

# 基礎量子化学

2009年4月～8月

6月26日 第10回

## 中間試験の解説

### 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 - 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 - 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

基礎量子化学 2009 年度前期 中間試験問題 その1

2009/06/19

6

[1] 次の文を読んで、以下の問1～問5に答えなさい。

問1. 水素型原子とはどういうものか、文中の [ ① ] にあてはまる文章を記せ。

原子番号がZの1電子原子またはイオン

問2. 水素型原子の例として文中の [ ② ] にあてはまるものを3つ記せ。

H, He<sup>+</sup>, Li<sup>2+</sup> など

問3. 多電子原子とはどういうものか、文中の [ ③ ] にあてはまる文章を記せ。

2個以上の電子をもつ原子やイオン

問4. 水素型原子はどのような理由で重要なのか文中の [ ④ ] にあてはまる文章を記せ。

そのシュレディンガー方程式が厳密に解ける (の) (大意が合っていれば正解とする)

2

問5. 文中の [ ⑤ ] および [ ⑥ ] にあてはまる語句を記せ.

⑤ [ 分光学 ]                      ⑥ [ スペクトル ]

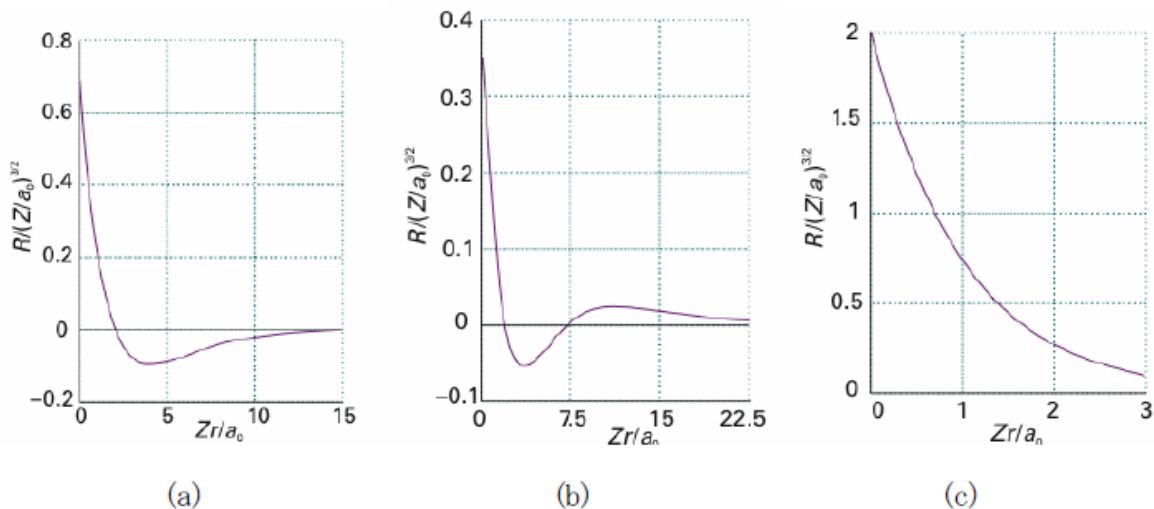
問6. 波数 ( $\tilde{\nu}$ ) とは何か, 波長 ( $\lambda$ ) との関係を示して説明せよ. また, 通常用いられる単位は何か.

波数 ( $\tilde{\nu}$ ) とは  $\left[ 1/\lambda, 1\text{cm あたりの波の数} \right]$

通常用いられる単位 [  $\text{cm}^{-1}$  ]

3

[2] 下図は, 原子番号  $Z$  の水素型原子の最初のいくつかの動径波動関数  $R$  である. 次の問1および問2に答えなさい. ここで,  $r$  は原子核からの距離 (半径),  $a_0$  はボーア半径である.



問1. (a), (b), (c) はそれぞれ何というオービタルの動径波動関数であるか例にならって記号で答えよ. [例] 3d

(a) 2s                                      (b) 3s                                      (c) 1s

原子核の位置に存在確率を持つので s オービタルである. ノードの数  $n-1$  個から  $n$  が決まる.

問2. 上の図の(a)と(b)に見られる動径波動関数の値がゼロになる点を何というか答えよ.

ノード (節)                      (ノードがなければ  $n=1$ , 1個あれば  $n=2$ , 2個あれば  $n=3$  である)

4

[7] 原子のプディングモデルと惑星型モデルについて説明せよ。また、原子構造が惑星型モデルであることを実験的に証明したラザフォードの散乱実験について説明せよ。

原子のプディングモデル：原子は広がった分布を持つ正電荷の中に負電荷を持つ電子が運動している構造を持つというモデル。このモデルは小粒のフルーツが入ったプディングに例えられてプディング・モデルと呼ばれる。

惑星型モデル：中心に正電荷を持つ核があり、その周囲を電子が回転運動するというモデル。このモデルは太陽系になぞらえて惑星モデルと呼ばれる。

ラザフォードの散乱実験：ラザフォードはアルファ線の金箔での散乱を観察した。その結果アルファ線の大部分は金箔を透過するが、一部が大きな角度で散乱される現象を見いだした。アルファ線が金の原子と衝突する場合、大部分は核から離れたところを通過するので散乱角は小さい。しかし、ごく一部は核のすぐ近傍を通過するので、正電荷同士の強い電氣的斥力が働いて軌道が大きく曲げられ散乱角が大きくなる。これらのことから、原子の中心には正の電荷を持つ重い原子核が存在すると結論付けた。

## 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 |

## 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) オービタルは オービタルとは分離して取り扱う. (電子近似)
- 2) すべてのクーロン積分  $J_{ij}$  を  $J_{ii}$  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  $K_{ij}$  はすべて0とする.
- 5) 隣接する原子間の共鳴積分  $K_{ij}$  を  $K_{ii}$  に等しいとする.

