

用語解説(19)

『基礎理論(3)』

Simple Hückel MO Method (HMO, 単純ヒュッケル分子軌道法)

原子軌道の1次結合で分子軌道を表す LCAO MO 近似では、AO の係数と MO のエネルギーは永年方程式を解いて求められる。通常、ハミルトン演算子が電子反発を含み、電子反発の計算には波動関数によって表される電子分布を知る必要があるため、試しの波動関数を仮定し、繰り返し計算によって順次波動関数を改良する手法がとられる。共役炭化水素の π 電子系を対象として、永年方程式の行列要素に対して一定値のクーロン積分 α と結合積分 β を仮定することによって、繰り返し計算の手続きを省いた点が単純ヒュッケル法の特徴である。結合積分は互いに隣合わない2個の炭素の間では0であるとし、重なり積分はすべて無視される。ヘテロ原子に対しては α と β を用いて表されるパラメータが用意されている。MO における AO の係数の2乗にその MO を占める電子数を掛けて加え合わせたものがその AO の π 電子密度であり、隣合う2個の p 軌道の係数の積にその MO の電子数を掛けて加え合わせたものが π 結合次数である。 π 結合次数と結合距離との間には、よい相関のあることが知られている。単純ヒュッケル MO は MO の基本的性質をよく備えており、MO を使って種々の化学的問題を考えていく上での出発点として重要な役割を果たしている。(藤本)

Pariser-Parr-Pople Method (PPP, パリザー-パール-ポプル法)

共役化合物の π 電子系を対象とする半経験的 SCF MO 法で経験的なヒュッケル法の近似を高めたものである。単純ヒュッケル法のクーロン積分 α と結合積分 β に相当する Fock ハミルトニアン対角要素と非対角要素は、原子 s の供給する π 電子数を Z_s として、それぞれ

$$F_{rr} = W_r + 1/2 \sum_{s(\neq r)} P_{rs} r_{rs} + \sum_{s(\neq r)} (P_{ss} - Z_s) r_{rs}$$

$$F_{rs} = \beta_{rs} - 1/2 P_{rs} r_{rs}$$

で与えられる。 W_r は骨格原子 r に特有のもので、ほぼ原子価状態のイオン化ポテンシャルの符号を変えた値に等しい。原子 r の π 電子密度 P_{rr} 、原子 r と s の間の結合次数 P_{rs} はあらかじめ仮定した MO から求め、永年方程式を解いて得られる MO の AO 係数が、仮定した係数と等しくなるまで (すなわち、SCF になるまで) 計算を繰り返す。1 中心の電子反発積分 r_{rr} は原子価状態のイオン化ポテンシャルと電子親和力を用いて $(I_r - E_A)$ で評価する。2 中心のクーロン電子反発 r_{rs} については、Pariser と Parr による方法以外にも、いくつかの評価法が提唱されている。PPP 法は共役炭化水素分子ばかりでなく、周期系の電子構造の計算などにも利用されている。ラジカル等の開殻系に対しては、制限型と非制限型の SCF MO 法が別に用意されている。(藤本)

Semiempirical SCF MO Method (半経験的 SCF 分子軌道法)

分子の電子構造を表わす LCAO 型の MO 波動関数を求め

るには、本質的に多数の2電子積分を計算することが避けられず、大型の計算機を用いても、精密に計算可能な分子の大きさには極度の制約が加えられる。半経験的 SCF MO 法は多数の積分のうち大きな効果を持つものを以外は省略し、また計算結果が実験と一致するように積分の一部をパラメータ化することによって、計算の簡便化を図っている。半経験的 SCF MO 法においてはゼロ微分重なり近似 (zero-differential-overlap あるいは略して、ZDO 近似) が採用される。これは空間のあらゆる点で二つの AO x_r と x_s の積が0になることを意味し、この型の重なり密度を含む2電子積分の多くは無視される。 σ 電子系、 π 電子系を合わせた全ての原子価電子を取り扱う方法としては、最初、Pople らによって DO を含む2電子積分を完全に無視した CNDO 法が発表され、その後、同一原子に属する AO 間の交換型電子反発をふくめた INDO 法が提唱された。一方、Dewar らは MINDO 法、MNDO 法を発表し、比較的短い計算時間で、大型分子の平衡構造や各種の物理定数をかなりの程度まで再現できることを示した。最近、MNDO 法に代って AM1 法が発表されている。(藤本)

