

物質工学演習 B 石田担当分

進め方：予習として全問題（多い場合はその都度指示）をレポート用紙にまとめておき、授業最後に提出してください。授業中こちらから任意に指名して黒板を前にして説明してもらいます。

『量子化学』の演習 その1（2012年12月7日用）

大学院平成16年入学者用 一般選抜専門科目B【2】より改編
エチレン $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ の π 結合の分子軌道を次のように炭素原子 p 軌道の一次結合として作る。

$$\Psi = c_1\phi_1 + c_2\phi_2$$

原子軌道は規格化されているとし、さらに c_i ($i=1,2$) は実数とする。

分子軌道エネルギー $E = \frac{\int \Psi^* \hat{H} \Psi d\tau}{\int \Psi^* \Psi d\tau}$ は、

積分 $H_{ii} = \int \phi_i^* \hat{H} \phi_i d\tau$, $H_{ij} = \int \phi_i^* \hat{H} \phi_j d\tau$ とヒュッケル分子軌道の仮定を用いると、

$$E = \frac{(c_1^2 + c_2^2)\alpha + 2c_1c_2\beta}{c_1^2 + c_2^2} \quad (1)$$

で与えられる。ここで、 $\alpha = H_{11} = H_{22}$, $\beta = H_{12} = H_{21}$ である。

これについて以下の設問に答えよ。

- 問1 H_{ii} と H_{ij} の名称を述べよ。
- 問2 ヒュッケル分子軌道法の中で用いられるいくつかの仮定について説明せよ。
- 問3 問2の仮定を用いて (1) 式を導出せよ。ただし、導出過程においてそれらの仮定をどこで使ったかが判るように示すこと。
- 問4 エネルギー E を極小とするために係数 c_1, c_2 が満たすべき条件式を求めよ（ヒント：2つある）。さらに求めた条件式から、 $(c_1, c_2) \neq (0, 0)$ の解を与える永年方程式を導け。
- 問5 永年方程式を解いて、分子軌道エネルギーを全て求めよ。
- 問6 2個の π 電子のあるエチレンの全エネルギーはいくらか。

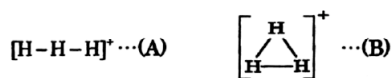
エチレンでは $2p_z$ を、水素分子で $1s$ を用いることを除けば、両者は本質的に同等の取り扱いである。後者の計算については、若林著「化学結合の基礎」p.200（付録、変分原理）を参照されたい。

この題材は、「なぜ等核の H と H とがイオン性以外の要因で結合できるのか」（本問題では c と c）という命題に答えを与えた、もっとも重要な量子化学の成果の一つである。

全員、左の問題の中で、永年方程式の導出（問 3,4）を体験して理解すること！

2

H_3^+ について、下図に示すような 距離の等しい直線構造 (A) と正三角形構造 (B) を考える。各原子の $1s$ オービタルを ϕ_i ($i=1,2,3$)、 H_3^+ のハミルトニアンを \hat{H} 、分子軌道エネルギーを E とする。Hückel 分子軌道法を使って、以下の問いに答えよ。
(注：この系の分子軌道は、炭素化合物 π 電子の Hückel 分子軌道を計算すると同じ方法で計算できる)



- 問1 積分 $H_{ij} = \int \phi_i^* \hat{H} \phi_j d\tau$ ($i=1,2,3; j=1,2,3$) $\cdots (1)$ のうちで クーロン積分 α をすべて書け。
- 問2 直線構造 (A) について考える。(1)の中で 共鳴積分 β のうち、0以外のものをすべて書け。
- 問3 正三角形構造 (B) について考える。(1)の中で 共鳴積分 β のうち、0以外のものをすべて書け。
- 問4 (A) と (B) それぞれに対する永年行列式を、 $x = (\alpha - E)/\beta$ を用いて表せ。
- 問5 問4の2つの永年行列式を解いて、(A) と (B) それぞれについて、分子軌道エネルギーを全て求めよ。
- 問6 H_3^+ について、(A) と (B) の全電子エネルギーを計算して、どちらが安定かを決定せよ。
- 問7 中性の H_3 について、(A) と (B) の全電子エネルギーを計算して、どちらが安定かを決定せよ。

問2 エチレン(C₂H₄)と1,3-ブタジエン(C₄H₆)にたいしてHückel分子軌道法で求められたπ電子のエネルギー準位(E_i)と波動関数(ψ_i)は以下ようになる。ここで、φ_i(i=1~4)はi番目のC原子の2p_z軌道を表す。以下の問いに答えよ。

