

基礎量子化学

2016年4月～8月

7月22日 第14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

前田史郎

E-mail: smaeda@u-fukui.ac.jp

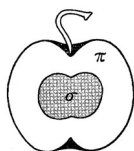
URL: http://acbio2.acbio.u-fukui.ac.jp/phychem/maeda/kougi

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

7月14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問に答えよ.

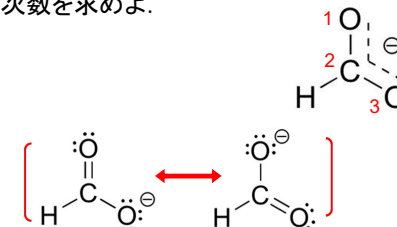
(1)永年方程式を書け. ただし, 原子には図のように番号を付け, 酸素原子に対するパラメータは $\alpha_O = \alpha + (3/2)\beta$, $\beta_{CO} = (1/\sqrt{2})\beta$ とする.

(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.

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

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

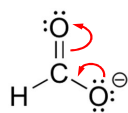
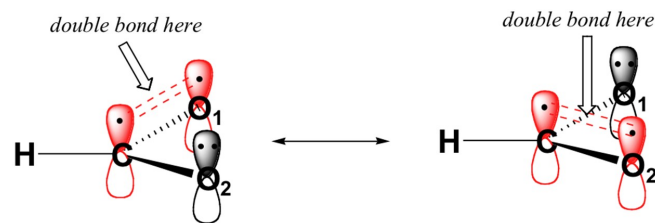
$$\phi_1 = \sqrt{\frac{2}{5}}\chi_1 + \sqrt{\frac{1}{5}}\chi_2 + \sqrt{\frac{2}{5}}\chi_3$$



ヒント: 永年行列式を展開すると $x^3 + 3x^3 + \frac{5}{4}x - \frac{3}{2} = (x+2)\left(x + \frac{3}{2}\right)\left(x - \frac{1}{2}\right)$

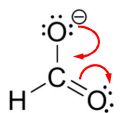
(3)ギ酸アニオンの分子軌道ダイヤグラムを描け.

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

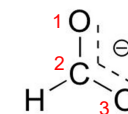


B

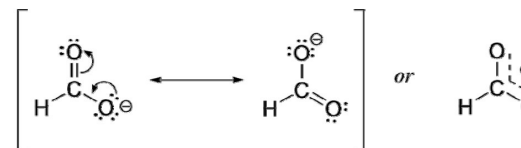
http://chemwiki.ucdavis.edu/Organic_Chemistry/Organic_Chemistry_With_a_Biological_Emphasis/Chapter_2%3A_Introduction_to_organic_structure_and_bonding_II/Section_2.2%3A_Resonance

(0) 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.

$$\begin{matrix} 1 & 2 & 3 \\ \text{O} & \text{C} & \text{O} \\ 1 \text{ O} & \begin{pmatrix} \alpha_O - E & \beta_{CO} & 0 \\ \beta_{CO} & \alpha_C - E & \beta_{CO} \\ 0 & \beta_{CO} & \alpha_O - E \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \end{pmatrix} = 0 \end{matrix}$$



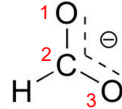
酸素原子O1は1個, 炭素原子C2は1個, 酸素原子O2は2個の2p電子をπ共役電子系に提供している. したがって, 4π電子系である. 酸素原子に対するパラメータは $\alpha_O = \alpha + (3/2)\beta$, $\beta_{CO} = (1/\sqrt{2})\beta$ とする.



ギ酸アニオンの共鳴構造式

(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。

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



$x = \frac{\alpha - E}{\beta}$ とすると,

したがって、永年行列式は,

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

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

(1) 永年行列式を小行列式を用いて展開する。

$$\begin{vmatrix} x + \frac{3}{2} & \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 \\ \frac{1}{\sqrt{2}} & x & \frac{1}{\sqrt{2}} \\ 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} & x + \frac{3}{2} \end{vmatrix} = \begin{pmatrix} x + \frac{3}{2} \\ \frac{1}{\sqrt{2}} \end{pmatrix} \begin{vmatrix} x & \frac{1}{\sqrt{2}} \\ \frac{1}{\sqrt{2}} & x + \frac{3}{2} \end{vmatrix} + \frac{1}{\sqrt{2}} \times (-1)^{1+2} \begin{vmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} \\ 0 & x + \frac{3}{2} \end{vmatrix}$$

1行目と2列目を除いた小行列式

1行2列の成分

1行1列の成分

1行目と1列目を除いた小行列式

$$= \left(x + \frac{3}{2}\right) \times \left(x^2 + \frac{3}{2}x + \frac{1}{2}\right) - \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\frac{1}{\sqrt{2}}x + \frac{1}{\sqrt{2}} \times \frac{3}{2}\right)$$

$$= x^3 + 3x^2 + 1.25x - 1.5$$

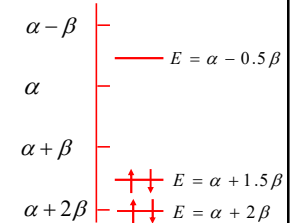
$$= (x+2)(x+1.5)(x-0.5)$$

$$= 0$$

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

したがって,

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



(2) 3行3列の永年行列式をサラスの方法を用いて展開する。

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

$$= \left(x + \frac{3}{2}\right) \times \left(x^2 + \frac{3}{2}x - \frac{1}{2} - \frac{1}{2}\right)$$

