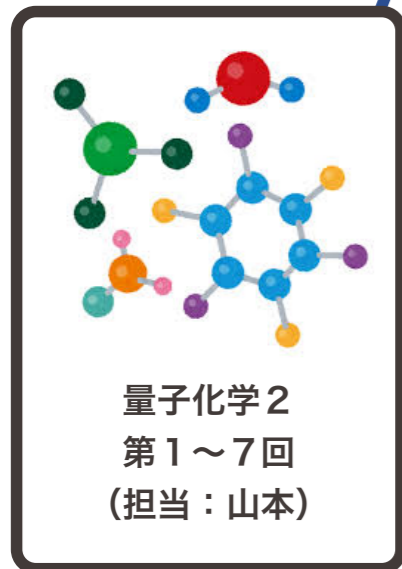
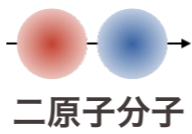


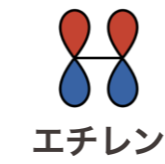
量子化学 2 : 第 2 回



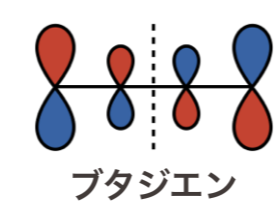
量子化学1の
学習内容を
「復習」する



第1回
二原子分子の電子状態を変分原理で解く (復習)

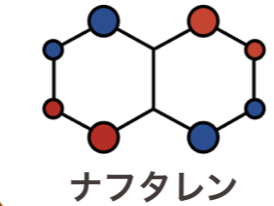


第2回
エチレンの電子状態を
ヒュッケル近似で解く

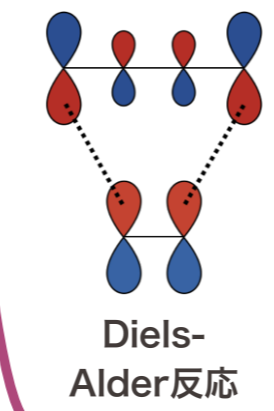


第3回
ブタジエンの電子状態を
ヒュッケル近似で解く

第4回
ブタジエンの分子軌道から
化学的性質を予想する



第5回
芳香族分子の分子軌道から
化学反応性を予測する



第6回
分子軌道から共役分子系の
化学反応を読み解く

共役分子系の
量子化学を深
く理解する

「基礎」
電子状態を解く方法を
理解する・使いこなす

「応用」
分子軌道を読み解いて
分子の性質を予測する

共役分子系の量子化学

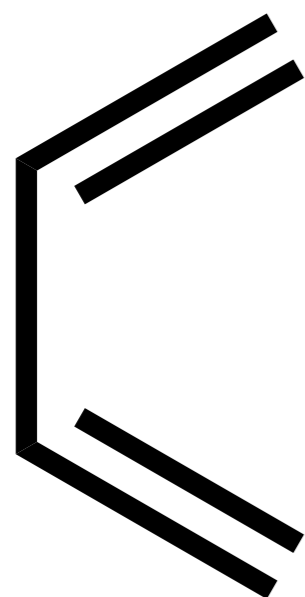
共役分子系の量子化学

Q) 共役分子系の特徴は？

A) π 電子系を持つ

⇒ 高い化学反応性 (置換基付加, 開環・閉環)

⇒ 光の吸収・発光が可視領域でおこる

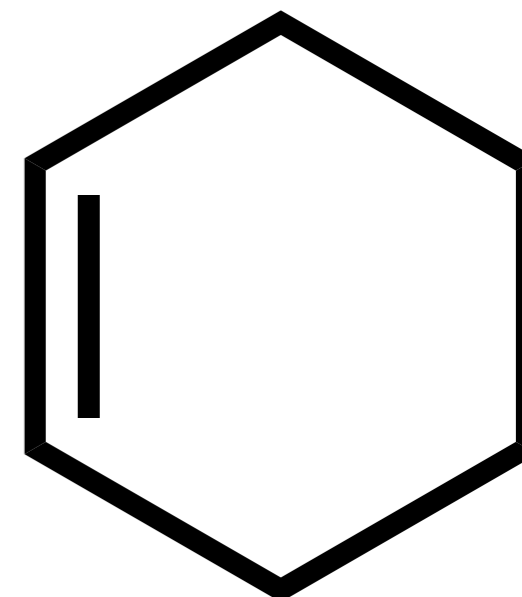
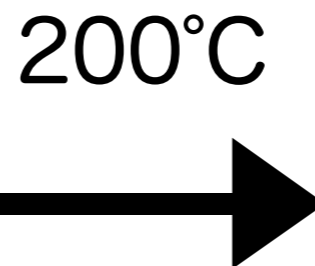


1,3-butadiene

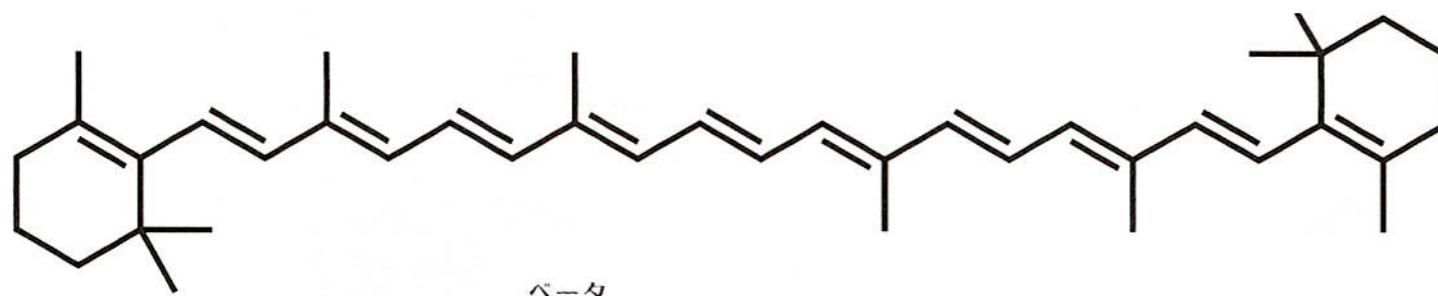
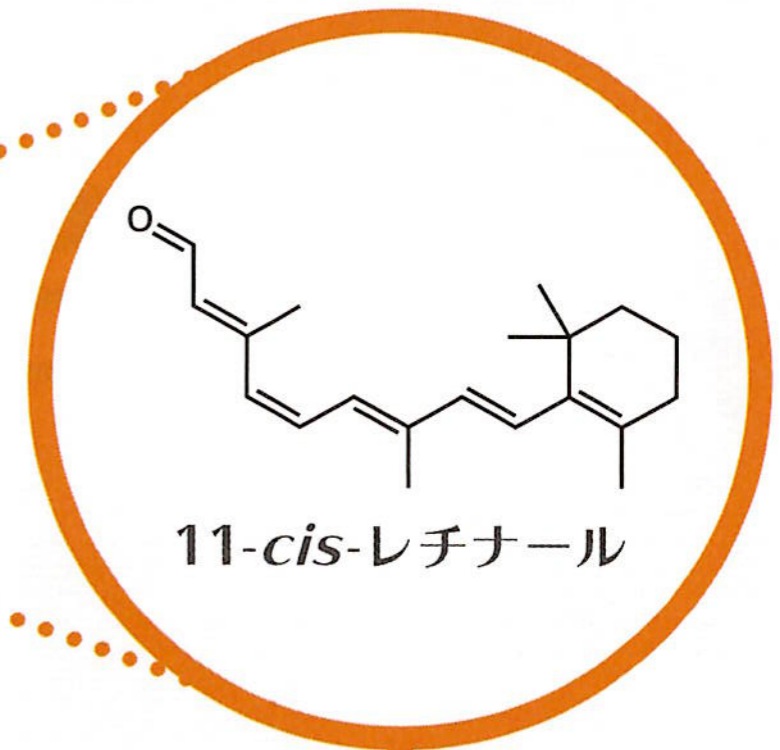
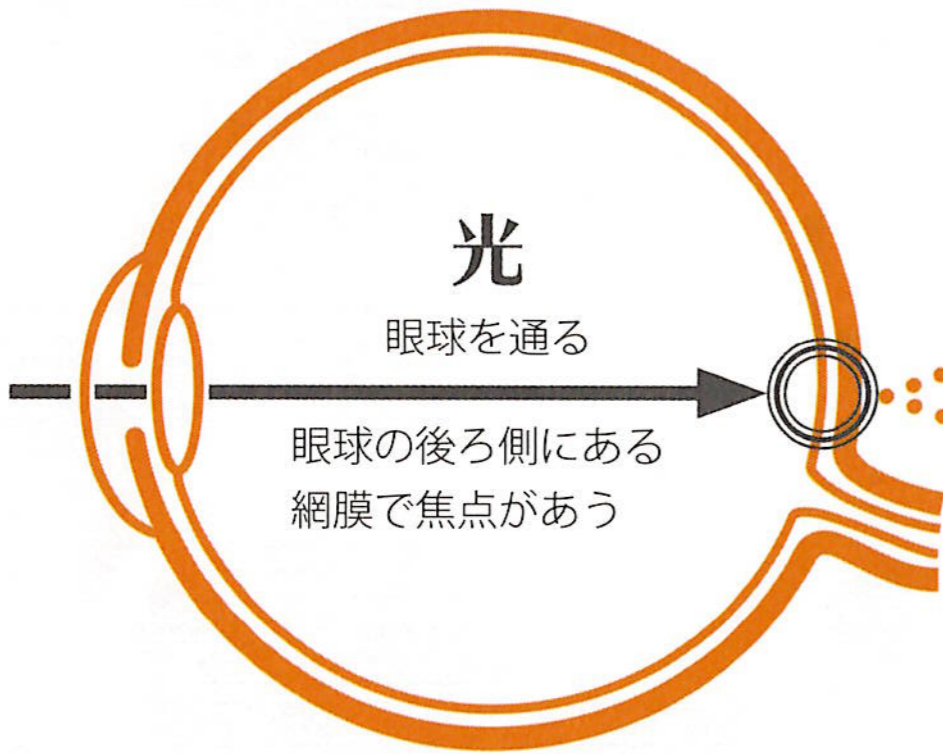
+



