

4. 分子の電子状態計算

4.1 電子状態計算¹⁾について

分子の電子状態を知るには、各原子の原子軌道を組み合わせて1電子分子軌道を作り、それを最適化して近似性が最も高い1電子分子軌道を求める。ついで、エネルギーの低い1電子分子軌道から順に2個ずつ(スピンを逆にして)その分子が持つ全ての電子を収納する。その上で、電子の存在確率の空間分布を計算し、電子が分子の周りにどのように広がっているかを明らかにする。このようにして我々は分子の電子状態を知ることができる(2章を参照)。

既に述べたように、1電子分子軌道は通常 LCAO (Linear Combination of Atomic Orbital) 近似を用いて、構成原子の外殻電子が入る原子軌道の線形結合で作られる(例えば、酸素原子については内殻の 1s 軌道を使わず、2s, 2p 軌道を使う)。例えば H₂O なら(1)式のように書くことができる。ここで、線形結合に内殻の原子軌道を含めないのは、内殻電子がその原子の核の近くに分布し、分子の化学的性質にほとんど関係しないからである。

$$\phi_i = C_1 \phi_{2s,O} + C_2 \phi_{2p_x,O} + C_3 \phi_{2p_y,O} + C_4 \phi_{2p_z,O} + C_5 \phi_{1s,H1} + C_6 \phi_{1s,H2} \quad (1)$$

C₁~C₆ はそれぞれの原子軌道の重み(寄与の度合い)を表す係数で、また、 $\phi_{2s,O}$ は酸素の 2s 軌道、 $\phi_{2p_x,O}$ 、 $\phi_{2p_y,O}$ および $\phi_{2p_z,O}$ はそれぞれ酸素の 2p_x、2p_y、2p_z 軌道、 $\phi_{1s,H1}$ と $\phi_{1s,H2}$ は2つある水素のそれぞれの 1s 軌道を表す。6つの原子軌道を用いて作られる分子軌道は6つある。つまり、これらの係数 C₁~C₆ のセットは、用いた原子軌道の数と同じ数だけ求められる。係数には正負の値があるが、これは、ミクロ粒子である電子が粒子性と波動性を合わせ持つためである。その正負を色分けして示す場合もある。しかし、電子の存在確立を問題にする場合は、そのような物理的な意味を持つのは分子軌道の2乗であるから、係数の正負の別は重要ではない。

前章の、Winmostar のウィンドウ上で作った分子のモデルは、その分子を作る結合関係とおおよその構造を示しているにすぎない。エネルギーが最も低い、安定な構造を探す構造最適化計算を行って始めて実験的に決められたものに近い構造が求められる。

4.2 計算例

4.2.1 H₂O についての計算

例として H₂O について分子軌道法計算を行い、安定な構造を求め、電子状態を解析してみよう。

H2O.dat の読み込み

メニューバーより[ファイル]→[開く]→ファイルの場所(!): [Winmostar]で表示されたいくつかのファイル名の中から H2O.dat を探してダブルクリックすると Winmostar に水のデータファイルが読み込まれ、ウィンドウに水分子のモデルが表示される。

計算方法・条件の指定

メニューバーより[計算]→[MOPAC キーワード]、ついで[Setup]を選択する。MOPAC Setup 窓が開くので、Hamiltonian (Hamilton 演算子)に PM3, Method に EF, GRAPH に GRAPH を指定し、

PRECISE, VECTORS にチェックマークを入れ, Set ボタンをクリックする。(ここでは長年使い込まれてバグ(プログラムの小さなミス)が少ない PM3 用を Hamiltonian に用いて計算する。)

計算の実行

メニューバーより[計算]→[(1)MOP6W70 start]を選択する。(ここでも(2)MOP7W70 よりバグの少ない MOP6W70 を用いる。)

計算結果の表示 (H2O.out の見方)

計算が終わると,「メモ帳」で H2O.out が開かれる。(別のテキストエディタを使いたいときは, [計算]→[パスの設定]→[エディター]でそれを設定すれば良い。)

out ファイルではまず最終行を確かめよう。==MOPAC DONE==とあれば計算は実行されている。(いろいろな原因のために実行されないこともある。)その前の行には計算時間が出力されている。リストを上の方にさかのぼって FINAL HEAT OF FORMATION= と書かれた行を見ると, -53.42645 KCAL とある。これは MOPAC 計算で求められた 1 mol の水の標準生成熱 ΔH_f° であり, kJ mol^{-1} 単位では -223.5 であるから実験値の $-241.8 \text{ kJmol}^{-1}$ よりおよそ 7.5% 小さい。

