Comput. Chemistry

計算化学で用いられる手法

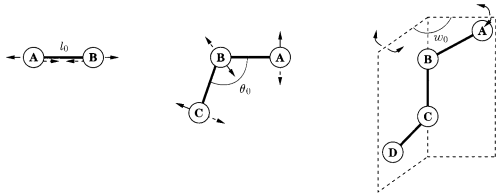
分子軌道法：量子力学から導かれる基本方程式に従っている。
(MO法)　分子内の電子は、原子軌道の１次結合で表現される“分子軌道”に収容されていると考える。分子の電子状態が計算できる。
π電子のみを対象として大胆な近似を導入するHückel 法から全ての式を初めから計算する ab initio法まで多くの種類がある。

分子力学法：分子構造の決定に古典力学モデル(“力場”と呼ばれる)をあてはめる。
(MM法)　分子の安定構造が計算できる。パラメータに物理的意味は少ない。
計算時間が短く大きな分子にも適用可能だが、未検討の官能基には精度が保証されない。分子軌道法計算の初期構造探索に有用。

分子動力学法：おもに分子力学法を基礎として、高分子系や多分子系の動力学的な
(MD法)　性質(物性)を計算する。無限鎖や無限個の分子を想定するために、周期境界条件を導入する。

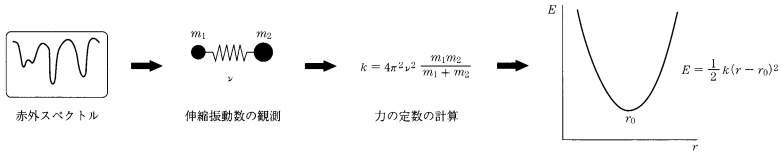
Comput. Chemistry

分子力学計算の原理：分子振動と分子の力場



結合の伸び縮み（伸縮）　結合角の変化（変角）　二面角の変化（分子のねじれ）

（a）分子の変形を起こす種々の分子振動．図に示した最安定位置を占める原子は２つの矢印の向きの変位を周期的に繰り返して振動する．この振動数が赤外スペクトルとして観測される．伸縮による変形は式 (6.2)，変角による変形は式 (6.3)，ねじれによる変形は式 (6.4) に対応する

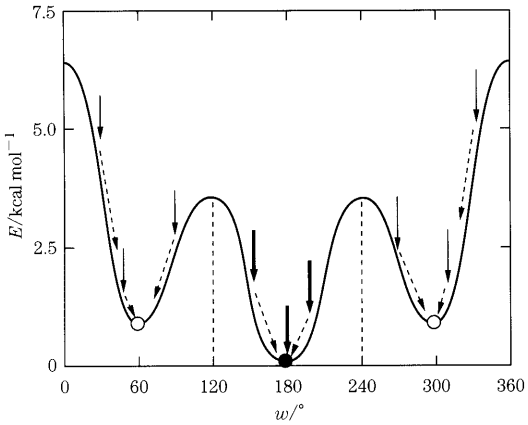


赤外スペクトル　伸縮振動数の観測　力の定数の計算　ポテンシャルエネルギー関数（結合の伸縮によるエネルギーの変化量）

（b）分子の振動数から分子の変形のポテンシャルエネルギー曲線（力場）を知る道筋

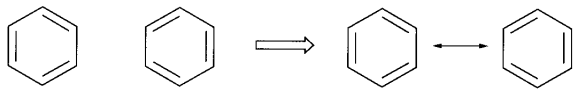
Comput. Chemistry

分子の構造最適化：エネルギーの最小値と極小値



Comput. Chemistry

原子価結合法 (VB法)

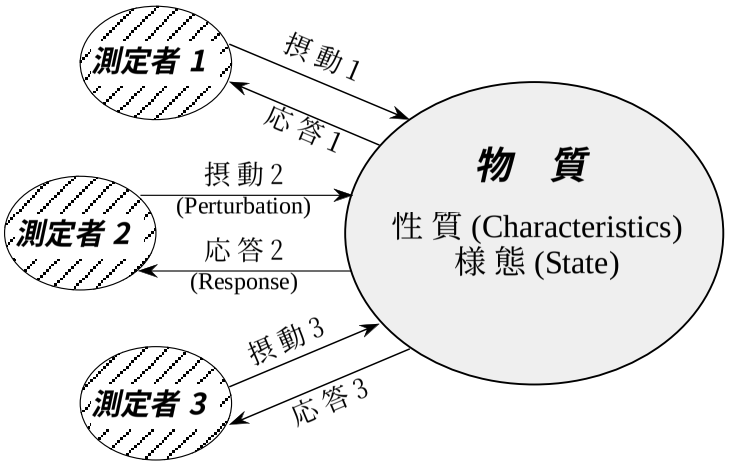


	構造（I）	構造（II）	共鳴混成体（III）
エネルギー	$Q + 1.5J$	$Q + 1.5J$	$Q + 2.4J$
波動関数	Ψ_{I}	Ψ_{II}	$\frac{1}{\sqrt{2}}(\Psi_{\mathrm{I}} + \Psi_{\mathrm{II}})$

差 $0.9J$
（$J < 0$，安定化　共鳴エネルギー）

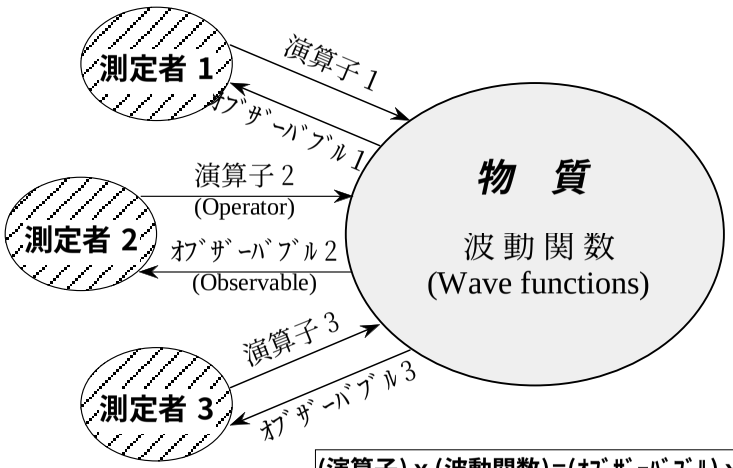
Comput. Chemistry

物質を知るためには？(日常的な表現)



Comput. Chemistry

物質を知るためには？(量子力学的な表現)



(演算子) x (波動関数)=(ｵﾌﾞｻﾞｰﾊﾞﾌﾞﾙ) x (波動関数)

$$\Omega\,\psi = \omega\,\psi$$

Comput. Chemistry

量子力学の基本原理

波動関数 Ψ：電子の分布状態を表す。

Ψ^2：**電子密度**　　$\int \Psi^2 d\tau = 1$

演算子：波動関数と組み合わせて物理量を表す。

$$\int \Psi^* (\text{演算子})\, \Psi\, d\tau = \text{物理量}$$

a. 座標演算子　$(x, y, z) = (x, y, z)$

b. 運動量演算子　$(p_x, p_y, p_z) = \left(\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial x}, \frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial y}, \frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial z}\right)$

c. 運動エネルギー演算子

$$(K_x, K_y, K_z) = -\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2}, \frac{\partial^2}{\partial y^2}, \frac{\partial^2}{\partial z^2}\right)$$