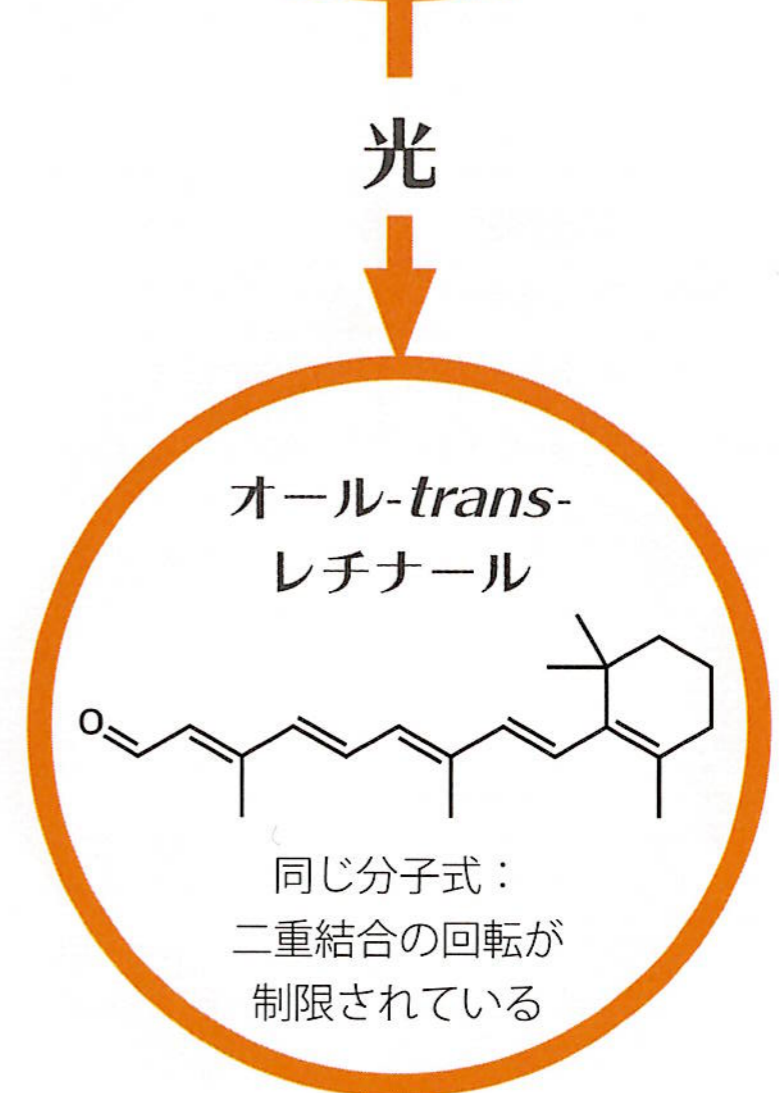
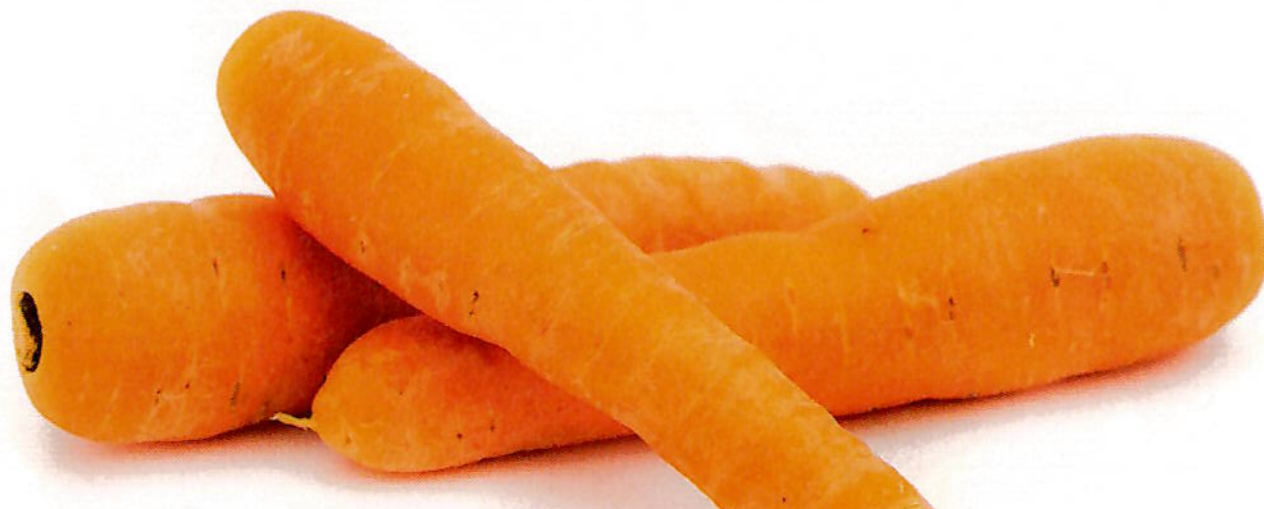
ethylene



cyclohexene



レチナールを含む一群の有機化合物,
ビタミンAに変換される



Q) 共役分子系のシュレディンガー方程式を解くには？

A) 正攻法の場合，コンピュータがないと解けない

➔ 紙と鉛筆だけでお手軽に解くことで
共役分子系の本質を深く理解したい

➔ ヒュッケル法を使おう！



Erinch Huckel (1896~1980)

ヒュッケル法

ヒュッケル法では、共役系の本質を深く理解するために次の「3つの近似」をつかって電子状態を解く

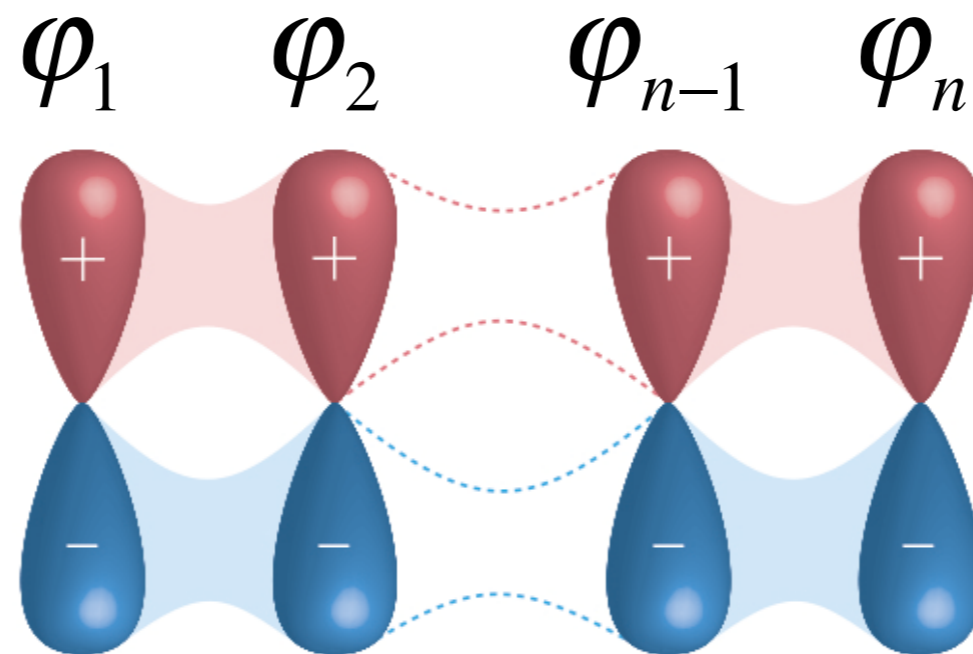
近似①：共役分子系で重要な役割を果たす π 電子のみを考える (π 電子近似)

近似②：1電子積分 F_{pq} と重なり積分 S_{pq} は計算せず変数 ($H_{pp} = \alpha$, $S_{pp} = 1$, $S_{pq} = 0$; $p \neq q$) で置き換える

近似③：原子 p と q が結合していれば $H_{pq} = \beta$ とし、結合していなければ $H_{pq} = 0$ とする ($\ast \beta < 0$)

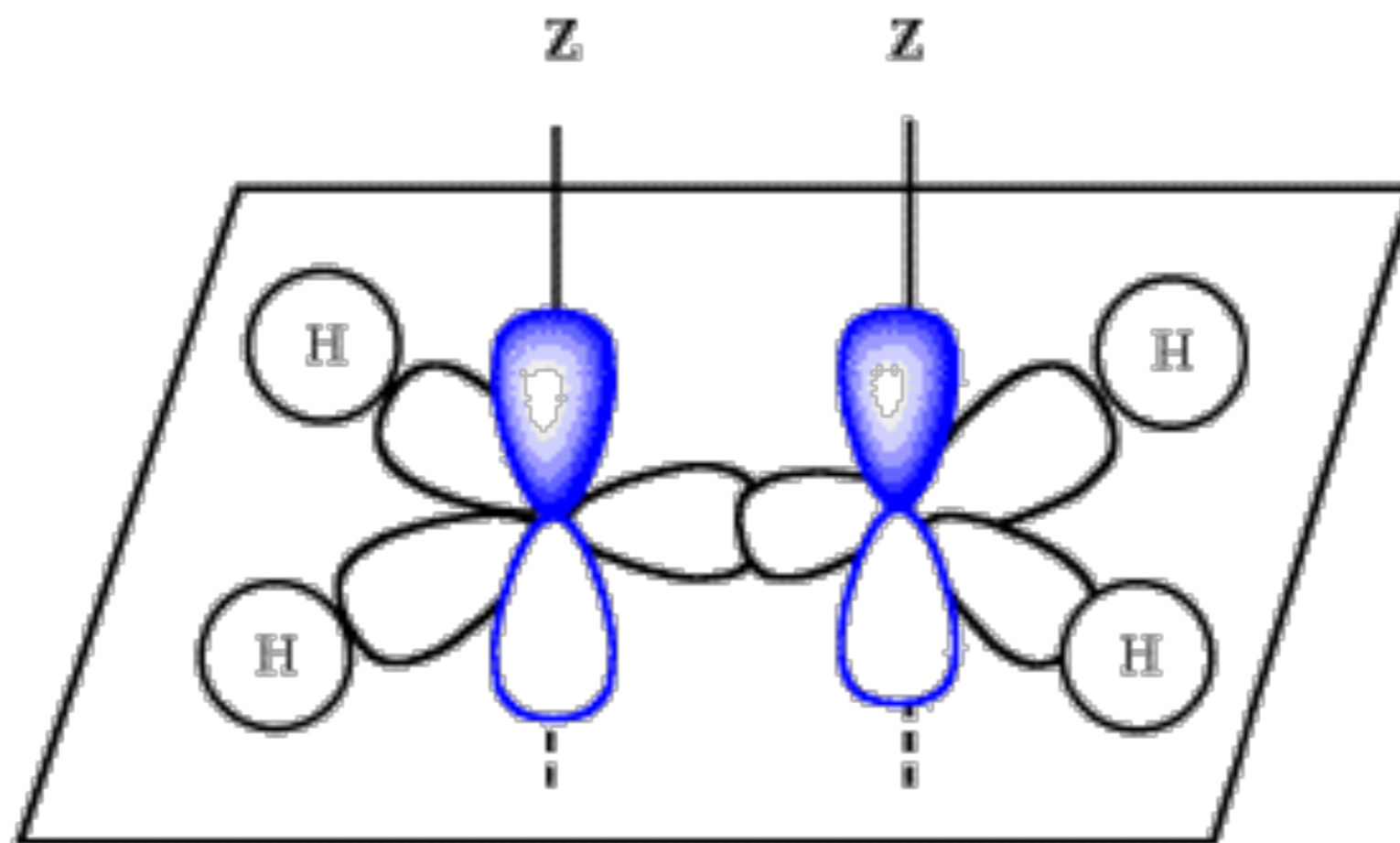
近似①：共役分子系で重要な役割を果たす π 電子のみを考えることにして（ π 電子近似），近似的な波動関数を π 軌道の線形結合のみでつくる

$$\Psi_i = \sum_{p=1}^n C_p^{(i)} \phi_p$$



$$\Psi_i = C_1^{(i)} \phi_1 + C_2^{(i)} \phi_2 + \dots + C_n^{(i)} \phi_n$$

例：エチレン $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$ の場合



$$\Psi = C_1 \underbrace{\phi_1}_{p_z} + C_2 \underbrace{\phi_2}_{p_z}$$

Q) シュレディンガー方程式「 $H\Psi = E\Psi$ 」を解いて、
共役分子系の「エネルギー E 」 「分子軌道 Ψ 」を
求めるには？

A) まずは「永年行列式」を解く。

$$\begin{vmatrix} H_{11} - \epsilon S_{11} & H_{12} - \epsilon S_{12} & \cdots & H_{1n} - \epsilon S_{1n} \\ H_{21} - \epsilon S_{21} & H_{22} - \epsilon S_{22} & \cdots & H_{2n} - \epsilon S_{2n} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ H_{n1} - \epsilon S_{n1} & H_{n2} - \epsilon S_{n2} & \cdots & H_{nn} - \epsilon S_{nn} \end{vmatrix} = 0$$

$$H_{pq} = \int \phi_p^* H \phi_q d\tau, \quad S_{pq} = \int \phi_p^* \phi_q d\tau$$