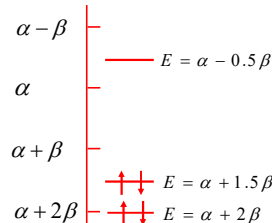
$$= \left(x + \frac{3}{2}\right) \times \left(x^2 + \frac{3}{2}x - 1\right)$$

$$= (x+1.5)(x+2)(x-0.5)$$

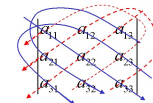
$$= 0 \quad \therefore x = -2, -1.5, 0.5$$

したがって,

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



3次の行列式の覚え方(サラスの方法)



乗算して符号が正

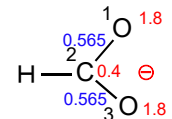
乗算して符号が負

(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

	$\chi[1]$	$\chi[2]$	$\chi[3]$	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	$\alpha - 0.5\beta$

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



結合次数

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

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

$$= 2 \times 0.632 \times 0.447 + 2 \times 0.707 \times 0$$

$$= 0.565$$

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

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

$$= 2 \times 0.447 \times 0.632 + 2 \times 0 \times (-0.707)$$

$$= 0.565$$

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

$$= 2 \times 0.632^2 + 2 \times 0.707^2$$

$$= 1.8$$

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

$$= 2 \times 0.447^2 + 2 \times 0^2$$

$$= 0.4$$

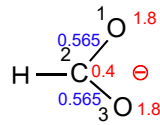
$q_3 = \sum_{\mu=1}^{\text{HOMO}} n_{\mu} c_{3\mu}^2 = n_1 c_{31}^2 + n_2 c_{32}^2$

$$= 2 \times 0.632^2 + 2 \times (-0.707)^2$$

$$= 1.8$$

各原子上のπ電子密度の総和はπ電子の数に等しい。

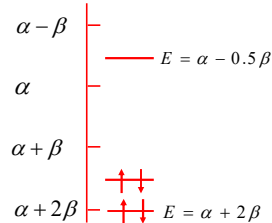
$$\begin{aligned}\phi[1] &= c_{11}\chi[1] + c_{21}\chi[2] + c_{31}\chi[3] \\ \phi[2] &= c_{12}\chi[1] + c_{22}\chi[2] + c_{32}\chi[3] \\ \phi[3] &= c_{13}\chi[1] + c_{23}\chi[2] + c_{33}\chi[3]\end{aligned}$$



電子密度の総和

$$\begin{aligned}\text{電子密度 } q_1 &= \sum_{\mu=1}^{\text{HOMO}} n_{\mu} c_{1\mu}^2 = n_1 c_{11}^2 + n_2 c_{12}^2 \\ &= 2 \times 0.632^2 + 2 \times 0.707^2 \\ &= 1.8 \\ q_2 &= \sum_{\mu=1}^{\text{HOMO}} n_{\mu} c_{2\mu}^2 = n_1 c_{21}^2 + n_2 c_{22}^2 \\ &= 2 \times 0.447^2 + 2 \times 0^2 \\ &= 0.4 \\ q_3 &= \sum_{\mu=1}^{\text{HOMO}} n_{\mu} c_{3\mu}^2 = n_1 c_{31}^2 + n_2 c_{32}^2 \\ &= 2 \times 0.632^2 + 2 \times (-0.707)^2 \\ &= 1.8\end{aligned}$$

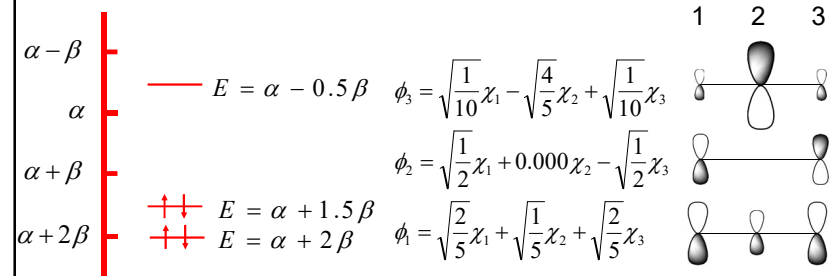
$$\begin{aligned}\sum_{i=1}^3 q_i &= \sum_{\mu=1}^2 n_{\mu} c_{1\mu}^2 + \sum_{\mu=1}^2 n_{\mu} c_{2\mu}^2 + \sum_{\mu=1}^2 n_{\mu} c_{3\mu}^2 \\ &= n_1 c_{11}^2 + n_2 c_{12}^2 + n_1 c_{21}^2 + n_2 c_{22}^2 + n_1 c_{31}^2 + n_2 c_{32}^2 \\ &= n_1 (c_{11}^2 + c_{21}^2 + c_{31}^2) + n_2 (c_{12}^2 + c_{22}^2 + c_{32}^2) \\ &= n_1 + n_2 \quad \text{規格化条件より1に等しい} \\ &= n\end{aligned}$$



