

6月6日 第8回 11章 分子構造

11・5 異核二原子分子

(c) 変分原理

(d) 二つの簡単な場合:

(1) 等核二原子分子の場合

(2) 異核二原子分子の場合

11・6 ヒュッケル近似

休講 6月13日(金)1時間目

補講 6月27日(金)3時間目118M

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>

1

5月24日

(1) 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,

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

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

(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。)

自習問題11・6 HClの分子オービタル

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

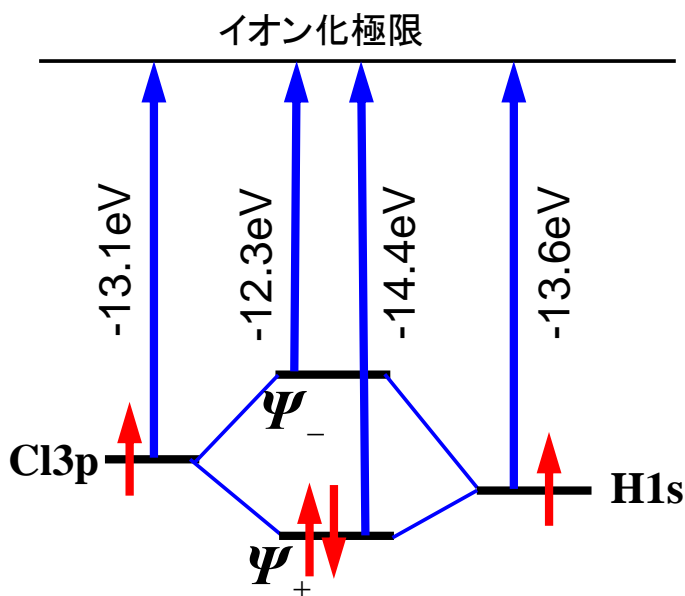
$$\begin{aligned}\tan(2\zeta) &= \frac{2|\beta|}{\alpha_{Cl} - \alpha_H} = \frac{2.0}{-13.1 + 13.6} \\ &= 4.0\end{aligned}$$

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

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

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

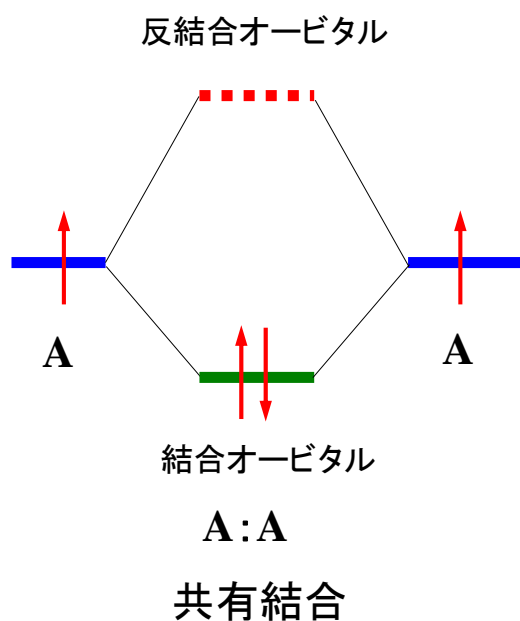
3



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.

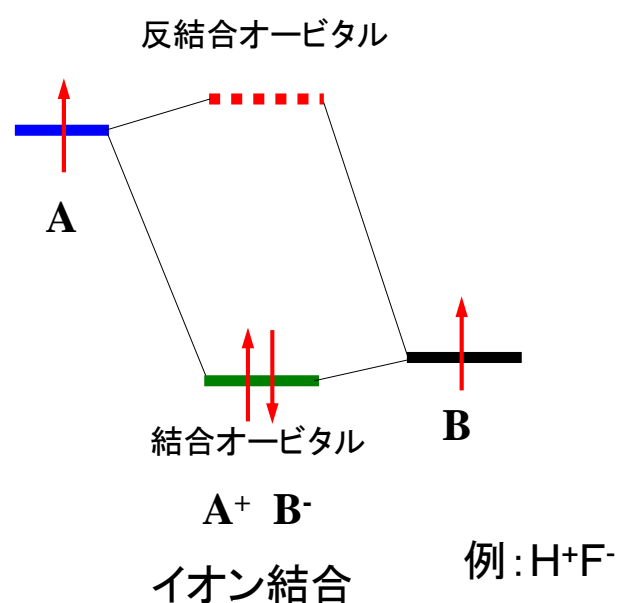
4

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

2014年度 授業内容

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

6

分子オービタルをLCAO-MOで表すときの係数を求める方法。

任意の関数を使ってエネルギー計算すると、その計算値は真のエネルギーより決して小さくはない。

これを、**変分原理** という。

多原子分子の場合には、シュレディンガー方程式を厳密に解いて真の波動関数を求めることができないので、パラメータ(変数)を含むもっともらしい試行関数 $\psi^{(1)}$ を用いてエネルギー $E^{(1)}$ を計算する。変分原理により、 $E^{(1)}$ は真のエネルギー $E^{(0)}$ よりも必ず高いことになる。 $\psi^{(1)}$ のパラメータを変化させて $E^{(1)}$ を計算しても、必ず $E^{(1)} \geq E^{(0)}$ である。そこで、 $E^{(1)}$ が最小になるようにパラメータを決めたときの $E^{(1)}$ がもっとも真のエネルギー $E^{(0)}$ に近い値となる。

7

レーリー・リッツの変分法

試行関数を、パラメータ(変分パラメータという)を含む適当な関数系 $\{\phi_j\}$ を使って展開し、その係数を変分法で最適化する。

$$\Phi = c_1\phi_1 + c_2\phi_2 + c_3\phi_3 + c_4\phi_4 + \cdots + c_n\phi_n \quad (1)$$

エネルギー E の期待値を求めると、

$$E = \langle \hat{H} \rangle = \frac{\int \Phi^* \hat{H} \Phi d\tau}{\int \Phi^* \Phi d\tau} = \frac{\int (c_1\phi_1 + \cdots)^* \hat{H} (c_1\phi_1 + \cdots) d\tau}{\int (c_1\phi_1 + \cdots)^* (c_1\phi_1 + \cdots) d\tau}$$

$$= \frac{\sum_i \sum_j c_i^* H_{ij} c_j}{\sum_i \sum_j c_i^* S_{ij} c_j} \quad (2) \quad \text{ここで, } \begin{cases} H_{ij} = \int \phi_i^* \hat{H} \phi_j d\tau \\ S_{ij} = \int \phi_i^* \phi_j d\tau \end{cases}$$