Orbital Interactions (軌道相互作用)

2 個の分子 A と B が互いに接近すると、一方の分子の MO ともう一方の分子の MO とが重なりをもち始める。原子の AO から分子の MO が作られるのと同じ原理で、分子 A の MO と分子 B の MO とから相互作用系 A-B の MO が形成される。A の MO ϕ_i のエネルギー ϵ_i が B の MO ϕ_k のエネルギー ϵ_k より低いと仮定すると、 ϕ_i と ϕ_k の1次結合によって作られる A-B の2つの MO のうち、1つの MO では ϕ_i に ϕ_k が同位相で混ざり、そのエネルギーは ϵ_i よりさらに低くなる。他の1つの MO では ϕ_k に ϕ_i が逆位相で混ざり、そのエネルギーは ϵ_k よりさらに高くなる。 ϕ_i が2個の電子に占められた被占軌道、 ϕ_k が電子の入っていない空軌道であるとする、2個の電子は A-B の二つの軌道のうちのエネルギーの低い方の軌道を占めるので、系 A-B は安定化される。これが電子の非局在化による安定化である。 ϕ_i と ϕ_k の両方が被占軌道である場合には、 ϕ_i と ϕ_k の同位相の結合による安定化よりも逆位相の結合による不安定化の方が大きいので、系 A-B は不安定化する。この不安定化は軌道間の重なり積分を無視すると消えるので、重なり反発と呼ばれる。有機反応の選択性、遷移金属錯体の電子構造の理解などの目的に広く利用できる考え方である。(藤本)

Frontier Orbitals (フロンティア軌道)

2 個の分子が相互に接近するとき、電子の非局在化が相互作用系の安定化に寄与する。この安定化の大きさは電子を供与する被占軌道と電子を受容する空軌道のエネルギー差に逆比例する。有機分子やイオンは多数の被占軌道と空軌道を有しており、原理的には、これらの全ての組合せが系の安定化に寄与するが、フロンティア軌道理論では一方の分子の被占軌道と他方の分子の空軌道の組合せの中で、軌道エネルギーの差が最少になる最高被占軌道 (highest occupied MO, HOMO) と最低空軌道 (lowest unoccupied MO, LUMO) の組合せだけに注目し、これらの軌道をフロンティア軌道と名付ける。フロンティア軌道理論によれば、“化学反応は一方の分子の最高被占軌道と他方の分子の最低空軌道が最大の重なりをもつように進む”ことになる。フロンティア軌道の考え方は、芳香族置換反応、ディールス・アルダー付加をはじめ多数の有機反応に応用されて優れた結果を与えただけでなく、遷移金属錯体の電子構造や反応性、表面への化学吸着に関連した問題などにも広く応用されている。ラジカルや励起分子など不對電子をもつ系では、半占軌道 (singly occupied MO, SOMO) が HOMO と LUMO に

代わってフロンティア軌道となる。

(藤本)

Population Analysis (ポピュレーション解析)

単純ヒュッケル法で求まるエチレンの π MO は、2つの炭素の p AO を x_1, x_2 とすれば、 $\psi_1 = (1/2)^{1/2}(x_1 + x_2)$ と $\psi_2 = (1/2)^{1/2}(x_1 - x_2)$ である。 x_1 と x_2 が正の重なりをもつよう p 軌道の符号をとると、エチレンでは $S_{12} = 0.24$ である。 S_{12} を含めて MO を規格化し直すと、 $\psi_1 = 0.635(x_1 + x_2)$ 、 $\psi_2 = 0.811(x_1 - x_2)$ が得られる。 ψ_1 には 2 個の電子が入っているため、 π 電子密度は $\rho_\pi = 2\psi_1^2 = 2 \times 0.635^2(x_1^2 + x_2^2 + 2x_1x_2)$ で与えられる。これを全空間にわたって積分すれば、2 個の π 電子の中の 0.806 がそれぞれ x_1 と x_2 に所属し、残りの 0.387 は x_1 と x_2 との重なりを通じて両炭素にはさまれた結合領域に分布することがわかる。前者を net AO population、後者を overlap population と呼ぶ。後者を 2 分してそれぞれ x_1 と x_2 に割り当てると、 x_1 と x_2 の population はそれぞれ丁度 1 になる。これを gross AO population と呼ぶ。複数の AO をもつ原子では、各 AO の gross AO population を加え合わせた gross atomic population がその原子の電荷の目安を与える。overlap population は結合の強さの一つの尺度となる。このような電子分布の表現は Mulliken によって考案され、拡張ヒュッケル計算や ab initio 計算結果の整理に利用される。(藤本)

- 1) R. S. Mulliken: J. Chem. Phys. **23**, 1833, 1841, 2338, 2343 (1955).

