

1～3章の解答

レポート課題[1]：

上式 $(rr|rr) = I_p - E_A$ が成立することを説明せよ。資料の文章を式にして詳しく書くこと。

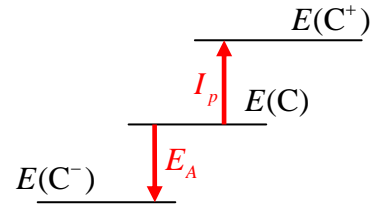
本文中の説明で殆ど尽きています。explicit に書いていない事としては、

I_p はイオン化させるのに必要なエネルギー、

E_A は電子を受け取って安定化したエネルギー、なので

$$I_p = E(C^+) - E(C)$$

$$E_A = E(C) - E(C^-)$$



となりますね (図中の矢印は状態の変化の方向を示す)。

上の2式と資料の本文中の式を組み合わせれば(11)式は容易に導出できます。

レポート課題[2]：

$(rr|rr)$ を実験値 $(I_p - E_A)$ で近似した値は、定義式(6)の通りに計算した結果よりも小さい。この理

由を考察せよ。

色々理由を考えてくれたことと思いますので申し訳けないが、これが正解!、といえる理由は書き難いですね。 $(rr|rr)$ は $p\pi$ 軌道に電子2個が占有したときの反発エネルギーである、という観点に立った合理的な推論なら概ね正解でしょう。

恐らくは、実在の反発エネルギーは、 $p\pi$ 軌道が電子同士の反発を避けるように変形 (膨らんだり、歪んだり) するので、 $(rr|rr)$ の値が小さくなるのでしょう ($p\pi$ 軌道の数学的な式を積分するとそういう効果は入らない)。

レポート課題[3]：

$(rr|ss)$ が NDO 近似でゼロにならないことを説明せよ。 $(rr|ss)$ の積分式を書いて、NDO 近似の対象でないことを言えばよい。

$$\text{定義式から、}(rr|ss) = \iint \chi_r^*(\mathbf{r}_1) \chi_s^*(\mathbf{r}_2) \chi_r(\mathbf{r}_1) \chi_s(\mathbf{r}_2) \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \text{ である。}$$

NDO 近似は neglect of differential overlap (微分重なり無視) ということですので、無視する部分 (ゼロとみなす部分) はありません。

例えば、

$$(rs|rs) = \iint \chi_r^*(\mathbf{r}_1) \chi_r^*(\mathbf{r}_2) \chi_s(\mathbf{r}_1) \chi_s(\mathbf{r}_2) \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2$$

は、同じ変数 \mathbf{r}_1 に着目すると $\chi_r^*(\mathbf{r}_1) \chi_s(\mathbf{r}_1)$ (←これが重なり) が存在するので、 $r \neq s$ なら無視します

(つまりゼロと考えます)。「微分」の意味は、「積分記号の中に入っている」ということです。つま

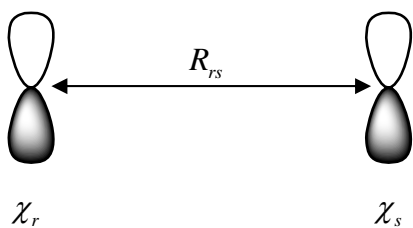
り、「微分重なり無視:NDO」 = 「同じ変数を持つ異なる原子軌道の掛け算が積分記号の中に入っていたらゼロにする」。

$(rs|ss)$ も、 $(rs|rr)$ も、 $(rs|tt)$ も、NDO 近似ではゼロとみなされます。

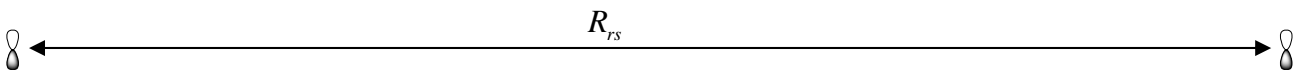
レポート課題[4] :