1 電子積分

重なり積分

Q) 積分の計算が必要か？

A) 本当は必要だが，大変。積分の計算をさぼって
しまって，実験値などから見積もった適当な値で
置き換えてしまおう。

近似②：1電子積分 H_{pq} と重なり積分 S_{pq} は計算せず
変数 ($H_{pp} = \alpha$, $S_{pp} = 1$, $S_{pq} = 0$; $p \neq q$) で置き換える

$$\begin{vmatrix} \boxed{\alpha} - \epsilon \boxed{1} & H_{12} - \epsilon \boxed{0} & \cdots & H_{1n} - \epsilon \boxed{0} \\ H_{21} - \epsilon S_{21} & \boxed{\alpha} - \epsilon \boxed{1} & \cdots & H_{2n} - \epsilon \boxed{0} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ H_{n1} - \epsilon S_{n1} & H_{n2} - \epsilon S_{n2} & \cdots & \boxed{\alpha} - \epsilon \boxed{1} \end{vmatrix} = 0$$

Q) 積分の計算が必要か？

A) 本当は必要だが，大変。積分の計算をさぼって
しまっ^て，実験値などから見積もった適当な値で
置き換えてしまおう。

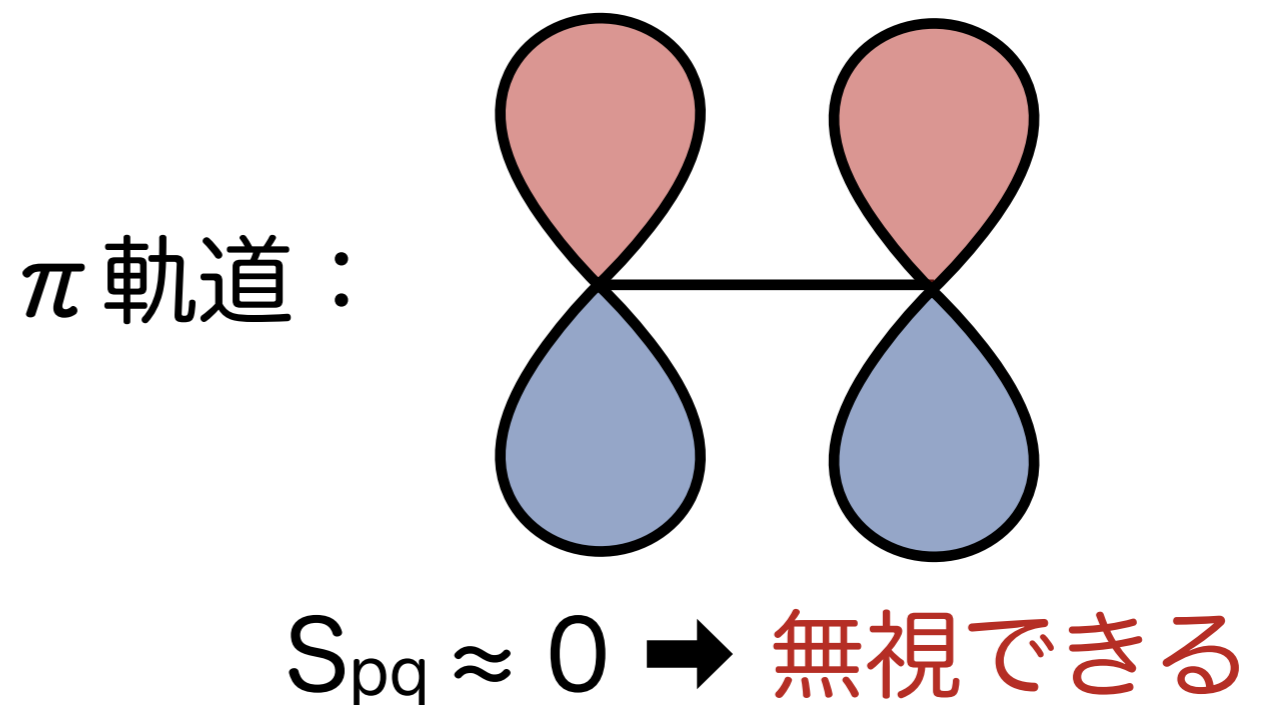
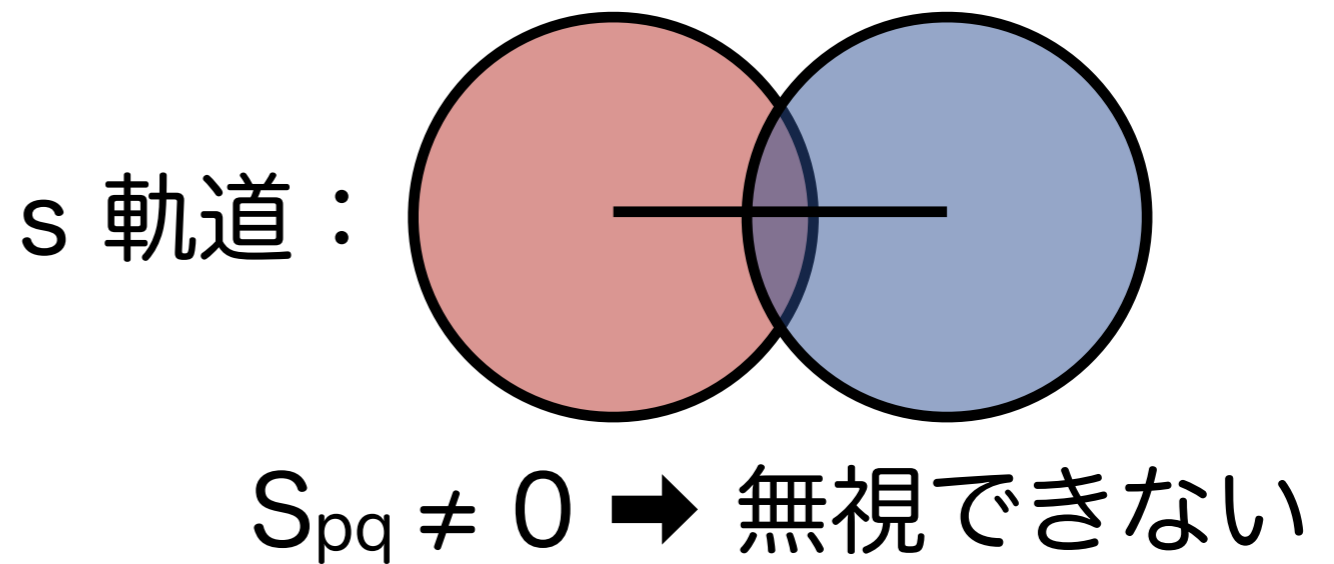
近似②：1電子積分 H_{pq} と重なり積分 S_{pq} は計算せず
変数 ($H_{pp} = \alpha$, $S_{pp} = 1$, $S_{pq} = 0$; $p \neq q$) で置き換える

$$\begin{vmatrix} \alpha - \varepsilon & H_{12} & \cdots & H_{1n} \\ H_{21} & \alpha - \varepsilon & \cdots & H_{2n} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ H_{n1} & H_{n2} & \cdots & \alpha - \varepsilon \end{vmatrix} = 0$$

補足

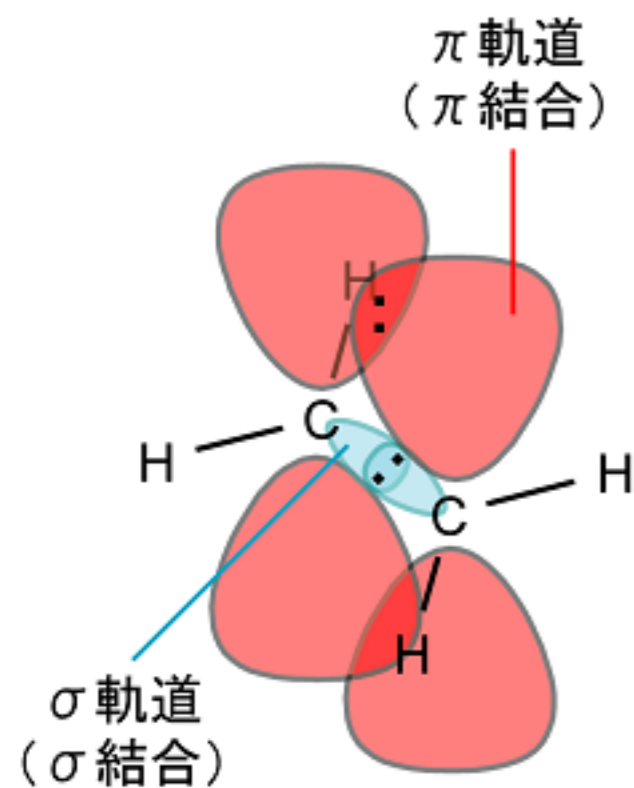
重なり積分 S_{pq} は原子軌道 ϕ_p と ϕ_q が重なった部分を積分したものである (= 重なり部分の体積) である

$$\int \phi_p^* \phi_p d\tau = 1$$
$$\int \phi_p^* \phi_q d\tau = S_{pq}$$



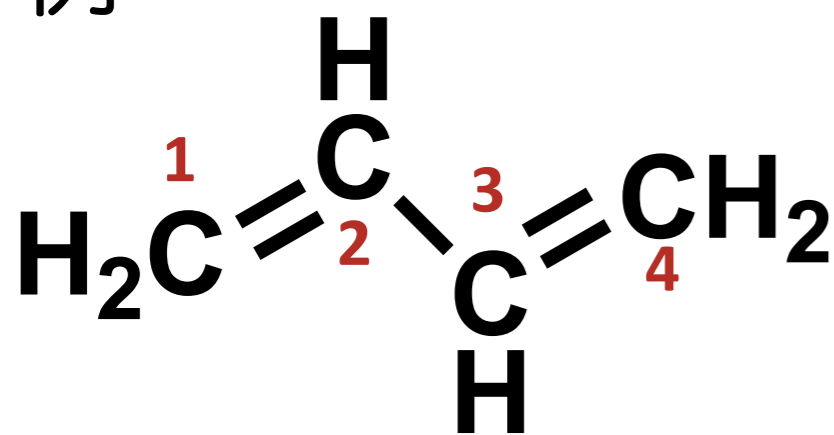
例：エチレン $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$ の場合