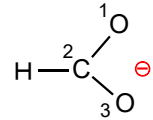
n_i は、 i 番目の分子軌道にある電子数

9

(3)ギ酸アニオンの分子軌道ダイアグラムを描け。4π電子系である。



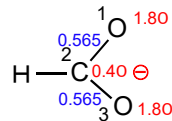
$$\begin{aligned}\text{全}\pi\text{電子エネルギー } E_{\pi} &= 4\alpha + 2 \times (2 + 1.5)\beta \\ &= 4\alpha + 7\beta\end{aligned}$$



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



ギ酸アニオン

Orbital Energies and Molecular Orbitals

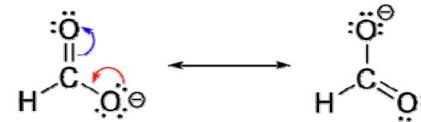
	1	2	3
-x	1.99988	1.50000	-0.49988
Ocup	2.00	2.00	0.00
1	0.63247	0.70711	0.31620
2	0.44718	0.00000	-0.89444
3	0.63247	-0.70711	0.31620

Total Pi-Electron Energy = (3) x alpha + (6.99976) x beta
Resonance Energy = (4.99976) x beta

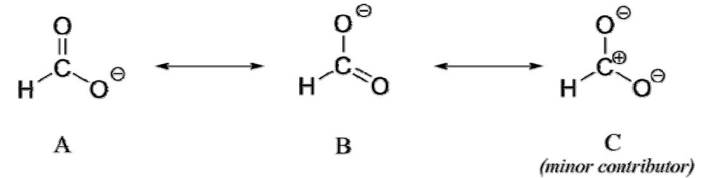
Electron Population on atom
atom Population
1 1.80003
2 0.39994
3 1.80003

Bond-Order Matrix
2-1 0.56565 3-1 -0.19997 3-2 0.56565

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

6月24日

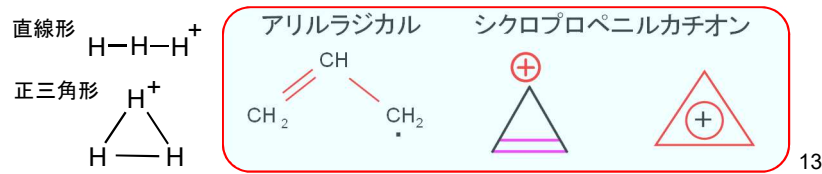
分子イオン H_3^+ の分子オービタルを、共役 π 結合を含む系と同じように1sオービタルのLCAO-MOを用いて書くことができる。

(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

直線型 H_3^+

	C_1	C_2	C_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

結合次数

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

三角形型 H_3^+

	C_1	C_2	C_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

電子密度

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

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

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

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

[解答例]

(1)直線型 H_3^+ にヒュッケル近似を適用する。永年方程式はアリル系の場合と同じである。カチオンであるから電子数は2個である。

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

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

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

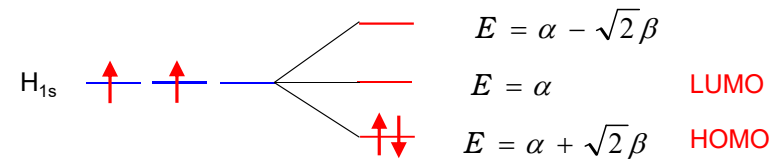
$$\begin{vmatrix} x & 1 & 0 \\ 1 & x & 1 \\ 0 & 1 & x \end{vmatrix} = (x^3 - 2x) = x(x^2 - 2)$$

15

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

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

$$(\alpha - E)/\beta = x \text{ であるから } \begin{cases} E = \alpha \\ (\alpha - E)/\beta = \pm\sqrt{2}, \therefore E = \alpha \pm \sqrt{2}\beta \end{cases}$$

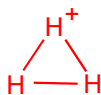


全電子エネルギー $E(\text{linear})$ は、 $E_{\text{total}}(\text{linear}) = 2\alpha + 2\sqrt{2}\beta$

16

(2) 正三角形型 H_3^+ 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系の場合と同じである。電子数は直線型と同じで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, $(\alpha - E)/\beta = x$ とおくと,

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

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

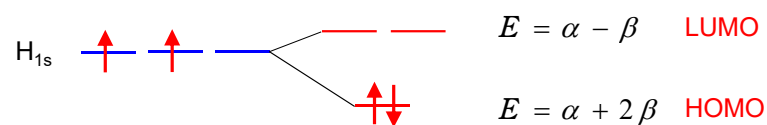
$$= (x + 2)(x - 1)^2 = 0$$

17

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

$$\therefore x = -2, x = 1 \quad (\text{重根})$$

$$(\alpha - E)/\beta = x \quad \text{であるから} \quad \begin{cases} \frac{(\alpha - E)}{\beta} = 1, & \therefore E = \alpha - \beta \\ \frac{(\alpha - E)}{\beta} = -2, & \therefore E = \alpha + 2\beta \end{cases}$$



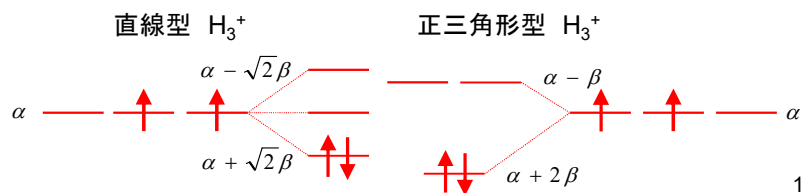
$$\text{全電子エネルギー } E(\text{triangle}) \text{ は, } E_{\text{total}}(\text{triangle}) = 2\alpha + 4\beta$$

