

# 基礎量子化学

2009年4月～8月

7月3日 第11回

## 14. ヒュッケル近似

担当教員:

福井大学大学院工学研究科生物応用化学専攻准教授

前田史郎

E-mail: smaeda@u-fukui.ac.jp

URL: <http://acbio2.acbio.fukui-u.ac.jp/phychem/maeda/kougi>

学科の公式ホームページから授業資料のページへリンクしてあります

「学科公式ホームページーカリキュラム・授業のシラバス」から「各教員の担当授業ページー前田(史)教員のページ」をクリックしてください。

教科書:

アトキンス物理化学(第6版)、東京化学同人

13章 原子構造と原子スペクトル

14章 分子構造



1

6月26日

7月3日

(1) エチレンの  $\pi$  オービタルを, 分子面に垂直な  $C2p$  オービタルの LCAO-MO として表すと①式のように書ける.

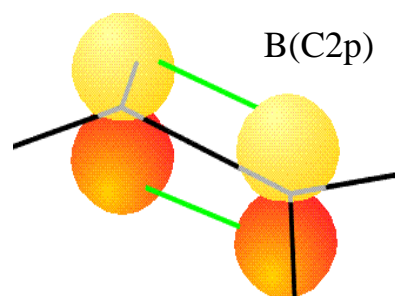
$$\psi = c_A A + c_B B \quad \text{①}$$

変分法を用いて永年方程式を求めると⑬式が得られる.

$$\begin{vmatrix} \alpha - E & \beta - ES \\ \beta - ES & \alpha - E \end{vmatrix} = 0 \quad \text{⑬}$$

ヒュッケル近似を用いて分子オービタル  $1\pi$  と  $2\pi^*$  のエネルギーを求めよ.

A( $C2p$ )



2

14・9(b) エチレンとフロンティアオービタル

エチレンにヒュッケル近似を適用すると⑬は次のように簡単になる。

$$\begin{vmatrix} \alpha - E & \beta \\ \beta & \alpha - E \end{vmatrix} = 0$$

⑬

行列式を展開すると,

$$(\alpha - E)^2 - \beta^2 = 0$$

$$E^2 - 2\alpha E + \alpha^2 - \beta^2 = 0$$

$$\begin{aligned} \therefore E &= \alpha \pm \sqrt{\alpha^2 - (\alpha^2 - \beta^2)} \\ &= \alpha \pm \beta \end{aligned}$$

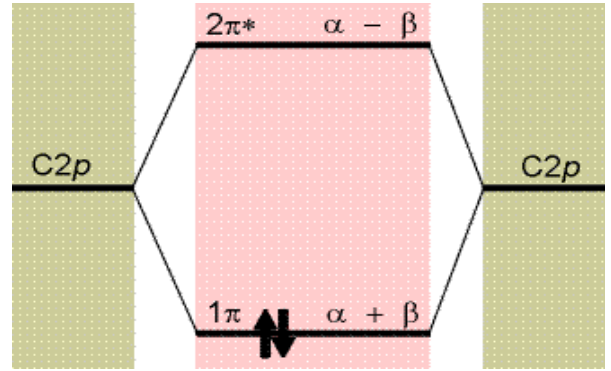


図14・41 エチレンのヒュッケル分子オービタルのエネルギー準位図

全エネルギー $E_{\pi}$ は

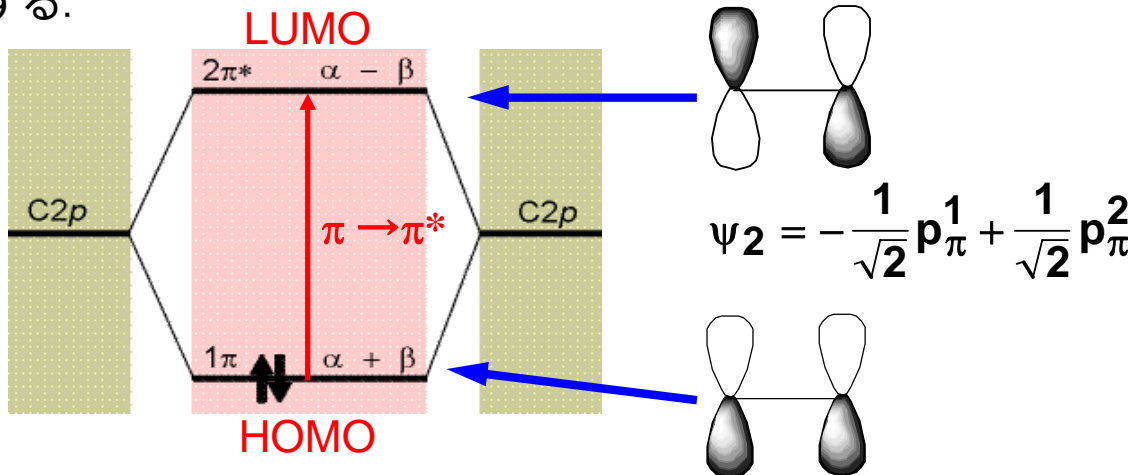
$$E_{\pi} = 2E_{1\pi} = 2\alpha + 2\beta$$

エチレンでは

最高被占分子オービタル(HOMO) → 1πオービタル

最低空分子オービタル(LUMO) → 2π\*オービタル

である。これら二つのオービタルは、エチレンのフロンティアオービタルを形成する。



$\pi \rightarrow \pi^*$ の励起エネルギーは

$|E_- - E_+| = 2|\beta|$ である。

## LCAO-MOの係数の決め方

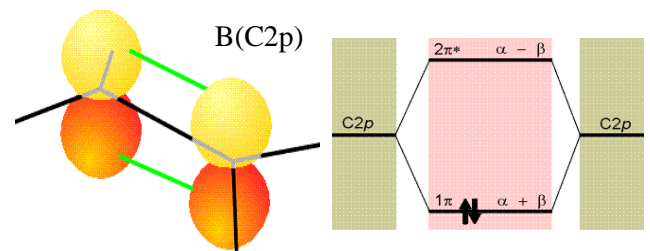
①変分法で求めたエネルギー固有値を永年方程式に代入して係数の比を求める。

②波動関数の規格化条件から係数を計算する。

## 永年方程式

$$\begin{cases} c_A(\alpha - E) + c_B\beta = 0 \\ c_B(\alpha - E) + c_A\beta = 0 \end{cases}$$

A(C2p)



結合性オービタル  $1\pi (E_+)$  では,

$$E_+ = \alpha + \beta$$

$$c_A(\alpha - \alpha - \beta) + c_B\beta = 0$$

$$-c_A\beta + c_B\beta = 0$$

$$\therefore \frac{c_A}{c_B} = 1$$

反結合性オービタル  $2\pi^*(E_-)$  では,

$$E_- = \alpha - \beta$$

$$c_A(\alpha - \alpha + \beta) + c_B\beta = 0$$

$$c_A\beta + c_B\beta = 0$$

$$\therefore \frac{c_A}{c_B} = -1$$

p441 5

$$\begin{cases} \Psi_+ = c_A(A + B), & E_+ = \alpha + \beta \\ \Psi_- = c_A(A - B), & E_- = \alpha - \beta \end{cases}$$

規格化を行うと,

$$\begin{aligned} \int \Psi_+^2 d\tau &= c_A^2 \int A^2 d\tau + c_A^2 \int B^2 d\tau + 2c_A^2 \int AB d\tau \\ &= 2c_A^2 + 2c_A^2 S = 2c_A^2 \\ &= 1 \end{aligned}$$

$$\therefore c_A = \frac{1}{\sqrt{2}}$$

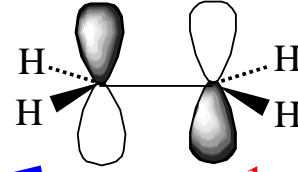
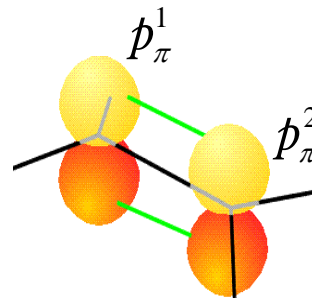
$$\begin{aligned} \int \Psi_-^2 d\tau &= c_A^2 \int A^2 d\tau + c_A^2 \int B^2 d\tau - 2c_A^2 \int AB d\tau \\ &= 2c_A^2 - 2c_A^2 S = 2c_A^2 \\ &= 1 \end{aligned}$$

$$\therefore c_A = \frac{1}{\sqrt{2}}$$

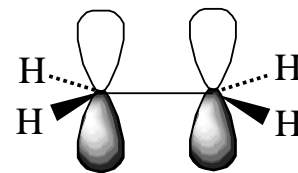
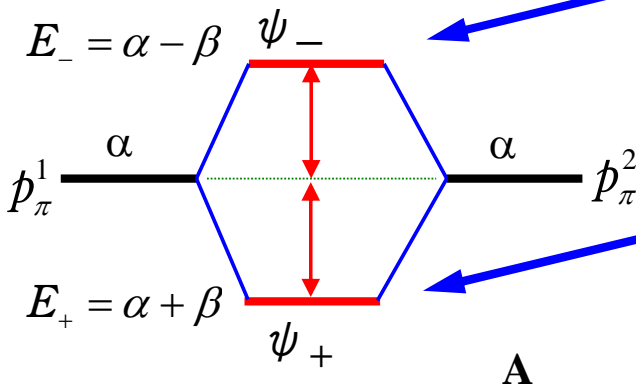
p441 6

したがって、

$$\begin{cases} \Psi_+ = \frac{1}{\sqrt{2}}(p_\pi^1 + p_\pi^2), & E_+ = \alpha + \beta \\ \Psi_- = \frac{1}{\sqrt{2}}(p_\pi^1 - p_\pi^2), & E_- = \alpha - \beta \end{cases}$$



$$\Psi_- = \frac{1}{\sqrt{2}}p_\pi^1 - \frac{1}{\sqrt{2}}p_\pi^2$$



$$\Psi_+ = \frac{1}{\sqrt{2}}p_\pi^1 + \frac{1}{\sqrt{2}}p_\pi^2$$

7

## 2009年度授業内容

- |                    |             |
|--------------------|-------------|
| 1. 水素型原子の構造とスペクトル  | 8. 水素分子     |
| 2. 原子オービタルとそのエネルギー | 9. 等核二原子分子  |
| 3. スペクトル遷移と選択律     | 10. 多原子分子   |
| 4. 多電子原子の構造        | 11. 混成オービタル |
| 5. 一重項状態と三重項状態     | 12. 分子軌道法   |
| 6. ボルン・オッペンハイマー近似  | 13. 水素分子イオン |
| 7. 原子価結合法          | 14. ヒュッケル近似 |

8

## 14・9 ヒュッケル近似

ヒュッケルが1931年に提唱した近似方法.

- 1)  $\pi$  オービタルは  $\sigma$  オービタルとは分離して取り扱う. ( $\pi$  電子近似)
- 2) すべてのクーロン積分  $\alpha_{ij}$  を  $\alpha$  に等しいとする.
- 3) すべての重なり積分  $S_{ij} (i \neq j) = 0$  とする.
- 4) 隣接していない原子間の共鳴積分  $\beta_{ij}$  はすべて0とする.
- 5) 隣接する原子間の共鳴積分  $\beta_{ij}$  を  $\beta$  に等しいとする.

はじめに, 近似(1)と(2)を導入する.

