

ポテンシャル曲面の化学(3)

あとで、クイズが出ます。
できるだけ、メモしておくことを、
オススメします。



7月21(木)14:45-16:15

担当： 大野 公一

1. 化学とポテンシャル曲面

2. 化学結合ができる仕組み

3. 分子内ポテンシャルと分子振動

4. 分子間ポテンシャル

5. 原子と分子のポテンシャル

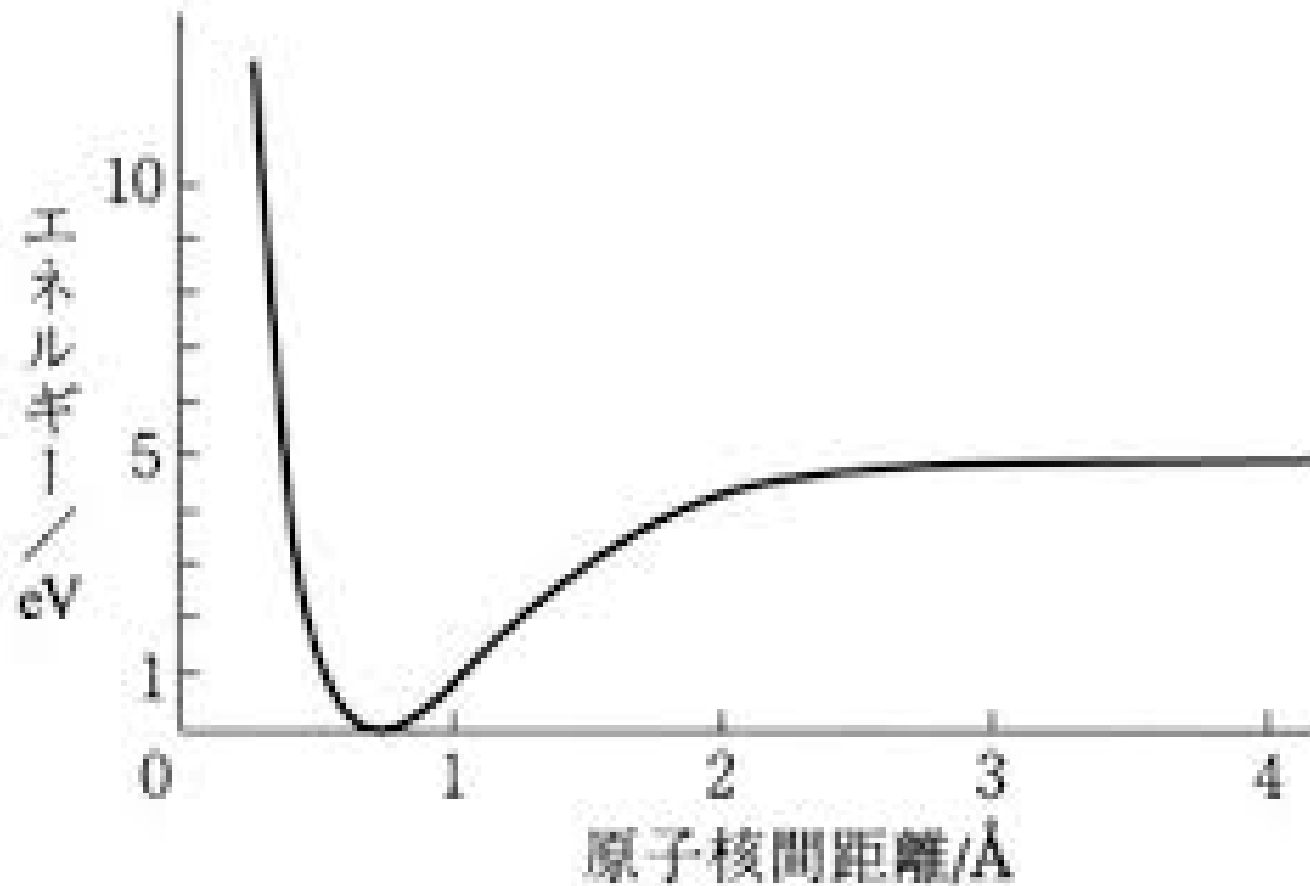
6. 化学反応とポテンシャル

結合のバネの振動運動：

分子振動とは？

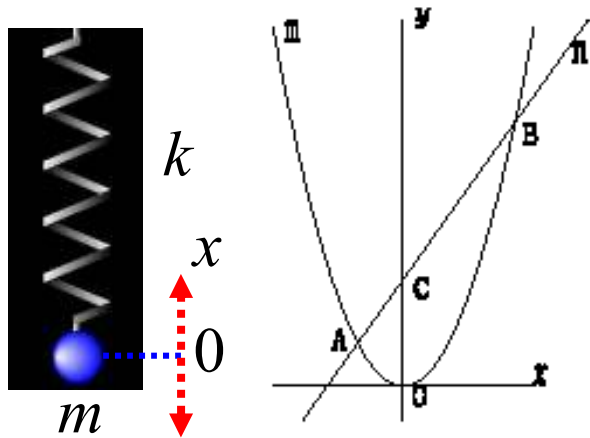


化学結合のポテンシャル (H₂)



水素分子のポテンシャル曲線

調和振動子



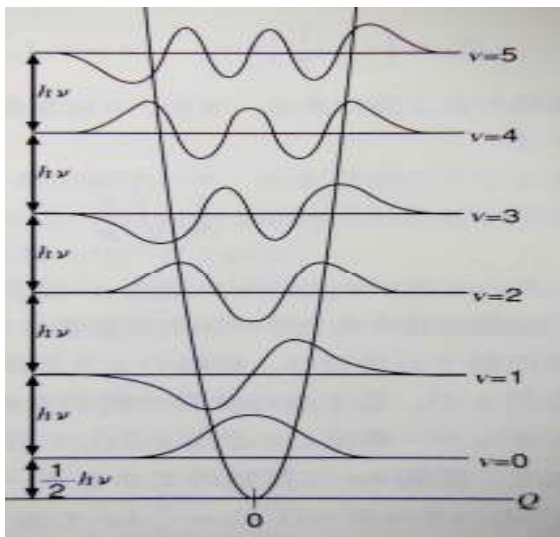
$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{1}{2} kx^2\right)\psi = E\psi$$

m : 質量(ばね振り子の錘)

k : 力の定数(ばね定数)

$$\psi(x) = e^{-ax^2} \sum b_i x^i \quad (i=0,1,2,\dots)$$

とおいて解く



エネルギー準位:

$$E_n = (n+1/2) h\nu \quad (n=0,1,2,\dots)$$

$$E_0 = 1/2 h\nu \quad (\text{零点振動のエネルギー})$$

固有振動数(振動周期の逆数)

$$\nu = 1/2\pi \sqrt{k/m}$$

基準振動