18

永年方程式 エネルギー固有値 全電子エネルギー

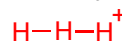
直線型 H_3^+	$\begin{vmatrix} x & 1 & 0 \\ 1 & x & 1 \\ 0 & 1 & x \end{vmatrix} = 0$	$E = \alpha - \sqrt{2}\beta$ $E = \alpha$ $E = \alpha + \sqrt{2}\beta$	$E_{\text{total}} = 2\alpha + 2\sqrt{2}\beta$
-------------	---	--	---

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

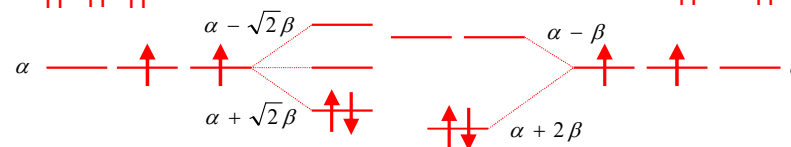
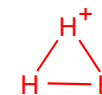


19

直線型 H_3^+



正三角形型 H_3^+



$$\text{全エネルギー } E_{\text{total}} \quad 2\alpha + 2\sqrt{2}\beta \quad 2\alpha + 4\beta$$

$$\text{安定化エネルギー} \quad 2\sqrt{2}\beta \quad 4\beta$$

$\beta < 0$ であるから,

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

したがって, 正三角形型 H_3^+ の方が全エネルギーが低くて, 安定であると考えられる。

UCSC (University of California, Santa Cruz)
 Department of Chemistry and Biochemistry
 Chemistry 163A Quantum Mechanics and Spectroscopy
 Fall 2006
 Problem Set #9

3) use Hückel MO theory to determine whether the linear state $H-H-H^+$ or the triangular state H_3^+ of H_3^+ is more stable.

ヒュッケルMO理論を用いて、直線型と三角形型の H_3^+ のどちらがより安定化決定しなさい。

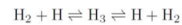
3) For $H-H-H$: $\begin{vmatrix} \alpha-E & \beta & \beta \\ \beta & \alpha-E & \beta \\ \beta & \beta & \alpha-E \end{vmatrix} = 0 \Rightarrow \begin{vmatrix} x & 1 & 1 \\ 1 & x & 1 \\ 1 & 1 & x \end{vmatrix} = 0 \Rightarrow x^3 - 3x + 2 = 0$
 $x = 1, 1, -2$
 $E = \alpha + 2\beta, \alpha - \beta$
 $E_{H_3^+} = 2\alpha + 4\beta$

For $H-H-H$: $\begin{vmatrix} \alpha-E & \beta & 0 \\ \beta & \alpha-E & \beta \\ 0 & \beta & \alpha-E \end{vmatrix} = 0 \Rightarrow \begin{vmatrix} x & 1 & 0 \\ 1 & x & 1 \\ 0 & 1 & x \end{vmatrix} = 0 \Rightarrow x^3 - 2x = 0$
 $x = 0, \pm\sqrt{2}$
 $E = \alpha + \sqrt{2}\beta, \alpha, \alpha - \sqrt{2}\beta$
 $E_{H_3^+} = 2\alpha + 2\sqrt{2}\beta$
 The triangular geometry is more stable since $2\alpha + 4\beta < 2\alpha + 2\sqrt{2}\beta$ (β is negative!).

$2\alpha + 4\beta < 2\alpha + 2\sqrt{2}\beta$ であるから、三角形型がより安定である(β は負である!)

ミシガン大学CHEM461 量子化学

9. The species H_3 occurs as an intermediate in the hydrogen exchange reaction



Is H_3 a linear or a triangular molecule? For both the linear and equilateral triangular configurations, apply a variant of the Hückel theory based on hydrogen 1s orbitals (rather than carbon 2p) to predict which has the lower energy. Also predict the shapes of the ions H_3^+ and H_3^- .

9. For linear H_3 , the secular equation is

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

with roots $x = 0, \pm\sqrt{2}$. Thus the three MO energies are $\alpha - \sqrt{2}\beta, \alpha, \alpha + \sqrt{2}\beta$. The energy of the three-electron ground state is $3\alpha + 2\sqrt{2}\beta \approx 3\alpha + 2.828\beta$.

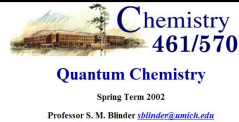
For triangular H_3 ,

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

One obvious root is $x = 1$. Division of $x^3 - 3x + 2$ by $x - 1$ gives $x^2 + x - 2$, with roots $x = 1$ and -2 . The three MO's are $\alpha + 2\beta, \alpha - \beta, \alpha - \beta$. The energy of the ground state is $3\alpha + 3\beta$.