8

(2)を整理すると,

$$E \sum_i \sum_j c_i^* S_{ij} c_j = \sum_i \sum_j c_i^* H_{ij} c_j \quad (3)$$

この E を最小にするためには, 各変数 c_i について,

$$\frac{\partial E}{\partial c_i} = 0 \quad \text{または} \quad \frac{\partial E}{\partial c_i^*} = 0$$

まず c_i^* で偏微分すると,

$$\frac{\partial E}{\partial c_i^*} \sum_i \sum_j c_i^* S_{ij} c_j + E \sum_j S_{ij} c_j = \sum_j H_{ij} c_j \quad (3)$$

$$\frac{\partial E}{\partial c_i^*} = 0 \quad \text{であるから,} \quad \sum_j (H_{ij} - ES_{ij}) c_j = 0 \quad (4)$$

9

$$\sum_j (H_{ij} - ES_{ij}) c_j = 0 \quad (j = 1, 2, \dots, n) \quad (5)$$

(5)を**永年方程式**という. 永年方程式を行列式の形で書くと,

$$\begin{vmatrix} H_{11} - ES_{11} & H_{12} - ES_{12} & \cdots & H_{1n} - ES_{1n} \\ H_{21} - ES_{21} & \ddots & & \\ & & \ddots & \\ H_{n1} - ES_{n1} & & & H_{nn} - ES_{nn} \end{vmatrix} = 0 \quad (6)$$

H_{ij} , S_{ij} の値が計算できればこの永年方程式を解いて, エネルギー固有値を得ることができる.

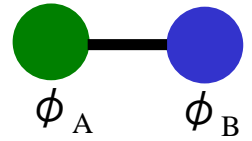
$$\begin{cases} H_{ij} = \int \phi_i^* \hat{H} \phi_j d\tau \\ S_{ij} = \int \phi_i^* \phi_j d\tau \end{cases}$$

10

根拠11・3 変分原理を異核二原子分子に当てはめること

二原子分子ABの分子オービタルとして LCAO-MO を用いる。

$$\psi = c_A \phi_A + c_B \phi_B$$



ここで、 ϕ_A および ϕ_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、 ψ は規格化されているが、AOである ϕ_A と ϕ_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。

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

11

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

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

ここで、 $S = \int \phi_A \phi_B d\tau$ は **重なり積分** である。

12

分子

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

ここで,

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

13

したがって, エネルギー期待値 E は,

$$E = \frac{c_A^2 \alpha_A + c_B^2 \alpha_B + 2c_A c_B \beta}{c_A^2 + c_B^2 + 2c_A c_B S} \quad (11 \cdot 28)$$

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,

$$E(c_A^2 + c_B^2 + 2c_A c_B S) = c_A^2 \alpha_A + c_B^2 \alpha_B + 2c_A c_B \beta \quad \textcircled{1}$$

14

①式を c_A で偏微分し, $\frac{\partial E}{\partial c_A}$ をゼロとする.

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

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

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

①式を c_B で偏微分し, $\frac{\partial E}{\partial c_B}$ をゼロとする.

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

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

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

15

したがって, 次の連立方程式(永年方程式)を解けばよい.

400

$$\begin{cases} c_A(\alpha_A - E) + c_B(\beta - ES) = 0 \\ c_B(\alpha_B - E) + c_A(\beta - ES) = 0 \end{cases} \quad (11 \cdot 25)$$

行列の形に書くと,

$$\begin{pmatrix} \alpha_A - E & \beta - ES \\ \beta - ES & \alpha_B - E \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_A \\ c_B \end{pmatrix} = 0 \quad \text{永年方程式} \\ \text{(secular equation)}$$

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 $\psi=0$ となるので無意味である).

$$\begin{vmatrix} \alpha_A - E & \beta - ES \\ \beta - ES & \alpha_B - E \end{vmatrix} = 0 \quad (11 \cdot 29)$$

展開すると,

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

16

数値例11・2 変分原理の応用(1)

式(11・29)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.

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

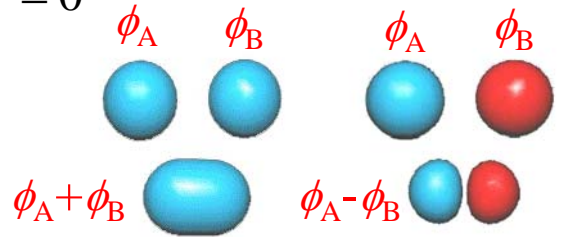
$$(\alpha - E)(\alpha - E) - (\beta - ES)^2 = 0$$

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

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

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

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



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

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

数値例11・2 変分原理の応用(1)

[別解1]

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

$$(\alpha - E) = \pm(\beta - ES)$$

$$E - \alpha \pm (\beta - ES) = 0$$

$$E(1 \mp S) = \alpha \mp \beta$$

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

[別解2]

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

各要素を $\beta - ES$ で割り $\frac{\alpha - E}{\beta - ES} \equiv x$ とおく.

$$\begin{vmatrix} x & 1 \\ 1 & x \end{vmatrix} = x^2 - 1 = 0$$

$$\therefore x = \pm 1$$

$$\frac{\alpha - E}{\beta - ES} = \pm 1$$

$$\alpha - E = \pm \beta \mp ES$$

$$E \mp ES = \alpha \mp \beta$$

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

[別解3] ([別解1]とよく似ている)

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

$$\{(\alpha - E) + (\beta - ES)\}\{(\alpha - E) - (\beta - ES)\} = 0$$

$$\alpha^2 - b^2 = (\alpha + b)(\alpha - b)$$

第1項がゼロであるとする、

$$(1)(\alpha - E) + (\beta - ES) = 0$$

$$E(1 + S) = \alpha + \beta$$

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

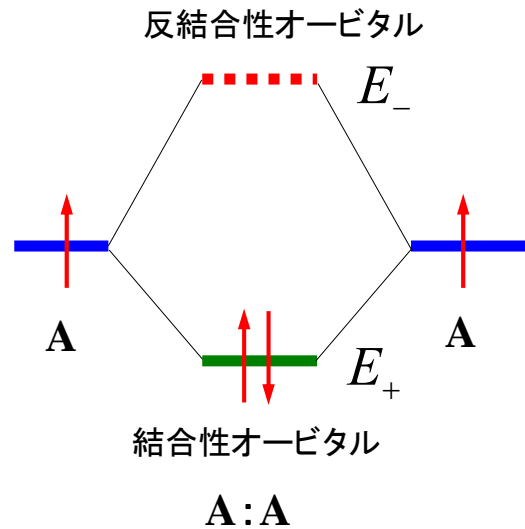
第2項がゼロであるとする、

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

$$E(1 - S) = \alpha - \beta$$

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

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



19

永年方程式を解いてエネルギー E_{\pm} が求まったら、次のステップは波動関数 ψ_{\pm} を求めることである。そのためには係数 C_i を求める必要がある。

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^*

しかしながら、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規格化条件を課す。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。

20

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, $\beta < 0$ であるから, $E_+ < E_-$ である.

