

実験 1 分子軌道法入門 ～ Gaussian 09 を用いて ～

0. 注 意

- 各自が個別に作業を行う。よって、実験者は1名で、共同実験者はいない。
- 通常の実験と異なり通常の予備レポートは必要ない。ただし、テキストを一通りよみ、テキスト中の予習問題の解答をレポート用紙に計算過程などを含めて記入し、予備レポートとして授業初めに確認を受けること。
- Gauss View および gaussian を用いて計算するが、このソフトは同志社大学では京田辺キャンパスにライセンスされているので、自宅に持ちかえって計算することはできない。実習時間中に終了しなかった場合、情報教室の指定された教室もしくは物理化学研究室のPCで行う。
- 紙ベースのレポートを通常通り提出する。レポートは、グラフや絵以外は手書きすること。ワープロの使用は不可。グラフには番号とタイトルをつけること。

1. 分子軌道法とは

分子は原子が化学結合によって結びつくことで構成される。分子のもつ、物性や反応性はこの化学結合がどのような形で行われているかによって決まる。化学結合の主役は電子である。電子が原子核の周りにどのように分布するかによって、分子の形や極性などが決定される。電子の配置を理論的に記述する学問が量子化学であり、分子軌道法は分子の電子配置を予測する理論的手法の一つである。本実験では分子軌道法の計算ソフトの一つである gaussian09 を用いて、簡単な分子の電子状態や振動スペクトルの解析などを行う。

1-1 シュレーディンガー方程式

電子が1つしかない系を考える。その電子の座標を $\mathbf{r}$ とし、波動関数を $\psi(\mathbf{r})$ で表すことにすると、シュレーディンガー方程式は次のように書ける。

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla^2\psi(\mathbf{r}) + V(\mathbf{r})\psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r}) \quad (1.1)$$

ここで m_e は電子の質量、 $V(\mathbf{r})$ はポテンシャルエネルギー、 E はエネルギー固有値である。ポテンシャルエネルギーは原子核と電子の相互作用エネルギーによって決まる。たとえば原子核が一個しかない場合として、水素原子を例に考えると

$$V(\mathbf{r}) = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \quad (1.2)$$

となる。ここで e は電荷素量, ϵ_0 は真空の誘電率である。水素原子の場合は, シュレーディンガー方程式は厳密に解くことができ, エネルギーの低い波動関数から順に 1s, (2s, 2p), (3s, 3p, 3d), .. と名前がついている (詳しくは物理化学の教科書を参照せよ)。例えば, 1s 軌道の波動関数は

$$\psi_{1s}(r) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{1}{a_0} \right)^{3/2} \exp \left(-\frac{r}{a_0} \right) \quad (1.3)$$

ここで a_0 はボーア半径であり,

$$a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{m_e e^2} = 52.918 \text{ pm} \quad (1.4)$$

である。またエネルギー固有値は

$$E_{1s} = -\frac{m_e e^4}{32\pi^2\epsilon_0^2\hbar^2} = -13.6058 \text{ eV} \quad (1.5)$$

で与えられる。

量子化学計算では, 一般に $\hbar$ や, e , m_e などが表記に現れないような単位系を用いる (原子単位系)。この単位系では水素原子のシュレーディンガー方程式は

$$-\frac{1}{2}\nabla^2\psi(r) - \frac{1}{r}\psi(r) = E\psi(r) \quad (1.6)$$

のようになる。このとき原子単位系と通常化学でよくつかわれる単位系との間には次のような関係がある。

エネルギー: 1 hartree = 627.51 kcal/mol = 27.211 eV

長さ: 1 bohr = 0.52918 Å

質量: 1 emu (electron mass unit) = 9.1094×10^{-31} kg

これらが量の基本である。ただし, gaussian では長さの単位としては Å を用いている。またエネルギーの単位の hartree は, 反応熱や振動エネルギーを議論するには非常に大きな値なので, 実際には kcal mol⁻¹, eV, cm⁻¹ などの単位に換算して利用される。

