

基礎量子化学

2012年4月～8月

6月8日 第8回

11章 分子構造

分子軌道法

11・5 異核二原子分子

多原子分子系の分子オービタル

11・6 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教授

前田史郎

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

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

教科書:

アトキンス物理化学(第8版)、東京化学同人

10章 原子構造と原子スペクトル

11章 分子構造

6月1日

自習問題11・6 Clのイオン化エネルギーは13.1eVである。HCl分子におけるσオービタルのエネルギーを求めよ。

[ヒント] S=0とするのは例題11・3と同じ。次のような解になることを示せ。

問題文から $\alpha_{\text{Cl}} = -13.1\text{eV}$, 例題11・3 から $\alpha_{\text{H}} = -13.6\text{eV}$, $\beta = -1.0\text{eV}$ とすると, $\tan^{-1}4.0 = 76.0^\circ$ であり,

$\zeta = 38.0^\circ$, $\cos \zeta = 0.79$, $\sin \zeta = 0.62$, $\cot \zeta = 1.28$ となる。

したがって,

$$E_- = -12.3 \text{ eV}, \quad \psi_- = -0.62 \psi_{\text{H}} + 0.79 \psi_{\text{Cl}}$$

$$E_+ = -14.4 \text{ eV}, \quad \psi_+ = 0.79 \psi_{\text{H}} + 0.62 \psi_{\text{Cl}}$$

(これは第6版の解答である。第8版の解答は誤りと思われる。第9版ではEは求めている。)

1

2

自習問題11・6 HClの分子オービタル

$\alpha_{\text{H}} = -13.6\text{eV}$, $\alpha_{\text{Cl}2p} = -13.1\text{eV}$ とすると, $\beta = -1.0\text{eV}$ のとき

$$\tan(2\zeta) = \frac{2|\beta|}{\alpha_{\text{Cl}} - \alpha_{\text{H}}} = \frac{2.0}{-13.1 + 13.6} = 4.0$$

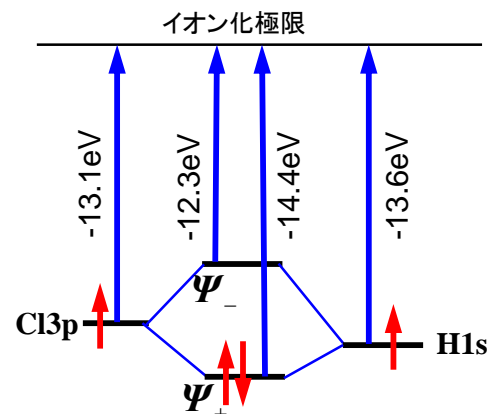
したがって, $2\zeta = \tan^{-1}4.0 = 76.0^\circ$ (34)式に代入すると

$$\begin{cases} \psi_+ = 0.79\psi_{\text{H}} + 0.62\psi_{\text{Cl}}, & E_+ = -13.1 - 1.28 = -14.4\text{eV} \\ \psi_- = -0.62\psi_{\text{H}} + 0.79\psi_{\text{Cl}}, & E_- = -13.6 + 1.28 = -12.3\text{eV} \end{cases}$$

404

自習問題11・6 Clのイオン化エネルギーは13.1eVである。HCl分子におけるσオービタルのエネルギーを求めよ。

$$\begin{cases} \psi_+ = 0.79\psi_{\text{H}} + 0.62\psi_{\text{Cl}}, & E_+ = -13.1 - 1.28 = -14.4\text{eV} \\ \psi_- = -0.62\psi_{\text{H}} + 0.79\psi_{\text{Cl}}, & E_- = -13.6 + 1.28 = -12.3\text{eV} \end{cases}$$



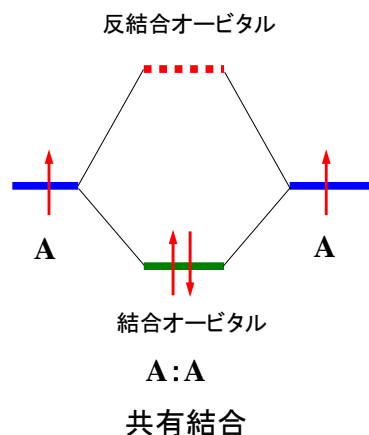
HClの場合, H1sとCl3pのエネルギー準位がほぼ等しいので, 分子オービタルへの寄与がほぼ等しい。したがって, HClはほぼ共有結合であるといえる。

$$\begin{cases} \psi_- = -A \sin \zeta + B \cos \zeta, & E_- = \alpha_A - \beta \cot \zeta & (11 \cdot 34a) \\ \psi_+ = A \cos \zeta + B \sin \zeta, & E_+ = \alpha_B + \beta \cot \zeta & (11 \cdot 34b) \end{cases}$$