基底関数 χ_r と χ_s の距離を R_{rs} とする。 $R_{rs} \rightarrow \infty$ のとき $(rr|ss) \rightarrow e^2 / 4\pi\epsilon_0 R_{rs}$ に漸近することを説明せよ。

$(rr|ss)$ は次の2つの軌道に1電子ずつ入った場合の2個の電子間の反発に対応する。下図の通り。



ここで $R_{rs} \rightarrow \infty$ になると、電子が p 軌道の形に分布していることは無視できるようになる (とても遠くにある物体は点に見える)。



従って、 $R_{rs} \rightarrow \infty$ では、単なる、点電荷のクーロンポテンシャル項になる。つまり、上図のとき、

$$(rr|ss) \approx \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R_{rs}}$$

ちと、直感的すぎる説明かもしれぬが、まあ、ご容赦ください。

レポート課題[5] :

$(rs|tu)$ の定義式(6)から、 $(rs|tu)$ と同じ値となる積分が幾つか存在する。以下の要領でそれらを全て示せ。但し、基底関数 $\chi_r, \chi_s, \chi_t, \chi_u$ は実数関数とする。

$$\begin{aligned} (rs|tu) &= (tu|rs) = (sr|tu) = (rs|ut) \\ &= (ut|rs) = (tu|sr) = (sr|ut) = (ut|sr) \end{aligned}$$

但し、一般に $(rs|tu) = (ru|st)$ ではないので注意すること。

基底関数 $\chi_r, \chi_s, \chi_t, \chi_u$ が複素関数であるとき、 $(rs|tu)$ と $(sr|ut)$ の関係は如何？。

問題[1]

(10)式の Hartree-Fock 方程式 $\hat{F}(\mathbf{r})\phi(\mathbf{r}) = \varepsilon_k\phi(\mathbf{r})$ の左側から $\phi(\mathbf{r})^*$ を乗じて積分すると、

$$\varepsilon_k = \int \phi(\mathbf{r})^* \hat{F}(\mathbf{r})\phi(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$$

を得る。(7) (8) (9) (11) を使って ε_k の具体的な式を h_k 、 J_{km} 、 K_{km} を使って示せ。

====

(10)式は $\hat{F}(\mathbf{r})\phi_k(\mathbf{r}) = \varepsilon_k\phi_k(\mathbf{r})$ でした。この式の両辺に、左側から $\phi(\mathbf{r})^*$ を乗じて積分すると、

$$\int \phi_k(\mathbf{r})^* \hat{F}(\mathbf{r})\phi_k(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \int \phi_k(\mathbf{r})^* \varepsilon_k\phi_k(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$$

ε_k は \mathbf{r} に対しては定数なので、積分記号の外に出す。

$$\int \phi_k(\mathbf{r})^* \hat{F}(\mathbf{r})\phi_k(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \varepsilon_k \int \phi_k(\mathbf{r})^* \phi_k(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$$

分子軌道の規格化条件を使う。

$$\int \phi_k(\mathbf{r})^* \hat{F}(\mathbf{r})\phi_k(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \varepsilon_k$$

ここで(11)式 $\hat{F}(\mathbf{r}) \equiv \hat{h}(\mathbf{r}) + \sum_{n=1}^N [2\hat{J}_n(\mathbf{r}) - \hat{K}_n(\mathbf{r})]$ を代入する。

$$\begin{aligned} \varepsilon_k &= \int \phi_k(\mathbf{r})^* \hat{h}(\mathbf{r})\phi_k(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \\ &\quad + \int \phi_k(\mathbf{r})^* \sum_{n=1}^N [2\hat{J}_n(\mathbf{r}) - \hat{K}_n(\mathbf{r})] \phi_k(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \end{aligned}$$

種々の定義式を代入する。

$$\varepsilon_k = h_k + \sum_{n=1}^N [2J_{nk}(\mathbf{r}) - K_{nk}(\mathbf{r})]$$

問題[2]