Comput. Chemistry

量子力学の基本方程式

全エネルギー演算子：ハミルトン演算子 H

$H = T$ (**運動エネルギー項**) $+ V$ (**ポテンシャルエネルギー項**)

$$T = -\frac{\hbar^2}{2m}\sum_i\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}\right)$$

$$V = \sum_r\sum_i \frac{e^2}{r_{ij}} - \sum_r\sum_i \frac{Z_r e^2}{r_{ir}}$$

Schrodinger方程式

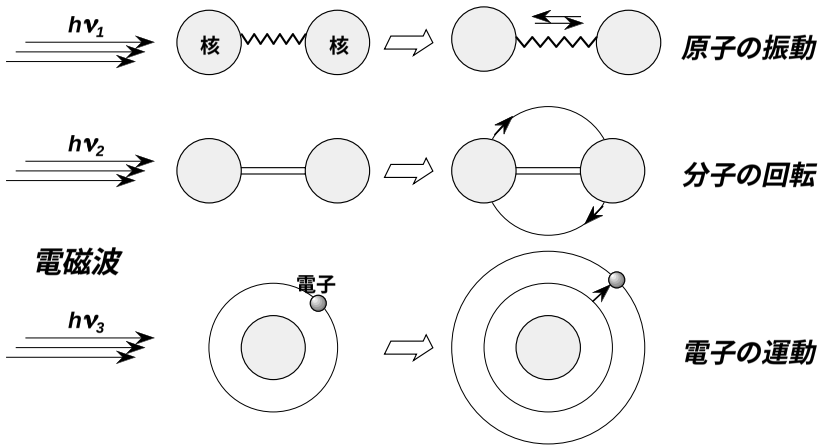
$$\left\{-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}\right) + V\right\}\Psi = E\Psi$$

⇨ **多電子系では原理的に解けない**

Comput. Chemistry

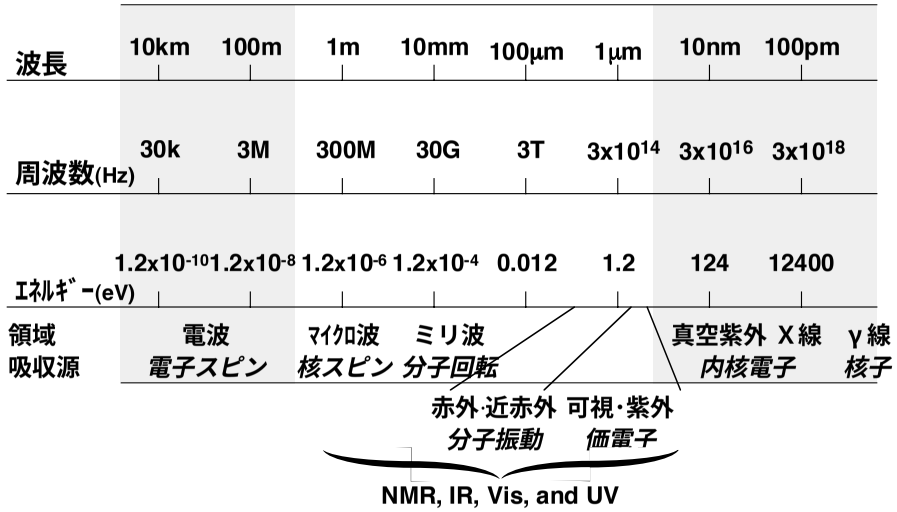
分光測定とは？

分子の内部エネルギー＝ 原子の振動 ＋ 分子の回転 ＋ 電子の運動



Comput. Chemistry

摂動として使う電磁波



Comput. Chemistry

Schrodinger方程式

波動方程式

$$\nabla^2\psi = \frac{1}{c^2}\frac{\partial^2\psi}{\partial t^2}$$

$$\psi = e^{i(\omega t - \mathbf{k}\cdot\mathbf{r})} \qquad \frac{\partial^2\psi}{\partial t^2} = -\omega^2\psi$$

$$\nabla^2\psi = -\frac{\omega^2}{c^2}\psi = -\boldsymbol{k}^2\psi \quad \cdots(1)$$

Einstein-de Broglie の関係式

$$E = h\nu = \hbar\omega$$

$$\lambda = \frac{h}{\boldsymbol{p}}$$

$$\boldsymbol{p} = \frac{h}{\lambda} = \hbar\boldsymbol{k} \quad \cdots(2)$$

(1)(2)を組み合せて

$$\boldsymbol{p}^2\psi = \hbar^2\boldsymbol{k}^2\psi = -\hbar^2\nabla^2\psi$$

$$\boldsymbol{p} = \frac{\hbar}{i}\nabla$$

$$(p_x, p_y, p_z) = \left(\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial x}, \frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial y}, \frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial z}\right)$$

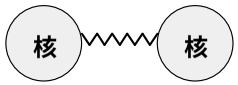
$$\frac{\boldsymbol{p}^2}{2m} + V = E$$ に代入して

Schrodinger方程式

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}\right)\psi + V\psi = E\psi$$

Comput. Chemistry

分子振動 (振動運動) の場合



$$F = -kx \qquad V = \frac{1}{2}kx^2$$

Schrodinger方程式

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2} + \frac{1}{2}kx^2\psi = E\psi$$

$$y = x/\alpha \qquad \alpha = \sqrt[4]{\frac{\hbar^2}{mk}}$$

$$\varepsilon = \frac{E}{\hbar\omega/2} \qquad \omega = \sqrt{\frac{k}{m}}$$

とおくと

$$\frac{\partial^2\psi}{\partial y^2} + (\varepsilon - y^2)\psi = 0$$

Hermite の式

ε が正の奇数 (= 2v+1)の時のみ ψが意味のある解となる.

振動運動の量子化

$$E_v = \left(v + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega$$

$$\psi_v = N_v H_v(y)\cdot exp(-y^2/2)$$

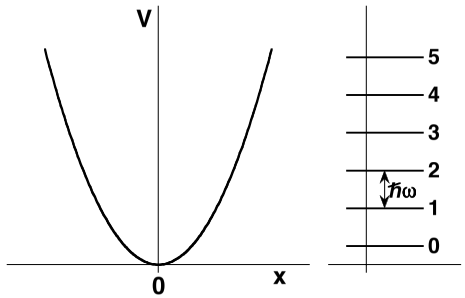
v ･･･振動運動の量子数 (= 0, 1, 2, ･･･)

N_v ･･･規格化定数

$H_v(y)$ ･･ **Hermite** 多項式

Comput. Chemistry

分子振動 (振動運動) の場合

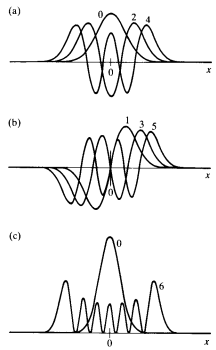


$\psi_v = N_v H_v(y)\cdot exp(-y^2/2)$

v ･･･振動運動の量子数 (= 0, 1, 2, ･･･)

