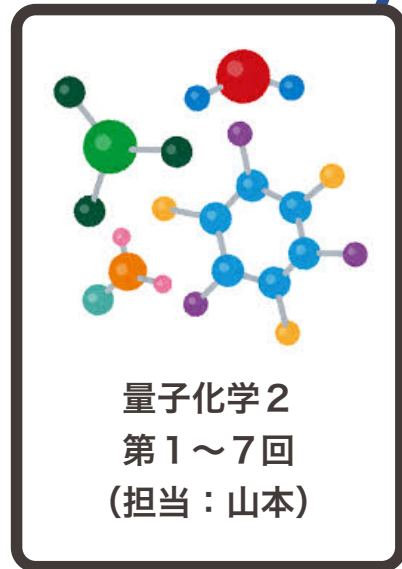
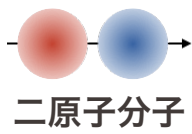


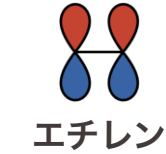
# 量子化学 2 : 第 4 回



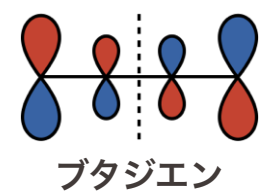
量子化学1の  
学習内容を  
「復習」する



第1回  
二原子分子の電子状態を変分原理で解く (復習)

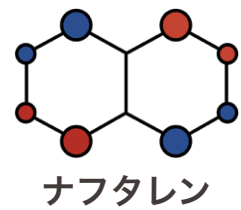


第2回  
エチレンの電子状態を  
ヒュッケル近似で解く

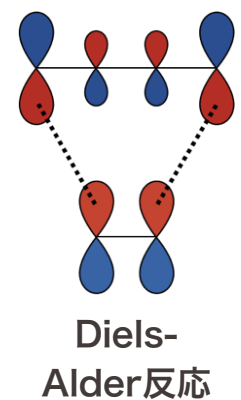


第3回  
ブタジエンの電子状態を  
ヒュッケル近似で解く

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



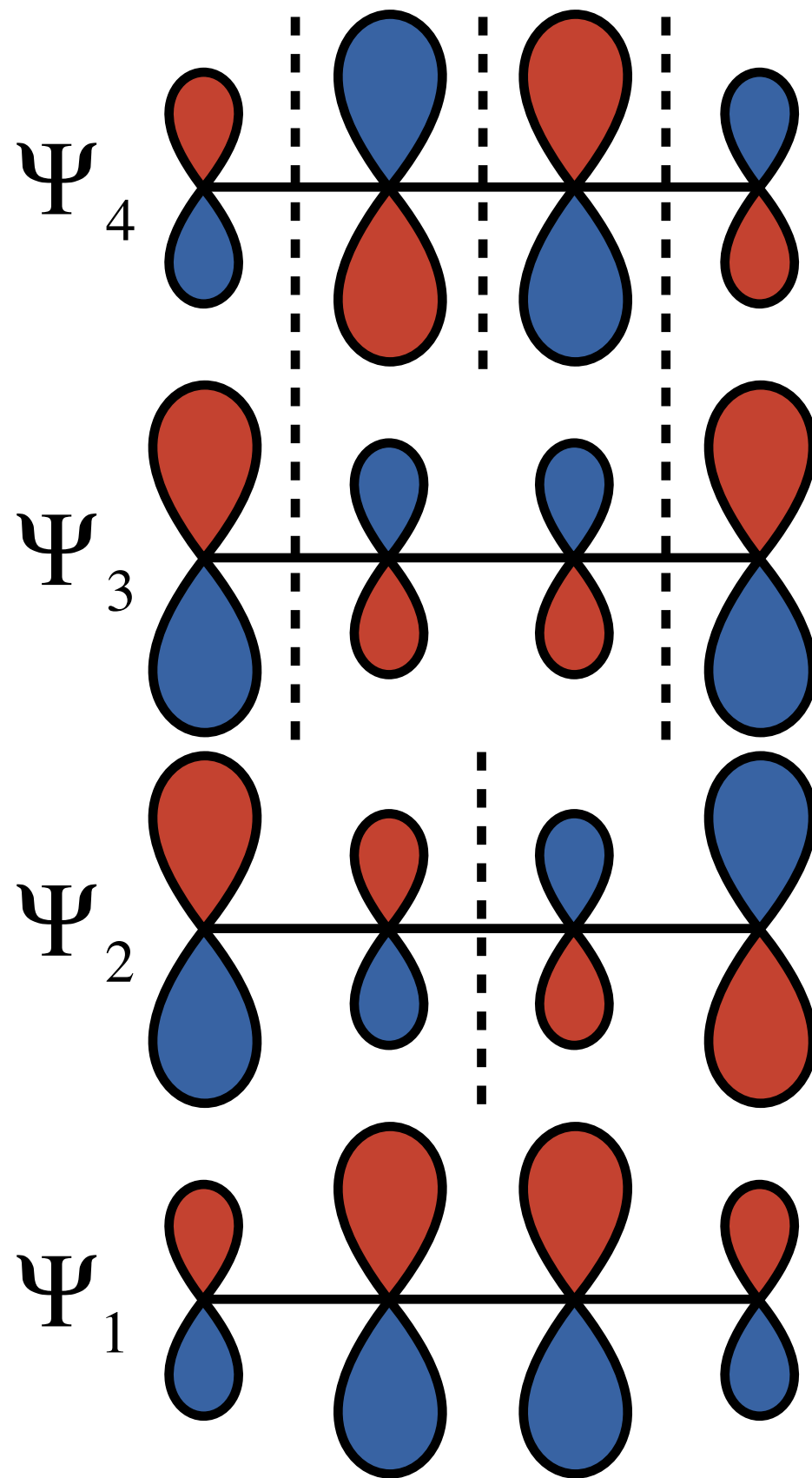
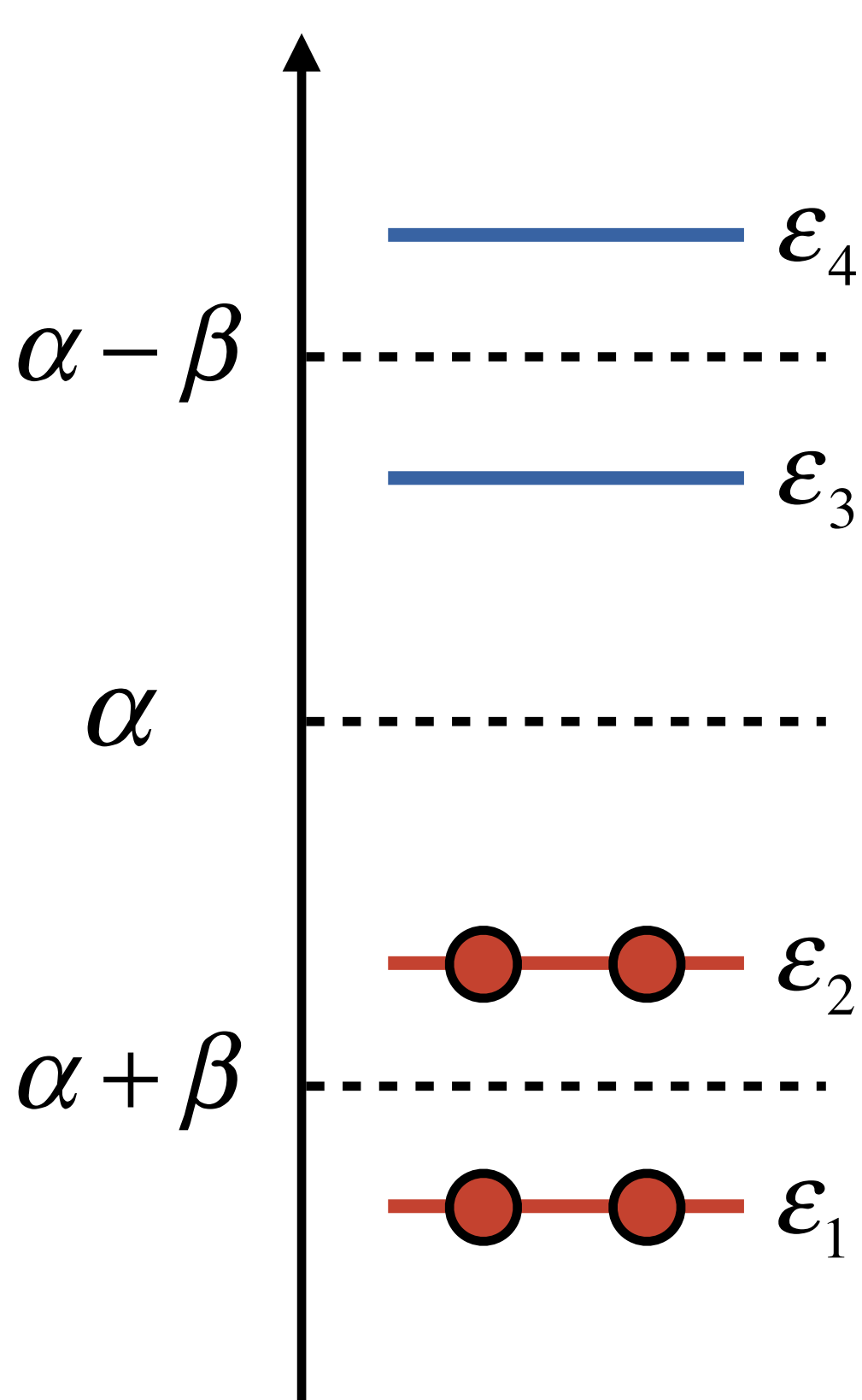
第6回  
分子軌道から共役分子系の  
化学反応を読み解く

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

# 前回の復習：ブタジエンの $\pi$ 電子状態



Q) コンピュータを使ってヒュッケル法を解く方法は？

<http://m.hulis.free.fr/hulis.html>

The screenshot shows the HuLiS HTML5 interface in a browser window. The page title is "HuLiS HTML5 is a Huckel and Lewis program for tablets and smartphones". Below the title, there is a description: "This version is optimized for tablets and Google Chrome. The classic Java version is runnable on the website of HuLiS. Several resources can be found at the website, such as the online tutorial."

The interface is divided into two main sections: "Huckel" (left, blue background) and "Lewis Mesomery" (right, orange background). The "Huckel" section includes a central panel for drawing molecules, a toolbar with navigation and calculation buttons (back, forward, settings, HuLiS logo), and a list of atom types (i, hij,  $\Psi_i$ ,  $q_i$ ) and buttons for "Results" and "Erase all". The "Lewis Mesomery" section includes buttons for "Generate all", "Create", "Results", "Erase 1", and "Erase mesomery", along with a percentage symbol button.

In the center, there is a vertical axis labeled from -5 to 5, representing energy levels. Below it, a "Charge" field is set to 0, with minus and plus buttons.

Below the main interface, there is a slider to "Choose the number of structures" set to n=0. At the bottom left, a blue box displays the total wavefunction and energy:  $\Psi_{tot}$  and  $E_{tot} = 0\beta$ .

At the bottom of the browser window, there is a link: "Visit the full version (Java) at the HuLiS website."

Q) コンピュータを使ってヒュッケル法を解く方法は？

<http://m.hulis.free.fr/hulis.html>



Q) 共役ポリマーの HOMO-LUMO エネルギー差は？

A) N個の炭素原子を持つポリエンのHOMO-LUMO エネルギー差を計算すると

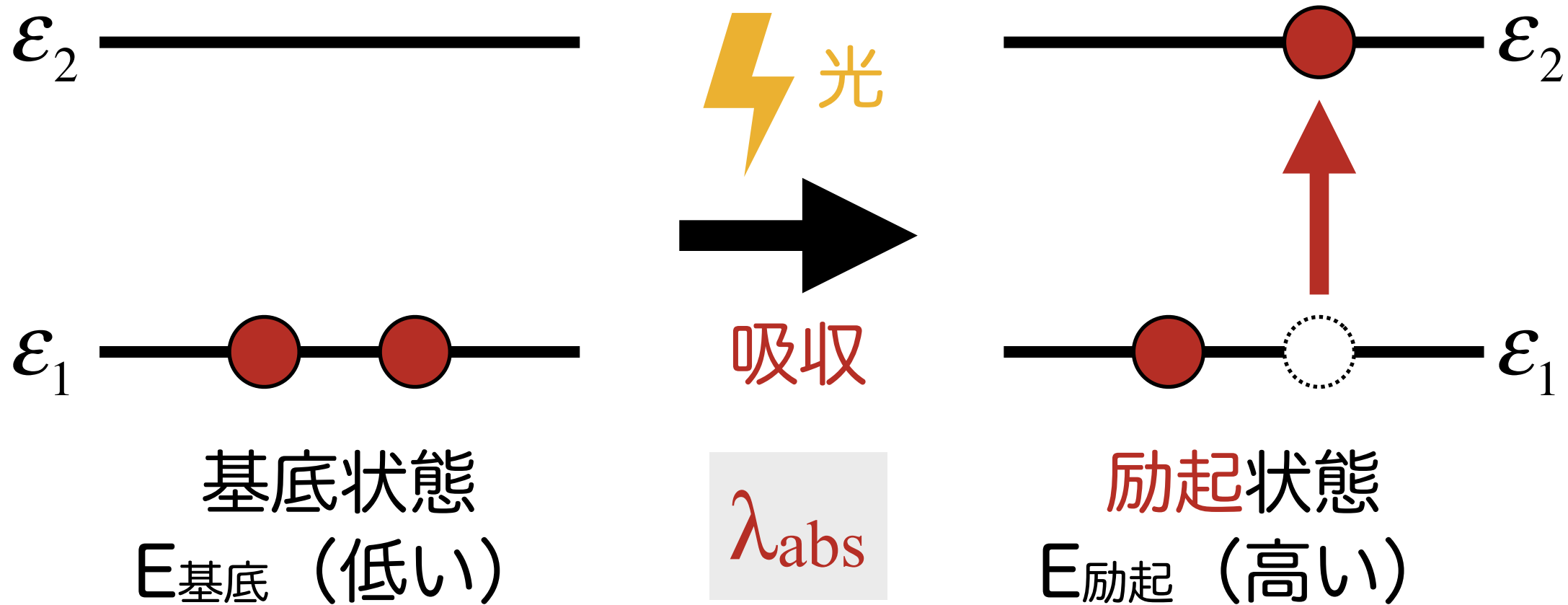
$N$	$\epsilon_{\text{HOMO}}$	$\epsilon_{\text{LUMO}}$	$\Delta E_{\text{HOMO-LUMO}}$
2	$\alpha + \beta$	$\alpha - \beta$	$-2.000\beta$
4	$\alpha + 0.618\beta$	$\alpha - 0.618\beta$	$-1.236\beta$
6	演習 (8)		
8			
10			
12			

➡ エチレン

➡ ブタジエン

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) 共役分子系が光を吸収すると？

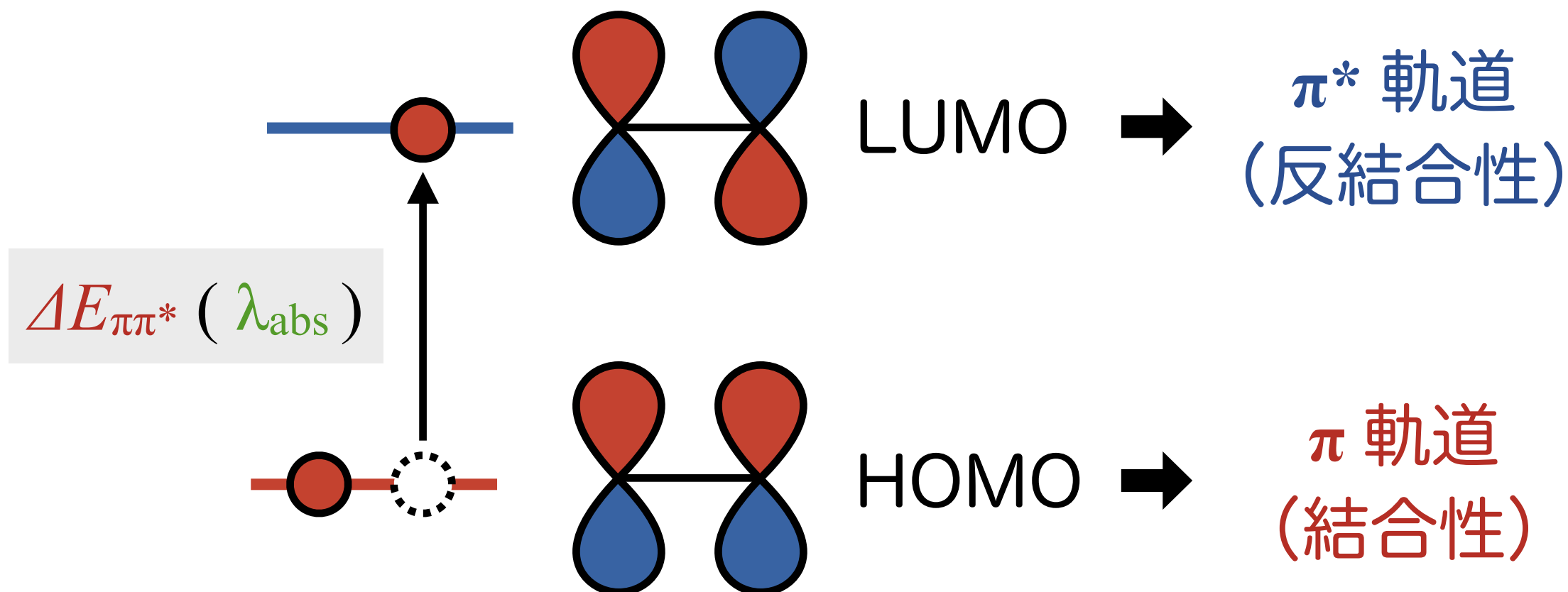
A)  $\pi$  軌道にある電子が,  $\pi^*$  軌道へ遷移する

→  $\pi\pi^*$  遷移 とよぶ

→  $\Delta E_{\pi\pi^*} = 1240 / \lambda_{\text{abs}}$

$\pi\pi^*$  遷移エネルギー [eV]

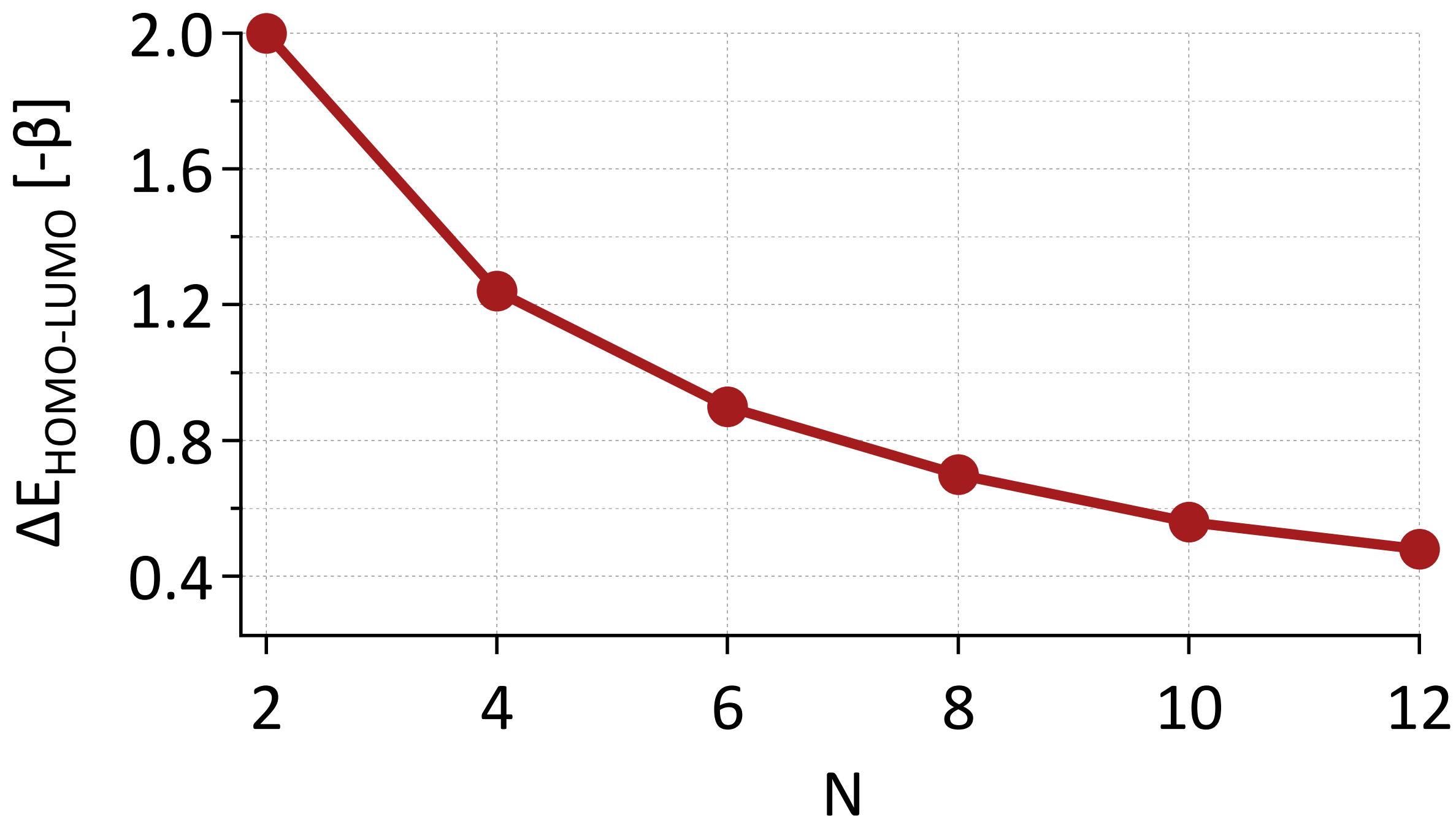
光の吸収波長 [nm]





Q) 共役ポリマーの  $\pi\pi^*$  遷移エネルギーは？

$$\Delta E_{\text{HOMO-LUMO}} = \Delta E_{\pi\pi^*} \propto (\lambda_{\text{abs}})^{-1}$$



Q) エチレンの吸収波長 ( $\lambda_{\text{abs}}$ ) を量子化学計算の結果から推測すると?

A) 推測される吸収波長 (nm) は

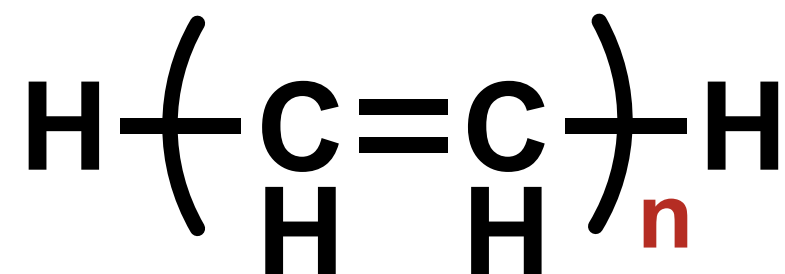
$$\begin{aligned}\Delta E_{\text{HOMO-LUMO}} &= -2\beta \quad \rightarrow \text{共鳴積分 } \beta = -4 \text{ [eV]} \\ &= -2 \times (-4) = 8 \text{ [eV]}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\lambda_{\text{abs}} &= 1240 / \Delta E_{\text{HOMO-LUMO}} \\ &= 1240 / 8 = 155 \text{ [nm]}\end{aligned}$$

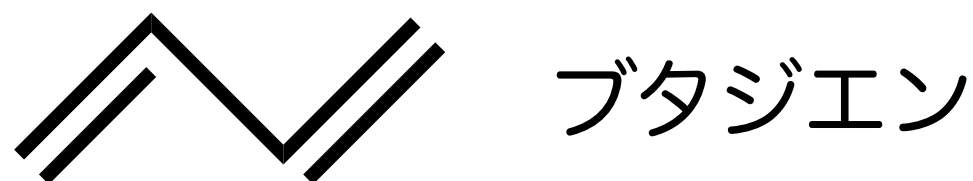
実験値は  $\lambda_{\text{abs}} = 165 \text{ nm}$  計算結果とよく一致している

Q) 鎖状共役系の 実験結果 (吸収スペクトル) は?