(6)式の E を、 ε_k 、 J_{km} 、 K_{km} 、 V_{Nuc} を使って示せ (h_k を使わないこと)。

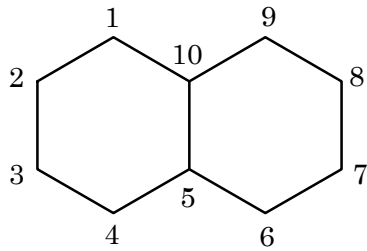
$$E = \sum_{k=1}^N 2\varepsilon_k - \sum_{k=1}^N \sum_{n=1}^N [2J_{nk}(\mathbf{r}) - K_{nk}(\mathbf{r})] + V_{Nuc}$$

V_{Nuc} は原子核同士の電氣的クーロン反発エネルギーであり、分子構造が変化しなければ「定数」である。

ヒュッケル計算の解答

(1) Naphthalene

先ず、炭素原子に番号を付ける。どんな順序でもよいが、一旦決めたらその番号を使い続けること。



次にヒュッケルの永年方程式を作る。行列は次のようにして作る：対角項 x 、隣接する炭素の位置を1、それ以外は0。対称行列であるので下半分だけを示す。私のプログラムに入力する行列は右側のように x を0に置き換える。

x													0									
1	x												1	0								
0	1	x											0	1	0							
0	0	1	x										0	0	1	0						
0	0	0	1	x									0	0	0	1	0					
0	0	0	0	1	x								0	0	0	0	1	0				
0	0	0	0	0	1	x							0	0	0	0	0	1	0			
0	0	0	0	0	0	1	x						0	0	0	0	0	0	1	0		
0	0	0	0	0	0	0	1	x					0	0	0	0	0	0	0	1	0	
1	0	0	0	1	0	0	0	1	x				1	0	0	0	1	0	0	0	1	0

計算を実行して得られた分子軌道係数と軌道エネルギーは以下の通りある。5個まで示す。

	1	2	3	4	5
- x	2.30278	1.61803	1.30278	1.00000	0.61803
Occp	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00
1	-0.30055	-0.26287	0.39959	0.00000	0.42533
2	-0.23070	-0.42533	0.17352	0.40825	0.26287
3	-0.23070	-0.42533	-0.17352	0.40825	-0.26287
4	-0.30055	-0.26287	-0.39959	0.00000	-0.42533
5	-0.46140	0.00000	-0.34705	-0.40825	0.00000
6	-0.30055	0.26287	-0.39959	0.00000	0.42533
7	-0.23070	0.42533	-0.17352	0.40825	0.26287
8	-0.23070	0.42533	0.17352	0.40825	-0.26287
9	-0.30055	0.26287	0.39959	0.00000	-0.42533
10	-0.46140	0.00000	0.34705	-0.40825	0.00000

ここで、軌道エネルギーを ε として、 $x = (\alpha - \varepsilon) / \beta$ であったことを思い出すと、 $\varepsilon = \alpha - x\beta$ となる。上記の結果リストには $-x$ が表示されている。従って、