{	$J_A = \int A \hat{H} A d\tau,$	クーロン積分
	$J_B = \int B \hat{H} B d\tau,$	クーロン積分
	$K = \int A \hat{H} B d\tau = \int B \hat{H} A d\tau$	共鳴積分
	$S = \int A B d\tau$	重なり積分

## 14・9(a)永年行列式

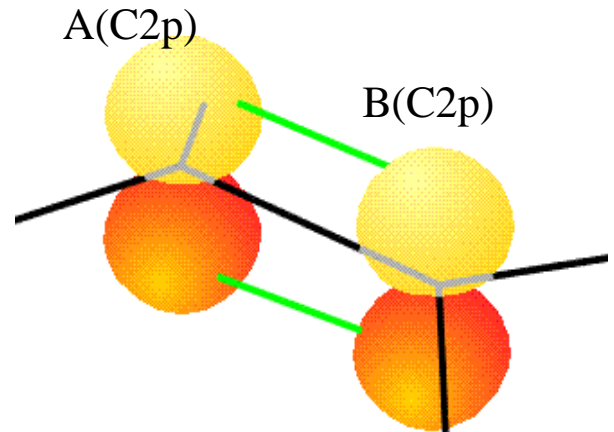
$\pi$ オービタルを, 分子面に垂直なC2pオービタルのLCAO-MOとして表す.

(1) エテン ethene (エチレン ethylene)

$$\psi = c_A A + c_B B \quad (1)$$

(2) ブタジエン butadiene

$$\psi = c_A A + c_B B + c_C C + c_D D \quad (2)$$



炭素原子 $n$ の2pオービタルを $\psi_n$ とすると,  $\pi$ オービタルを $n$ 個の $\psi_n$ のLCAO-MOで書くと,

$$\Psi = \sum c_n \Psi_n \quad (3)$$

変分法を用いる. エネルギー期待値 $E$ を求めて,  $\frac{\partial E}{\partial c_n}$  とする.

$$\begin{aligned} E &= \frac{\int \Psi_n^* \hat{H} \Psi_n d\tau}{\int \Psi_n^* \Psi_n d\tau} \\ &= \frac{\sum_i \sum_j c_i^* c_j H_{ij}}{\sum_i \sum_j c_i^* c_j S_{ij}} \quad (4) \end{aligned}$$

ここで,

$$H_{ij} = \int \Psi_i^* \hat{H} \Psi_j d\tau \quad (5)$$

$$S_{ij} = \int \Psi_i^* \Psi_j d\tau \quad (6)$$

$\left\{ \begin{array}{l} i=j \text{ のとき, } H_{ii} = \alpha_i \text{ ; クーロン積分} \\ i \neq j \text{ のとき, } H_{ij} = \beta_{ij} \text{ ; 共鳴積分} \end{array} \right.$

$i \neq j$  のとき  $S_{ii} = S$ ,  $i=j$  のとき  $S_{ii} = 1$

; 重なり積分

④を書き直すと,

$$E \sum_i \sum_j c_i^* c_j S_{ij} = \sum_i \sum_j c_i^* c_j H_{ij} \quad (7)$$

この $E$ を最小にするためには, 各変数 $c_i$ について

$$\frac{\partial E}{\partial c_i} = 0 \quad (8)$$

とおけば良い.

⑦を $c_i^*$ で偏微分すると,

$$\frac{\partial E}{\partial c_i^*} \sum_i \sum_j c_i^* c_j S_{ij} + E \sum_j c_j S_{ij} = \sum_j c_j H_{ij} \quad (9)$$

ここで  $\frac{\partial E}{\partial c_i^*} = 0$  であるから, 次の連立方程式が得られる.

$$\sum_j (H_{ij} - ES_{ij}) c_j = 0 \quad (i=1,2,\dots,n) \quad (10)$$

13

$$\sum_j (H_{ij} - ES_{ij}) c_j = 0 \quad (i=1,2,\dots,n) \quad (10)$$

⑩式が $c_j=0$ という無意味な解以外の解を持つためには, 係数の行列式がゼロでなければならない.

$$\begin{vmatrix} H_{11} - ES_{11} & H_{12} - ES_{12} & \cdots & H_{1n} - ES_{1n} \\ H_{21} - ES_{21} & \cdots & \cdots & \cdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ H_{n1} - ES_{n1} & \cdots & \cdots & H_{nn} - ES_{nn} \end{vmatrix} = 0 \quad (11)$$

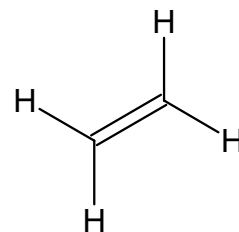
これを永年方程式という.

14

## (1) エテン ethene (エチレン ethylene)

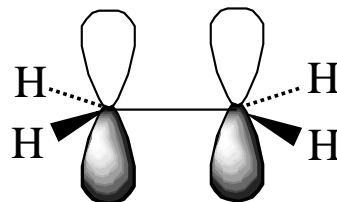
永年方程式は次のようになる。

$$\begin{vmatrix} H_{11} - ES_{11} & H_{12} - ES_{12} \\ H_{21} - ES_{21} & H_{22} - ES_{22} \end{vmatrix} = 0 \quad (12)$$



教科書の記述にしたがうと、

$$\left\{ \begin{array}{l} i=j \text{ のとき, } H_{ii} = \alpha_i \text{ ; クーロン積分} \\ i \neq j \text{ のとき, } H_{ij} = \beta_{ij} \text{ ; 共鳴積分} \\ i \neq j \text{ のとき } S_{ii} = S, \text{ } i=j \text{ のとき } S_{ii} = 1 \text{ ; 重なり積分} \end{array} \right.$$

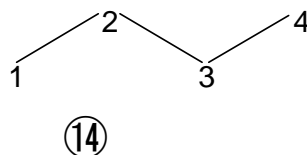


である。原子Aと原子Bは等価であるから、 $\alpha_A = \alpha_B = \alpha$ ,  $\beta_{AB} = \beta_{BA} = \beta$ とすると、

$$\begin{vmatrix} \alpha - E & \beta - ES \\ \beta - ES & \alpha - E \end{vmatrix} = 0 \quad (13)$$

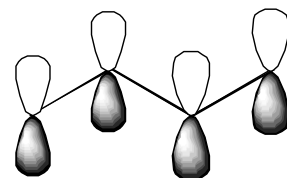
## (2) ブタジエン butadiene

$$\begin{vmatrix} H_{11} - ES_{11} & H_{12} - ES_{12} & H_{13} - ES_{13} & H_{14} - ES_{14} \\ H_{21} - ES_{21} & \dots & \dots & \dots \\ H_{31} - ES_{31} & \dots & \dots & \dots \\ H_{41} - ES_{41} & \dots & \dots & H_{44} - ES_{44} \end{vmatrix} = 0 \quad (14)$$



教科書の記述にしたがうと、

$$\begin{vmatrix} \alpha - E & \beta_{AB} - ES_{AB} & \beta_{AC} - ES_{AC} & \beta_{AD} - ES_{AD} \\ \beta_{BA} - ES_{BA} & \dots & \dots & \dots \\ \beta_{CA} - ES_{CA} & \dots & \dots & \dots \\ \beta_{DA} - ES_{DA} & \dots & \dots & \alpha - E \end{vmatrix} = 0 \quad (15)$$





エチレンの永年方程式⑬の解は容易に求められる(例題14・4と同じである)が、ブタジエンの永年方程式⑮の解を求めるのは容易ではないことはすぐに分かる。

そこで、さらなるヒュッケル近似(3)~(5)を導入する。

- 3)すべての重なり積分 $S_{ij} (i \neq j) = 0$ とする。
- 4)隣接していない原子間の共鳴積分 $\beta_{ij}$ はすべて0とする。
- 5)隣接する原子間の共鳴積分 $\beta_{ij}$ を $\beta$ に等しいとする。

そうすると、永年方程式の

- (1)すべての対角要素: $\alpha - E$
- (2)隣接する原子間の非対角要素: $\beta$
- (3)他のすべての要素: $0$

となり、計算が容易になる。

### 14・9(b) エチレンとフロンティアオービタル

エチレンにヒュッケル近似を適用すると⑬は次のように簡単になる。

$$\begin{vmatrix} \alpha - E & \beta \\ \beta & \alpha - E \end{vmatrix} = 0 \quad (16)$$

行列式を展開すると、

$$(\alpha - E)^2 - \beta^2 = 0$$

$$E^2 - 2\alpha E + \alpha^2 - \beta^2 = 0$$

$$\begin{aligned} \therefore E &= \alpha \pm \sqrt{\alpha^2 - (\alpha^2 - \beta^2)} \\ &= \alpha \pm \beta \end{aligned}$$

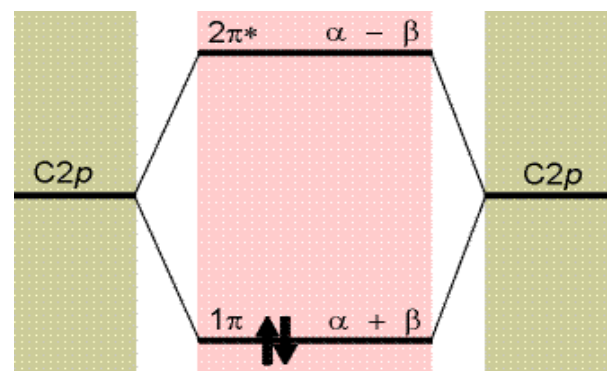


図14・41 エチレンのヒュッケル分子オービタルのエネルギー準位図

全エネルギー $E_{\pi}$ は

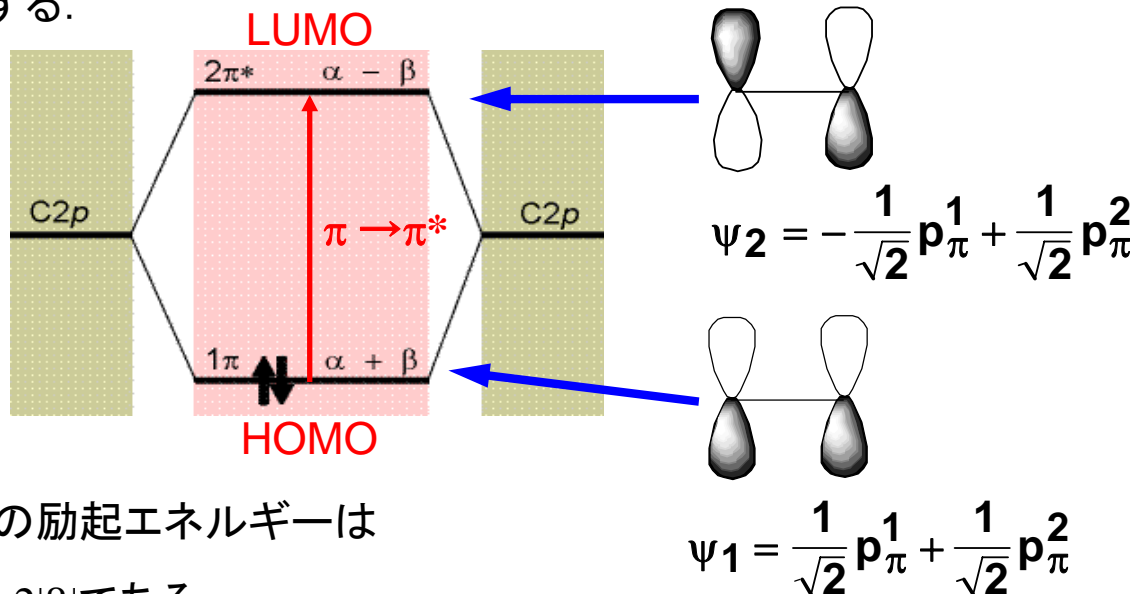
$$E_{\pi} = 2E_{1\pi} = 2\alpha + 2\beta$$