3

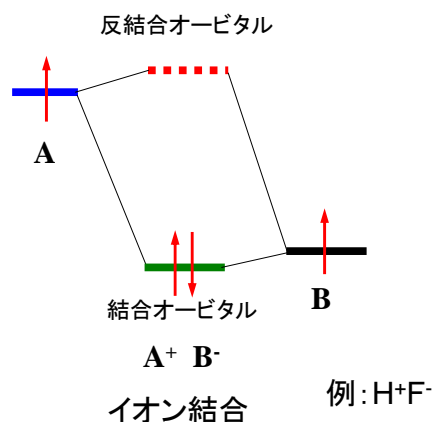
4

等核二原子分子



同じ元素同士の結合の場合が最も結合効果が大きく共有結合となる

異核二原子分子



異なる元素同士の結合の場合は、軌道エネルギーが大きく違うので電荷移動が生じ、イオン結合となる

5

生物応用化学科3年生 37~67, 701, 901-3 生物応用化学実験IV 物理化学系実験③ 「MOPACを使った分子軌道計算」 自習と予習レポートについて

物理化学系実験③を受講するためには、教科書の下記の範囲を予習して、課題をレポートにまとめて提出して下さい。予習レポートが提出されない場合、実験に参加することはできません。

自習:教科書「アトキンス物理化学(上)」第8版11章「分子構造」11.6節から11.8節(406-419ページ)を自習してください。実験の説明は、自習しているものとして行ないます。

レポート課題:ヒュッケル法について。A4版レポート用紙1枚にまとめて提出してください。レポートに表紙は不要です。

提出場所:工学部4号館316号室前レポート入れ

提出期限:6月11日午後1時

2011年度 授業内容

- | | |
|--------------------|-------------------|
| 1. 水素型原子の構造とスペクトル | 9. 等核二原子分子 |
| 2. 原子オービタルとそのエネルギー | 10. 異核二原子分子・多原子分子 |
| 3. スペクトル遷移と選択律 | 11. 混成オービタル |
| 4. 多電子原子の構造 | 12. 分子軌道法 |
| 5. 一重項状態と三重項状態 | 13. 変分原理 |
| 6. ボルン・オッペンハイマー近似 | 14. ヒュッケル分子軌道法(1) |
| 7. 原子価結合法 | 15. ヒュッケル分子軌道法(2) |
| 8. 水素分子 | |

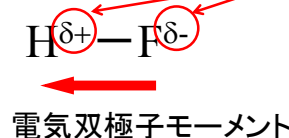
7

397

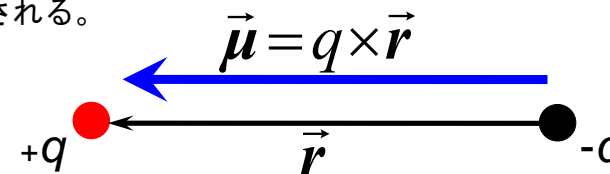
11・5 異核二原子分子

異核二原子分子では、共有結合における電子分布は、対等に分配されない。そのため、極性結合ができる。

例:HF



等しい大きさの正および負の電荷±qが距離rだけ離れているものを電気双極子という。双極子モーメントμは、qrの大きさと、負の電荷から正の電荷へ向かう方向を持ったベクトルによって表わされる。



8

(a) 極性結合

二原子分子ABの分子オービタル ψ は

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

結合の種類	結合における	
	Aの割合	Bの割合
純粋な共有結合 A_2	0.5	0.5
(等核二原子分子A=B)		
純粋なイオン結合 A^+B^-	0	1
極性結合 $A^{\delta+}B^{\delta-}$	$ c_A ^2$	$ c_B ^2$

9

極性結合では、

イオン化エネルギーが小さい方が、反結合オービタルに、
イオン化エネルギーが大きい方が、結合オービタルに、

寄与が大きい。

HFの場合、H1sとF2pのエネルギー準位の差が大きいので、分子オービタルへの寄与が大きく異なる。結合オービタルにある2個の電子はほとんど ψ (F2p)に見出される。

H-Fの結合は、ほぼイオン結合 ($H^+ : F^-$)と考えると良い。

図11-36 H原子とF原子の原子オービタルエネルギー準位と、この二つからできる分子オービタルのエネルギー準位。

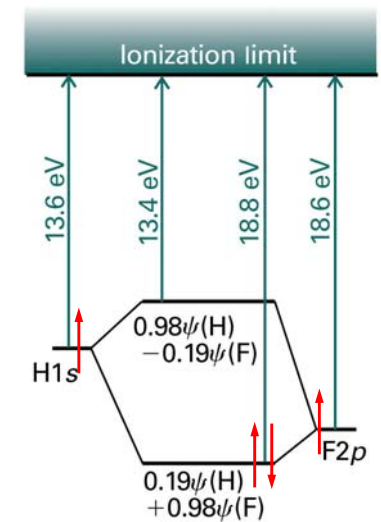


Figure 11-36
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

10

(b) 電気陰性度

電気陰性度 χ は、ある化合物の一部を構成するある原子が、電子を自分に引きつける能力の目安として、ポーリングによって導入されたパラメータである。

元素名	χ_P
H	2.2
C	2.6
N	3.0
O	3.4
F	4.0

(1) ポーリングの電気陰性度 χ_P

$$|\chi_A - \chi_B| = 0.102 \left\{ D_{A-B} - \frac{1}{2} (D_{A-A} + D_{B-B}) \right\}^{\frac{1}{2}}$$