(1) 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

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

(2) 反結合性オービタル (E_-) では,

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

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

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

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

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

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

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

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

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

規格化を行うと,
$$\begin{aligned} \int \Psi_+^2 d\tau &= c_A^2 \int A^2 d\tau + c_A^2 \int B^2 d\tau + 2c_A^2 \int AB d\tau \\ &= 2c_A^2 + 2c_A^2 S \\ &= 1 \end{aligned}$$

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

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

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

したがって、

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

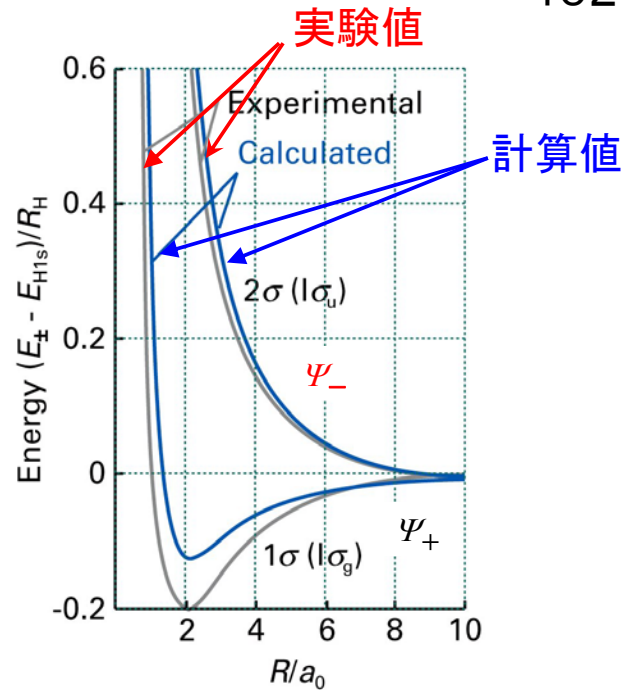
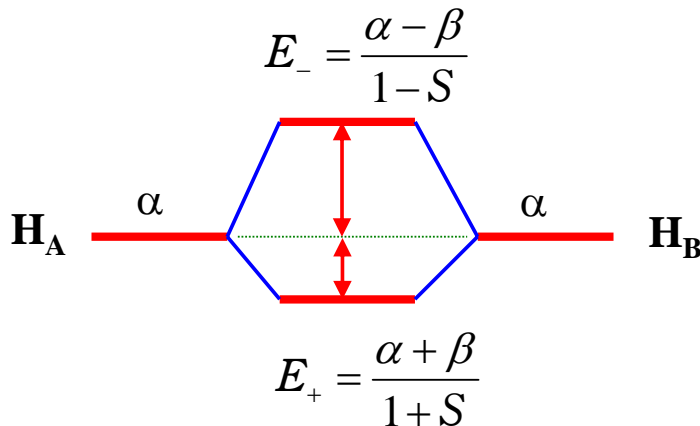


Figure 11-16
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

図11・16 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

25

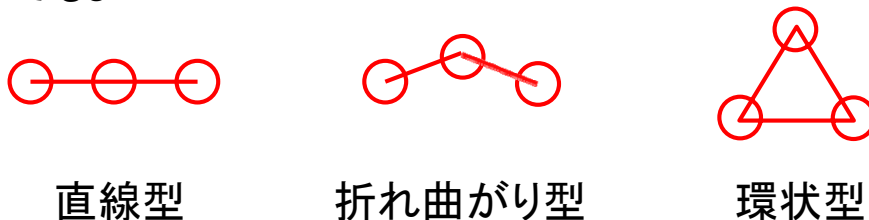
多原子分子系の分子オービタル

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。



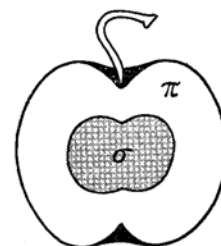
三原子分子が取り得る形

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。

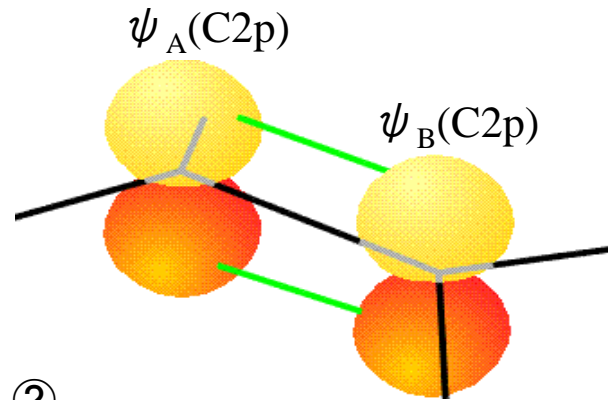


はじめに、近似(1)と(2)を導入する。

共役分子の π 分子オービタルを、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)

$$\psi = c_A \psi_A + c_B \psi_B \quad (1)$$



(2) ブタジエン butadiene

$$\psi = c_A \psi_A + c_B \psi_B + c_C \psi_C + c_D \psi_D \quad (2)$$

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、

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

29

変分法を用いる。エネルギー期待値 E を求めて、 $\frac{\partial E}{\partial c_n} = 0$ 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

30

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.

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

31

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

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.

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

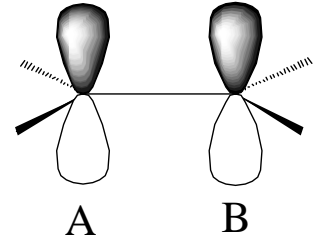
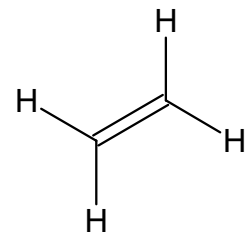
これを永年方程式という.

