

## 量子化学1：第12回

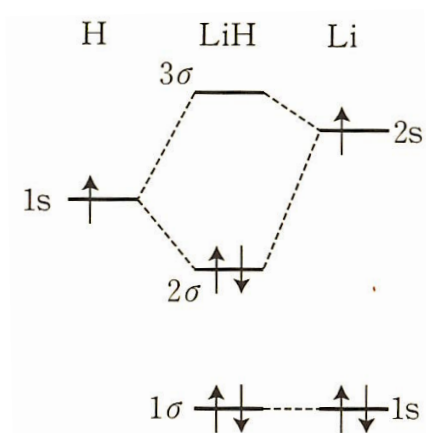
### ■ 後半（第8回～第13回）のスケジュール

8	分子軌道と変分原理
9	永年方程式・水素分子のエネルギー
10	水素分子の波動関数・結合次数
11	異核2原子分子
12	電子密度・電荷密度・共役分子系
13	期末テスト

2

### 異核2原子分子の例：LiH（水素化リチウム分子）

H原子の1s軌道とLi原子の2s軌道が相互作用することで $2\sigma$ と $3\sigma$ 結合が形成される



3

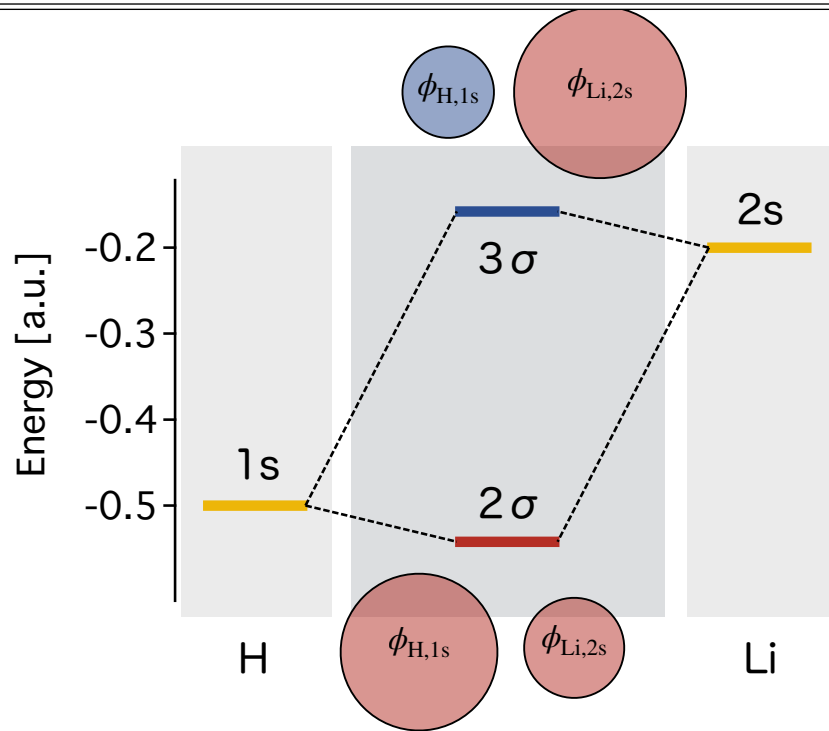
異核二原子分子の軌道エネルギーは

$$E = \frac{(\alpha_1 + \alpha_2) \pm \sqrt{(\alpha_1 - \alpha_2)^2 + 4\beta^2}}{2}$$

分子軌道は

$$\Psi = \frac{\beta}{\sqrt{\beta^2 + (E - \alpha_1)^2}} \phi_1 + \frac{E - \alpha_1}{\sqrt{\beta^2 + (E - \alpha_1)^2}} \phi_2$$

4



5

## 電子密度 と 部分電荷

Q) 電子密度とは？

A) 分子軌道の展開係数の値  $C$  を二乗して、その軌道を占有する電子数  $n$  を掛けて足した値

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

7

Q) 水素化リチウムの電子密度は？

A) 水素化リチウム分子の場合は、電子が占有する  $1\sigma$  と  $2\sigma$  軌道は下記のように書ける。

$$\Psi_{1\sigma} = \phi_{\text{Li},1s}$$

$$\Psi_{2\sigma} = C_{\text{H},1s} \phi_{\text{H},1s} + C_{\text{Li},2s} \phi_{\text{Li},2s}$$