実際の分子では電子は 1 個でなく, 多数存在する。一般に分子の電子状態を考える際に, 原子核の配置は固定されているものと近似できる。すなわち, 原子核を適当なところにおいて, その分子構造での電子状態を計算することになる。これを Born-Oppenheimer の近似という。したがって分子の電子状態を計算するには, まず原子核を適当な配置におき, その核配置での電子の波動関数と固有エネルギーをシュレーディンガー方程式を解いて計算する。 N 個の電子がある系の波動関数は, 一般に次のように書き表される。

$$\Psi = (1/N!)^{1/2} \det |\Psi_{a,\alpha}(1)\Psi_{a,\beta}(2)\Psi_{b,\alpha}(3) \cdots \Psi_{z,\beta}(N)| \quad (1.7)$$

ここで $\Psi_{a,\alpha}(1)$ は電子 1 が Ψ_a という軌道に, スピン状態が α で入っていることを示す。また det は行列式を表し, 波動関数が座標の入れ替えについて反対称でなければならないという Pauli の原理の要請を満足するようにしてある。

ハートリー・フォック近似 (HF 近似) では 1 つの電子がうけるポテンシャルエネルギーを周りの原子核ならびに、ほかの電子の平均的な配置からくるエネルギーで近似して計算をおこなう。具体的にはフォック演算子 $\hat{f}_1$ を用いて

$$\hat{f}_1 \Psi_{a,\sigma}(1) = \epsilon \Psi_{a,\sigma}(1) \quad (1.8)$$

σ はスピン状態を表し、 α もしくは β である。ここで、

$$\hat{f}_1 = \hat{h}_1 + \sum_j \{2\hat{J}_j(1) - \hat{K}_j(1)\} \quad (1.9)$$

この式の各項はそれぞれ名前がついていて、 $\hat{h}$ は内殻ハミルトニアン、 $\hat{J}$ はクーロン演算子、 $\hat{K}$ は交換演算子でそれぞれ次式で与えられる。

$$\hat{h}_1 = -\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \sum_n \frac{Z_n}{r_{n1}} \quad (1.10)$$

$$\hat{J}_j(1)\Psi_a(1) = \int \Psi_j^*(2)\Psi_j(2)\frac{1}{r_{12}}\Psi_a(1)d\tau_2 \quad (1.11)$$

$$\hat{K}_j(1)\Psi_a(1) = \int \Psi_j^*(2)\Psi_a(2)\frac{1}{r_{12}}\Psi_j(1)d\tau_2 \quad (1.12)$$

さて、式 1.8 を解くのは簡単ではない。なぜなら演算子の中に、解くべき波動関数が含まれているからである。したがってこの方程式を解くには、まず解を推測し、その解が方程式を満足するかどうかチェックし、満足しない場合は現在の解から次の解を予測してまたあてはめて計算を行い、方程式を満足するかどうかを確認し、また満足しない場合は次の解を予測する。この操作を満足する答えが得られるまで繰り返す。これをつじつまの合う場 (SCF, Self-Consistent Field) の方法と呼ぶ。このようにして得られた電子の波動関数は、与えられた核配置での波動関数を反映している。しかしながら、その核配置が分子に最適の構造である保証はない。最安定の核配置を求めるには、原子核の配置を適当に動かして、この固有エネルギーが最小になるように原子核の配置を決めていく。このようにしてえられた最もエネルギーの低い原子核配置が、計算を行っている近似レベルで最も真の解に近い状態である。これは変分原理によって保障されている。gaussian09 は適当な分子に対して初期配置を与えると、電子状態を計算してくれるソフトウェアであり、GaussView が初期構造を決めたり、計算結果を表示してくれたりする専用の解析ソフトである。