π 電子は各炭素原子の p_z 軌道を占有する電子から成る。
エチレンは **2 個の炭素原子** でできているので、**2 個の π 電子** を持っている。したがって、永年行列式は…



近似③：原子 p と q が結合していれば $H_{pq} = \beta$ とし、
 結合していなければ $H_{pq} = 0$ とする（※ $\beta < 0$ ）

例：



ブタジエン

$\alpha - \varepsilon$	$\underbrace{H_{12}}_{\alpha - \varepsilon}$	$\underbrace{H_{13}}$	$\underbrace{H_{14}}$
	$\boxed{?}$	$\boxed{?}$	$\boxed{?}$
$\underbrace{H_{21}}$	$\alpha - \varepsilon$	$\underbrace{H_{23}}$	$\underbrace{H_{24}}$
$\boxed{?}$		$\boxed{?}$	$\boxed{?}$
$\underbrace{H_{31}}$	$\underbrace{H_{32}}$	$\alpha - \varepsilon$	$\underbrace{H_{34}}$
$\boxed{?}$	$\boxed{?}$		$\boxed{?}$
$\underbrace{H_{41}}$	$\underbrace{H_{42}}$	$\underbrace{H_{43}}$	$\alpha - \varepsilon$
$\boxed{?}$	$\boxed{?}$	$\boxed{?}$	

$$= \boxed{\quad ? \quad} = 0$$

ヒュッケル法では、共役系の本質を深く理解するために次の「3つの近似」をつかって電子状態を解く

近似①：共役分子系で重要な役割を果たす π 電子のみを考える (π 電子近似)

近似②：1電子積分 H_{pq} と重なり積分 S_{pq} は計算せず変数 ($H_{pp} = \alpha$, $S_{pp} = 1$, $S_{pq} = 0$; $p \neq q$) で置き換える

近似③：原子 p と q が結合していれば $H_{pq} = \beta$ とし、結合していなければ $H_{pq} = 0$ とする ($\ast \beta < 0$)

もっと簡単に言うと…

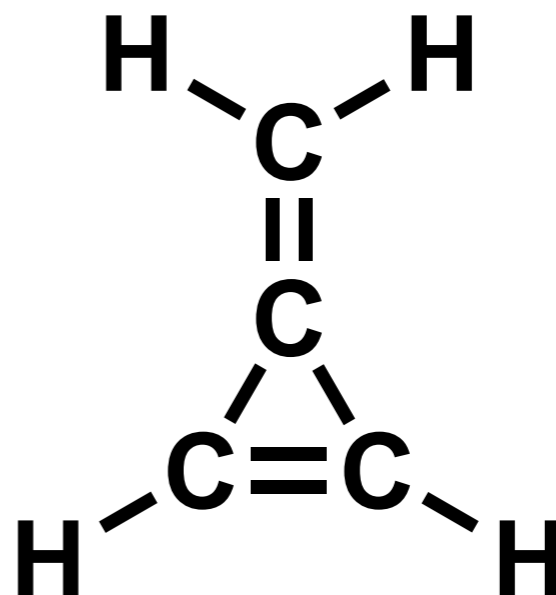
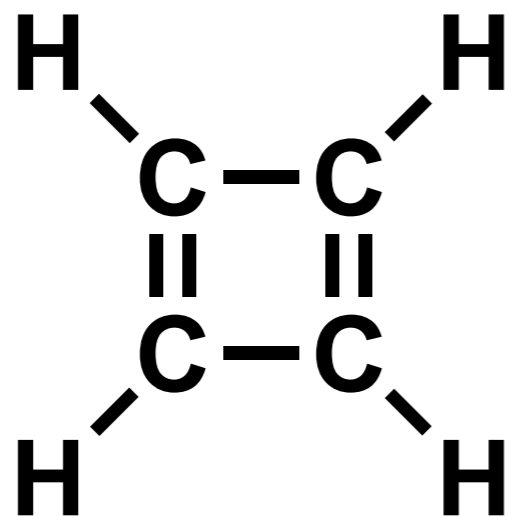
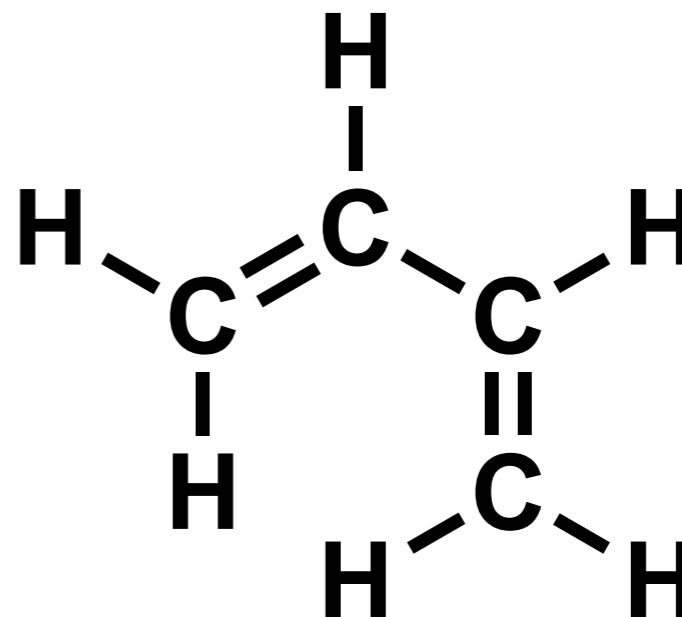
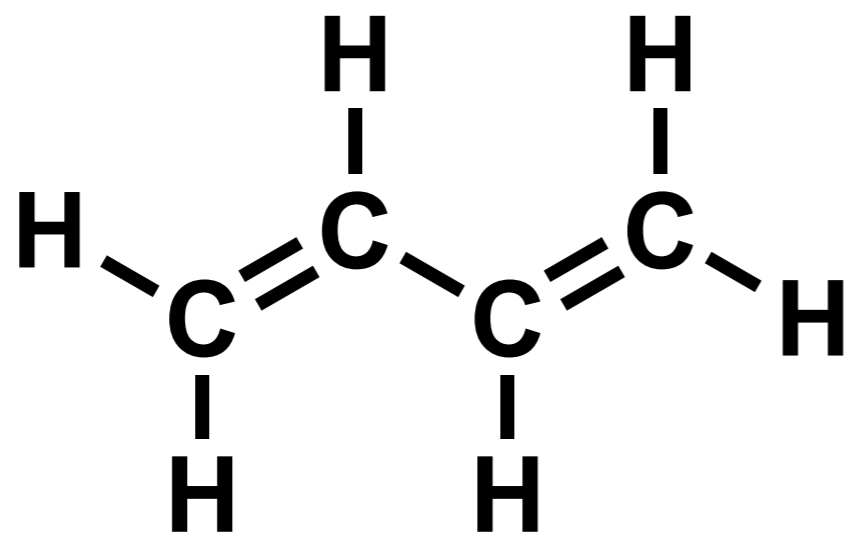
ヒュッケル近似に基づく永年行列式の作り方

- ① 行列式の次元 = 炭素原子の数
- ② 対角要素は「 $\alpha - \varepsilon$ 」
- ③ 非対角要素は「結合のある・なし」で決まる

$$\begin{vmatrix} \alpha - \varepsilon & \boxed{?} & \cdots & \boxed{?} \\ \boxed{?} & \alpha - \varepsilon & \cdots & \boxed{?} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \boxed{?} & \boxed{?} & \cdots & \alpha - \varepsilon \end{vmatrix} = 0$$

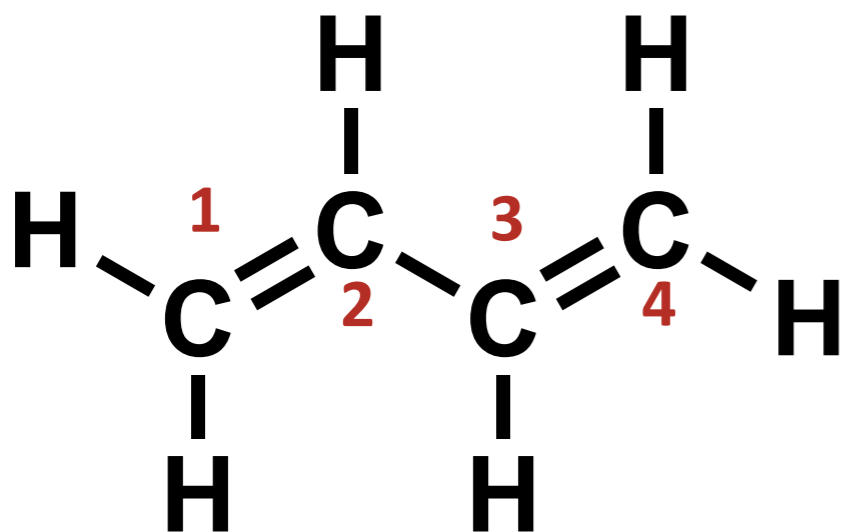
演習 (5)