エチレンでは

最高被占分子オービタル (HOMO)  $\longrightarrow$   $1\pi$  オービタル

最低空分子オービタル (LUMO)  $\longrightarrow$   $2\pi^*$  オービタル

である。これら二つのオービタルは、エチレンのフロンティアオービタルを形成する。



$\pi \rightarrow \pi^*$  の励起エネルギーは  
 $|E_- - E_+| = 2|\beta|$  である。

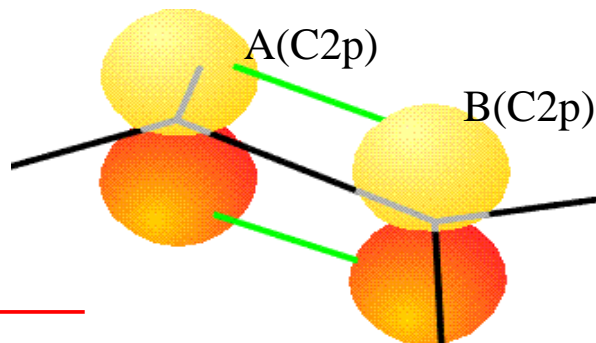
p447 19

○エチレンの  $\pi$  オービタルのヒュッケル近似による取り扱いは、二原子分子の分子軌道法と全く同じである。

$\pi$  オービタルを、分子面に垂直な C2p オービタルの LCAO-MO として表す。

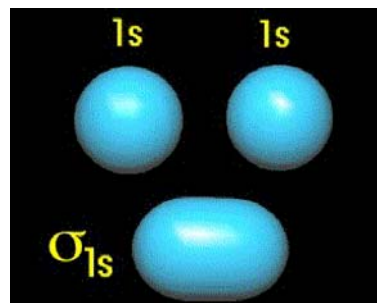
エテン ethene (エチレン ethylene)

$$\psi = c_A A + c_B B$$



二原子分子 AB の分子オービタルとして LCAO-MO を用いる。

$$\psi = c_A A + c_B B$$



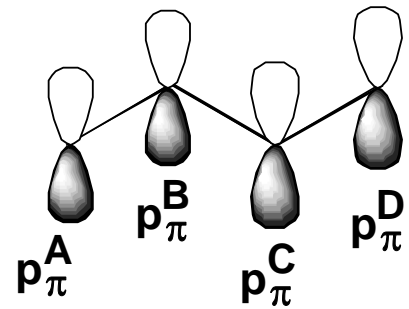
14・9(c) ブタジエンと $\pi$ 電子結合エネルギー

ブタジエンにヒュッケル近似を適用すると⑬は次のように簡単になる。

$$\begin{vmatrix} \alpha - E & \beta & 0 & 0 \\ \beta & \alpha - E & \beta & 0 \\ 0 & \beta & \alpha - E & \beta \\ 0 & 0 & \beta & \alpha - E \end{vmatrix} = 0 \quad (17)$$

各要素を $\beta$ で割って、 $(\alpha - E)/\beta = x$ とおくと、

$$\begin{vmatrix} x & 1 & 0 & 0 \\ 1 & x & 1 & 0 \\ 0 & 1 & x & 1 \\ 0 & 0 & 1 & x \end{vmatrix} = 0 \quad (18)$$



p447 21

## 行列式の展開

行列 $A=(a_{ij})$ を $n$ 次の正方行列、 $\det(A)$ をその行列式とする。

(1) $n=1$ のとき、 $\det(A)=a_{11}$

(2) $n=2$ のとき、 $\det(A)=a_{11}a_{22}-a_{12}a_{21}$

$$\det(A) = \begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} \\ a_{21} & a_{22} \end{vmatrix} = a_{11}a_{22} - a_{12}a_{21}$$

(3) $n \geq 2$ のとき、行列 $A$ の行 $i$ と列 $j$ を削除して作った $(n-1)$ 次の行列式を $M_{ij}$ で表し、 $A$ の小行列式という。

行列 $A=(a_{ij})$ の余因子 $A_{ij}$ を次のように定義する。

$$A_{ij} = (-1)^{i+j} M_{ij}$$

そうすると、 $A$ の行列式 $\det(A)$ を次のように展開できる。

$$\det(A) = \sum_{j=1}^n a_{ij} A_{ij} = \sum_{j=1}^n (-1)^{i+j} a_{ij} M_{ij}$$

## 行列式の展開の例題

何行目あるいは何列目を使って展開しても結果は同じになるが、行列の要素がゼロを含むときは、**ゼロを多く含む行または列を選んで展開すると計算が簡単になる。**

下の例では、ゼロを2個含む1行目を使って展開しているので、実際に計算しなければならない余因子は1行2列の余因子だけである。

$$\begin{vmatrix} 0 & -2 & 0 \\ -1 & 3 & 1 \\ 4 & 2 & 1 \end{vmatrix} = 0 + (-1)^{1+2}(-2) \begin{vmatrix} -1 & 1 \\ 4 & 1 \end{vmatrix} + 0 = -10$$

23

行列式⑱を展開する。余因子は次のようになる。

$$\begin{vmatrix} x & 1 & 0 & 0 \\ 1 & x & 1 & 0 \\ 0 & 1 & x & 1 \\ 0 & 0 & 1 & x \end{vmatrix} = 0 \quad \text{⑱}$$

$$a_{11}A_{11} = x \begin{vmatrix} x & 1 & 0 \\ 1 & x & 1 \\ 0 & 1 & x \end{vmatrix} = x(x^3 - 2x)$$

$$a_{12}A_{12} = (-1) \begin{vmatrix} 1 & 1 & 0 \\ 0 & x & 1 \\ 0 & 1 & x \end{vmatrix} = -(x^2 - 1)$$

$$a_{13}A_{13} = a_{14}A_{14} = a_{31}A_{31} = a_{41}A_{41} = a_{42}A_{42} = a_{24}A_{24} = 0$$

⋮

以下省略。各自で計算してみてください。

24

他の余因子もすべて計算すると,

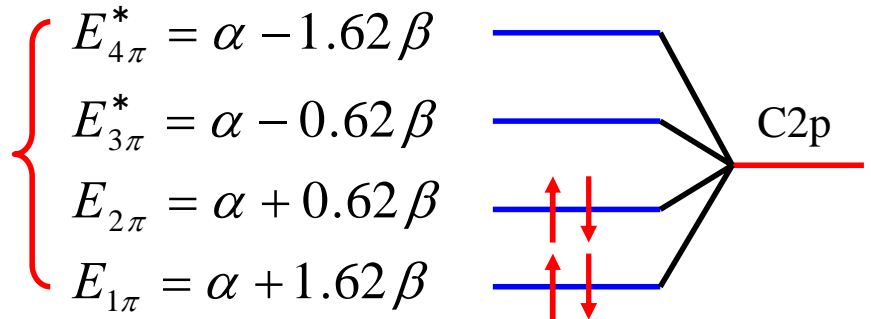
$$\det(A) = \sum_j a_{ij} A_{ij} = \sum_j (-1)^{i+j} a_{ij} M_{ij} = 4x^4 - 12x^2 + 4 = 0$$

$$x^4 - 3x^2 + 1 = 0$$

$$x^2 = \frac{3 \pm \sqrt{9-4}}{2}$$

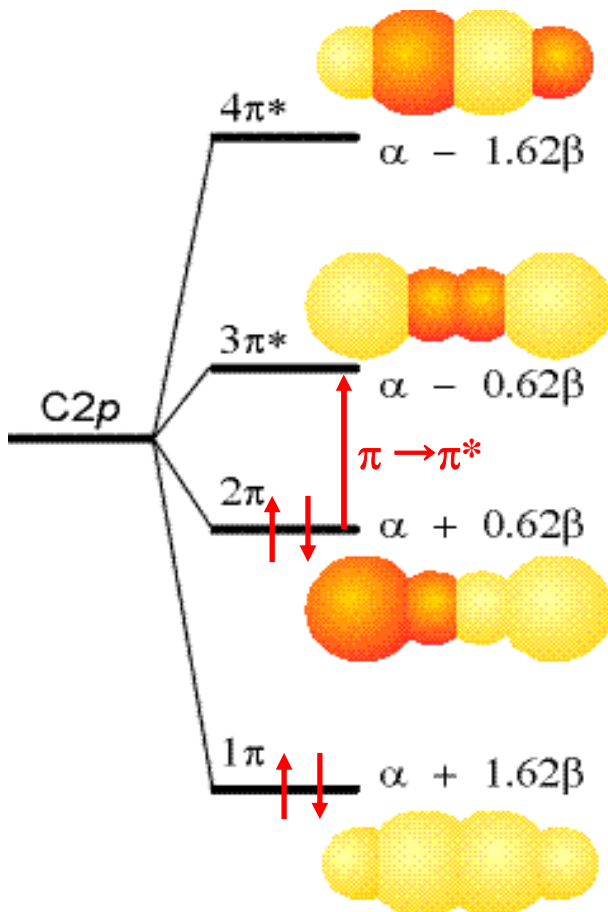
$$\therefore x = \pm \sqrt{\frac{3 \pm \sqrt{5}}{2}}$$

$$x = \pm 1.62, \pm 0.62$$



$x = (\alpha - E)/\beta$ とおいたので,  $E = \alpha - \beta x$ , である. エネルギー準位図は上のよう  
に書け, 基底状態の電子配置では, 4つの電子は $E_{1\pi}$ と $E_{2\pi}$ に入る.

25



7月3日

全エネルギー $E_{\pi}$ は

$$\begin{aligned} E_{\pi} &= 2E_{1\pi} + 2E_{2\pi} \\ &= 4\alpha + 2(0.62 + 1.62)\beta \\ &= 4\alpha + 4.48\beta \end{aligned}$$