$$(-\hbar^2/2m \partial^2/\partial x^2 + 1/2 kx^2)\psi = E\psi$$

x の1次変換 $Q = \sqrt{m} x$ を導入すると、次の形にできる。

$$(-\hbar^2/2 \partial^2/\partial Q^2 + 1/2 \lambda Q^2)\psi = E\psi$$

Q : 基準座標 (Normal Coordinate)

λ : 振動固有値 (Vibrational Eigen Value)

$\lambda = (2\pi\nu)^2$: 振動固有値と固有振動数の関係

$\lambda = \partial^2 U / \partial Q^2$: λ は U の2次微分 (Hessian)に相当

基準振動 multi-modes

ポテンシャル(位置)エネルギー U

$$U = 1/2 \sum \lambda_i Q_i^2 \quad (i=1, \dots, 3N-6)$$

$\lambda_i = (2\pi\nu_i)^2$: 振動固有置と固有振動数の関係

$$\lambda_i = \partial^2 U / \partial Q_i^2 :$$

λ_i は U の2次微分行列(Hessian)の固有値に相当

Q_i はHessian行列の固有ベクトルで決まる

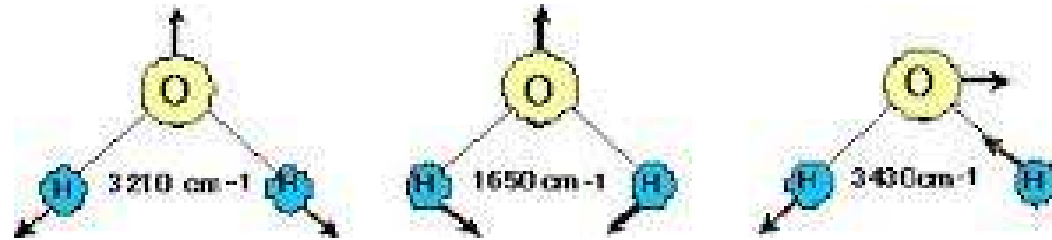
Hessian行列の基底は、質量 m の平方根を掛けた座標変数、 $\sqrt{m} x$, $\sqrt{m} y$, $\sqrt{m} z$ (質量荷重座標)。