$$\varepsilon_1 = \alpha + 2.30278\beta、$$

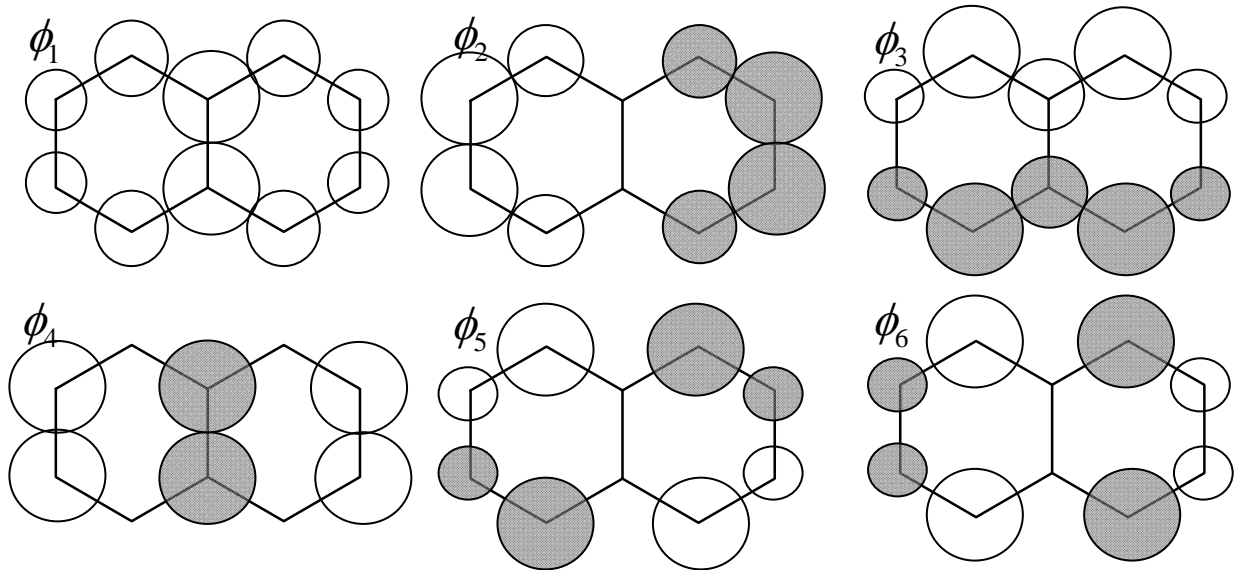
$$\varepsilon_2 = \alpha + 1.61803\beta、$$

$$\varepsilon_3 = \alpha + 1.30278\beta \dots$$

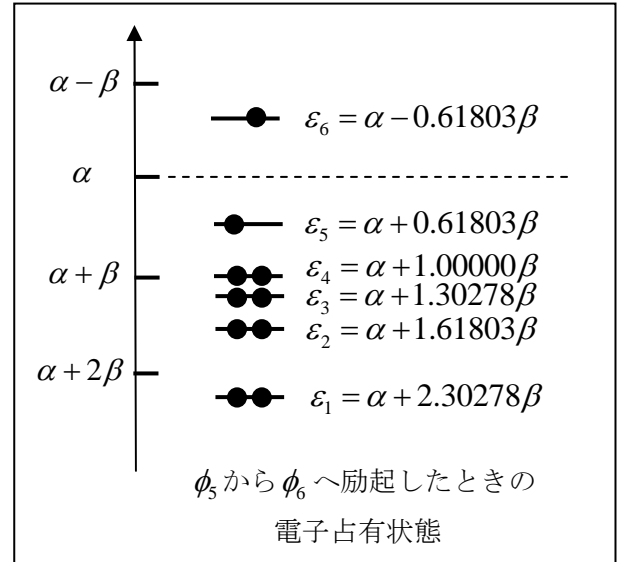
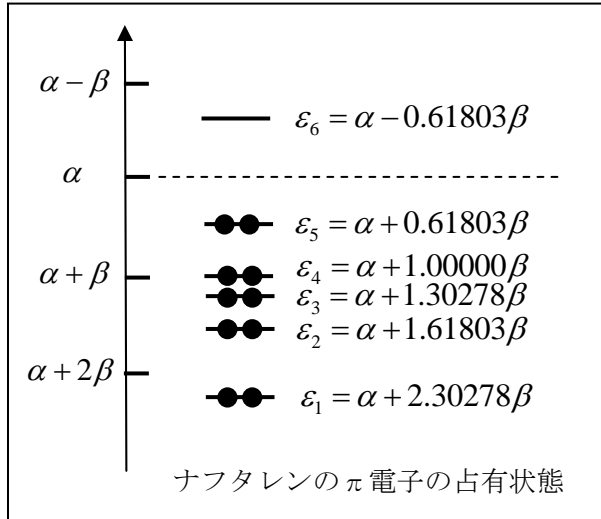
である。全 π 電子エネルギー E_{nap} は、ナフタレンの π 電子が10個であることを考慮して、5軌道まで

