

量子化学

原田

○ 講義概要

- 第1回 概論、量子化学の基礎
- 第2回 演習1
- 第3回 分子の電子状態の計算法 (Hückel法)
- 第4回 演習2
- 第5回 近似を高めた理論化学計算法
- 第6回 演習3
- 第7回 試験

【2】分子の電子状態の計算法 (Hückel法)

◎ 到達目標：分子軌道計算手法の物理的意味を把握する。計算法や術語に慣れる。

◎ なぜ、Hückel法か

- ・手計算で解けるから！

今日では電子計算機利用が常識、プログラムも整備されているので、物理的意味を知らなくても結果が出てしまう。結果のみを見ていると、その得られてくる過程に対する理解が欠け、物理的意味を忘れた結論に導かれるおそれがある。是非一度、手計算を行って、物理的意味をしっかりと把握してから、計算機出力を眺めるように。（参考書2の71頁より）

- ・簡単だが、考え方の基本が分かる！
- ・簡単だが、解き方の作業手順が分かる！

量子化学計算の目的: 分子の性質を知る!

分子構造

結合距離、結合角、Walsh則・・・軌道の性質と分子の形、超共役

分子物性

イオン化ポテンシャル、電子親和力、酸化還元電位、双極子能率

化学反応

電子密度、HOMO、LUMO、反応性、共鳴エネルギーと芳香族性

光や磁場との相互作用

吸収・発光スペクトル、ESR・NMRスペクトル

分子内・分子間に働く力

回転ポテンシャル、分散力、水素結合、熱力学関数

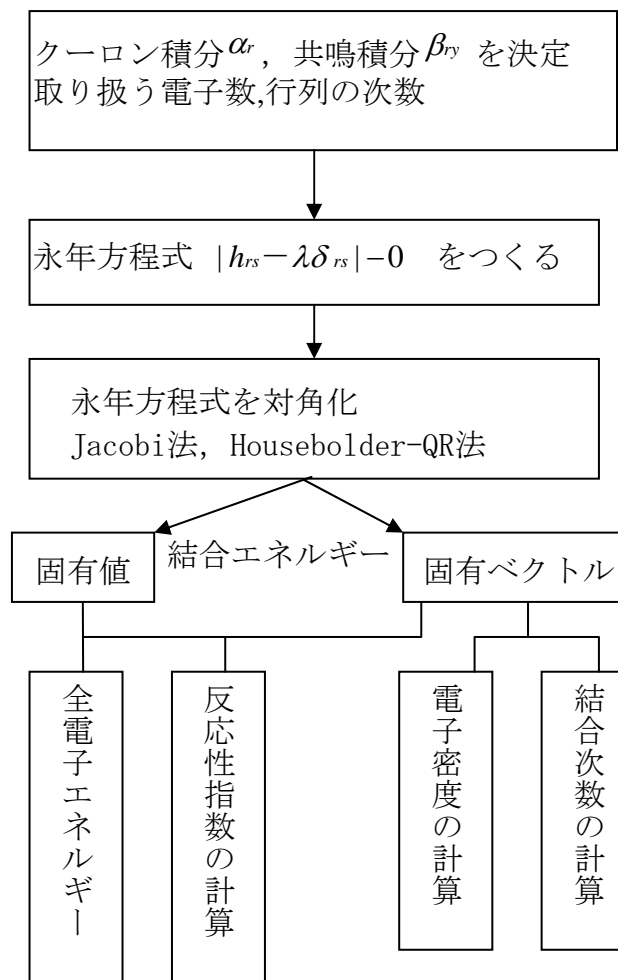


図 Hückel法の流れ図

・・・など、など.

◎ 単純LCAO MO法 (再. 2原子分子を例に)

ハミルトニアン: $H = h(r_1) + h(r_2)$

1電子ハミルトニアン $h =$ (電子の運動エネルギー)
+ (核、他の電子の作る平均場における位置エネルギー)

原子軌道AO: χ_a, χ_b

分子軌道MO: $\varphi = C_a \chi_a + C_b \chi_b$ cf. linear combination of AO

1電子波動方程式は、 $h\varphi = \varepsilon\varphi$

→ エネルギー $\varepsilon = \frac{\int \varphi h \varphi d\tau}{\int \varphi \varphi d\tau} = \frac{C_a^2 h_{aa} + 2C_a C_b h_{ab} + C_b^2 h_{bb}}{C_a^2 + 2C_a C_b S_{ab} + C_b^2}$

を最小に!