N_v ･･･規格化定数

$H_v(y)$ ･･ **Hermite** 多項式



$$E_v - E_{v-1} = \hbar\omega = \hbar\sqrt{\frac{k}{m}}$$

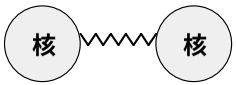
標準的な化学結合 : k = **500 [N/m]**

水素原子の重さ　: m = **1.7x10^{-27} [kg]**

$$\lambda = \frac{2\pi c}{\omega} = 2\pi c\sqrt{\frac{m}{k}} = 3.5\ [\mu m]$$ ･･･***赤外分光学***

Comput. Chemistry

分子振動 (振動運動) の場合 (その２)

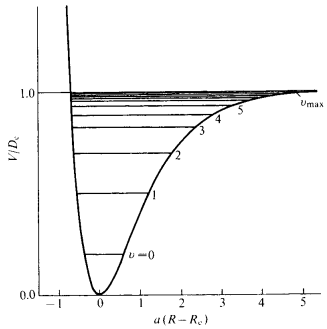


a) $V = \frac{1}{2}k(R-R_e)^2$ の時 (調和近似)

$$G(v) = (v+\frac{1}{2})\tilde{\nu} \quad \tilde{\nu} = \frac{\omega}{2\pi c}$$

$$G(v+1) - G(v) = \tilde{\nu}$$

$\Delta v = \pm 1$ だけが許容遷移



b) $V = D_e\{1 - \exp(-a(R-R_e)\}^2$ の時 (非調和近似)

$$G(v) = (v+\frac{1}{2})\tilde{\nu} - (v+\frac{1}{2})^2 x_e\tilde{\nu} \qquad x_e = \frac{a^2\hbar}{2\mu\omega}$$

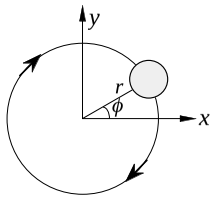
$$G(v+1) - G(v) = \tilde{\nu} - 2(v+1)x_e\tilde{\nu}$$

$$G(v+2) - G(v) = 2\tilde{\nu} - 2(2v+3)x_e\tilde{\nu}$$

$\Delta v = \pm 1$ 以外も許容遷移 ･･･ ***近赤外分光学***

Comput. Chemistry

平面内での回転運動の場合



Schrodinger方程式

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2\psi}{\partial y^2}\right) = E\psi$$

極座標を用いると $\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} = \frac{1}{r^2}\frac{d^2}{d\phi^2}$

$$\frac{d^2\psi}{d\phi^2} = -\frac{2IE}{\hbar^2}\psi$$

$I = mr^2$: 慣性モーメント

一般解

$$\psi_{ml} = \sqrt{\frac{1}{2\pi}}\, exp(im_l\phi)$$

$$m_l = \pm\sqrt{\frac{2IE}{\hbar^2}} \quad \cdots (3)$$

$\psi_m(\phi + 2\pi) = \psi_m(\phi)$ を満たすためには

$m_l = 0, \pm1, \pm2, \cdots$

回転運動の量子化

(3)より $E_{ml} = \frac{m_l^2\hbar^2}{2I}$

Comput. Chemistry

３次元空間での回転運動の場合

Schrodinger方程式

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi + V\psi = E\psi$$

球面座標を用いると

$$\nabla^2\psi = \frac{1}{r}\frac{\partial^2(r\psi)}{\partial r^2} + \frac{1}{r^2}\Lambda^2\psi$$

$$\Lambda^2\psi = \frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2\psi}{\partial\psi^2} + \frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial\psi}{\partial\theta}\right)$$

r は定数, V=0とおいて

$$-\frac{\hbar^2}{2mr^2}\Lambda^2\psi = E\psi \Rightarrow \Lambda^2\psi = -\frac{2IE}{\hbar^2}\psi$$