図に示す分子について、ヒュッケル近似に基づき永年行列式を書け。

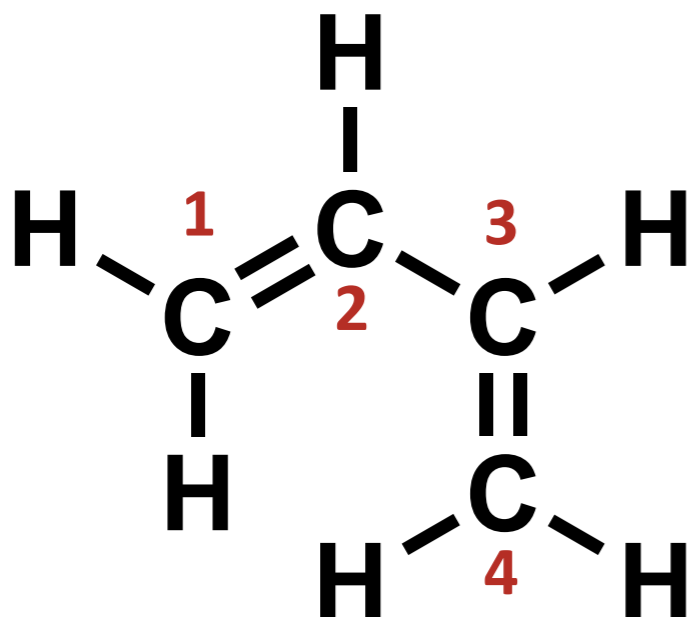


ヒュッケル法の解き方

演習 (5) 解答

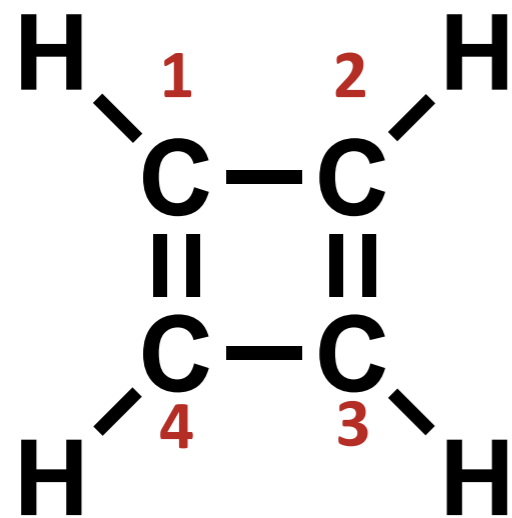


$$\begin{array}{cccc|c}
 \alpha - \varepsilon & \underbrace{\beta}_{1-2} & 0 & 0 & \\
 \beta & \alpha - \varepsilon & \underbrace{\beta}_{2-3} & 0 & \\
 0 & \beta & \alpha - \varepsilon & \underbrace{\beta}_{3-4} & \\
 0 & 0 & \beta & \alpha - \varepsilon & \\
 \hline
 & & & & = 0
 \end{array}$$

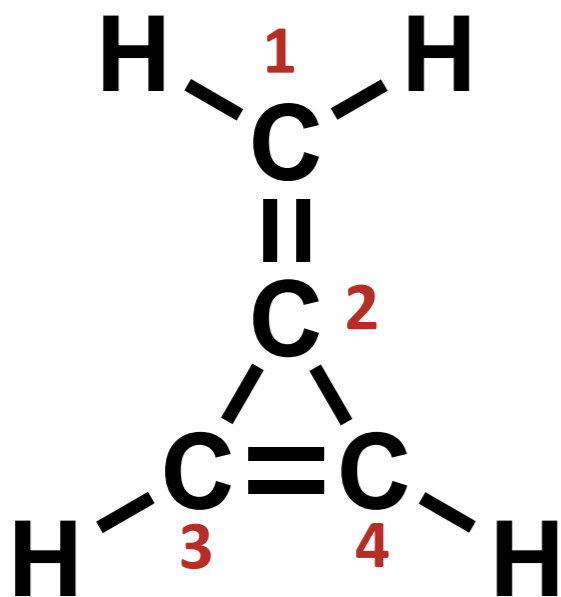


$$\begin{array}{cccc|c}
 \alpha - \varepsilon & \underbrace{\beta}_{1-2} & 0 & 0 & \\
 \beta & \alpha - \varepsilon & \underbrace{\beta}_{2-3} & 0 & \\
 0 & \beta & \alpha - \varepsilon & \underbrace{\beta}_{3-4} & \\
 0 & 0 & \beta & \alpha - \varepsilon & \\
 \hline
 & & & & = 0
 \end{array}$$

演習 (5) 解答

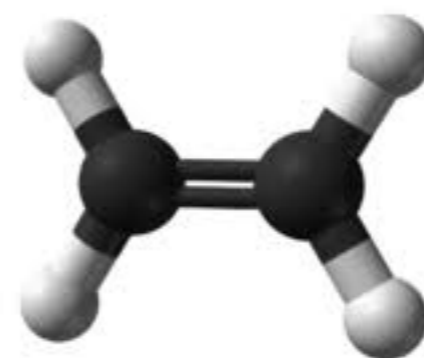
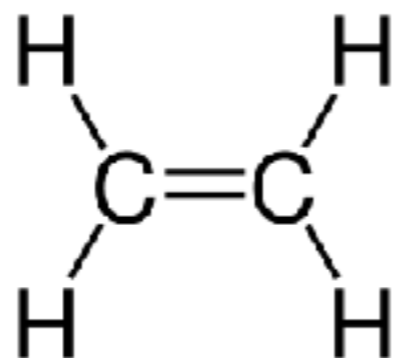


$$\begin{vmatrix}
 \alpha - \varepsilon & \underbrace{\beta}_{1-2} & 0 & \underbrace{\beta}_{1-4} \\
 \beta & \alpha - \varepsilon & \underbrace{\beta}_{2-3} & 0 \\
 0 & \beta & \alpha - \varepsilon & \underbrace{\beta}_{3-4} \\
 \beta & 0 & \beta & \alpha - \varepsilon
 \end{vmatrix} = 0$$



$$\begin{vmatrix}
 \alpha - \varepsilon & \underbrace{\beta}_{1-2} & 0 & 0 \\
 \beta & \alpha - \varepsilon & \underbrace{\beta}_{2-3} & \underbrace{\beta}_{2-4} \\
 0 & \beta & \alpha - \varepsilon & \underbrace{\beta}_{3-4} \\
 0 & \beta & \beta & \alpha - \varepsilon
 \end{vmatrix} = 0$$

例題：エチレン (CH₂=CH₂) のπ電子状態



永年行列式は

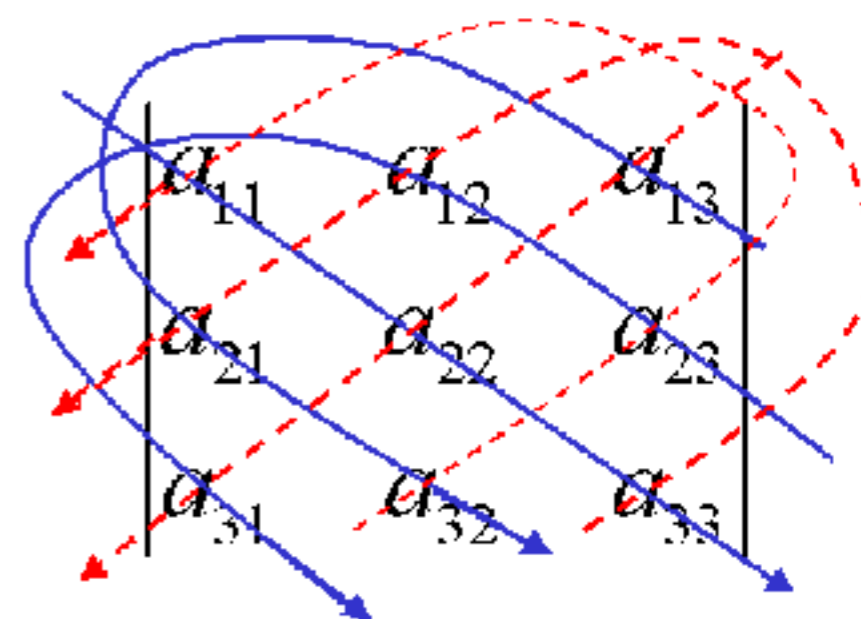
$$\boxed{\text{演習 (6) 問 1}} = 0$$

この永年行列式を解くと

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

$$\alpha - \varepsilon = \pm\beta$$

$$\therefore \varepsilon_1 = \boxed{\text{問 2}}, \quad \varepsilon_2 = \boxed{\text{問 4}}$$



乗算して符号が正

乗算して符号が負

$$\text{※ } \varepsilon_1 < \varepsilon_2$$

Q) 永年行列式を出発点として、軌道エネルギー ε_i の計算はできた。波動関数 Ψ の計算はどうする？

A) 軌道エネルギー ε_i を「永年方程式」に代入して、波動関数 $\Psi = C_1 \phi_1 + \dots + C_n \phi_n$ の展開係数の値 C_n を求める

Q) エチレンの永年方程式は？

A)
$$\begin{cases} (\alpha - \varepsilon)C_1 + \beta C_2 = 0 \\ \beta C_1 + (\alpha - \varepsilon)C_2 = 0 \end{cases}$$

Q) エチレンの分子軌道を求めるには？

A) 得られた軌道エネルギーを永年方程式に代入する

$$\begin{cases} (\alpha - \varepsilon)C_1 + \beta C_2 = 0 \\ \beta C_1 + (\alpha - \varepsilon)C_2 = 0 \end{cases}$$

1) $\varepsilon_1 = \alpha + \beta$ の場合

$$(\alpha - \varepsilon_1)C_1 + \beta C_2 = 0$$

$$(\alpha - (\alpha + \beta))C_1 + \beta C_2 = 0$$

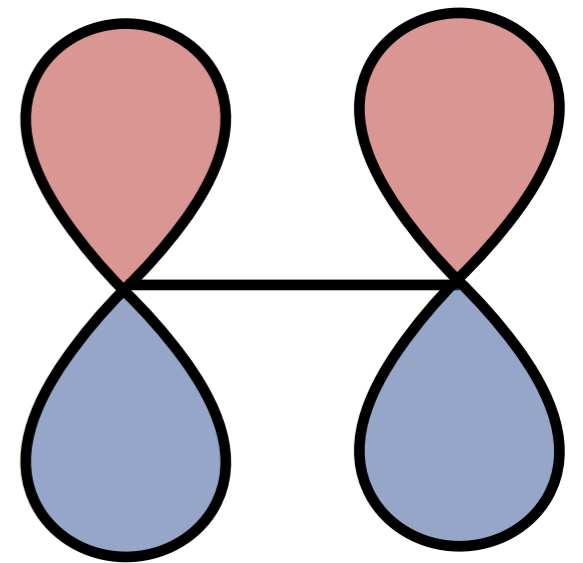
$$\therefore C_1 = C_2$$

※ 永年方程式だけでは決まらない。規格化条件を使う

規格化条件とは？

$$\int \Psi^* \Psi d\tau = 1$$

$$\Psi_i = \sum_{p=1}^n C_p^{(i)} \phi_p$$



$$= \text{?}$$

$$= \text{?}$$

$$= \text{?}$$

$C_1=C_2$ および 規格化条件から

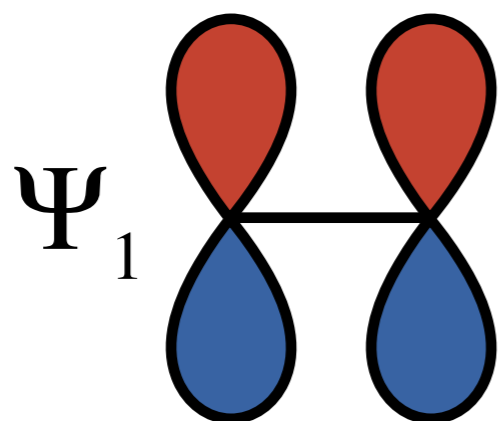
$$\int \Psi^* \Psi d\tau = C_1^2 + \underbrace{C_2^2}_{C_2=C_1} = 1 \quad \rightarrow$$