エネルギー $\varepsilon = \frac{\int \phi h \phi d\tau}{\int \phi \phi d\tau} = \frac{C_a^2 h_{aa} + 2C_a C_b h_{ab} + C_b^2 h_{bb}}{C_a^2 + 2C_a C_b S_{ab} + C_b^2}$ を最小に.

→ $\frac{\partial \varepsilon}{\partial C_a} = \frac{\partial \varepsilon}{\partial C_b} = 0$

→ 永年方程式 (secular equation) $\begin{vmatrix} h_{aa} - \varepsilon & h_{ab} - S_{ab} \\ h_{ab} - S_{ab} & h_{bb} - \varepsilon \end{vmatrix} = 0$

を解き ε を求め、引き続き C_a / C_b を求める

$h_{aa} = \int \chi_a h \chi_a d\tau$ クーロン積分 (常に負)

$h_{ab} = \int \chi_a h \chi_b d\tau$ 共鳴積分 (resonance integral, 重なり積分に比例)

$S_{ab} = \int \chi_a \chi_b d\tau$ 重なり積分

$$\rightarrow \quad \varepsilon_+ = \frac{h_{aa} + h_{ab}}{1 + S_{ab}} \quad \frac{C_a}{C_b} = 1 \quad \text{規格化して、} \quad \varphi_+ = \frac{\chi_a + \chi_b}{\sqrt{2 + 2S_{ab}}}$$

$$\varepsilon_- = \frac{h_{aa} - h_{ab}}{1 - S_{ab}} \quad \frac{C_a}{C_b} = -1 \quad \text{規格化して、} \quad \varphi_- = \frac{\chi_a - \chi_b}{\sqrt{2 - 2S_{ab}}}$$

→ 基底状態は φ_+ ($\because h_{ab} < 0$)なので、反対称化全波動関数は、

$$\Phi = \frac{1}{2 + 2S_{ab}} \{ \chi_a(1) + \chi_b(1) \} \{ \chi_a(2) + \chi_b(2) \} \frac{\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)}{\sqrt{2}}$$

特別な場合(分子軌道を作らない)

・ 重なり積分が χ_a, χ_b の対称性により 0 になる → 共鳴積分も 0

→ $C_a = 1, C_b = 0$ および $C_a = 0, C_b = 1$

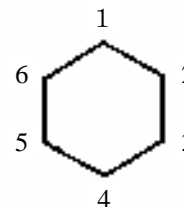
・ $h_{aa} \gg h_{bb}$ のとき → $C_a \sim 1, C_b \sim 0$ および $C_a \sim 0, C_b \sim 1$

◎芳香族、共役系化合物の電子状態 ==== ここからHückel法 ===

- π 電子近似 (*π electron approximation*):
 π 電子系を他の電子 (σ 系) と分離して扱う方法.
- 単純Hückel法: π 電子近似の中で最も近似の粗い定性的 (経験的) MO法
大前提: 、全ハミルトニアンは1電子ハミルトニアンの和.
 - ・非隣接軌道間の共鳴積分を無視 $H_{ij} = 0$ ($|i-j| > 1$)
 - ・隣接軌道間の共鳴積分は等しい $H_{ij} = \beta$ ($|i-j| = 1$)
 - ・重なり積分は無視 $S_{ij} = 0$ ($i \neq j$) cf. $H_{ii} = \alpha$

○ 単純Hückel法の計算例 1 : ベンゼン

$$\varphi = \sum_{i=1}^6 C_i \chi_i \quad \text{としてエネルギーを最小化.}$$



$\lambda = (\varepsilon - \alpha) / \beta$ とおくと次式を得る.