３次元空間での回転運動の量子化

$\psi_{ml} = \Theta\Phi = Y_{l,ml}$: 球面調和関数

$$E = l(l+1)\frac{\hbar^2}{2I} \quad \cdots (4)$$

$l = 0, 1, 2, \cdots$

$m_l = 0, \pm1, \pm2, \cdots \pm l$

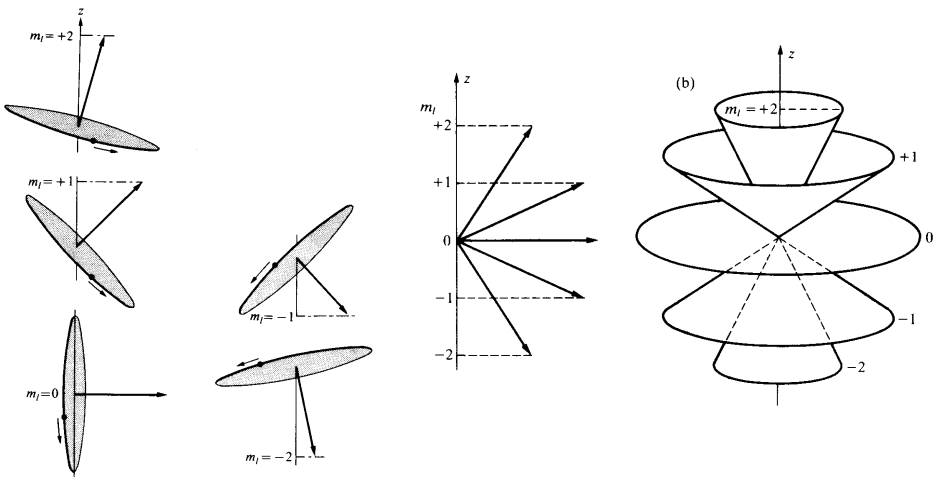
古典力学における $E = \frac{J^2}{2I}$ と比較して

$$J = \sqrt{l(l+1)}\hbar$$

$$J_z = m_l\hbar$$

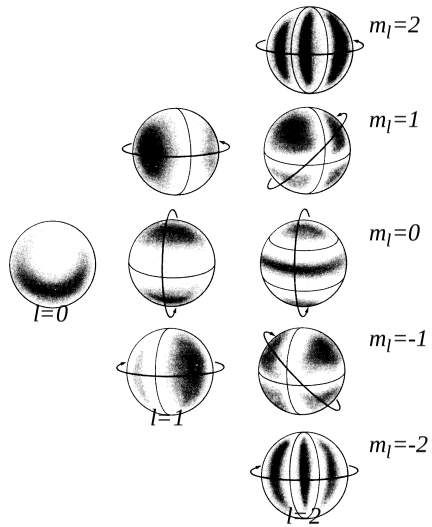
Comput. Chemistry

軌道角運動量の量子化



Comput. Chemistry

球面調和関数とその形状

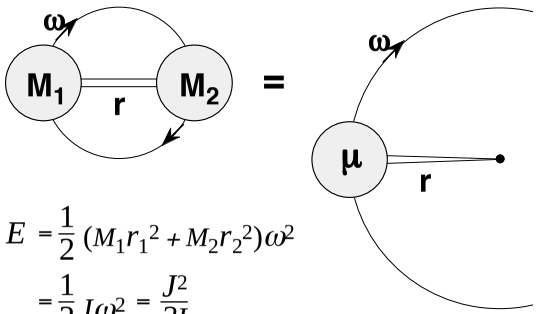


球面調和関数, $Y_{l,m_l}(\theta,\phi)$

l	m_l	Y_{l,m_l}	l	m_l	Y_{l,m_l}
0	0	$\left(\frac{1}{4\pi}\right)^{1/2}$	3	0	$\left(\frac{7}{16\pi}\right)^{1/2}(5\cos^3\theta-3\cos\theta)$
1	0	$\left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/2}\cos\theta$		±1	$\mp\left(\frac{21}{64\pi}\right)^{1/2}(5\cos^2\theta-1)\sin\theta e^{\pm i\phi}$
	±1	$\mp\left(\frac{3}{8\pi}\right)^{1/2}\sin\theta e^{\pm i\phi}$		±2	$\left(\frac{105}{32\pi}\right)^{1/2}\sin^2\theta\cos\theta e^{\pm 2i\phi}$
2	0	$\left(\frac{5}{16\pi}\right)^{1/2}(3\cos^2\theta-1)$		±3	$\mp\left(\frac{35}{64\pi}\right)^{1/2}\sin^3\theta e^{\pm 3i\phi}$
	±1	$\mp\left(\frac{15}{8\pi}\right)^{1/2}\cos\theta\sin\theta e^{\pm i\phi}$			
	±2	$\left(\frac{15}{32\pi}\right)^{1/2}\sin^2\theta e^{\pm 2i\phi}$			

Comput. Chemistry

２原子分子の回転運動の場合



$$E = \frac{1}{2}(M_1 r_1^2 + M_2 r_2^2)\omega^2$$
$$= \frac{1}{2} I\omega^2 = \frac{J^2}{2I}$$

$$I = M_1 r_1^2 + M_2 r_2^2 = \mu r^2$$

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2}$$ μ：換算質量

$$E_j - E_{j-1} = \frac{j\hbar^2}{I} = \frac{j\hbar^2}{\mu r^2}$$
$$\lambda = \frac{2\pi Ic}{j\hbar} \quad j = 0, 1, 2, \cdots$$

$M_1 = M_2 = 10M_p$

$= 1.67\text{x}10^{-26}$ [kg]

$r = 0.1$ [nm] $= 10^{-10}$ [m]

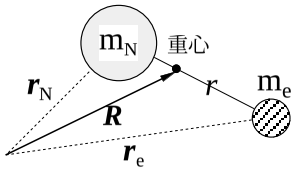
$j = 1$ を代入すると

$\lambda = 1.5$ [mm]

・・・***ミリ波分光学***

Comput. Chemistry

水素類似原子における核と電子の運動



Schrodinger方程式

$$-\frac{\hbar^2}{2m_N}\nabla_N^2\psi - \frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla_e^2\psi + V\psi = E\psi$$
$$V = -\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0}\frac{1}{r}$$

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{M_N} + \frac{1}{M_e}$$ を導入して重心が不動とすると

Schrodinger方程式

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2\psi + V\psi = E\psi$$

$$\psi(r,\theta,\phi) = R(r)\cdot Y(\theta,\phi)$$
と変数分離できて

$$\Lambda^2 Y = -l(l+1)Y \quad \cdots(5)$$
$$\frac{d^2(rR)}{dr^2} - \frac{2\mu}{\hbar^2}VrR = -\frac{2\mu ErR}{\hbar^2} \quad \cdots(6)$$
$$V = \frac{-Ze^2}{4\pi\varepsilon_0}\frac{1}{r} + \frac{l(l+1)\hbar^2}{2\mu r^2}$$

Comput. Chemistry

水素類似原子における核と電子の運動

(5) 式は３次元空間での回転運動と同じ.
(6) 式は以下の場合のみ妥当な解を持つ

$$E_n = \frac{-Z^2 \mu e^4}{32\pi^2 \varepsilon_0^2 \hbar^2} \frac{1}{n^2}$$

動径部分の波動関数は

$$R_{n,l} = \rho^l L_{n,l}(\rho)\, exp(-\rho/2)$$

$n = 1, 2, \cdots$
$l = 0, 1, 2, \cdots, n\text{-}1$

$L_{n,l}(\rho)$ **：Laguerre の陪多項式**

$$\rho = \frac{2Z}{n}\frac{\mu}{m_e}\frac{r}{a_0} \quad a_0 = \frac{4\pi\varepsilon_0\hbar^2}{m_e e^2}$$

$$\frac{-\mu e^4}{32\pi^2\varepsilon_0^2 h^2} = R_H$$ **：Rydberg定数**
= 109677 cm^{-1}

Lyman 系列 $\tilde{\nu} = R_H\left(1 - \frac{1}{n^2}\right)$

Balmer 系列 $\tilde{\nu} = R_H\left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2}\right)$

Paschen 系列 $\tilde{\nu} = R_H\left(\frac{1}{3^2} - \frac{1}{n^2}\right)$

Lyman系列でn=2の場合：**λ = 122nm**
Balmer系列でn=3の場合：**λ = 656nm**

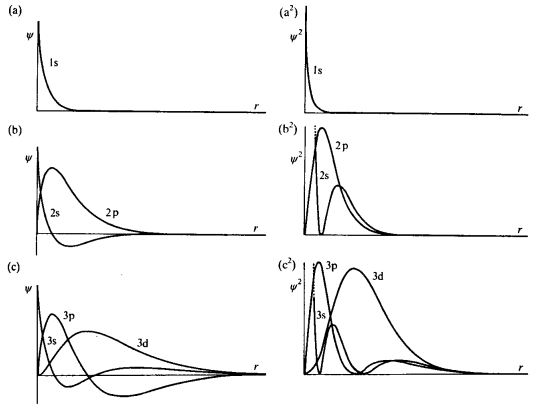
・・・*紫外-可視分光学*

Comput. Chemistry

水素類似原子の動径波動関数とその形状

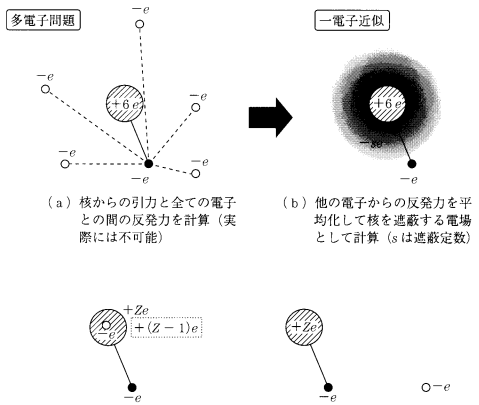
水素類似原子の動径波動関数

軌道	n	l	$R_{n,l}$
1s	1	0	$2\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} e^{-(1/2)\rho}$
2s	2	0	$\frac{1}{2\sqrt{2}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2}(2-\rho)e^{-(1/2)\rho}$
2p	2	1	$\frac{1}{2\sqrt{6}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2}\rho e^{-(1/2)\rho}$
3s	3	0	$\frac{1}{9\sqrt{3}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2}(6-6\rho+\rho^2)e^{-(1/2)\rho}$
3p	3	1	$\frac{1}{9\sqrt{6}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2}(4-\rho)\rho e^{-(1/2)\rho}$
3d	3	2	$\frac{1}{9\sqrt{30}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2}\rho^2 e^{-(1/2)\rho}$



