

基礎量子化学

2015年4月～8月

7月24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

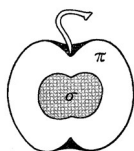
URL: http://acbio2.acbio.u-fukui.ac.jp/phychem/maeda/kougi

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

お詫びと訂正

第12回 7月3日

スライド10枚目の次の記述は誤りですので訂正をお願いします。

誤った記述:

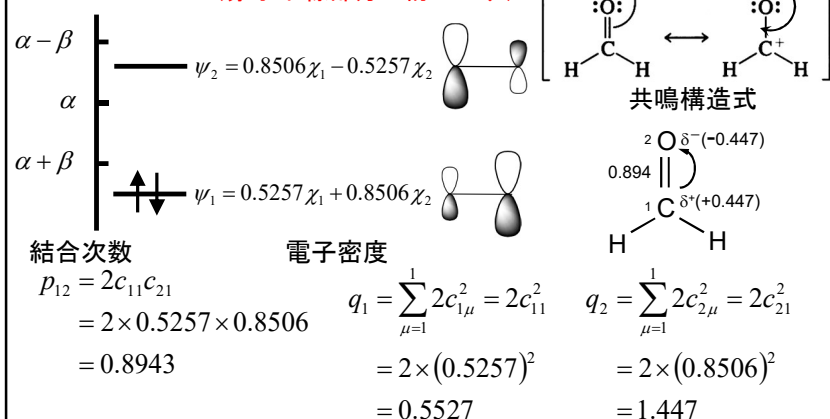
結合性分子軌道 ψ_1 では, π 電子密度は炭素原子で0.55, 酸素原子で1.45であり, 酸素原子上に π 電子が多く集まっており, 酸素原子に陰イオンなどの電子過剰分子が接近しやすい電子構造になっている。

正しい記述:

結合性分子軌道 ψ_1 では, π 電子密度は炭素原子で0.55, 酸素原子で1.45であり, 酸素原子上に π 電子が多く集まっており, 炭素原子に陰イオンなどの電子過剰分子が接近しやすい電子構造になっている。

理由: π 電子が過剰に集まって δ^- になっている酸素原子に陰イオンは接近しません。

ホルムアルデヒド (赤字下線部分が訂正です)



結合性分子軌道 ψ_1 では, π 電子密度は炭素原子で0.55, 酸素原子で1.45であり, 酸素原子上に π 電子が多く集まっており, 炭素原子に陰イオンなどの電子過剰分子が接近しやすい電子構造になっている。

物理化学実験2 計算化学 について「お詫びと訂正」

「HOMOとLUMOの境界は, エネルギー値がマイナスからプラスに変わるところである。」というのは間違っています。一部のの人にTAが教えたようですが, 誤りです。これを信用して, 実験レポートに書いた人がいましたが, 減点はしていません。

(1)ベンゼン(C_6H_6)の場合

価電子は炭素原子の $2s^2$ と $2p^2$ の合計4個と水素原子の $1s$ の1個かける6で30個あります。分子軌道に参加する価電子の数と同じ数の分子軌道ができます。価電子が n 個とすると, n 番目までの分子軌道ができます。電子は1つの軌道に2つずつ入るので, $(\frac{1}{2})n$ 番目がHOMO, $(\frac{1}{2})n+1$ 番目がLUMOです。

ベンゼンでは, 15番目のHOMOが -9.751eV , 16番目のLUMOが 0.396eV であり, エネルギー値がマイナスからプラスが変わるところがHOMOとLUMOの境界になっています。

(1)ナフタレン($C_{10}H_8$)の場合

価電子は炭素原子の $2s^2$ と $2p^2$ の合計4個 \times 10で40個と、水素原子の1sが8個の合計48個あります。

HOMOは24番目、LUMOは25番目ですが、24番目は -8.836eV 、25番目が -0.408eV であり、エネルギー値がマイナスからプラスに変わるところがHOMOとLUMOの境界になっていません。26番目になって 0.065eV とプラスの値になります。

