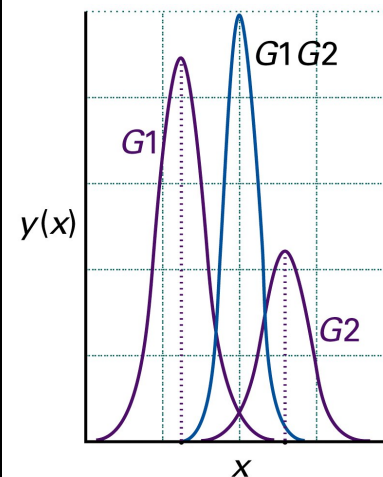


Figure 11-42
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

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。

30

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が低いため、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。

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

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19日, 学生番号, 氏名

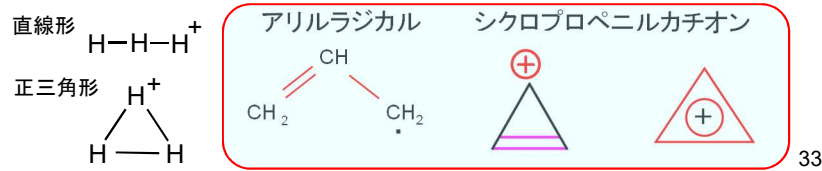
分子イオン H_3^+ の分子オービタルを, 共役 π 結合を含む系と同じように1sオービタルのLCAO-MOを用いて書くことができる.

(1) H_3^+ には直線形と正三角形の2つの構造が考えられる. ヒュッケル近似を適用してそれらのMOエネルギーを計算し, エネルギー準位図を描け. どちらの構造が安定か, その根拠とともに答えよ.

(2)次のスライドに示したMO係数を用いて, 結合次数と電子密度を計算せよ.

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.

また, $x^3 - 3x + 2 = (x+2)(x-1)^2$ である.



分子軌道係数 $\phi[n]$ は分子オービタル, $\chi[n]$ は原子オービタル.

直線型 H_3^+

	H_1	H_2	H_3
	$\chi[1]$	$\chi[2]$	$\chi[3]$
$\phi[1]$	0.500	0.707	0.500
$\phi[2]$	0.707	0.000	-0.707
$\phi[3]$	-0.500	0.707	-0.500

三角形型 H_3^+

	H_1	H_2	H_3
	$\chi[1]$	$\chi[2]$	$\chi[3]$
$\phi[1]$	0.577	0.577	0.577
$\phi[2]$	0.000	0.707	-0.707
$\phi[3]$	0.816	-0.408	-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

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

$$\phi[1] = c_{11}\chi[1] + c_{21}\chi[2] + c_{31}\chi[3]$$

$$\phi[2] = c_{12}\chi[1] + c_{22}\chi[2] + c_{32}\chi[3]$$

$$\phi[3] = c_{13}\chi[1] + c_{23}\chi[2] + c_{33}\chi[3]$$