In-Phase Overlapping, Out-of-Phase Overlapping (位相の合った重なり, 位相の合わない重なり)

波動関数や軌道には位相を表す絶対値 1 の因子が付属している。エチレンの π 型 MO を例にとると、2 個の炭素の p AO x_1 と x_2 とが正の重なりをもつように AO の符号を定めておけば、エネルギーの低い π MO は $\psi_1 = 0.635(x_1 + x_2)$ で与えられ、エネルギーの高い π^* MO は $\psi_2 = 0.811(x_1 - x_2)$ で与えられる。2 つの p AO が負の重なりをもつように x_1 と x_2 の符号をとった場合には、 $\psi_1 = 0.635(x_1 - x_2)$ 、 $\psi_2 = 0.811(x_1 + x_2)$ である。

このように、AO の 1 次結合のとり方には、AO の位相因子に由来する任意性がある。いずれの場合にも、 π MO では x_1 の係数と x_2 の係数の積に AO 間の重なり積分を乗じたものが正であり、 π^* MO では負である。すなわち、 π MO では AO x_1 と x_2 とが同位相で重なり、 π^* MO では x_1 と x_2 とが逆位相で重なる。2 つの AO が同位相で重なると、原子間の領域に電子をため込み、安定な結合生成に寄与するので、このような軌道を結合性軌道と呼ぶ。2 つの AO が逆位相で重なると、原子間に節面が現れ、その上では電子密度が 0 になる。この軌道に電子が入ると結合は弱くなるので、反結合性の軌道と呼ぶ。 σ 電子系では、AO の重なりを全て正にとれるとは限らないので、このような結合の理解が重要になる。(藤本)

Crystal Orbital Overlap Populations (COOP)

分子が表面に吸着されると表面と分子の間に結合が生成し、分子の中では既存の結合に変化がおこる。プロットオービタルで表される系の中のある特定の結合に着目し、一定のエネルギー幅ごとにその結合に対する overlap population を求め、これに DOS を乗じてフェルミ準位まで積分すると、DOS の積分が全電子数を与えるのと同じ原理で、結晶中のある一つの結合に対する全 overlap population が求まる。COOP を使えば、分子間の相互作用や反応の有力な解析手段である軌道相互作用の考えを、周期系における局所的な現象の理解にそのまま応用することができる。化学吸着においても一方の被占軌道(帯)と他方の空軌道(帯)との相互作用による電子の非局在化は系の安定化に寄与する。化学吸着に特徴的な相互作用としては、被占軌道同士が相互作用してエネルギーが上昇した軌道から電子対が表面のフェルミ準位へ移動した結果として生じる安定化と、空軌道同士が相互作用してエネルギーが低下した軌道へフェルミ準位から電子対が供給されて得られる安定化がある。通常の分子間の相互作用では、これらの軌道相互作用は系を不安定化させるか系の安定化にまったく寄与しない。(藤本)

- 1) T. Hughbanks and R. Hoffmann: J. Am. Chem. Soc. **105**, 3528 (1983).

住所・資格変更、退会などの連絡方法について

- 住所、勤務先、電話番号などの変更についてはハガキでご連絡下さい。
 - 会員番号をご記入ください。
 - 町村名、ビル・寮名にはフリガナをお付けください。
 - 電話番号もご記入ください。
- 外圍送本について

留学、転勤などで外圍送本を希望されるときも、ハガキでご連絡ください。追って、船便代を請求させていただきます。(休会制度はございません。)
- 個人会員の名義変更はできません。
- 資格変更、退会について

ハガキにて、ご連絡ください。学生→個人、個人→賛助
変更処理は直ちにコンピューターで行っておりますが、退会は理事会承認まで少し時間がかかることもありますがご了承下さい。
- 送付先 〒113 東京都文京区本郷 2-40-13 本郷コーポレーション 402 日本表面科学会 (Tel. 03-812-0266)