ここで、 D は結合解離エネルギーである。

11

表14-4 ポーリングの電気陰性度

元素	H	C	N	O	F	Cl	Cs
χ_P	2.2	2.6	3.0	3.4	4.0	3.2	0.79

ハロゲン化合物の双極子モーメント

	HF	HCl	HBr	HI
μ/D	1.826	1.109	0.828	0.448

$$1D = 3.336 \times 10^{-30} \text{ Cm}$$

HFとHClを比べると：

HFは電気陰性度の差が大きく、分極が大きい。イオン結合性であるために双極子モーメントが大きい。

HClは電気陰性度の差が小さく、分極が小さい。共有結合性であるために双極子モーメントが小さい。

12

(2) マリケンの電気陰性度

$$\chi_M = \frac{1}{2}(I + E_{ca})$$

ここで、

I は元素のイオン化エネルギー、

E_{ca} は元素の電子親和力、

である。ポーリングの電気陰性度とマリケンの電気陰性度との関係

$$\chi_P \cong 1.35\chi_M^{1/2} - 1.37$$

元素名	χ_M
H	3.06
C	2.67
N	3.08
O	3.22
F	4.43

Table 14.4 Pauling (*italics*) and Mulliken electronegativities

大								He
H								2.20
3.06								
Li	Be	B	C	N	O	F	Ne	
0.98	1.57	2.04	2.55	3.04	3.44	3.98		
1.28	1.99	1.83	2.67	3.08	3.22	4.43	4.60	
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar	
0.92	1.31	1.61	1.90	2.19	2.58	3.16		
1.21	1.63	1.37	2.03	2.39	2.65	3.54	3.36	
K	Ca	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr	
0.82	1.00	1.81	2.01	2.18	2.55	2.96	3.0	
1.03	1.30	1.34	1.95	2.26	2.51	3.24	2.98	
Rb	Sr	In	Sn	Sb	Te	I	Xe	
0.82	0.95	1.78	1.96	2.05	2.10	2.66	2.6	
0.99	1.21	1.30	1.83	2.06	2.34	2.88	2.59	
Cs	Ba	Tl	Pb	Bi				
0.79	0.89	2.04	2.33	2.02				

Data: Pauling values: A.L. Allred, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 17, 215 (1961); L.C. Allen and J.E. Huheey, *ibid.*, 42, 1523 (1980). Mulliken values: L.C. Allen, *J. Am. Chem. Soc.* 111, 9003 (1989). The Mulliken values have been scaled to the range of the Pauling values.

ポーリングによる電気陰性度と結合の部分的イオン性の関係

電気陰性度がそれぞれ χ_A , χ_B である原子AとB, その間にできている一重結合のイオン性の量に関する近似式として次のような式を使うことができる。

$$\text{イオン性の量} = 1 - e^{-\frac{1}{4}(\chi_A - \chi_B)^2}$$

表 3-7 電気陰性度の差と一重結合の部分的イオン性との関係

$\chi_A - \chi_B$	イオン性の量	$\chi_A - \chi_B$	イオン性の量
0.2	1パーセント	1.8	55パーセント
.4	4	2.0	63
.6	9	2.2	70
.8	15	2.4	76
1.0	22	2.6	82
1.2	30	2.8	86
1.4	39	3.0	89
1.6	47	3.2	92

HCl

HF

ライナス・ポーリング
化学結合論入門
小泉正夫訳
共立出版(1968)

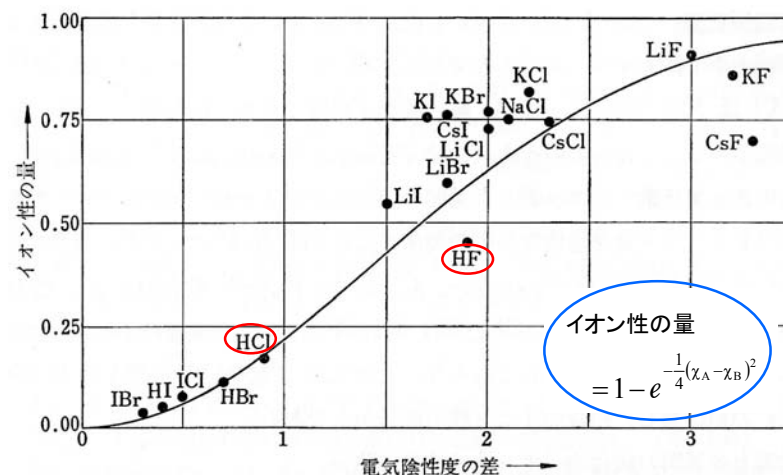


図 3-5 結合のイオン性の量と二つの原子の電気陰性度の差との関係を示す曲線。点は二原子分子の電気双極子モーメントの実測値から求めたもので、18個の結合に対して書いてある。