32

(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、

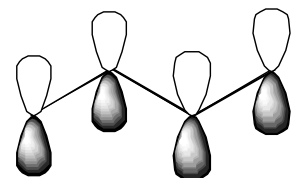
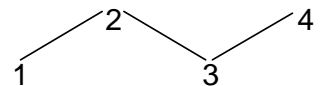
$$\left\{ \begin{array}{l} i=j \text{ のとき, } H_{ii} = \alpha_i \text{ ; クーロン積分} \\ i \neq j \text{ のとき, } H_{ij} = \beta_{ij} \text{ ; 共鳴積分} \\ i \neq j \text{ のとき } S_{ii} = S, \text{ } i=j \text{ のとき } S_{ii} = 1 \text{ ; 重なり積分} \end{array} \right.$$

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

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

(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。

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

← ヒュッケル近似

となり、計算が容易になる。

35

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。

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

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

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

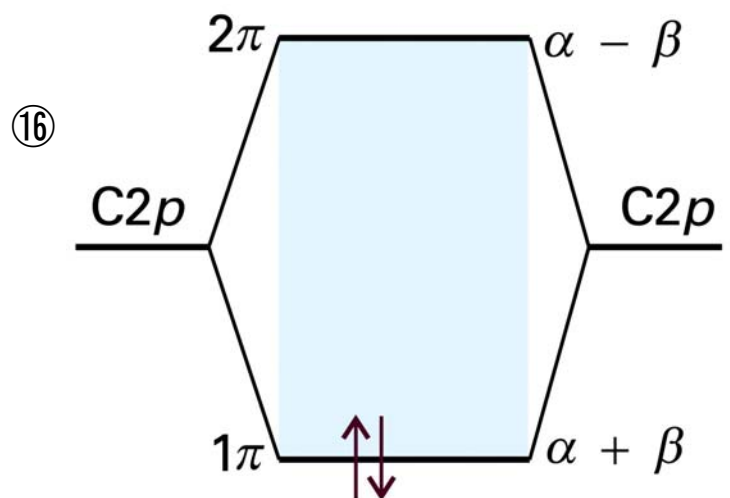


Figure 11-38
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

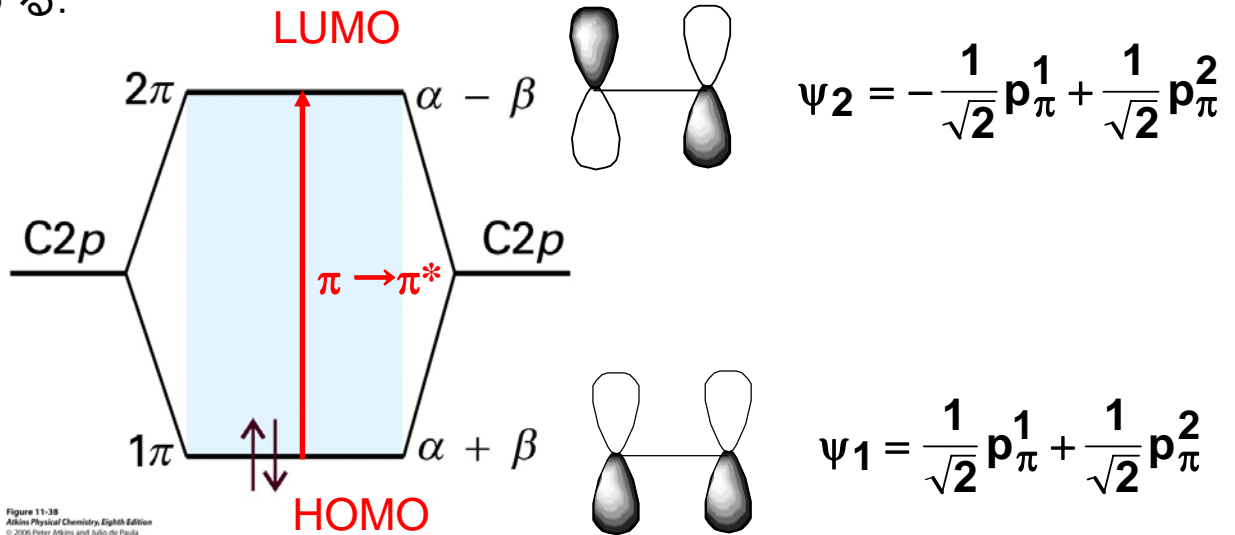
図11・38 エチレンのヒュッケル分子オービタルのエネルギー準位図

36

エチレンでは

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



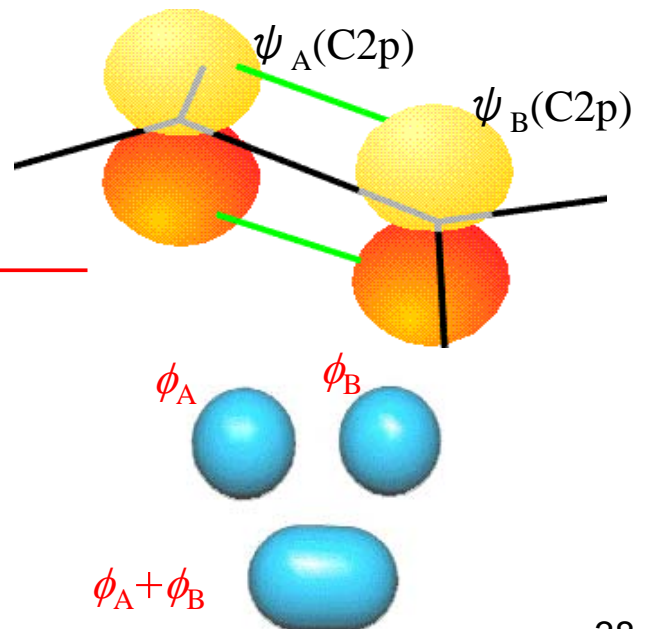
$\pi \rightarrow \pi^*$ の励起エネルギーは $|E_- - E_+| = 2|\beta|$ である.

○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は, 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)

$$\psi = c_A \psi_A + c_B \psi_B$$



二原子分子 AB の分子オービタルとして LCAO-MO を用いる.