はじめに, 近似(1)と(2)を導入する.

p447 7

{	$J_A = \int A \hat{H} A d\tau,$	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

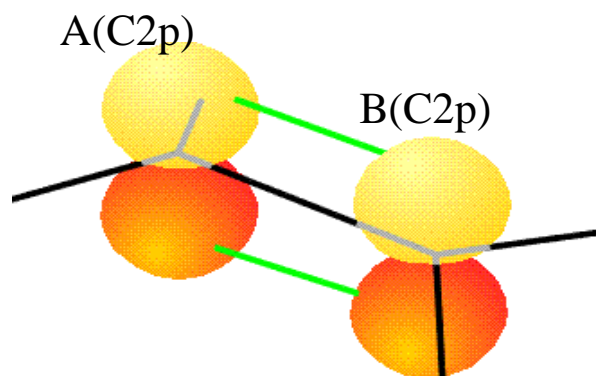
オービタルを, 分子面に垂直なC2pオービタルのLCAO-MOとして表す.

(1) エテン ethene (エチレン ethylene)

$$=c_A A+c_B B$$

(2) ブタジエン butadiene

$$=c_A A+c_B B+c_C C+c_D D$$



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

$$\Psi = \sum c_n \Psi_n$$

p446 9

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.

$$E = \frac{\int \Psi_n^* \hat{H} \Psi_n d\tau}{\int \Psi_n^* \Psi_n d\tau} = \frac{\sum_i \sum_j c_i^* c_j H_{ij}}{\sum_i \sum_j c_i^* c_j S_{ij}}$$

ここで,

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

$$S_{ij} = \int \Psi_i^* \Psi_j d\tau$$

{  $i=j$ のとき,  $H_{ii}=\alpha_i$  ;クーロン積分  
 $i \neq j$ のとき,  $H_{ij}=\beta_{ij}$  ;共鳴積分  
 $i \neq j$ のとき  $S_{ii}=S$ ,  $i=j$ のとき  $S_{ii}=1$

;重なり積分

p447 10

を書き直すと,

$$E \sum_i \sum_j c_i^* c_j S_{ij} = \sum_i \sum_j c_i^* c_j H_{ij}$$

この $E$ を最小にするためには, 各変数 $c_i$ について

$$\frac{\partial E}{\partial c_i} = 0$$

とおけば良い.

を $c_i^*$ で偏微分すると,

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

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.

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

11

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

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.

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

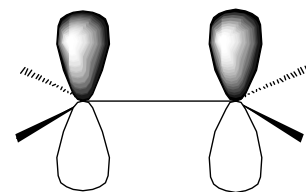
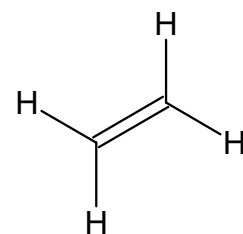
これを永年方程式という.

12

## (1) エテン ethene (エチレン ethylene)

永年方程式は次のようになる。

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



教科書の記述にしたがうと、

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

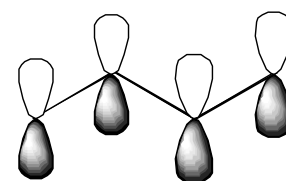
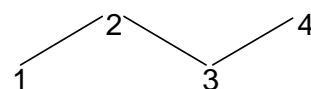
である。原子Aと原子Bは等価であるから、 $\alpha_A = \alpha_B = \alpha$ ,  $\beta_{AB} = \beta_{BA} = \beta$  とすると、