$$C_2 + C_6 = \lambda C_1 \quad C_1 + C_3 = \lambda C_2 \quad C_2 + C_4 = \lambda C_3$$

$$C_3 + C_5 = \lambda C_4 \quad C_4 + C_6 = \lambda C_5 \quad C_1 + C_5 = \lambda C_6$$

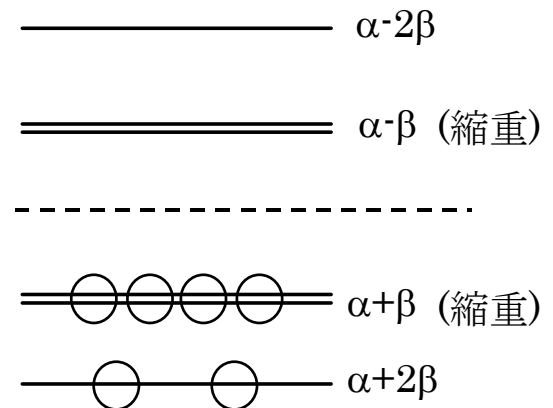
永年方程式は、 $(\lambda^2 - 4)(\lambda^2 - 1)^2 = 0$

規格化 ($\sum C_i^2 = 1$) して整理すると次表のようになる.

・計算結果の見方

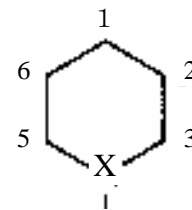
λ_i	1	2	3	4	5	6
-2.0000	+0.4083	-0.4083	+0.4083	-0.4083	+0.4083	-0.4083
-1.0000	+0.5774	-0.2887	-0.2887	+0.5774	-0.2887	-0.2887
-1.0000	0	+0.5000	-0.5000	0	+0.5000	-0.5000
+1.0000	+0.5774	+0.2887	-0.2887	-0.5774	-0.2887	+0.2887
+1.0000	0	+0.5000	+0.5000	0	-0.5000	-0.5000
+2.0000	+0.4083	+0.4083	+0.4083	+0.4083	+0.4083	+0.4083

注: $\varepsilon = \alpha + \lambda \beta$, $\alpha < 0$, $\beta < 0$ なので、
 λ が大きいほどエネルギーは低い。



○単純Hückel法の計算例2：ヘテロ原子を含む場合

手続きはベンゼン同様.



$$\varphi = \sum_{i=1}^6 C_i \chi_i \quad \text{としてエネルギーを最小化.}$$

$$\lambda_x = (\varepsilon - \alpha) / \beta - \delta_x \quad \lambda = (\varepsilon - \alpha) / \beta - \delta \quad \text{とおくと次式を得る.}$$

$$1C_2 + 1C_6 = \lambda_x C_1 \quad 1C_1 + C_3 = \lambda C_2 \quad C_2 + C_4 = \lambda C_3$$

$$C_3 + C_5 = \lambda C_4 \quad C_4 + C_6 = \lambda C_5 \quad 1C_1 + C_5 = \lambda C_6$$

δ_x , δ , 1 などのパラメータは別に与えられる

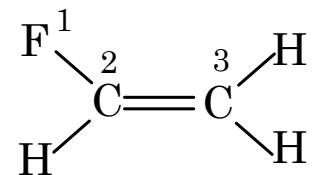
◎ 部分電子密度、結合次数(Bond order)

分子軌道 $\varphi_i = \sum_{\mu} C_{i\mu} \chi_{\mu}$ 、軌道 φ_i を占める電子数を n_i (1か2) とする

原子軌道 χ_{μ} の π 電子密度 $P_{\mu\mu}$ は、
$$P_{\mu\mu} = \sum_i^{OCC} n_i C_{i\mu}^2$$

原子軌道 χ_{μ} 、 χ_{ν} 間の π 結合次数 $P_{\mu\nu}$ は、
$$P_{\mu\nu} = \sum_i^{OCC} n_i C_{i\mu} C_{i\nu}$$

○ 電子密度の計算例： フッ化ビニルの場合



単純Hückel法の計算手続きは同じ. ただしF原子上の電子も考える.
得られる式は、

$$1.25C_2 = (\lambda - 2.1)C_1 \quad C_2 = \lambda C_3 \quad 1.25C_1 + C_3 = (\lambda - 0.2)C_2$$