その10数行下には計算された O-H 結合距離 0.95097 \AA , H-O-H 結合角 107.69205° が与えられている。実験値はそれぞれ 0.9575 \AA , 104.51° である。これほど簡単に実験値に近い値が計算されることは驚くべきことであろう。

EIGENVECTORS (固有値ベクトル)を見ると次のようである。

Root No.		1	2	3	4	5	6
		-36.826	-17.581	-14.523	-12.316	4.060	5.332
S	O 1	0.8779	0.0000	0.3331	0.0000	-0.3440	0.0000
Px	O 1	0.0619	-0.6201	-0.4924	0.0000	-0.3189	-0.5171
Py	O 1	0.0847	0.4531	-0.6740	0.0000	-0.4365	0.3778
Pz	O 1	0.0000	0.0000	0.0000	-1.0000	0.0000	0.0000
S	H 2	0.3304	-0.4529	-0.3101	0.0000	0.5429	0.5431
S	H 3	0.3304	0.4529	-0.3101	0.0000	0.5429	-0.5431

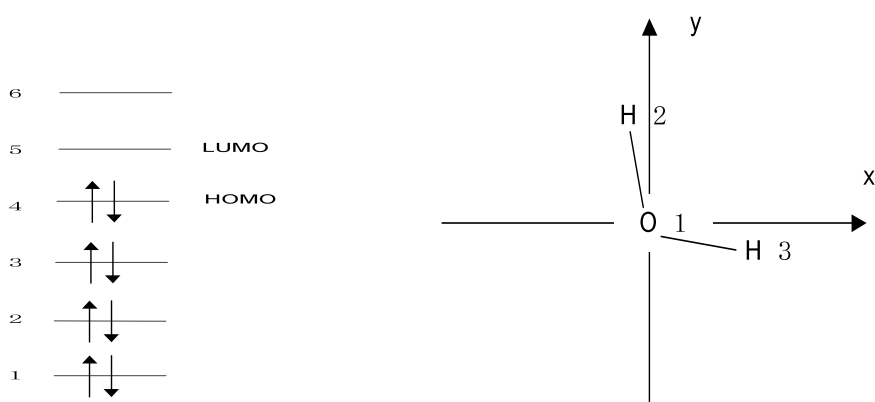
Root No. は求められた 1 電子分子軌道の番号で, 1 番目の分子軌道 ϕ_1 のエネルギーは -36.826 eV , ϕ_1 における各原子軌道の重み c の値は, $c_1=0.8779$, $c_2=0.0619$, $c_3=0.0847$, $c_4=0.0$, $c_5=c_6=0.3304$ と求められた。すなわち分子軌道 ϕ_1 は

$$\begin{aligned} \phi_1 = & 0.8779 \phi_{2s,O} + 0.0619 \phi_{2px,O} + 0.0847 \phi_{2py,O} + 0.0 \phi_{2pz,O} \\ & + 0.3304 \phi_{1s,H1} + 0.3304 \phi_{1s,H2} \end{aligned} \quad (2)$$

であり, ほとんど酸素の 2s 軌道と二つの水素の 1s 軌道からできていることがわかる。同様にほかの分子軌道を見ると, ϕ_2 は酸素の 2p_x, 2p_y 軌道と二つの水素の 1s 軌道からできしており, ϕ_4 は酸素の 2p_z だけからできている。

水分子の形成に関わる電子数は 8 個 (二つの水素原子からそれぞれ 1 個, 酸素原子から 6 個。酸素の 1s 軌道にある 2 個の電子は分子軌道には入らない) であるから, 電子は Root

No.1~4 の分子軌道にそれぞれ 2 個ずつスピンを逆に収容され、そのうちもっともエネルギーの高い電子は **Root No.4** に収容されたものである。この分子軌道（電子が占める最もエネルギーの高い軌道という意味で最高被占軌道(Highest Occupied Molecular Orbital)と呼び、**HOMO** と略称する) のエネルギーは**-12.316 eV** であるから、この軌道より電子を分子外に取り出すのに **12.316 eV** のエネルギーが必要である。すなわち、水をイオン化するには **HOMO** に入ってる電子が分子の外に取り出され、水のイオン化エネルギーは **12.316 eV** である（実測値は **12.61 eV**）。電子が入っていない分子軌道のなかでもっともエネルギーの低い軌道（電子が入ってない最もエネルギーの低い軌道という意味で最低空軌道(Lowest Unoccupied Molecular Orbital)と呼び、**LUMO** と略称する) は **Root No.5** の分子軌道 ϕ_5 で、そのエネルギーは **4.060 eV** である。