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

p446 13

## (2) ブタジエン butadiene

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



教科書の記述にしたがうと、

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

p446 14

エチレンの永年方程式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。

p447 15

### 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 は次のように簡単になる。

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

行列式を展開すると、

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

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

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

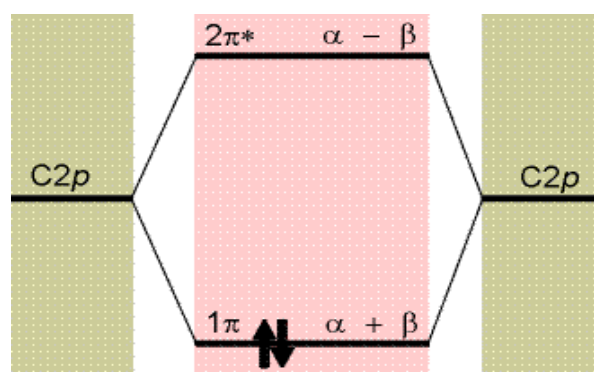


図14・41 エチレンのヒュッケル分子オービタルのエネルギー準位図

全エネルギー $E_{\pi}$ は

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

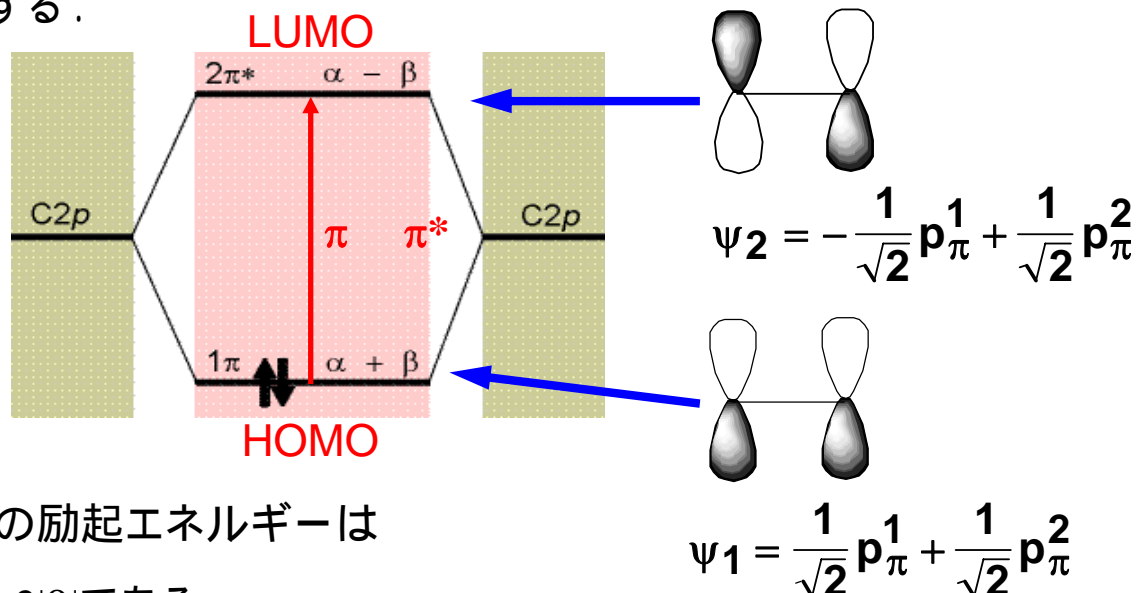
p447 16



エチレンでは

最高被占分子オービタル(HOMO) →  $1\pi$ オービタル最低空分子オービタル(LUMO) →  $2\pi^*$ 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。

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

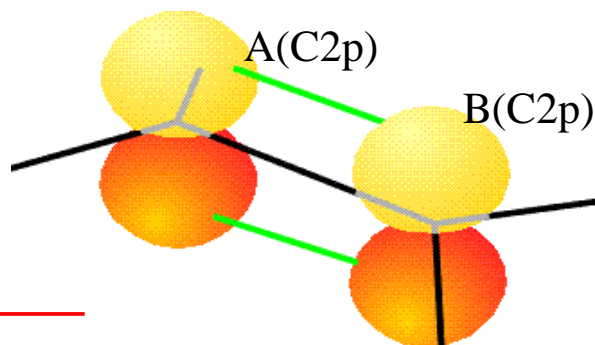
p447 17

エチレンの 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。

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。

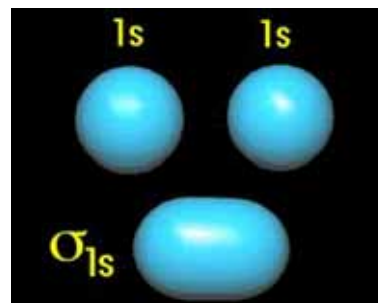
エテン ethene (エチレン ethylene)

$$= c_A A + c_B B$$



二原子分子ABの分子オービタルとして LCAO-MO を用いる。

$$= c_A A + c_B B$$



## 根拠14・4 二原子分子のLCAO-MOを変分法を用いて決める

復習

二原子分子ABの分子オービタルとして LCAO-MO を用いる.

$$=c_A A + c_B B$$

ここで, AおよびBは, それぞれ原子AおよびBのAOである.

このLCAO-MOを試行関数としてエネルギー $E$ が最小となるように係数 $c_A$ および $c_B$ を選べば良い. ここで, は規格化されているが, AOであるAとBも規格化されているとする.

この試行関数のエネルギーはハミルトニアン $\hat{H}$ の期待値である.

$$\langle E \rangle = \frac{\int \Psi^* \hat{H} \Psi d\tau}{\int \Psi^* \Psi d\tau} = \frac{\int \Psi^* \hat{H} \Psi d\tau}{\int |\Psi|^2 d\tau}$$

p439 19

復習

$$\langle E \rangle = \frac{\int \Psi^* \hat{H} \Psi d\tau}{\int \Psi^* \Psi d\tau} = \frac{\int \Psi^* \hat{H} \Psi d\tau}{\int |\Psi|^2 d\tau}$$

$$\begin{aligned} \text{分母} &= \int (c_A A + c_B B)^2 d\tau \\ &= c_A^2 \int A^2 d\tau + c_B^2 \int B^2 d\tau + 2c_A c_B \int AB d\tau \\ &= c_A^2 + c_B^2 + 2c_A c_B S \end{aligned}$$

ここで,  $S = \int AB d\tau$  は 重なり積分 である.