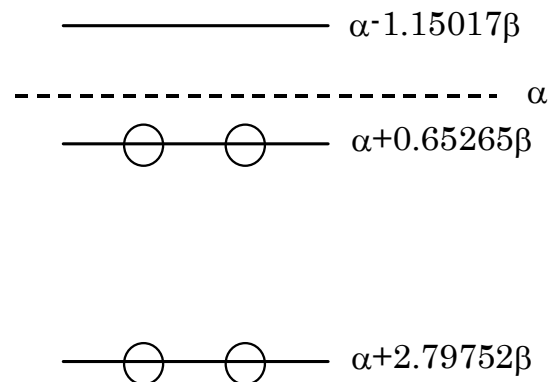
永年方程式は $\lambda^3 - 2.3\lambda^2 - 2.1425\lambda + 2.1 = 0$

固有値、固有関数の計算結果を書き
下すと、右の準位図に対応して、

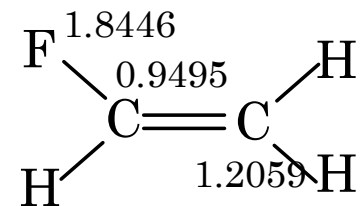
$$\varphi_1 = -0.86029\chi_1 - 0.48806\chi_2 - 0.17160\chi_3$$

$$\varphi_2 = 0.42686\chi_1 - 0.49425\chi_2 - 0.75730\chi_3$$

$$\varphi_3 = -0.27873\chi_1 + 0.72475\chi_2 - 0.63012\chi_3$$



電子（4個）がエネルギーの低い軌道に
2個ずつ詰まるとして、電子密度を計算



◎ 拡張Hückel法：全価電子と対象とする粗い近似の分子軌道法 (1963年、R. Hoffmann)

特徴：重なり積分の計算が必要でやや複雑。炭化水素やその置換体に有効

- 単純LCAOMO近似
- すべての重なり積分を無視しない。 $S_{ij} \neq 0$
- クーロン積分 $H_{ii} = -I_i$ (原子軌道のイオン化ポテンシャル)
- 共鳴積分 $H_{ij} = K S_{ij} (H_{ii} + H_{jj}) / 2$, $K=1.75$
- 分子軌道の規格化

○ atomic population (電子密度に対応) と atomic bond population (結合次数に対応)

• atomic population
$$M_X = \sum_r^{onX} N_r, \quad \text{ただし} \quad N_r = 2 \sum_j^{OCC} \sum_s C_{jr} C_{js} S_{rs}$$

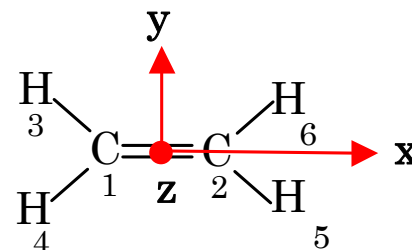
• atomic bond population
$$N_{XY} = \sum_r^{onX} \sum_s^{onY} N_{rs}, \quad \text{ただし} \quad N_{rs} = 4 \sum_j^{OCC} C_{jr} C_{js} C_{rs}$$

○拡張Hückel法の計算例：

エチレン(6核16電子系)を12電子12軌道系として扱う

1. 原子の座標 (単位 Å)

原子	X	Y	Z
C1	-0.67	0	0
C2	0.67	0	0
H3	-1.205	0.926647	0
H4	-1.205	-0.926647	0
H5	1.205	-0.926647	0
H6	1.205	0.926647	0



2. クーロン積分 (炭素 2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z、水素 1s)

$$H_{SC,SC} = -21.43 \text{ eV}, H_{PC,PC} = -11.42 \text{ eV}, H_{SH,SH} = -13.60 \text{ eV}$$

3. 核電荷 (重なり積分計算のため必要)

$$Z_C = 3.25, Z_H = 1.00$$

4. 軌道エネルギーと各原子軌道の係数 (計算結果)