Comput. Chemistry

一電子近似と原子軌道の考え方



（a）核からの引力と全ての電子との間の反発力を計算（実際には不可能）

（b）他の電子からの反発力を平均化して核を遮蔽する電場として計算（s は遮蔽定数）

（c）電子が核の上にあるときには，核は完全に遮蔽される

（d）電子が核から遠く離れてあるときには遮蔽効果はなく，核の正電荷の効果がそのまま伝わる

図 1.3　一電子近似と電子による遮蔽効果（有効核電荷の意味）．注目している電子を黒丸●，他の電子を白丸○で表している

電子2～n の遮蔽効果を平均場と考えた場合の電子1の波動関数： $\phi_1(1)$

分子全体の波動関数

$$\Psi(1,2,\cdots n) = \phi_1(1)\phi_2(2)\cdots\phi_n(n)$$

Comput. Chemistry

原子軌道 (スレーター軌道関数)

水素類似原子における動径部分の波動関数

$$R_{n,l} = \rho^l L_{n,l}(\rho)\, exp(-\rho/2)$$

$n = 1, 2, \cdots$
$l = 0, 1, 2, \cdots, n\text{-}1$

$L_{n,l}(\rho)$ **：Laguerre の陪多項式**

$$\rho = \frac{2Z}{n}\frac{\mu}{m_e}\frac{r}{a_0} \quad a_0 = \frac{4\pi\varepsilon_0\hbar^2}{m_e e^2}$$

表 A.1　スレーター原子軌道関数 [a]

s 軌道	p 軌道	d 軌道
$\chi(1s) = N_{1s}e^{-cr}$		
$\chi(2s) = N_{2s}re^{-cr/2}$	$\chi(2p_x) = N_{2p}xe^{-cr/2}$ $\chi(2p_y) = N_{2p}ye^{-cr/2}$ $\chi(2p_z) = N_{2p}ze^{-cr/2}$	
$\chi(3s) = N_{3s}r^2e^{-cr/3}$	$\chi(3p_x) = N_{3p}xre^{-cr/3}$ $\chi(3p_y) = N_{3p}yre^{-cr/3}$ $\chi(3p_z) = N_{3p}zre^{-cr/3}$	$\chi(3d_{xy}) = N_{3d}xye^{-cr/3}$ $\chi(3d_{xz}) = N_{3d}xze^{-cr/3}$ $\chi(3d_{yz}) = N_{3d}yze^{-cr/3}$ $\chi(3d_{z^2}) = N_{3d}(z^2/2)e^{-cr/3}$ $\chi(3d_{x^2-y^2}) = N_{3d}\{(x^2-y^2)/2\}e^{-cr/3}$

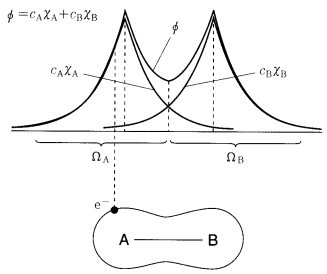
[a] N は規格化定数で，距離の単位として a_0 を用いると，$N_{1s} = (c^3/\pi)^{1/2}$, $N_{2s} = (c^5/96\pi)^{1/2}$, $N_{2p} = (c^5/32\pi)^{1/2}$, $N_{3s} = (2c^7/5\cdot3^9\pi)^{1/2}$, $N_{3p} = (2c^7/5\cdot3^8\pi)^{1/2}$, $N_{3d} = (2c^7/3^8\pi)^{1/2}$ に

⇨ **スレーター関数** $\chi = r^{n-1}\exp\left\{\frac{-(Z-s)r}{n^* a_0}\right\}$ **を原子軌道関数とする。**

Comput. Chemistry

分子軌道 (LCAO近似)と変分法

$$\phi = c_1\chi_1 + c_2\chi_2 + \cdots + c_n\chi_n$$



電子（●で示す）が原子A付近にあるときには，核Aの引力を大きく受けるので，電子の運動はχ_Aにより支配される．LCAO近似ではこの効果が自然な形で考慮される（核A付近ではχ_Aのみが大きい値をとっていて，他の原子軌道関数χ_Bは小さい値をとることに注意せよ）

図1.6　LCAO近似の妥当性

近似の波動関数により得られるエネルギーは真のエネルギーよりも必ず大きい。

$$\varepsilon = \frac{\int \phi H \phi d\tau}{\int \phi^2 d\tau} \geq \varepsilon_0$$

⇨ **エネルギーを偏微分して極小値を求める。**

テキスト20〜21頁の導出

永年方程式

$$\begin{vmatrix} H_{11}-\varepsilon & H_{12}-S_{12}\varepsilon & H_{1n}-S_{1n}\varepsilon \\ H_{12}-S_{12}\varepsilon & H_{22}-\varepsilon & H_{2n}-S_{2n}\varepsilon \\ H_{1n}-S_{1n}\varepsilon & H_{2n}-S_{2n}\varepsilon & H_{nn}-\varepsilon \end{vmatrix} = 0$$

Comput. Chemistry

変分法の導出

$$\int \phi H \phi d\tau = \int (c_1\chi_1 + c_2\chi_2 + \cdots + c_n\chi_n) H (c_1\chi_1 + c_2\chi_2 + \cdots + c_n\chi_n) d\tau$$

$$= c_1^2 \int \chi_1 H \chi_1 d\tau + c_2^2 \int \chi_2 H \chi_2 d\tau + \cdots + c_n^2 \int \chi_n H \chi_n d\tau$$

$$+ 2c_1c_2 \int \chi_1 H \chi_2 d\tau + 2c_1c_3 \int \chi_1 H \chi_3 d\tau + \cdots + 2c_{n-1}c_n \int \chi_{n-1} H \chi_n d\tau$$

$$= c_1^2 H_{11} + c_2^2 H_{22} + \cdots + c_n^2 H_{nn} + 2c_1c_2H_{12} + 2c_1c_3H_{13} + \cdots + 2c_{n-1}c_nH_{n-1,n}$$

$$= \sum_{r=1}^{n}\sum_{s=1}^{n} c_r c_s H_{rs}$$

$$\int \phi^2 d\tau = c_1^2 + c_2^2 + \cdots + c_n^2 + 2c_1c_2S_{12} + 2c_1c_3S_{13} + \cdots + 2c_{n-1}c_nS_{n-1,n} = \sum_{r=1}^{n}\sum_{s=1}^{n} c_r c_s S_{rs}$$

$$\varepsilon \sum_{r=1}^{n}\sum_{s=1}^{n} c_r c_s S_{rs} = \sum_{r=1}^{n}\sum_{s=1}^{n} c_r c_s H_{rs} \xrightarrow{\text{偏微分}} \begin{cases} c_1(H_{11}-\varepsilon) + c_2(H_{12}-S_{12}\varepsilon) + \cdots + c_n(H_{1n}-S_{1n}\varepsilon) = 0 \\ c_1(H_{12}-S_{12}\varepsilon) + c_2(H_{22}-\varepsilon) + \cdots + c_n(H_{2n}-S_{2n}\varepsilon) = 0 \\ \\ c_1(H_{1n}-S_{1n}\varepsilon) + c_2(H_{2n}-S_{2n}\varepsilon) + \cdots + c_n(H_{nn}-\varepsilon) = 0 \end{cases}$$