2個の原子の電気陰性度の差が1.7のとき50%のイオン性を持つ。ハロゲン元素とアルカリ金属元素との結合の性質は大部分イオン性である。

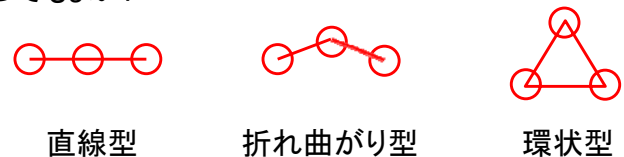
多原子分子系の分子オービタル

多原子分子の分子オービタルは、二原子分子のときと同じ仕方で作られるが、少しだけ違うのは、分子オービタルを組み立てるのにもっと多くの原子オービタルを使うことである。二原子分子と同様に、多原子分子の分子オービタルも分子全体に広がっている。分子オービタルは一般的な形、

$$\Psi = \sum_i c_i \chi_i$$

を持つ。 χ_i は原子オービタルで、和は分子中の全ての原子の全ての原子価殻オービタルについてとる。係数を求めるには、二原子分子の場合と同様に、永年方程式と永年行列式を立て、後者をエネルギーについて解き、ついでこれらのエネルギーを永年方程式に当てはめて、それぞれの分子オービタルについて原子オービタルの係数を求める。

二原子分子と多原子分子の主な違いは、とりうる形の多様性である。二原子分子は必ず直線であるが、たとえば三原子分子は直線形であってもよいし、決まった結合角を持つ折れ曲がった構造でも良いし、環状分子であってもよい。



三原子分子が取り得る形

多原子分子の形—結合長と結合角を指定すると決まる—を予測するには、分子の全エネルギーを種々の原子核位置について計算し、最低エネルギーを与える原子配置がどれであるかを決めればよい。

11・6 ヒュッケル近似

ヒュッケルが1931年に提唱した一組の近似を使うことによって、共役分子の π 分子オービタルのエネルギー準位図を作ることができる。

- 1) π オービタルは σ オービタルとは分離して取り扱う。(π 電子近似)
- 2) すべてのクーロン積分 α_{ij} を α 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 β_{ij} はすべて0とする。
- 5) 隣接する原子間の共鳴積分 β_{ij} を β に等しいとする。

はじめに、近似(1)と(2)を導入する。

π 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)

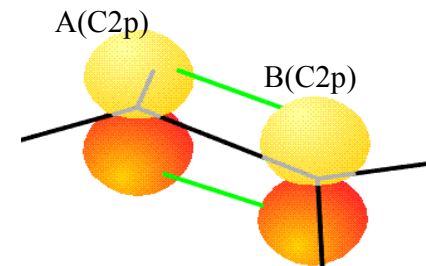
$$\psi = c_A A + c_B B \quad \text{①}$$

(2) ブタジエン butadiene

$$\psi = c_A A + c_B B + c_C C + c_D D \quad \text{②}$$

炭素原子 n の2pオービタルを ψ_n とすると、 π オービタルを n 個の ψ_n のLCAO-MOで書くと、

$$\Psi = \sum c_n \Psi_n \quad \text{③}$$



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。

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

ここで、

$$H_{ij} = \int \Psi_i^* \hat{H} \Psi_j d\tau \quad (5) \quad \begin{cases} i=j \text{ のとき, } H_{ii} = \alpha_i & ; \text{クーロン積分} \\ i \neq j \text{ のとき, } H_{ij} = \beta_{ij} & ; \text{共鳴積分} \end{cases}$$

$$S_{ij} = \int \Psi_i^* \Psi_j d\tau \quad (6) \quad \begin{cases} i \neq j \text{ のとき } S_{ii} = S, i=j \text{ のとき } S_{ii} = 1 \\ & ; \text{重なり積分} \end{cases}$$

21

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。

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

22

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

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。

23

(1) エテン ethene (エチレン ethylene)

永年方程式は次のようになる。

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

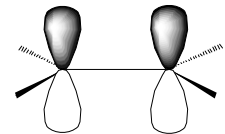
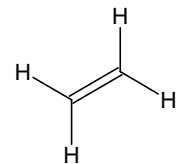
教科書の記述にしたがうと、

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

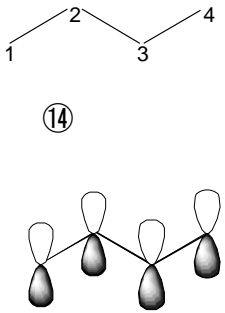
である。原子Aと原子Bは等価であるから、 $\alpha_A = \alpha_B = \alpha$, $\beta_{AB} = \beta_{BA} = \beta$ とすると、

$$\begin{vmatrix} \alpha - E & \beta - ES \\ \beta - ES & \alpha - E \end{vmatrix} = 0 \quad (13) \quad (11 \cdot 37)$$

24



(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 β_{ij} はすべて 0 とする。
- 5) 隣接する原子間の共鳴積分 β_{ij} を β 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: β
- (3) 他のすべての要素: 0

となり、計算が容易になる。

11・6(a) エテン(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、

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

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

$$\therefore E_{\pm} = \alpha \pm \sqrt{\alpha^2 - (\alpha^2 - \beta^2)}$$

$$= \alpha \pm \beta$$

全エネルギー E_{π} は

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

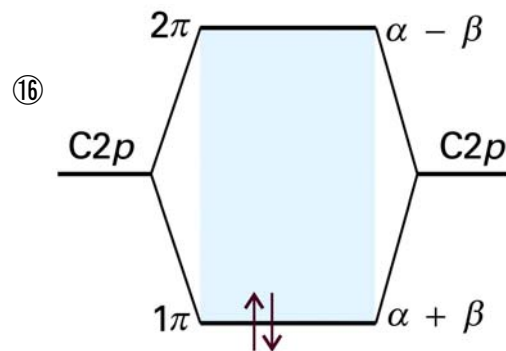


Figure 11-38
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition
© 2006 Peter Atkins and Adrian de Paula