鎖長: 2



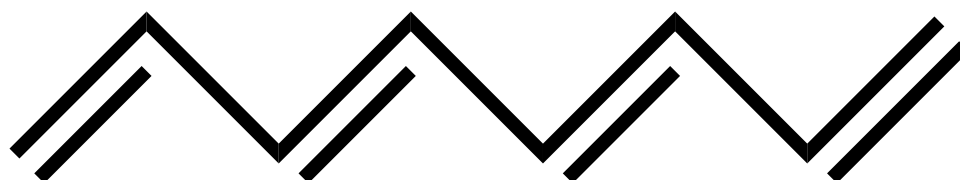
鎖長: 4



鎖長: 6



鎖長: 8

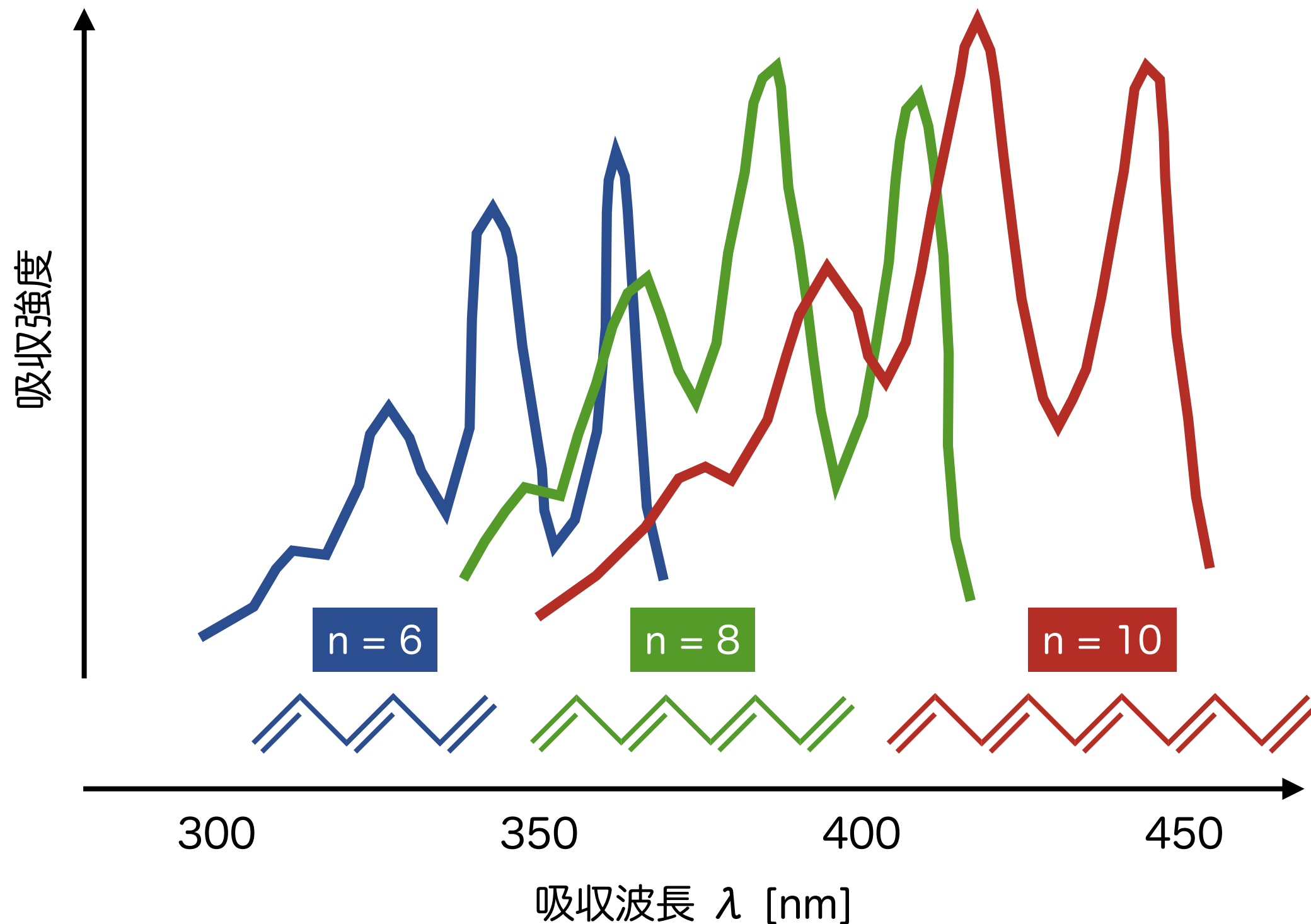


鎖長: 10



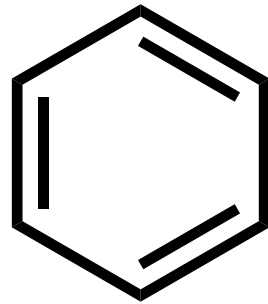
Q) 鎖状共役系の 実験結果 (吸収スペクトル) は?

A) 分子鎖が長くなると, 吸収波長が長くなる



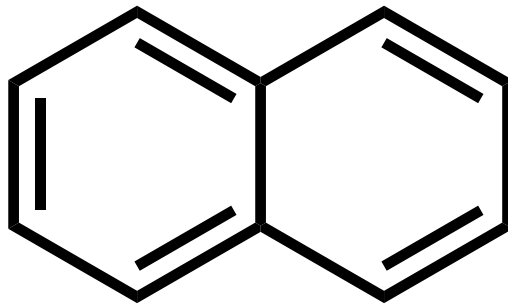
Q) 環状共役系の 実験結果 (吸収スペクトル) は?

環数 : 1



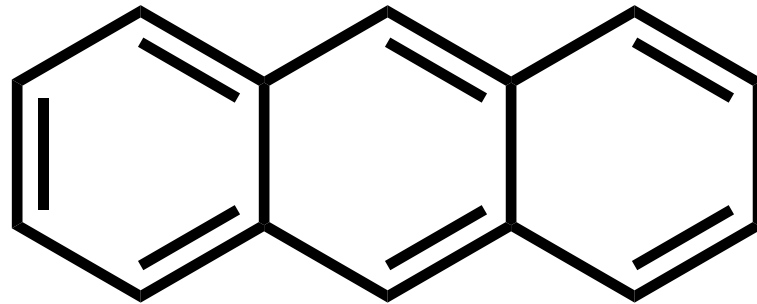
ベンゼン

環数 : 2



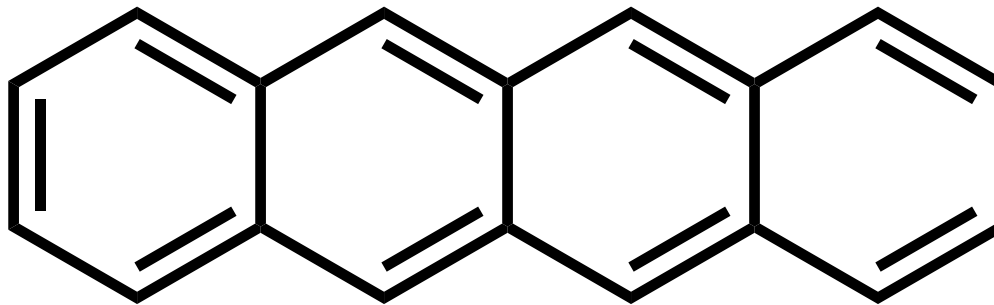
ナフタレン

環数 : 3



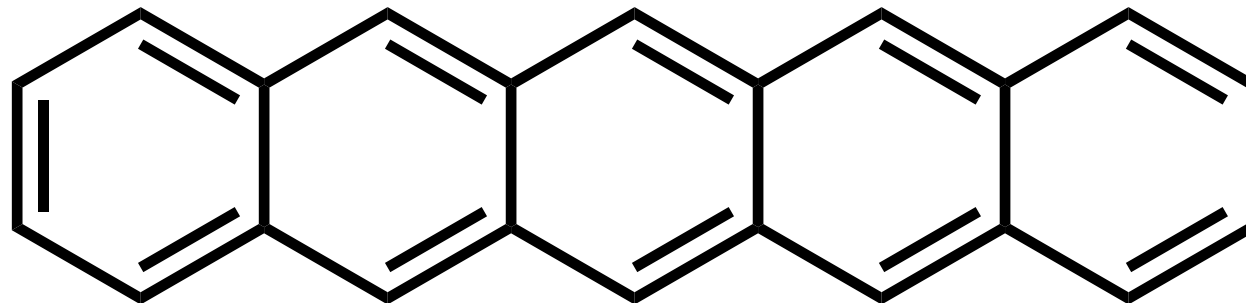
アントラセン

環数 : 4



ナフタセン

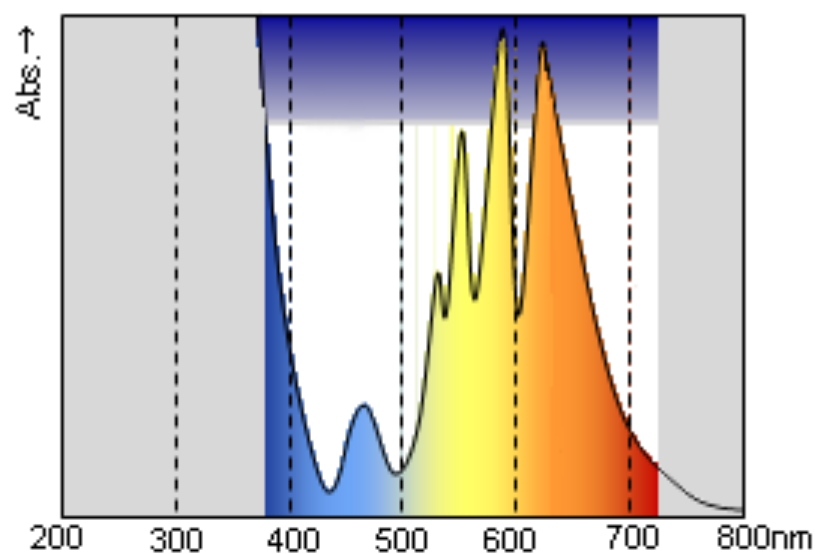
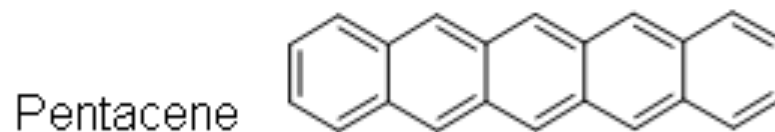
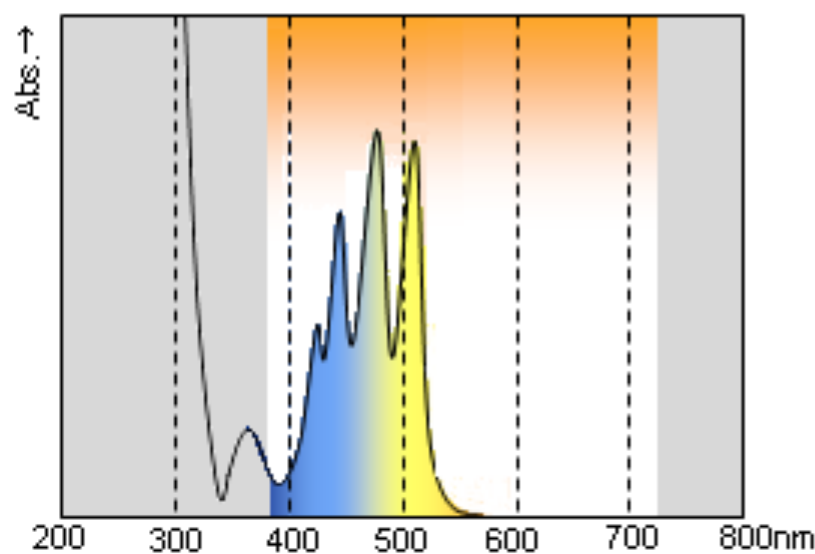
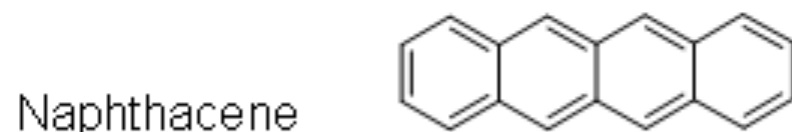
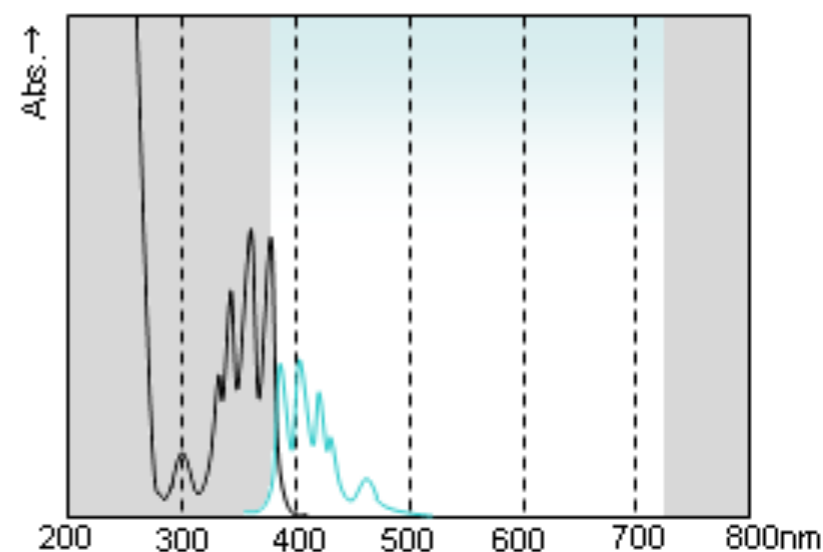
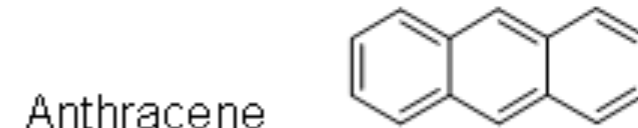
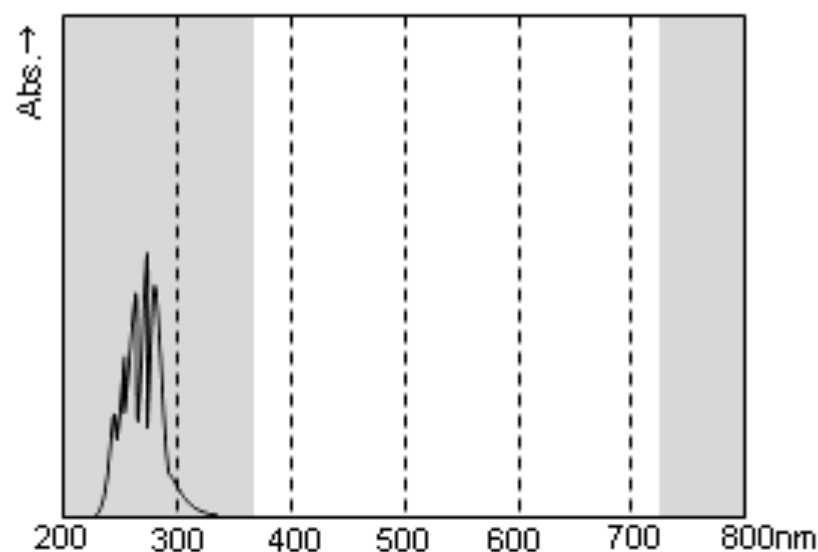
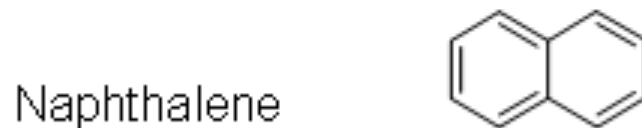
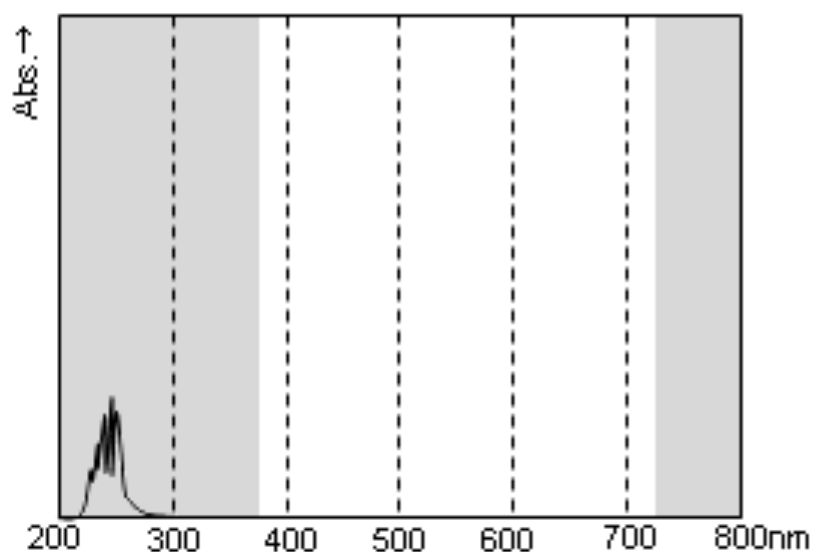
環数 : 5



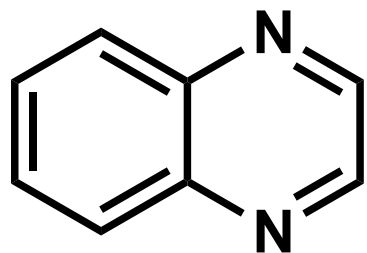
ペンタセン

Q) 環状共役系の 実験結果 (吸収スペクトル) は?

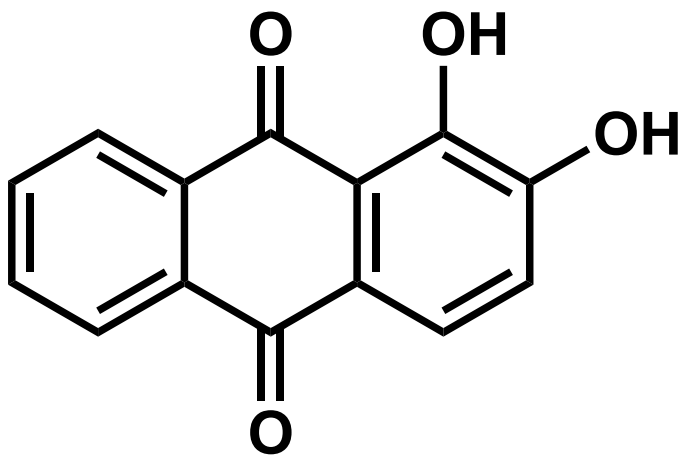
A) 環の数が増えると, 吸収波長が 長くなる



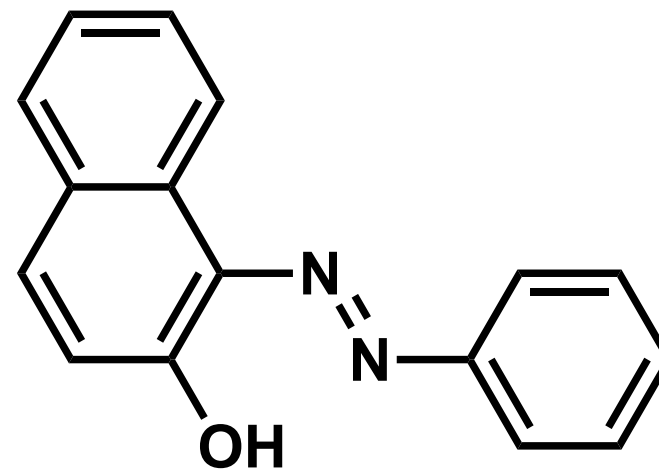
Q) 色素分子系の色は？



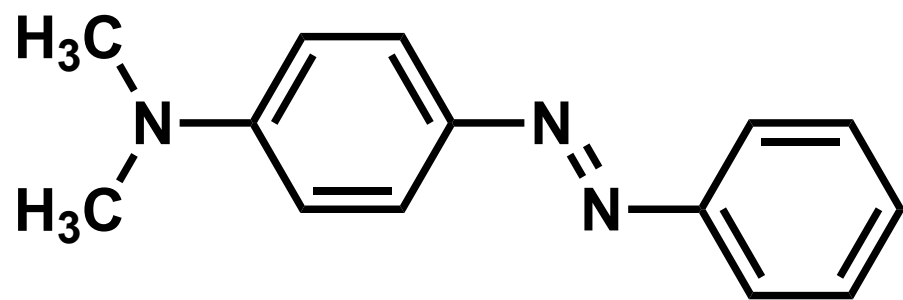
キノキサリン



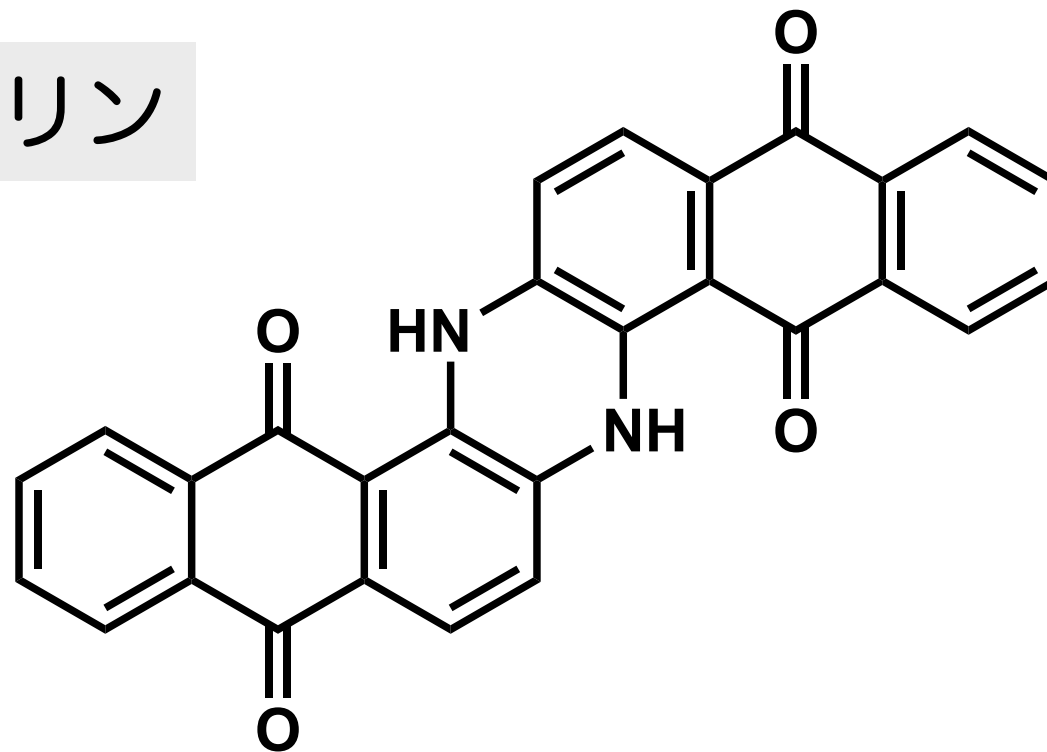
アリザリン



オレンジ II



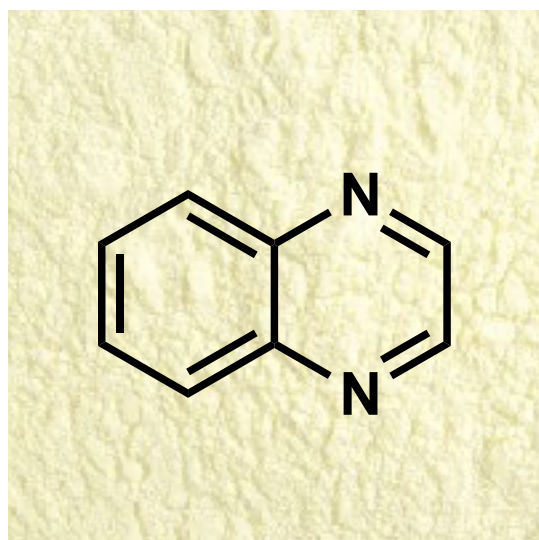
メチルオレンジ



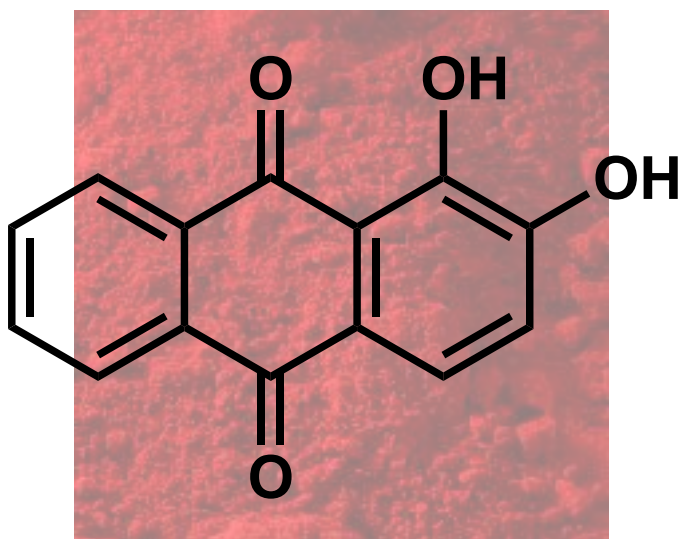
インダンスレン

Q) 色素分子系の色は？

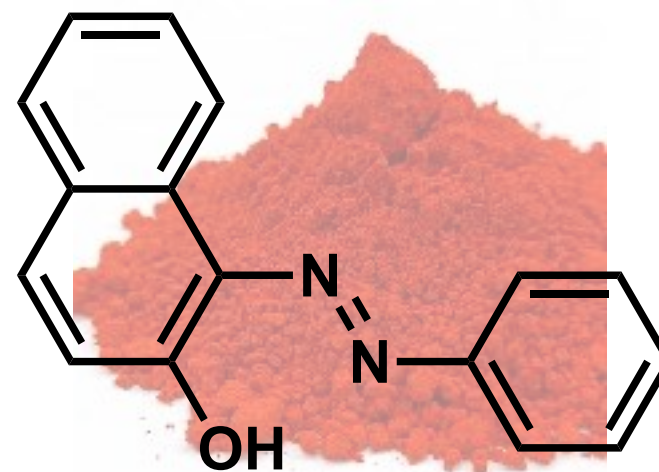
A)