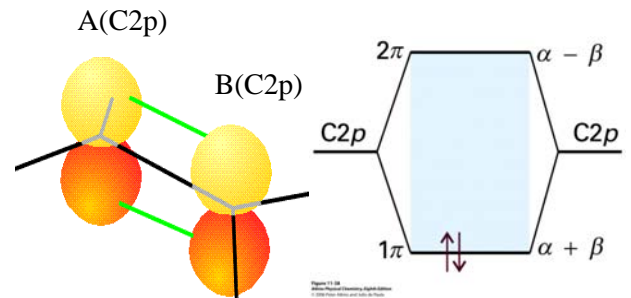
$$\psi = c_A \phi_A + c_B \phi_B$$

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。

永年方程式

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



- 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、

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

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

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

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

反結合性オービタル $2\pi^* (E_-)$ では、

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

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

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

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

- ②波動関数の規格化条件から係数を計算する。

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

規格化を行うと、

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

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

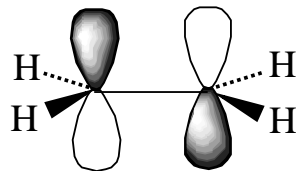
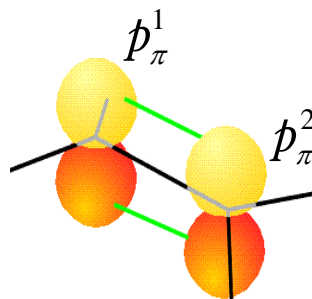
$$\therefore c_A = \frac{1}{\sqrt{2}}$$

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

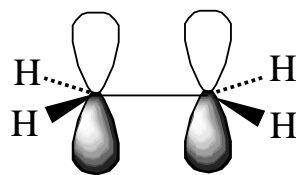
$$\therefore c_A = \frac{1}{\sqrt{2}}$$

したがって、

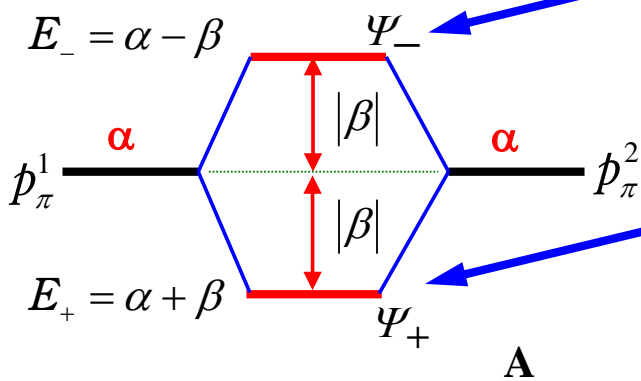
$$\begin{cases} \Psi_+ = \frac{1}{\sqrt{2}}(p_\pi^1 + p_\pi^2), & E_+ = \alpha + \beta \\ \Psi_- = \frac{1}{\sqrt{2}}(p_\pi^1 - p_\pi^2), & E_- = \alpha - \beta \end{cases}$$



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



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



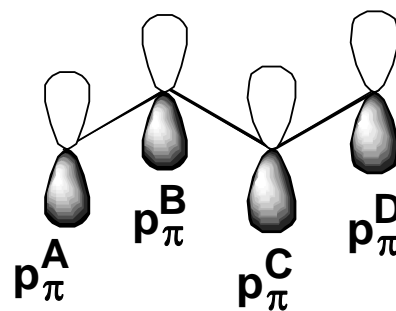
11・6(c) ブタジエンとπ電子結合エネルギー

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、(α-E)/β=xとおくと、

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



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.

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

43

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.

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

44

行列式⑮を展開する. 余因子は次のようになる.

$$\begin{vmatrix} x & 1 & 0 & 0 \\ 1 & x & 1 & 0 \\ 0 & 1 & x & 1 \\ 0 & 0 & 1 & x \end{vmatrix} = 0 \quad \text{⑮}$$

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

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

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

⋮

以下省略. 各自で計算してみてください.

45

410

他の余因子もすべて計算すると,

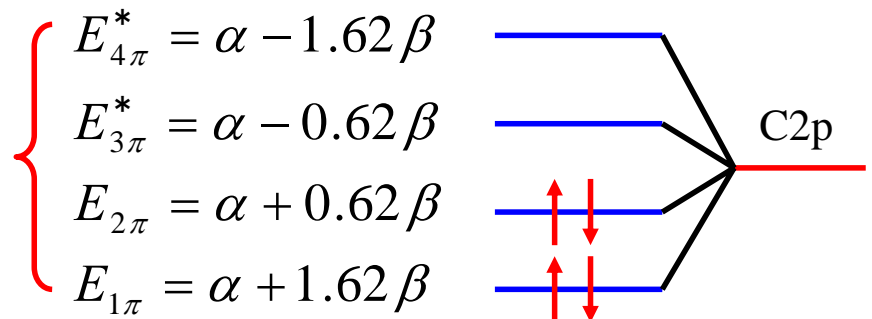
$$\det(A) = \sum_j a_{ij}A_{ij} = \sum_j (-1)^{i+j} a_{ij}M_{ij} = 4x^4 - 12x^2 + 4 = 0$$

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

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

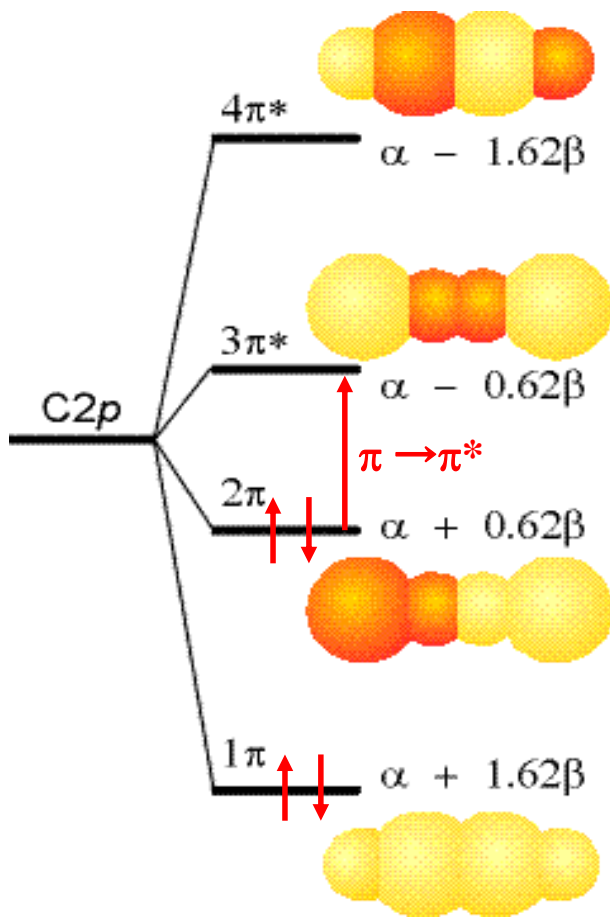
$$\therefore x = \pm \sqrt{\frac{3 \pm \sqrt{5}}{2}}$$