$$C_1 = \boxed{?} \quad C_2 = \boxed{?}$$

このときの波動関数は

$$\Psi_1 = \boxed{\text{演習 (6) 問 3}}$$



結合性軌道

→ π 軌道とよぶ

2) $\varepsilon_2 = \alpha - \beta$ の場合

規格化条件から

$$(\alpha - \varepsilon_2)C_1 + \beta C_2 = 0$$

$$\int \Psi^* \Psi d\tau = C_1^2 + C_2^2 = 1$$

$$(\alpha - (\alpha - \beta))C_1 + \beta C_2 = 0$$

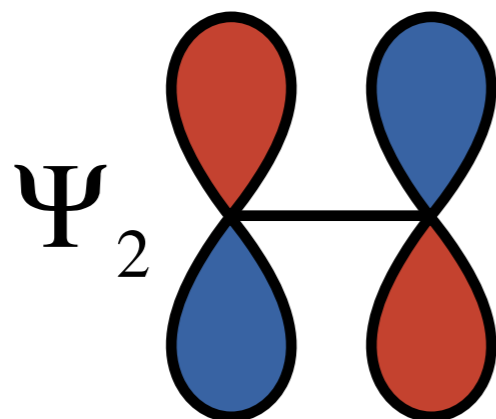
$$\therefore C_1 = -C_2$$

$$C_1 = \boxed{?} \quad C_2 = \boxed{?}$$

このときの波動関数は

$$\Psi_2 =$$

演習 (6) 問 5



反結合性軌道

→ π^* 軌道とよぶ

共役分子系の光吸収の特徴

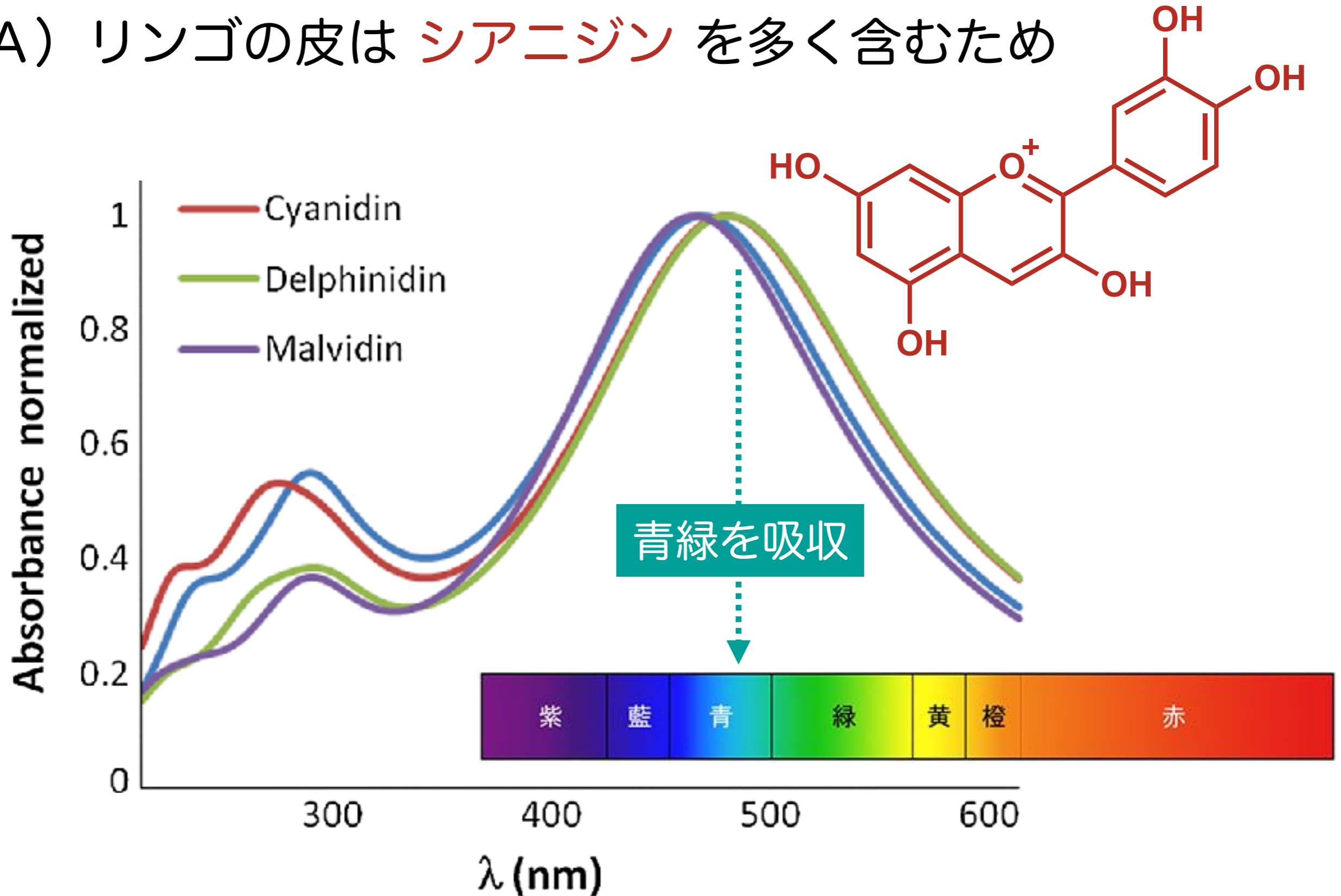
Q) リンゴはどうして **赤い** のか？

A) リンゴの皮は **シアニジン** を多く含むため



Q) リンゴはどうして **赤い** のか？

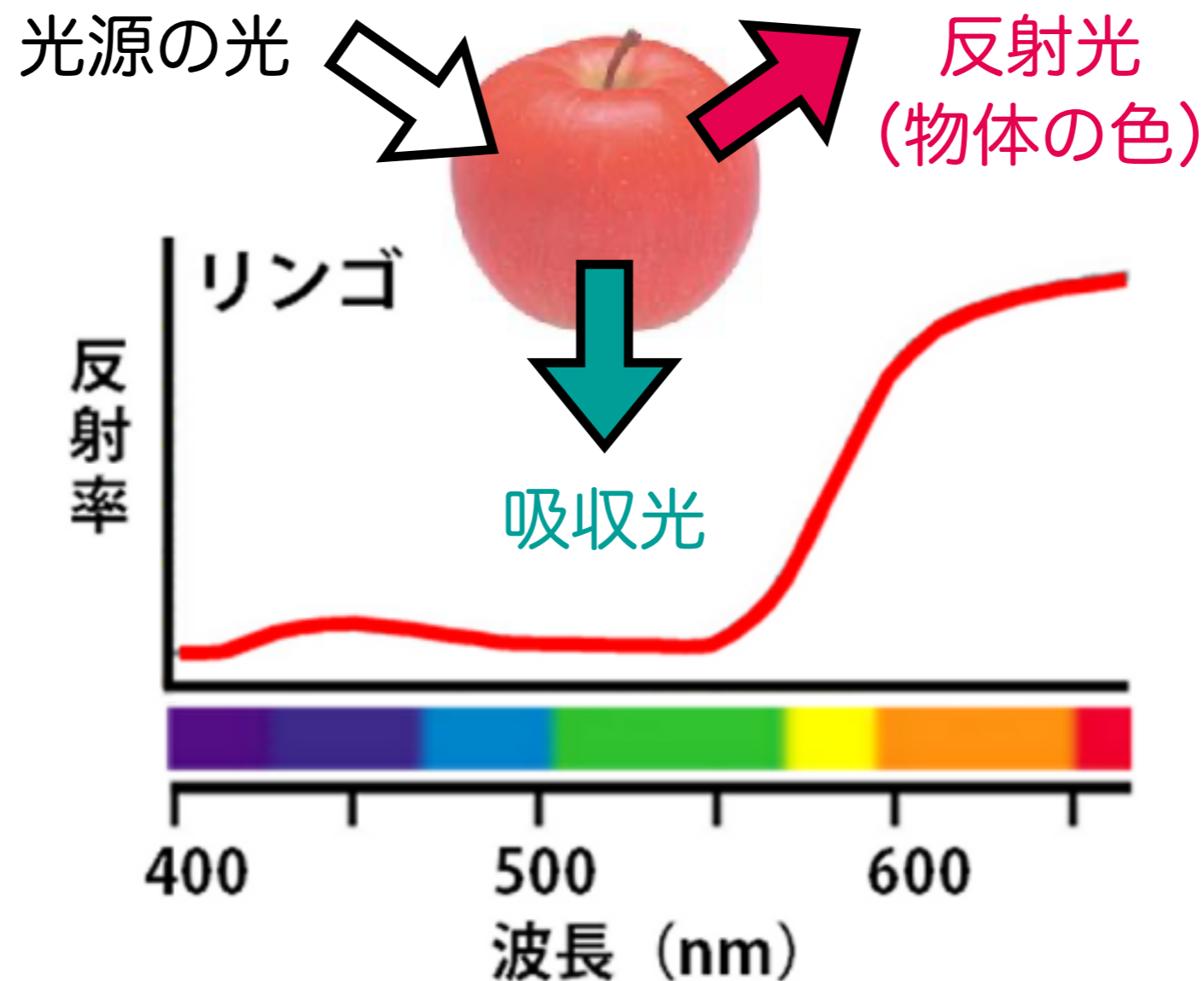
A) リンゴの皮は **シアニジン** を多く含むため



Q) なぜ 青緑 を吸収すると 赤色 に見えるのか？

A)

反射光 (物体の色) = 光源の光 - 吸収光



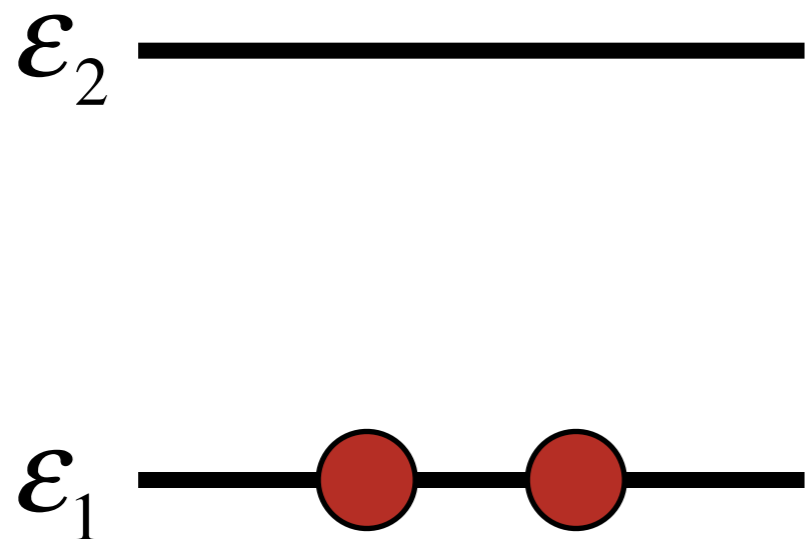
Q) 吸収波長 と 物体の色 の関係は？

A)