表 拡張Hückel法によるエチレンの分子軌道

軌道エネルギー (eV)	1	2	3	4	5	6*	7**
	-27.04	-20.71	-16.23	-14.45	-13.75	-13.24	-8.25
S _{C1}	0.484	0.385	0	-0.073	0	0	0
X _{C1}	0.024	-0.173	0	-0.530	0	0	0
Y _{C1}	0	0	0.385	0	-0.449	0	0
Z _{C1}	0	0	0	0	0	0.627	0.828
S _{C2}	0.484	-0.385	0	-0.073	0	0	0
X _{C2}	-0.024	-0.173	0	0.530	0	0	0
Y _{C2}	0	0	0.385	0	0.449	0	0
Z _{C2}	0	0	0	0	0	0.627	-0.828
H ₃	0.089	0.239	0.264	0.186	-0.340	0	0
H ₄	0.089	0.239	-0.264	0.186	0.340	0	0
H ₅	0.089	-0.239	-0.264	0.186	-0.340	0	0
H ₆	0.089	-0.239	0.264	0.186	0.340	0	0

* 最高被占軌道

** 最低空軌道

5. Atomic orbital population (N_r) と atomic population (M_X)

$$N_{S,C} = 1.197, N_{p_x,C} = 0.981, N_{p_y,C} = 1.067, N_{p_z,C} = 1.000, N_H = 0.878$$

$$M_C = 4.244, M_H = 0.878$$

6. Atomic orbital bond population ($N_{r,s}$)

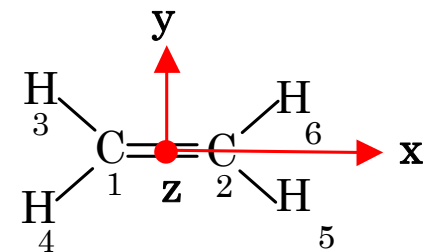
	S_{C1}	X_{C1}	Y_{C1}	Z_{C1}
S_{C2}	0.16	0.202	0	0
X_{C2}	0.202	0.327	0	0
Y_{C2}	0	0	-0.058	0
Z_{C2}	0	0	0	0.425
H_3	0.283	0.129	0.414	0
H_4	0.283	0.129	0.414	0
H_5	-0.043	-0.036	-0.017	0
H_6	-0.043	-0.036	-0.017	0

炭素 $2p_x$ 軌道間の p_σ - p_σ 結合は、 p_π - p_π 結合より若干弱い。

炭素の $2p_y$ 軌道は C-C 結合に寄与するより C-H 結合形成に使われる。

7. Atomic bond population (N_{XY})

$$N_{CC} = 1.259, N_{CH} = 0.826$$

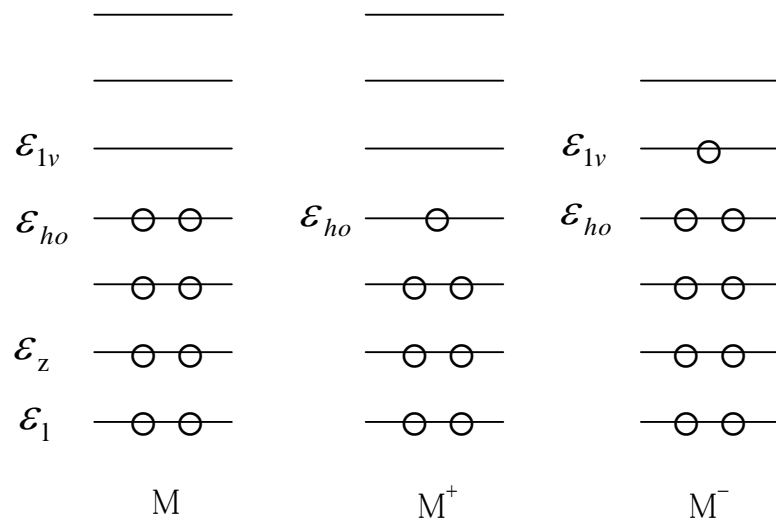


◎ Hückel法と理論予想:

Hückel法の範囲で問題の本質が理解できること
半定量的に予想可能な幾つかの問題

1) イオン化ポテンシャル、電子親和力

仮定: イオンの1電子ハミルトニアン
は中性分子と同じ
(大きい分子で悪くない近似)