キノキサリン



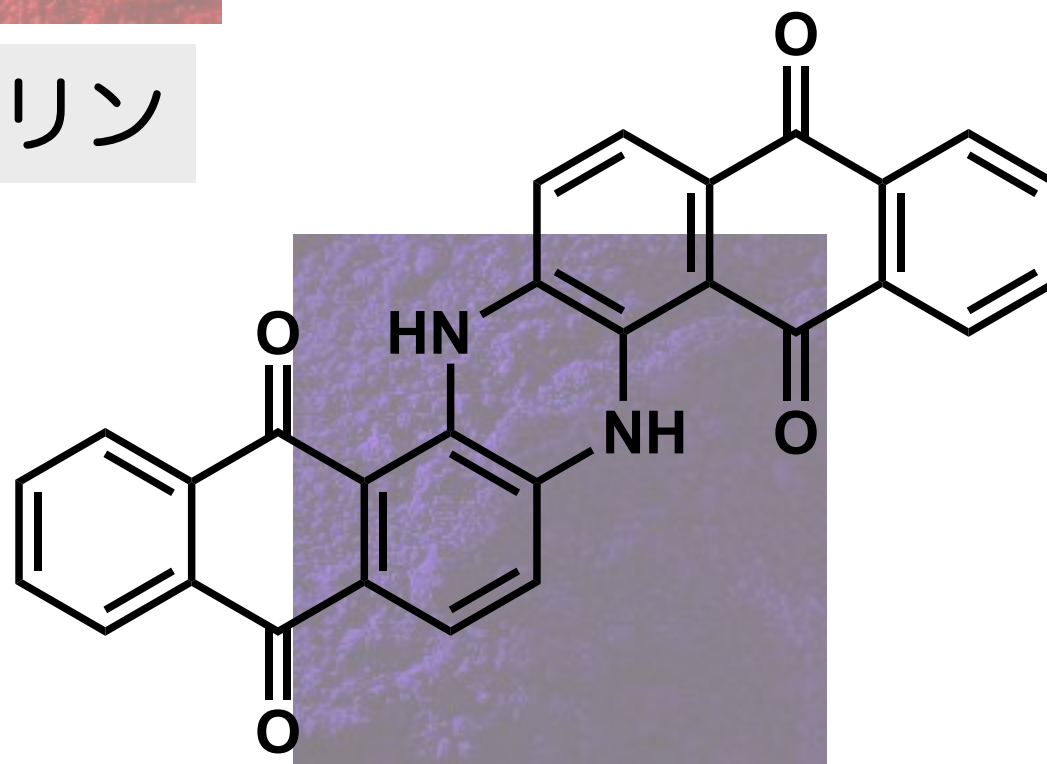
アリザリン



オレンジ II



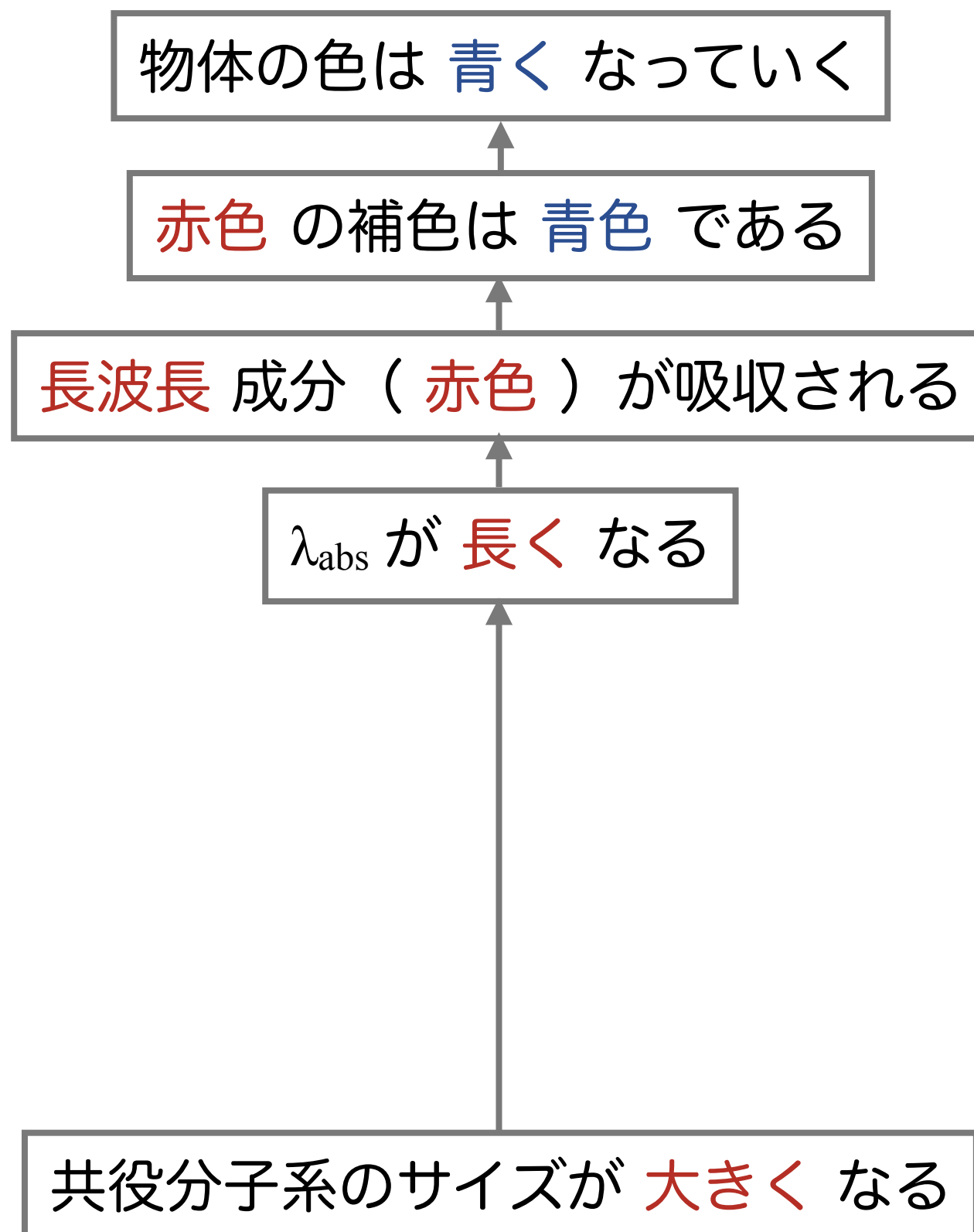
メチルオレンジ



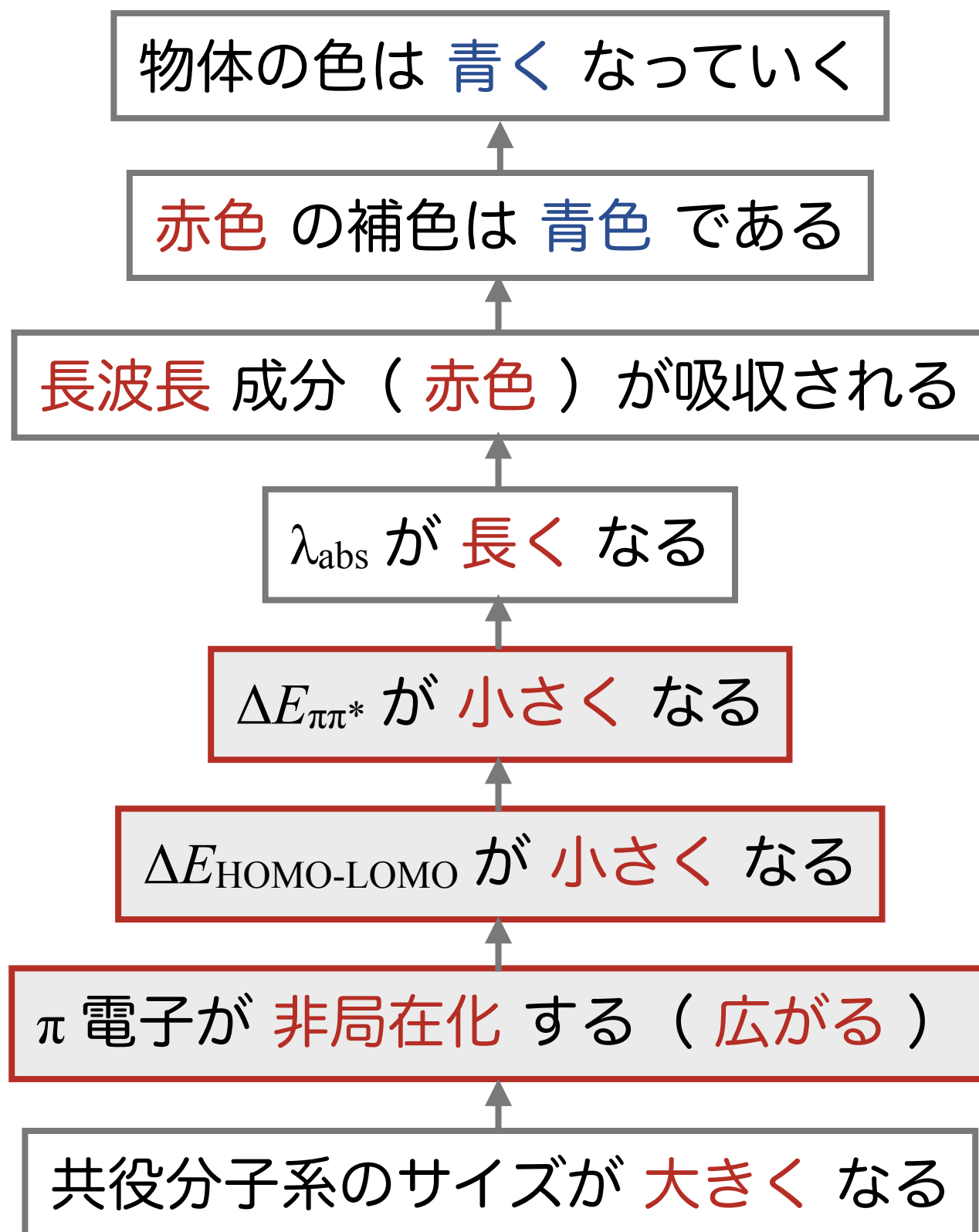
インダンスレン



Q) 共役分子系の「光吸収の特徴」は？



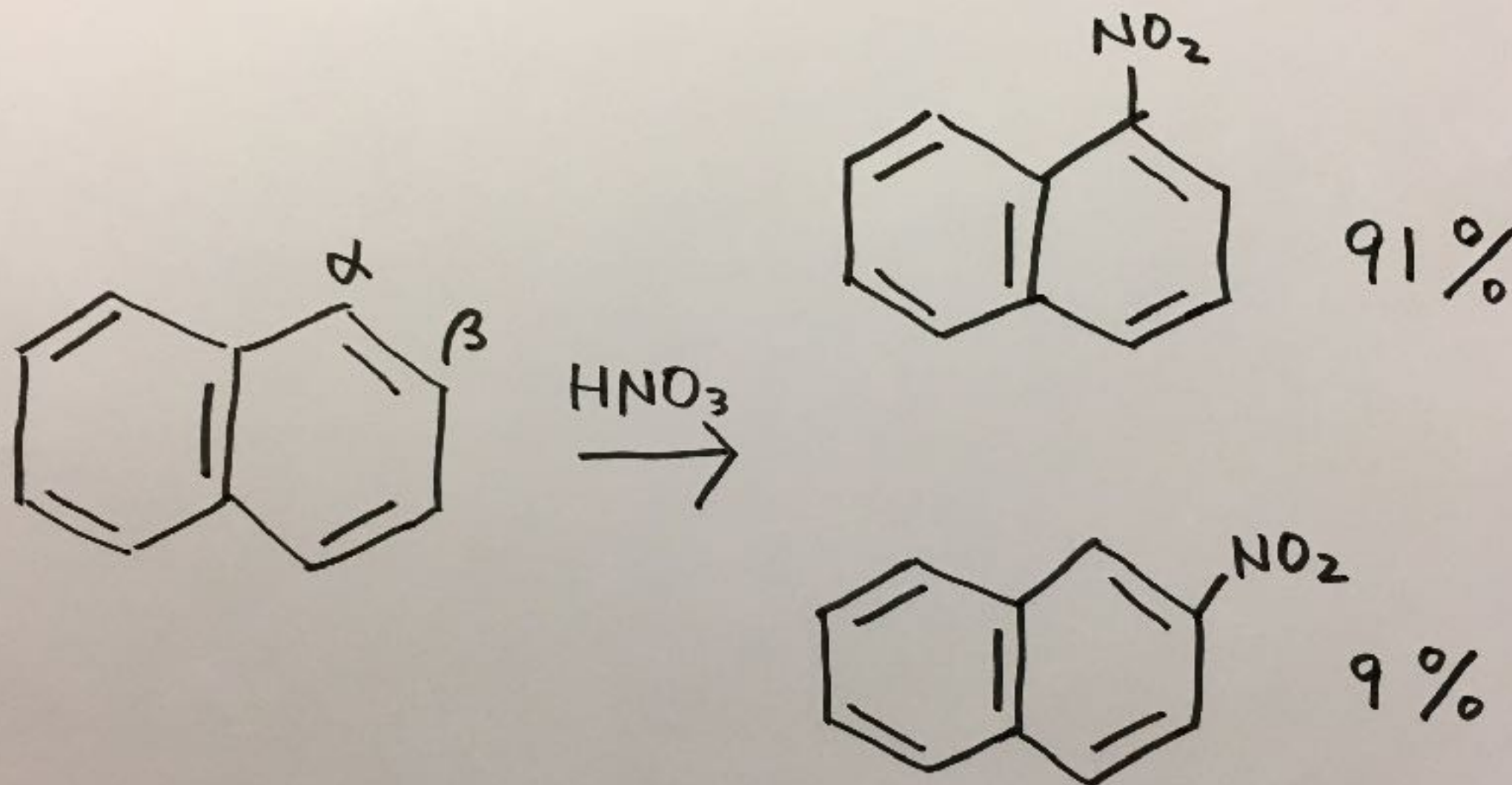
Q) 共役分子系の「光吸収の特徴」は？



化学結合の強さ・電荷分布を予測する

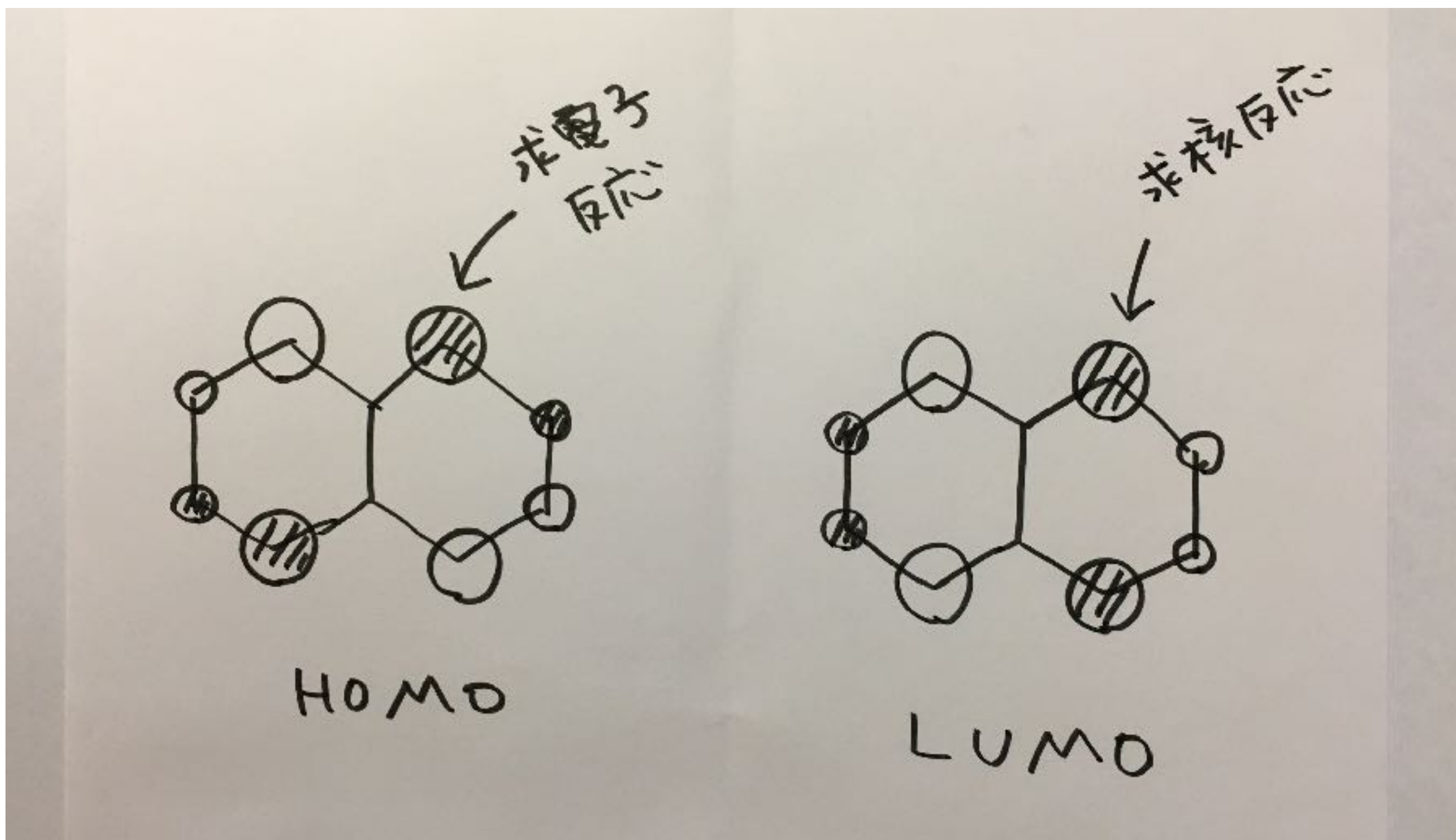
Q) 化学的な「**図解思考の技術**」を身に付けると？

A) 分子軌道を「**図**」として読み解き，分子の性質をロジカルに分析することができるようになる



Q) 化学的な「**図解思考の技術**」を身に付けると？

A) 分子軌道を「**図**」として読み解き，分子の性質をロジカルに分析することができるようになる





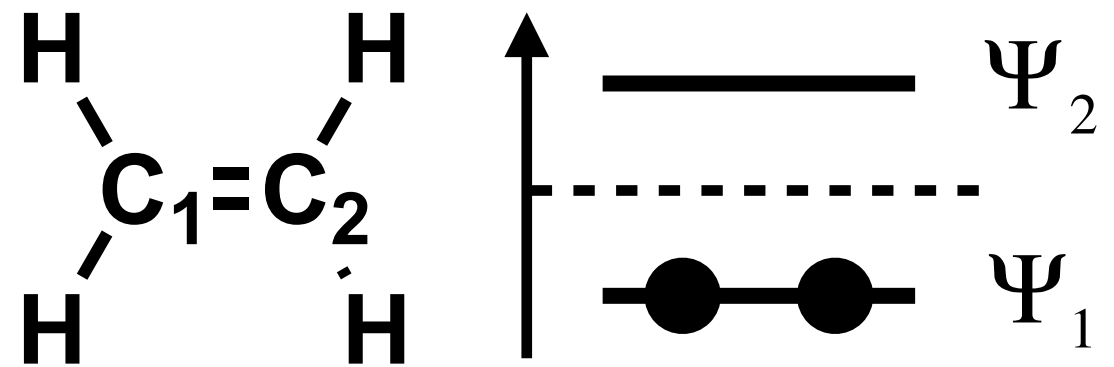
Q) ( $\pi$ ) 電子密度とは？

A) 展開係数に各軌道の電子数  $n_i$  を掛けて足した値

$$Q_u = \sum_{i=1}^{\text{occ}} n_i \left( C_u^{(i)} \right)^2$$

例) エチレンの場合

$$\Psi_1 = \underbrace{\frac{1}{\sqrt{2}}}_{C_1} \varphi_1 + \underbrace{\frac{1}{\sqrt{2}}}_{C_2} \varphi_2$$



$$Q_1 =$$

?

# ブタジエンの電子密度は

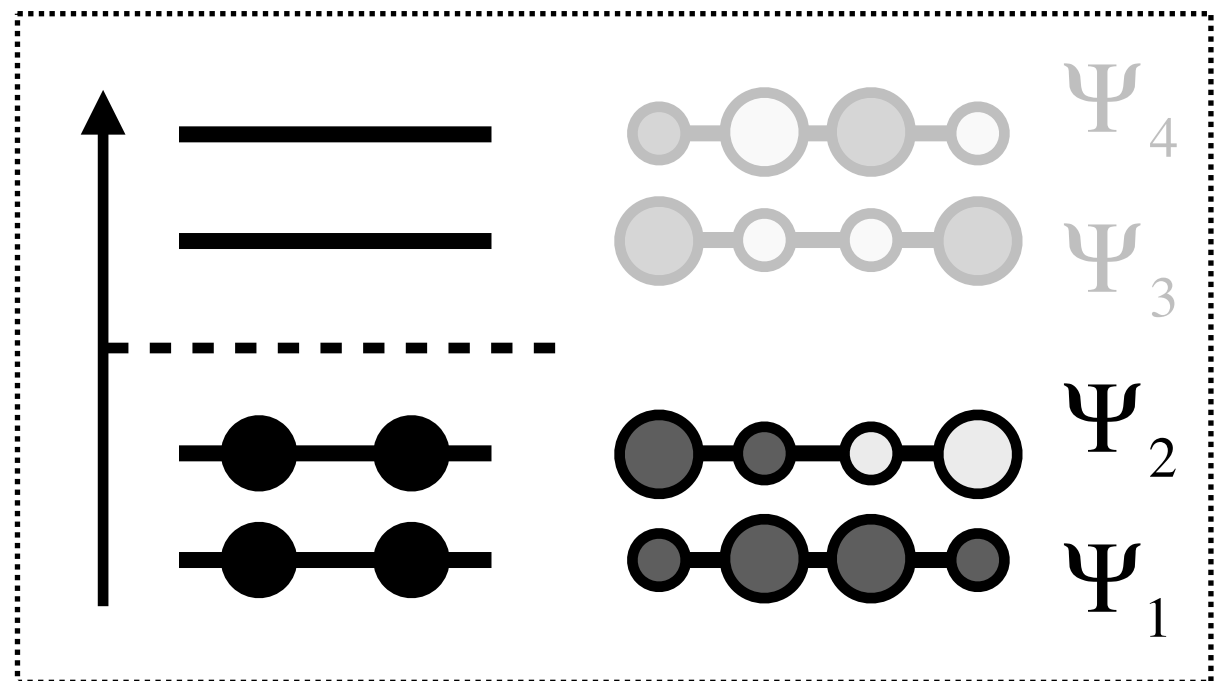
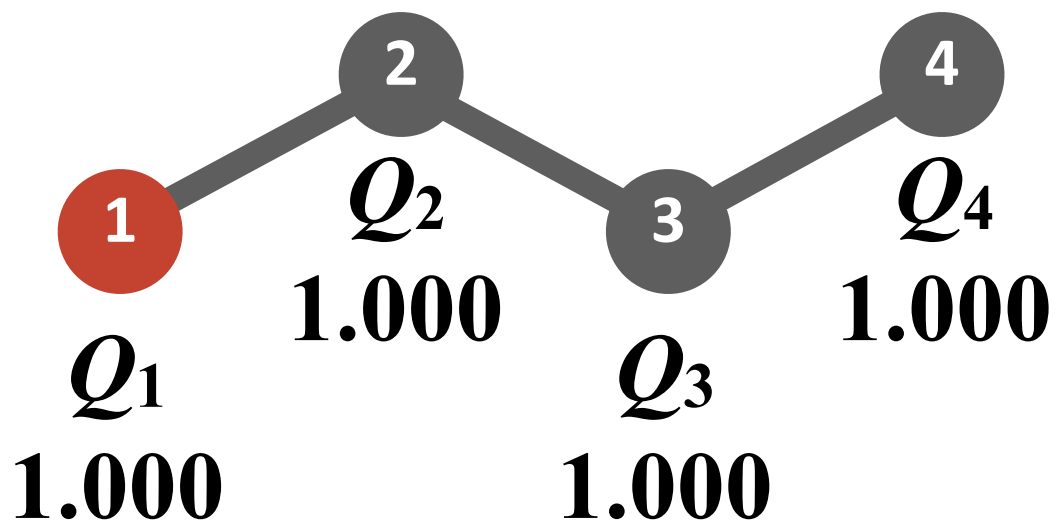
$$\begin{cases} \Psi_1 = 0.3717 \varphi_1 + 0.6015 \varphi_2 + 0.6015 \varphi_3 + 0.3717 \varphi_4 \\ \Psi_2 = 0.6015 \varphi_1 + 0.3717 \varphi_2 - 0.3717 \varphi_3 - 0.6015 \varphi_4 \end{cases}$$

$\Psi_1$  の  $\varphi_1$  の係数

$$Q_1 = 2 \times (0.3717)^2 + 2 \times (0.6015)^2$$

$$= \boxed{?}$$

$\Psi_2$  の  $\varphi_1$  の係数





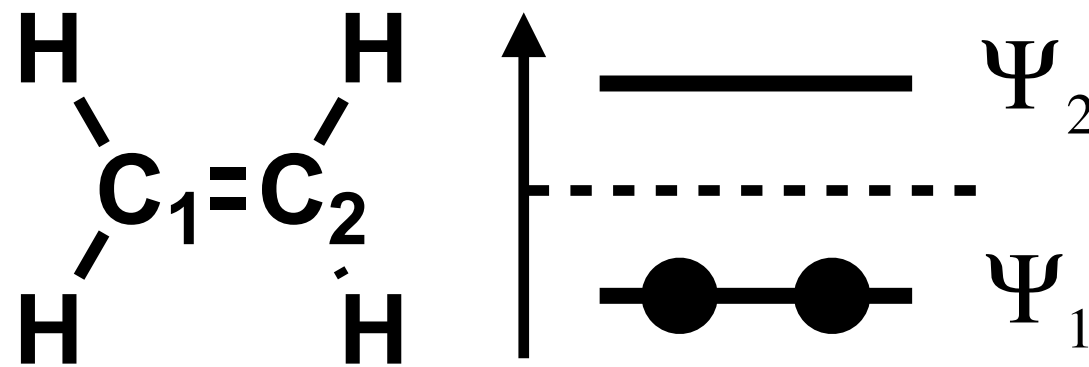
Q) ( $\pi$ ) 結合次数とは？

A) 2つの原子の展開係数に電子数を掛けてを足した値

$$P_{uv} = \sum_{i=1}^{\text{OCC}} n_i C_u^{(i)} C_v^{(i)}$$

例) エチレンの場合

$$\Psi_1 = \underbrace{\frac{1}{\sqrt{2}}}_{C_1} \varphi_1 + \underbrace{\frac{1}{\sqrt{2}}}_{C_2} \varphi_2$$



$$P_{12} = \boxed{\text{?}}$$

# ブタジエンの結合次数は

$$\begin{cases} \Psi_1 = 0.3717 \varphi_1 + 0.6015 \varphi_2 + 0.6015 \varphi_3 + 0.3717 \varphi_4 \\ \Psi_2 = 0.6015 \varphi_1 + 0.3717 \varphi_2 - 0.3717 \varphi_3 - 0.6015 \varphi_4 \end{cases}$$

