

## 基礎量子化学 2015年4月～8月 118M講義室

6月5日3時間目 補講 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

担当教員: 福井大学大学院工学研究科生物応用化学専攻

前田史郎

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

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

1

6月5日 第7回

(1) 変分原理とは何か。

変分原理とは、LCAO-MOから分子オービタルを作る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。

(2) 変分法の解法のうち、直接法とはどんな方法か。

適当なパラメータ(変分パラメータという)を含む試行関数を設定することにより変分問題を解く手法を直接法という。

(3) 直接法のうち、レーリー・リッツの方法とはどんな方法か。

試行関数を選ぶ際に、何か適当な関数系  $\{\phi_j(x)\}$  を使って

$$y(x) = \sum_{j=0}^n c_j \phi_j(x)$$

とおく方法をリッツの方法という。

2

2015年度 授業内容

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

3

406

## 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。  $\chi_i$  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。

4

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。



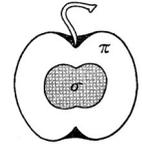
三原子分子が取り得る形

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 $\pi$ 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)  $\pi$ 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。

共役分子の $\pi$ 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)

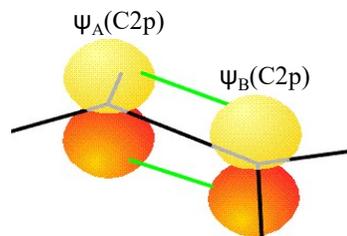
$$\Psi = c_A \Psi_A + c_B \Psi_B \quad \textcircled{1}$$

(2) ブタジエン butadiene

$$\Psi = c_A \Psi_A + c_B \Psi_B + c_C \Psi_C + c_D \Psi_D \quad \textcircled{2}$$

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、

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



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

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

ここで、

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

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

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,

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

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。

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

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

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。

$$\begin{vmatrix} H_{11} - ES_{11} & H_{12} - ES_{12} & \dots & H_{1n} - ES_{1n} \\ H_{21} - ES_{21} & H_{22} - ES_{22} & \dots & H_{2n} - ES_{2n} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ H_{n1} - ES_{n1} & H_{n2} - ES_{n2} & \dots & H_{nn} - ES_{nn} \end{vmatrix} = 0 \quad (11)$$

これを永年方程式という。

(1) エテン ethene (エチレン ethylene)

永年方程式は次のようになる。

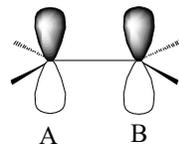
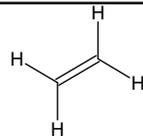
$$\begin{vmatrix} H_{11} - ES_{11} & H_{12} - ES_{12} \\ H_{21} - ES_{21} & H_{22} - ES_{22} \end{vmatrix} = 0 \quad (12)$$

教科書の記述にしたがうと,

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

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

$$\begin{vmatrix} H_{11} - ES_{11} & H_{12} - ES_{12} & H_{13} - ES_{13} & H_{14} - ES_{14} \\ H_{21} - ES_{21} & H_{22} - ES_{22} & H_{23} - ES_{23} & H_{24} - ES_{24} \\ H_{31} - ES_{31} & H_{32} - ES_{32} & H_{33} - ES_{33} & H_{34} - ES_{34} \\ H_{41} - ES_{41} & H_{42} - ES_{42} & H_{43} - ES_{43} & H_{44} - ES_{44} \end{vmatrix} = 0 \quad (14)$$

教科書の記述にしたがうと,

$$\begin{vmatrix} \alpha - E & \beta_{AB} - ES_{AB} & \beta_{AC} - ES_{AC} & \beta_{AD} - ES_{AD} \\ \beta_{BA} - ES_{BA} & \alpha - E & \beta_{BC} - ES_{BC} & \beta_{BD} - ES_{BD} \\ \beta_{CA} - ES_{CA} & \beta_{CB} - ES_{CB} & \alpha - E & \beta_{CD} - ES_{CD} \\ \beta_{DA} - ES_{DA} & \beta_{DB} - ES_{DB} & \beta_{DC} - ES_{DC} & \alpha - E \end{vmatrix} = 0 \quad (15)$$

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  $\beta_{ij}$  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