2次微分行列Hessianの固有値を求めれば、

基準座標と基準振動の固有振動数が求まる。

水H₂Oの分子振動

振動モード数: $3N-6=3$



対称伸縮

変角

逆対称伸縮

ν_1

ν_2

ν_3

IR

活性

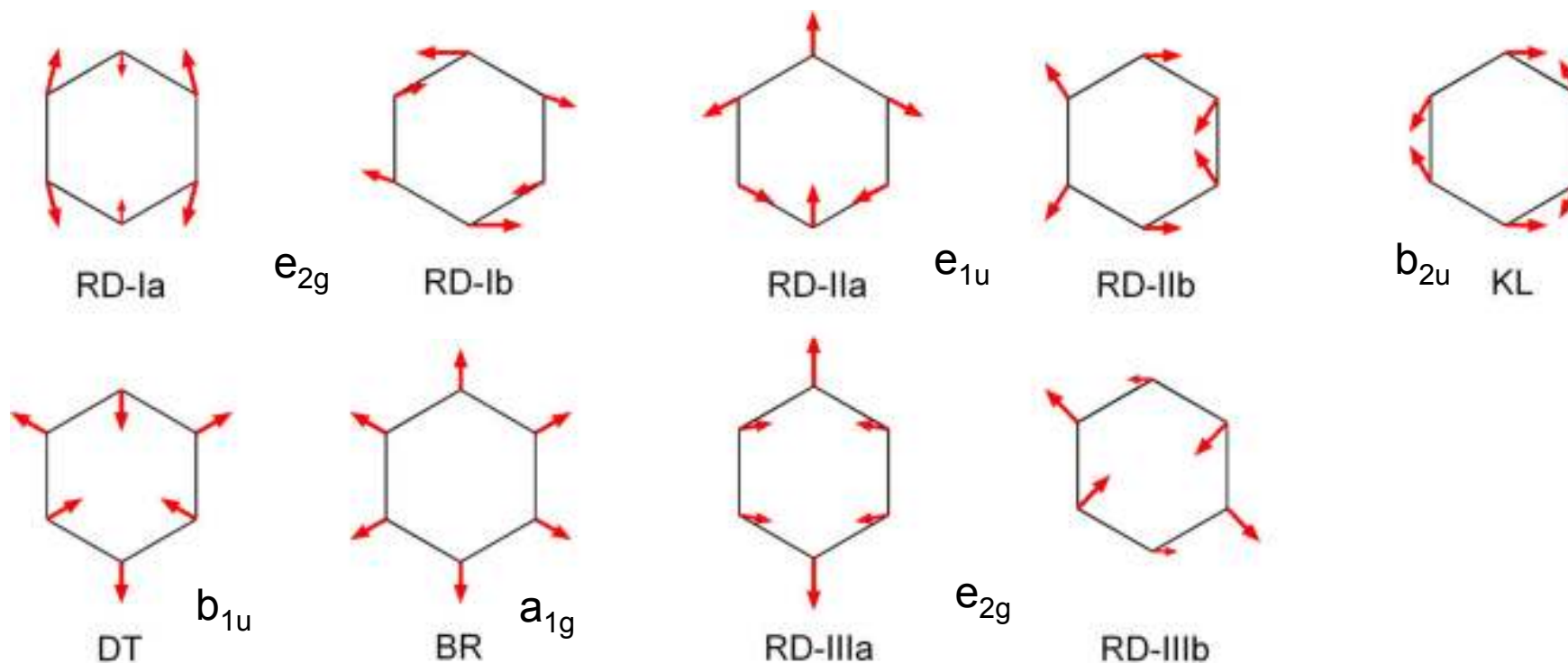
活性

不活性

ベンゼンC₆H₆の分子振動

全部で $3N-6=30$

C原子の面内運動だけだと $2N-3=9$

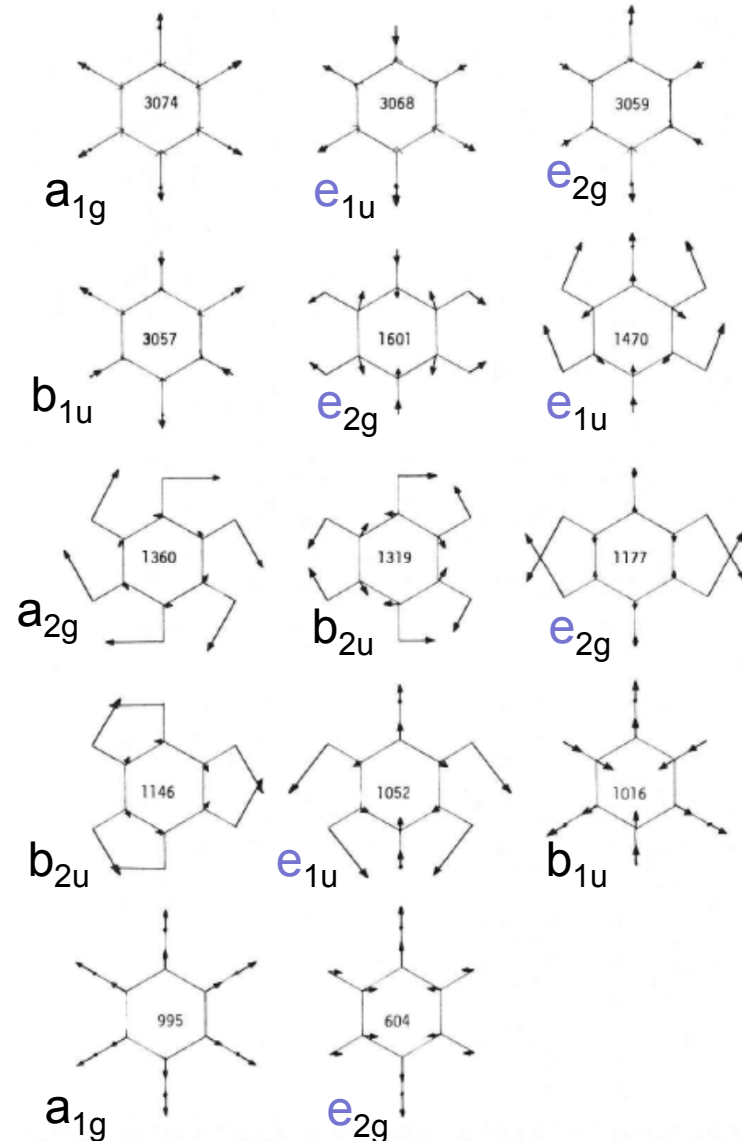


ベンゼンの面内分子振動

6個のCと6個のH、合計12原子の面内運動

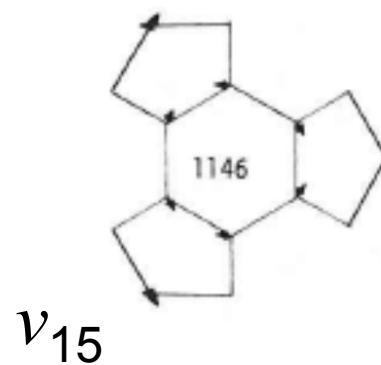
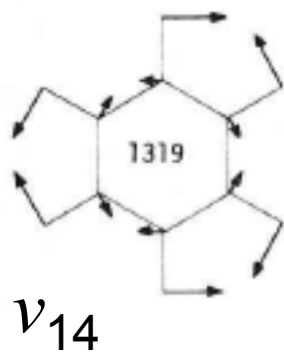
$$2 \times 12 - 3 = 21$$

- 4つある e_{2g} と3つある e_{1u} は2重縮重なので、振動数の種類としては、14種類



ベンゼン b_{2u} 振動の帰属の混乱

	ν_{14}	ν_{15}
(1) 1934-1980 ごろまで	約1150 cm ⁻¹	約1550 cm ⁻¹
(2) 1949-1987ごろまで	約1150 cm ⁻¹	約1310 cm ⁻¹
(3) 1955 – 現在	約1310 cm ⁻¹	約1150 cm ⁻¹



ベンゼンの b_{2u} 基準振動の帰属に 半世紀以上もかかった理由？

- 実験的困難

b_{2u} 振動は、振動スペクトル(IR, Raman)に不活性
ただし、1945–1950にかけて、結晶や置換体の
実験で、ほとんどの分子振動データが出揃う。

