



2008年冬学期

量子化学III

1章 量子化学の理論

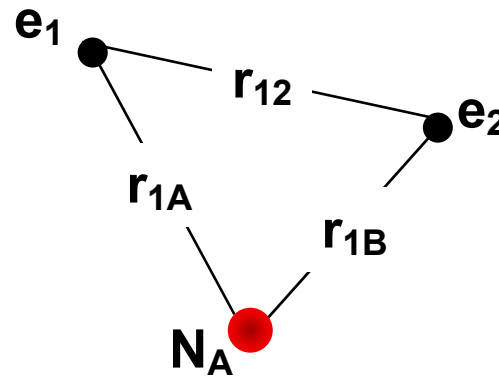
1.2. ヒュッケル法

2008年10月20日

担当：常田貴夫准教授

ヘリウム原子

ヘリウム原子



ハミルトニアン演算子

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_1^2 - \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_2^2 - \frac{2e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{1A}} - \frac{2e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{2A}} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}}$$

運動エネルギー演算子
核-電子静電ポテンシャル演算子
電子-電子ポテンシャル演算子

$$\nabla_i^2 = \frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2}$$

ハートリー近似

シュレーディンガー方程式
 $H\Psi = E\Psi$



E. Schrödinger

ハミルトニアン演算子 $\hat{H} = \hat{h} + \sum_{i>j}^N \frac{1}{r_{ij}}$

電子の運動エネルギー

電子間相互作用

Ab initio法

電子-核間引力

Ne⁺

D. R. Hartree

ハートリー近似→ハートリー法

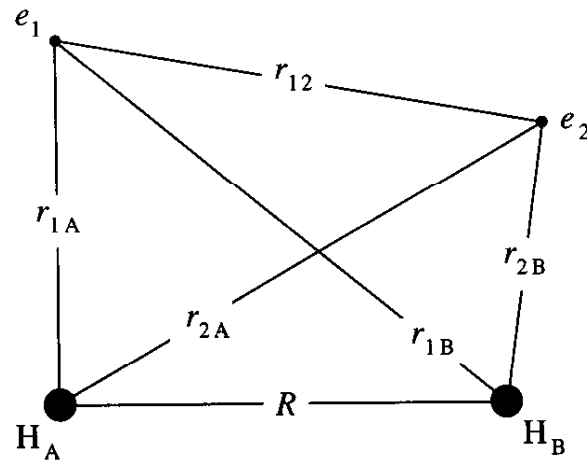
- 電子間相互作用：1電子ポテンシャル (v_{eff})
- 全波動関数：分子軌道の積

$\Psi = \phi_1 \cdot \phi_2 \cdots \phi_N$ → 分子軌道はそれぞれ独立

電子間相互作用のため、
シュレーディンガー方程式
は厳密に解けない

水素分子

水素分子H₂



ハミルトニアン演算子

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_1^2 - \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_2^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{1A}} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{1B}} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{2A}} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{2B}} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R}$$

運動エネルギー
演算子

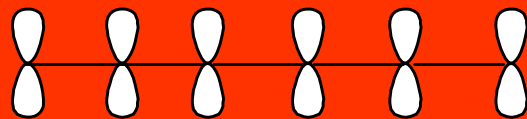
核-電子静電ポテンシャル演算子

電子-電子、核-核静電
ポテンシャル演算子

$$\nabla_i^2 = \frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2}$$

単純ヒュッケル法

有機分子を取り扱うため、炭素の $2p\pi$ 軌道のみ考える



$$\phi_i = \sum_p \chi_p C_{pi}$$

2p π 軌道数

i番目の分子軌道

2p π 軌道関数



E. Hückel

近似されたシュレーディンガー方程式

$$\sum_q (h_{pq} - \varepsilon_i S_{pq}) C_{qi} = 0$$

$$h_{pq} = \langle \chi_p | \hat{h} + v_{eff} | \chi_q \rangle, \quad S_{pq} = \langle \chi_p | \chi_q \rangle$$

これが $C_{qi} \neq 0$ 以外の解をもつためには...

ヒュッケル近似

$$\begin{vmatrix}
 \alpha - \varepsilon & \beta & 0 & \dots & 0 \\
 \beta & \alpha - \varepsilon & \beta & \dots & 0 \\
 0 & \beta & \alpha - \varepsilon & \dots & 0 \\
 \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\
 0 & 0 & 0 & \dots & \alpha - \varepsilon
 \end{vmatrix} = 0$$

1. 重なり積分を無視： $S_{pq}(p \neq q) = 0$

2. 隣接炭素間以外の共鳴積分を無視： $h_{pq}(|p - q| > 1) = 0$

3. Coulomb積分は負の一定値： $h_{pp} = \alpha$

4. 共鳴積分は負の一定値： $h_{pq} = \beta$

$$\begin{vmatrix}
 \alpha - \varepsilon & \beta & 0 & \dots & 0 \\
 \beta & \alpha - \varepsilon & \beta & \dots & 0 \\
 0 & \beta & \alpha - \varepsilon & \dots & 0 \\
 \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\
 0 & 0 & 0 & \dots & \alpha - \varepsilon
 \end{vmatrix} = 0$$