の軌道エネルギーを使うと、 $E_{\text{nap}} = 2\varepsilon_1 + 2\varepsilon_2 + 2\varepsilon_3 + 2\varepsilon_4 + 2\varepsilon_5 = 10\alpha + 13.68324\beta$ となる（この値は後に azulene と比べることになる）。軌道エネルギーの足し算が全エネルギーにならないことを記憶している人もいると思う。ヒュッケル法は2電子相互作用を露(あらわ)には考えていないので、軌道エネルギーの足し算を全エネルギーと考えてよい。

次に結果を図示しよう。分子軌道係数の絶対値を円の大きさで示す。+-の符号は白丸・黒丸で示す。

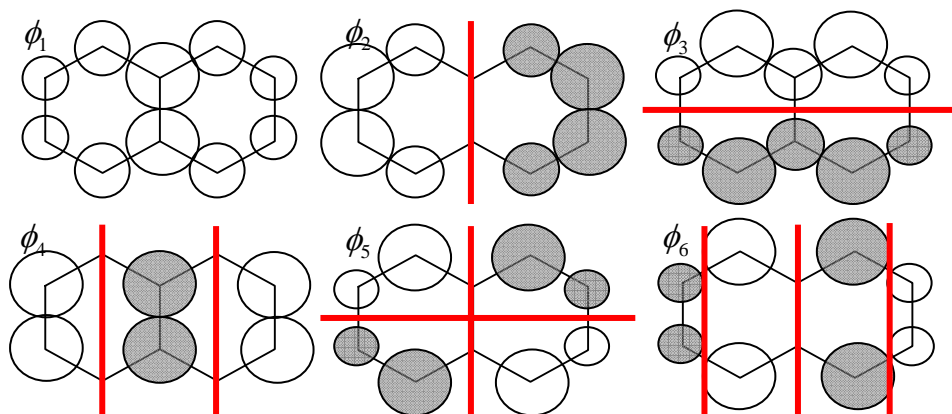


軌道エネルギーの順位を図示し、電子の占有図を描いてみよう。左図である。電子は●で表現する。



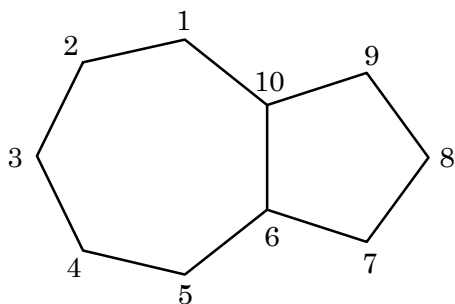
上右図は電子が ϕ_5 から ϕ_6 へ励起 excitation (遷移 transition) した状態を考えている。 ϕ_5 から ϕ_6 へ励起するときのエネルギー (励起エネルギー、遷移エネルギー) は $\Delta E = -0.61803 \times 2\beta = -1.23606\beta$ である (この値も azulene と比較検討すべき値である)。

波動関数の+-符号が変化する面を節 (node) と呼ぶ。node を赤色線でしめす。



分子軌道の node が少ないほど、その分子軌道は安定である (エネルギーが低い)。node の数が同じ場合は、反結合性の部分になるだけ少ないように node が位置する軌道が安定となる傾向がある。