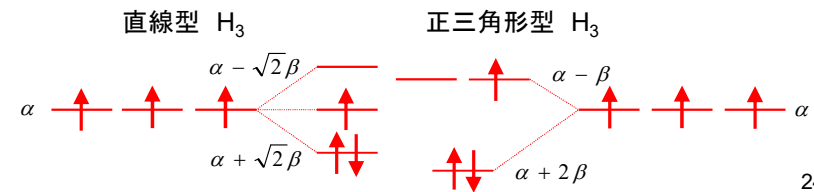
Apparently the triangular form of H_3 has a slightly lower energy. 明らかに H_3 の三角形型のエネルギーの方が少し低い。

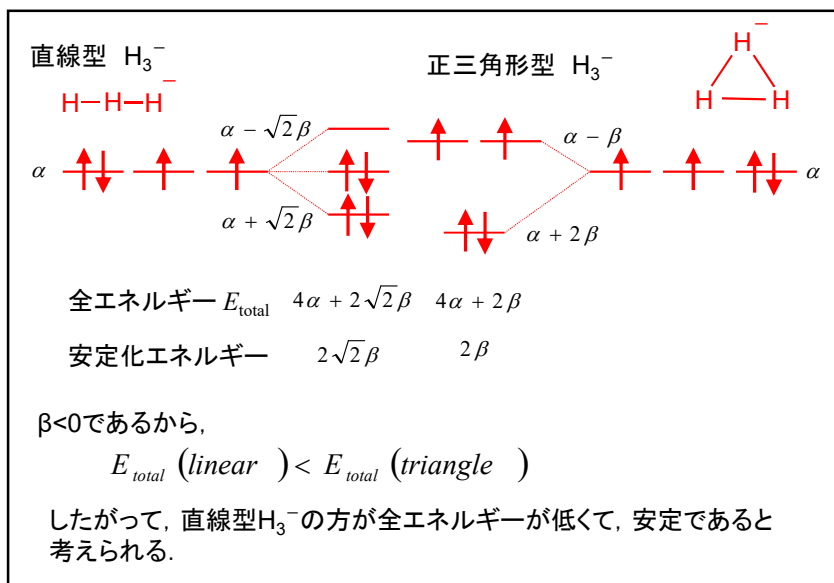
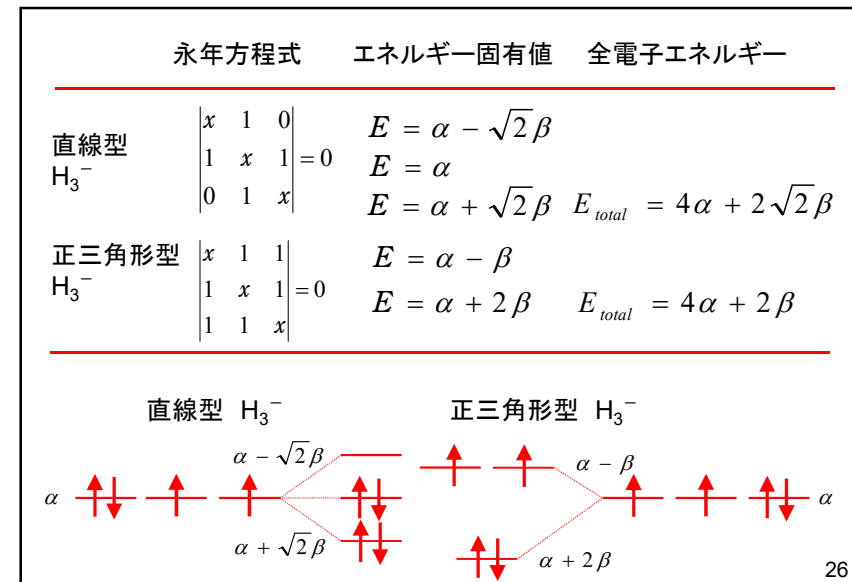
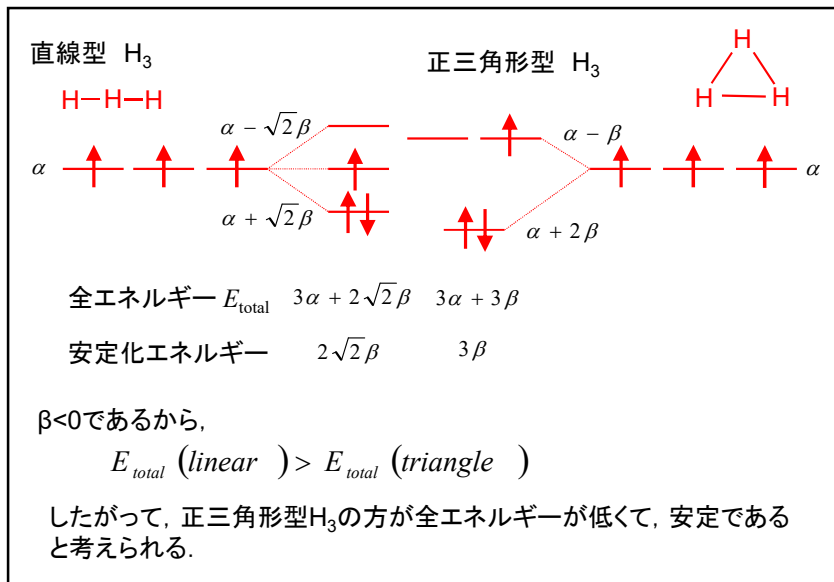
<http://www.umich.edu/~chem461/Ex11.pdf>