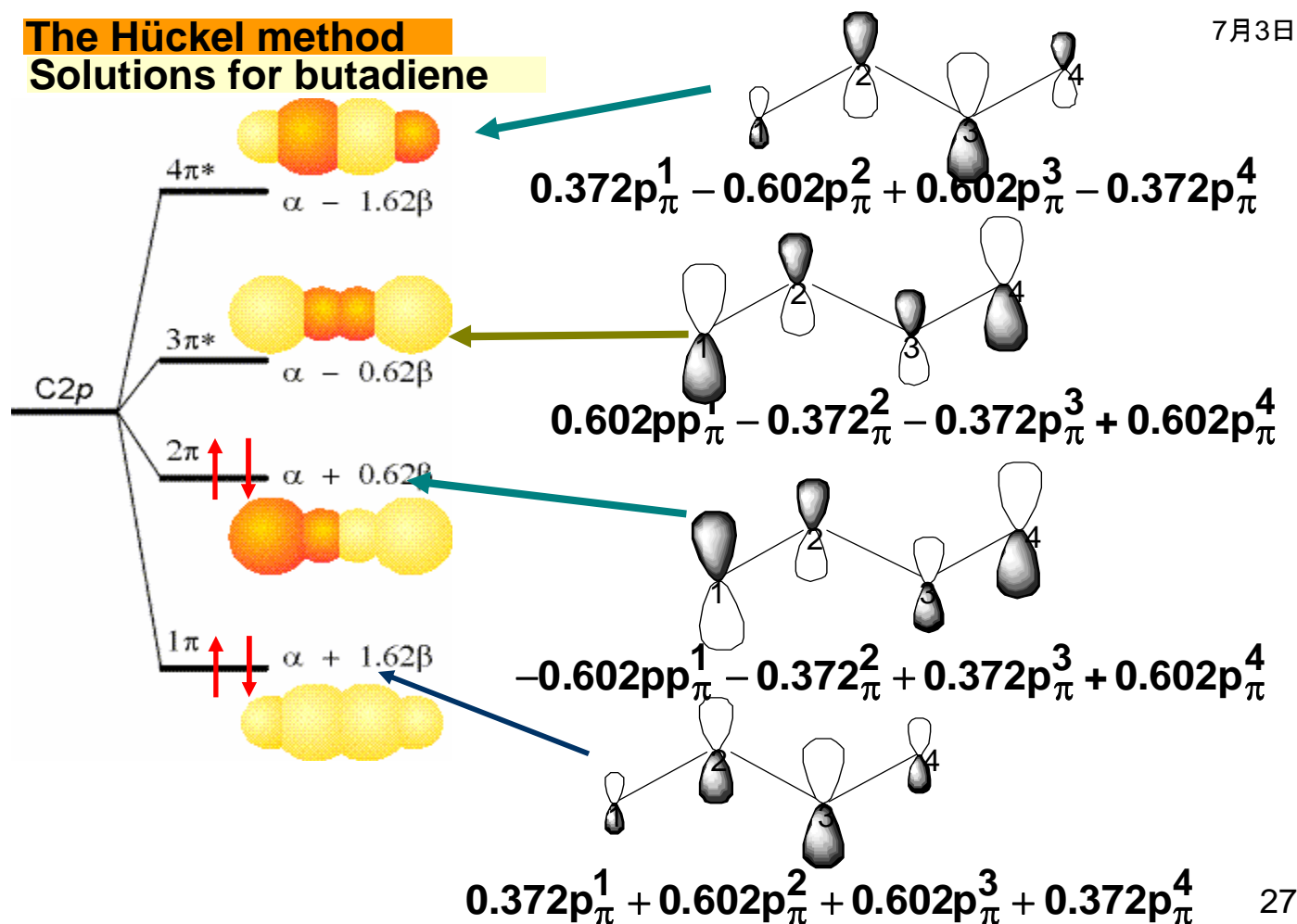
$\pi \rightarrow \pi^*$ の励起エネルギーは

$$|E_{3\pi^*} - E_{2\pi}| = 1.24|\beta| \text{ である.}$$

図14・42 ブタジエンのヒュッケル分子オービタルのエネルギー準位と, 対応する $\pi$ オービタルを上から見た図. オービタルが局在していないことに注意せよ.

## The Hückel method

### Solutions for butadiene



27

### Simple Huckel Method Calculation

単純ヒュッケル法  
計算出力例

butadiene

File of Result Data = butadiene

Number of Pi-orbitals = 4

Number of Electrons = 4

Lower Triangle of Huckel Secular Equation

	1	2	3	4
1:	0.00			
2:	1.00	0.00		
3:	0.00	1.00	0.00	
4:	0.00	0.00	1.00	0.00

$$\begin{vmatrix} x & 1 & 0 & 0 \\ 1 & x & 1 & 0 \\ 0 & 1 & x & 1 \\ 0 & 0 & 1 & x \end{vmatrix} = 0$$

### Hückel分子軌道法計算プログラム

首都大学東京 理工学研究科 分子物質化学専攻

理論化学研究室(波田研究室) <http://riron01.chem.metro-u.ac.jp/>

Orbital Energies and Molecular Orbitals

単純ヒュッケル法  
計算出力例

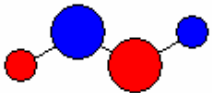
	1	2	3	4	
$\alpha + 1.62\beta$					
-x	1.61803	0.61803	-0.61803	-1.61803	各準位のエネルギー
Occp	2.00	2.00	0.00	0.00	各準位の電子数
1	0.37175	-0.60150	0.60150	0.37175	各2pオービタルのLCAO-MOの係数
2	0.60150	-0.37175	-0.37175	-0.60150	
3	0.60150	0.37175	-0.37175	0.60150	
4	0.37175	0.60150	0.60150	-0.37175	

Total Pi-Electron Energy = ( 4) x alpha + ( 4.47214) x beta  
 Resonance Energy = ( 0.47214) x beta

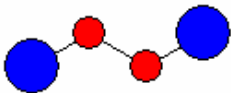
全エネルギー  $E_\pi$  は,  $E_\pi = 4\alpha + 4.47\beta$

非局在化安定化エネルギー (Resonance Energy) は  $0.47\beta$  である。

4:  $-1.6180\beta$   
 $+0.3717 \times 1 - 0.6015 \times 2 + 0.6015 \times 3 - 0.3717 \times 4$



3:  $-0.6180\beta$   
 $-0.6015 \times 1 + 0.3717 \times 2 + 0.3717 \times 3 - 0.6015 \times 4$



2:  $0.6180\beta$   
 $+0.6015 \times 1 + 0.3717 \times 2 - 0.3717 \times 3 - 0.6015 \times 4$



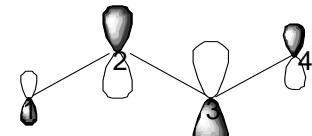
1:  $1.6180\beta$   
 $+0.3717 \times 1 + 0.6015 \times 2 + 0.6015 \times 3 + 0.3717 \times 4$



真上から見た図

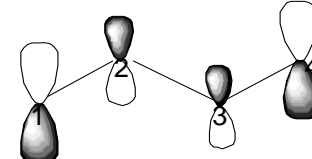
ノードの数  
3  
2  
1  
0

$4\pi^*$



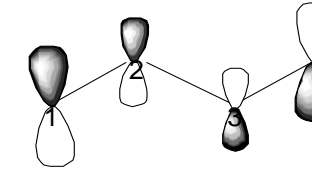
$0.372p_1^\pi - 0.602p_2^\pi + 0.602p_3^\pi - 0.372p_4^\pi$

$3\pi^*$



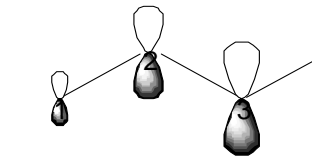
$0.602pp_1^\pi - 0.372p_2^\pi - 0.372p_3^\pi + 0.602p_4^\pi$

$2\pi$



$-0.602pp_1^\pi - 0.372p_2^\pi + 0.372p_3^\pi + 0.602p_4^\pi$

$1\pi$



$0.372p_1^\pi + 0.602p_2^\pi + 0.602p_3^\pi + 0.372p_4^\pi$

Electron Population on atom

$\pi$  電子密度

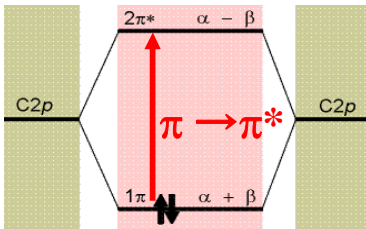
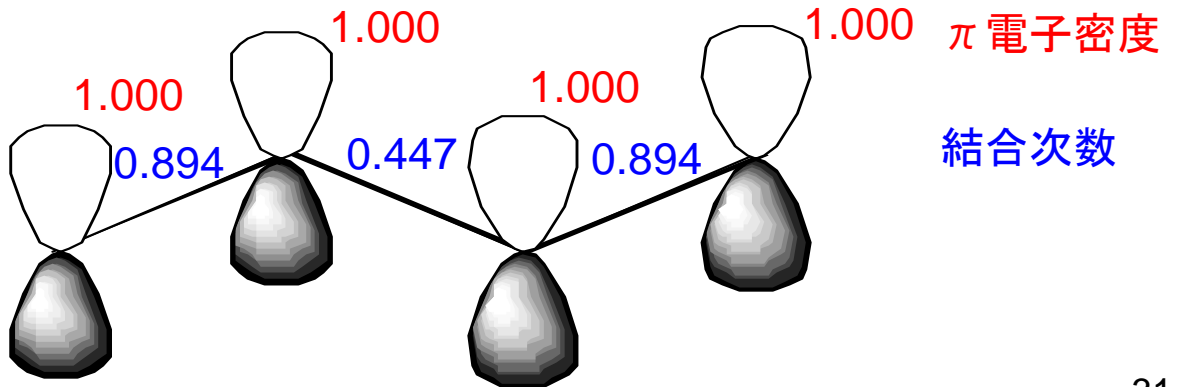
単純ヒュッケル法  
計算出力例

atom Population

1	1.00000
2	1.00000
3	1.00000
4	1.00000

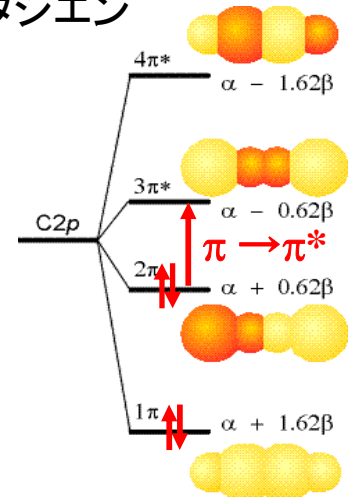
Bond-Order Matrix 結合次数

2- 1	0.89443	3- 1	0.00000	3- 2	0.44721
4- 1	-0.44721	4- 2	0.00000	4- 3	0.89443



エチレン

ブタジエン



ブタジエンにおける  $\pi \rightarrow \pi^*$  の励起エネルギーは

$$|E_{3\pi^*} - E_{2\pi}| = 1.24|\beta| \text{ である.}$$

$\pi$  共役系が長くなると  $\pi \rightarrow \pi^*$  間のエネルギー差が小さくなる. エチレン, ブタジエン, ヘキサトリエンでは, それぞれ  $2.0|\beta|$ ,  $1.24|\beta|$ ,  $0.9|\beta|$  である. さらに共役系が長くなると可視光で  $\pi \rightarrow \pi^*$  遷移が起こり, 吸収光の補色を示すようになる.



## ○非局在化エネルギー

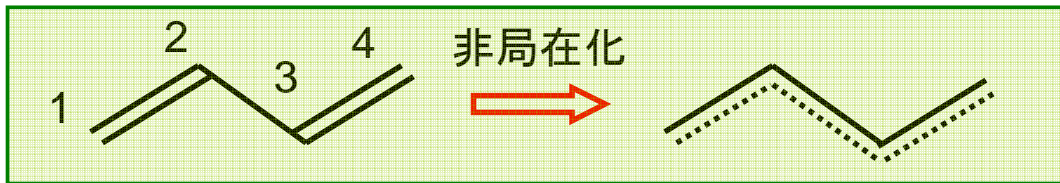
ブタジエンの  $\pi$  結合が  $C_{1-2}$  と  $C_{3-4}$  に局在しているとする、全  $\pi$  電子結合エネルギーはエチレンの2倍であることが期待される。

しかし、

$$E\pi(\text{ブタジエン}) - 2 \times E\pi(\text{エチレン}) = 4\alpha + 4.48\beta - 2(2\alpha + 2\beta) \\ = 0.48\beta$$

つまり、**ブタジエンは2個の別々の  $\pi$  結合のエネルギーの和よりも、 $0.48\beta$  (約  $-36\text{kJmol}^{-1}$ ) だけエネルギーが低い。**

共役系の追加された安定性を、電子が非局在化されることによって生じる安定化エネルギーであるので、**非局在化エネルギー**という。



p449 33

## 14・9 ヒュッケル近似

## (d) ベンゼンと芳香族安定性

ベンゼンにヒュッケル近似を適用すると永年方程式は次のようになる。**ベンゼンは環状であるから  $C_1$  と  $C_6$  が隣り合っているので、要素  $a_{16} = a_{61} = \beta$  となる。**

$$\begin{vmatrix} \alpha - E & \beta & 0 & 0 & 0 & \beta \\ \beta & \alpha - E & \beta & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \beta & \alpha - E & \beta & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \beta & \alpha - E & \beta & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \beta & \alpha - E & \beta \\ \beta & 0 & 0 & 0 & \beta & \alpha - E \end{vmatrix} = 0$$