p439 20

分子

$$\begin{aligned}
&= \int (c_A A + c_B B) \hat{H} (c_A A + c_B B) d\tau \\
&= c_A^2 \int A \hat{H} A d\tau + c_B^2 \int B \hat{H} B d\tau + c_A c_B \int A \hat{H} B d\tau + c_A c_B \int B \hat{H} A d\tau \\
&= c_A^2 \alpha_A + c_B^2 \alpha_B + 2c_A c_B \beta
\end{aligned}$$

ここで,

$$\left\{ \begin{array}{ll} \alpha_A = \int A \hat{H} A d\tau, & \text{クーロン積分} \\ \alpha_B = \int B \hat{H} B d\tau, & \text{クーロン積分} \\ \beta = \int A \hat{H} B d\tau = \int B \hat{H} A d\tau & \text{共鳴積分} \\ ( S = \int A B d\tau & \text{重なり積分} ) \end{array} \right.$$

21

したがって, エネルギー期待値 $E$ は,

$$E = \frac{c_A^2 \alpha_A + c_B^2 \alpha_B + 2c_A c_B \beta}{c_A^2 + c_B^2 + 2c_A c_B S} \quad (27)$$

エネルギー $E$ の極小値は, 係数 $c_A$ および $c_B$ で微分した導関数=0から求められる.

$$\frac{\partial E}{\partial c_A} = 0, \quad \frac{\partial E}{\partial c_B} = 0$$

(27)式を書き直すと,

$$E(c_A^2 + c_B^2 + 2c_A c_B S) = c_A^2 \alpha_A + c_B^2 \alpha_B + 2c_A c_B \beta$$

式を $c_A$ で偏微分し,  $\frac{\partial E}{\partial c_A}$  をゼロとする.

$$\frac{\partial E}{\partial c_A} (c_A^2 + c_B^2 + 2c_A c_B S) + E(2c_A + 2c_B S) = 2c_A \alpha_A + 2c_B \beta$$

$$E(c_A + c_B S) = c_A \alpha_A + c_B \beta$$

$$c_A(\alpha_A - E) + c_B(\beta - ES) = 0$$

式を $c_B$ で偏微分し,  $\frac{\partial E}{\partial c_B}$  をゼロとする.

$$\frac{\partial E}{\partial c_B} (c_A^2 + c_B^2 + 2c_A c_B S) + E(2c_B + 2c_A S) = 2c_B \alpha_B + 2c_A \beta$$

$$E(c_B + c_A S) = c_B \alpha_B + c_A \beta$$

$$c_B(\alpha_B - E) + c_A(\beta - ES) = 0$$

したがって, 次の連立方程式(永年方程式)を解けばよい.

$$\begin{cases} c_A(\alpha_A - E) + c_B(\beta - ES) = 0 \\ c_B(\alpha_B - E) + c_A(\beta - ES) = 0 \end{cases} \quad (24)$$

行列の形に書くと,

$$\begin{pmatrix} \alpha_A - E & \beta - ES \\ \beta - ES & \alpha_B - E \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_A \\ c_B \end{pmatrix} = 0$$

この方程式が意味のある解を持つためには, 係数である行列式=0でなければならない( $c_A=c_B=0$ は  $=0$ となるので無意味である).

$$\begin{vmatrix} \alpha_A - E & \beta - ES \\ \beta - ES & \alpha_B - E \end{vmatrix} = 0 \quad (28)$$

展開すると,

$$(\alpha_A - E)(\alpha_B - E) - (\beta - ES)^2 = 0$$

## 例題14・4 永年方程式の根を求めること

復習

式(28)を解くことにより, 等核二原子分子の結合オービタルと反結合オービタルのエネルギー $E$ を求めることができる. 等核二原子分子であるので,  $\alpha_A = \alpha_B = \alpha$ と書くことができる.

$$\begin{vmatrix} \alpha - E & \beta - ES \\ \beta - ES & \alpha - E \end{vmatrix} = (\alpha - E)^2 - (\beta - ES)^2 = 0$$

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

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

$$(1 - S^2)E^2 - 2(\alpha - \beta S)E + \alpha^2 - \beta^2 = 0$$

$$E_{\pm} = \frac{\alpha - \beta S \pm \sqrt{(\alpha - \beta S)^2 - (1 - S^2)(\alpha^2 - \beta^2)}}{1 - S^2}$$

$$= \frac{\alpha - \beta S \pm (\beta - \alpha S)}{1 - S^2} = \frac{\alpha(1 \mp S) \pm \beta(1 \mp S)}{(1 - S)(1 + S)} = \frac{\alpha \pm \beta}{1 \pm S}$$

$$E_{\pm} = \frac{\alpha \pm \beta}{1 \pm S}$$

ふつう,  $<0$   
であるから,  
 $E_+ < E_-$ である.

p440-441 25

復習

一次結合の係数 $C_i$ の値を求めるには, 永年方程式から求めた2つのエネルギー $E_{\pm}$ を用いて永年方程式を解く.

低い方のエネルギー  $E_-$                       結合分子オービタルの係数  $C_i$

高い方のエネルギー  $E_+$                       反結合オービタルの係数  $C_i^*$

永年方程式からは係数の比を求める式しか得られないので, 各々の値を決めるためにはもう1つの式が必要である.