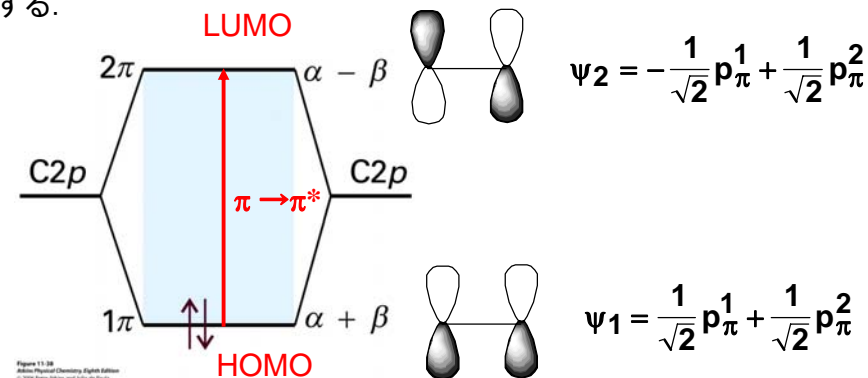
図11・38 エチレンのヒュッケル分子オービタルのエネルギー準位図

エチレンでは

最高被占分子オービタル(HOMO) \rightarrow 1π オービタル

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



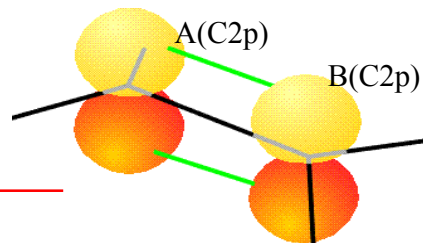
$\pi \rightarrow \pi^*$ の励起エネルギーは $|E_{-} - E_{+}| = 2|\beta|$ である。

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

π 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。

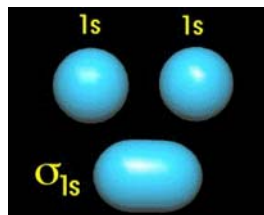
エテン ethene (エチレン ethylene)

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



二原子分子ABの分子オービタルとして LCAO-MO を用いる。

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

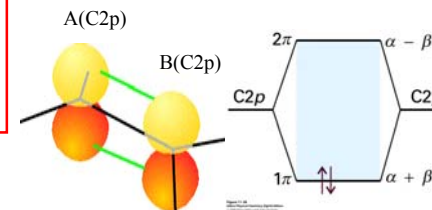


LCAO-MOの係数の決め方

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。

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



①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。

結合性オービタル $1\pi(E_+)$ では、

$$\begin{aligned} E_+ &= \alpha + \beta \\ c_A(\alpha - \alpha - \beta) + c_B\beta &= 0 \\ -c_A\beta + c_B\beta &= 0 \end{aligned}$$

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

反結合性オービタル $2\pi^*(E_-)$ では、

$$\begin{aligned} E_- &= \alpha - \beta \\ c_A(\alpha - \alpha + \beta) + c_B\beta &= 0 \\ c_A\beta + c_B\beta &= 0 \end{aligned}$$

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

②波動関数の規格化条件から係数を計算する。

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

規格化を行うと、

$$\int \Psi_+^2 d\tau = c_A^2 \int A^2 d\tau + c_A^2 \int B^2 d\tau + 2c_A^2 \int AB d\tau = 2c_A^2 + 2c_A^2 S = 2c_A^2 = 1$$

$$\text{重なり積分 } S_{ij} (i \neq j) = 0$$

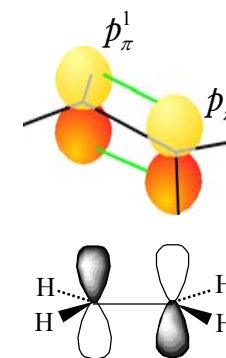
$$\therefore c_A = \frac{1}{\sqrt{2}}$$

$$\int \Psi_-^2 d\tau = c_A^2 \int A^2 d\tau + c_A^2 \int B^2 d\tau - 2c_A^2 \int AB d\tau = 2c_A^2 - 2c_A^2 S = 2c_A^2 = 1$$

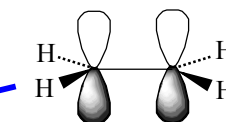
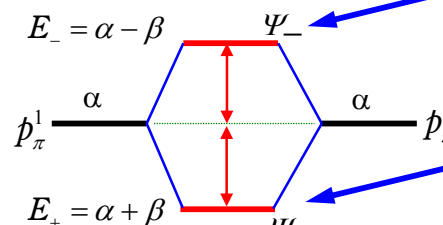
$$\therefore c_A = \frac{1}{\sqrt{2}}$$

したがって、

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



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



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

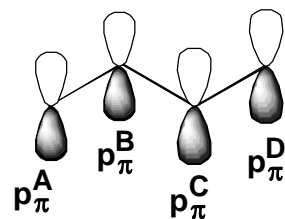
11・6(c) ブタジエンと π 電子結合エネルギー

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

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



33

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。

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

34

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、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。