ブタジエンのときと同様に展開すると、

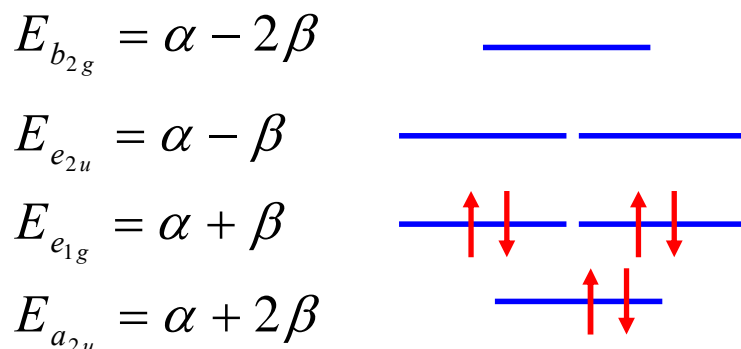
$$x^6 - 6x^4 + 9x^2 - 4 = 0$$

$$x^6 - 6x^4 + 9x^2 - 4 = 0$$

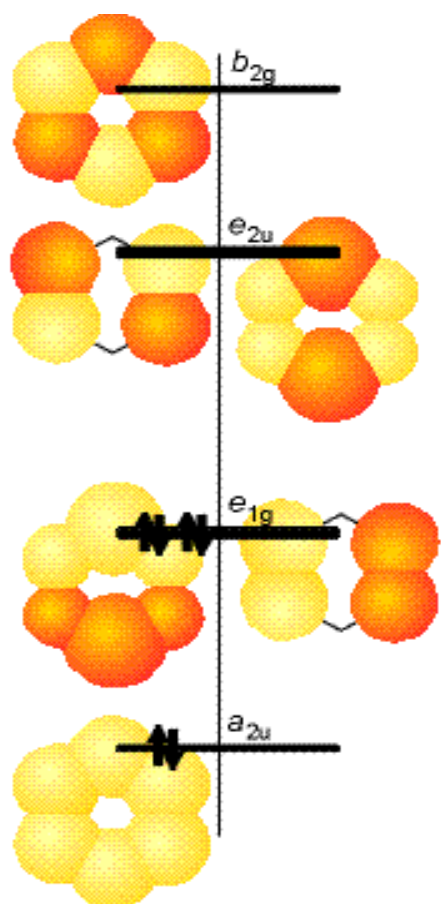
解は  $x = \frac{\alpha - E}{\beta} = \pm 2, \pm 1(2重)$  である。

したがって、分子オービタルのエネルギーは次のようになる。

$$E = \alpha \pm 2\beta, \quad \alpha \pm \beta, \quad \alpha \pm \beta$$



35



全エネルギー  $E\pi$  は

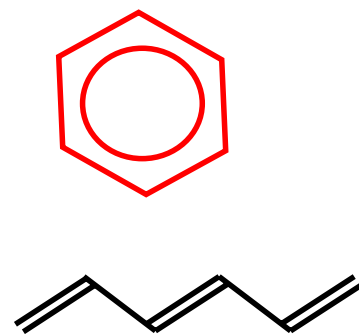
$$\begin{aligned} E\pi &= 2E_{a_{2u}} + 4E_{e_{1g}} \\ &= 2(\alpha + 2\beta) + 2(\alpha + \beta) \\ &= 6\alpha + 8\beta \end{aligned}$$

一方、ヘキサトリエンでは

$$\begin{aligned} E\pi &= 3 \times E\pi(\text{エチレン}) \\ &= 3 \times 2(\alpha + \beta) = 6\alpha + 6\beta \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{非局在化エネルギー} &= (6\alpha + 8\beta) - (6\alpha + 6\beta) \\ &= 2\beta \end{aligned}$$

したがって、ベンゼンの非局在化エネルギーは  $2\beta = -150 \text{ kJ mol}^{-1}$  であり、ブタジエンの場合の約4倍と大きい。これを芳香族安定性という。



36

## 14・9 ヒュッケル近似

### (e) 半経験的および非経験的方法

初歩的なヒュッケル法からの進歩は、主に、電子-電子反発をエネルギー計算に取り入れて、つじつまの合う解を探すところである。

(1) **半経験的方法**・・・分光学的データやイオン化エネルギーのような物理的性質から積分の多くを見積もる。また、一連の規則に基づいてある種の積分をゼロに等しいとおく。

(2) **非経験的方法**(*ab initio*法)・・・永年方程式に現れる積分を全部計算しようと試みる。

**ヒュッケル法は、半経験的な手法の最も初歩的な例である。**

## 半経験的分子軌道法の発展

拡張ヒュッケル法・・・ヒュッケル法に電子間反発を取り入れる  
CNDO<sup>1)</sup>・・・異なる原子上および異なるオービタル間の積分  
(differential overlap)を完全に無視する。

INDO<sup>2)</sup>・・・同じ原子上の1中心のdifferential overlapは無視しない。

MINDO<sup>3)</sup>・・・1中心のdifferential overlapをパラメーター化する。

AM1<sup>4)</sup>

PM3<sup>5)</sup>

1) Complete Neglect of Differential Overlap

2) Intermediate Neglect of Differential Overlap

3) Modified Intermediate Neglect of Differential Overlap

4) Austin Model 1

5) Parametric Method 3

## 基底関数系の種類

LCAO-MO近似の場合のAOとしては、スレーター型オービタル (STO)とガウス型オービタル (GTO)が用いられる。

STOは  $r^n e^{-ar}$  , GTOは  $r^n e^{-ar^2}$  の関数形を持つ。水素型原子のAOはSTOであるが、膨大な数にのぼる電子間反発積分の計算を容易にするために、最近の *ab initio* 計算はほとんどGTOを用いている。GTOの積はGTOの形を持つので、4中心積分を2中心積分に簡略化することができる。また、GTOの欠点を補うためにSTOをn個のGTOの線形結合で表す場合、STO-nGという。STO-3Gがよく用いられる。

39

7月3日

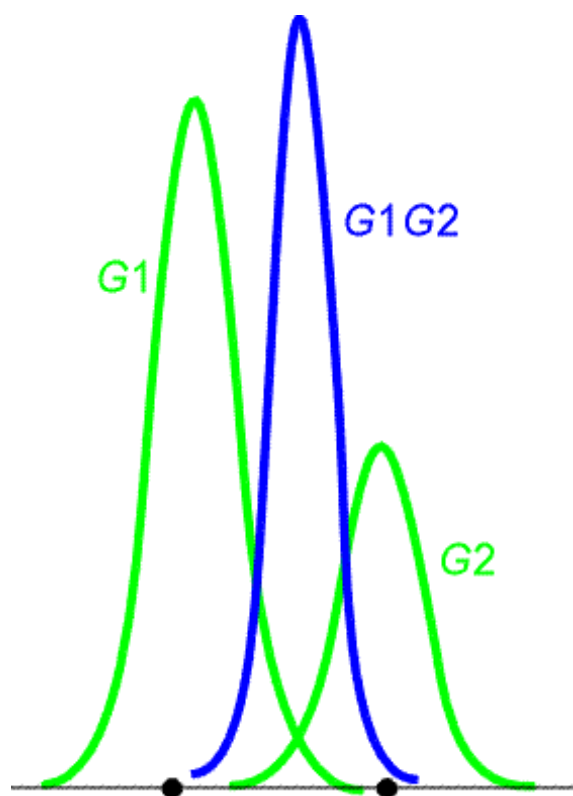


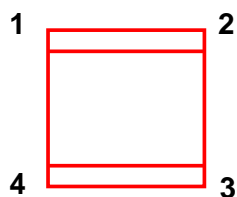
図14・15

2個のガウス型関数の積は、それ自身ガウス関数で、もとの2個のガウス関数の間に入る。

40

## 自習問題14・8

シクロブタジエンに対する永年方程式を書き, これを展開せよ.



$$\begin{vmatrix} x & 1 & 0 & 1 \\ 1 & x & 1 & 0 \\ 0 & 1 & x & 1 \\ 1 & 0 & 1 & x \end{vmatrix} = 0$$

ブタジエンと違って, C1とC4が繋がっている(結合している)ので, 行列式の1行4列および4行1列の成分が“1”になっている.

---

 Simple Huckel Method Calculation
 

---

出力例

Cyclobutadiene

File of Result Data = cyclobutadiene.txt

Number of Pi-orbitals = 4

Number of Electrons = 4

Lower Triangle of Huckel Secular Equation

	1	2	3	4
1:	0.00			
2:	1.00	0.00		
3:	0.00	1.00	0.00	
4:	1.00	0.00	1.00	0.00

$$\begin{vmatrix} x & 1 & 0 & 1 \\ 1 & x & 1 & 0 \\ 0 & 1 & x & 1 \\ 1 & 0 & 1 & x \end{vmatrix} = 0$$

---

 Hückel分子軌道法計算プログラム

首都大学東京 理工学研究科 分子物質化学専攻

理論化学研究室(波田研究室) <http://riron01.chem.metro-u.ac.jp/>

## Orbital Energies and Molecular Orbitals

	$\alpha+2\beta$	占有数		
	1	2	3	4
-x	2.00000	0.00000	0.00000	-2.00000
Occp	2.00	1.00	1.00	0.00
1	-0.50000	0.00000	-0.70711	-0.50000
2	-0.50000	-0.70711	0.00000	0.50000
3	-0.50000	0.00000	0.70711	-0.50000
4	-0.50000	0.70711	0.00000	0.50000

Total Pi-Electron Energy = ( 4 ) x alpha + ( 4.00000 ) x beta  
 Resonance Energy = ( 0.00000 ) x beta

全エネルギー $E\pi$ は,  $E\pi = 4\alpha + 4\beta$

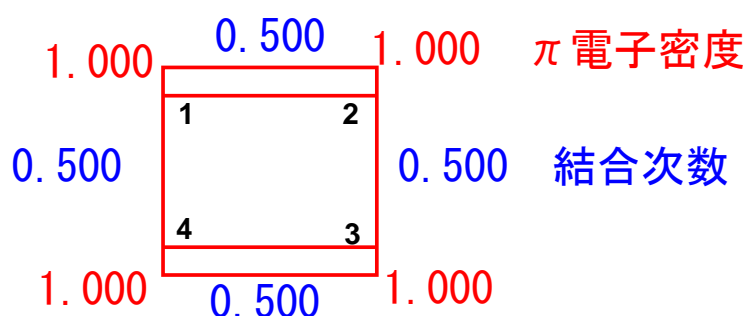
非局在化安定化エネルギー (Resonance Energy) は **ゼロ** である.

Electron Population on atom  $\pi$  電子密度

atom	Population
1	1.00000
2	1.00000
3	1.00000
4	1.00000

## Bond-Order Matrix 結合次数

2- 1	0.50000	3- 1	0.00000	3- 2	0.50000
4- 1	0.50000	4- 2	0.00000	4- 3	0.50000

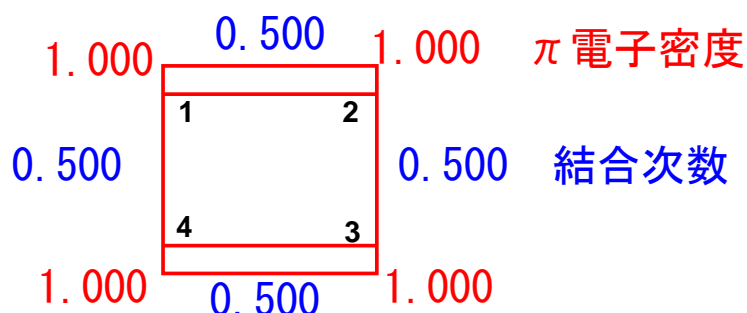


Electron Population on atom  $\pi$  電子密度

atom	Population
1	1.00000
2	1.00000
3	1.00000
4	1.00000

Bond-Order Matrix 結合次数

2- 1	0.50000	3- 1	0.00000	3- 2	0.50000
4- 1	0.50000	4- 2	0.00000	4- 3	0.50000



45

7月3日, 番号, 氏名

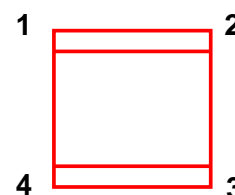
(1) 自習問題14・8

シクロブタジエンに対する永年方程式を書き, これを展開せよ.