この式を得るには, 最良の波動関数も規格化されていなければならないという条件を課す. この条件は, この計算の最終段階で,

$$\int \Psi^2 d\tau = c_A^2 + c_B^2 + 2c_A c_B S = 1$$

が成り立たなければならない, ということである.

p441 26

(d) 二つの簡単な場合

(d-1) 等核二原子分子ならば  $\alpha_A = \alpha_B = \alpha$  とすると,

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

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

$$(1 - S^2)E^2 - 2(\alpha - \beta S)E + \alpha^2 - \beta^2 = 0$$

$$\therefore E = \frac{\alpha - \beta S \pm \sqrt{(\alpha - \beta S)^2 - (1 - S^2)(\alpha^2 - \beta^2)}}{1 - S^2}$$

$$= \frac{\alpha - \beta S \pm (\beta - \alpha S)}{1 - S^2}$$

$$E_{\pm} = \frac{\alpha \pm \beta}{1 \pm S}$$

ふつう,  $<0$ であるから,  $E_+ < E_-$  である.

結合性オービタル( $E_+$ )では,

$$E_+ = \frac{\alpha + \beta}{1 + S}$$

$$c_A \left( \alpha - \frac{\alpha + \beta}{1 + S} \right) + c_B \left( \beta - \frac{\alpha + \beta}{1 + S} \cdot S \right) = 0$$

$$\frac{c_A \alpha (1 + S) - c_A (\alpha + \beta) + c_B \beta (1 + S) - c_B (\alpha + \beta) S}{1 + S} = 0$$

$$c_A \alpha (1 + S) - c_A (\alpha + \beta) + c_B \beta (1 + S) - c_B (\alpha + \beta) S = 0$$

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

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

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

永年方程式

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

反結合性オービタル( $E_-$ )では,

永年方程式

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

復習

$$E_- = \frac{\alpha - \beta}{1 - S}$$

$$c_A \left( \alpha - \frac{\alpha - \beta}{1 - S} \right) + c_B \left( \beta - \frac{\alpha - \beta}{1 - S} \cdot S \right) = 0$$

$$\frac{c_A \alpha (1 - S) - c_A (\alpha - \beta) + c_B \beta (1 - S) - c_B (\alpha - \beta) S}{1 - S} = 0$$

$$c_A \alpha (1 - S) - c_A (\alpha - \beta) + c_B \beta (1 - S) - c_B (\alpha - \beta) S = 0$$

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

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

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

p441 29

$$\begin{cases} \Psi_+ = c_A(A + B), & E_+ = \frac{\alpha + \beta}{1 + S} \\ \Psi_- = c_A(A - B), & E_- = \frac{\alpha - \beta}{1 - S} \end{cases}$$

復習

規格化を行うと,

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

$$\therefore c_A = \frac{1}{\sqrt{2(1+S)}}$$

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

$$\therefore c_A = \frac{1}{\sqrt{2(1-S)}}$$

p441 30

したがって、

$$\begin{cases} \Psi_+ = \frac{A+B}{\sqrt{2(1+S)}}, & E_+ = \frac{\alpha+\beta}{1+S} \\ \Psi_- = \frac{A-B}{\sqrt{2(1-S)}}, & E_- = \frac{\alpha-\beta}{1-S} \end{cases}$$

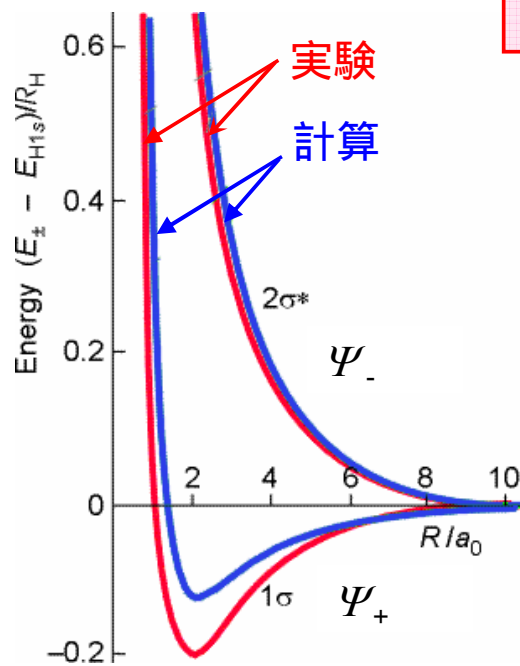
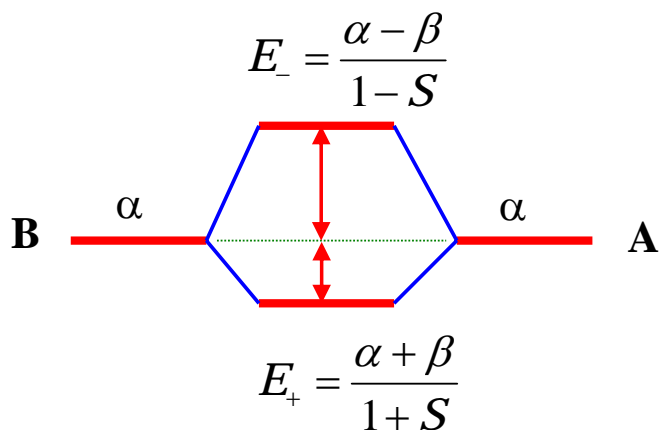


図14・18 水素分子イオンの分子ポテンシャルエネルギー曲線の計算結果と実験結果

31

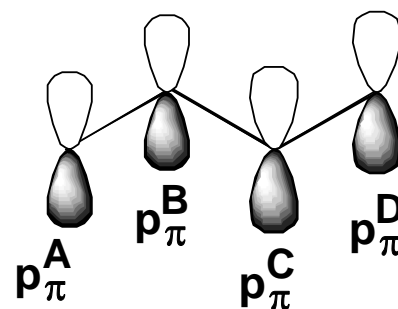
### 14・9(c) ブタジエンと 電子結合エネルギー

ブタジエンにヒュッケル近似を適用すると は次のように簡単になる。

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

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

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





## 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,  $\det(A)=a_{11}$

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

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

(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.