イオン化ポテンシャル $I_P = -\epsilon_{ho}$

電子親和力 $E_A = -\epsilon_{1v}$

電気陰性度 (Mulliken) $X_A = [I_P(A) + E_A(A)]/2$

化合物	イオン化ポテンシャル					電子親和力		
	π 電子の最高被占軌道 ^{a)}	計算値 (I) ^{b)} (eV)	計算値 (II) ^{e)} (eV)	計算値 ^{e)} (eV)	実測値 (eV)	π 電子の最低空軌道	計算値 ^{e)}	推定値 ^{d)} (eV)
ベンゼン	$\alpha + \beta$	9.55	9.53	12.80	9.52	$\alpha - \beta$	8.35	2.19
ナフタリン	$\alpha + 0.6180\beta$	8.60	8.63	12.07	8.68	$\alpha - 0.6180\beta$	9.34	2.59
フェナントレン	$\alpha + 0.6050\beta$	8.57	8.50	12.02	8.62	$\alpha - 0.6050\beta$	9.31	2.63
アントラセン	$\alpha + 0.4140\beta$	8.06	8.11	11.64	8.20	$\alpha - 0.4140\beta$	9.84	3.11
ナфтаセン	$\alpha + 0.2950\beta$	7.80	7.81	—	7.71	$\alpha - 0.2950\beta$	—	3.71
3,4-ベンズフェナントレン	$\alpha + 0.5680\beta$	8.48	8.36	—	8.40	$\alpha - 0.5680\beta$	—	2.82

a) Hückel法で計算したもの

b) $\alpha = -7.06\text{eV}$, $\beta = -2.49\text{eV}$ とにおいて得た値

c) この節の最後の(ii)の方法でカチオン、中性分子のエネルギーを計算して求めた結果²⁾

d) Matsenの推定値³⁾

e) 拡散Hückel法による計算

不都合: メチル、アリル、ベンジルラジカルで同一の I_P .

ラジカルで $I_P = E_A$.

改良法: 重なり積分の考慮. 繰り返し計算のSCF法

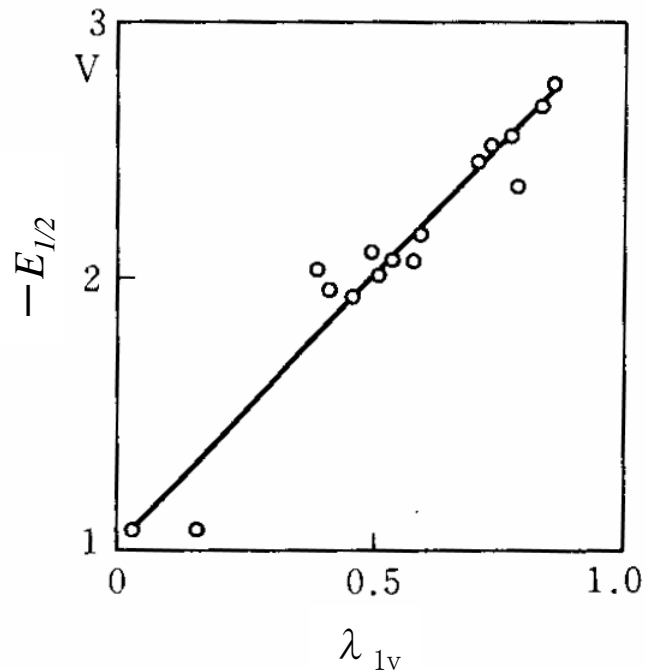
2) 酸化還元電位 (電気化学データ)

cf. 実験的には、半波還元電位 $E_{1/2}$

cf. キノンとヒドロキノンの可逆系

仮定: 類似化合物で溶媒和、エントロピー等の効果は同じ

$$E_{1/2} = -a \times \epsilon_{LUMO} + b$$

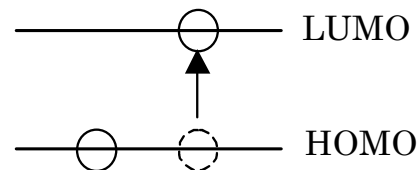


不飽和炭化水素の $E_{1/2}$ と最低空準位の係数

3) 励起エネルギーと電子スペクトル

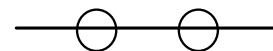
電子スペクトルで最長波長の強い吸収（通常 $\pi - \pi^*$ 遷移）の波長と振動子強度（定性的）