← ヒュッケル近似

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。

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

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  $E_{\pi}$  は

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

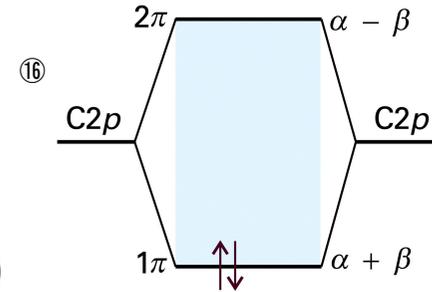


Figure 11.38  
 Atkins Physical Chemistry Eighth Edition  
 © 2006 Pearson Education and John Wiley & Sons

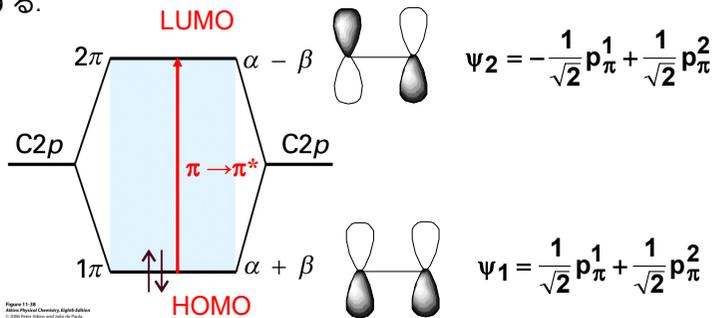
図 11・38 エチレンのヒュッケル分子オービタルのエネルギー準位図

エチレンでは

最高被占分子オービタル(HOMO) →  $1\pi$  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。



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

○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。

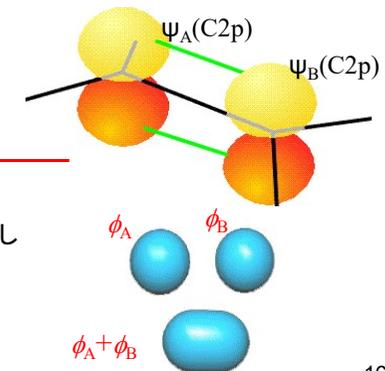
$\pi$  オービタルを、分子面に垂直な  $C2p$  オービタルの LCAO-MO として表す。

エテン ethene (エチレン ethylene)

$$\Psi = c_A \Psi_A + c_B \Psi_B$$

二原子分子 AB の分子オービタルとして LCAO-MO を用いる。

$$\Psi = c_A \Phi_A + c_B \Phi_B$$



永年方程式 401

LCMO-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。

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。 401

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

規格化を行うと、  

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

$$= 2c_A^2 + 2c_A^2 S = 2c_A^2$$

$$= 1$$

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

重なり積分  $S_{ij} (i \neq j) = 0$

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

$$= 2c_A^2 - 2c_A^2 S = 2c_A^2$$

$$= 1$$

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

18

したがって、 401

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

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

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

19

11・6(c) ブタジエンと $\pi$ 電子結合エネルギー 410

ブタジエンにヒュッケル近似を適用すると⑮は次のように簡単になる。

$$\begin{vmatrix} \alpha - E & \beta & 0 & 0 \\ \beta & \alpha - E & \beta & 0 \\ 0 & \beta & \alpha - E & \beta \\ 0 & 0 & \beta & \alpha - E \end{vmatrix} = 0$$
 ⑮

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

$$\begin{vmatrix} x & 1 & 0 & 0 \\ 1 & x & 1 & 0 \\ 0 & 1 & x & 1 \\ 0 & 0 & 1 & x \end{vmatrix} = 0$$
 ⑯

20

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.

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

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.

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

行列式⑩を展開する. 余因子は次のようになる.

$$\begin{vmatrix} x & 1 & 0 & 0 \\ 1 & x & 1 & 0 \\ 0 & 1 & x & 1 \\ 0 & 0 & 1 & x \end{vmatrix} = 0 \quad \text{⑩}$$

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

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

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

以下省略. 各自で計算してみてください.