これを解けば、
軌道エネルギー $-\varepsilon_i$
と分子軌道 ϕ_i が
得られる

拡張ヒュッケル法とポピュレーション

拡張ヒュッケル法（ウォルフスブルク-ヘルムホルツ、1952年）

単純ヒュッケル法は π 電子のみ \Rightarrow 適用性に限界
 σ 電子を含めたすべての結合性電子を取り込む
 重なり積分 S_{pq} はすべて無視しない

$$\begin{vmatrix} h_{11} - \varepsilon & h_{12} - S_{12}\varepsilon & \cdots & h_{1m} - S_{1m}\varepsilon \\ h_{21} - S_{21}\varepsilon & h_{22} - \varepsilon & \cdots & h_{2m} - S_{2m}\varepsilon \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ h_{m1} - S_{m1}\varepsilon & h_{m2} - S_{m2}\varepsilon & \cdots & h_{mm} - \varepsilon \end{vmatrix} = 0$$

ホフマンにより、広く有機化合物計算に応用（1963年）

π 電子と σ 電子を等価に扱える
 ただし、電子間相互作用はあらわに考えないため、精度に限界

マリケンのポピュレーション解析法（1954年）

分子軌道係数 C_{pq} を使った解析
 原子軌道のポピュレーション

占有分子軌道 原子軌道

$$N_r = \sum_j \sum_s C_{jr} C_{js} S_{rs}$$

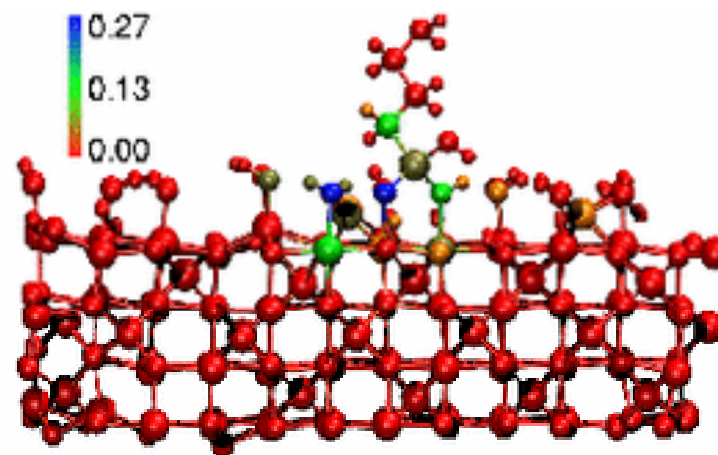
原子のポピュレーション

X原子上の結合性軌道

$$M_X = \sum_r N_r$$



R. Mulliken



分子軌道法を利用した化学反応解析

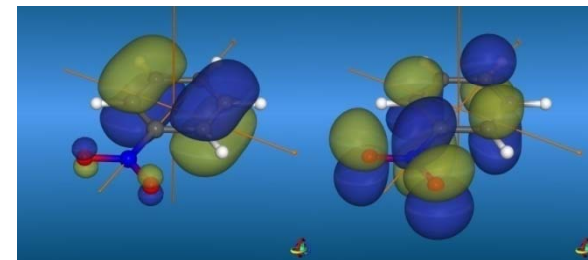
フロンティア軌道理論 (福井、1952年)



福井謙一

芳香族化合物の置換反応の反応部位の指針：
(1) 求電子反応は基底状態HOMOの電子密度、
(2) 求核反応は基底状態LUMOの電子密度、
(3) ラジカル反応は(1)、(2)の電子密度の和
が最も大きい部位の反応性が高い

ニトロベンゼンの分子軌道の電子分布



HOMO

LUMO

ウッドワード-ホフマン則 (1965年)



R. B. Woodward



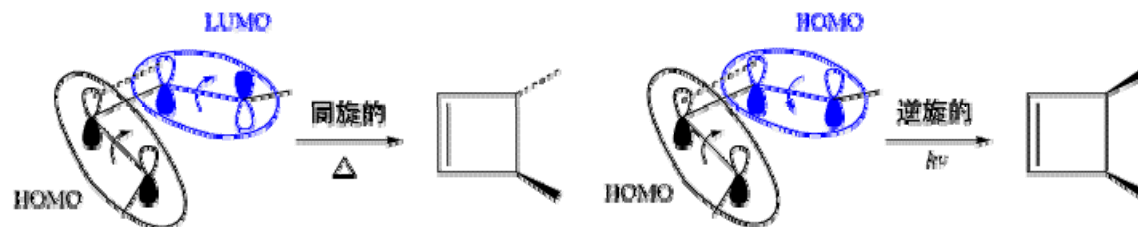
R. Hoffmann

ディールス-アルダー反応における
分子軌道対称性の重要性指摘 (福井)



一連の立体特異性反応について、
分子軌道の対称性で実験事実を
完全に解釈することに成功

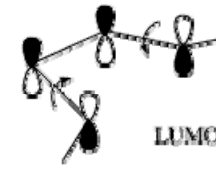
電子環状反応
(閉環反応)



ウッドワード-ホフマン則



HOMO



LUMO

熱反応はHOMOで反応し、光反応はLUMOで反応する