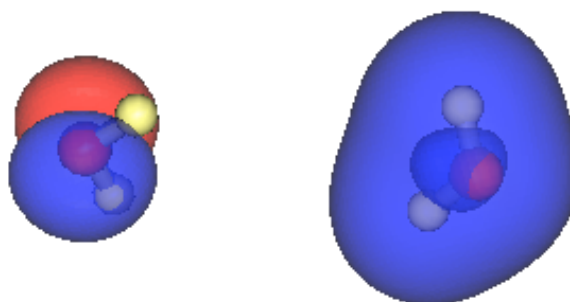


さらにリストの下を見ていくと、**NET ATOMIC CHARGES AND DIPOLE CONTRIBUTIONS** とある。ここで **O** の**-0.3586**、**H** の**0.1793** は形式電荷を表し、酸素は元来 6 個の電子を持つが、水分子の酸素は **6.3586** 個の電子を持つ (**ATOM ELECTRON DENSITY=6.3586**) ために**-0.3586 esu** に帯電していることがわかる。逆に水素は 1 個の電子を持つべきところが水分子中の水素には**0.8207** 個しかなく、したがって**+0.1793** に帯電している。その下 **SUM** の行の **TOTAL 1.739** は水の双極子モーメント (**debye** 単位) である。

分子軌道の空間的広がり(分子軌道の形)を見るには、[計算 1]→[インポート]→[MO(mgf)]を選び、窓「ファイルを開く」で **H2O.mgf** ファイルを選択して開く。窓「Mopac MO Plot」において[View] ボタンをクリックするとエネルギー準位が表示される。そこで **Number of MO** に見たい分子軌道の番号を選び、**3D** ボタンをクリックする。すると指定した分子軌道の **3D** 像を表示した窓が現れる。画面上で適当にドラッグするといろいろな方向から分子軌道の広がりを見ることができる。「透明」ボタンをクリックして表示させると分子軌道の中に分子構造が透けて見える。

練習問題 3

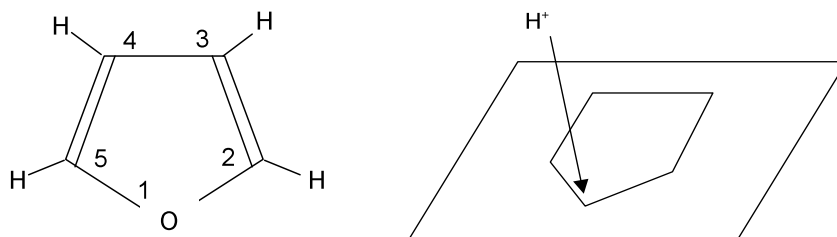
もっともエネルギーの低い軌道から高い軌道まで、順に分子軌道の形を観察しなさい。例として下に **HOMO** (左図) と **LUMO** (右図) を示す。エネルギーはそれぞれ**-12.316**、**4.060 eV** である。



H₂O の HOMO(左)と LUMO(右)の立体的な広がり

4.2.2 フランのプロトン化についての分子軌道法計算²⁾

五員の複素環化合物の一つにフラン(C₄H₄O)がある。この分子は平面構造を持ち、ベンゼンと同じくπ電子を6個持っている。この分子にプロトンが付加する場合、フラン環に垂直な方向からプロトンが接近して、直感的には電気陰性度の大きい酸素 1, それに次いで炭素 3(または 4)を攻撃するように思える。炭素 2と5は電気陰性度の高い酸素に電子を奪われて正に帯電するため、同じ正電荷を持つプロトンは攻撃しにくいと思われる。ところが、驚いたことに、実験的には全く逆の炭素 2 または 5 の位置をプロトンが攻撃する。



この理由は、フロンティア電子論で説明される。すなわち、最も反応性が高い軌道である最高被占軌道(HOMO)の電子状態を計算すると、次ページに示す図のようである。この HOMO の広がりについて、二つの点が注目される。一つは、酸素 1 の上には電子雲の広がりがなく、もう一つは、炭素 2(または 5)における電子雲の広がりが炭素 3(または 4)のそれより大きいことである。すなわち、フランの 6 個のπ電子のうち、エネルギーの高い HOMO に入った2個の電子がプロトンの接近に最も積極的に反応するが、この 2 個の電子は空間的には 2と5, 次いで 3と4 の炭素上に、より高い密度で分布している。また、酸素上に HOMO のπ電子密度がないことは、酸素がプロトンの接近に無関心であることを意味する。