1-2 基底関数

水素原子の厳密な 1s 軌道の波動関数は、式 1.3 で示されるように、指数関数型の減衰を示す (Slater 型関数) で示されるが、様々な積分計算をおこなっていく場合にそのまま用いると計算時間がかかる。計算時間を短縮するために電子軌道計算においては、この Slater 型関数を Gauss 型関数 ($\exp(-\zeta r^2)$) の重ね合わせで表現することが多い。STO-3G と呼ばれる基底関数においては、たとえば 1s 軌道を 3 つの Gauss 型関数で近似して表現する。ここで用いる Gauss 型関数のことを primitive Gaussian とよぶ。例えば酸素原子の電子状態は

$(1s)^2(2s)^2(2p)^4$ なので、酸素原子の STO-3G 基底では、1s 軌道、2 s 軌道、ならびに 3 つの 2 p 軌道それぞれを、3 つの Gauss 型関数で近似した軌道 (CGTO, Contracted Gaussian Type Orbital) で表現される。したがってこの場合 15 個の primitive Gaussian がある。

STO-3G は最小基底関数とよばれ、これでは様々な分子の電子状態を表現するには不十分であり、実用に用いるには近似のレベルを上げる必要がある。たとえば 6-31 G と呼ばれる基底関数はよく使われるもののひとつであるが、内殻部分を 6 つの primitive Gaussian で一つの CGTO を表し、価電子部分は 3 つの primitive Gaussian からなる一つの CGTO と一つの primitive Gaussian からなる CGTO の 2 つの CGTO で一つの軌道を表現している。じっさいには、6-31G の基底関数に、H 原子以外には d 軌道の寄与を加えたり (6-31G(d)), さらに水素原子に p 軌道の寄与を加えたりして (6-31G(d,p)), 近似のレベルを上げる工夫が行われている。

1-3 電子相関

HF 近似では電子の間の相互作用は、平均場として取り入れられているために、シュレーディンガー方程式の正式な答えとはなっていない。そこで、この電子間の相互作用 (電子相関) を取り入れるために様々な計算手法が組み込まれている。電子相関を取り入れるやり方は、HF 近似で計算した電子状態のうち、いくつかの電子を占有軌道からエネルギーの高い非占有軌道へと励起させ、基底状態の電子配置に、励起状態の電子配置を線形結合させた形で電子状態を新たに表現する方法がとられる。どのような電子配置まで取り入れるか、またその計算をどのようなやり方で行うかによって、MP2 (Moller-Pleset 2), MP4, CI (Configuration Interaction) 法, CC (Coupled-Cluster) 法, MCSCF (Multiconfigurational SCF) 法などがある。MP 法では電子相関を接道して取り扱い、摂動の次数によって MP2, MP4 などと分類される。MP2 は電子相関を見積もる最も簡単な方法としてしばしば使われる。(ただし、これらの手法は HF 計算よりも、計算時間がかかるため、どのレベルでどのような基底関数を持ちいて計算するかは、事前に計算時間を予測してから行ったほうがよい。)

2. 基準振動モードと赤外・ラマンスペクトル

分子において原子は化学結合によって結び付けられているが、原子間距離は常に一定というわけではなく、ばねのように振動しているとみなすことができる。たとえば二原子分子を例にとると、その振動の様子は平衡位置の付近では調和振動子で近似することができる。すなわち平衡位置を x_e で表すことにすると、その振動のポテンシャルはばね定数を k として

$$V(x) = \frac{1}{2}k(x - x_e)^2 \quad (1.13)$$

とあらわされる。この分子の換算質量を μ であらわすと、振動のエネルギーは量子化され

$$E_n = \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2} \right) \quad (1.14)$$

となる。ここで

$$\omega = \sqrt{k/\mu} \quad (1.15)$$

である。

多原子分子の場合は二原子分子の場合と比較して、振動の様子は非常に複雑となるが、座標軸を適切にとることにより、分子の振動エネルギーを次のような調和振動子の和として書くことができる。

$$V(q_1, q_2, q_3, \dots) = \frac{1}{2}k_1(q_1 - q_{1e})^2 + \frac{1}{2}k_2(q_2 - q_{2e})^2 + \frac{1}{2}k_3(q_3 - q_{3e})^2 + \dots \quad (1.16)$$