- 理論的困難

1980年以降になるまでは、非経験的な分子力場計
算がまったくできなかった。

1934年ごろには、単純な力場モデルを立てるしか理
論的なアプローチが可能でなかった。

ベンゼンの力場モデル

単純・原子価力場
面内

- CC伸縮
- CH伸縮
- CCC変角
- CCH変角

面外

- (CCC)H

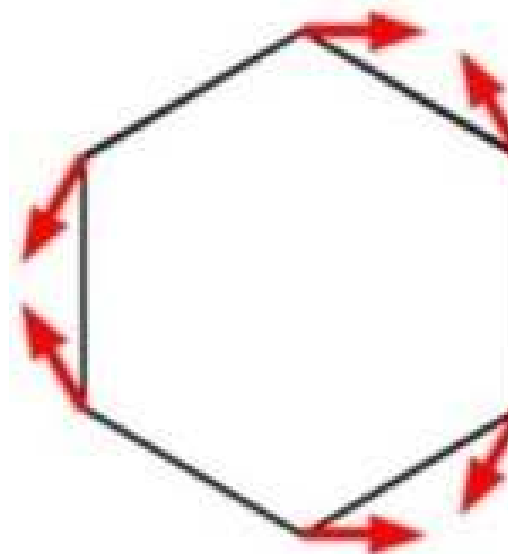


b_{2u} 振動

高い方: 約 1550cm^{-1}
(正解: 約 1310cm^{-1})