したがって電子密度の値は

$$\rho_{\text{H}} = 2C_{\text{H},1s}^2, \quad \rho_{\text{Li}} = \underbrace{2 \times 1}_{\text{Li},1s} + 2C_{\text{Li},2s}^2$$

LiH  
3σ \_\_\_\_\_

2σ ↑↓

1σ ↑↓

8

Q) 部分電荷とは？

A) 原子核の正電荷を  $Z$ ，同じ原子核上の電子密度を  $\rho$  とすると，部分電荷  $\delta$  は下記となる。

$$\delta = Z - \rho$$

例) 水素化リチウムの場合，H と Li の部分電荷は

$$\delta_{\text{H}} = Z_{\text{H}} - \rho_{\text{H}}$$

$$\delta_{\text{Li}} = Z_{\text{Li}} - \rho_{\text{Li}}$$

もちろん， $Z_{\text{H}} = +1$ ， $Z_{\text{Li}} = +3$  である。

9

### 演習 (8)

水素化リチウム分子について，H 原子および Li 原子の電子密度と部分電荷の値を答えよ。

10

### 演習 (8) の解答

H 原子の電子密度の値は

$$\begin{aligned}\rho_{\text{H}} &= 2C_{\text{H},1s}^2 \\ &= 2 \times (0.944)^2 = 1.781\end{aligned}$$

Li 原子の電子密度の値は

$$\begin{aligned}\rho_{\text{Li}} &= \underbrace{2 \times 1}_{\text{Li},1s} + 2C_{\text{Li},2s}^2 \\ &= 2 + 2 \times (0.331)^2 = 2.219\end{aligned}$$

11

### 演習 (8) の解答

H 原子の部分電荷の値は

$$\begin{aligned}\delta_{\text{H}} &= Z_{\text{H}} - \rho_{\text{H}} \\ &= (+1) - (1.781) = -0.781\end{aligned}$$

Li 原子の部分電荷の値は

$$\begin{aligned}\delta_{\text{Li}} &= Z_{\text{Li}} - \rho_{\text{Li}} \\ &= (+3) - (2.219) = +0.781\end{aligned}$$