$\Psi_1: \varphi_1$

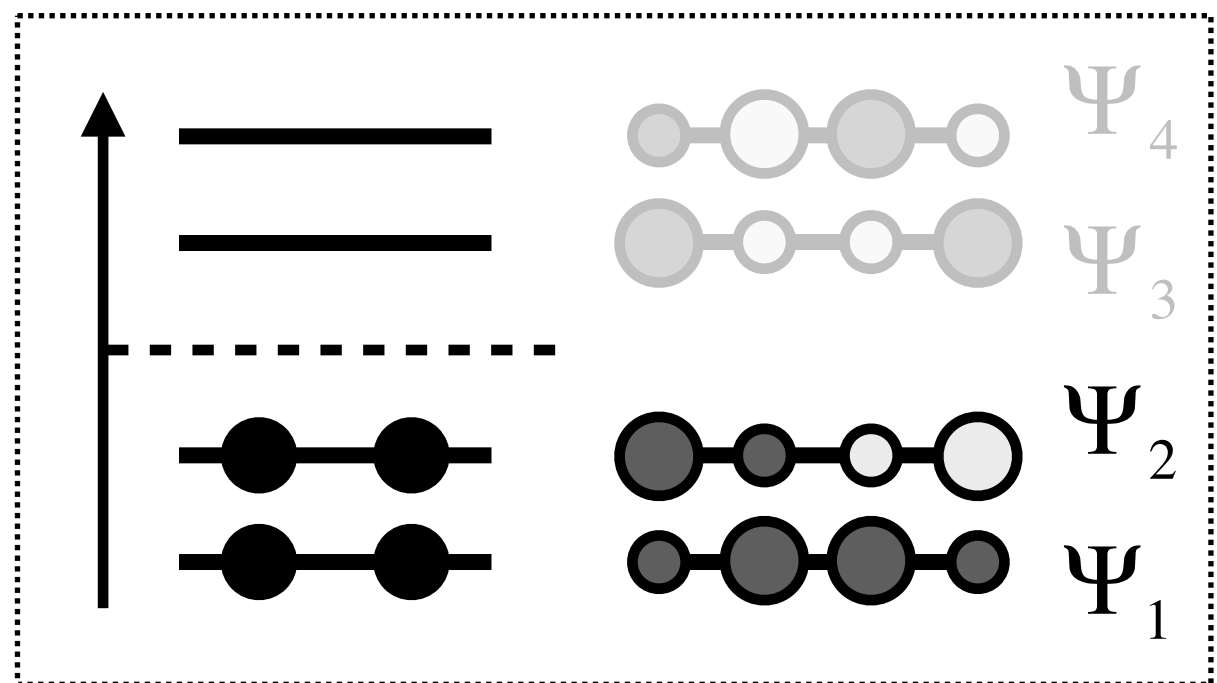
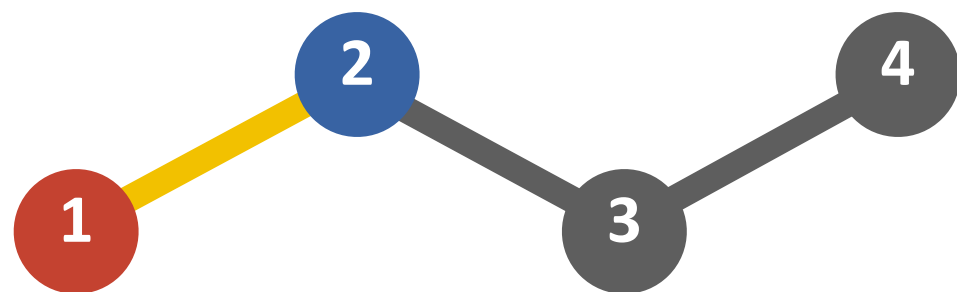
$\Psi_1: \varphi_2$

$\Psi_2: \varphi_1$

$\Psi_2: \varphi_2$

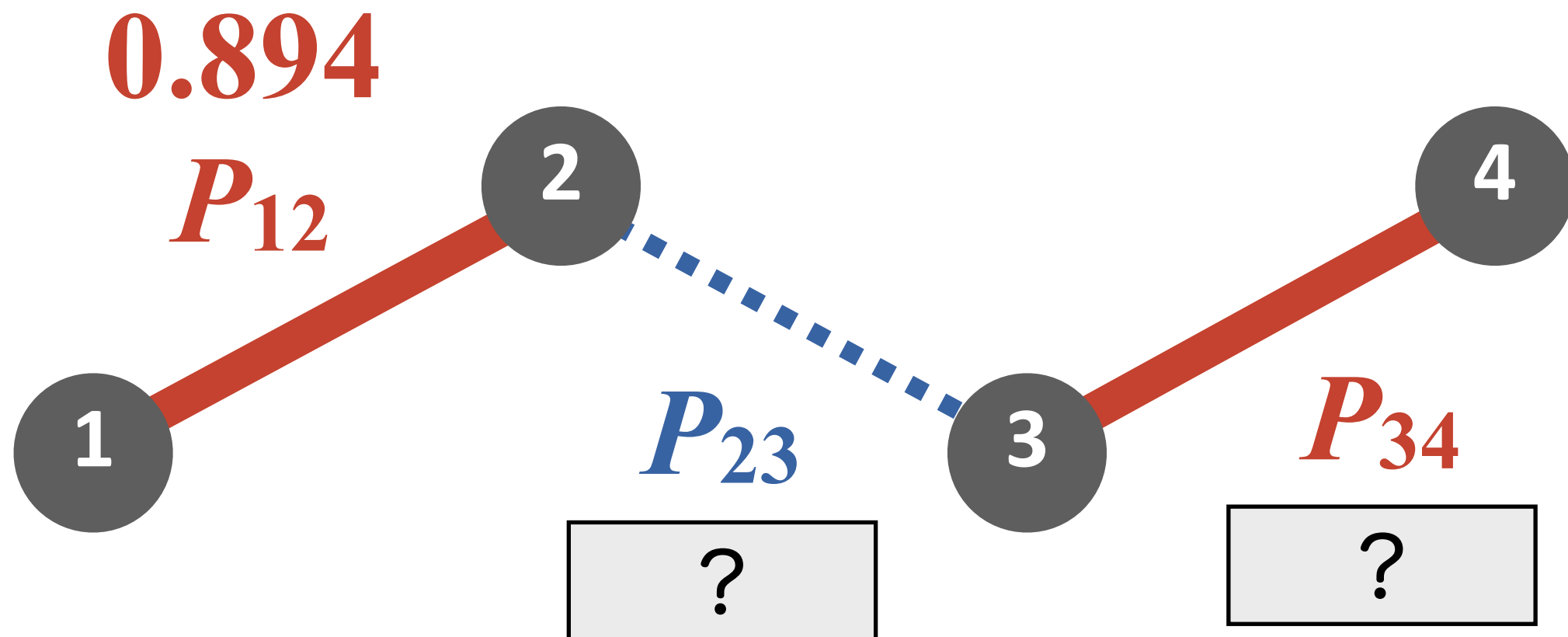
$$P_{12} = 2 \times (+0.3717) \times (+0.6015) + 2 \times (+0.6015) \times (+0.3717)$$

$$= \boxed{\text{演習(9) 問1}}$$



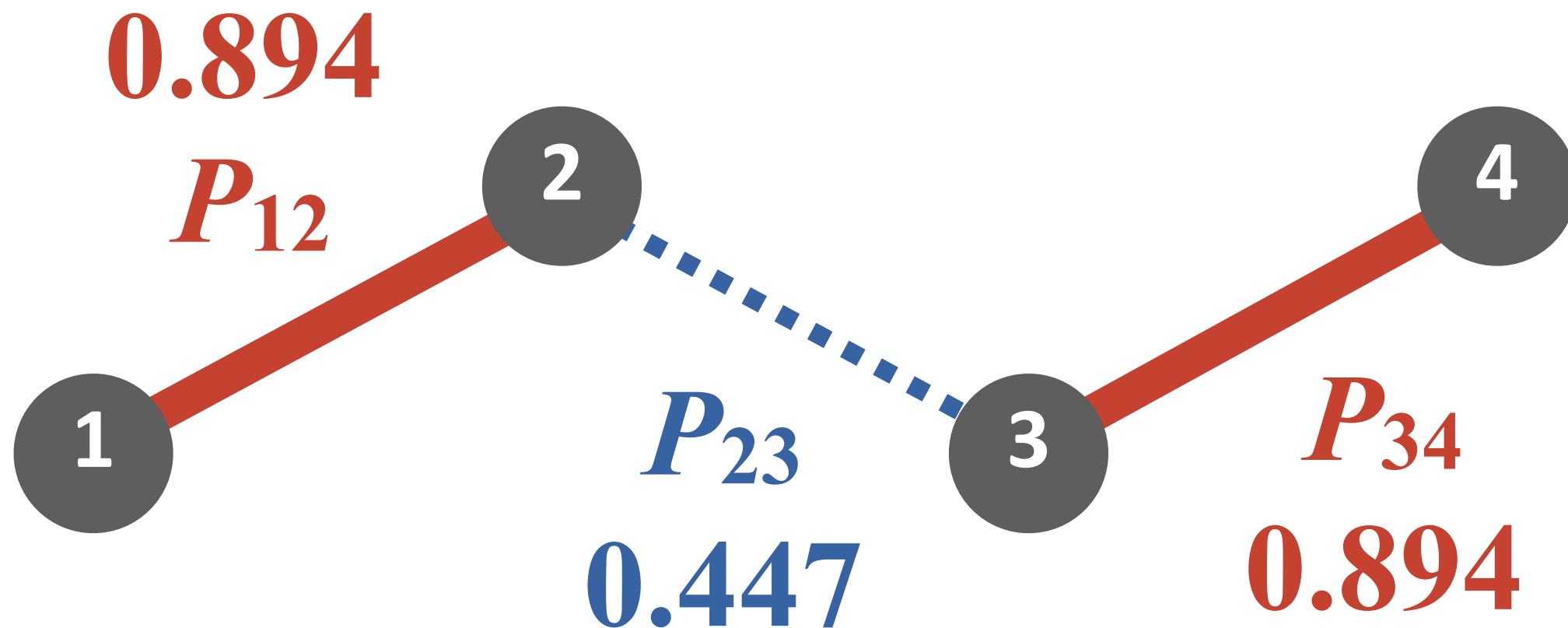
# 演習プリント (9)

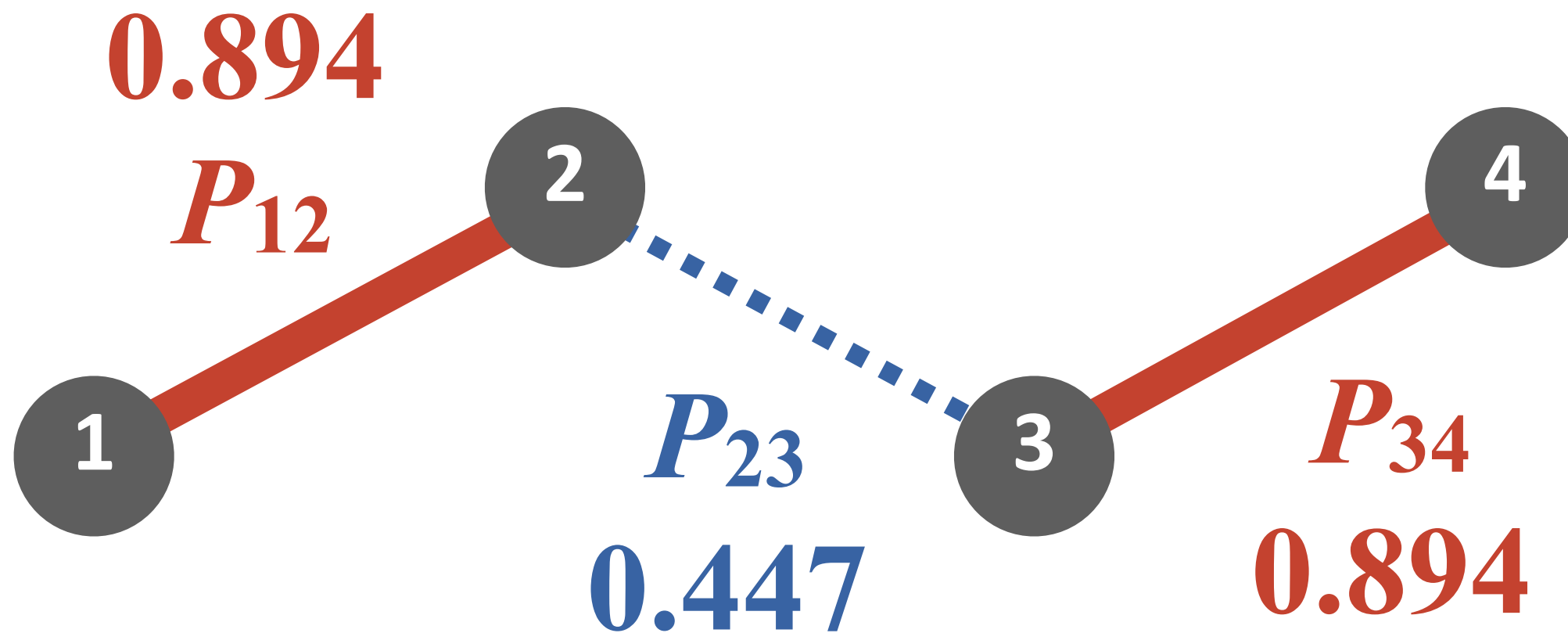
問1) ブタジエンの3つの $\pi$ 結合の結合次数  
 $P_{uv}$ の値を答えよ。



## 演習プリント (9)

問2) 問1の結果から、ブタジエンの2番目と3番目の炭素間を繋ぐ結合は、基底状態では、他の結合に比べて距離が ( **長く** ・ 短く ) になっている。



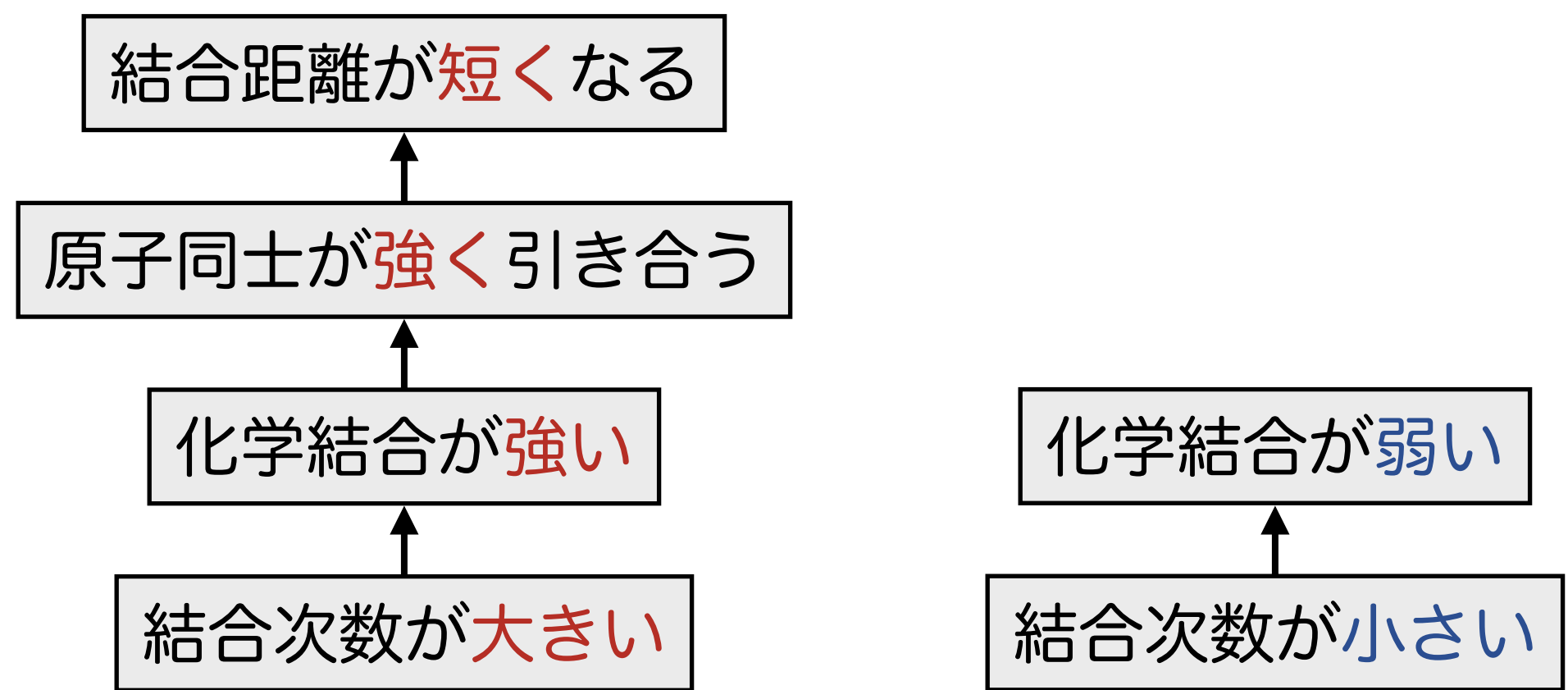
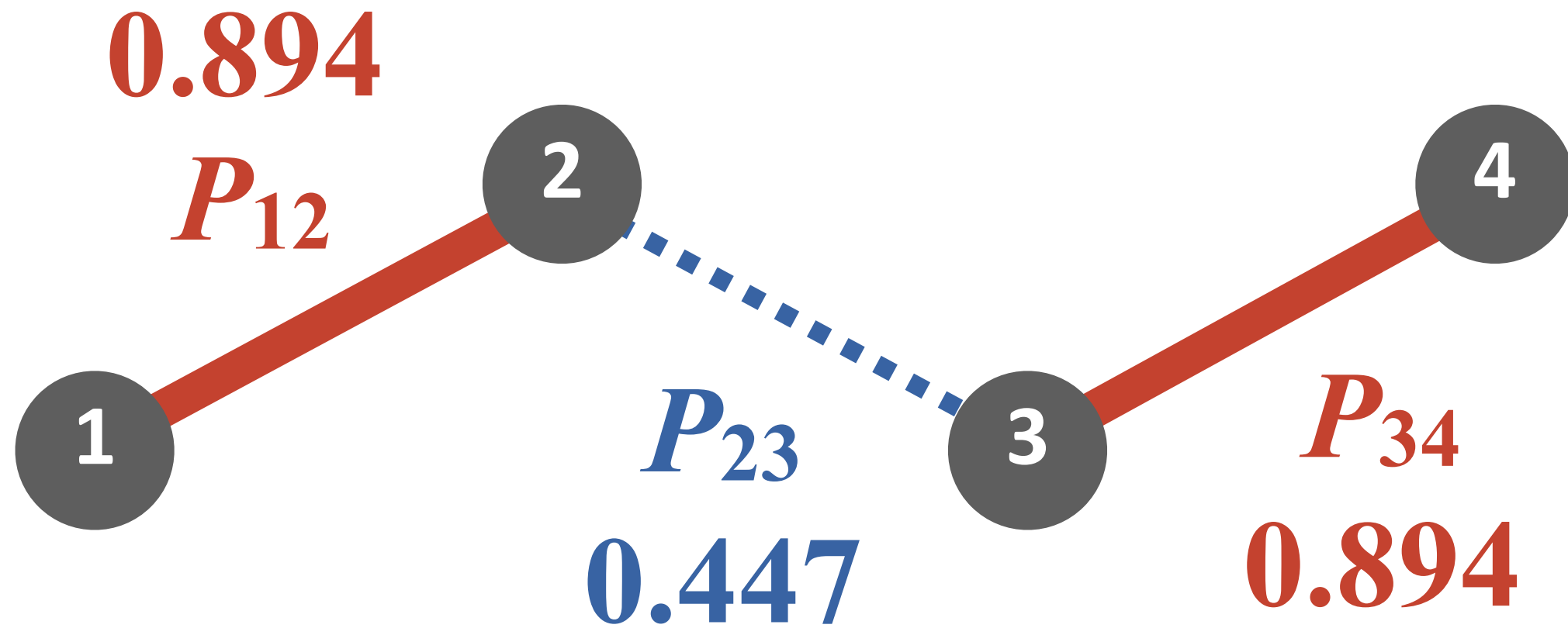


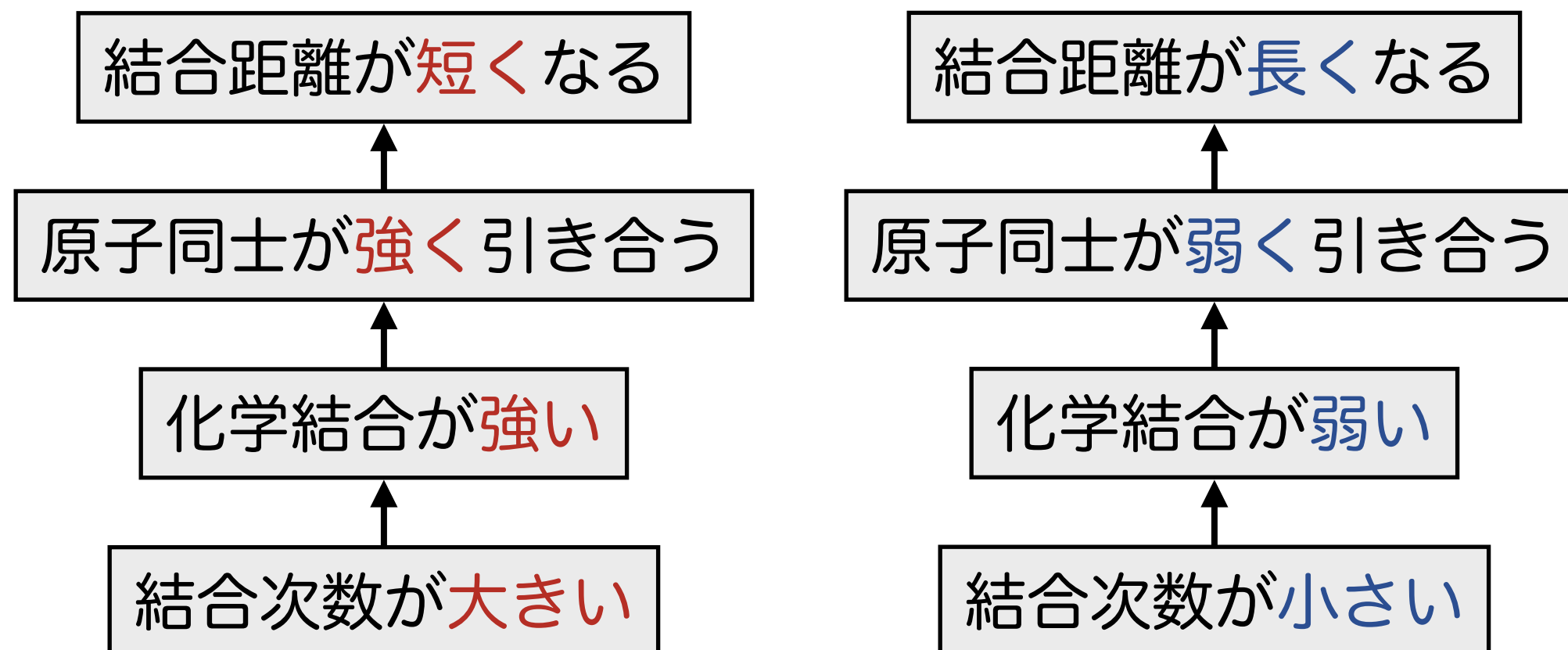
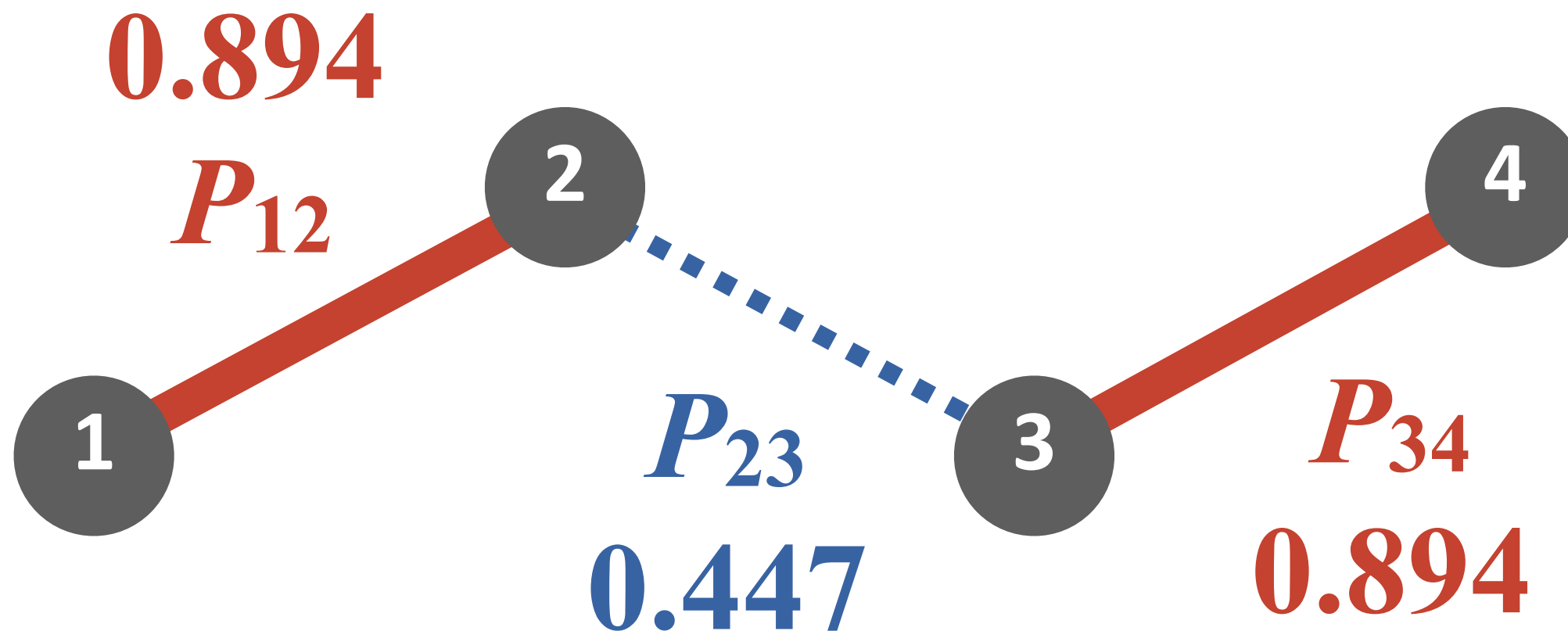
化学結合が強い