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



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

46



全エネルギー E_π は

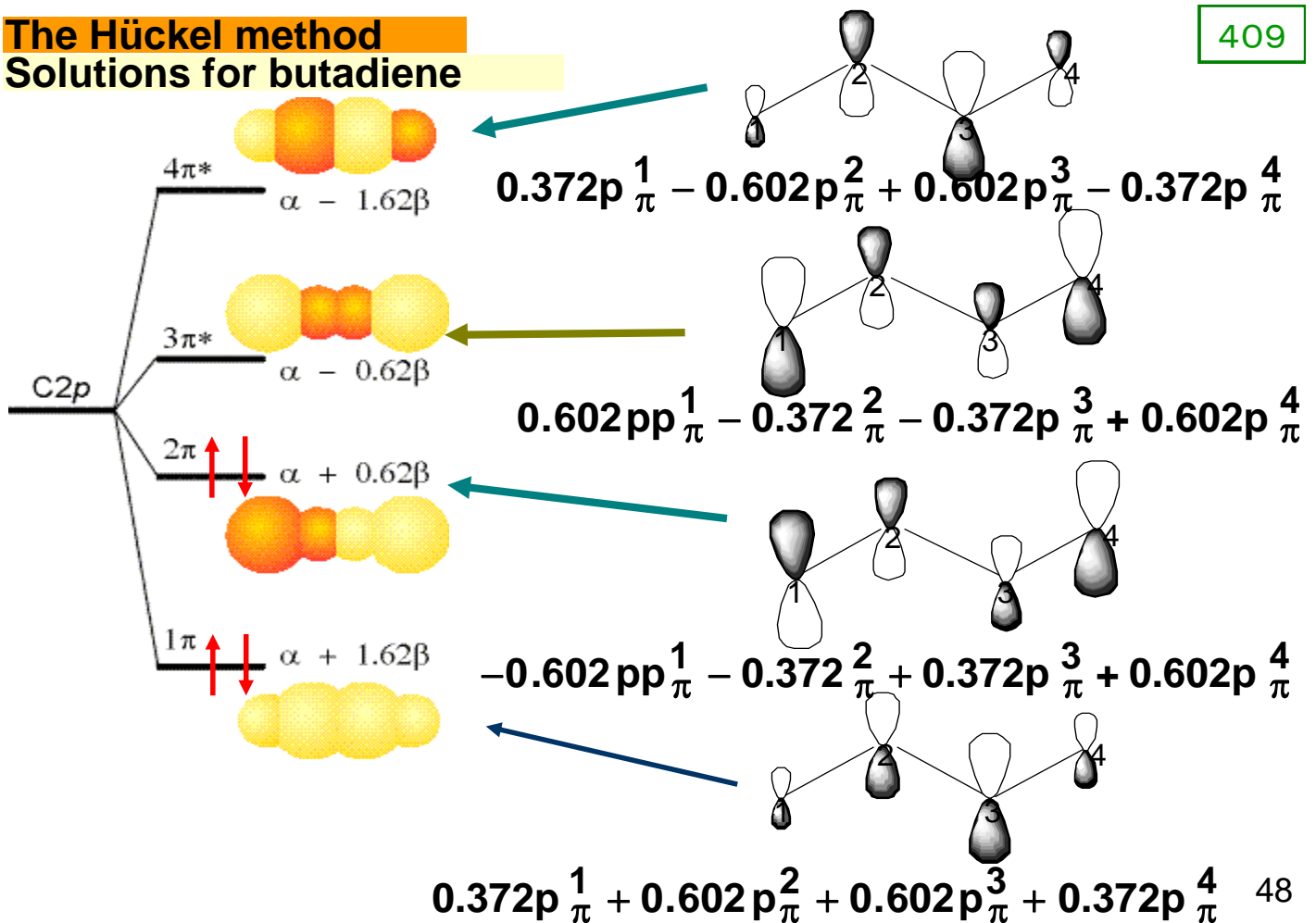
$$\begin{aligned} E_\pi &= 2E_{1\pi} + 2E_{2\pi} \\ &= 4\alpha + 2(0.62 + 1.62)\beta \\ &= 4\alpha + 4.48\beta \end{aligned}$$

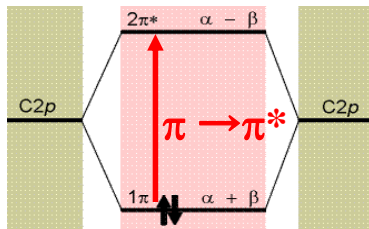
$\pi \rightarrow \pi^*$ の励起エネルギーは

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

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。

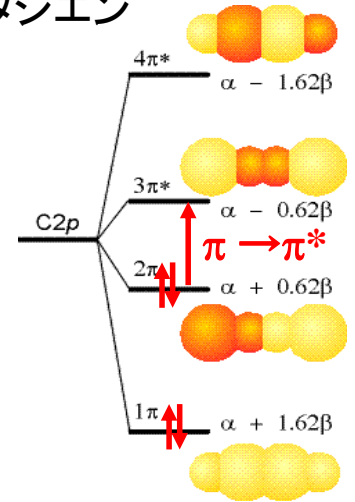
The Hückel method Solutions for butadiene





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

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

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

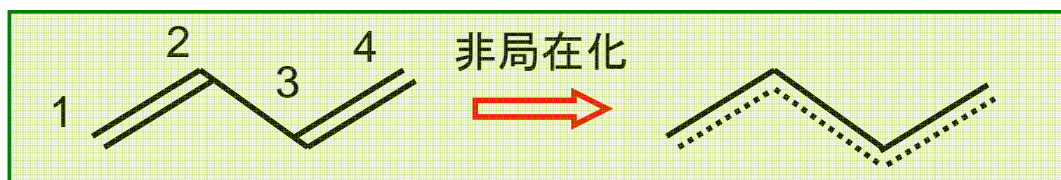
ブタジエンの π 結合が C_{1-2} と C_{3-4} に局在しているとする, 全 π 電子結合エネルギーはエチレンの2倍であることが期待される.

しかし,

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

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 -36 kJ mol^{-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.