12

Q) 異核二原子分子の分極とは？

A) 化学結合を形成する2つの原子の電子密度が異なる

場合、正あるいは負の電荷を持つ部分が生じる



13

コンピューター化学

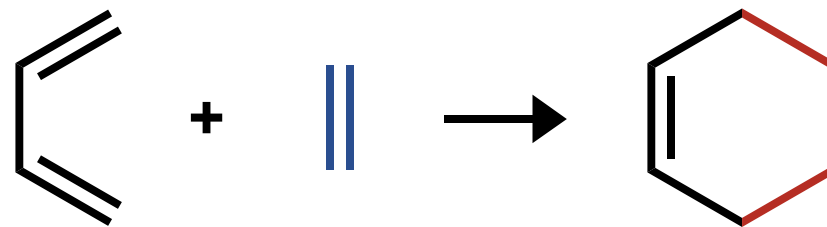


化学反応を予測する

「量子化学2」では何を学ぶ？

 Diels-Alder反応とは？

2つの分子間に結合をつくり、環（リング）状のかたちをもった分子ができる反応

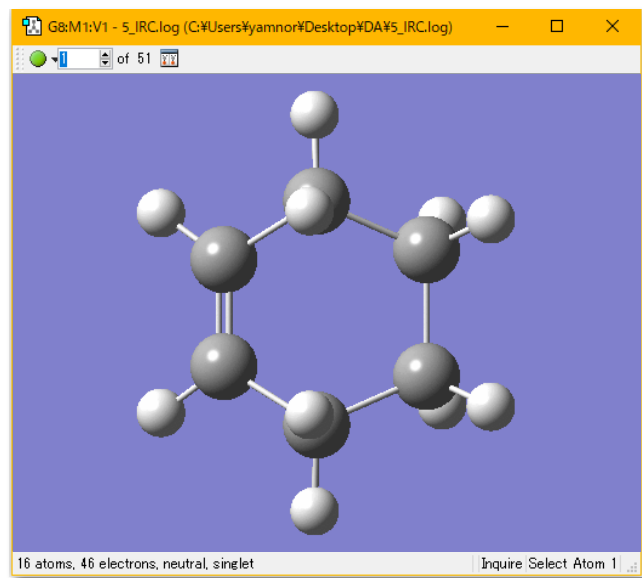


ブタジエン  
 $\text{C}_4\text{H}_6$

エチレン  
 $\text{C}_2\text{H}_4$

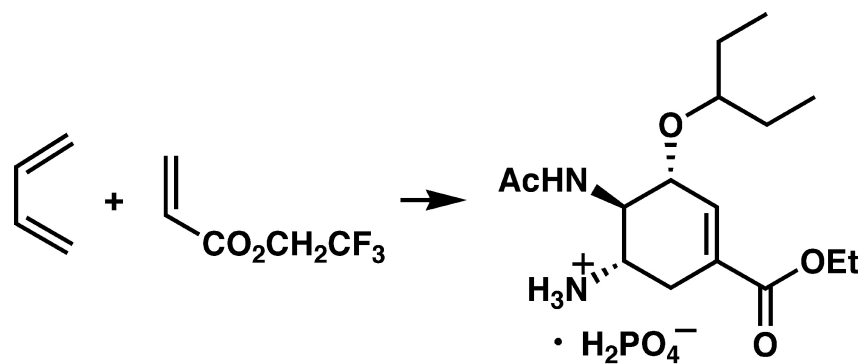
シクロヘキセン  
 $\text{C}_6\text{H}_{10}$

## 🔪 Diels-Alder反応 を シミュレーション



## 🔪 Diels-Alder反応 を 利用すると…

インフルエンザ治療薬を合成できる

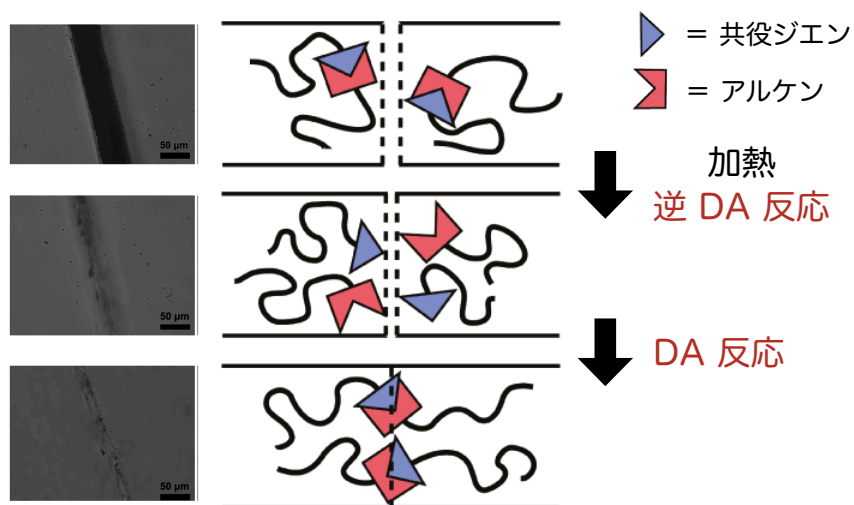


Hong & Corey,  
JACS, Vol. 128, p. 6310 (2006)



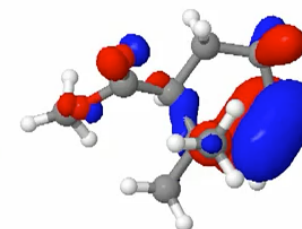
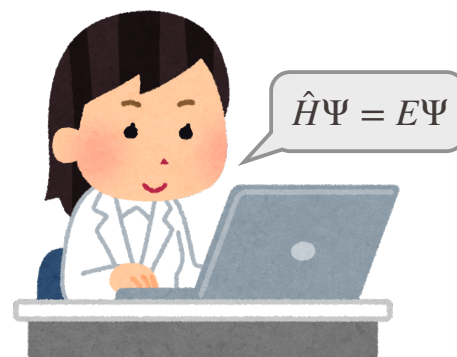
## 🔪 Diels-Alder反応 を 利用すると…