化学結合が弱い

結合次数が大きい

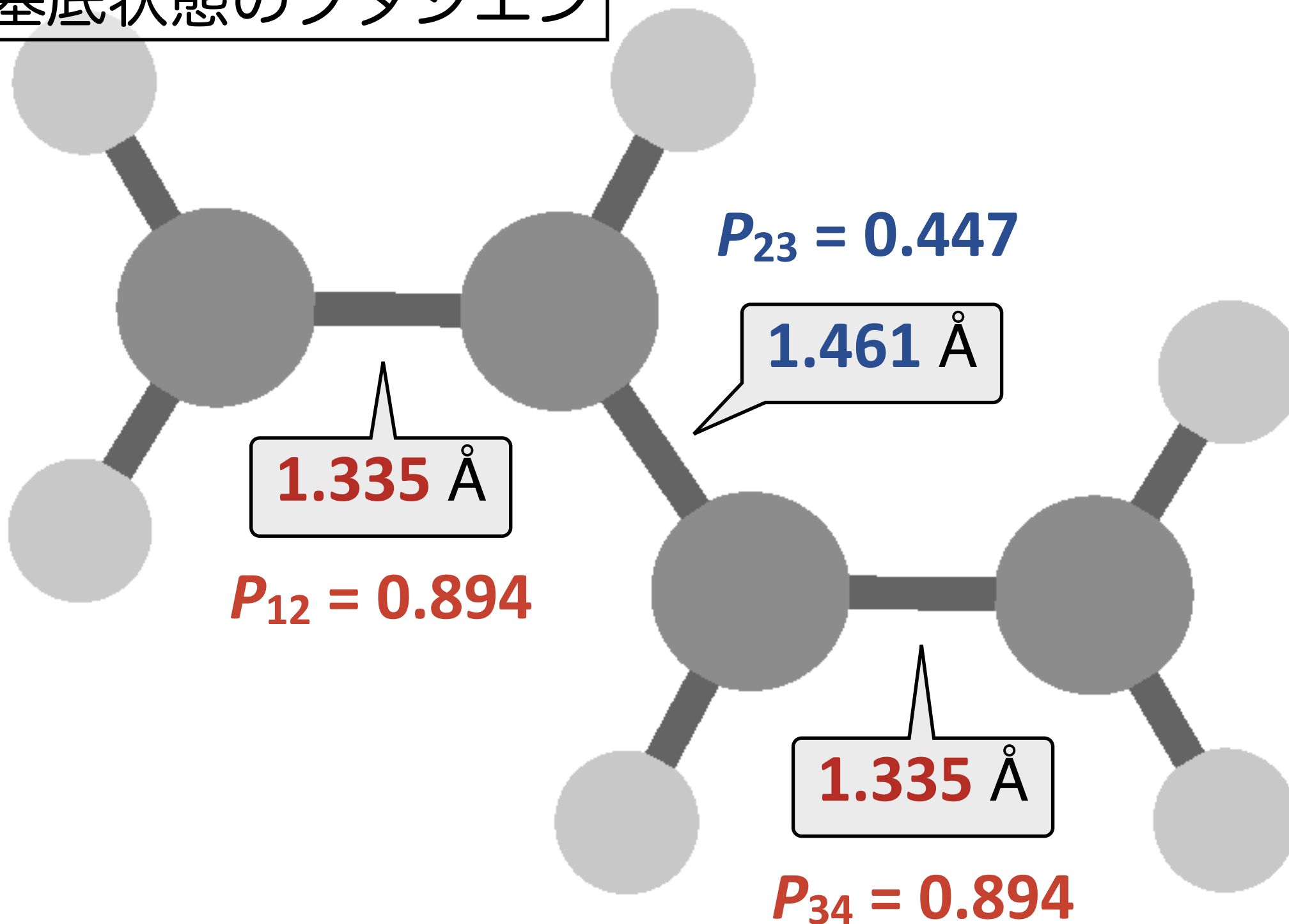
結合次数が小さい





Q) 高精度な量子化学計算と比較すると？

基底状態のブタジエン

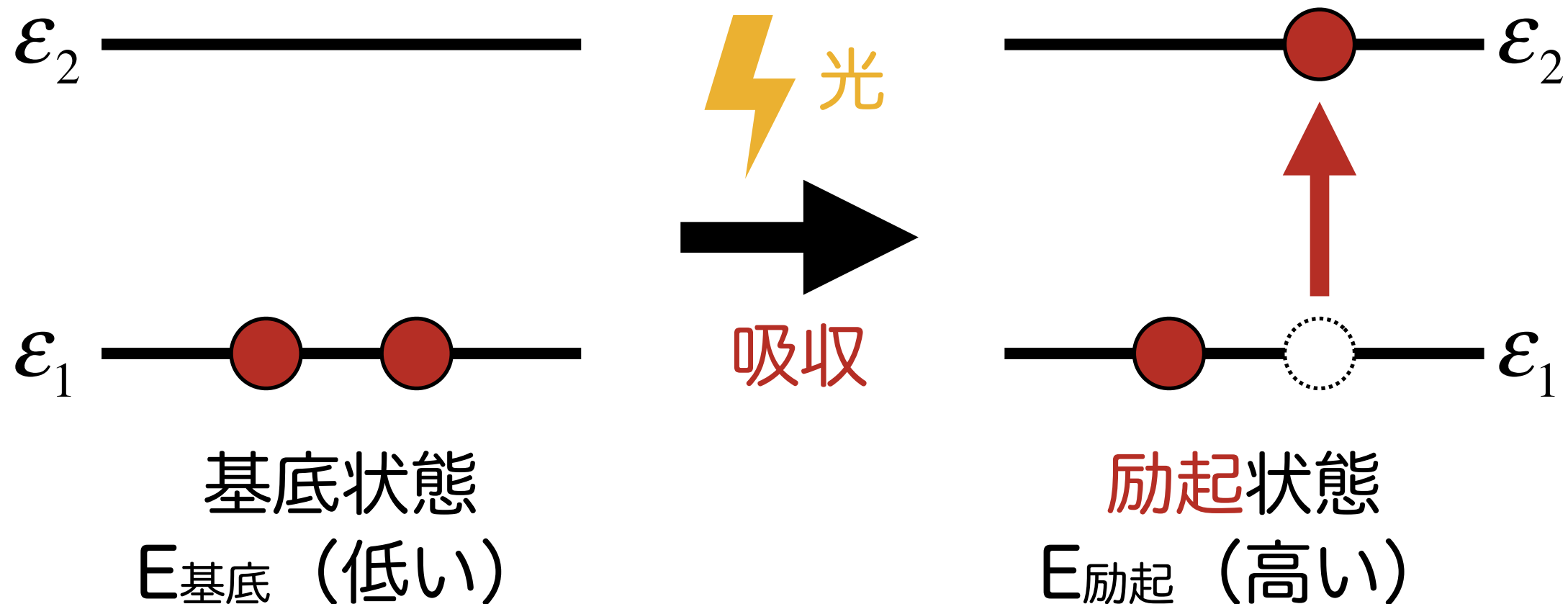




分子の構造変化を推測する

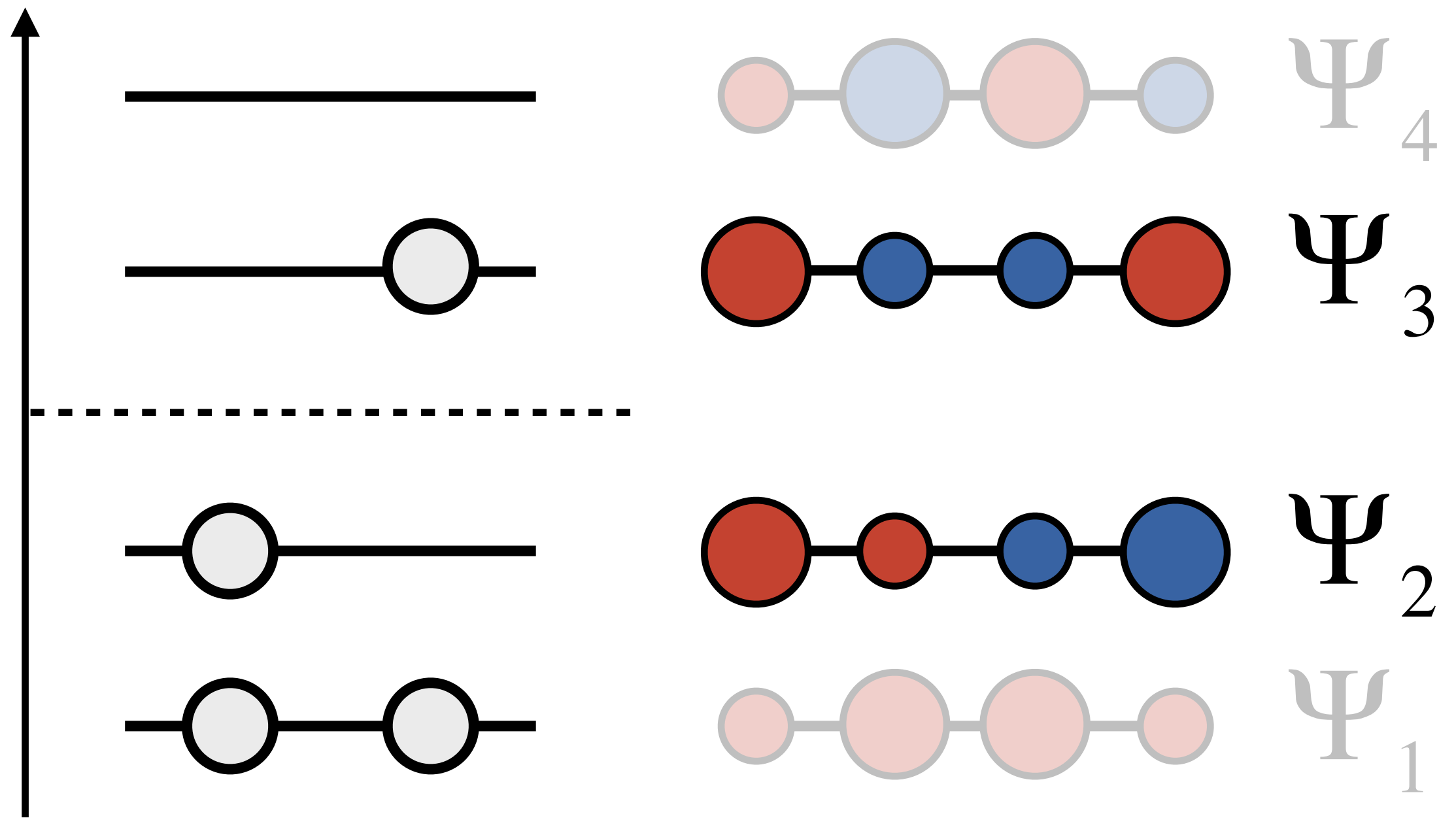
Q) 光の吸収とは？

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) ブタジエンが  $\pi \pi^*$  励起すると？

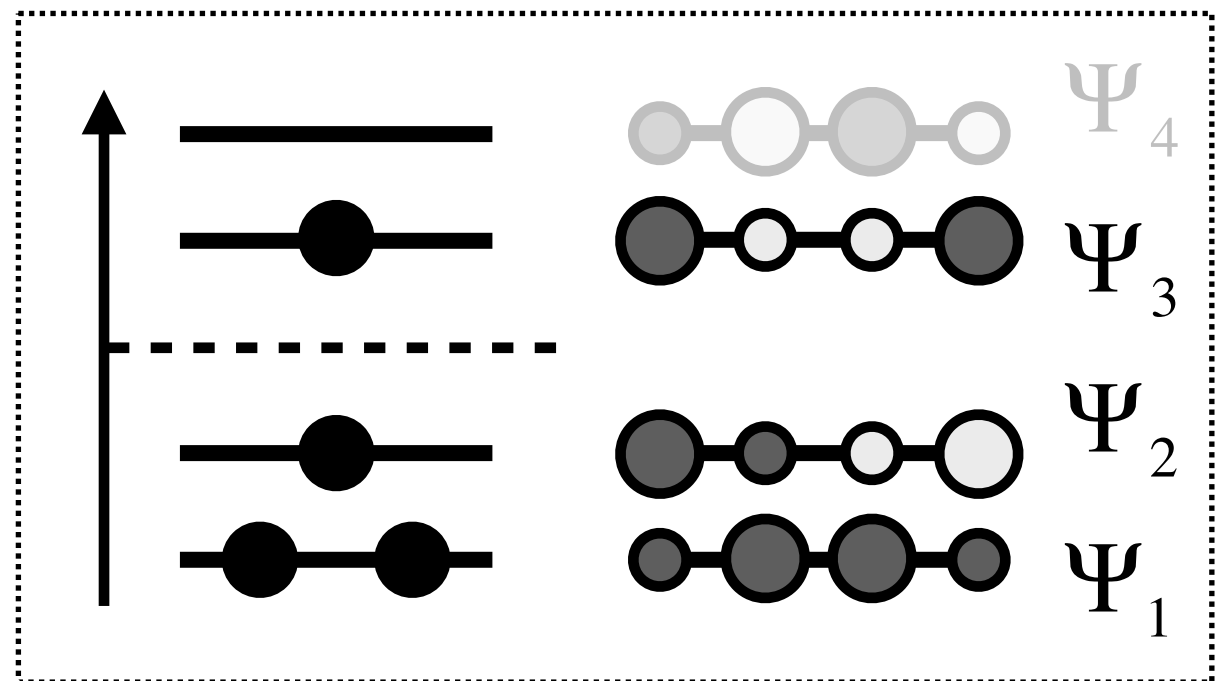
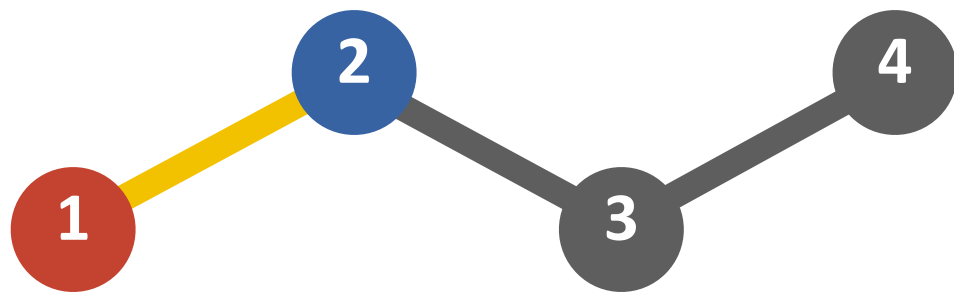


$\pi \pi^*$  励起したブタジエンの結合次数は

$$\begin{cases} \Psi_1 = 0.3717 \varphi_1 + 0.6015 \varphi_2 + 0.6015 \varphi_3 + 0.3717 \varphi_4 \\ \Psi_2 = 0.6015 \varphi_1 + 0.3717 \varphi_2 - 0.3717 \varphi_3 - 0.6015 \varphi_4 \\ \Psi_3 = 0.6015 \varphi_1 - 0.3717 \varphi_2 - 0.3717 \varphi_3 + 0.6015 \varphi_4 \end{cases}$$

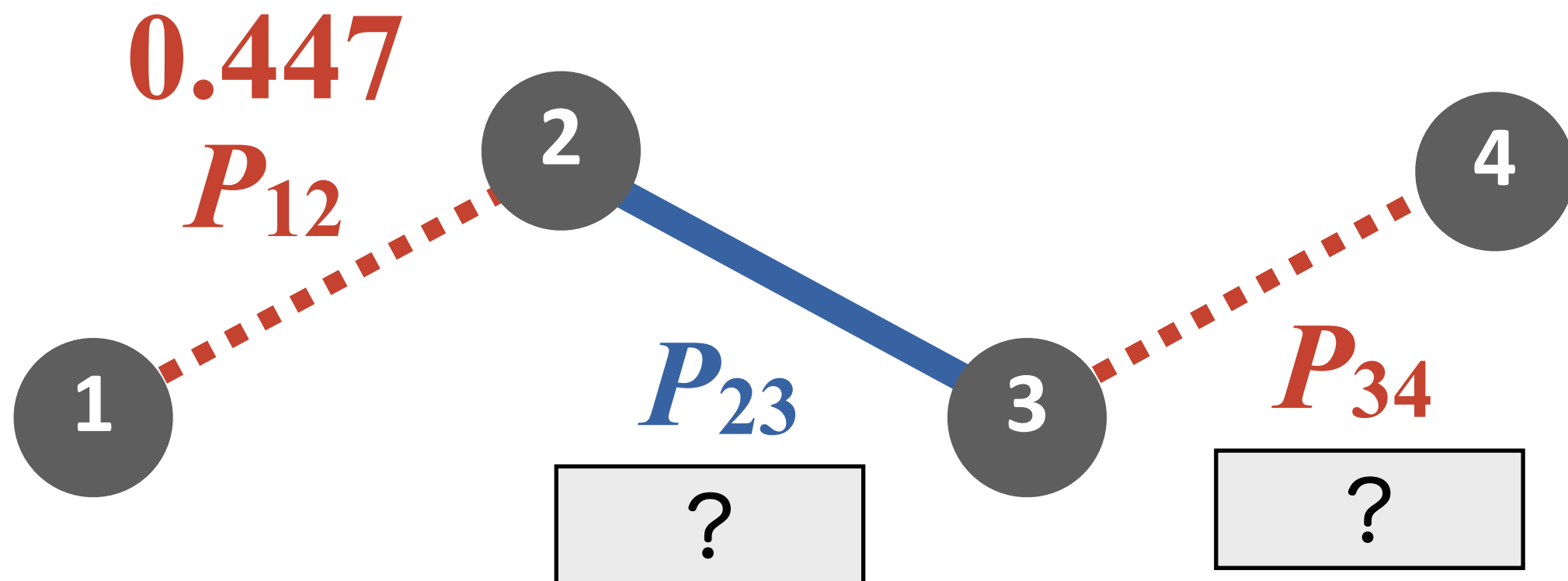
$$\begin{aligned} P_{12} = & 2 \times (+0.3717) \times (+0.6015) \quad \Psi_1 \\ & + 1 \times (+0.6015) \times (+0.3717) \quad \Psi_2 \\ & + 1 \times (+0.6015) \times (-0.3717) \quad \Psi_3 \end{aligned}$$

= 演習(9) 問3



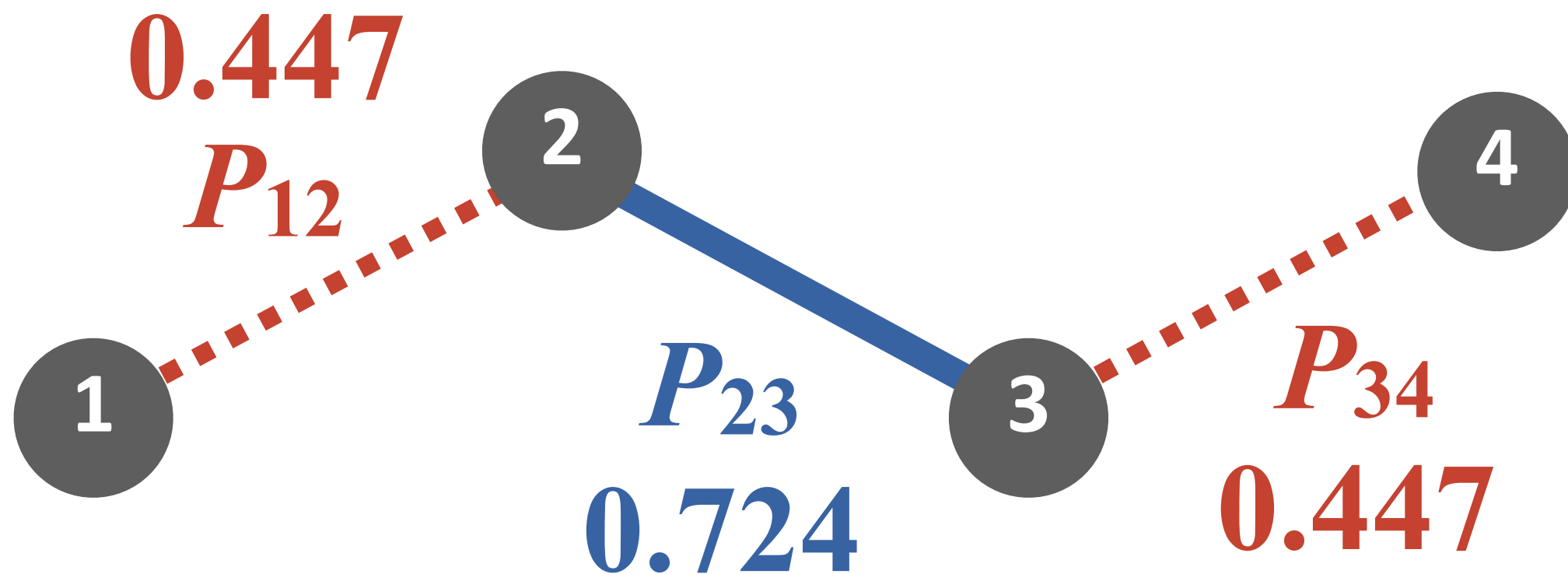
## 演習プリント (9)

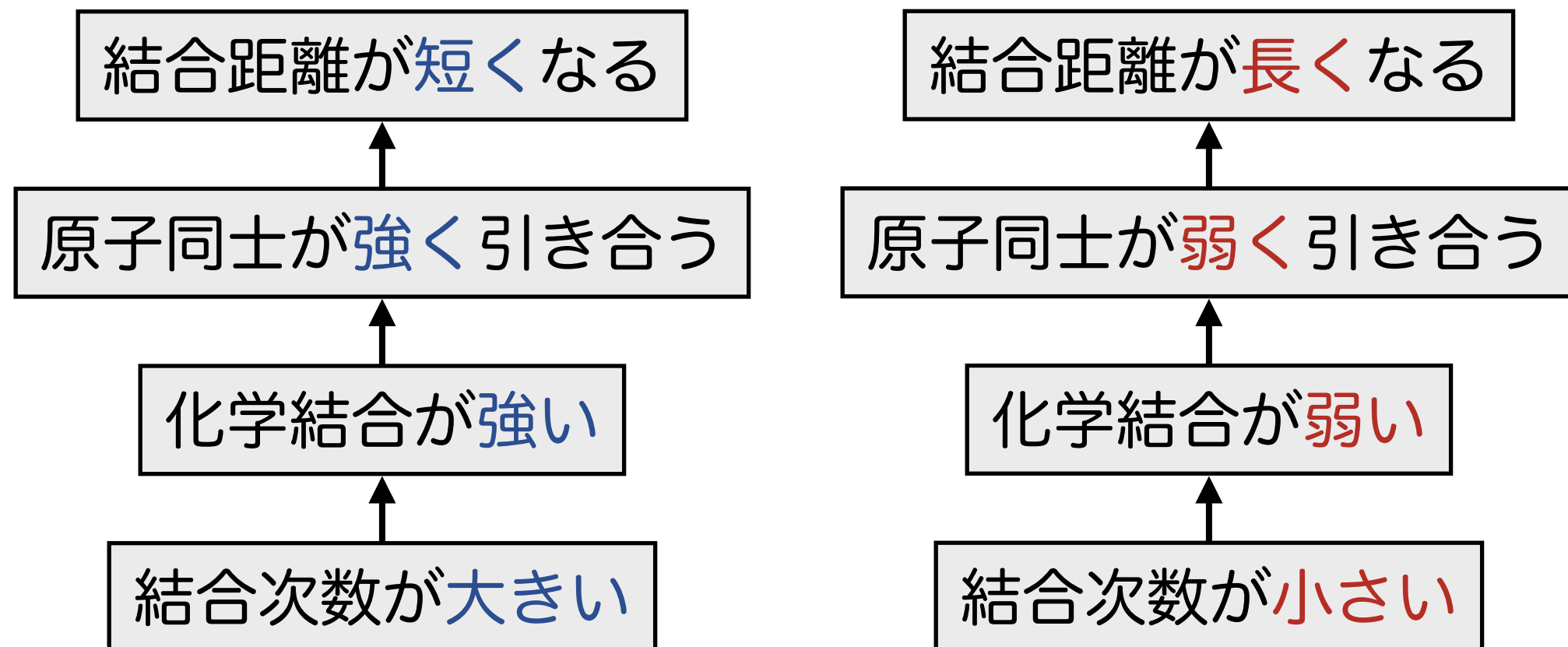
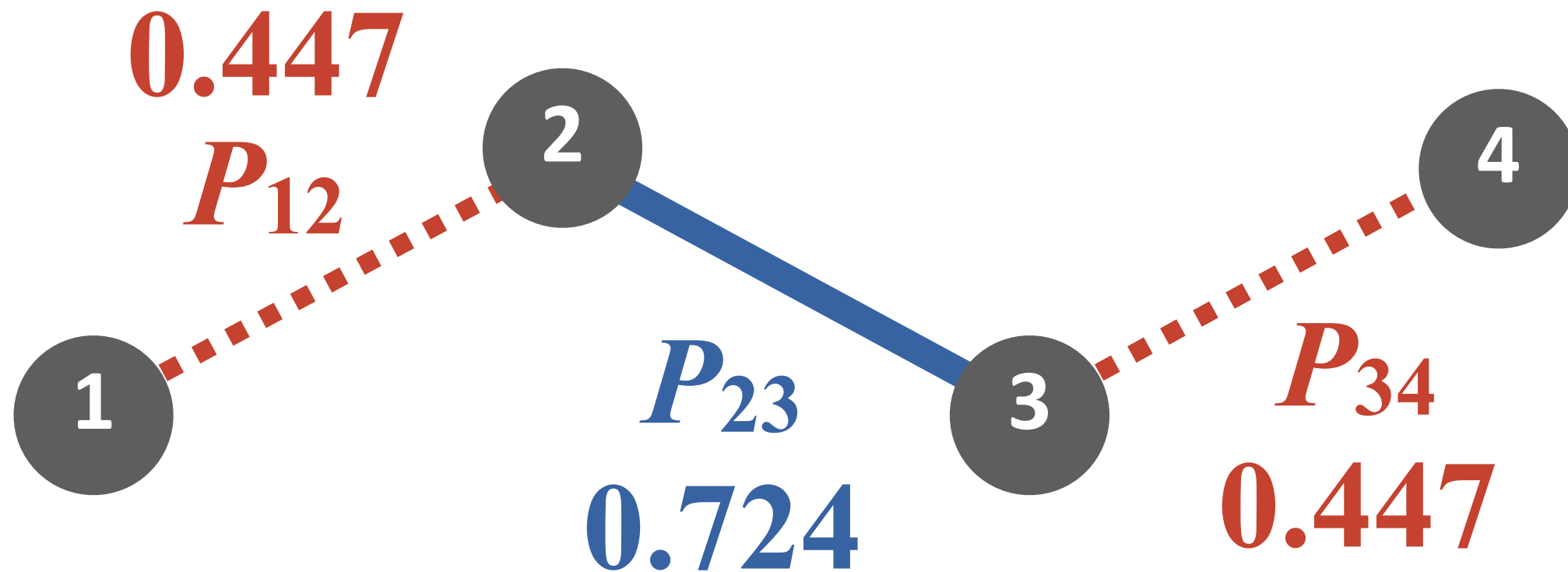
問3)  $\pi\pi^*$ 励起したブタジエンの3つの $\pi$ 結合の結合次数  
 $P_{uv}$ の値を答えよ。