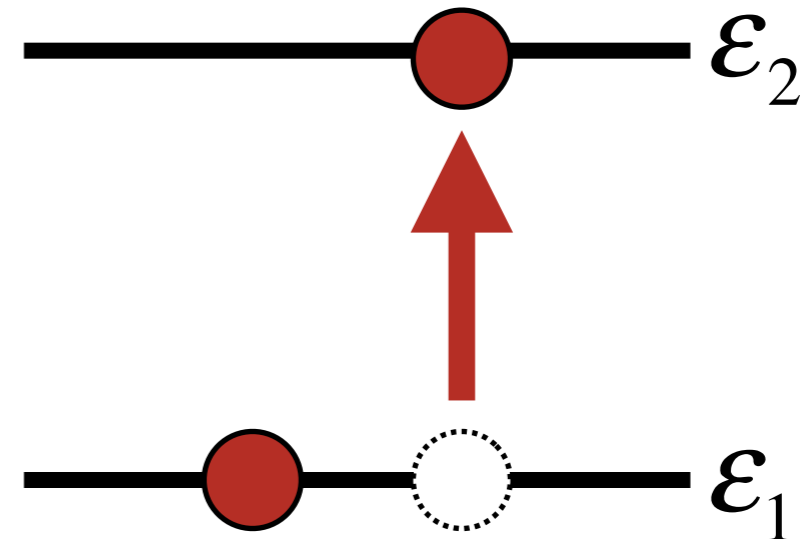
吸収波長 (nm)		物体の色
380 ~ 435	紫	黄緑
435 ~ 480	青	黄
480 ~ 490	緑青	橙
490 ~ 500	青緑	赤
500 ~ 560	緑	赤紫
560 ~ 580	黄緑	紫
580 ~ 595	黄	青
595 ~ 605	橙	緑青
605 ~ 750	赤	青緑
750 ~ 780	赤紫	緑

Q) 光の吸収とは？

A) 光のもつエネルギーが **分子の状態を変えるためのエネルギー** として消費されるプロセス



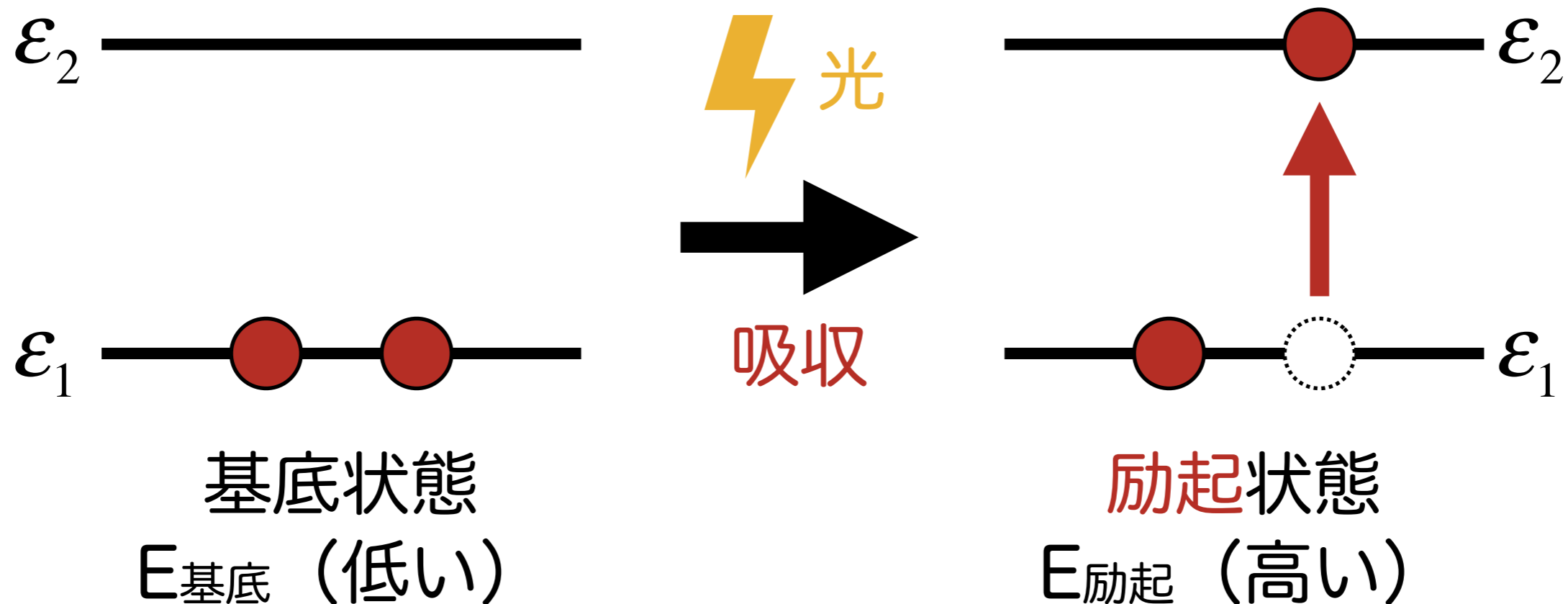
基底状態
 $E_{\text{基底}}$ (低い)



励起状態
 $E_{\text{励起}}$ (高い)