自己修復するポリマー材料を設計できる



## 🖥️ 量子化学計算 とは？

シュレディンガー方程式をコンピュータを用いてまあまあ厳密に解き、定量的な精度で研究開発の実際的な問題解決ができる



## 量子化学計算 が 実行できれば…



化学反応の「予測」に基づいて  
効率的に開発ができるんだね！

でもどうせ、量子化学計算って  
高額なアプリが要るんだろう…



## 量子化学計算 を お手軽に体験できるよ！

→ **M** Moleculatio

<https://moleculatio.yamlab.app>



## SMILES 記法 の基本的なルール

- 原子は 元素記号 で表し、水素原子 は 省略 する
- 二重結合 は「=」、三重結合 は「#」で表す
- 単結合 は（通常は）省略 する
- 環構造 は、つながっている原子の後ろに  
数字でラベル付け する（**C1** など）
  - プロパン：**CCC**、シクロプロパン：**C1CC1**
- 芳香環 を構成する原子は小文字にする（**c** など）
  - ベンゼン：**c1ccccc1**

## SMILES 記法 の例

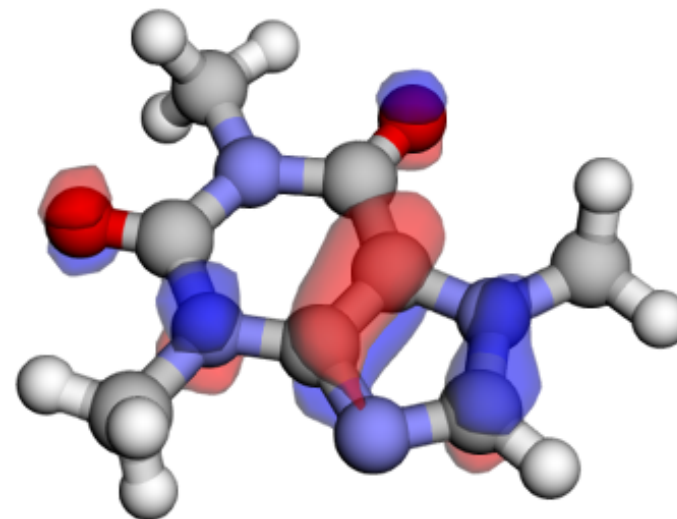
化合物名	化学式	SMILES
メタン	CH <sub>4</sub>	C
アンモニア	NH <sub>3</sub>	N
水	H <sub>2</sub> O	O
二酸化炭素	CO <sub>2</sub>	O=C=O
窒素	N <sub>2</sub>	N#N
酸素	O <sub>2</sub>	O=O
エタン	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	CC
エチレン	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C=C
アセチレン	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	C#C

## SMILES 記法 の例

化合物名	化学式	SMILES
ブタン	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	CCCC
1,3-ブタジエン	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub>	C=CC=C
1,2-ブタジエン	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub>	C=C=CC
シクロブタン	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	C1CCC1
シクロブタジエン	C <sub>4</sub> H <sub>4</sub>	C1=CC=C1
シクロヘキサン	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	C1CCCCC1
シクロヘキセン	C <sub>6</sub> H <sub>10</sub>	C1CCC=CC1
1,4-シクロヘキサジエン	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub>	C1C=CCC=C1
ベンゼン	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	c1ccccc1