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

35

行列式⑬を展開する。余因子は

次のようになる。

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

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

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

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

⋮

以下省略。各自で計算してみてください。

36

他の余因子もすべて計算すると,

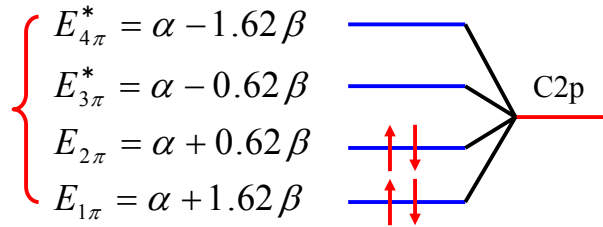
$$\det(A) = \sum_j a_{ij} A_{ij} = \sum_j (-1)^{i+j} a_{ij} M_{ij} = 4x^4 - 12x^2 + 4 = 0$$

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

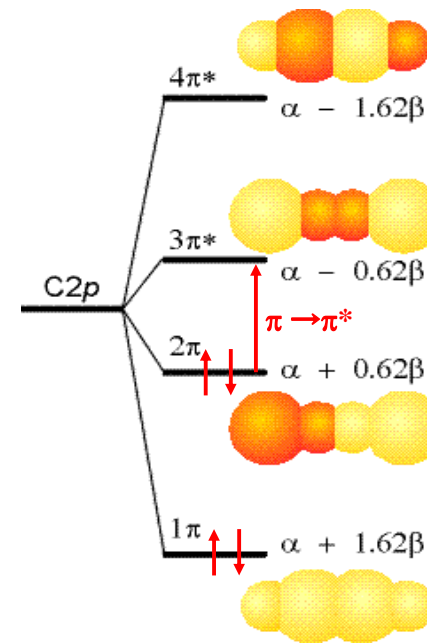
$$x^2 = \frac{3 \pm \sqrt{9-4}}{2}$$

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

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



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

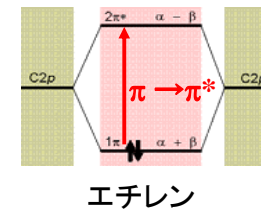
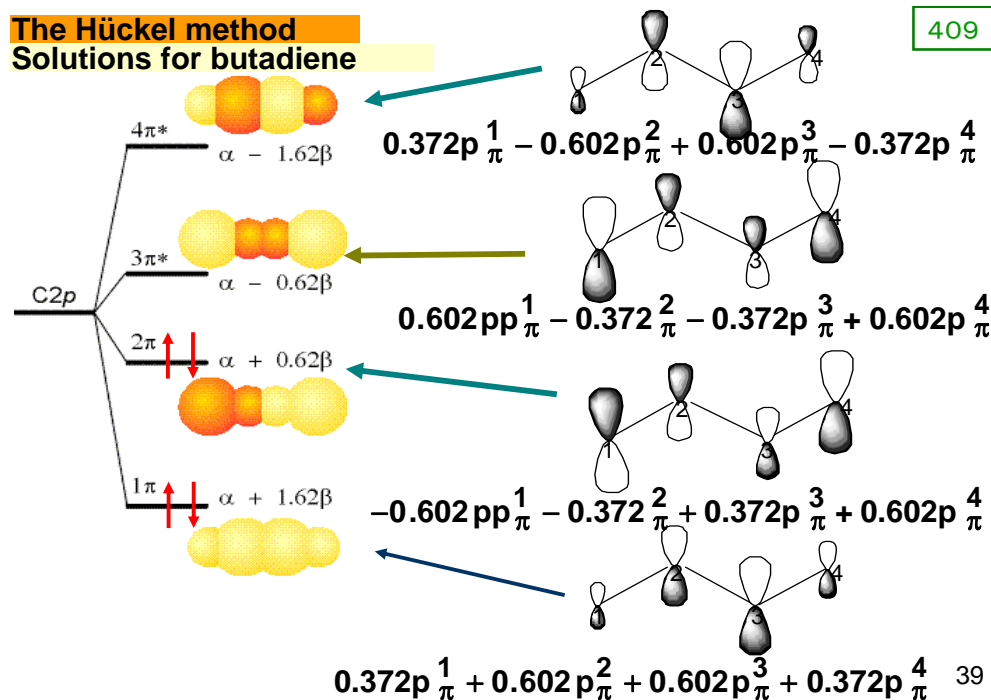
$$\begin{aligned} E\pi &= 2E_{1\pi} + 2E_{2\pi} \\ &= 4\alpha + 2(0.62 + 1.62)\beta \\ &= 4\alpha + 4.48\beta \end{aligned}$$

$\pi \rightarrow \pi^*$ の励起エネルギーは

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

図11・39 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 π 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.