## 演習プリント (9)

問2) 問1の結果から、ブタジエンの2番目と3番目の炭素間を繋ぐ結合は、励起状態では、基底状態に比べて距離が ( 長く・**短く** ) になっている。





# Q) 高精度な量子化学計算と比較すると？

励起状態のブタジエン

$P_{23} = 0.724$   
(+0.277)

1.401 Å  
(-0.06)

1.425 Å  
(+0.09)

$P_{12} = 0.447$   
(-0.447)

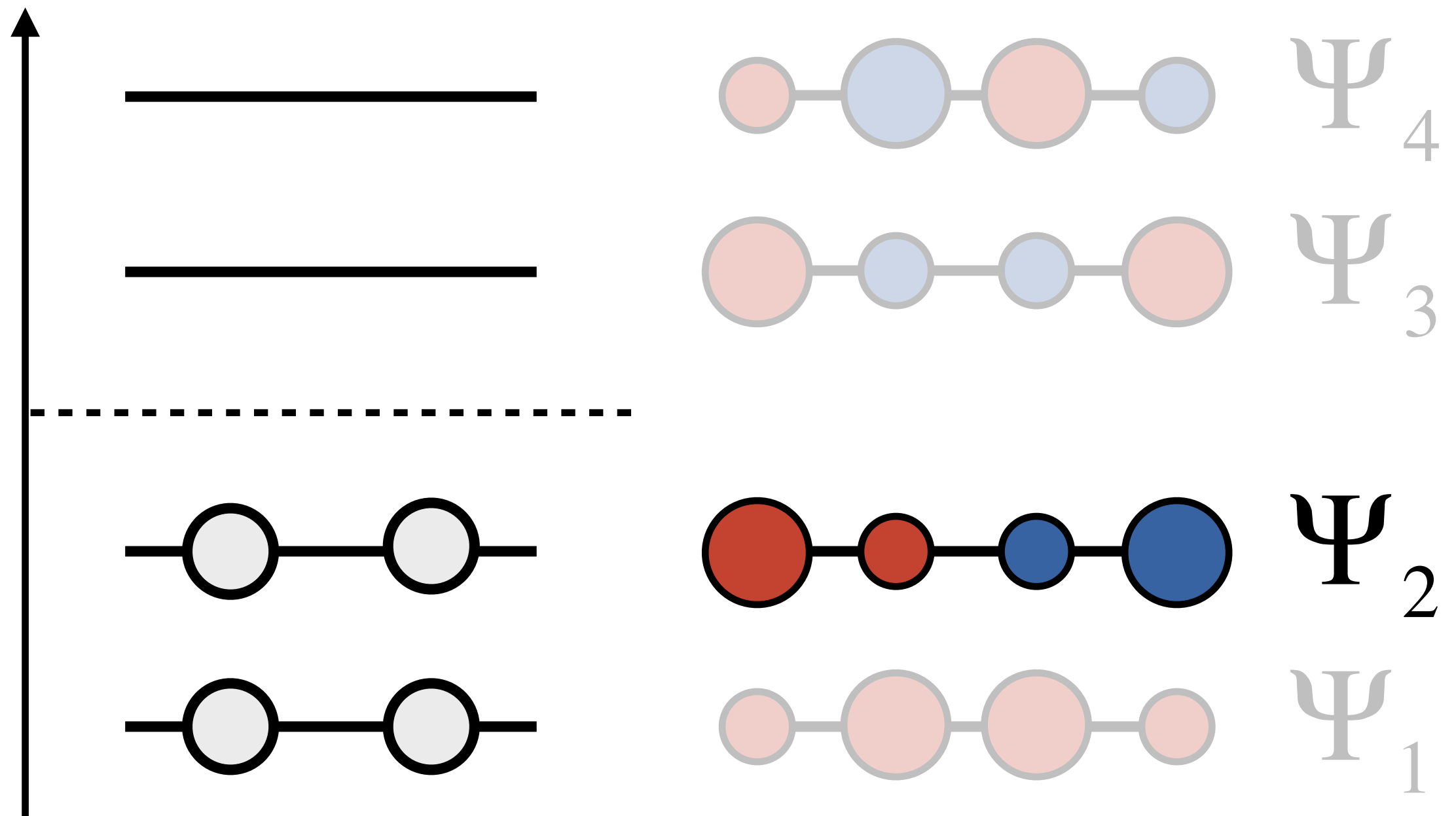
基底状態  
との比較

1.425 Å  
(+0.09)

$P_{34} = 0.447$   
(-0.447)



Q) ブタジエンから電子を奪ってカチオンにすると？



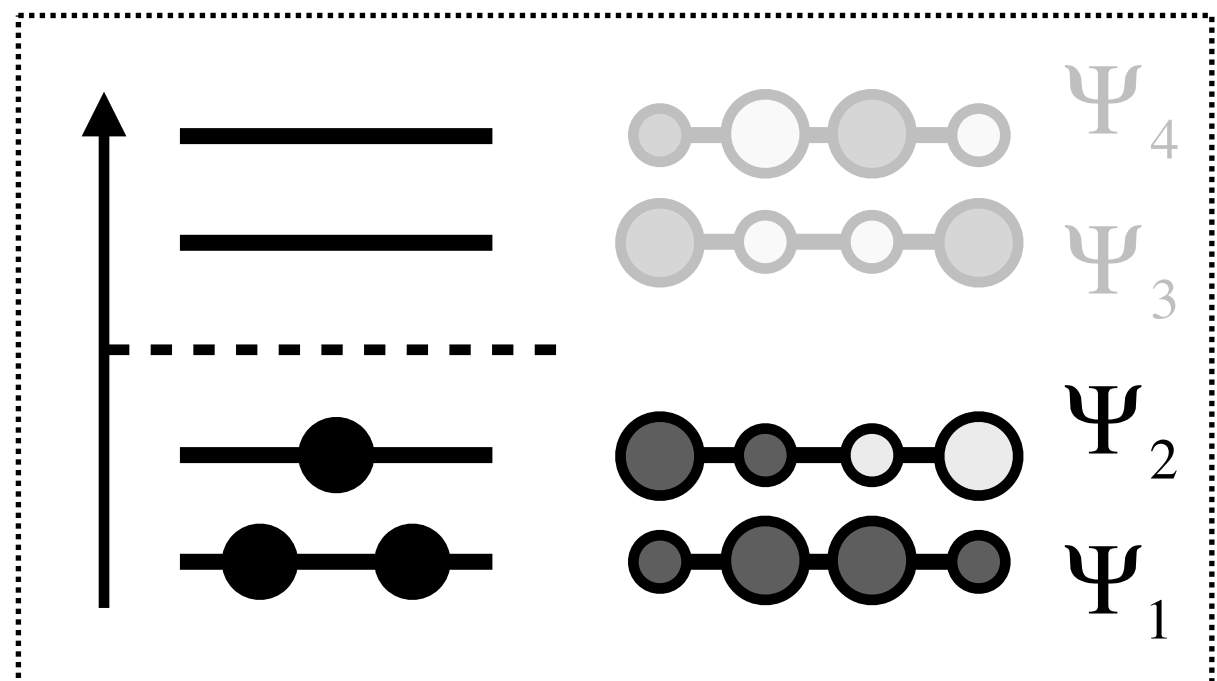
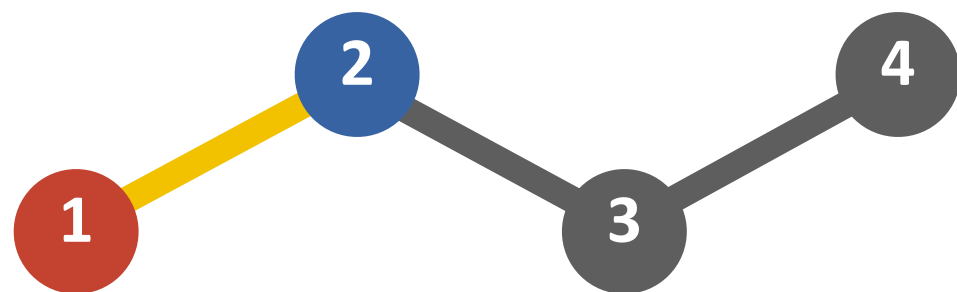
# ブタジエンカチオンの結合次数は

$$\begin{cases} \Psi_1 = 0.3717 \varphi_1 + 0.6015 \varphi_2 + 0.6015 \varphi_3 + 0.3717 \varphi_4 \\ \Psi_2 = 0.6015 \varphi_1 + 0.3717 \varphi_2 - 0.3717 \varphi_3 - 0.6015 \varphi_4 \end{cases}$$

$$P_{12} = 2 \times (+0.3717) \times (+0.6015) \quad \Psi_1$$

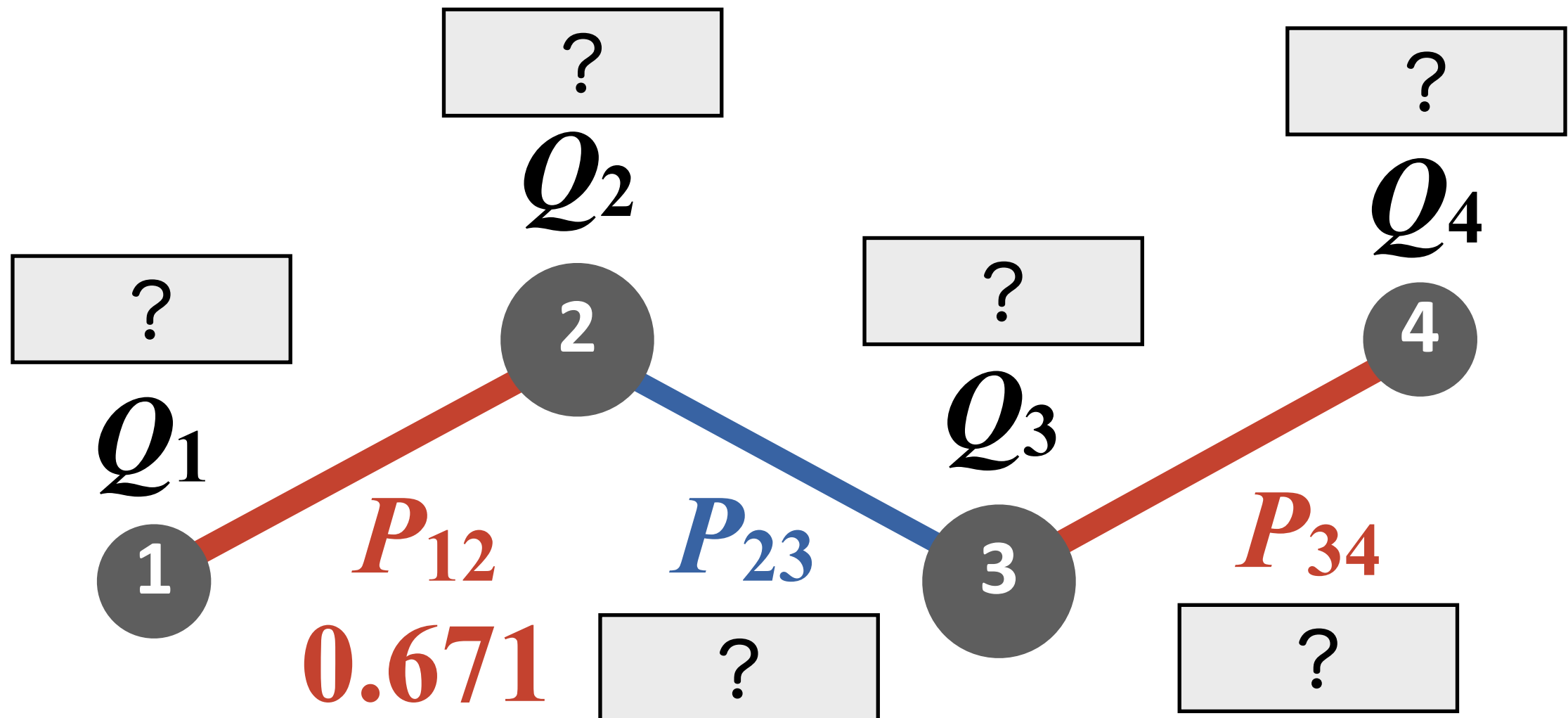
$$+ 1 \times (+0.6015) \times (+0.3717) \quad \Psi_2$$

$$= \boxed{\text{演習(9) 問5}}$$



# 演習プリント (9)

問5) ブタジエンカチオンの3つの $\pi$ 結合の結合次数  
 $P_{uv}$ の値を答えよ。



# ブタジエンカチオンの電子密度は

$$\begin{cases} \Psi_1 = 0.3717 \varphi_1 + 0.6015 \varphi_2 + 0.6015 \varphi_3 + 0.3717 \varphi_4 \\ \Psi_2 = 0.6015 \varphi_1 + 0.3717 \varphi_2 - 0.3717 \varphi_3 - 0.6015 \varphi_4 \end{cases}$$

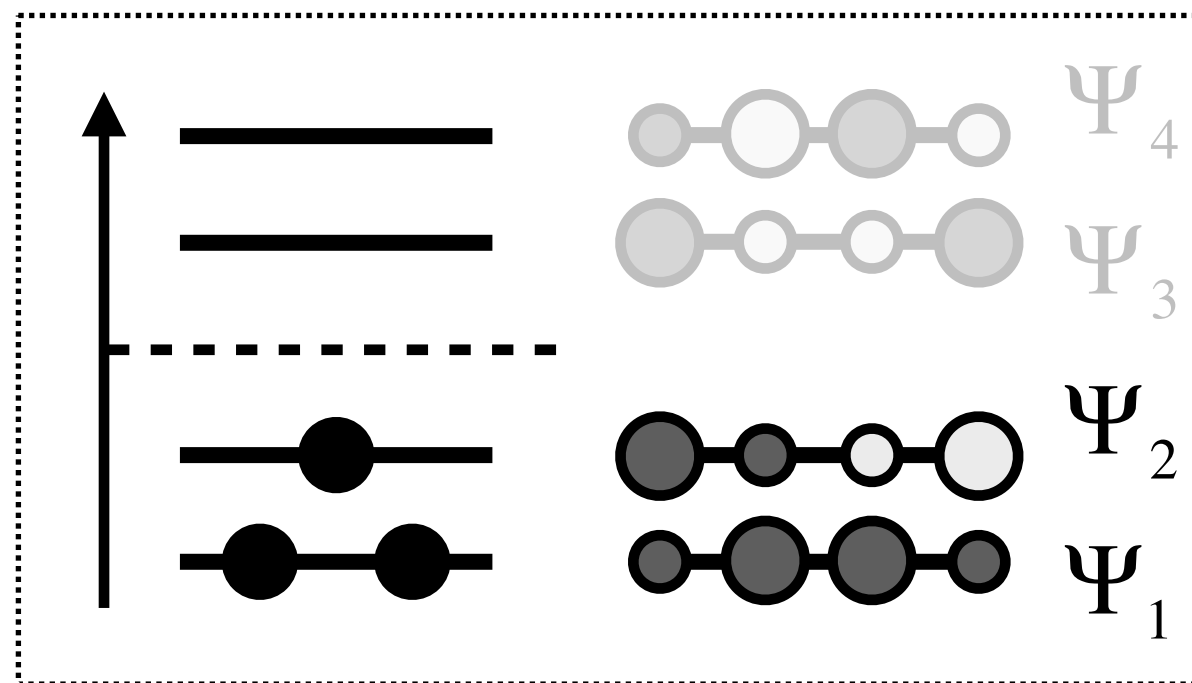
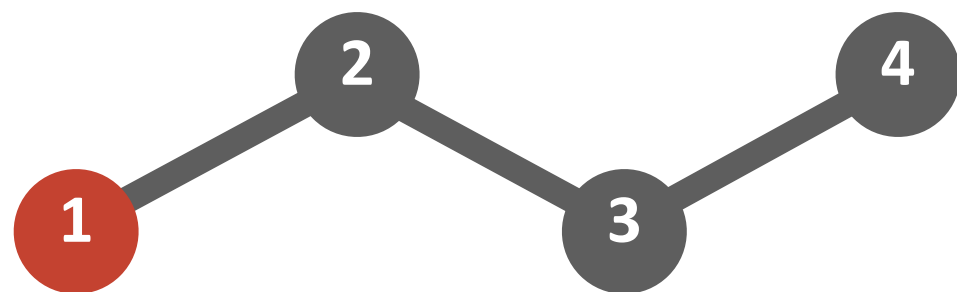
$$Q_1 = 2 \times (+0.3717)^2 + 1 \times (+0.6015)^2$$