(2)アントラセン($C_{14}H_{10}$)の場合

価電子は炭素原子の $2s^2$ と $2p^2$ の合計4個 \times 14で56個と、水素原子の1sが10個の合計66個あります。

HOMOは33番目、LUMOは34番目ですが、33番目は -8.249eV 、34番目が -0.970eV であり、エネルギー値がマイナスからプラスに変わるところがHOMOとLUMOの境界になっていません。36番目になって 0.458eV とプラスの値になります。

TAや教員も間違うことがあるので、自分で考えて判断して下さい。

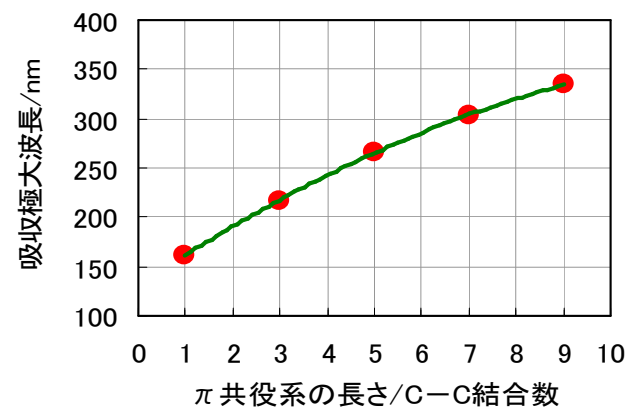
ベンゼン、ナフタレン、アントラセン、・・・のような芳香族縮合環系でも、エチレン、ブタジエン、ヘキサトリエン、・・・の直鎖交互炭化水素系と同じように、 π 電子系が大きくなるとHOMOとLUMOのエネルギー差が小さくなり、吸収する電磁波の波長が長くなります。

2014年度 無機化学 第4回 5月7日授業資料


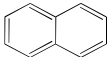
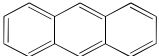
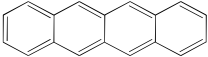
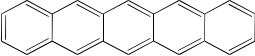
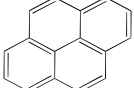
	π 共役系の長さ (C-C結合の数)	最大吸収波長 (実測値)
	1	162nm
	3	217nm
	5	266nm
	7	304nm
	9	334nm

7

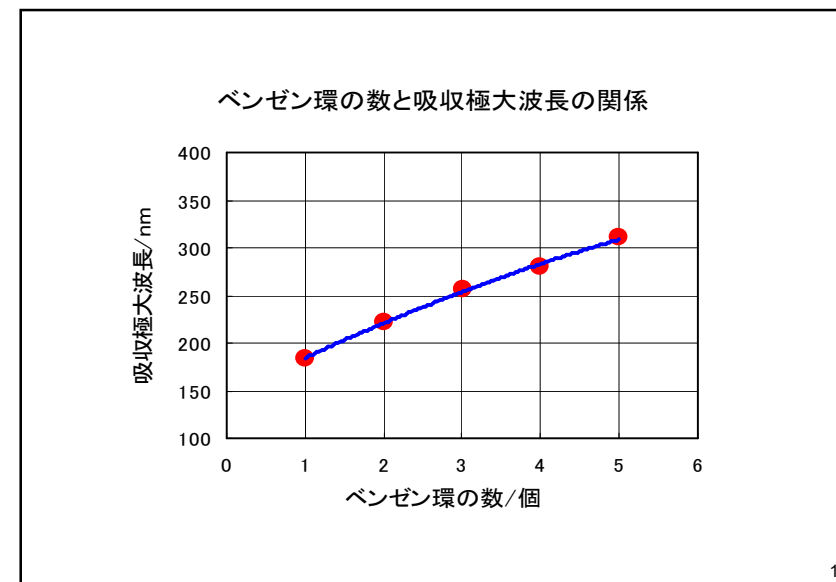
π 共役系の長さ と 吸収極大波長の関係



8

		π 共役系の長さ (ベンゼン環の数)	最大吸収波長 (実測値)
ベンゼン		1	184nm
ナフタレン		2	221nm
アントラセン		3	256nm
ナフタセン		4	280nm
ペンタセン		5	310nm
ピレン			240nm