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

33

## 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.

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

34

行列式 を展開する . 余因子は  
次のようになる .

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

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

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

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

⋮

以下省略 . 各自で計算してみてください .

他の余因子もすべて計算すると ,

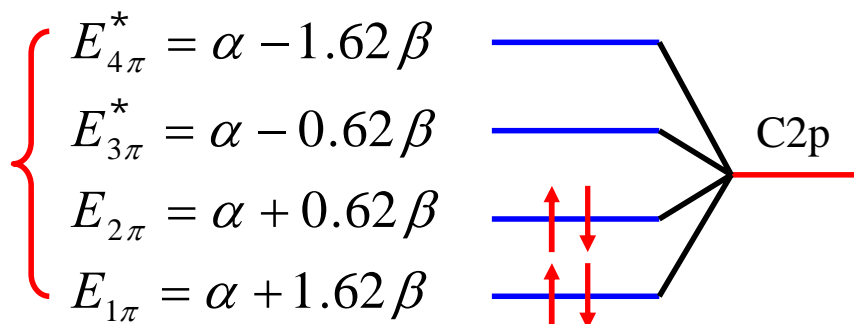
$$\det(A) = \sum_j a_{ij}A_{ij} = \sum_j (-1)^{i+j} a_{ij}M_{ij} = 4x^4 - 12x^2 + 4 = 0$$

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

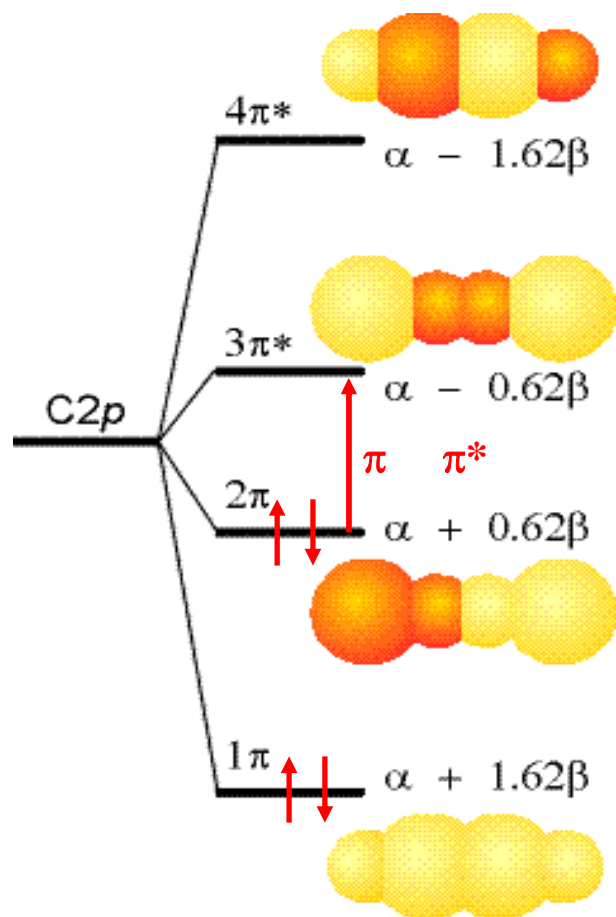
$$x^2 = \frac{3 \pm \sqrt{9-4}}{2}$$

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

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



$x = (\alpha - E)/\beta$ 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 .