(2) Azulene



次にヒュッケルの永年方程式を作る。naphthalene の行列と比べると 1 の位置がひとつ入れ替わっただけである。

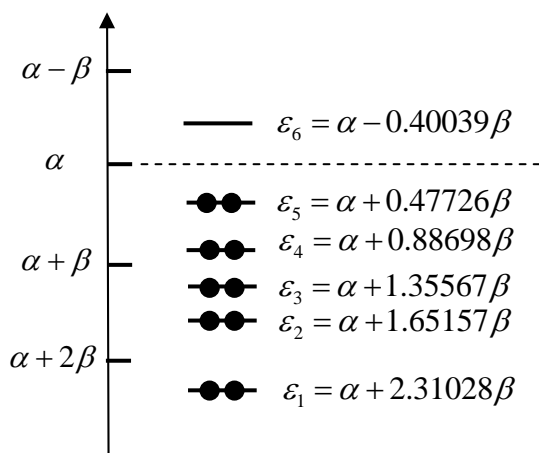
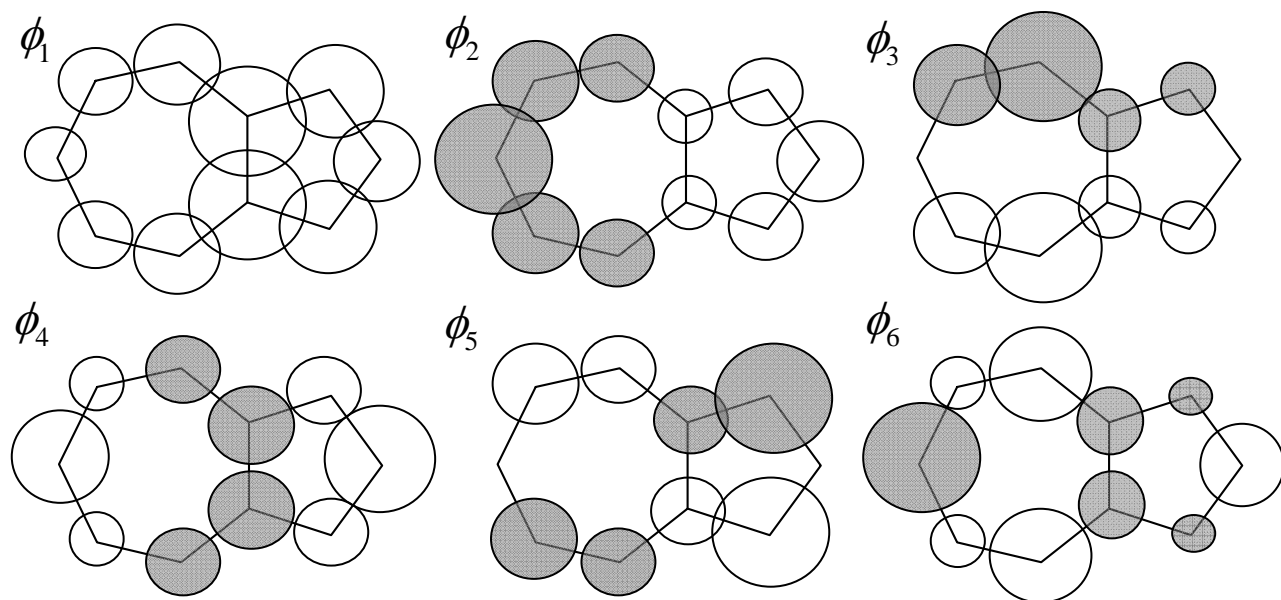
$$\begin{array}{cccccccccc}
 x & & & & & & & & & & \\
 1 & x & & & & & & & & & \\
 0 & 1 & x & & & & & & & & \\
 0 & 0 & 1 & x & & & & & & & \\
 0 & 0 & 0 & 1 & x & & & & & & \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & x & & & & & \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & x & & & & \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & x & & & \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & x & & \\
 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 1 & x &
 \end{array}$$

得られた軌道エネルギーと分子軌道係数は以下の通り。5個まで示す。

Orbital Energies and Molecular Orbitals

	1	2	3	4	5
-x	2.31028	1.65157	1.35567	0.88698	0.47726
Occp	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00
1	-0.28864	-0.19090	-0.48406	-0.21856	0.16012
2	-0.19981	-0.43327	-0.35706	0.15978	0.33550
3	-0.17297	-0.52467	0.00000	0.36028	0.00000
4	-0.19981	-0.43327	0.35706	0.15978	-0.33550
5	-0.28864	-0.19090	0.48406	-0.21856	-0.16012
6	-0.46703	0.11798	0.29916	-0.35363	0.25908
7	-0.32330	0.26777	0.22068	0.25853	0.54285
8	-0.27988	0.32427	0.00000	0.58294	0.00000
9	-0.32330	0.26777	-0.22068	0.25853	-0.54285
10	-0.46703	0.11798	-0.29916	-0.35363	-0.25908