9



10

11・7 計算化学

分子はエネルギーが hc/λ 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

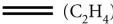

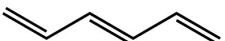

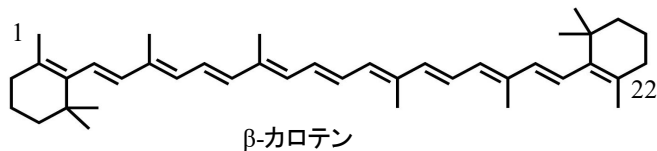
Polyene	$\{E(\text{HOMO}) - E(\text{LUMO})\}/\text{eV}$	λ/nm
 (C_2H_4)	18.1	163
	14.5	217
	12.7	252
	11.8	304

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

数値例9・1 ポリエンの電子吸収スペクトルの説明
(「箱の中の粒子」の問題)

291



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。

13

7月17日

第11章 数値問題 11・13 NO₃⁻について下の問に答えよ。

[1]NO₃⁻の共鳴構造式を書け。非共有電子対は全て書け。また、電子の移動を矢印で示せ。

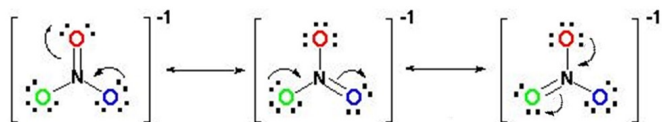
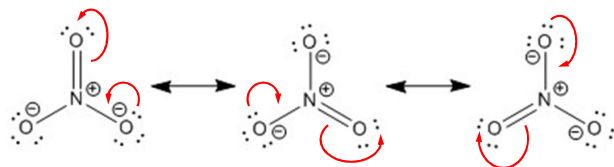
[2]永年行列式を示せ。ただし、炭素原子、酸素原子、窒素原子のクーロン積分はα、α_O、α_Nとし、共鳴積分は全てβとする。

[3]π電子エネルギーをクーロン積分および共鳴積分βを使って表せ。

[4]分子軌道ダイアグラムを描け。

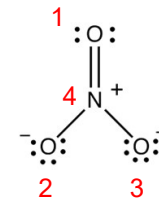
[5]硝酸イオンの非局在化エネルギーを求めよ。

[1]NO₃⁻の共鳴構造式を書け。非共有電子対は全て書け。また、電子の移動を矢印で示せ。



[2]永年行列式を示せ。ただし、炭素原子、酸素原子、窒素原子のクーロン積分はα、α_O、α_Nとし、共鳴積分は全てβとする。

硝酸イオンの各原子を右図のように番号付けする。



	O1	O2	O3	N4
O1	$\alpha_O - E$	0	0	β
O2	0	$\alpha_O - E$	0	β
O3	0	0	$\alpha_O - E$	β
N4	β	β	β	$\alpha_N - E$

$$= 0$$

[3] π 電子エネルギーをクーロン積分および共鳴積分 β を使って表せ。

$$\begin{vmatrix} \alpha_O - E & 0 & 0 & \beta \\ 0 & \alpha_O - E & 0 & \beta \\ 0 & 0 & \alpha_N - E & \beta \\ \beta & \beta & \beta & \alpha_N - E \end{vmatrix} = (\alpha_O - E) \begin{vmatrix} \alpha_O - E & 0 & \beta \\ 0 & \alpha_O - E & \beta \\ \beta & \beta & \alpha_N - E \end{vmatrix} - \beta \begin{vmatrix} 0 & \alpha_O - E & 0 \\ 0 & 0 & \alpha_O - E \\ \beta & \beta & \beta \end{vmatrix}$$

$$= (\alpha_O - E) \{ (\alpha_O - E)^2 (\alpha_N - E) - \beta^2 (\alpha_O - E) - \beta^2 (\alpha_O - E) \} + \beta (\alpha_O - E)^2 \beta$$