全エネルギー  $E_\pi$  は

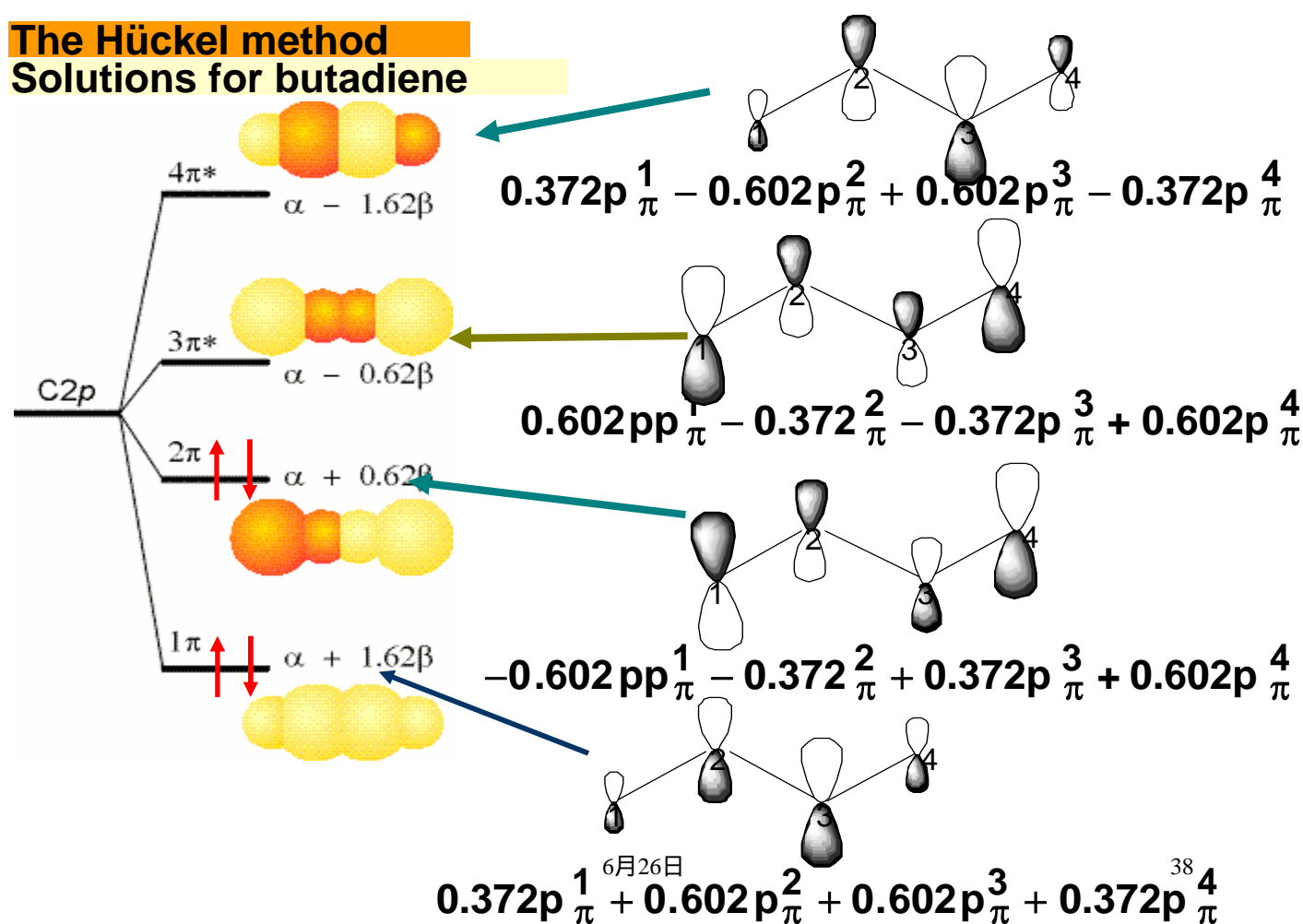
$$\begin{aligned} E_\pi &= 2E_{1\pi} + 2E_{2\pi} \\ &= 4\alpha + 2(0.62 + 1.62)\beta \\ &= 4\alpha + 4.48\beta \end{aligned}$$

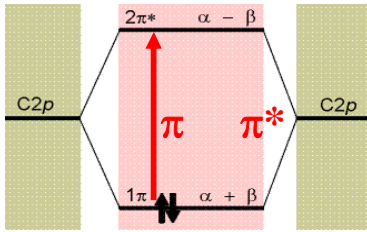
$\pi$   $\pi^*$  の励起エネルギーは

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

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.

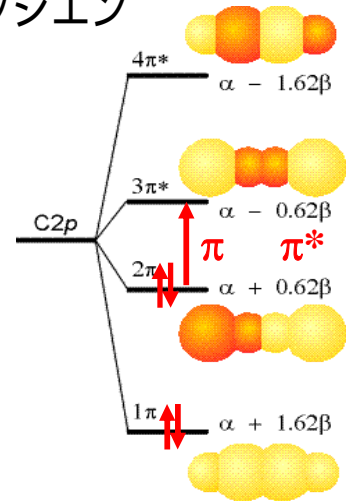
### The Hückel method Solutions for butadiene





エチレン

ブタジエン



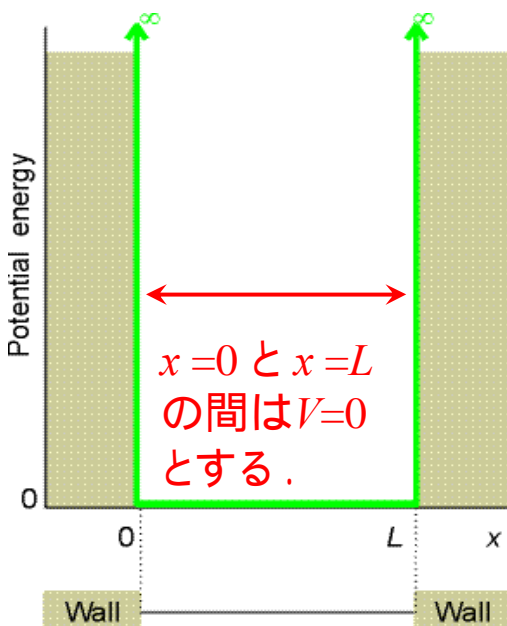
ブタジエンにおける  $\pi$   $\pi^*$  の励起エネルギーは

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

共役系が長くなると  $\pi$   $\pi^*$  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  $\pi$   $\pi^*$  遷移が起こり、吸収光の補色を示すようになる。

12・1 箱の中の粒子(a particle in a box)