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	$\begin{vmatrix} x & 1 & 0 \\ 1 & x & 1 \\ 0 & 1 & x \end{vmatrix} = 0$	$E = \alpha - \sqrt{2}\beta$ $E = \alpha$ $E = \alpha + \sqrt{2}\beta$	$E_{total} = 3\alpha + 2\sqrt{2}\beta$
正三角形型 H_3	$\begin{vmatrix} x & 1 & 1 \\ 1 & x & 1 \\ 1 & 1 & x \end{vmatrix} = 0$	$E = \alpha - \beta$ $E = \alpha + 2\beta$	$E_{total} = 3\alpha + 3\beta$





Journal of Molecular Spectroscopy 255 (2009) 13–23

H_3^+ as the benchmark for rigorous *ab initio* theory

Christopher P. Morong^{*1}, Jennifer L. Gottfried², Takeshi Oka

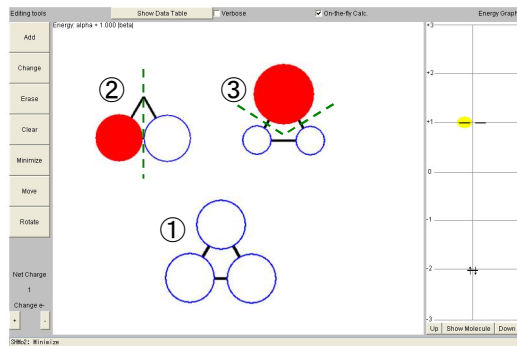
Departments of Chemistry, Astronomy & Astrophysics, The Enrico Fermi Institute, University of Chicago, Chicago, IL 60637, USA

J.J.トムソンは1897年に電子を発見したことで有名である。

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).

28

正三角形型H₃⁺のMO係数を計算する。分子が正三角形であるので、対称性から係数の予測が付く。結合性軌道はノードがないので、係数は全て同じ値と符号を持つ①。反結合性軌道(1)は、どれかの係数がゼロとすると、他の2つは同じ値で反対符号の②。反結合性軌道(2)は、1つが他の2つと符号が異なる③である。

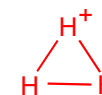


SHMOによる計算結果を下に示す。対称性からの予測と一致する。

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

結合次数と電子密度

SHMO2 Data Table
triangular H3⁺
Number of Electrons = 2 Net Charge = 1
LUMO = (2) alpha + 1.000 |beta| HOMO = (1) alpha - 2.000 |beta|
Lowest Ionization Energy (Koopmans' Theorem) = 14.60 eV
Lowest Excitation Energy = -5.310 eV



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

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

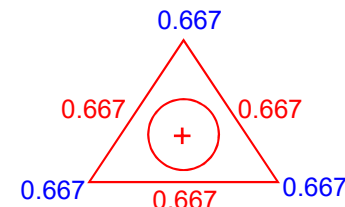
Population Tables

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	

電子密度

結合次数



正三角形型H₃⁺の各結合の結合次数

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

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

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

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

結合次数

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

$$p_{12} = 2c_{11}c_{21} \quad \mu=1, a=1, b=2, n_1=2$$

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

$$= 0.6668$$

$$\mu=2,3, n_2=n_3=0 \quad E = \alpha - \beta \quad \text{LUMO}$$

$$p_{23} = 2c_{21}c_{31} \quad \mu=1, a=2, b=3, n_1=2$$

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

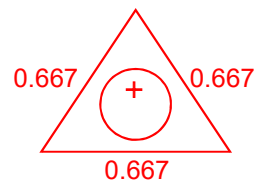
$$= 0.6668$$

$$\mu=1, n_1=2 \quad \uparrow\downarrow \quad E = \alpha + 2\beta \quad \text{HOMO}$$

$$p_{31} = 2c_{31}c_{11} \quad \mu=1, a=3, b=1, n_1=2$$

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

$$= 0.6668$$



31

正三角形型H₃⁺の各炭素原子の電子密度

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

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

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

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

電子密度

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

$$q_1 = 2c_{11}^2 \quad \mu=1, a=1, n_1=2$$

$$= 2 \times 0.5774^2$$

$$= 0.6668$$

$$\mu=2,3, n_2=n_3=0 \quad E = \alpha - \beta \quad \text{LUMO}$$

$$q_2 = 2c_{21}^2 \quad \mu=1, a=2, n_1=2$$

$$= 2 \times 0.5774^2$$

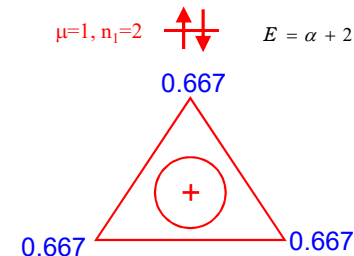
$$= 0.6668$$

$$\mu=1, n_1=2 \quad \uparrow\downarrow \quad E = \alpha + 2\beta \quad \text{HOMO}$$

$$q_3 = 2c_{31}^2 \quad \mu=1, a=3, n_1=2$$

$$= 2 \times 0.5774^2$$

$$= 0.6668$$



32

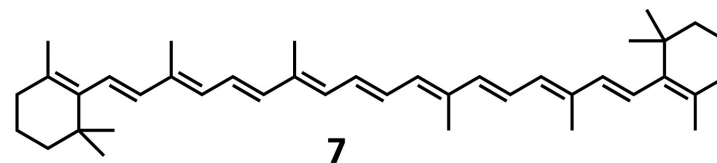
11・8 分子の性質の予測

418

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準位間の遷移が起こる。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。