他の余因子もすべて計算すると,

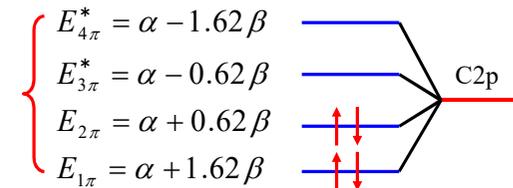
$$\det(A) = \sum_j a_{ij}A_{ij} = \sum_j (-1)^{i+j} a_{ij}M_{ij} = 4x^4 - 12x^2 + 4 = 0$$

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

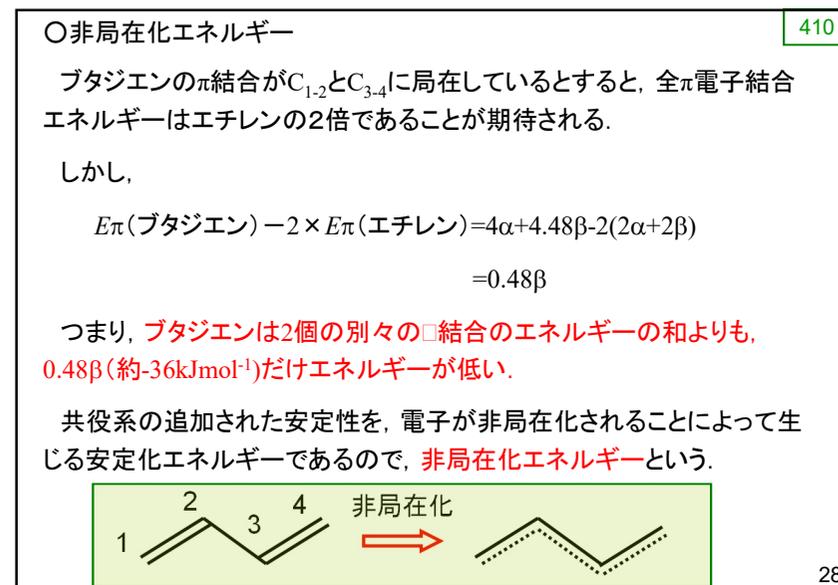
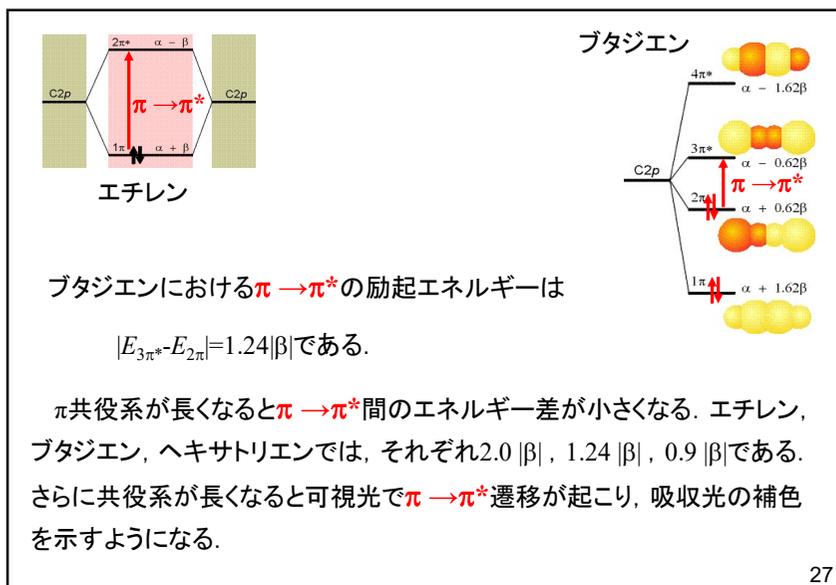
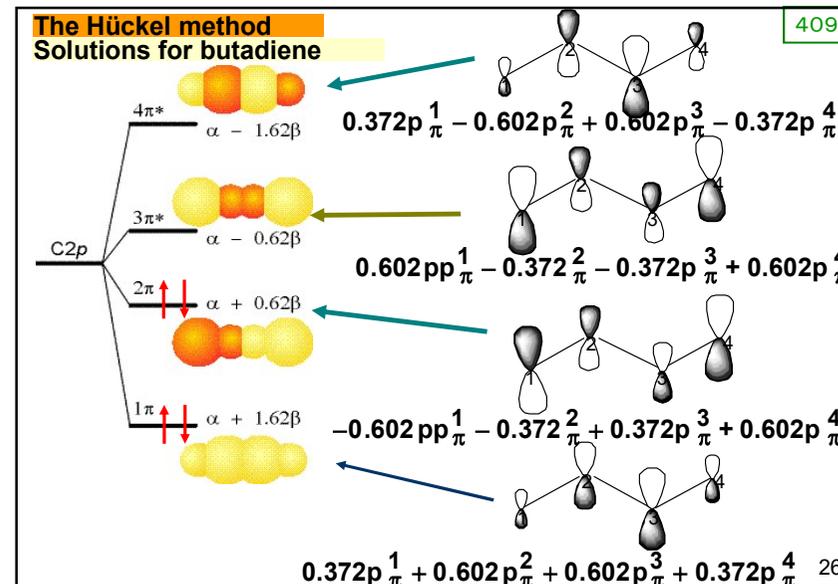
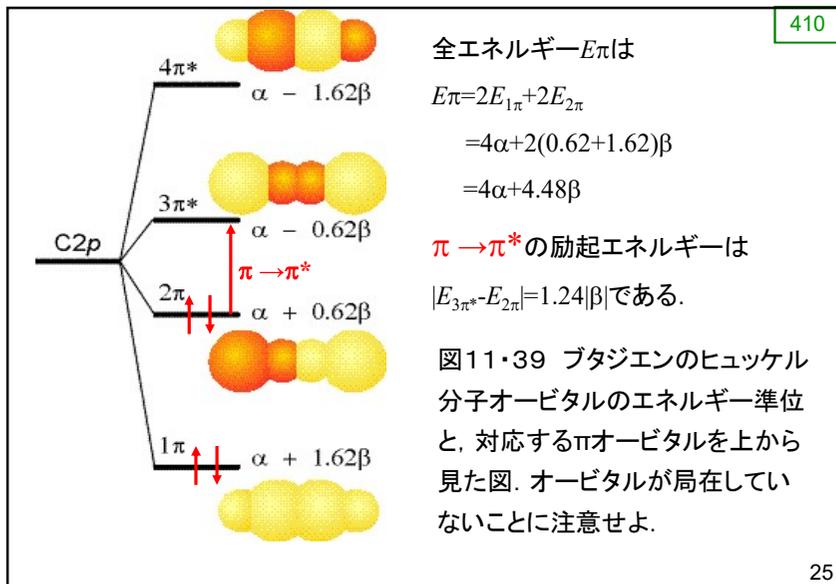
$$x^2 = \frac{3 \pm \sqrt{9-4}}{2}$$