Ψ<sub>1</sub>

Ψ<sub>2</sub>

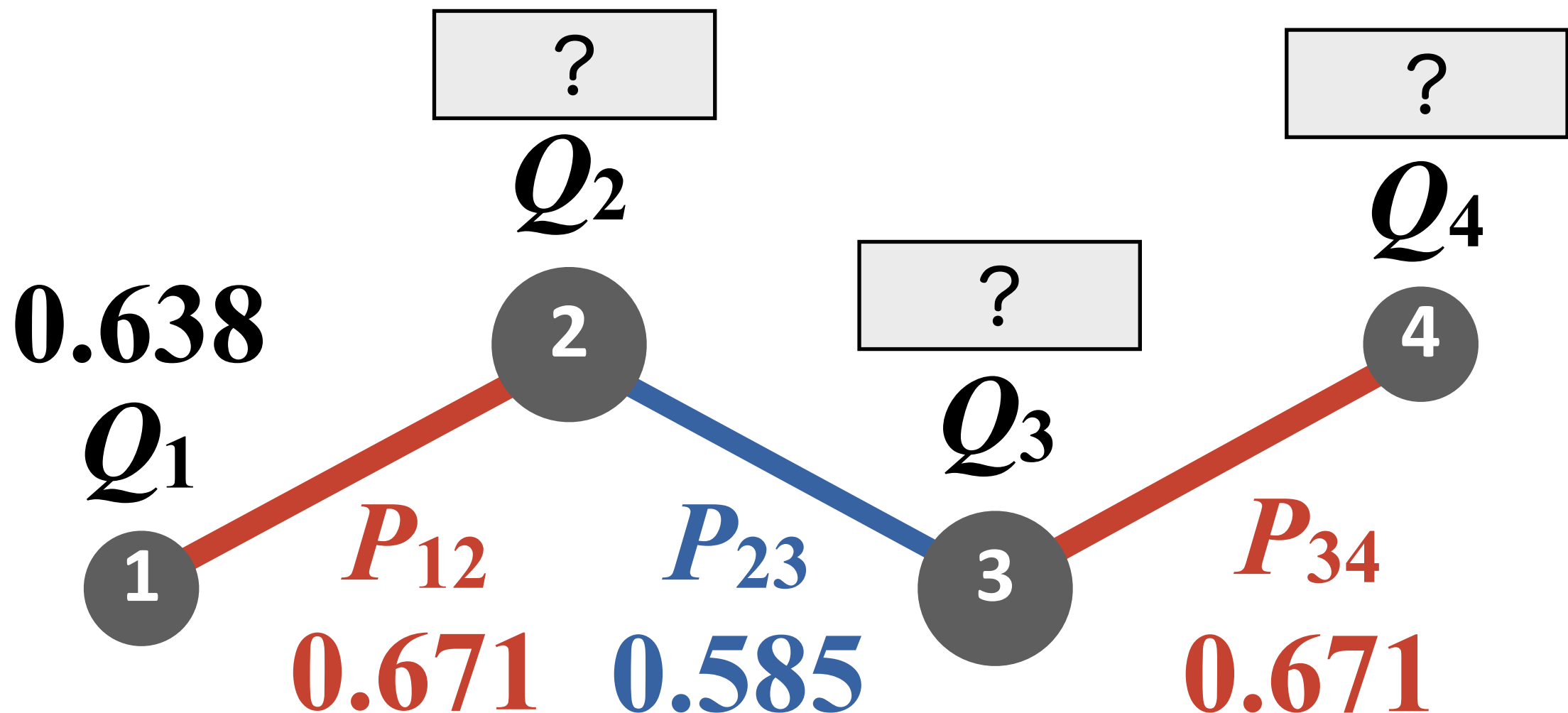
$$1 - \frac{1}{4} = 0.75$$

= 演習(9) 問6

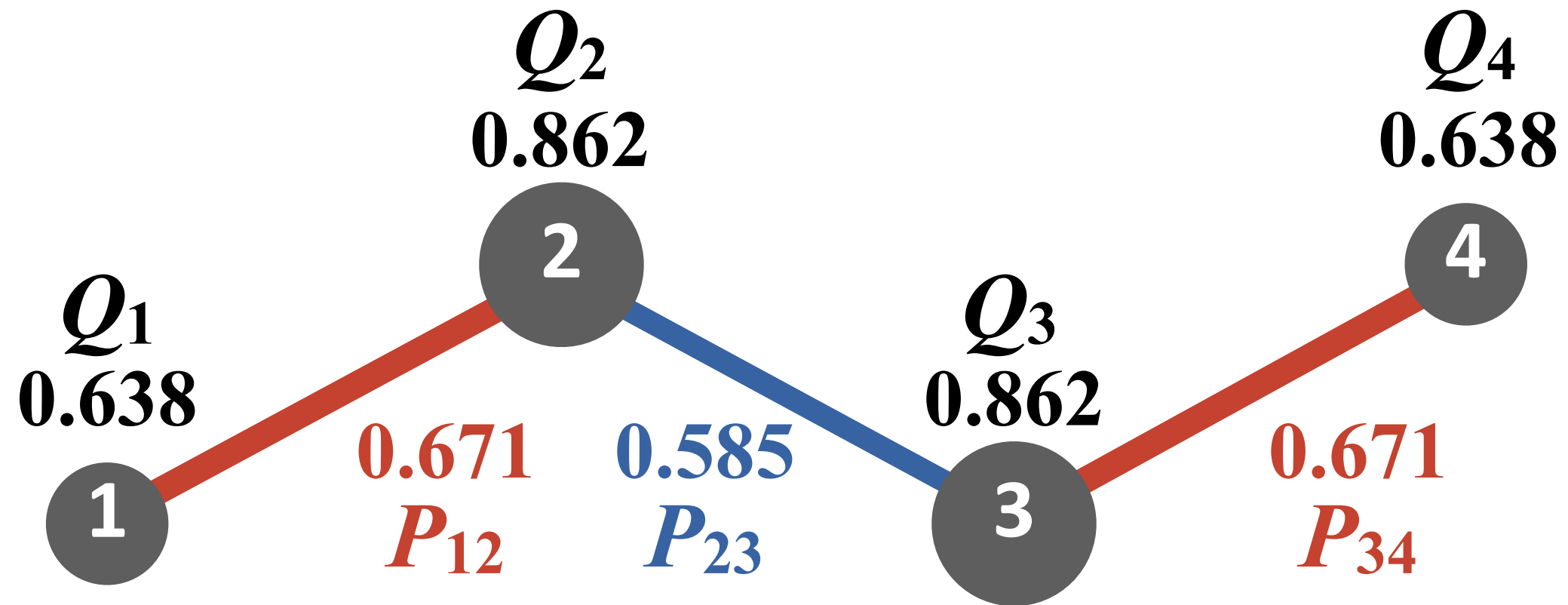


# 演習プリント (9)

問6) ブタジエンカチオンの4つの炭素原子上の  
 $\pi$ 電子密度  $Q_u$  の値を答えよ。



# ブタジエンカチオンの電子密度・結合次数

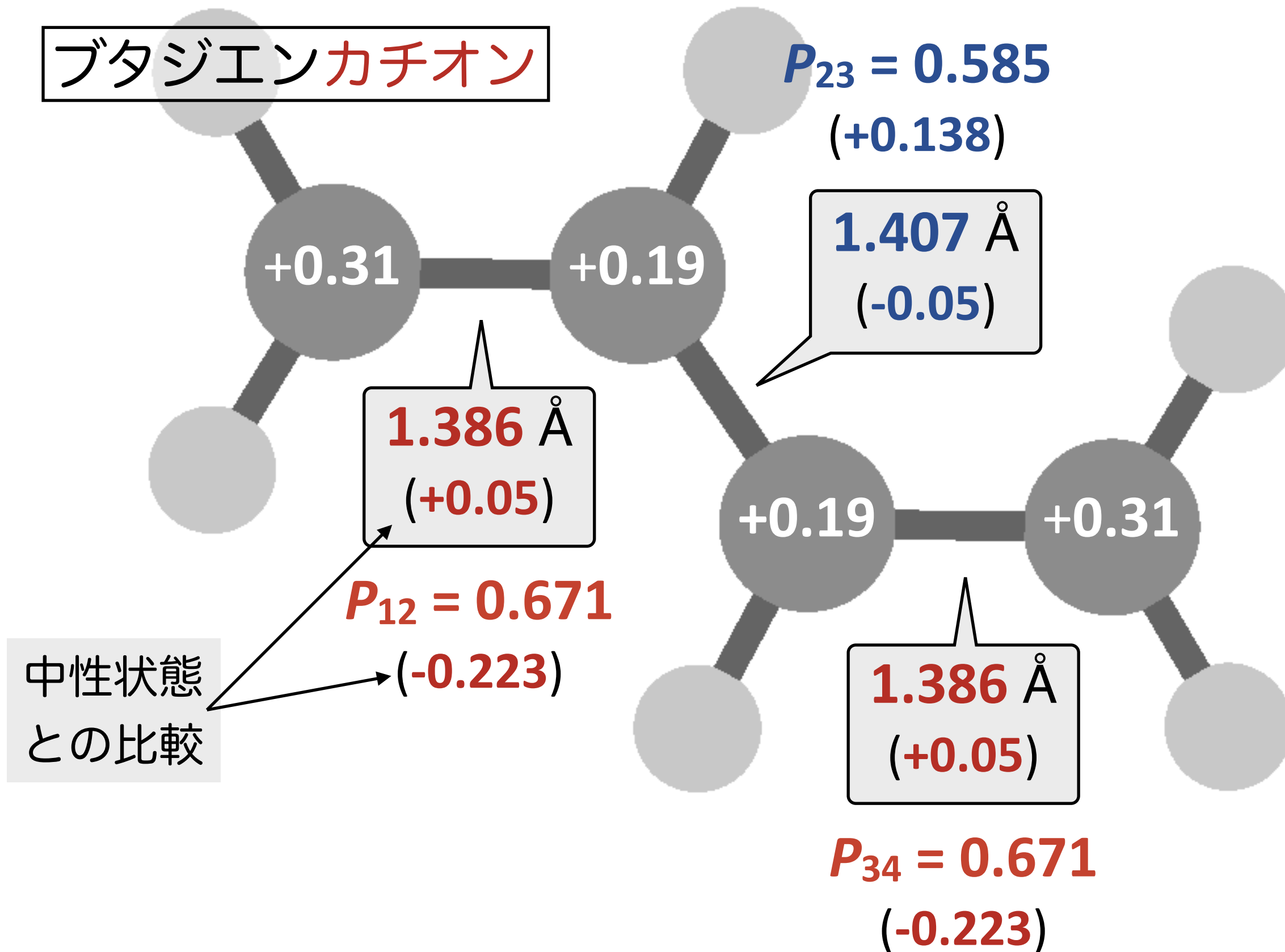


部分電荷が大きい

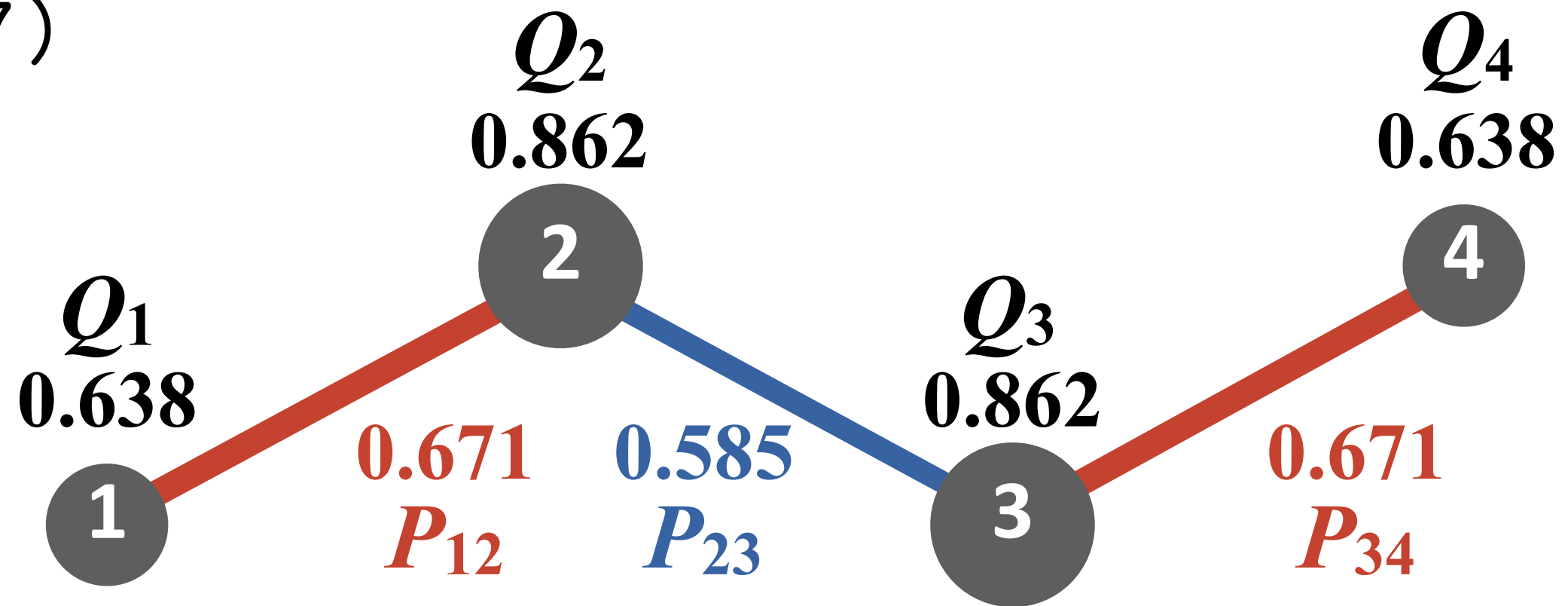
電子密度が小さい

# Q) 高精度な量子化学計算と比較すると？

ブタジエンカチオン



問7)

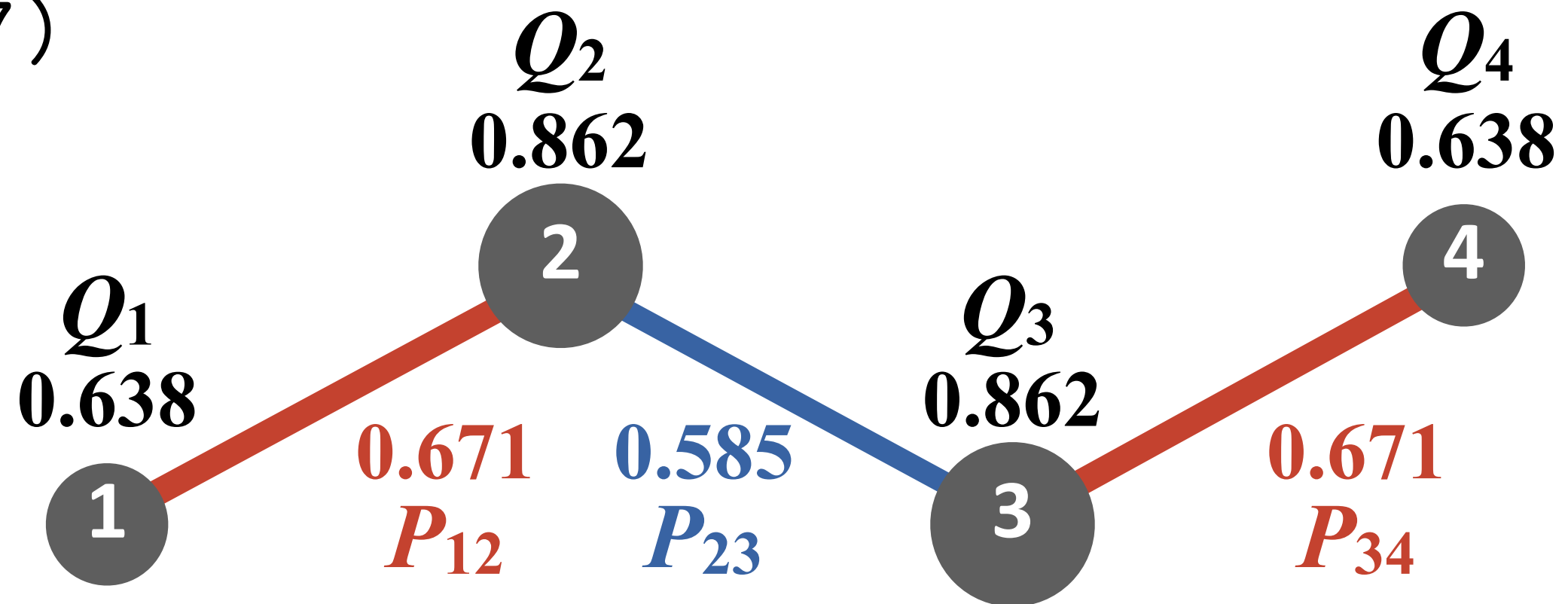


負（マイナス）の電荷を帯びた原子や分子が近づいたときには、1番目の炭素原子よりも、  
2番目の炭素原子の方に強く引きつけられる

正・誤



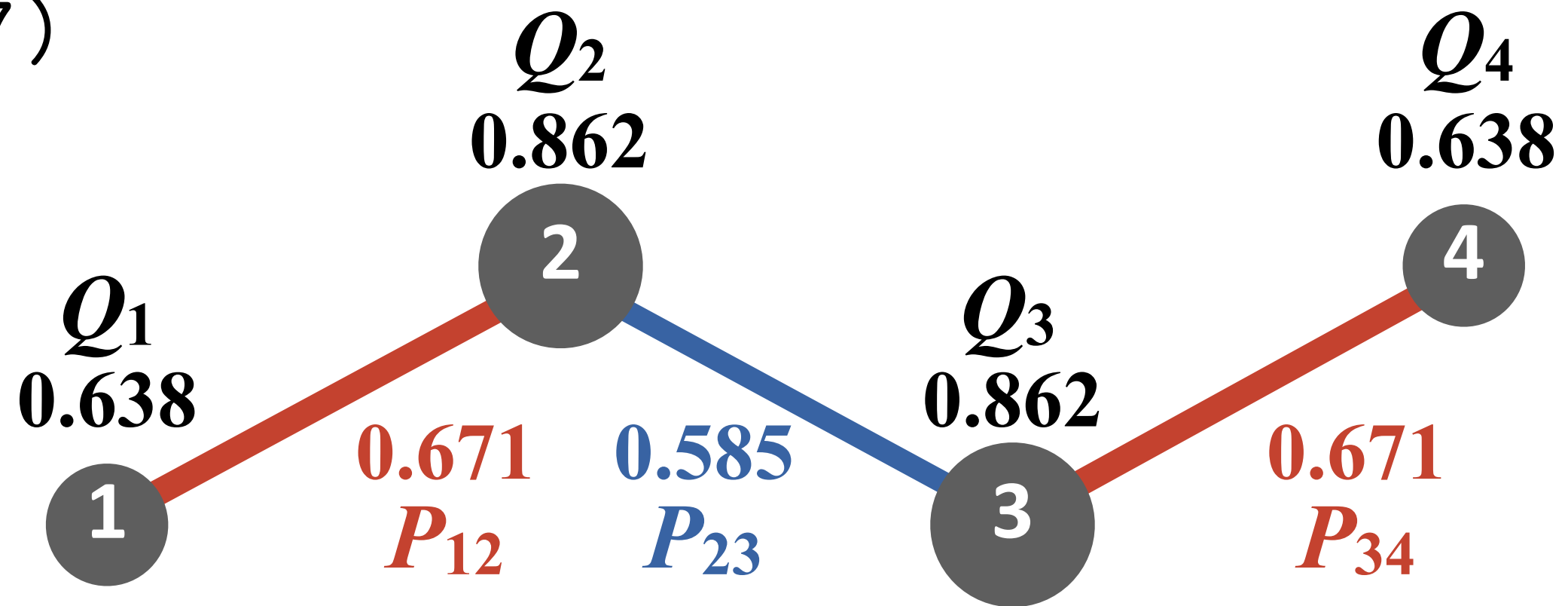
問7)



正（プラス）の電荷を帯びた原子や分子が近づいたときには、3番目の炭素原子よりも、4番目の炭素原子の方に強く引きつけられる

正・誤

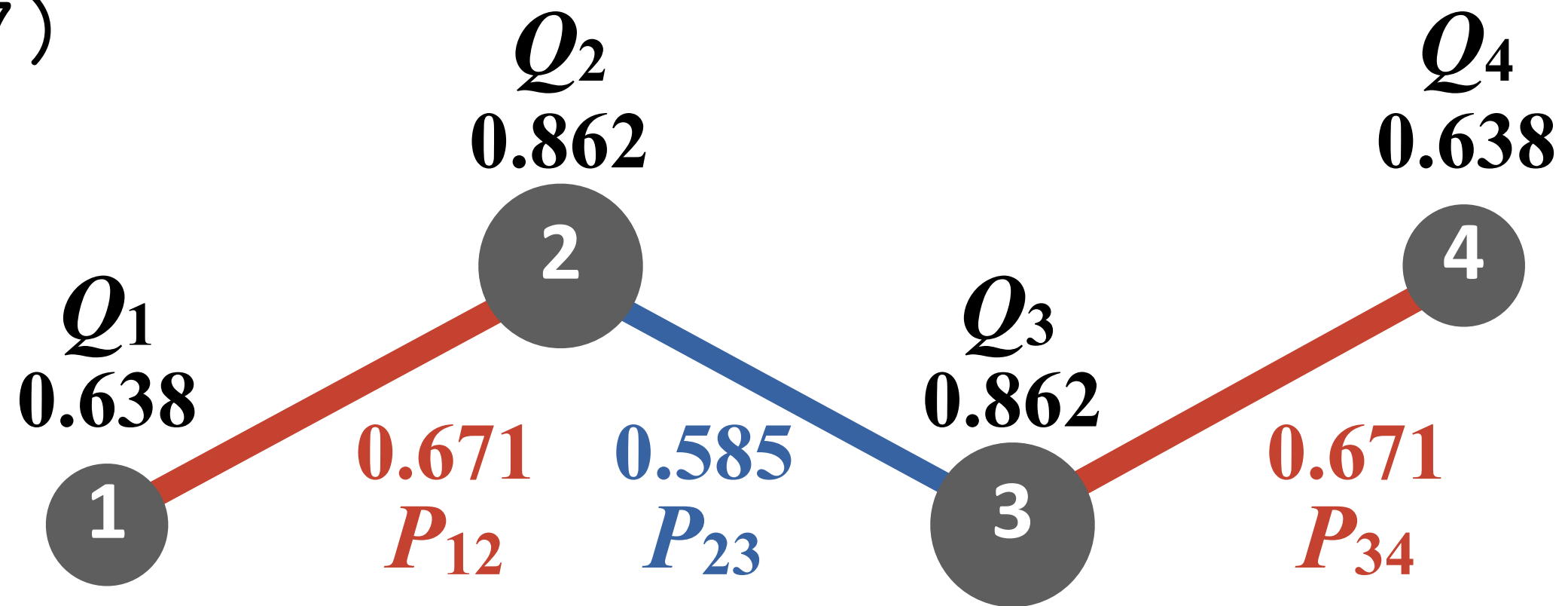
問7)



1番目と2番目の炭素間を繋ぐ結合は、  
中性状態に比べて長くなる

正・誤

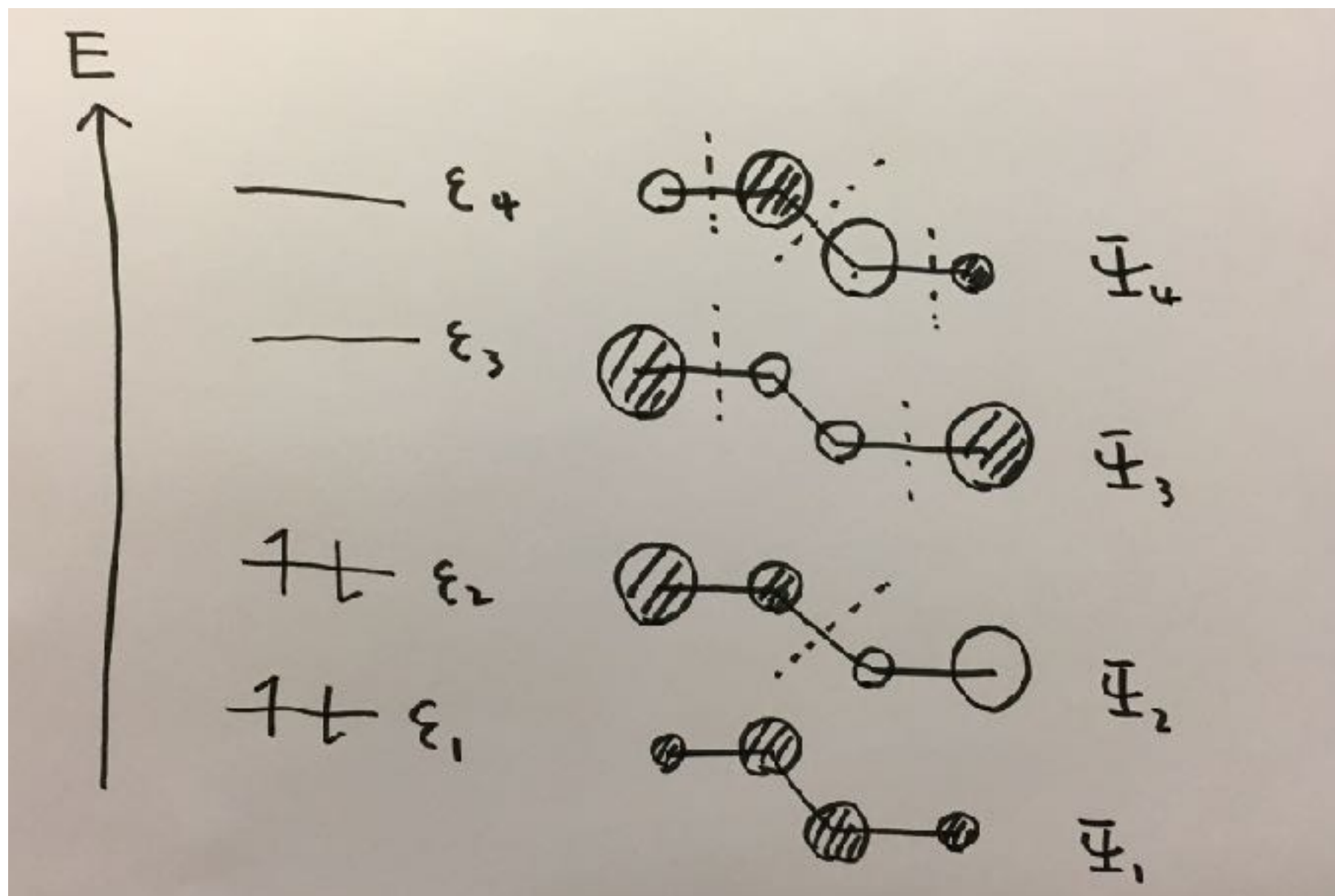
問7)



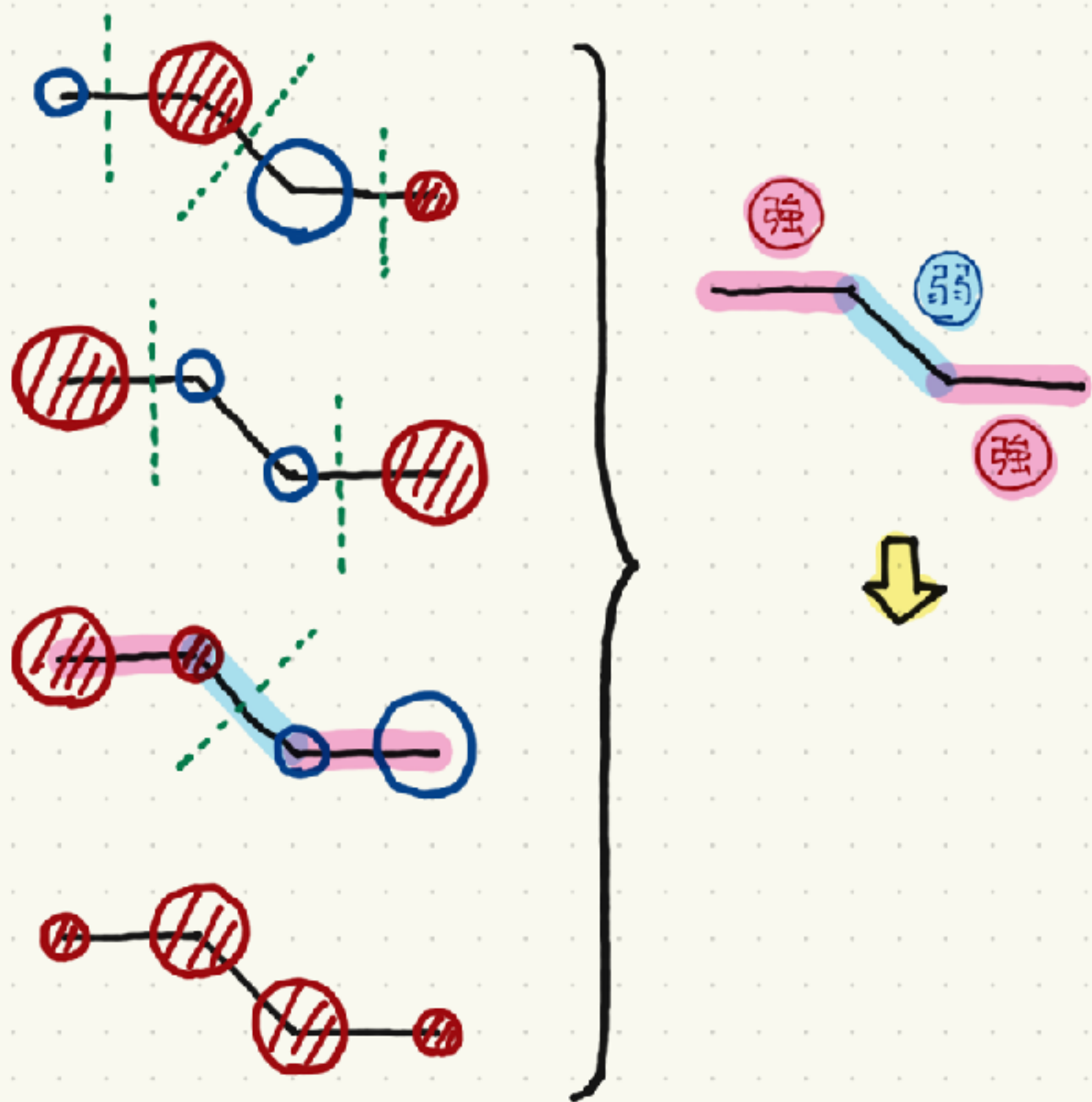
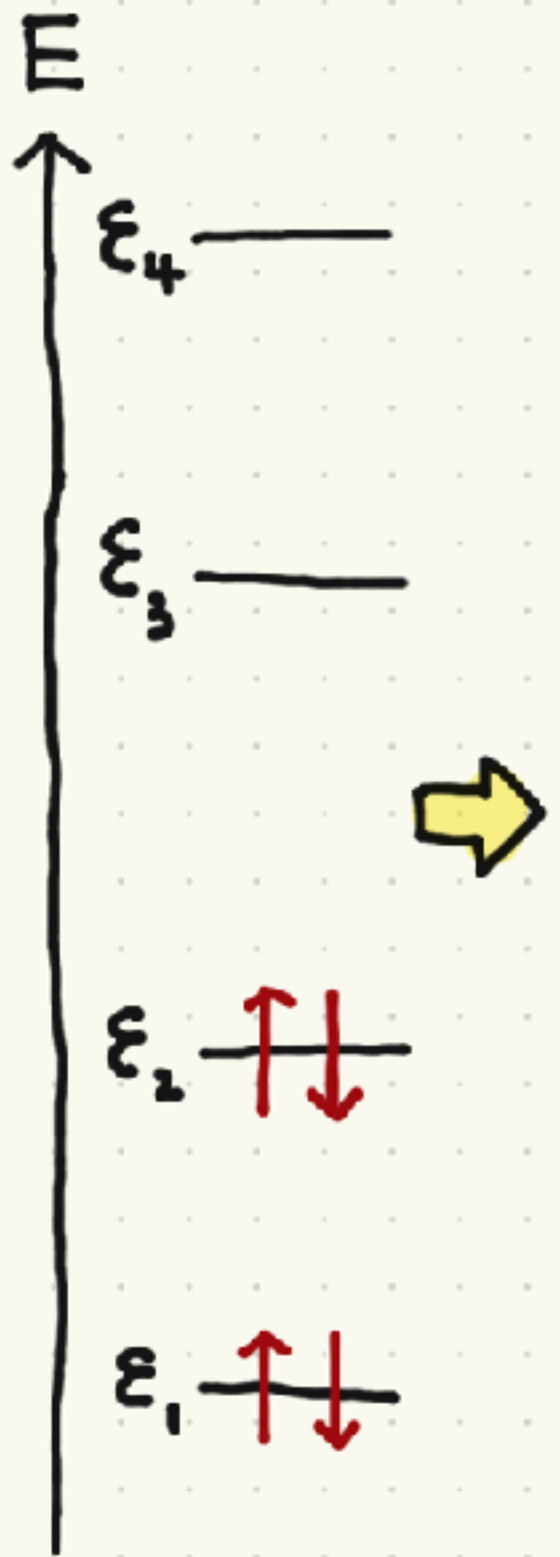
2番目と3番目の炭素間を繋ぐ結合は、  
中性状態に比べて長くなる