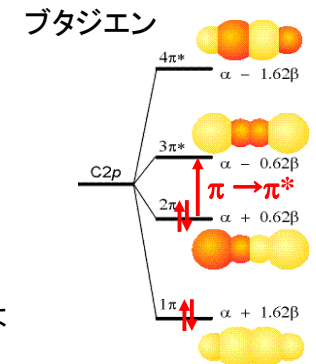
The Hückel method Solutions for butadiene



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

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

π 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

410

ブタジエンのπ結合がC₁₋₂とC₃₋₄に局在しているとする、全π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π結合のエネルギーの和よりも、0.48β(約-36kJmol⁻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。



41

EX

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				$\begin{vmatrix} x & 1 & 0 & 0 \\ 1 & x & 1 & 0 \\ 0 & 1 & x & 1 \\ 0 & 0 & 1 & x \end{vmatrix} = 0$
2:	1.00	0.00			
3:	0.00	1.00	0.00		
4:	0.00	0.00	1.00	0.00	

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/>

42

Orbital Energies and Molecular Orbitals

EX

	1	2	3	4	
-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_πは、 E_π = 4α + 4.47β

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

43

Orbital Energies and Molecular Orbitals

EX

	1	2	3	4	
-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

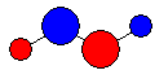
Resonance Energy = (0.47214) x beta



$0.372p_{\pi}^1 + 0.602p_{\pi}^2 + 0.602p_{\pi}^3 + 0.372p_{\pi}^4$ $-0.602p_{\pi}^1 - 0.372p_{\pi}^2 + 0.372p_{\pi}^3 + 0.602p_{\pi}^4$

44

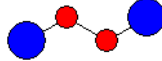
$$4: -1.6180 \beta \\ +0.3717 \chi_1 - 0.6015 \chi_2 + 0.6015 \chi_3 - 0.3717 \chi_4$$



4π*

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

$$3: -0.6180 \beta \\ -0.6015 \chi_1 + 0.3717 \chi_2 + 0.3717 \chi_3 - 0.6015 \chi_4$$



LUMO

3π*

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

$$2: 0.6180 \beta \\ +0.6015 \chi_1 + 0.3717 \chi_2 - 0.3717 \chi_3 - 0.6015 \chi_4$$



HOMO

2π

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

$$1: 1.6180 \beta \\ +0.3717 \chi_1 + 0.6015 \chi_2 + 0.6015 \chi_3 + 0.3717 \chi_4$$



1π

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

真上から見た図

45

EX

ヒュッケル近似: 結合次数と電子密度

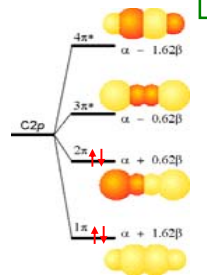
クールソンは結合次数 p_{ab} を次式のように定義した.

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

ここで, n_{μ} は, μ 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, μ 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.

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



EX

46

ブタジエンの各結合の結合次数

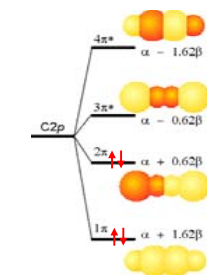
EX

	$\phi[1]$	$\phi[2]$	$\phi[3]$	$\phi[4]$
$\chi[1]$	+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

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

$$p_{12} = \sum_{\mu=1}^2 2c_{1\mu} c_{2\mu} = 2c_{11}c_{21} + 2c_{12}c_{22} \\ = 2 \times 0.3717 \times 0.6015 + 2 \times 0.6015 \times 0.3717 \\ = 0.8943$$

$$p_{23} = \sum_{\mu=1}^2 2c_{2\mu} c_{3\mu} = 2c_{21}c_{31} + 2c_{22}c_{32} \\ = 2 \times 0.6015 \times 0.6015 + 2 \times 0.3717 \times (-0.3717) \\ = 0.4473$$



47

ブタジエンの各炭素原子上の電子密度

EX

	$\phi[1]$	$\phi[2]$	$\phi[3]$	$\phi[4]$
$\chi[1]$	+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

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

$$q_1 = \sum_{\mu=1}^2 2c_{1\mu}^2 = 2c_{11}^2 + 2c_{12}^2 \\ = 2 \times (0.3717^2 + 0.6015^2) \\ = 1.0000$$

$$q_2 = \sum_{\mu=1}^2 2c_{2\mu}^2 = 2c_{21}^2 + 2c_{22}^2 \\ = 2 \times (0.6015^2 + 0.3717^2) \\ = 1.0000$$

$$q_3 = \sum_{\mu=1}^2 2c_{3\mu}^2 = 2c_{31}^2 + 2c_{32}^2 \\ = 2 \times \{0.6015^2 + (-0.3717^2)\} \\ = 1.0000$$

$$q_4 = \sum_{\mu=1}^2 2c_{4\mu}^2 = 2c_{41}^2 + 2c_{42}^2 \\ = 2 \times (0.3717^2 + 0.6015^2) \\ = 1.0000$$