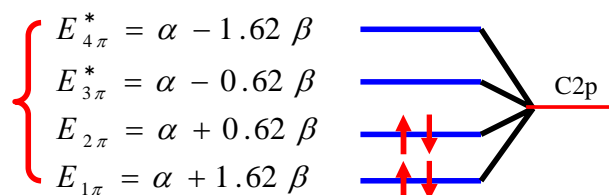
そして,

- ①4つのエネルギー準位のエネルギー
- ②全エネルギー  $E_\pi$
- ③非局在化安定化エネルギー

を求め, ブタジエンの例にならってエネルギー準位図を描いて基底電子配置を示せ.



(2) 質問, 感想, 意見など.



1,3-ブタジエンのエネルギー準位図

46

7月3日

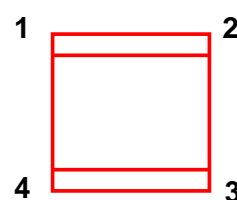
47

7月3日

48



自習問題14・8シクロブタジエンの永年行列式を展開せよ。  
シクロブタジエンにヒュッケル近似を適用する。



$$\begin{vmatrix} \alpha - E & \beta & 0 & \beta \\ \beta & \alpha - E & \beta & 0 \\ 0 & \beta & \alpha - E & \beta \\ \beta & 0 & \beta & \alpha - E \end{vmatrix} = 0 \quad (17)$$

各要素を  $\beta$  で割って,  $(\alpha - E)/\beta = x$  とおくと,

$$\begin{vmatrix} x & 1 & 0 & 1 \\ 1 & x & 1 & 0 \\ 0 & 1 & x & 1 \\ 1 & 0 & 1 & x \end{vmatrix} = 0 \quad (18)$$

$$\begin{vmatrix} x & 1 & 0 & 1 \\ 1 & x & 1 & 0 \\ 0 & 1 & x & 1 \\ 1 & 0 & 1 & x \end{vmatrix}$$

$$= (-1)^{1+1} \cdot x \cdot \begin{vmatrix} 1 & x & 1 \\ 0 & 1 & x \end{vmatrix} + (-1)^{1+2} \cdot 1 \cdot \begin{vmatrix} 1 & 1 & 0 \\ 1 & 1 & x \end{vmatrix} + (-1)^{1+4} \cdot 1 \cdot \begin{vmatrix} 1 & x & 1 \\ 0 & 1 & x \\ 1 & 0 & 1 \end{vmatrix}$$

$$= x \cdot \begin{vmatrix} 1 & x & 1 \\ 0 & 1 & x \end{vmatrix} + (-1) \cdot \begin{vmatrix} 1 & 1 & 0 \\ 1 & 1 & x \end{vmatrix} + (-1) \cdot \begin{vmatrix} 1 & x & 1 \\ 0 & 1 & x \\ 1 & 0 & 1 \end{vmatrix}$$

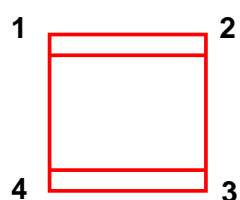
$$= x(x^3 - 2x) - (x^2 + 1 - 1) - (1 + x^2 - 1) = x^4 - 2x^2 - x^2 - x^2$$

$$= x^4 - 4x^2 = x^2(x^2 - 4)$$

$$x^2(x^2 - 4) = 0$$

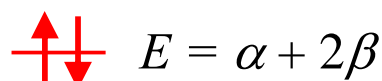
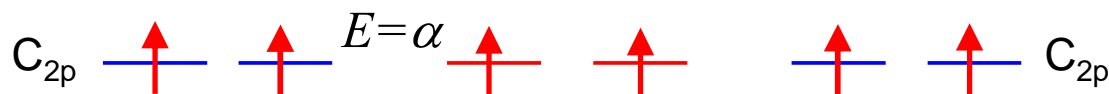
$\therefore x = 0$  (重根),  $x = \pm 2$

$(\alpha - E)/\beta = x$  であるから

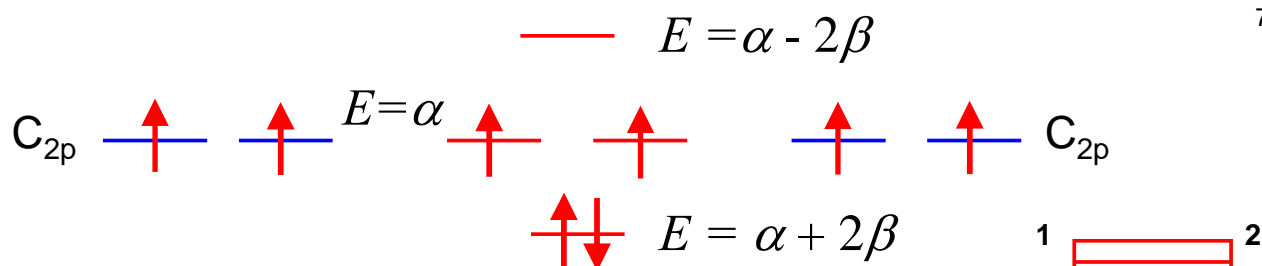


$$\begin{cases} E = \alpha, \alpha \\ \frac{(\alpha - E)}{\beta} = \pm 2, \quad \therefore E = \alpha \pm 2\beta \end{cases}$$

$$\text{---} E = \alpha - 2\beta$$



全エネルギー  $E\pi$  は  $E\pi = 2(\alpha + 2\beta) + 2\alpha = 4\alpha + 4\beta$



全エネルギー $E\pi$ は,

$$E\pi = 2(\alpha + 2\beta) + 2\alpha = 4\alpha + 4\beta$$

シクロブタジエンの $\pi$ 結合が $C_1-C_2$ と $C_3-C_4$ に局在しているとする、全 $\pi$ 電子結合エネルギーはエチレンの2倍であることが期待される。

そして,

$$E\pi(\text{ブタジエン}) - 2 \times E\pi(\text{エチレン}) = 4\alpha + 4\beta - 2(2\alpha + 2\beta) = 0$$

つまり、シクロブタジエンでは非局在化安定化エネルギーは**ゼロ**である。

53

### Simple Huckel Method Calculation

Cyclobutadiene

File of Result Data = cyclobutadiene.txt

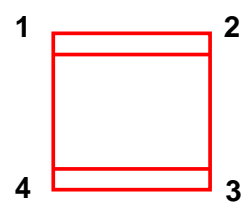
Number of Pi-orbitals = 4

Number of Electrons = 4

Lower Triangle of Huckel Secular Equation

	1	2	3	4
1:	0.00			
2:	1.00	0.00		
3:	0.00	1.00	0.00	
4:	1.00	0.00	1.00	0.00

出力例



$$\begin{vmatrix} x & 1 & 0 & 1 \\ 1 & x & 1 & 0 \\ 0 & 1 & x & 1 \\ 1 & 0 & 1 & x \end{vmatrix} = 0$$

### Hückel分子軌道法計算プログラム

首都大学東京 理工学研究科 分子物質化学専攻

理論化学研究室(波田研究室) <http://riron01.chem.metro-u.ac.jp/>

54

## Orbital Energies and Molecular Orbitals

	$\alpha+2\beta$	占有数		
	1	2	3	4
-x	2.00000	0.00000	0.00000	-2.00000
Occp	2.00	1.00	1.00	0.00
1	-0.50000	0.00000	-0.70711	-0.50000
2	-0.50000	-0.70711	0.00000	0.50000
3	-0.50000	0.00000	0.70711	-0.50000
4	-0.50000	0.70711	0.00000	0.50000

Total Pi-Electron Energy = ( 4 ) x alpha + ( 4.00000 ) x beta  
 Resonance Energy = ( 0.00000 ) x beta

全エネルギー $E\pi$ は,  $E\pi = 2(\alpha+2\beta) + 2\alpha = 4\alpha+4\beta$

$E\pi$ (ブタジエン) - 2 x  $E\pi$ (エチレン) =  $4\alpha+4\beta - 2(2\alpha+2\beta) = 0$

つまり, シクロブタジエンでは非局在化安定化エネルギーはゼロである.

55

Electron Population on atom  $\pi$  電子密度

atom	Population
1	1.00000
2	1.00000
3	1.00000
4	1.00000

## Bond-Order Matrix 結合次数

2- 1	0.50000	3- 1	0.00000	3- 2	0.50000
4- 1	0.50000	4- 2	0.00000	4- 3	0.50000

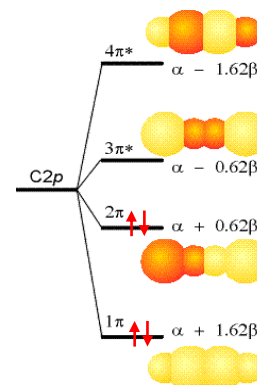
1.000	0.500	1.000	$\pi$ 電子密度
0.500	1.000	0.500	結合次数
1.000	0.500	1.000	

56

## ヒュッケル近似: 結合次数と電子密度

クールソンは結合次数 $p_{ab}$ を次式のように定義した.

$$p_{ab} = \sum_{\mu=1}^{\text{HOMO}} n_{\mu} c_{a\mu} c_{b\mu}$$



ここで,  $n_{\mu}$ は,  $\mu$ 番目の分子軌道を占める電子数(ブタジエンの場合は,  $\mu=1$ と2に関して各2個である).  $c_{a\mu}$ は,  $\mu$ 番目のMOの $a$ 番目の原子軌道の係数である.

各炭素原子上の電子密度は次式で表わされる.

$$q_a = \sum_{\mu=1}^{\text{HOMO}} n_{\mu} c_{a\mu}^2$$

## ブタジエンの各結合の結合次数

	$\phi[1]$	$\phi[2]$	$\phi[3]$	$\phi[4]$
$\chi[1]$	+0.3717	+0.6015	-0.6015	+0.3717
$\chi[2]$	+0.6015	+0.3717	+0.3717	-0.6015
$\chi[3]$	+0.6015	-0.3717	+0.3717	+0.6015
$\chi[4]$	+0.3717	-0.6015	-0.6015	-0.3717

$$p_{ab} = \sum_{\mu=1}^{\text{HOMO}} n_{\mu} c_{a\mu} c_{b\mu}$$

$$p_{12} = \sum_{\mu=1}^2 2c_{1\mu} c_{2\mu} = 2c_{11}c_{21} + 2c_{12}c_{22}$$

$\mu=1, a=1, b=2$        $\mu=2, a=1, b=2$

$$= 2 \times 0.3717 \times 0.6015 + 2 \times 0.6015 \times 0.3717$$

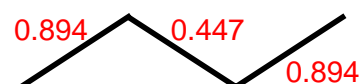
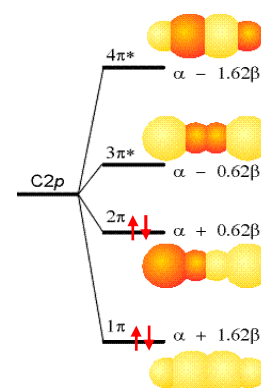
$$= 0.8943$$

$$p_{23} = \sum_{\mu=1}^2 2c_{2\mu} c_{3\mu} = 2c_{21}c_{31} + 2c_{22}c_{32}$$

$\mu=1, a=2, b=3$        $\mu=2, a=2, b=3$

$$= 2 \times 0.6015 \times 0.6015 + 2 \times 0.3717 \times (-0.3717)$$

$$= 0.4473$$



	$\phi[1]$	$\phi[2]$	$\phi[3]$	$\phi[4]$
$\chi[1]$	+0.3717	+0.6015	-0.6015	+0.3717
$\chi[2]$	+0.6015	+0.3717	+0.3717	-0.6015
$\chi[3]$	+0.6015	-0.3717	+0.3717	+0.6015
$\chi[4]$	+0.3717	-0.6015	-0.6015	-0.3717