この結果を Naphthalene と同様に図示する。



アズレンの π 電子の占有状態

全 π エネルギーは $E_{azu} = 2\varepsilon_1 + 2\varepsilon_2 + 2\varepsilon_3 + 2\varepsilon_4 + 2\varepsilon_5 = 10\alpha + 13.36352\beta$ である。naphthalene と比較すると、 $E_{azu} - E_{nap} = 13.36352\beta - 13.68324\beta = -0.31972\beta > 0$ である。azulene の π 電子系の方がやや不安定（エネルギーが高い）ことがわかる。

ϕ_5 から ϕ_6 への励起エネルギーは $\Delta E = \varepsilon_6 - \varepsilon_5 = (-0.40039 - 0.47726)\beta = -0.87765\beta$ となる。azulene の励起エネルギーの方が naphthalene より小さいことがわかる。結果をまとめておこう。

naphthalene の励起エネルギー $\Delta E = -1.23606\beta$

azulene の励起エネルギー $\Delta E = -0.87765\beta$

ethylene の励起エネルギー $\Delta E = -2.00000\beta$

エチレンのヒュッケル分子軌道計算は別途に実施した。

励起エネルギーと光吸収の関係は $\Delta E = h\nu$ 。振動数 ν の値によって、その分子が吸収する電磁波（可視光、紫外線、赤外線、etc）が解る。更に、波長 λ と励起エネルギーの関係は、 $\Delta E = h\nu$ 、 $\nu\lambda = c$ （ c は光速）を使うと、

$$\lambda = \frac{hc}{\Delta E}$$

となる。この式へ直接にエネルギーの値や物理定数を代入することは無意味である（ヒュッケル分子軌道法にはそれほどの精度は無い）。そこで、エチレンの吸収波長 162.0 nm を基準に使うと、単純な「比」の計算を試みる。すると、

naphthalene の吸収波長： $\lambda = 262 \text{ nm}$

azulene の吸収波長： $\lambda = 369 \text{ nm}$

を得る。この結果から、naphthalene の吸収波長は紫外線領域、azulene が可視光領域の端（紫色側）にありそうということが推測できる（可視光は 700nm～400nm：個人差あり）。

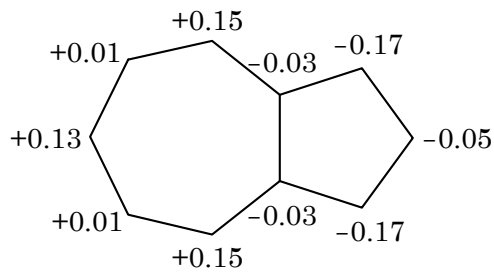
電荷分布

計算結果の最終部分に電子の電荷分布の計算結果がある。

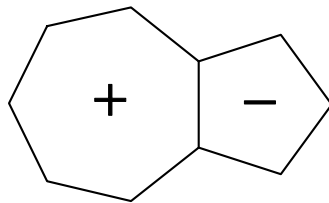
Electron Population on atom

atom	Population
1	0.85495
2	0.98645
3	0.87000
4	0.98645
5	0.85495
6	1.02743
7	1.17288
8	1.04660
9	1.17288
10	1.02743

1 番目の炭素の π 電子の電荷分布が 0.85495 となっている。1 個の炭素原子は元々 1 個の π 電子を持っていたのだから、この結果は 1 番目の炭素が +0.14505 の電荷をもつことを意味している。同様に 7 番目の炭素の 1.17288 は 7 番目の炭素が 0.17288 だけマイナスの電荷を持つことを意味する。1～5 番目の炭素は概ね + 電荷をもち、6～10 番目の電子は - 電荷を持つ。この様子を有効数字 2 桁で図中に示す。



azulene は7員環側がプラスに、5員環側がマイナスに帯電している（つまり電荷の偏りが起こっている）ことがわかる。上の結果を、もうすこし目を細めて（疎視化して、大雑把に）見ると、以下のように表記できる。



サイズの小さな5員環の方に多くの電子が溜まっていることは不思議なことに思える（小さい環に余計な電子が存在すれば窮屈なものね）。