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/>

51

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_{π} は, $E_{\pi} = 4\alpha + 4.47\beta$

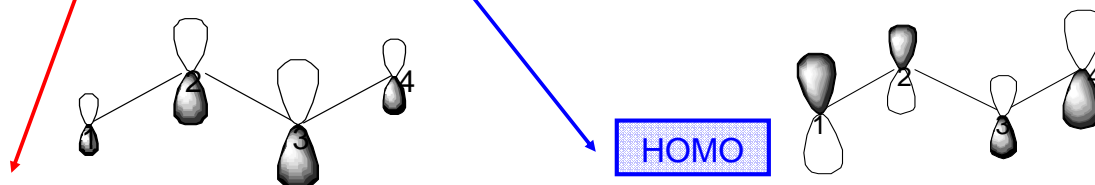
非局在化安定化エネルギー(Resonance Energy)は 0.47β である。

Orbital Energies and Molecular Orbitals

単純ヒュッケル法
計算出力例

	1	2	3	4	
-x	1.61803	0.61803	-0.61803	-1.61803	各準位のエネルギー 各準位の電子数
Occp	2.00	2.00	0.00	0.00	
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	

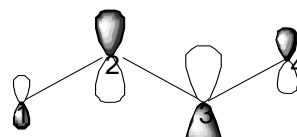
Total Pi-Electron Energy = (4) x alpha + (4.47214) x beta
Resonance Energy = (0.47214) x beta



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

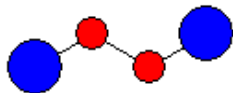
53

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

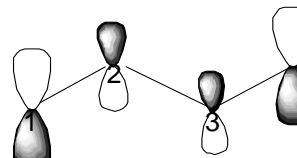
 $4\pi^*$ 

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

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



LUMO

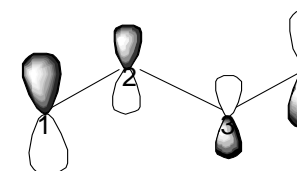
 $3\pi^*$ 

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

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

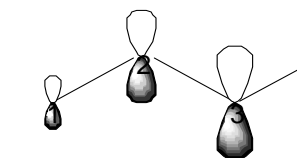


HOMO

 2π 

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

1: 1.6180 β
+0.3717 \times 1 +0.6015 \times 2 +0.6015 \times 3 +0.3717 \times 4

 1π 

真上から見た図

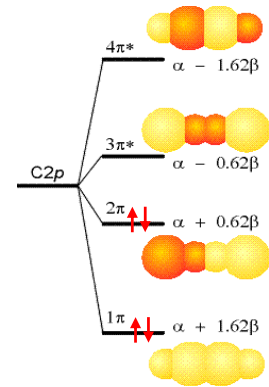
$$0.372p_{\pi}^1 + 0.602p_{\pi}^2 + 0.602p_{\pi}^3 + 0.372p_{\pi}^4$$

54

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.

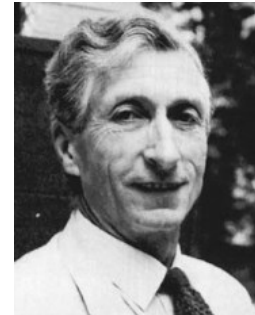
$$p_{ab} = \sum_{\mu=1}^{\text{HOMO}} n_{\mu} c_{a\mu} c_{b\mu}$$



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.

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



Charles A. Coulson
Dec. 13, 1910–Jan. 7, 1974

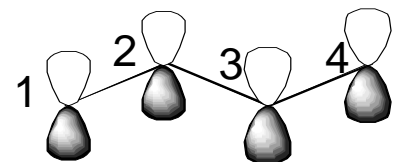
ブタジエンの分子軌道係数と結合次数・電子密度

n_{μ} は, μ 番目の分子軌道を占める電子数である.
 $c_{a\mu}$ は, μ 番目のMOの a 番目の原子軌道の係数である.

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

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

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



分子軌道係数 c_{ij}

	$\phi[1]$	$\phi[2]$	$\phi[3]$	$\phi[4]$
$\chi[1]$	c_{11}	c_{12}	c_{13}	c_{14}
$\chi[2]$	c_{21}	c_{22}	c_{23}	c_{24}
$\chi[3]$	c_{31}	c_{32}	c_{33}	c_{34}
$\chi[4]$	c_{41}	c_{42}	c_{43}	c_{44}
		HOMO	LUMO	

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

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

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

$$= 0.8943$$

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

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

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

$$= 1.0000$$

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

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

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

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

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

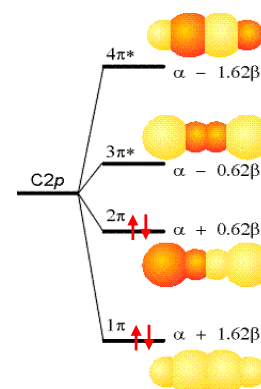
$$= 0.8943$$

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

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

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

$$= 0.4473$$



57

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

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

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

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

$$= 1.0000$$

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

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

$$= 1.0000$$

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

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

$$= 1.0000$$

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

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

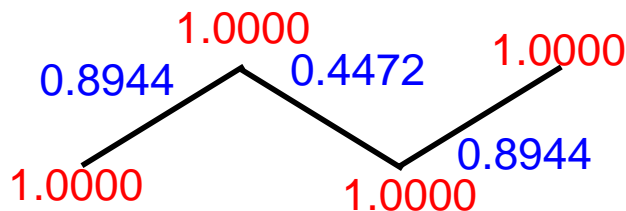
$$= 1.0000$$

58

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.