この傾向を補外すると、十分長い直鎖ポリエンは、電磁スペクトルの可視領域の光を吸収するはずであると推定できる。β-カロテン(7)の場合がそれで、これは $\lambda=450\text{nm}$ の光を吸収する。β-カロテンが可視光を吸収できるということは、植物が太陽エネルギーを獲得して光合成で利用するために浸かる方策の一部である。



Marginal 11-7
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

11・7 計算化学

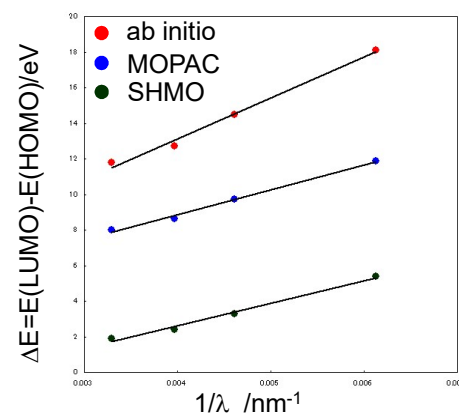
表11・5 非経験的(ab initio) 計算結果と分光学的データ

Table 11.5 *Ab initio* calculations and spectroscopic data

Polyene	$\{E(\text{HOMO}) - E(\text{LUMO})\}/\text{eV}$	λ/nm
(C ₂ H 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

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



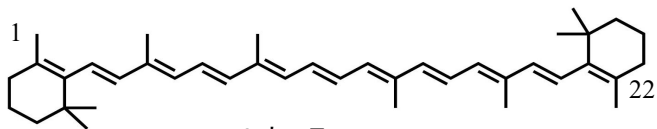
左図は、エチレン、ブタジエン、ヘキサトリエン、オクタテトラエンについて、HOMO-LUMOエネルギー間隔の計算値(ab initio, MOPAC, SHMO)を吸収の波長の逆数に対してプロットしたものである。

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

π 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。

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



β-カロテン

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。

37

2013年度 期末試験問題の一部

[1] 次の文を読んで、以下の問1~問4に答えよ。

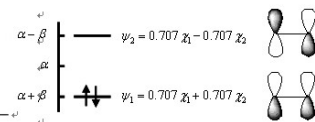
Hückel (ヒュッケル) が 1931 年に提唱した一組の近似 (ヒュッケル近似) を使うことによって、炭素原子の鎖に沿って単結合と二重結合が交互につながっている共役分子のπ分子オービタルのエネルギーや分子オービタル関数(MO)を計算することができる。これをヒュッケル分子軌道法(HMO 法)という。ヒュッケル近似は次に示す5項目からなる。

- 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 α 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 β 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}
N	0.5	CN	1.0
N	1.5	C-N	0.8
O	1.0	C=O	1.0
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 α および共鳴積分 β のパラメータとして、それぞれのヘテロ原子に連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。



問1 π電子近似とは、どのようなことか説明せよ。

図1. エチレンの分子軌道ダイアグラム

問1 π電子近似とは、どのようなことか説明せよ。

π電子を他の電子(σ電子)と分離して、π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

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

ヒュッケル近似を適用すると、

- (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: β
- (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πオービタルのエネルギーおよび全π電子エネルギーを計算せよ。
(全π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π電子エネルギー E_{π} は

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

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

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

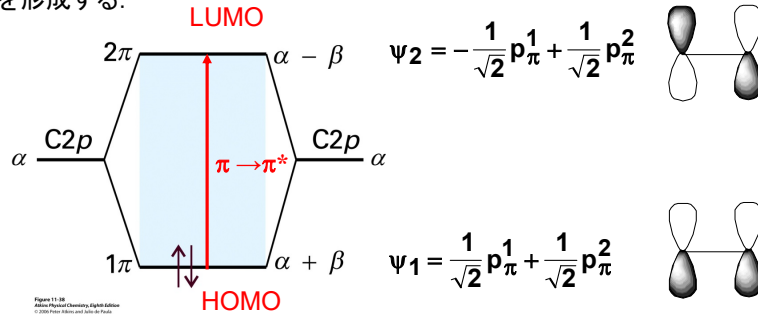
$$\begin{aligned} \therefore E_{\pm} &= \alpha \pm \sqrt{\alpha^2 - (\alpha^2 - \beta^2)} \\ &= \alpha \pm \beta \end{aligned}$$

エチレンでは

最高被占分子軌道(HOMO) \rightarrow 1π 軌道

最低空分子軌道(LUMO) \rightarrow $2\pi^*$ 軌道

である。これら二つの軌道は、エチレンのフロンティア軌道を形成する。



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

41

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軌道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 α 、共鳴積分は β である。炭素原子1のクーロン積分 α_1 は α 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 α_2 と、C=O結合である酸素原子2の共鳴積分 β_{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 $\beta_{CO} = 1.0 \times \beta$