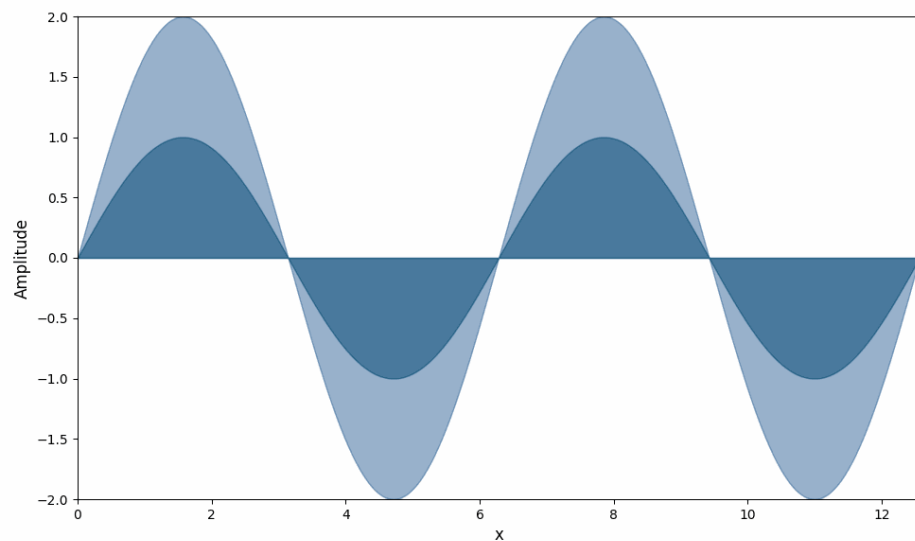
25

## 分子のなかの電子のカタチ → 分子軌道



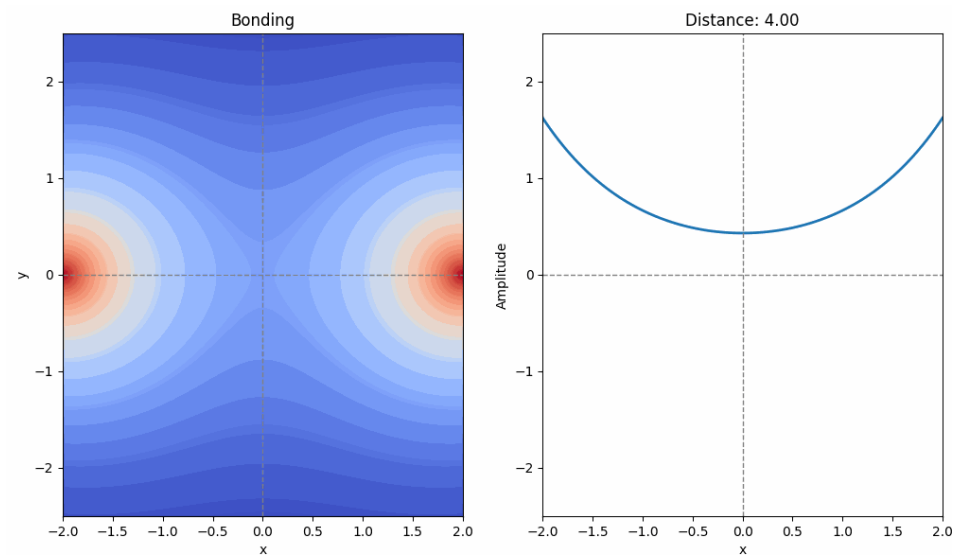
26

## 🌊 2つの波が重なって、強めあう・弱めあう



27

## 🌀 2つの軌道が重なって、強めあう・弱めあう

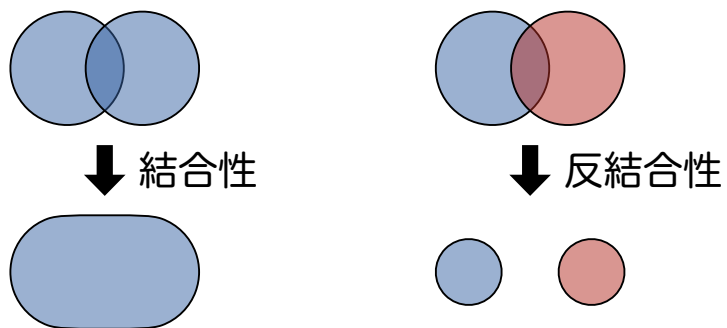


28

## 💡 分子軌道の基本ルール

2つの軌道の位相がそろっていると「結合性」

→ 化学結合ができる



29

🤔 考えてみよう！

Moleculatio を使って ブタジエン と エチレン の 分子軌道 を調べてみよう。

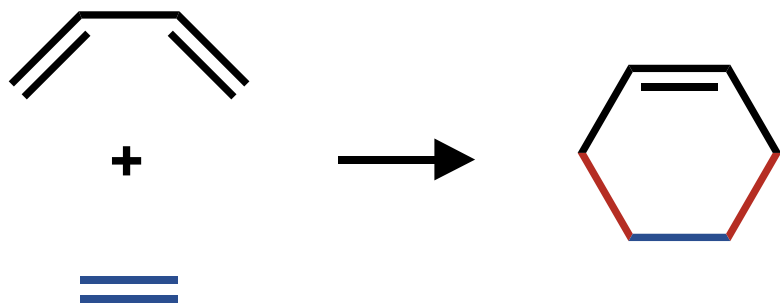