$$= (\alpha_O - E)^2 \{ (\alpha_O - E)(\alpha_N - E) - 2\beta^2 - \beta^2 \}$$

$$= (\alpha_O - E)^2 \{ (\alpha_O - E)(\alpha_N - E) - 3\beta^2 \}$$

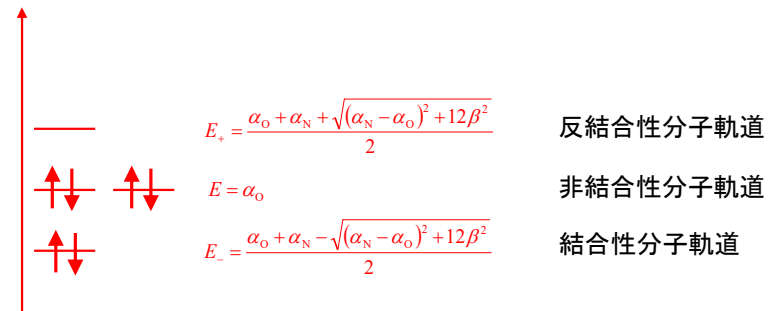
$$\begin{cases} (\alpha_O - E)^2 = 0 \\ (\alpha_O - E)(\alpha_N - E) - 3\beta^2 = 0 \\ E^2 - (\alpha_N + \alpha_O)E + \alpha_O\alpha_N - 3\beta^2 = 0 \end{cases}$$

$$E_{\pm} = \frac{\alpha_N + \alpha_O \pm \sqrt{(\alpha_N + \alpha_O)^2 - 4\alpha_O\alpha_N + 12\beta^2}}{2}$$

$$= \frac{\alpha_N + \alpha_O \pm \sqrt{(\alpha_N - \alpha_O)^2 + 12\beta^2}}{2}$$

$$\begin{cases} E_+ = \frac{\alpha_O + \alpha_N + \sqrt{(\alpha_N - \alpha_O)^2 + 12\beta^2}}{2} \\ E = \alpha_O \text{ (重根)} \\ E_- = \frac{\alpha_O + \alpha_N - \sqrt{(\alpha_N - \alpha_O)^2 + 12\beta^2}}{2} \end{cases}$$

[4] 分子軌道ダイアグラムを描け。



[5] 硝酸イオンの非局在化エネルギーを求めよ。

局在したN=O結合の π エネルギーは、3つの共鳴構造式のうち1つから導かれる。すなわち、局在したN=O二重結合である。永年方程式は次式で与えられる。

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

$$(\alpha_O - E)(\alpha_N - E) - \beta^2 = 0$$

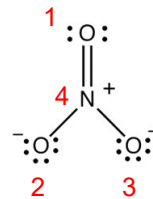
$$E^2 - (\alpha_N + \alpha_O)E + \alpha_O\alpha_N - \beta^2 = 0$$

$$E_{\pm} = \frac{\alpha_N + \alpha_O \pm \sqrt{(\alpha_N + \alpha_O)^2 - 4\alpha_O\alpha_N + 4\beta^2}}{2}$$

$$= \frac{\alpha_N + \alpha_O \pm \sqrt{(\alpha_N - \alpha_O)^2 + 4\beta^2}}{2}$$

非局在化エネルギーは、共鳴構造のときのエネルギーと局在したN=O二重結合のエネルギーの差である。

$$\text{Deloc.}E. = \sqrt{(\alpha_O - \alpha_N)^2 + 12\beta^2} - \sqrt{(\alpha_O - \alpha_N)^2 + 4\beta^2}$$



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。 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, …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 はギリシヤ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 を求めるというのがLCAO法である。
- 以上により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原子にもものぼるタンパク質や核酸)に対し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。

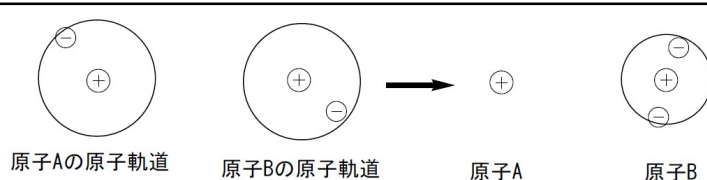
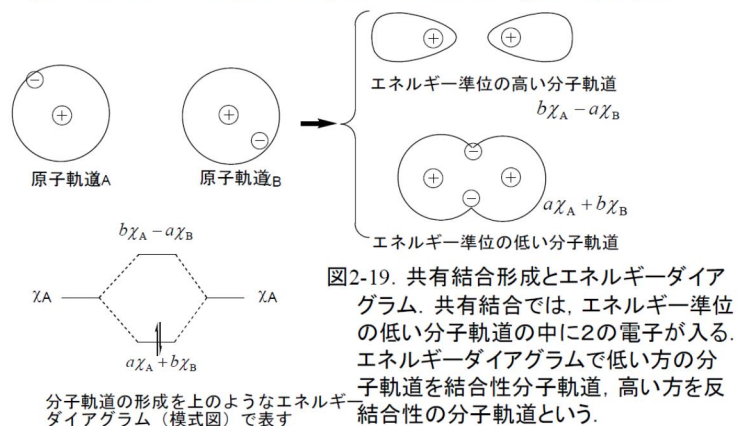
- 原子Aの1s原子軌道を c_A , 原子Bの原子軌道を c_B とする。
- 分子軌道を,