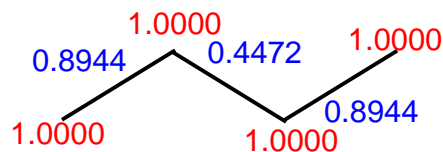
48

結合次数と電子密度

EX

	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。



49

Electron Population on atom π 電子密度

EX

atom Population

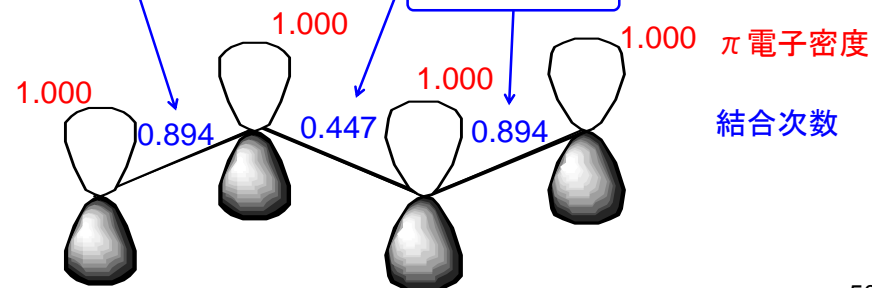
1	1.00000
2	1.00000
3	1.00000
4	1.00000

単純ヒュッケル法
計算出力例

結合次数: π 電子がどの程度非局在化したかを表すパラメータ

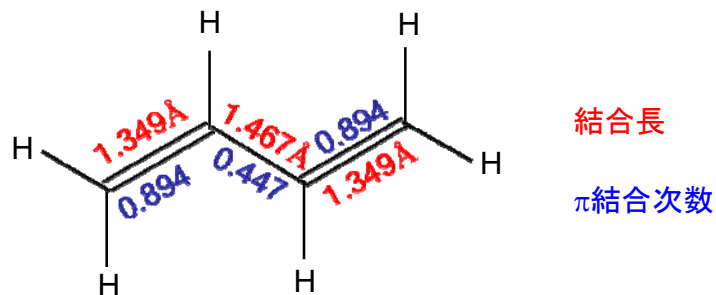
Bond-Order Matrix

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



50

EX



- (1) 両端の2重結合C1-C2(C3-C4)は π 結合次数が1より減少し(0.894), エチレンより弱く長くなっている(1.349Å).
- (2) 中央の単結合C2-C3の π 結合次数は0より大きくなって(0.447), 二重結合性を帯びて短くなっている(1.467Å).

51

14・9 (d)ベンゼンと芳香族安定性

411

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C₁とC₆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,

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

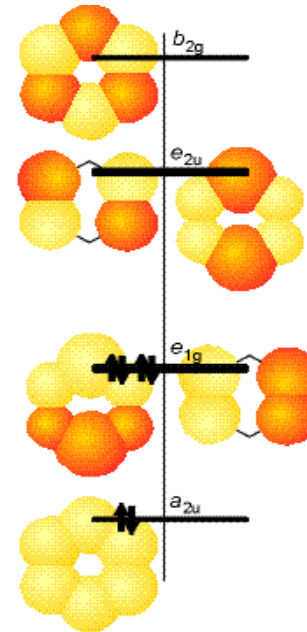
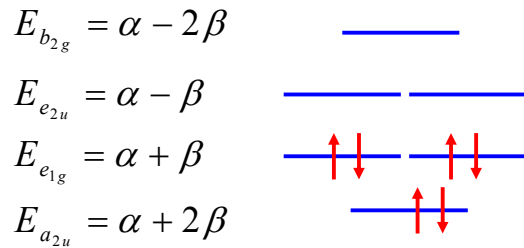
52

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

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。

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



全エネルギー E_{π} 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

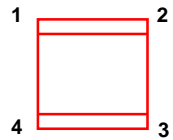
$$\begin{aligned} E_{\pi} &= 3 \times E_{\pi}(\text{エチレン}) \\ &= 3 \times 2(\alpha + \beta) = 6\alpha + 6\beta \end{aligned}$$

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

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。

例題 11・5 非局在化エネルギーの見積もり

ヒュッケル近似を使ってシクロブタジエンの π オービタル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

$$\begin{array}{l} 1: 0.00 \\ 2: 1.00 \ 0.00 \\ 3: 0.00 \ 1.00 \ 0.00 \\ 4: 1.00 \ 0.00 \ 1.00 \ 0.00 \end{array}$$

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

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

	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_{π} は, $E_{\pi} = 4\alpha + 4\beta$

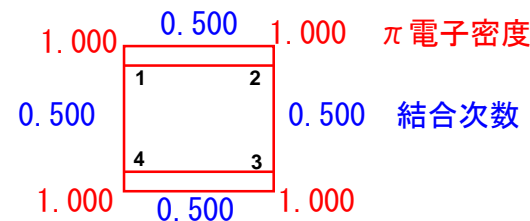
非局在化安定化エネルギー (Resonance Energy) は **ゼロ** である.

Electron Population on atom π 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



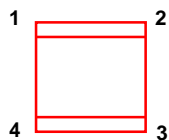
6月8日, 番号, 氏名

(1) 例題11・5 非局在化エネルギーの見積もり

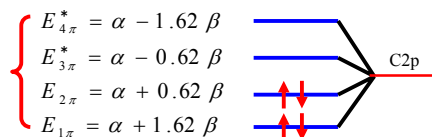
ヒュッケル近似を使ってシクロブタジエンの π オービタルに対する永年方程式を書き, これを展開せよ.

そして,

- ① 4つのエネルギー準位のエネルギー
- ② 全エネルギー E_{π}
- ③ 非局在化エネルギー



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.



1,3-ブタジエンのエネルギー準位図

(2) 質問, 感想, 意見など.