エチレン

$$E_1 = \alpha + \beta, \quad \psi_1 = a\phi_1 + b\phi_2$$

$$E_2 = \alpha - \beta, \quad \psi_2 = a\phi_1 - b\phi_2$$

1,3-ブタジエン

$$E_1 = \alpha + 1.618\beta, \quad \psi_1 = c\phi_1 + d\phi_2 + d\phi_3 + c\phi_4$$

$$E_2 = \alpha + 0.618\beta, \quad \psi_2 = d\phi_1 + c\phi_2 - c\phi_3 - d\phi_4$$

$$E_3 = \alpha - 0.618\beta, \quad \psi_3 = d\phi_1 - c\phi_2 - c\phi_3 + d\phi_4$$

$$E_4 = \alpha - 1.618\beta, \quad \psi_4 = c\phi_1 - d\phi_2 + d\phi_3 - c\phi_4$$

ただし、a, b, c, d > 0 であり、αはクーロン積分、βは隣接炭素原子間の共鳴積分である。

- 1,3-ブタジエンに対する永年方程式を $x = (\alpha - E)/\beta$ を用いて表せ。
- 1,3-ブタジエンの ψ₁ が規格化されているとき、係数 c, d の間に成り立つ関係式を示せ。
- 1,3-ブタジエンの非局在化エネルギー ΔE_π を求めよ。ただし、非局在化エネルギーはπ電子が非局在化している場合と局在化している場合のπ電子エネルギーの差と定義する。
- 1,3-ブタジエンの炭素1~4のπ電子密度 ρ₁~ρ₄ が1になることを示せ。
- 1,3-ブタジエンの炭素1-2間、炭素2-3間のπ結合次数 p₁₂, p₂₃ を係数 c, d を使って表せ。
- 1,3-ブタジエンとエチレンからシクロヘキセンが生成する反応において、どのようなかたちの HOMO-LUMO 相互作用がおこるか、分子軌道の絵を書いて説明せよ。

この設問では c と d について文字のまま解答できるが、宿題の場合には時間が十分にあるので、実際に c と d の値を求めて原子 1, 2, 3, 4 に対してローブのスケッチを描いてみると理解が深まるだろう。

ローブは係数に比例した大きさに膨らませて描く。

係数の二乗に比例した大きさに描く流儀もある。その場合でも位相の情報は重要だから、白黒陰影を付ける。

(スケッチを描く方が理解が深まる。いつでもそうである)

【1】右下はアリルアニオン(CH₂=CH-CH₂⁻)の単純Hückel計算の出力の一部である。以下の量を算出せよ。考え方の過程がわかるようにすること。

- π電子数と占有分子軌道の数
- 炭素1(端)と2(中)におけるπ電子密度
- 炭素1-2間と炭素1-3間のπ結合次数
- 炭素1(端)と2(中)の求電子反応指数
(求電子試薬に対する反応性の意味)

| Orbital Energies and LCAO Coefficients | | |
|--|---------|---------|
| 1.4142 | 0.0000 | -1.4142 |
| 0.5000 | 0.7071 | -0.5000 |
| 0.7071 | 0.0000 | 0.7071 |
| 0.5000 | -0.7071 | -0.5000 |

(5)アリルラジカル(CH₂=CH-CH₂•)の場合、上記の(2), (3)と同様のことを問う。

この表は、固有値を最上行に書いてあり、その下に固有値に対応する固有ベクトル(つまり係数列)を縦に書いてある。

【2】次の括弧の中の適切なものを選び。

分子中の電子は、核や他の電子からのクーロン場の中で軌道運動する。もし分子中に電子をひとつ余分に注入した場合を考えると、電子-電子間のクーロン反発が(増え、減)るか、有効核荷電が(増える、減る)と考えられる。どちらにしても、軌道のエネルギー準位は(上昇、下降)し、軌道の大きさは(収縮、膨張)する。それは分子のIPを(大きく、小さく)し、EAを(大きく、小さく)する傾向がある。特にHOMOに注目した場合には、その基質分子に対する(求電子、求核、ラジカル)試薬との反応性に著しい影響を与える。実例を挙げるならば、ベンゼンに対して、電子供与基を持ったフェノラートアニオン、PhO⁻を想定すると、HOMOは(高め、低め)られて、ベンゼン環が、いわゆる(活性化、不活性化)をうけた、といわれる。一方、分子中の電子を一つ引き抜いた場合を考えると、上に述べた効果はすべて逆となり、軌道のエネルギー準位は(上昇、下降)する。例えば、ニトロベンゼンなどを考えると、ベンゼン環は(活性化、不活性化)されたときみなされる。芳香族求電子置換反応の反応活性に対する影響はフェノラートの場合とは完全に逆である。さらにこの場合、ベンゼンに比べて芳香族**求核**置換反応の反応活性は(向上する、低下する、変わらない)。

(Hückelは炭化水素を取り扱うが、現実にある分子で酸素や窒素原子が入るとどうなるかという設問)