図12・1のようなポテンシャルにしたがう自由粒子、すなわち1次元の箱の中の粒子の問題を量子力学的に取り扱う。



質量  $m$  の粒子は、 $x=0$  と  $x=L$  にある2つの無限の高さを持つ壁の間に閉じ込められている。簡単のために、この間のポテンシャルエネルギーはゼロとする。

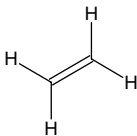
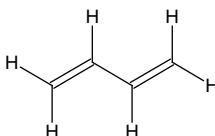
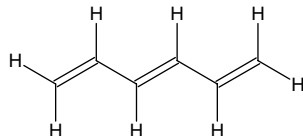
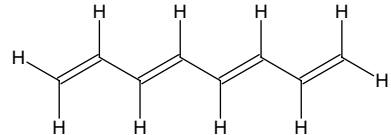
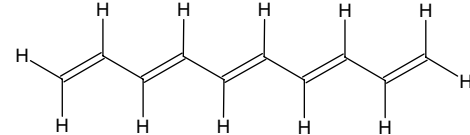
図12・1 通り抜けることができない壁のある、1次元領域にある粒子。 $x=0$  と  $x=L$  の間でポテンシャルエネルギーはゼロとする。


## 「箱の中の粒子」の問題は何の役に立つのか？

二重結合と単結合が交互に連なったポリエンでは、炭素原子の数が増えると、光の吸収極大が長波長側にずれてくる。炭素鎖が長くなると、青、緑、赤色の可視光を吸収するので色が着いて見える。炭素鎖が非常に長くなると可視光を全て反射するので金属光沢を持つようになる。これが、2000年にノーベル化学賞を受けた白川英樹博士が発見したポリアセチレン(CH)<sub>x</sub>である。

着色して見える物質は、ポリエンのように 共役系が分子内に広がった構造を持っており、構造と物性との関係を調べることは、「箱の中の粒子」の問題の応用である。

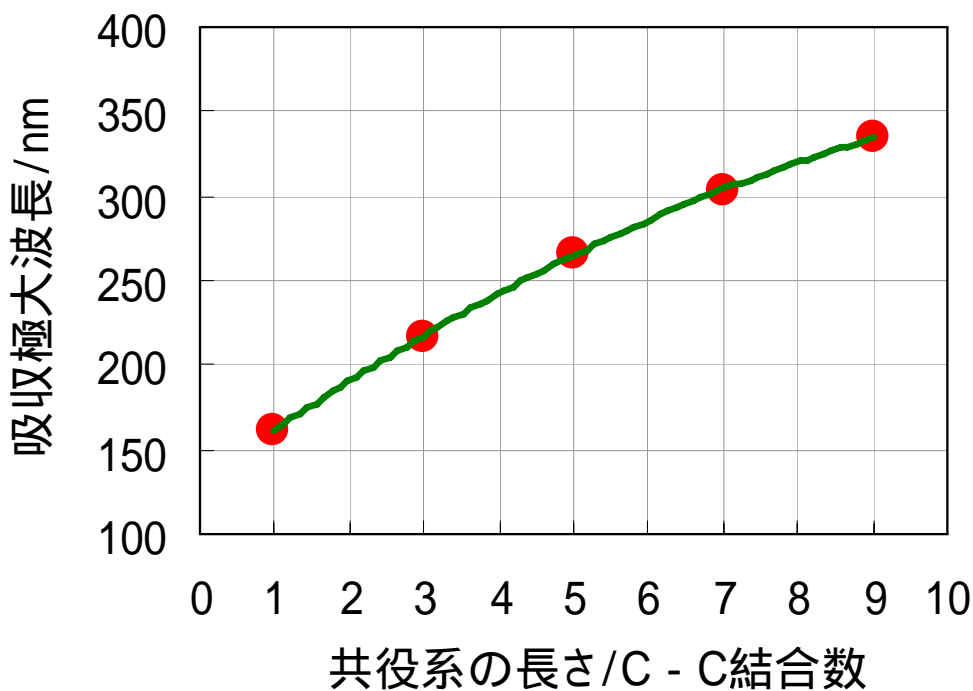
41

	共役系の長さ (C-C結合の数)	最大吸収波長 (実測値)
	1	162nm
	3	217nm
	5	266nm
	7	304nm
	9	334nm



42

## 共役系の長さとお吸収極大波長の関係



43

### 非局在化エネルギー

6月26日

ブタジエンの結合がC<sub>1-2</sub>とC<sub>3-4</sub>に局在しているとするとき、全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個の別々の結合のエネルギーの和よりも、 $0.48\beta$  (約-36kJmol<sup>-1</sup>)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。



6月26日, 番号, 氏名

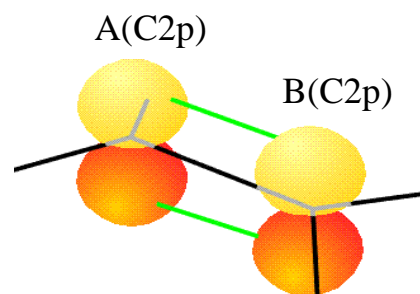
(1) エチレンの  $\pi$  オービタルを, 分子面に垂直な  $C2p$  オービタルの LCAO-MO として表すと 式のように書ける.

$$=c_A A + c_B B$$

変分法を用いて永年方程式を求めると 式が得られる.

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

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.



(2) 質問, 感想, 意見など.