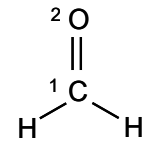
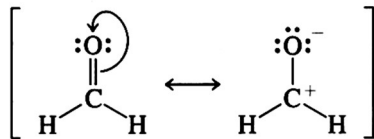


図2. ホルムアルデヒド

(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 π 軌道のエネルギーおよび、全 π 電子エネルギーを計算せよ。なお、 $\sqrt{5} = 2.236$ である。

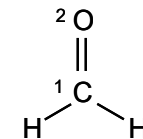
(全 π 電子エネルギーは $2\alpha + 3.236\beta$ である。)

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

$$\begin{vmatrix} \alpha - E & \beta \\ \beta & \alpha + \beta - E \end{vmatrix} = 0 \quad x = 0.618, -1.618$$

$$\begin{vmatrix} \alpha - E & 1 \\ \beta & \alpha + \beta - E \end{vmatrix} = 0 \quad \begin{vmatrix} x & 1 \\ 1 & x + 1 \end{vmatrix} = 0 \quad E = \begin{cases} \alpha - 0.618\beta \\ \alpha + 1.618\beta \end{cases}$$

$$x^2 + x - 1 = 0 \quad x = \frac{-1 \pm \sqrt{1+4}}{2} \quad \text{全}\pi\text{電子エネルギー} = 2 \times (\alpha + 1.618\beta) = 2\alpha + 3.236\beta$$



$$\sqrt{5} = 2.236$$

(4)ホルムアルデヒドのπオービタル関数φ₁とφ₂を式(1)に示す(χ₁, χ₂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π電子密度を計算して図2の分子構造式に記入せよ。π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。

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

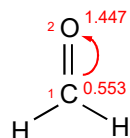
$$q_1 = \sum_{\mu=1}^1 2c_{1\mu}^2 = 2c_{11}^2 \quad q_2 = \sum_{\mu=1}^1 2c_{2\mu}^2 = 2c_{21}^2$$

$$= 2 \times (0.5257)^2$$

$$= 0.5527$$

$$= 2 \times (0.8506)^2$$

$$= 1.447$$



π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δ⁻になっている酸素原子上にπ電子が多く集まっている。

問4 アクリルアルデヒド(アクロレイン)の問題は、レポートとして提出していただきます。

2014年度 期末試験問題の一部

[3] 次の文を読み、表2の空欄①~④にあてはまる適当な数値または文字式を記入せよ。
水素型原子の1電子波動関数ψ(r,θ,φ)は、次式のように3つの量子数n, l, mで定義される。

$$\psi(r, \theta, \varphi) = NR_{n,l}(r)Y_{l,m}(\theta, \varphi)$$

ここで、Nは規格化定数、Yは球面調和関数Y_{l,m}(θ,φ)=Θ_{l,m}(θ)Φ_{l,m}(φ)である。3つの量子数の名称と取り得る値は表2の通りである。また、表には4番目の量子数m_sも示してある。

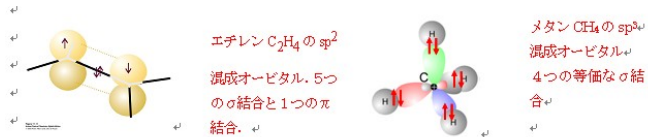
表2. 量子数n, l, m_l, m_sの名称と取り得る値

記号	名称	取り得る値
n	① 主量子数	② 1, 2, 3, ...
l	③ 方位(角運動量)量子数	④ 0, 1, ..., n-1
m _l	⑤ 磁気量子数	⑥ -l, -(l-1), ..., l-1, l
m _s	⑦ スピン量子数	⑧ +1/2, -1/2

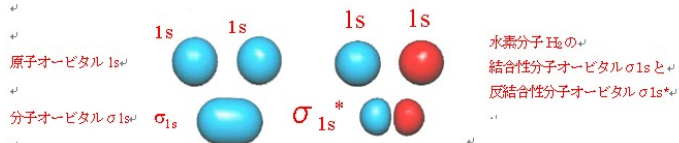
2014年度 期末試験問題の一部

[4] 原子価結合法(VB法)と分子軌道法(MO法)について簡単に説明せよ。

[VB法] VB法では、原子が孤立した状態をほぼ保ちながら、互いに相互作用をおよぼしていると考え、それぞれの原子に局在した波動関数の重ね合わせで化学結合を考える。スピン対形成、σ結合・π結合や混成の考え方が生まれた。



[MO法] MO法は、原子における原子軌道(AO)の概念を分子に拡張したものである。分子軌道においては、電子は特定の結合に局在しているのではなく、分子全体にわたって拡がっている。MOは分子を構成している原子のAOの1次結合で表す(LCAO-MO)。



7月17日、学生番号、氏名

(1)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。

(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。



7月17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、求電子置換反応について説明せよ。

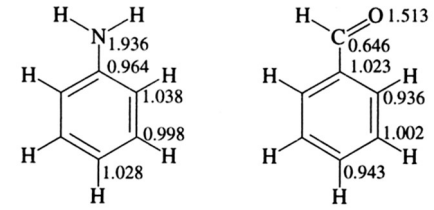


図 6.29 アニリンとベンズアルデヒドの
 π 電子密度

(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。