Comput. Chemistry

ヒュッケル法

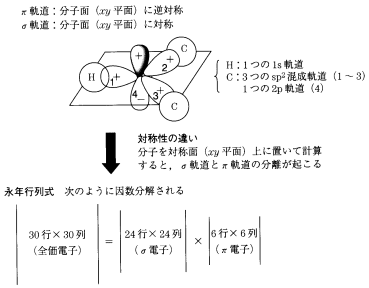
1. スピンの向きの無視 ＋ 2. 重なり積分の無視 ＋ 3. π電子のみの近似

$$\begin{vmatrix} H_{11}-\varepsilon & H_{12}-S_{12}\varepsilon & H_{1n}-S_{1n}\varepsilon \\ H_{12}-S_{12}\varepsilon & H_{22}-\varepsilon & H_{2n}-S_{2n}\varepsilon \\ H_{1n}-S_{1n}\varepsilon & H_{2n}-S_{2n}\varepsilon & H_{nn}-\varepsilon \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} \alpha_1-\varepsilon & \beta_{12} & \beta_{1n} \\ \beta_{12} & \alpha_2-\varepsilon & \beta_{2n} \\ \beta_{1n} & \beta_{2n} & \alpha_n-\varepsilon \end{vmatrix} = 0$$

$$\int \chi_r H \chi_r d\tau = H_{rr}$$ **：クーロン積分**

$$\int \chi_r H \chi_s d\tau = H_{rs}$$ **：共鳴積分**

$$\int \chi_r \chi_s d\tau = S_{rs}$$ **：重なり積分**



Comput. Chemistry

ヒュッケル法 (HMO) の計算手順

① 計算する分子の化学構造 (構造式) を書く.

② π結合に関与している原子系 (π骨格) を抜き出して書く.

③ π骨格を構成する原子に番号を付ける.

④ 各原子のαと各結合のβを決める.
　α：炭素はα、ヘテロ原子は$\alpha + h_x\beta$ (教科書の表1.1を参照).
　β：結合のある時はβ、無いときは0.

⑤ 永年行列式を作る.

⑥ 永年行列式を解いて、軌道エネルギーεと分子軌道関数φを求める.
　エネルギー準位図と分子軌道の輪郭図 (図2.1) を描いてみる.
　"軌道保存則"よりn個の原子からなる分子ではn個の分子軌道が得られる.

⑦ 得られたεとφから必要とする物理量を計算する.

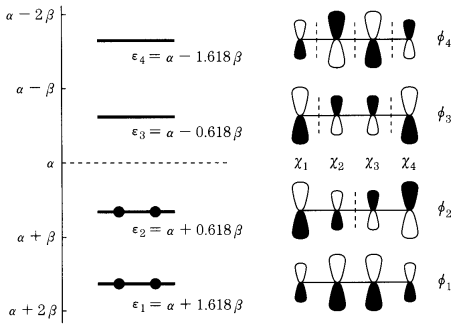
Comput. Chemistry

ヒュッケル法によるブタジエンの結果

(a) ブタジエン

分子軌道 i	エネルギー λ_i	各原子軌道の係数 c_{i1}	c_{i2}	c_{i3}	c_{i4}
1	+1.618	+0.3717	+0.6015	+0.6015	+0.3717
2	+0.618	+0.6015	+0.3717	−0.3717	−0.6015
3	−0.618	+0.6015	−0.3717	−0.3717	+0.6015
4	−1.618	+0.3717	−0.6015	+0.6015	−0.3717

（a）エネルギー準位図　（b）分子軌道の輪郭図



1. 軌道エネルギー：

$\varepsilon_i = \alpha + \lambda_i \beta$ から

全電子エネルギー、
共鳴エネルギー、
イオン化ポテンシャル、
電子親和力、
電子スペクトルの波長など。

2. 分子軌道関数：

$\phi_i = c_{i1}\chi_1 + c_{i2}\chi_2 + \cdots + c_{in}\chi_n$ から

電子密度、結合次数、
反応性指数、
フロンティア電子密度など。

Comput. Chemistry

イオン化ポテンシャルと電子親和力

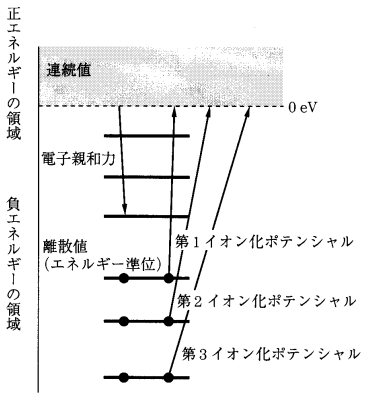


図 3.1　イオン化ポテンシャルと電子親和力

$I_p = -\varepsilon_{HOMO}$: Koopmans**の定理**

$E_a = -\varepsilon_{LUMO}$: Hückel MO **のみ**

表 3.1　光電子スペクトルにより求めたイオン化ポテンシャル I/eV と分子軌道計算の ε 値との比較

(a)　ホルムアルデヒド

I/eV	ε/eV	帰　属
10.89	12.54	n
14.09	13.21	π
15.85	13.55	n
16.25	16.23	σ
	20.72	σ
	33.30	σ

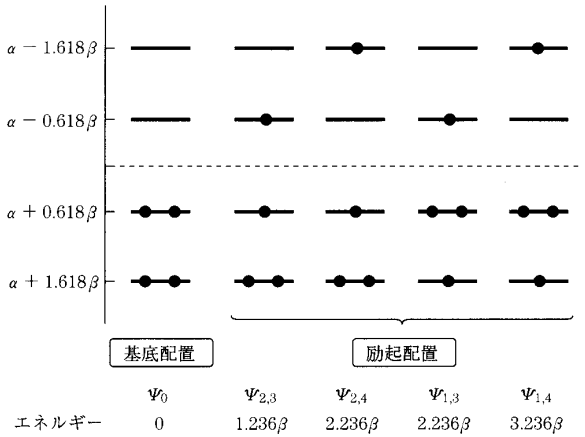
(b)　ナフタレン

I/eV	ε/eV	帰　属
8.11	8.62	π
8.97	9.48	π
9.96	10.32	π
10.90	11.31	π
12.26	13.17	π
13.22	13.91	σ
15.73	15.97	σ
18.65	19.16	σ

Comput. Chemistry

ヒュッケル法による遷移エネルギー (ブタジエンの場合)

（a）基底配置と励起配置



Hückel MO **では**
電子間反発を無視

⇩

電子がエネルギーを受け取って励起しても分子軌道に変化なし

⇩

$$\Delta E = \varepsilon_f - \varepsilon_i = h\nu$$

ε_f **：遷移後に占めた** ε

ε_i **：遷移前に占めた** ε

Comput. Chemistry

ヒュッケル法によるベンゼンの結果

(b)　ベンゼン

分子軌道 i	エネルギー λ_i	各原子軌道の係数 c_{i1}	c_{i2}	c_{i3}	c_{i4}	c_{i5}	c_{i6}
1	+2.000	+0.4082	+0.4082	+0.4082	+0.4082	+0.4082	+0.4082
2	+1.000	+0.5774	+0.2887	−0.2887	−0.5774	−0.2887	+0.2887
3	+1.000	0.0000	+0.5000	+0.5000	0.0000	−0.5000	−0.5000
4	−1.000	0.0000	+0.5000	−0.5000	0.0000	+0.5000	−0.5000
5	−1.000	+0.5774	−0.2887	−0.2887	+0.5774	−0.2887	−0.2887
6	−2.000	+0.4082	−0.4082	+0.4082	−0.4082	+0.4082	−0.4082