Q) 光の吸収とは？

A) 光のもつエネルギーが **分子の状態を変えるためのエネルギー** として消費されるプロセス

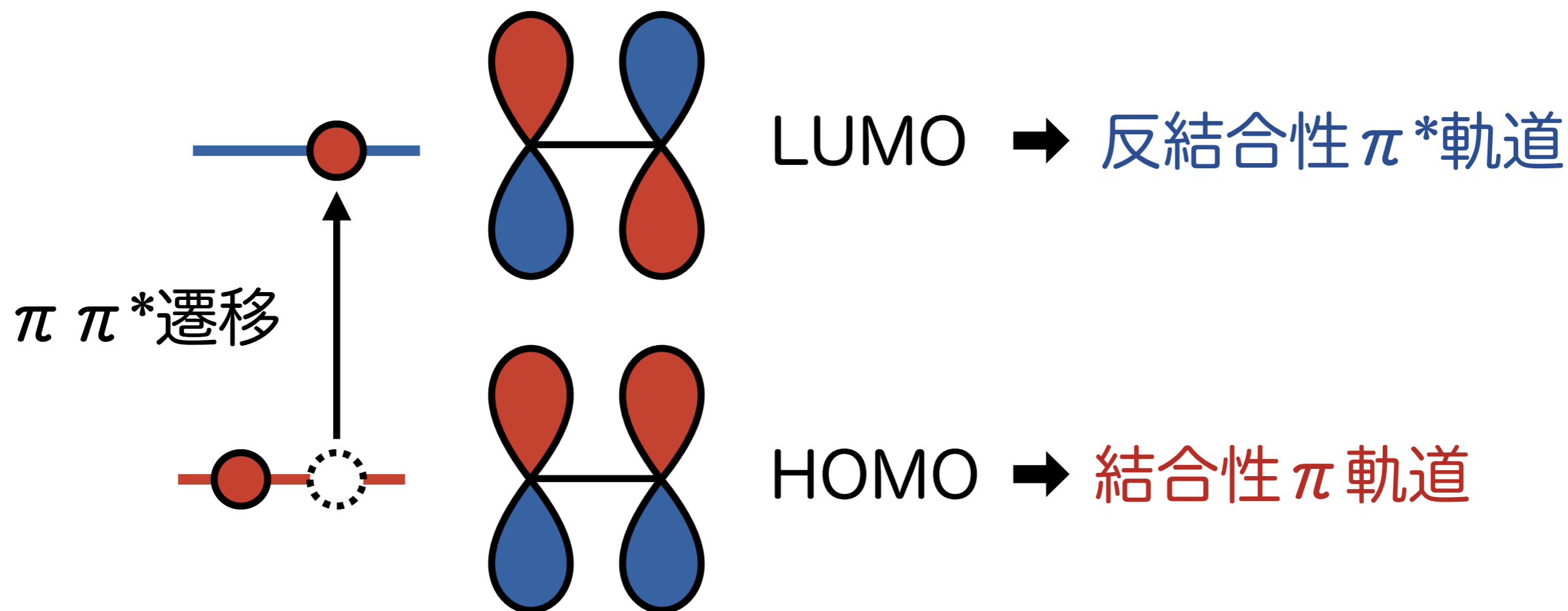


$$(E_{\text{励起}} - E_{\text{基底}}) = \text{吸収される光のエネルギー}$$

Q) 共役分子系の光吸収の特徴は？

A) 共役分子系が光を吸収すると π 軌道にある電子が

π^* 軌道へ遷移する \rightarrow $\pi\pi^*$ 遷移 とよぶ



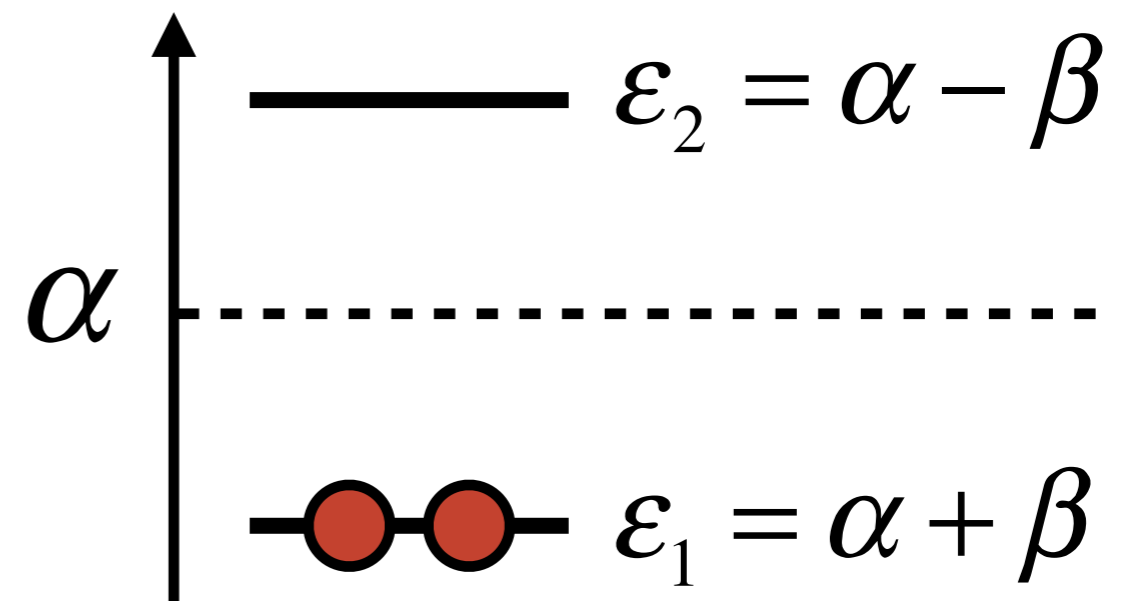
Q) 全ての π 電子が持つエネルギーの総和は？

A) 各 π 電子の軌道エネルギー ε_i の総和となる

Q) エチレンの基底状態の全 π エネルギーは？

A) 基底状態では ε_1 という軌道エネルギーを持つ分子軌道 Ψ_1 に2個の電子が入っているので

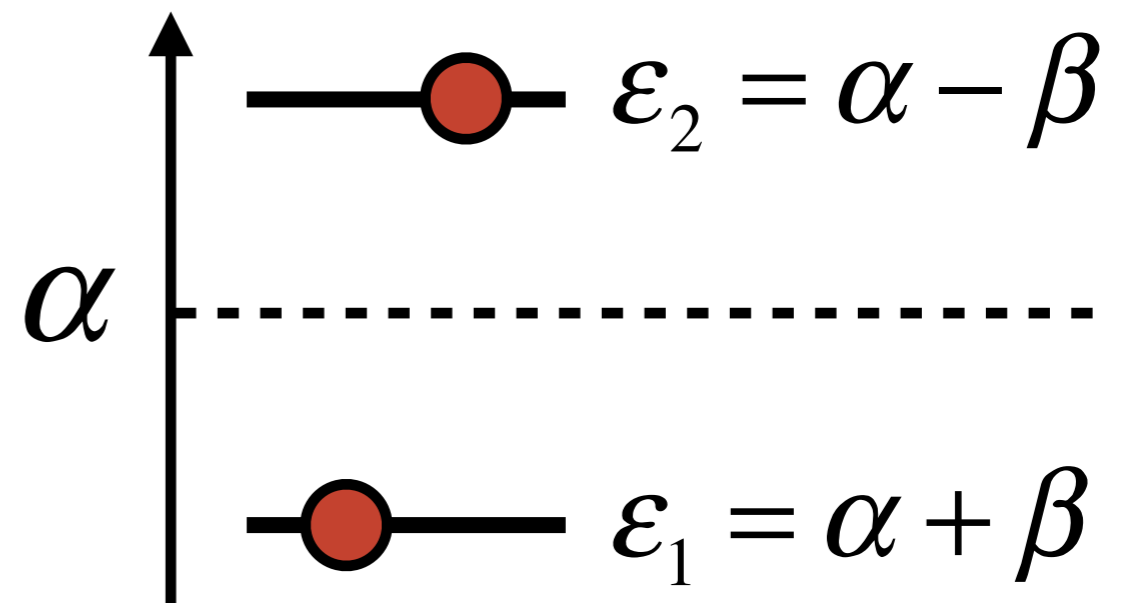
$$E_0 = \boxed{\text{演習 (6) 問6}}$$
$$= \boxed{\text{演習 (6) 問6}}$$



Q) エチレンの1電子励起状態の全 π エネルギーは？

A) 1電子励起状態では分子軌道 Ψ_1 と Ψ_2 にそれぞれ1個の電子が入っているので

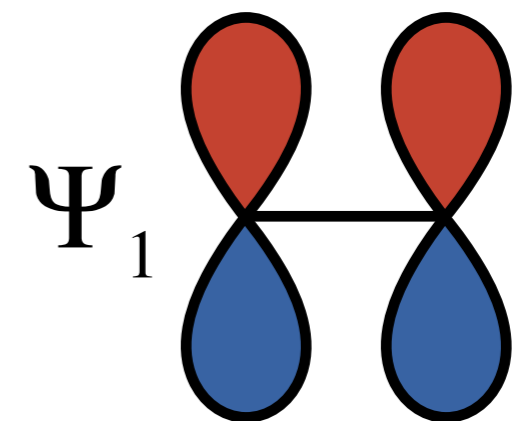
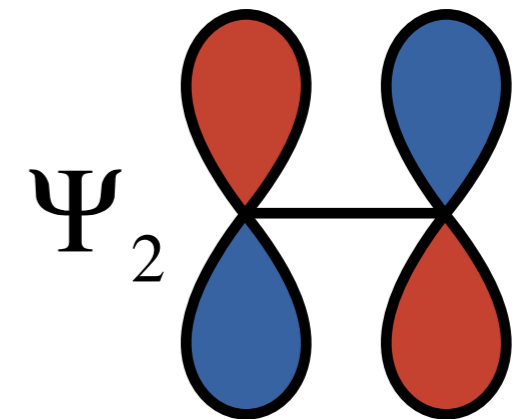
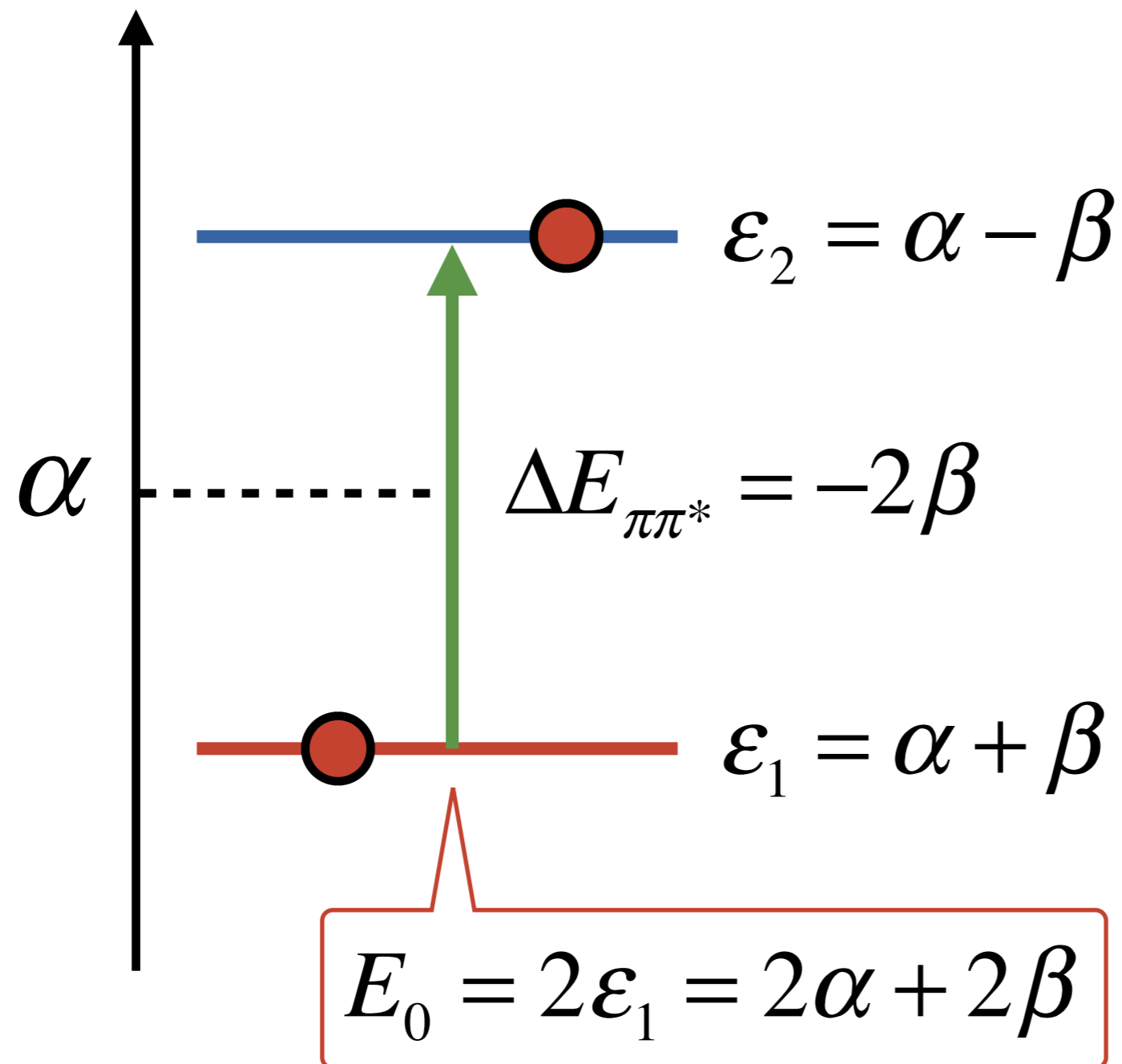
$$E_1 = \boxed{\text{演習 (6) 問 7}}$$
$$= \boxed{\text{演習 (6) 問 7}}$$



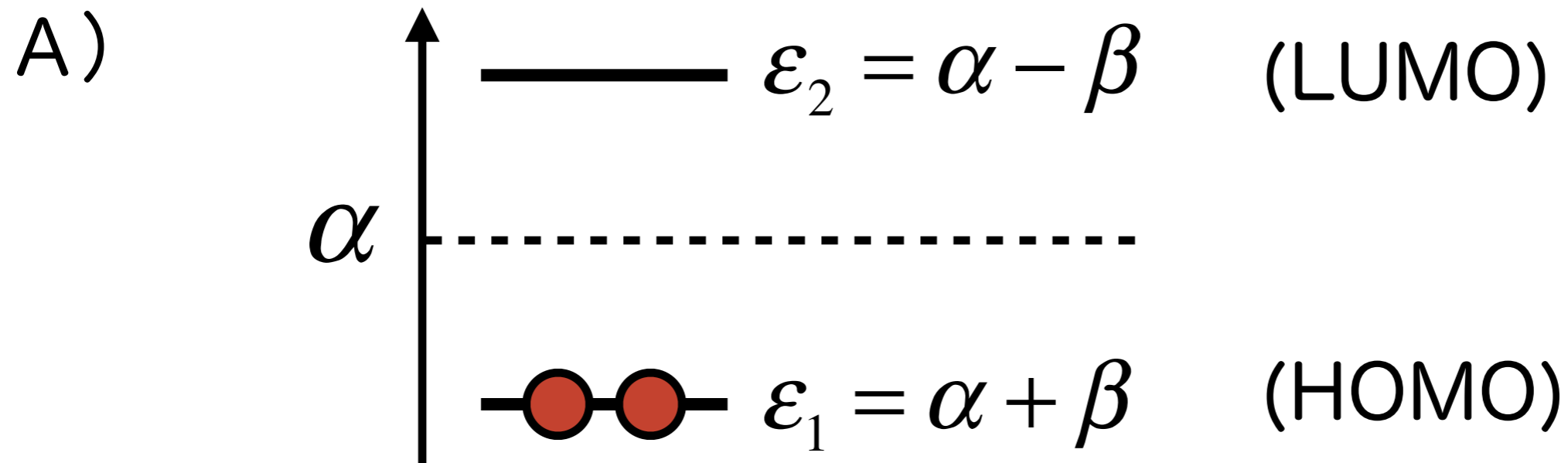
Q) $\pi \pi^*$ 遷移エネルギーは？

$$A) E_{\pi\pi^*} = \boxed{E_1} - \boxed{E_0} = \boxed{\text{問 8}}$$

以上の結果, エチレンの π 電子状態をまとめると...



Q) HOMO と LUMO のエネルギー差は？



$$\Delta E_{\text{HOMO-LUMO}} = \varepsilon_2 - \varepsilon_1 = \boxed{?}$$

一般的には…

HOMO-LUMO 差 \propto $\pi \pi^*$ 遷移エネルギー
比例