正・誤

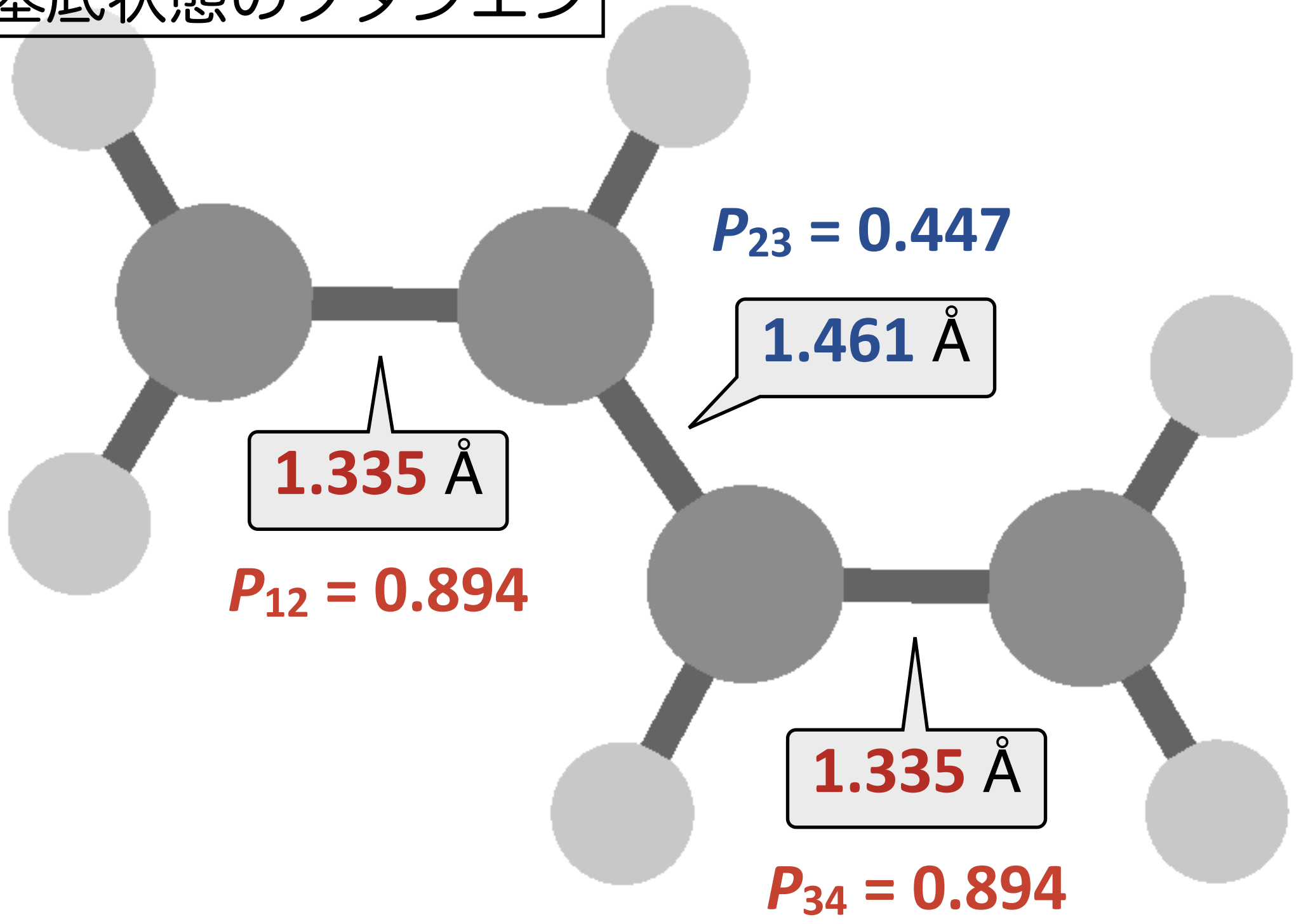
- Q) 電子密度や結合次数を計算してみないと，分子の性質は分からないの？
- A) 分子軌道を「図」として読み解いて分析するための化学的な「**図解思考の技術**」があります。

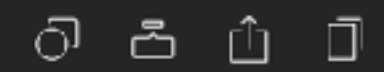
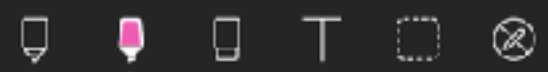
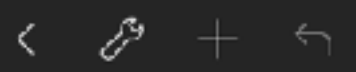


# 化学的な $\square$ 解思考の技術

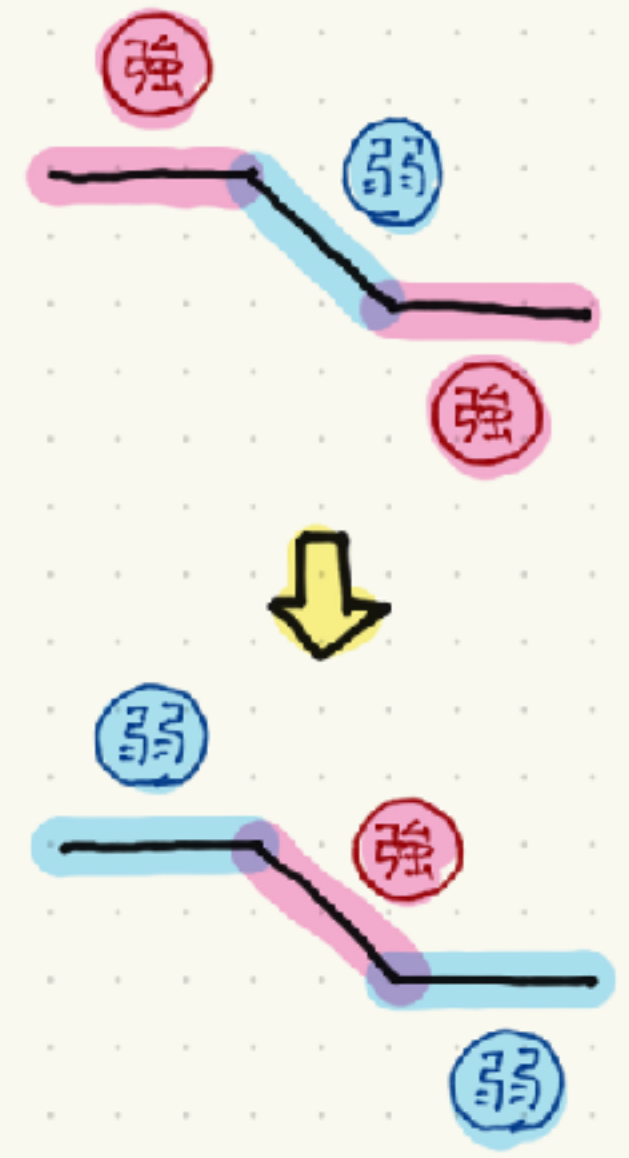
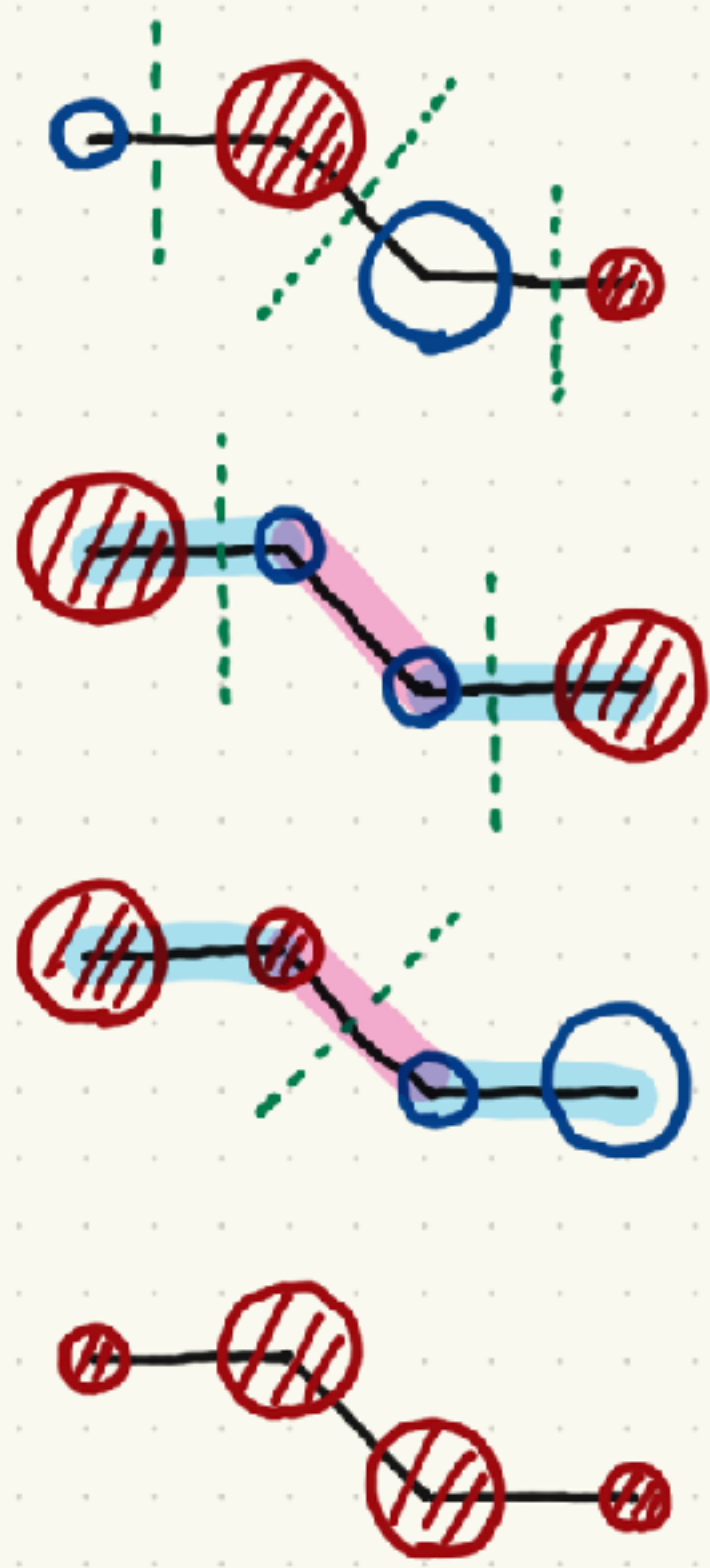
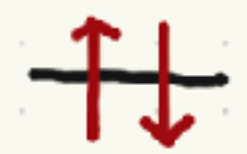
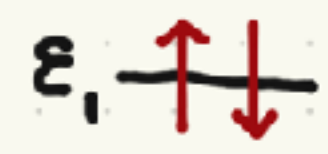
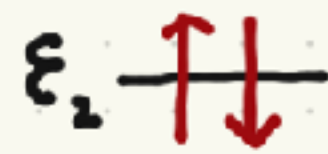
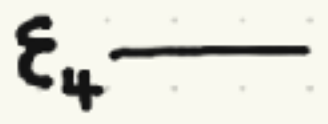


# 基底状態のブタジエン





E





# 励起状態のブタジエン

$$P_{23} = 0.724$$

(+0.277)

$$1.401 \text{ \AA}$$

(-0.06)

$$1.425 \text{ \AA}$$

(+0.09)

$$P_{12} = 0.447$$

(-0.447)

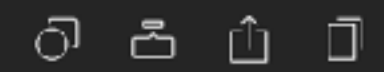
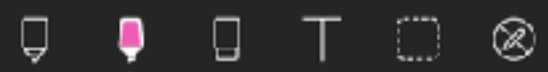
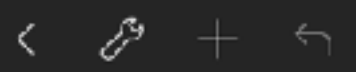
$$1.425 \text{ \AA}$$

(+0.09)

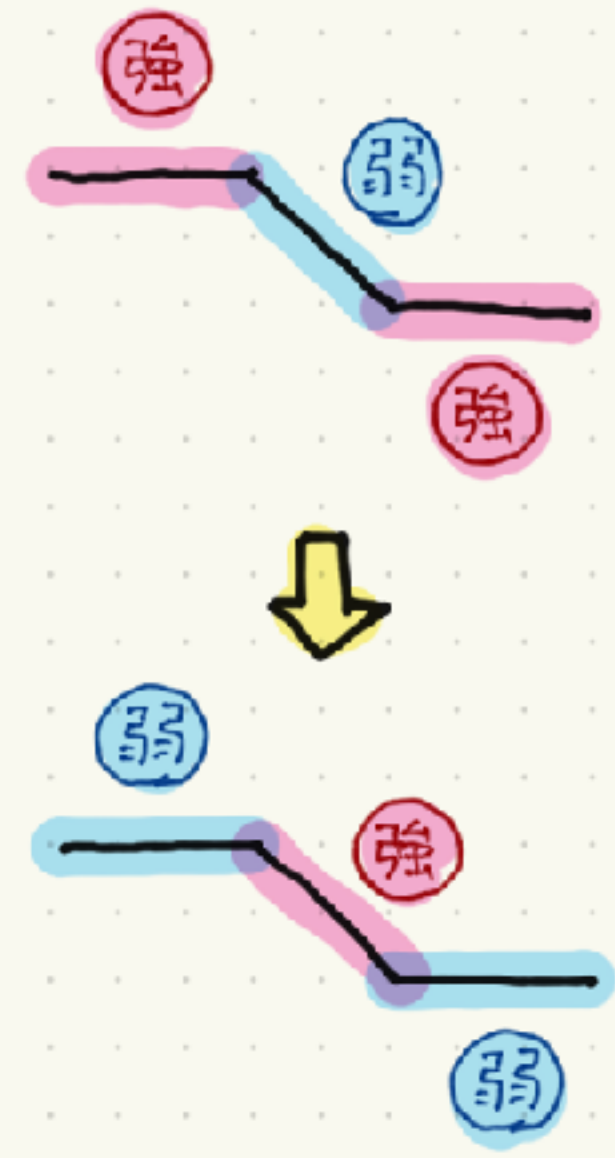
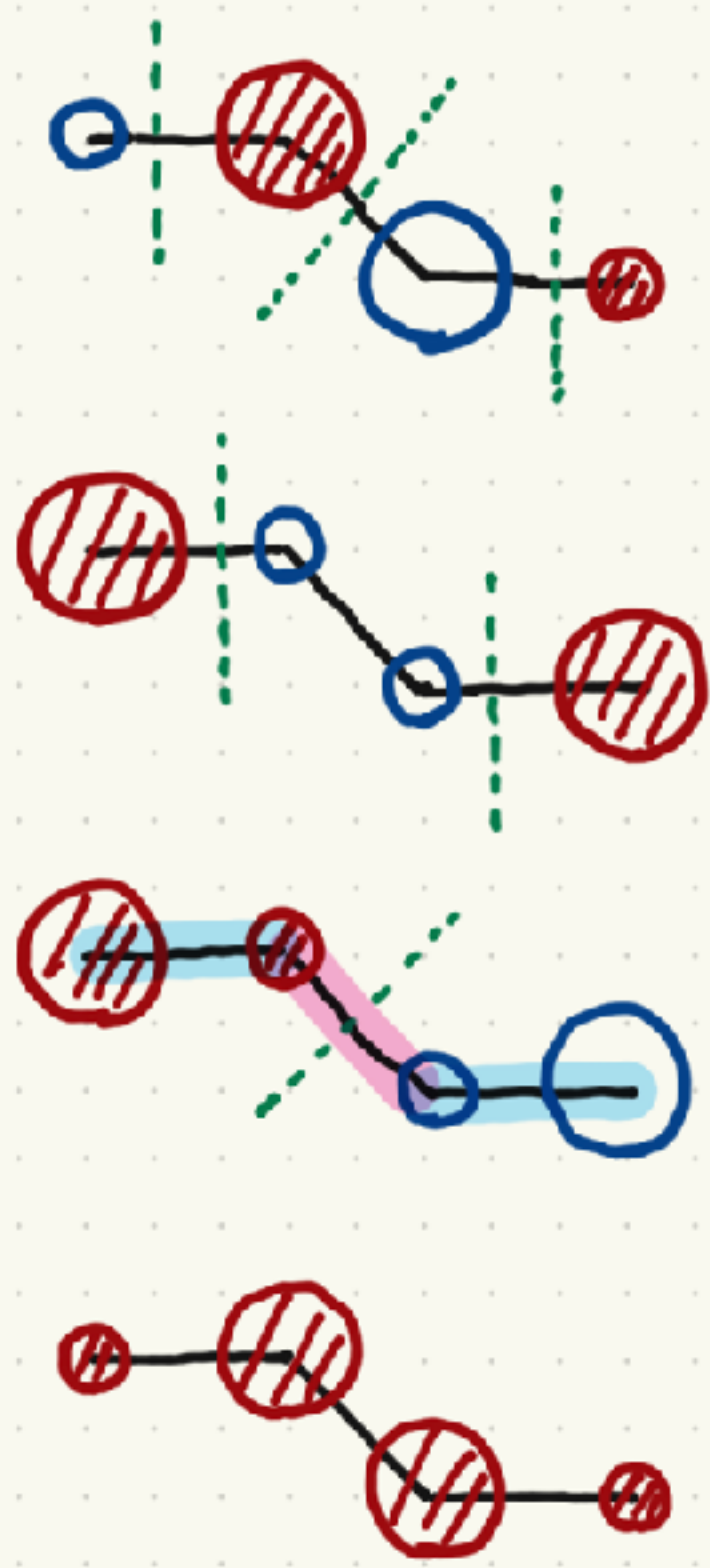
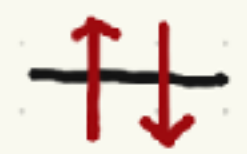
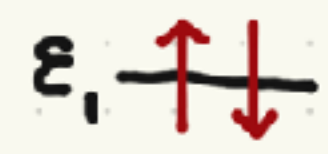
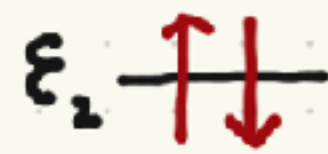
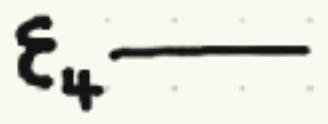
$$P_{34} = 0.447$$

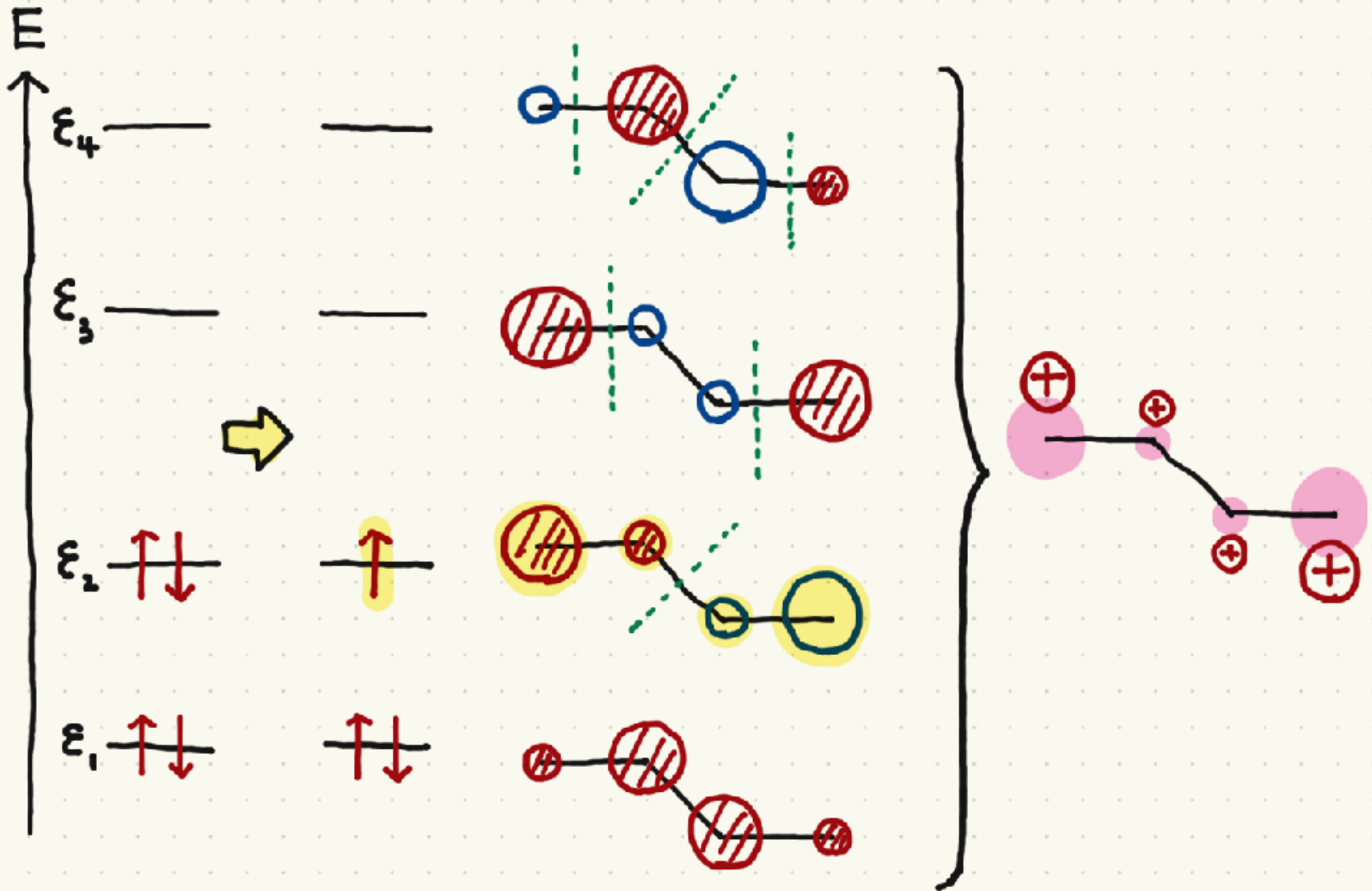
(-0.447)

基底状態  
との比較

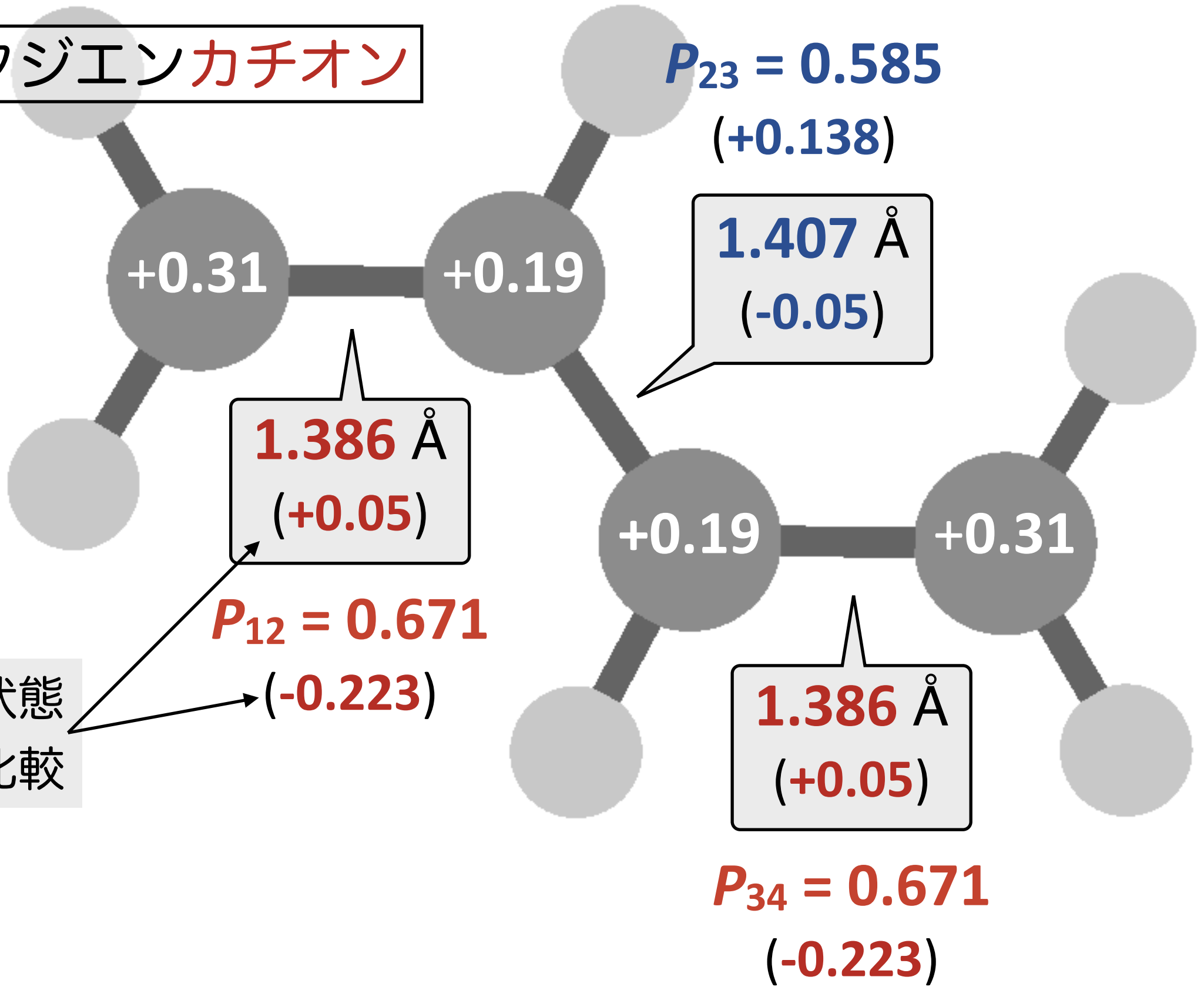


E





# ブタジエンカチオン



中性状態  
との比較

# できる化学者は「図」で考える