（a）エネルギー準位図　（b）分子軌道の形（符号）

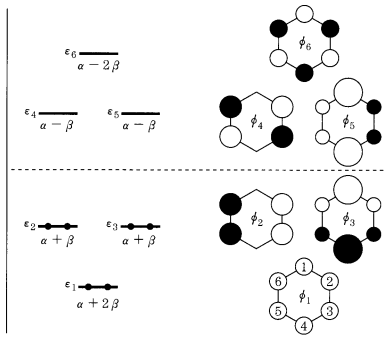


図 2.2　ベンゼンのエネルギー準位図と分子軌道の形

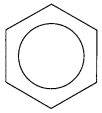
1. 全ての炭素原子のπ電子密度 ($q_r = \Sigma \nu_i C_{ir}^2$) は1になる。

2. 分子軌道エネルギーは上下対称になる。

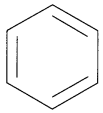
Comput. Chemistry

非局在化エネルギーの計算方法

（a）非局在化構造
（本当のベンゼン）



（b）二重結合が局在化した構造
（1つのケクレ構造式）



分子軌道計算に使う共鳴積分値
（全ての結合で同じ β）

$$\beta_{12}=\beta_{23}=\beta_{34}=\beta_{45}=\beta_{56}=\beta_{61}=\beta$$

（二重結合で β，単結合で 0）

$$\beta_{12}=\beta_{34}=\beta_{56}=\beta$$
$$\beta_{23}=\beta_{45}=\beta_{61}=0$$

永年行列式（簡略化された記法）

$$\begin{vmatrix} x & 1 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 1 & x & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & x & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & x & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & x & 1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 1 & x \end{vmatrix}=0$$

（ベンゼンの永年行列式）

$$\begin{vmatrix} x & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & x & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & x & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & x & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & x & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & x \end{vmatrix}=\begin{vmatrix} x & 1 \\ 1 & x \end{vmatrix}^3=0$$

（エチレン3個の永年行列式）

π 電子エネルギー

$$E_\pi=6\alpha+8\beta$$

$$E_\pi{}^{\mathrm{loc}}=3(2\alpha+2\beta)=6\alpha+6\beta$$

図 2.4　非局在化エネルギーの計算（ベンゼンの例）

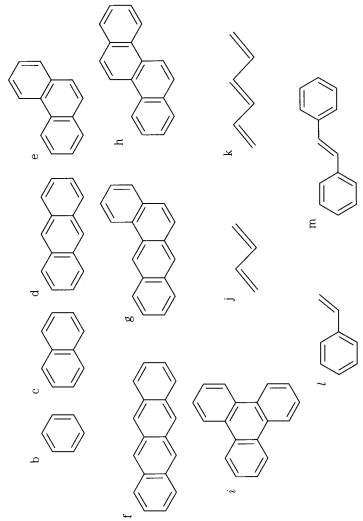
Comput. Chemistry

非局在化エネルギー

表 2.2　非局在化エネルギーと共鳴エネルギー[a]

炭化水素	K 数	非局在化エネルギー $DE/\lvert\beta\rvert$	共鳴エネルギー RE 計算値 /J	共鳴エネルギー RE 実験値 /kcal mol^{-1}
(a) 芳香族				
ベンゼン[b]	2	2.000	1.106	36.0
ナフタレン[c]	3	3.638	2.040	61.0
アントラセン[d]	4	5.314	2.951	83.5
フェナントレン[e]	5	5.448	3.109	91.3
ナフタセン[f]	5	6.932		110.0
ベンゾ[*a*]アントラセン[g]	7	7.101		111.6
クリセン[h]	8	7.190		116.5
トリフェニレン[i]	9	7.250		117.7
(b) ポリエン				
ブタジエン[j]		0.472		3.5
ヘキサトリエン[k]		0.988		6.7
スチレン[l]		0.424		2.1
trans-スチルベン[m]		0.878		4.9

[a] スチレンの共役による DE は，$DE=E_\pi$（スチレン）$-\{E_\pi$（ベンゼン）$+E_\pi$（C=C）$\}$として，スチルベンの場合は $DE=E_\pi$（スチルベン）$-\{2\times E_\pi$（ベンゼン）$+E_\pi$（C=C）$\}$ として計算してある



Comput. Chemistry

拡張ヒュッケル法

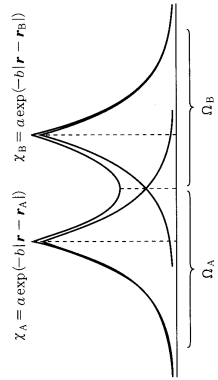
1. スピンの向きの無視 ＋ 2. <u>重なり積分を計算</u> ＋ 3. <u>σ電子も考慮</u>

表 1.3　ヒュッケル法と拡張ヒュッケル法の比較

	ヒュッケル法	拡張ヒュッケル法
計算範囲（計算に含まれる原子軌道）	π 電子のみ（$2p_z$, $3p_z$ など）	全価電子（H，1s；C，2s，2p）
クーロン積分 H_{rr}	α（パラメーター化）	− VSIP（eV 単位）
共鳴積分 H_{rs}	β（パラメーター化）	VSIP と S_{rs} から式(1.19) で計算（eV 単位）
重なり積分 S_{rs}（無次元）	無視．$S_{rs}=0\,(r\neq s)$	無視しない．スレーター軌道関数を用いて計算
軌道エネルギー ε	$\alpha+\lambda_i\beta$	数値として計算される（eV）
原子軌道係数の決め方（規格化条件）	$\sum_{r=1}^{n(\mathrm{AO})} c_{ir}{}^2=1$	$\sum_{r=1}^{n(\mathrm{AO})} c_{ir}{}^2+2\sum_{r>s}^{n(\mathrm{AO})} c_{ir}c_{is}S_{rs}=1$
入力構造データ	各原子間の結合の有無を入力(トポロジー的)	各原子の座標（結合距離および結合角など）を数値で入力

Comput. Chemistry

電子密度の考え方



空間 Ω_A 内にある電子

原子Aに属する電子 ⟶ ϕ^2 を部分空間 Ω_A で積分して計算

$$q_A=\int_{\Omega_A}\phi^2\,\mathrm{d}\tau=\int_{\Omega_A}(c_A\chi_A+c_B\chi_B)^2\,\mathrm{d}\tau \qquad (A)$$

$$=\int_{\Omega_A}(c_A{}^2\chi_A{}^2+2\,c_Ac_B\chi_A\chi_B+c_B{}^2\chi_B{}^2)\,\mathrm{d}\tau$$

$$=c_A{}^2\int_{\Omega_A}\chi_A{}^2\,\mathrm{d}\tau+2\,c_Ac_B\int_{\Omega_A}\chi_A\chi_B\,\mathrm{d}\tau+c_B{}^2\int_{\Omega_A}\chi_B{}^2\,\mathrm{d}\tau=c_A{}^2 \qquad (3)$$