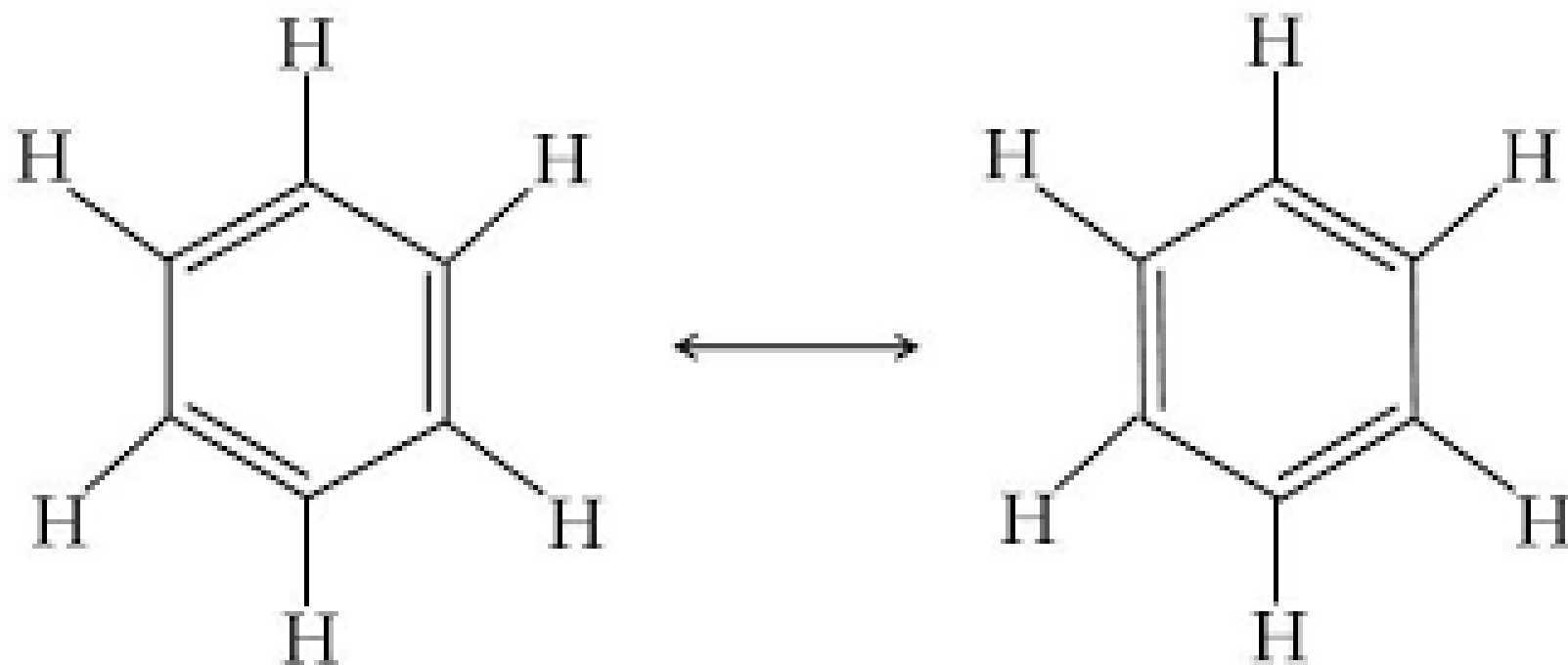
低い方: 約 1150cm^{-1}

b_{2u} 振動のCC伸縮



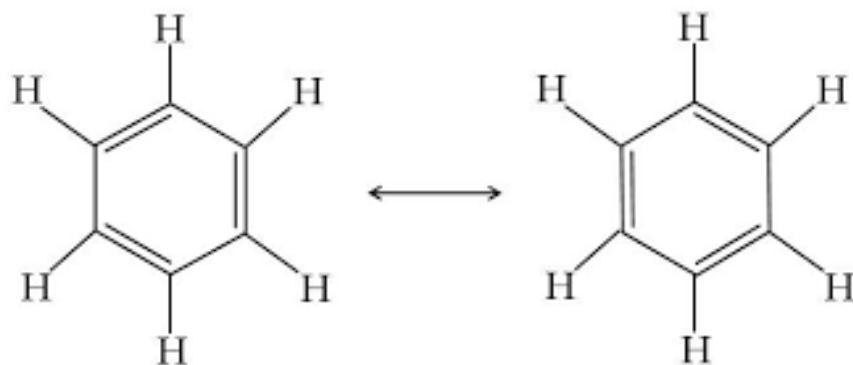
正しくは: 約 1310cm^{-1}
が: 約 1550cm^{-1}
となってしまうのは
なぜか?

π 電子の共役効果・共鳴効果



Kekulé モデル

1963年

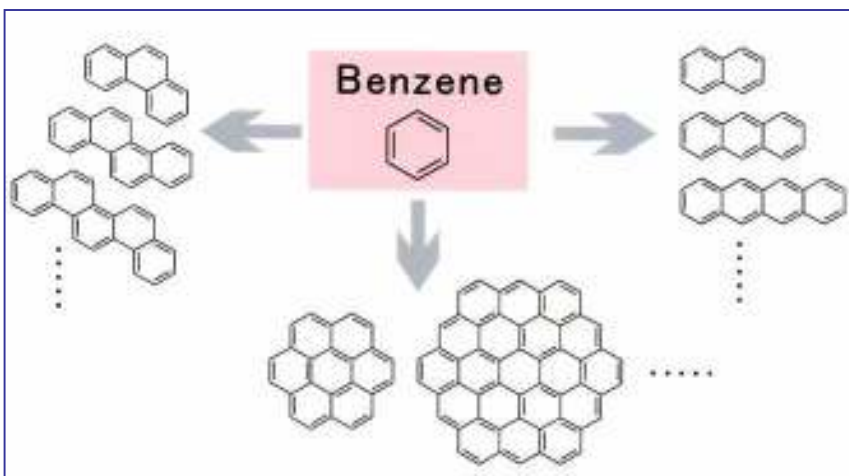


$$F(\text{CC-CC:meta}) < 0$$

ベンゼン環は、正六角形から、ケクレ構造（交互に伸縮した形）へ変形しやすくなっている。

b_{2u}振動の帰属	ν_{14}	ν_{15}
(1) 1934-1980 ごろまで	約1150 cm ⁻¹	約1550 cm ⁻¹
(2) 1949-1987ごろまで	約1150 cm ⁻¹	約1310 cm⁻¹
(3) 1955 – 現在	約1310 cm⁻¹	約1150 cm ⁻¹