59

Electron Population on atom
atom Population

1	1.00000
2	1.00000
3	1.00000
4	1.00000

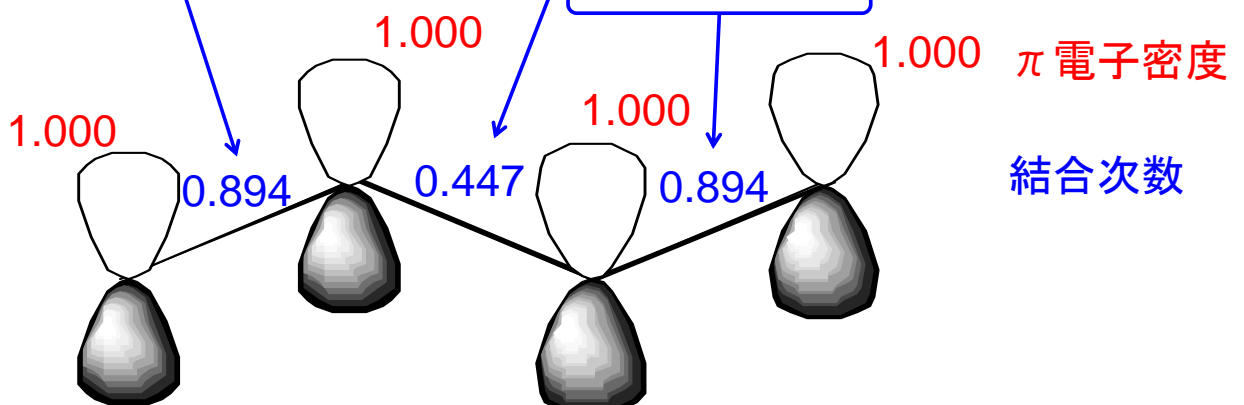
 π 電子密度

単純ヒュッケル法
計算出力例

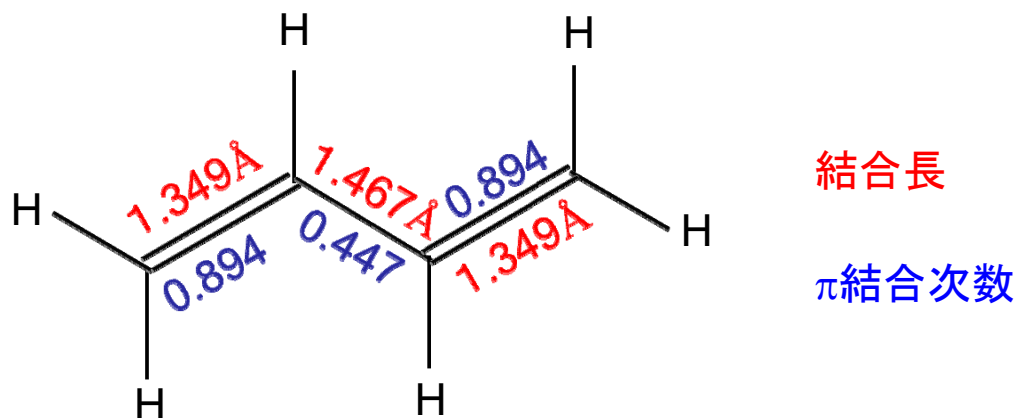
結合次数: π 電子がどの程度非局在化したかを表すパラメータ

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



60



- (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).

61

11・6 (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,

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

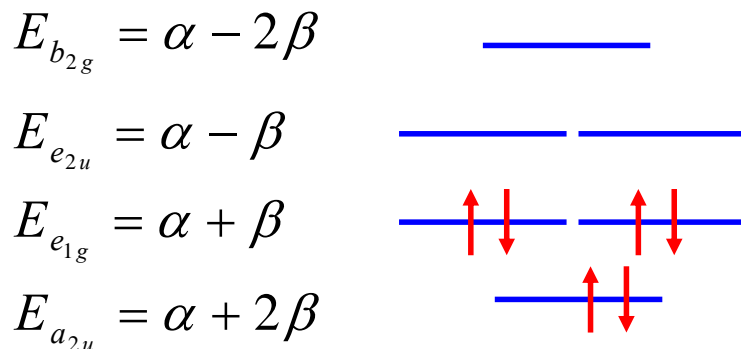
62

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

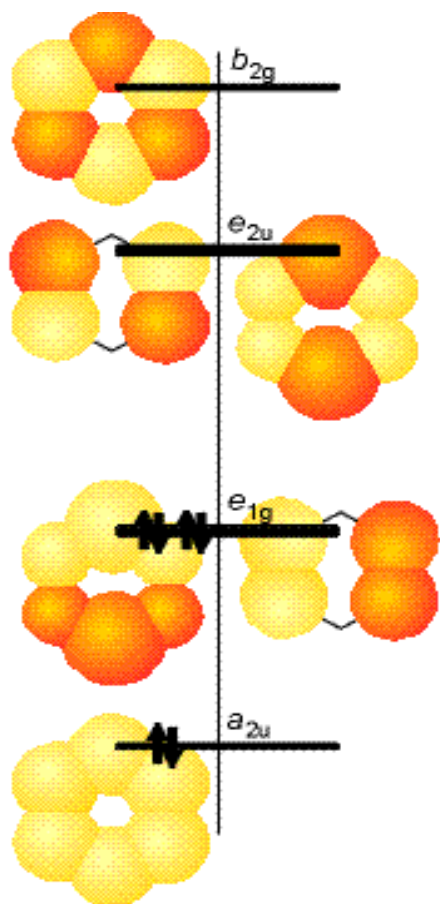
解は $x = \frac{\alpha - E}{\beta} = \pm 2, \pm 1(2重)$ である。

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。

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



63



全エネルギー $E\pi$ は

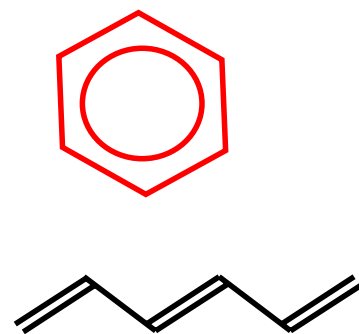
$$\begin{aligned} E\pi &= 2E_{a_{2u}} + 4E_{e_{1g}} \\ &= 2(\alpha + 2\beta) + 2(\alpha + \beta) \\ &= 6\alpha + 8\beta \end{aligned}$$

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。



64

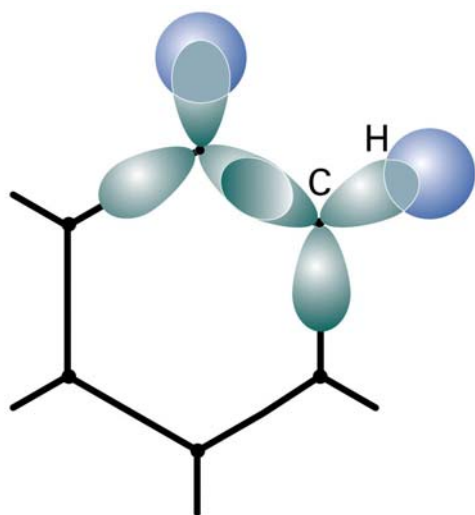


Figure 11-40
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

図11. 40 ベンゼンの σ 骨格は Csp^2 混成オービタルの重なりによってできる. これは六角形の配置に合致していて、ひずみを生じない.

芳香族安定性が生じる主な原因

- 1) 正六角形は、強い σ 結合を形成する理想的な形である. σ 骨格は歪みがない.
- 2) 芳香族分子の π オービタルは、全ての電子を結合性オービタルに収容できるようになっており、それゆえ非局在化エネルギーが大きい.

6月6日, 番号, 氏名

(1) ベンゼンの芳香族安定性について説明せよ.

(2) 質問, 感想, 意見など.