Diels-Alder 反応が起こるための条件は？

SMILES の入力は

- エチレン： $C=C$
- ブタジエン： $C=CC=C$

30

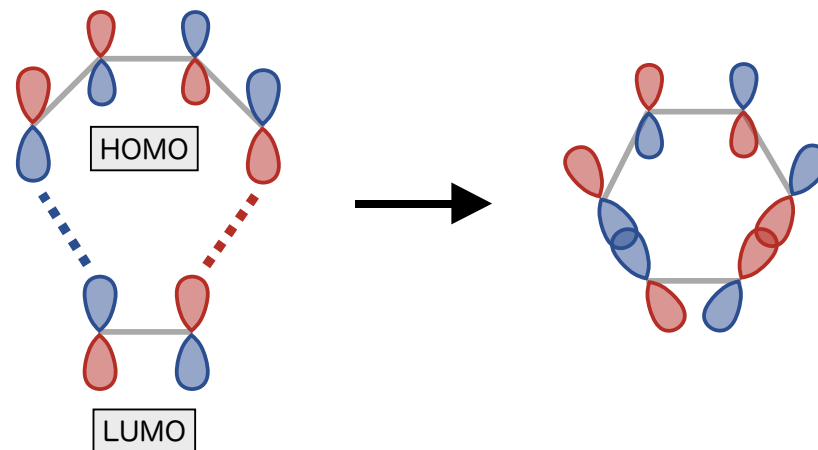
🤔 Diels-Alder反応 を 分子軌道 で考えると



31

🤔 Diels-Alder反応 を 分子軌道 で考えると

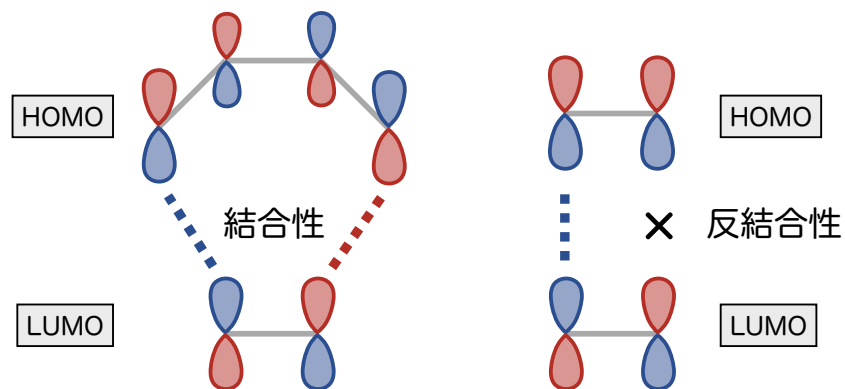
ブタジエン の HOMO と エチレン の LUMO が相互作用することで 結合ができる





🤔 Diels-Alder反応 を 分子軌道 で考えると

エチレン同士の場合、HOMO と LUMO の  
位相がそろわない → 結合を作れない



できる化学者は「図」や「模型」で考えて、  
量子化学計算 で 理論的に検証 する！