$$q_a = \sum_{\mu=1}^{\text{HOMO}} n_{\mu} c_{a\mu}^2$$

$$q_1 = \sum_{\mu=1}^2 2c_{1\mu}^2 = 2c_{11}^2 + 2c_{12}^2$$

$$= 2 \times (0.3717^2 + 0.6015^2)$$

$$= 1.0000$$

$$q_3 = \sum_{\mu=1}^2 2c_{3\mu}^2 = 2c_{31}^2 + 2c_{32}^2$$

$$= 2 \times \{0.6015^2 + (-0.3717^2)\}$$

$$= 1.0000$$

$$q_2 = \sum_{\mu=1}^2 2c_{2\mu}^2 = 2c_{21}^2 + 2c_{22}^2$$

$$= 2 \times (0.6015^2 + 0.3717^2)$$

$$= 1.0000$$

$$q_4 = \sum_{\mu=1}^2 2c_{4\mu}^2 = 2c_{41}^2 + 2c_{42}^2$$

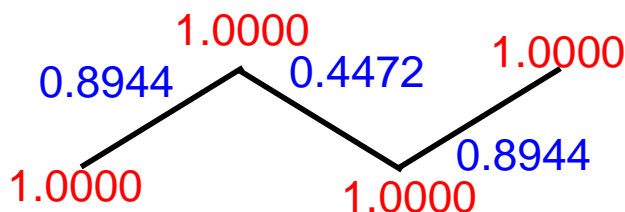
$$= 2 \times (0.3717^2 + 0.6015^2)$$

$$= 1.0000$$

結合次数と電子密度

	C1	C2	C3	C4
C1	1.0000	0.8944	0.0000	-0.4472
C2	0.8944	1.0000	0.4472	0.0000
C3	0.0000	0.4472	1.0000	0.8944
C4	-0.4472	0.0000	0.8944	1.0000

この表の対角要素は電子密度, 非対角要素は結合次数を表わしている.



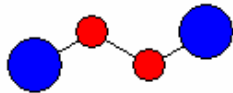
$$4: -1.6180 \beta$$

$$+0.3717 \chi_1 - 0.6015 \chi_2 + 0.6015 \chi_3 - 0.3717 \chi_4$$



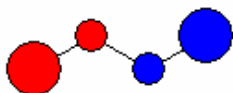
$$3: -0.6180 \beta$$

$$-0.6015 \chi_1 + 0.3717 \chi_2 + 0.3717 \chi_3 - 0.6015 \chi_4$$



$$2: 0.6180 \beta$$

$$+0.6015 \chi_1 + 0.3717 \chi_2 - 0.3717 \chi_3 - 0.6015 \chi_4$$



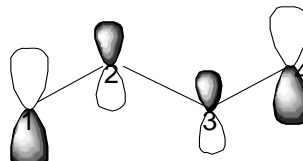
$$1: 1.6180 \beta$$

$$+0.3717 \chi_1 + 0.6015 \chi_2 + 0.6015 \chi_3 + 0.3717 \chi_4$$

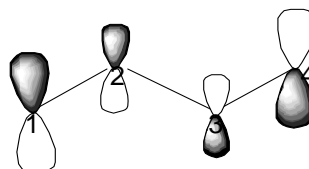
ノード  
の数

3

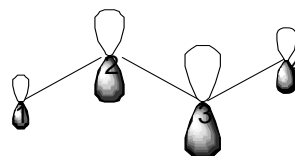
$$0.372p_1^1 - 0.602p_2^2 + 0.602p_3^3 - 0.372p_4^4$$



$$0.602pp_1^1 - 0.372p_2^2 - 0.372p_3^3 + 0.602p_4^4$$



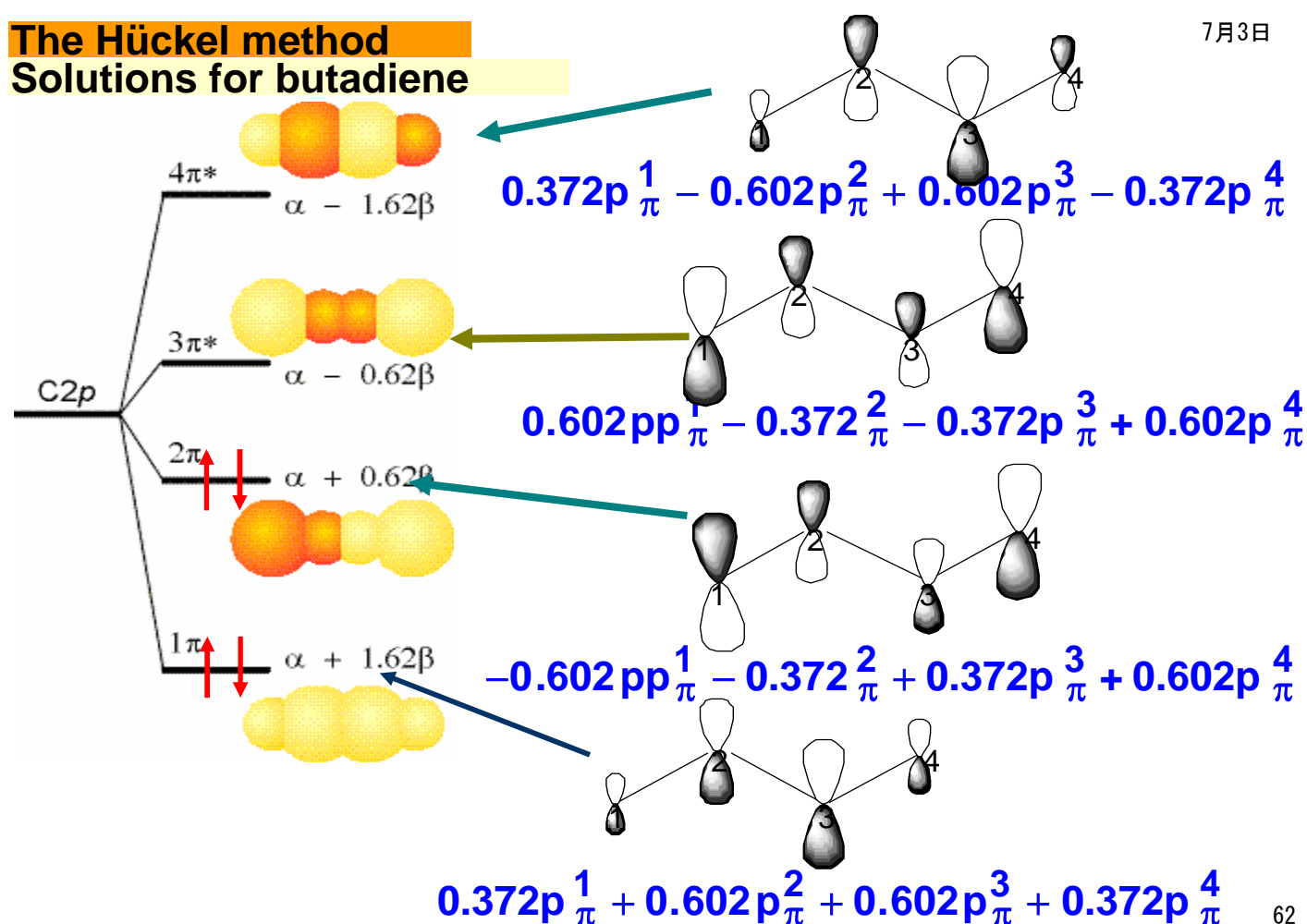
$$-0.602pp_1^1 - 0.372p_2^2 + 0.372p_3^3 + 0.602p_4^4$$



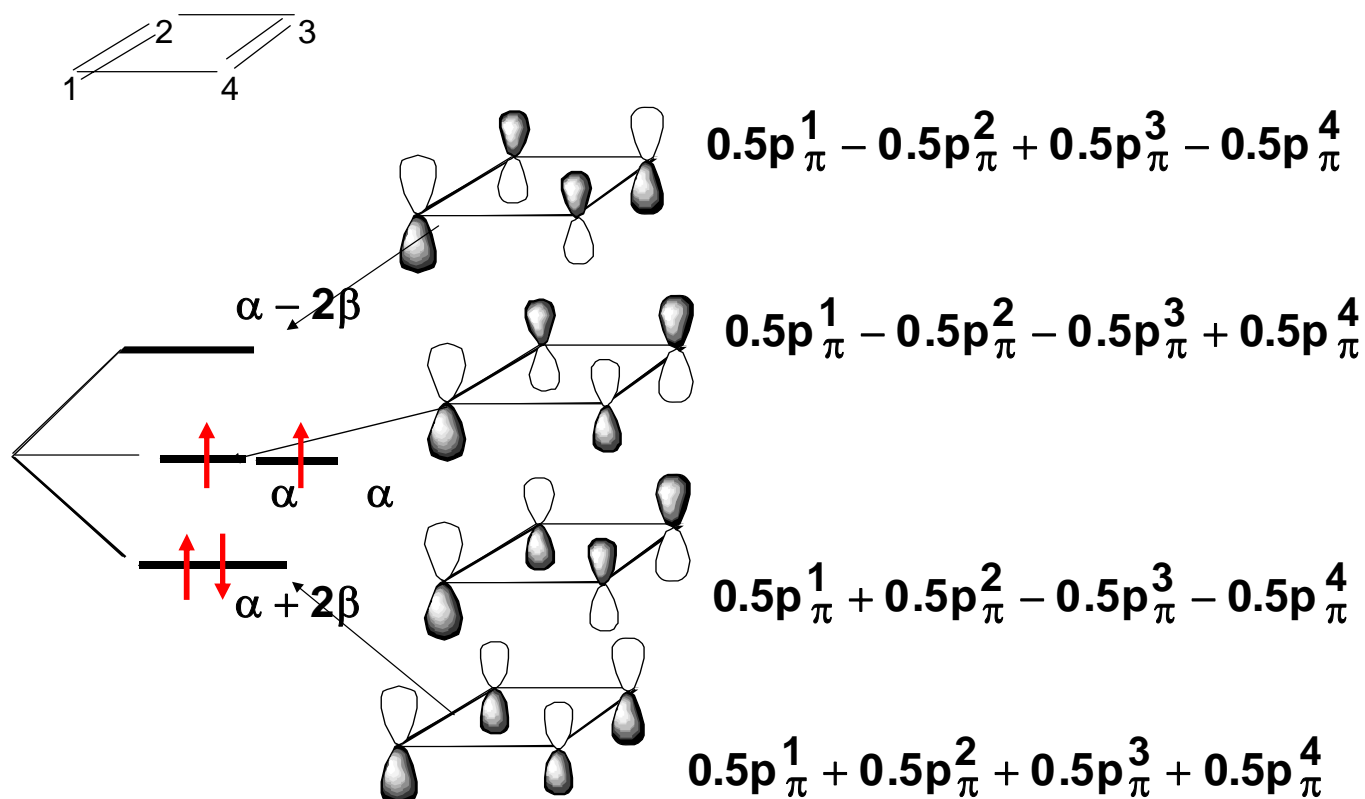
$$0.372p_1^1 + 0.602p_2^2 + 0.602p_3^3 + 0.372p_4^4$$