振動数 $\nu = (\epsilon_j - \epsilon_i) / h$



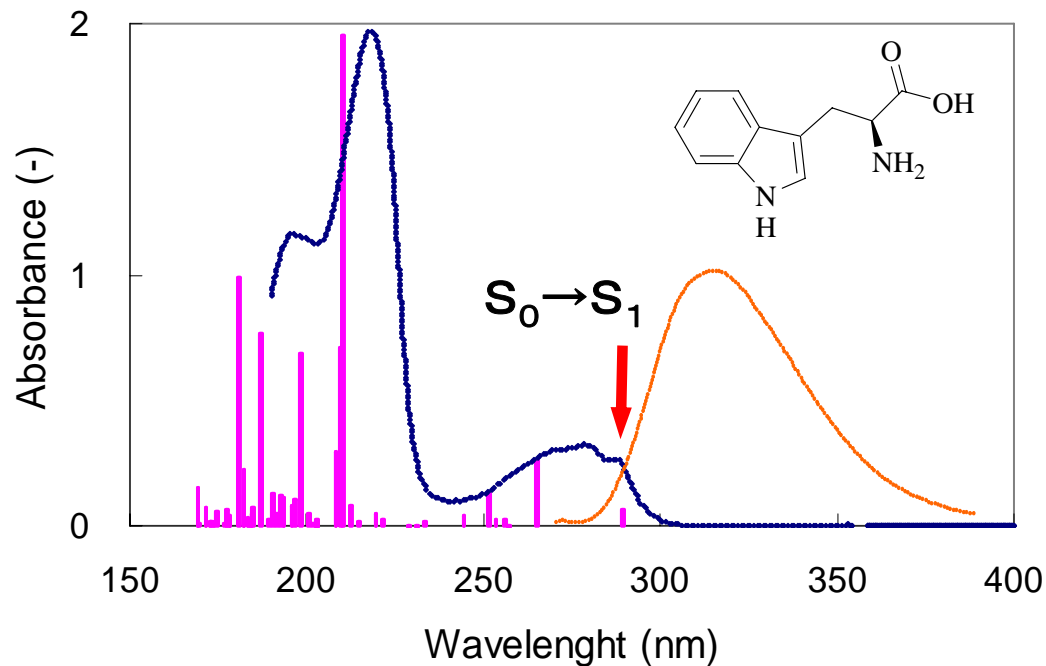
成功例：

芳香族化合物の吸収波長.
共役化合物への置換基効果
分子内の電荷移動吸収帯



分子	吸収波長 (Å) ^{a)} (実験値)	$\epsilon_{m+1} - \epsilon_m$ ^{b)} ($-\beta$ 単位)	励起エネルギー ^{e)} (eV)	吸収波長 (Å) ^{e)} (計算値)	吸収波長 (Å) ^{d)} (計算値)
ベンゼン	2080	2000	4.45	2786	1700
ナフタレン	2750	1236	2.64	4696	2750
アントラセン	3750	0.828	1.80	6890	4110
ナフタレン	4740	0.588	—	—	5780
ベンタセン	5810	0.438	—	—	7760