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

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。



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。

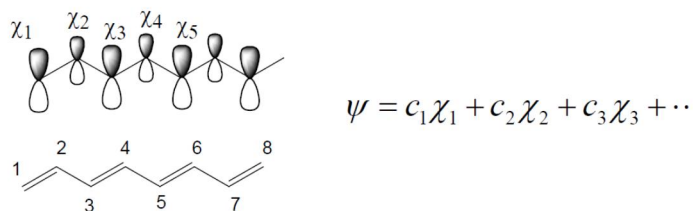


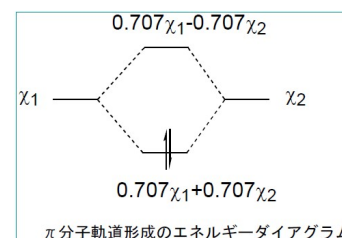
図2-21. ヒュッケル分子軌道法による π 分子軌道の計算

- 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。

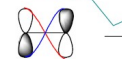
ヒュッケル分子軌道の例 エチレン($\text{CH}_2=\text{CH}_2$)

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

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



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)がある



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($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$)

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

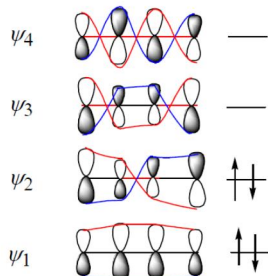


図2-23. ブタジエンの π 電子のヒュッケル分子軌道

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、電子の授受をとまなう。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。

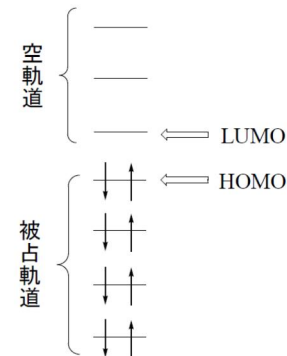
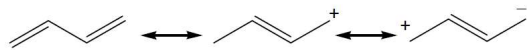


図2-25. 最高被占軌道(HOMO)と最低空軌道(LUMO)

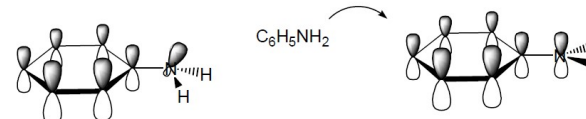
12. 共鳴・共役

- 電子は、距離的に近かつ平行にある2つの 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



アミノ基のN原子は sp^3 をとると、孤立電子対の電子はベンゼンの中に入りにうまく入れない

実際のアニリンのアミノ基のN原子は sp^2 をとって、孤立電子対の電子は p 軌道に入り、効率よく環の中に入りにうまく入れない

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24日, 学生番号, 氏名

(1) 下の図は、アニリンとベンズアルデヒドの各原子上の π 電子密度をヒュッケル分子軌道法で計算したものである。アニリンとベンズアルデヒドの共鳴構造式を描いて、それぞれの求電子置換反応について説明せよ。

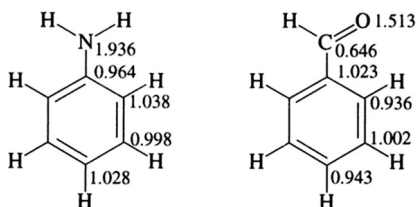


図 6.29 アニリンとベンズアルデヒドの π 電子密度

(2) 本日の授業についての質問, 意見, 感想, 苦情, 改善提案などを書いてください。

(3) 「基礎量子化学」について感想等を書いて下さい。