多環芳香族炭化水素PAHの 分子振動計算法の開発



PAHの統一的
分子力場モデル

1978 年

- ・ Cyvin モデル
- ・ OhnoのMO/8モデル

$$2U = \sum_{ij} F_{ij} \Delta r_i \Delta r_j \quad r_i : \text{内部座標}$$

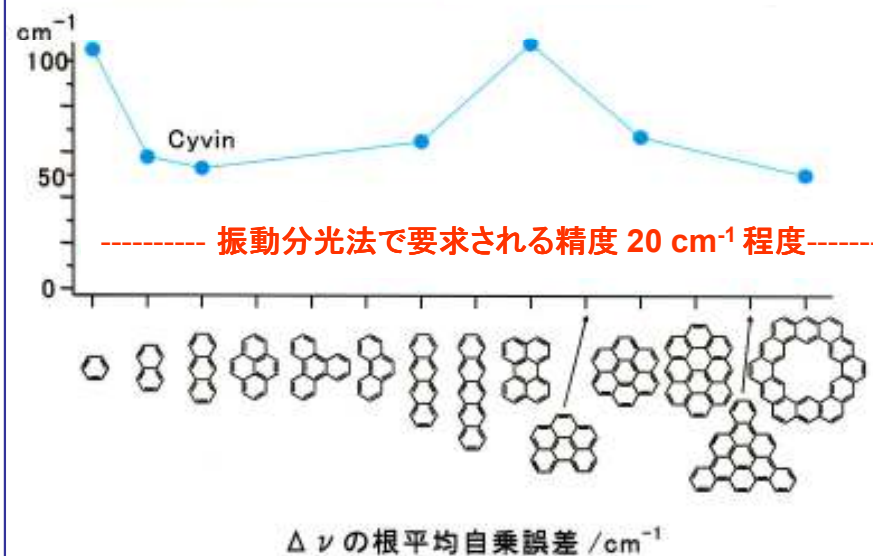
F_{ij} : 力の定数行列

● Wilsonのモデル (1934) ●



b_{2u} ν₁₄

Obs. **1309** cm⁻¹ → Calc. ~**1580** cm⁻¹



結合間分極率 : $\Pi_{pq} = \partial P_p / \partial \beta_{pq}$



Coulsonの1948年の理論を用いると、 Π_{pq} は、HMO法で計算できる！

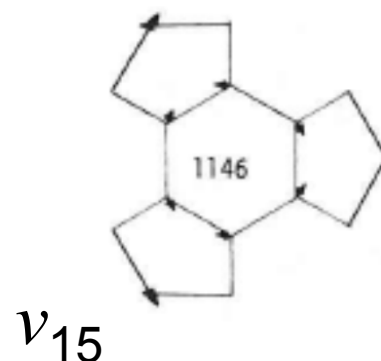
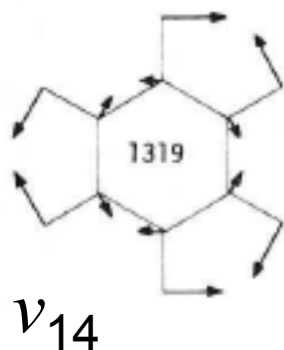
結合pの π 結合次数 P_p

結合qの共鳴積分 β_{pq}

ベンゼン b_{2u} 振動の帰属の決着！

	ν_{14}	ν_{15}
(1) 1934-1980 ころまで	約1150 cm ⁻¹	約1550 cm ⁻¹
(2) 1949-1987ころまで	約1150 cm ⁻¹	約1310 cm ⁻¹
(3) 1955 – 現在	約1310 cm ⁻¹	約1150 cm ⁻¹

(3) Whiffenの振動解析(1955年)
OHNOのMO/8モデル(1978年)



Goodmanらが詳細な計算と実験で立証(1987年)

非調和性 anharmonicity

- ポテンシャルが放物線の形からずれる効果
- 平衡点でのTaylor展開の3次以上の項の寄与
- 結合距離が短くなると振動数が高くなる
- 振動エネルギー準位は上方で間隔が狭くなる
- 調和振動子では禁止される倍音が強度をもつ
- 非調和解析の難しさ:
 - ポテンシャルの高次項(高次微分)の計算が困難
 - 高次項まで含めた振動計算が困難

Web分子振動計算機

- OHNOのMO/8モデル
DFT計算より100倍以上高速
計算精度・予測性能がよい

(Off-Line) [Web-MO8](#)

Results: [Benzene](#)

[Pyrene](#)

[Kekulene](#)

WebMO8へのアクセス方法

<http://211.15.34.33/ohnok/WMO8/WebMO8.HTM>

- 「NPO法人 量子化学探索研究所」のページ <http://iqce.jp> を開く
- フロントページの 大野の顔写真をクリック
- KoichiOHNOのページの「教育活動」をクリック
- インターネット計算機のところにWebMO8のリンク

Home Work



- WebMO8を用い、
- 任意のPAHの計算を試みよ。

1. 化学とポテンシャル曲面
2. 化学結合ができる仕組み
3. 分子内ポテンシャルと分子振動

Next →4. 分子間ポテンシャル

5. 原子と分子のポテンシャル
6. 化学反応とポテンシャル