トリプトファンの吸収・蛍光スペクトル： 測定値と計算値

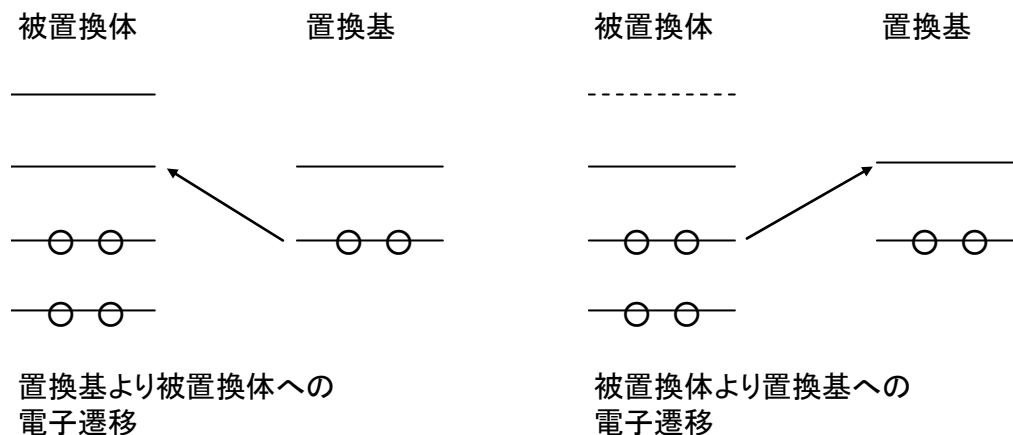


測定値は、pH7バッファー水溶液.

計算値は、密度汎関数法 B3LYP による孤立分子.

(Gaussian03, 基底関数 6-31+G(d))

成功例：分子内の電荷移動吸収帯



不都合： スピン多重度が異なってもエネルギーは一致
(重心を与えると解釈)
例えば、一重項遷移と三重項遷移のエネルギー
が一致 (ベンゼン)

4) 双極子能率(双極子モーメント)

- 電気双極子能率: 分子構造論の一大分野.電荷の偏りを表す
- 1D(debye) = $3.33564 \times 10^{-30} \text{Cm}$
(= 電荷素量 $\times 20.8 \text{pm}$.水の半径: 138~155pm)

定義:
$$\mu = \sum_i \eta_i \mathbf{r}_i \quad (\text{古典力学})$$

$$\mu = e \sum_{\mu} Z_{\mu} \mathbf{R}_{\mu} - e \int \Phi^* \sum_i \mathbf{r}_{(i)} \Phi d\tau \quad (\text{量子力学})$$

実験値との比較:

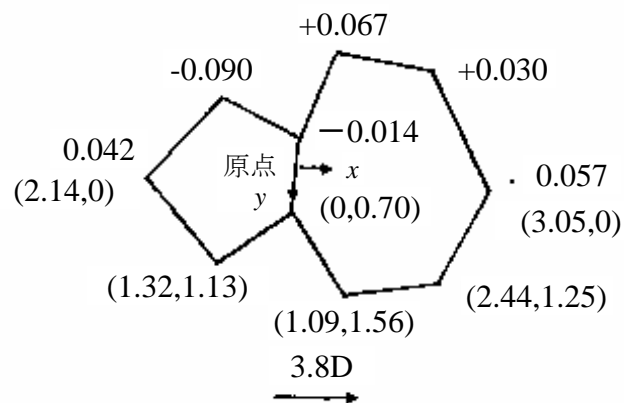


図 アズレンの形式電荷と炭素原子座標(単位Å)

双極子能率の実測値は1D.

5) Walsh則...軌道の性質と分子の形

いちいち計算しなくても分子の形が推定できる一般則を与える
(理論の利点)

6) 共鳴エネルギーと芳香族性

共鳴エネルギー:

π 電子の非局在性による安定化エネルギー、非局在化エネルギー. 実験的には、水素添加による還元熱、酸塩基解離定数などから.

芳香族性:

熱安定性、求電子的置換反応、スペクトル特性

適当な数の π 電子が、適当な場所に共役している化合物の属性

適当な数: Hückelの $4N+2$ 規則

適当な場所: 一応平面と考えられる5,6,7員環、
その誘導体、縮合物

7) 超共役

メチル基が $-C\equiv H_3$ 的な三重結合的性質を持ち電子が一部 π 電子系と共役する振る舞い

8) Hammettの規則、シグマ定数（置換基定数、 σ ）

(cf. 反応性指数)

芳香族化合物の反応性（速度定数、平衡定数）に及ぼす置換基の影響（経験則）

$$\log(k/k_0) = \rho\sigma$$

(ρ : 反応定数 = 反応、条件に特有な定数)

σ は、置換基と置換位置にのみ依存する“置換基定数”。