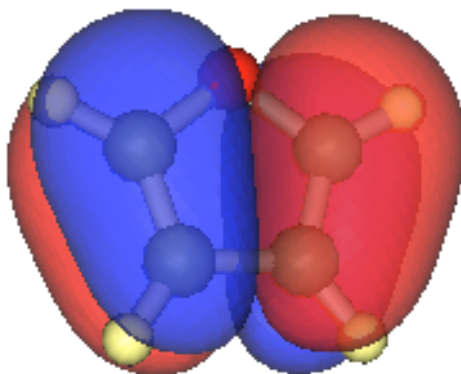
実際に計算を行い、上記の内容を確かめてみよう。

C4H4O.dat の作成

Winmostar を起動し、ツールバー下段の左から6番目の窓の選択肢ボタンを押し、表示された選択肢から「-C5H4」をクリックする。ついで画面上の CH フラグメントの C 原子を右クリックするとシ

クロペンタジエンの分子モデルができる。炭素のひとつを酸素に交換して C_4H_4O の分子モデルを作る。(意図しない結果となった場合は、「編集」→「元に戻す」をクリックする。)

PM3 法による MOP6W70 プログラムを用いてフランの電子状態を計算する。(結果として平面分子が得られ、画面に表示される。)フランの生成熱 ΔH_f は $-4.02924 \text{ kcal mol}^{-1}$, HOMO 軌道は Root No.13 でそのエネルギーは $-9.37676 \text{ kcal mol}^{-1}$ である。ついで HOMO 軌道 (Root No.13) の形を表示させる。(ここで, $1 \text{ eV} = 96.4853 \text{ kJ mol}^{-1}$, $1 \text{ cal} = 4.184 \text{ J}$ である。)



フランの HOMO の形

練習問題 4

エチレンの計算を行い、計算値を下記の表に書き込みなさい。

表 計算前のモデルと計算後のモデルとの比較

	生成熱 (kJ/mol)	C-C 結合距離 (Å)	∠H-C-C (°)
計算値			
実測値*	52.5	1.339**	121.3**

* 日本化学会編, "化学便覧 (基礎編 II)", 丸善 (1993)

** マイクロ波分光による

練習問題 5

表に示された分子を, PM3 法を用いて構造最適化を行い, 最適化された値を書き込みなさい。

表 構造パラメーターの実験値と計算値

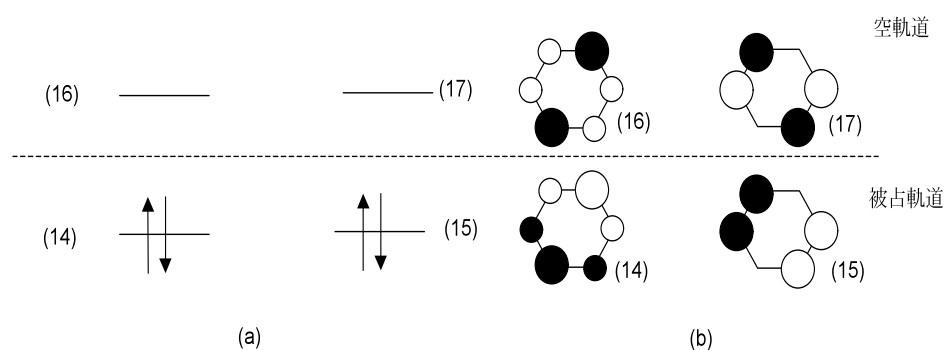
分子	結合*	実測値**	PM3 計算値
C ₂ H ₆	C-C	1.53	
	C-H	1.10	
	H-C-H	107.8	
NH ₃	N-H	1.01	
	H-N-H	106.7	
CO ₂	C-O	1.16	
H ₂ CO	C-O	1.20	
	H-C-H	116.5	

* 距離の単位はÅ, 結合角の単位は度

** 日本化学会編, "化学便覧 (基礎編 II)", 丸善 (1993)

練習問題 6

ベンゼンの HOMO および LUMO の形を示しなさい。



ベンゼンの分子軌道の順序と被占の様子(a)と軌道の位相関係(b)

練習問題 7

H₂S の結合角∠H-S-Hが 92°であるのに対して, H₂O の結合角∠H-O-Hが 104.5°になることを, 計算結果(電子状態)から説明しなさい。

練習問題 8

メチルラジカル CH₃とメチレンラジカル CH₂の最適化構造および電子状態を求めなさい。

引用文献

- 1) 平野恒夫, 田辺和俊編, "分子軌道法 MOPAC ガイドブック 3訂版", 海文堂出版, pp.4-12 (1996).
- 2) 西本吉助, 今村 詮編, "分子設計のための量子化学", 講談社, pp. 171-173 (1991).