ここで q_i は基準座標とよばれる座標系であり、もともとの分子に割り当てられた xyz 座標の線形結合で表される。このような解析方法を基準振動解析という。 N 個の原子からなる分子の場合、直線状の分子であれば $3N - 5$ 個、非直線状の分子であれば $3N - 6$ の基準振動モードが存在する。gaussian ではこれらの振動モードを計算することが可能である。

2-1 赤外スペクトル

分子の振動によって、分子の双極子モーメントが変化する場合、その振動モードは赤外線を吸収することができる。電子状態計算から電子の平均分布をもとめ、そこから各原子にどのような電荷分布が生じているかを計算することができる (Mulliken 電荷)。各原子の Mulliken 電荷の大きさから、系の双極子モーメント μ を次式で計算できる (換算質量と同じ記号がよくつかわれるが別物である)。

$$\mu = \sum_i \mathbf{r}_i q_i \quad (1.17)$$

ここで q_i は各原子の Mulliken 電荷の大きさであり、 $\mathbf{r}_i$ は各原子の座標である。調和振動子の赤外吸収は振動の量子数が 1 だけ変化する際のエネルギー差と赤外光の光子のエネルギーが一致するときに生じる。すなわち赤外線の振動数を μ とすれば

$$\Delta E = E_{n+1} - E_n = \hbar\omega = h\nu \quad (1.18)$$

である。分子の赤外吸収は波数にして 100cm^{-1} から 4000cm^{-1} ぐらいの領域に存在する。特に 1000cm^{-1} から 1600cm^{-1} あたりの領域は分子の骨格振動に由来するバンドが現れ、分子の構造を帰属するのに利用されるため、指紋領域と呼ばれる。ここで波数は波長を cm 単位で表記し、その逆数をとったものである。

2-2 ラマンスペクトル

振動によって分子の分極率が変化する際にはラマンスペクトルとして観測される。ラマン散乱とは、分子に光を照射した際、照射した光の振動数よりも分子の振動数分だけずれた光が出てくる現象である。振動数が高いほうにずれる（短波長シフト）場合をアンチストークス散乱、振動数が低いほうにずれる（長波長シフト）場合をストークス散乱と呼ぶ。ストークスン散乱では入射光によって仮想的な励起状態をへて、そこから振動励起された状態へと遷移する過程が観測されている。一方アンチストークス散乱では、もともと振動励起状態にあった分子が入射光によって仮想的な励起状態を経て、振動基底状態へと戻る過程が観測されている。

赤外・ラマンスペクトルを議論する際には分子の対称性が重要である。全対称の振動モードは分子の双極子モーメントは変化しないので赤外不活性である。また分子に対称心がある場合、赤外活性のモードはラマン不活性であり、ラマン活性のモードは赤外不活性となる、いわゆる相反律が成立する。

3. 予習問題

3-1 電子状態

炭素原子は電子を_____個もつ。_____殻に_____個、_____殻に_____個の電子が存在する。化学結合には一般に最外殻の電子が寄与する。エチレン分子においては炭素は_____混成軌道を示し、_____個の 2s 軌道と_____個の 2p 軌道が混成軌道をつくって、化学結合を行う。混成軌道は水素原子もしくは相手の炭素原子と σ 結合を形成する。

- (1) 水素原子が 2 分子結合して水素原子が形成されると安定化する理由を定性的に説明せよ。
- (2) エチレンの二重結合について、定性的に説明せよ。

3-2 光

光は電磁波の一種であり、ある波長範囲のものを光と呼ぶ。可視光の波長 λ は_____ nm から_____ nm の間である。真空中での光の速度 (c) は波長によらず一定の値_____ m/s をもつ。また波長と振動数 (ν) と速度の間には次の関係式が成り立つ_____。従って、532nm の波長の光（緑色）の振動数は_____ Hz である。すなわち振動一回にかかる時間は_____ s である。