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

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



$x = (\alpha - E)\beta$ 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書き, 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.



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
x	1	0	0
1	x	1	0
0	1	x	1
0	0	1	x

= 0

1: 0.00  
 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://iron01.chem.metro-u.ac.jp/>

29

EX

Orbital Energies and Molecular Orbitals

単純ヒュッケル法  
計算出力例

$\alpha + 1.62\beta$	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  $E_{\pi}$  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。

30

EX

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
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

HOMO

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

LUMO

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

31

EX

Orbital Energies and Molecular Orbitals

単純ヒュッケル法  
計算出力例

4: -1.6180 $\beta$ +0.3717x1 -0.6015x2 +0.6015x3 -0.3717x4	4 $\pi^*$	$0.372p_{\pi}^1 - 0.602p_{\pi}^2 + 0.602p_{\pi}^3 - 0.372p_{\pi}^4$
3: -0.6180 $\beta$ -0.6015x1 +0.3717x2 +0.3717x3 -0.6015x4	3 $\pi^*$	$0.602pp_{\pi}^1 - 0.372p_{\pi}^2 - 0.372p_{\pi}^3 + 0.602p_{\pi}^4$
2: 0.6180 $\beta$ +0.6015x1 +0.3717x2 -0.3717x3 -0.6015x4	2 $\pi$	$-0.602pp_{\pi}^1 - 0.372p_{\pi}^2 + 0.372p_{\pi}^3 + 0.602p_{\pi}^4$
1: 1.6180 $\beta$ +0.3717x1 +0.6015x2 +0.6015x3 +0.3717x4	1 $\pi$	$0.372p_{\pi}^1 + 0.602p_{\pi}^2 + 0.602p_{\pi}^3 + 0.372p_{\pi}^4$

真上から見た図

32

ヒュッケル近似: 結合次数と電子密度

EX

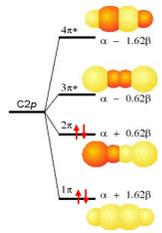
クーロンは結合次数 $p_{ab}$ を次式のように定義した。

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

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、 $\mu=1$ 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。