61

## The Hückel method Solutions for butadiene



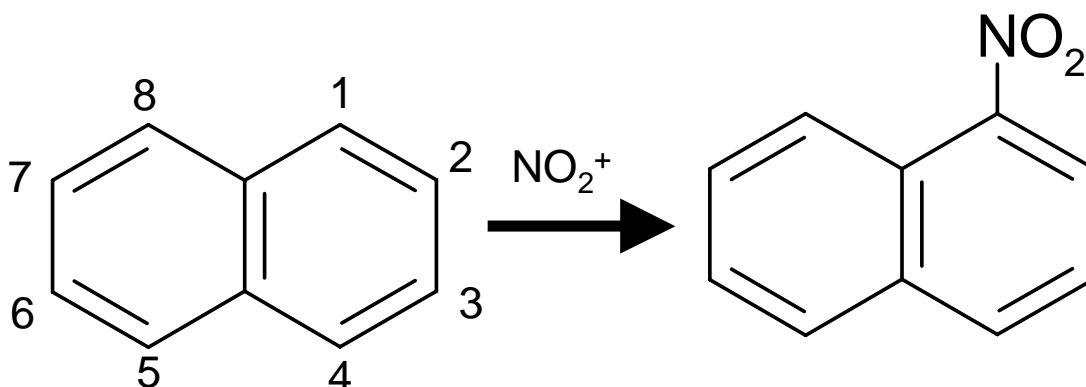
62



63

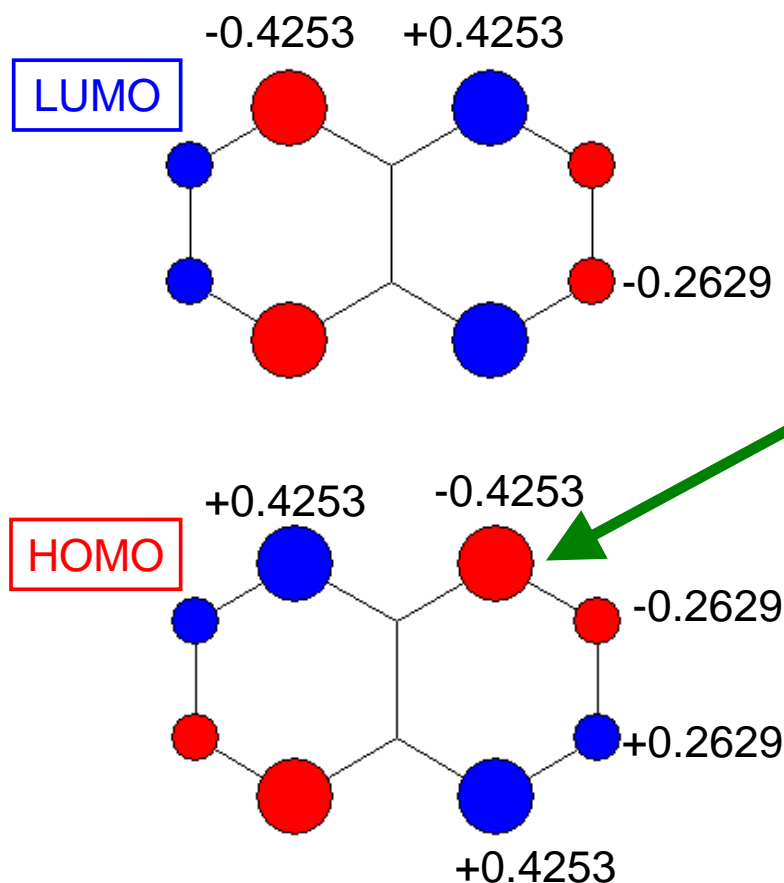
## 求電子置換反応

芳香族炭化水素の求電子置換反応の多くはフロンティア軌道理論によって予測できる。ナフタレンのニトロ化反応は、1位で起こるが、その配向性はナフタレンの分子軌道を使って説明できる。このような置換反応ではナフタレンのHOMOを考えればよい。炭素1位の軌道係数の絶対値0.43は2位の0.26よりも大きいので、1位の方が求電子攻撃を受けやすいと考えられる。



64





炭素1位の軌道係数の絶対値0.43は2位の0.26よりも大きいので、1位の方が求電子攻撃を受けやすいと考えられる。

$$\varepsilon [ 7 ] = \alpha - 1.000 \beta$$

$$\varepsilon [ 6 ] = \alpha - 0.618 \beta \quad \text{LUMO}$$

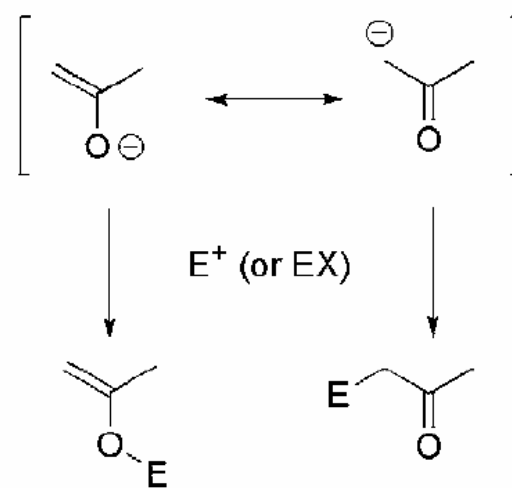
$$\varepsilon [ 5 ] = \alpha + 0.618 \beta \quad \text{HOMO}$$

$$\varepsilon [ 4 ] = \alpha + 1.000 \beta$$

## エノラートアニオンの反応選択性: フロントティア分子軌道支配と電荷支配

エノラートアニオンは、求電子剤の構造に応じて、C-アルキル化生成物を与える場合とO-アルキル化生成物を与える場合がある。エノラートアニオンの酸素原子は負電荷を帯びており、 $H^+$ やトリフルオロメタンスルホン酸アルキルやクロロトリアルキルシランとO-アルキル化反応を起こす。一方、 $\alpha$ 炭素での反応に関与するのはオレフィン結合の $\pi$ 電子であり、臭化アルキルやヨウ化アルキルと炭素原子上で反応する。

Scheme 104



O-alkylation vs. C-alkylation

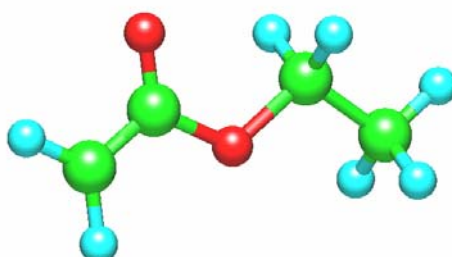
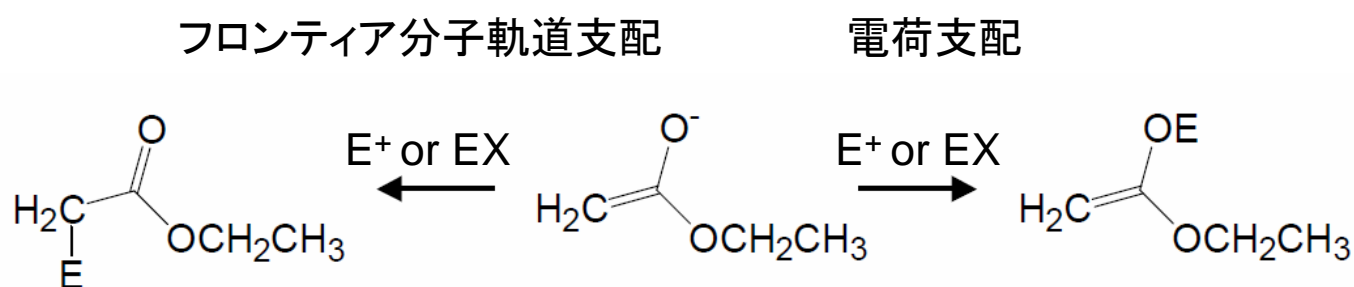
$H^+$ , ROTf,  
 $R_3SiCl$

$RBr$ ,  $RI$

エノラートアニオンの反応性は、分子軌道理論からも合理的に説明できる。フロンティア軌道であるHOMOの係数は、末端炭素原子上で大きい。プロトンやカルボカチオンなどの正電荷を持つ求電子剤は、負電荷との相互作用により、電荷密度の高い酸素原子上で反応する。それに対して、ヨウ化アルキルなどのほとんど電荷を持たない求電子剤は、エノラートアニオンのHOMOとの相互作用が大きいほど反応しやすいため、HOMOの係数が大きい末端炭素原子上で反応する。このように、ほとんど電荷を持たない求電子剤と塩基の組み合わせでは、求電子剤のLUMOと塩基のHOMOが反応を支配している。このような反応を**フロンティア分子軌道支配**と呼ぶ。一方、正電荷を持つ求電子剤と塩基の反応は求電子剤の正電荷と塩基の負電荷の相互作用に支配されており、**電荷支配**の反応と呼ばれる。

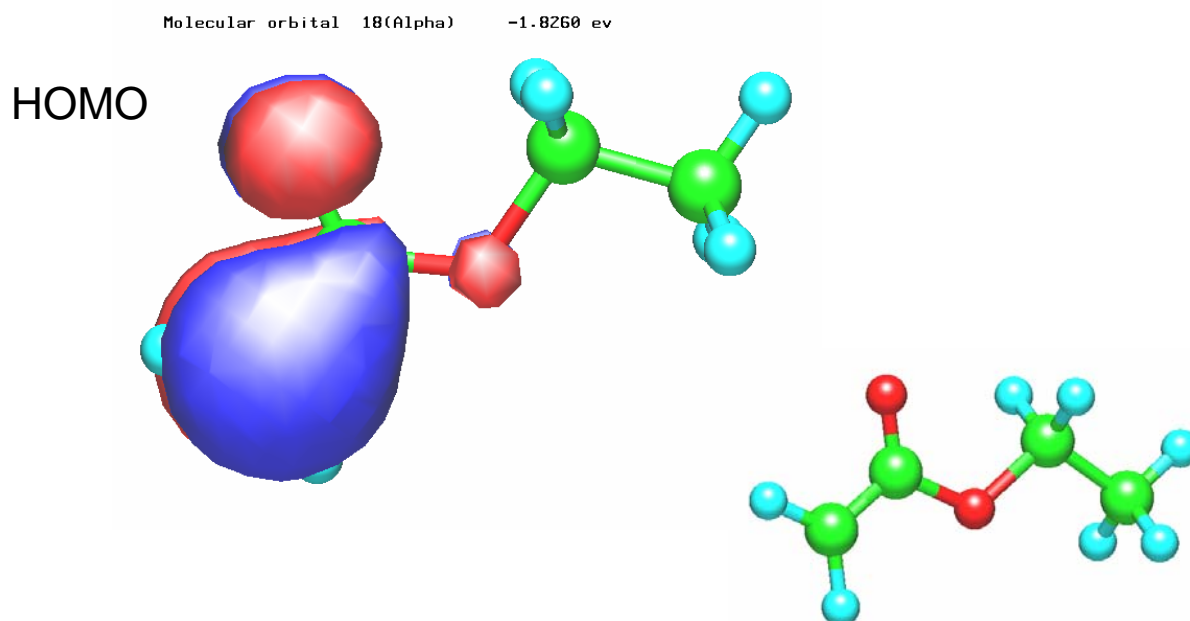
67

## エノラートアニオンの反応選択性



68

フロンティア軌道であるHOMOの係数は、末端炭素原子上で大きい。したがって、ほとんど電荷を持たない求電子剤である臭化アルキルやヨウ化アルキルと炭素原子上で反応する。

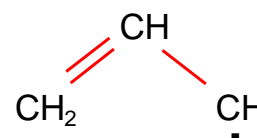


69

6月27日, 番号, 氏名

(1) ヒュッケル近似を適用したアリルラジカルの永年行列式を展開し、分子軌道のエネルギーを求め、基底電子配置を示せ。π電子数は3個である。

$$\begin{vmatrix} \alpha - E & \beta & 0 \\ \beta & \alpha - E & \beta \\ 0 & \beta & \alpha - E \end{vmatrix} = 0$$



(2) 質問, 感想, 意見など.

70