(1)　(2)

各項の積分の計算は

（1）の積分は

$$\int_{\Omega_A}\chi_A{}^2\,\mathrm{d}\tau\approx\int\chi_A{}^2\,\mathrm{d}\tau=1$$

（2）の積分は

$$\int_{\Omega_A}\chi_A\chi_B\,\mathrm{d}\tau\approx\frac{1}{2}\int\chi_A\chi_B\,\mathrm{d}\tau=\frac{1}{2}S_{AB}=0$$

（3）の積分は

$$\int_{\Omega_A}\chi_B{}^2\,\mathrm{d}\tau\ll\int_{\Omega_A}\chi_A\chi_B\,\mathrm{d}\tau=0$$

図 2.5　電子密度の考え方

Comput. Chemistry

結合性軌道と反結合性軌道

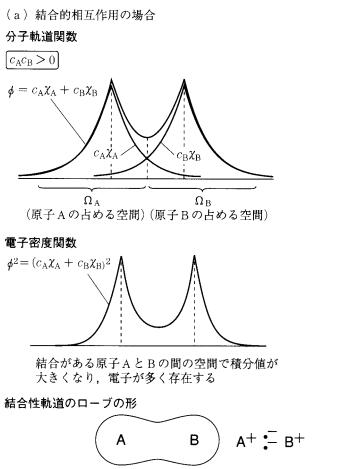


図 2.9(a)　2つの原子軌道の結合的相互作用と反結合的相互作用

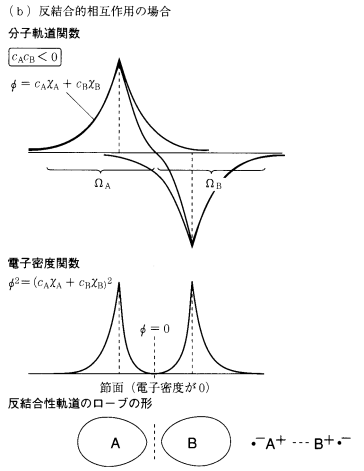


図 2.9(b)　2つの原子軌道の結合的相互作用と反結合的相互作用

Comput. Chemistry

原子芯の考え方

正味の電荷量: ζ_r

$\zeta_r = 1 - q_r$ (C, ^{II}N, ^{I}O, ^{I}S)

$\zeta_r = 2 - q_r$ (^{III}N, ^{II}O, ^{II}S, X)

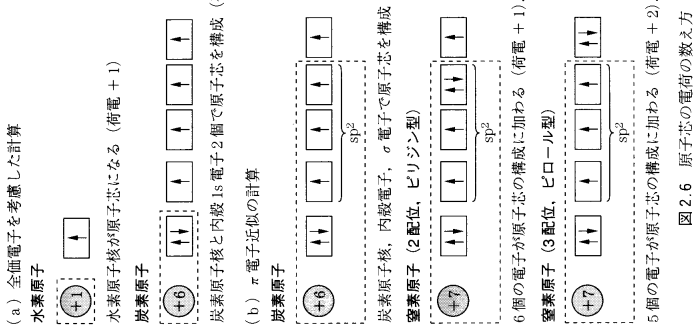


図 2.6　原子芯の電荷の数え方

Comput. Chemistry

電子密度、結合次数、双極子モーメント

・Hückel MO での原子 r 上の電子密度 q_r

$$q_r = \nu_1 c_{1r}^2 + \nu_2 c_{2r}^2 + \cdots + \nu_n c_{nr}^2 = \sum_{i=1}^{n} \nu_i c_{ir}^2$$

・原子 r と原子 s の結合次数 p_{rs}

$$p_{rs} = \nu_1 c_{1r} c_{1s} + \nu_2 c_{2r} c_{2s} + \cdots + \nu_n c_{nr} c_{ns} = \sum_{i=1}^{n} \nu_i c_{ir} c_{is}$$

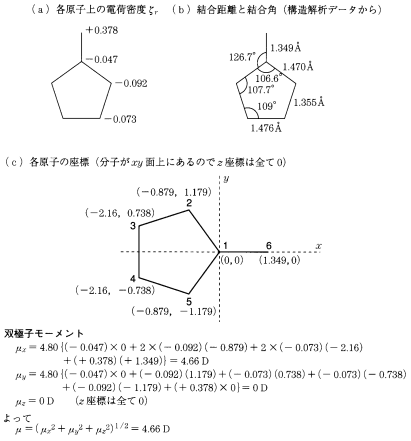
・Hückel MO での π 電子エネルギー E_π

$$E_\pi = \Sigma q_r \alpha_r + 2\sum_{r>s}^{all\ bonds}\sum p_{rs}\beta_{rs} = N\alpha + 2\beta\sum_{r>s}^{all\ bonds}\sum p_{rs}$$

・分子のダイポールモーメント

(原子 k 上の電子密度 ζ_k)

$$\mu = e\boldsymbol{d} = 4.80\Sigma\zeta_k r_k$$



Comput. Chemistry

電子数解析

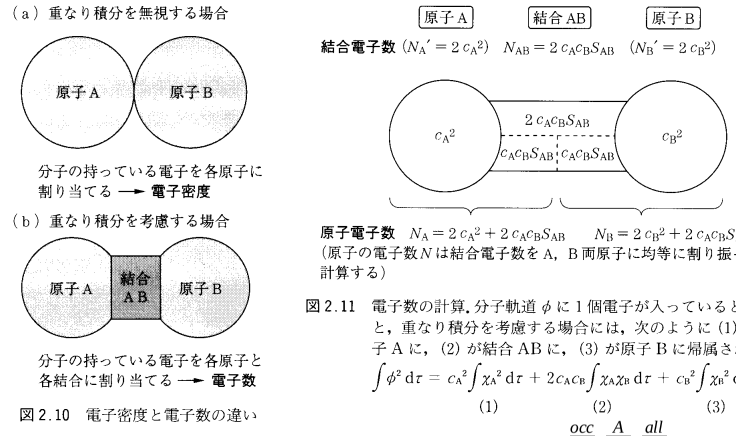


図 2.10　電子密度と電子数の違い

図 2.11　電子数の計算，分子軌道 ϕ に1個電子が入っているとすると，重なり積分を考慮する場合には，次のように (1) が原子 A に，(2) が結合 AB に，(3) が原子 B に帰属される

$$\int \phi^2 \mathrm{d}\tau = c_A^2 \int \chi_A^2 \mathrm{d}\tau + 2c_Ac_B \int \chi_A\chi_B \mathrm{d}\tau + c_B^2 \int \chi_B^2 \mathrm{d}\tau$$

(1)　(2)　(3)

全電子数： $N_A = \sum_i^{occ}\sum_r^{A}\sum_s^{all} \nu_i c_{ir} c_{is} S_{rs}$

結合電子数： $N_{AB} = 2\sum_i^{occ}\sum_r^{A}\sum_s^{B} \nu_i c_{ir} c_{is} S_{rs}$