一方で光は分子などの小さいものと相互作用するときは光子として作用する。光子一個当たりのエネルギーはプランク定数 h と光の振動数 ν をもちいて_____ とかける。したがって 532 nm の波長の光の光子一個当たりのエネルギーは_____ J である。この単位では扱いにくいので、しばしば eV や cm^{-1} などの単位が用いられる。532nm の光子の場合それぞれの単位に換算すると、_____ eV, _____ cm^{-1} となる。

3-3 二原子分子の振動

質量 m_1 と質量 m_2 の原子からなる二原子分子を考える。この二原子分子の換算質量 μ は m_1 と m_2 をつかって、_____とあらわされる。HCl 分子の結合の強さを 478 Nm^{-1} とすると、HCl の基準振動エネルギー $\hbar\omega$ は_____ cm^{-1} となる。また、調和振動子が、量子数 0 の状態でもっているエネルギーのことを_____と呼ぶ。このエネルギーは_____の原理に由来するものである。

4. 計算課題

本実験では gaussian09 の支援ツールである GaussView を用いて、電子状態計算や振動スペクトルの評価などを進める。GaussView や gaussian の使い方などの説明は、実験当日配布するパワーポイントファイルに従っておこなう。

4-1 課題 1 分子軌道計算

水の分子軌道計算を以下の手順で行う。

- (1) 基底関数として 6-31G(d) を用いて、HF 近似により、水の構造最適化を行う。
- (2) 水分子の Mulliken 電荷分布を評価し、その結果と分子構造から水分子の双極子モーメントを計算する。

4-2 課題 2 π 電子共役系の評価

エチレン、ブタジエンの電子状態計算を行い、 π 電子の軌道について考察する。

- (1) 基底関数として 6-31G(d) をもちいて HF 近似により、エチレン、ブタジエン、ヘキサトリエンの構造最適化を行う。
- (2) それぞれの分子に対する HOMO および LUMO 軌道を描く。
- (3) HOMO ならびに LUMO のエネルギーを差 (HOMO-LUMO ギャップ) を計算し、最長波長吸収スペクトルの波長との間の相関を検討せよ。エチレン、ブタジエン、ヘキサトリエンの最長波長吸収はそれぞれ、162, 217, 268nm である。

4-3 課題 3 振動解析

塩化水素や水、二酸化炭素を対象に電子状態ならびに振動解析を行う。

- (1) MP2 近似で構造最適化された塩化水素分子の振動数計算をおこない、H と Cl 原子間の力の定数を求めよ。また重水素置換した塩化水素の振動数を計算し、どのように変化する

るか考察せよ。

- (2) MP2 近似で構造最適化された水分子を用いて、振動数計算をおこない、基準振動モードを確認する。
- (3) MP2 近似で二酸化炭素分子の構造最適化と振動数計算をおこない、赤外およびラマンスペクトルの違いを議論せよ。さらに二酸化炭素分子の熱力学的諸量を検討せよ。

4-4 追加課題

余裕のある学生、興味のある学生は以下の課題もやってみよ。

- (1) 水分子の占有軌道の MO の概形を描き、それぞれどのような原子軌道が主成分となっているか調べよ。
- (2) HF 分子に対して、6-311G(d,p) を用いて MP2 計算により構造最適化をおこなったのち、その構造で MP4 計算をおこない、エネルギーを計算せよ。HF 分子の結合エネルギーが近似レベル (HF 近似, MP2, MP4) によってどのように変化するかを計算し、実験値 $141.2 \text{ kcal mol}^{-1}$ と比較せよ。
- (3) ヘキサトリエンとベンゼンの MO を計算し、 π 電子の占有軌道がどのように異なるか調べよ。
- (4) アントラセンの分子軌道計算と振動数計算を行い、実験 4 でおこなう実験の考察の参考とせよ。