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



Charles A. Coulson  
Dec. 13, 1910–Jan. 7, 1974 33

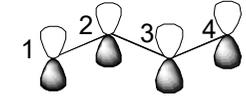
ブタジエンの分子軌道係数と結合次数・電子密度

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

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

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

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



分子軌道係数 $c_{ij}$

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

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

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

$$= 0.8943$$

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

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

$$= 1.0000$$

34

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

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

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

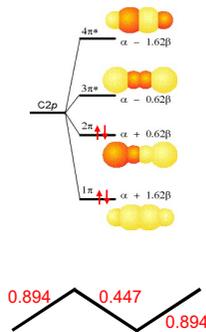
$$= 2 \times 0.3717 \times 0.6015 + 2 \times 0.6015 \times 0.3717$$

$$= 0.8943$$

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

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

$$= 0.4473$$



35

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

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

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

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

$$= 1.0000$$

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

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

$$= 1.0000$$

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

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

$$= 1.0000$$

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

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

$$= 1.0000$$

36

EX

### 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。

37

EX

### Electron Population on atom $\pi$ 電子密度

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:  $\pi$ 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

38

EX

結合長  
 $\pi$ 結合次数

(1) 両端の2重結合C1-C2(C3-C4)は $\pi$ 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 $\pi$ 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).

39

411

### 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C<sub>1</sub>とC<sub>6</sub>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,

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

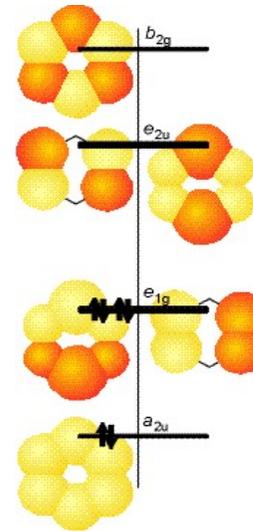
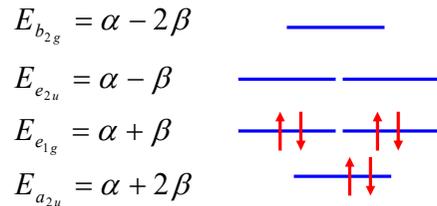
40

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

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  $E\pi$  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

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

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

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。

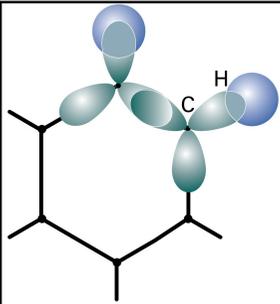


図11.40 ベンゼンのσ骨格はCsp<sup>2</sup>混成オービタルの重なりによってできる。これは六角形の配置に合致していて、ひずみを生じない。

芳香族安定性が生じる主な原因

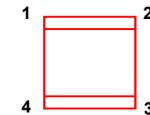
- 1) 正六角形は、強いσ結合を形成する理想的な形である。σ骨格は歪みがない。
- 2) 芳香族分子のπオービタルは、全ての電子を結合性オービタルに収容できるようになっており、それゆえ非局在化エネルギーが大きい。

例題11.5 非局在化エネルギーの見積もり

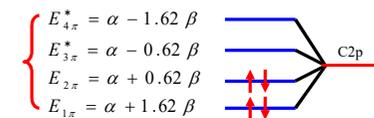
ヒュッケル近似を使ってシクロブタジエンのπオービタルに対する永年方程式を書き、これを展開せよ。

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  $E\pi$
- ③ 非局在化エネルギー



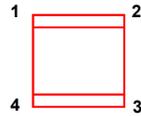
を求め、ブタジエンの例にならってエネルギー準位図を描いて基底電子配置を示せ。



1,3-ブタジエンのエネルギー準位図

(1) シクロブタジエンにヒュッケル近似を適用し、永年行列式を展開する。

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



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

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

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。

45

### 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。

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

46

### 行列式の展開の例題

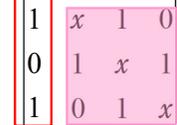
何行目あるいは何列目を使って展開しても結果は同じになるが、行列の要素がゼロを含むときは、**ゼロを多く含む行または列を選んで展開すると計算が簡単になる。**

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。

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

47

$\begin{vmatrix} x & 1 & 0 & 1 \\ 1 & x & 1 & 0 \\ 0 & 1 & x & 1 \\ 1 & 0 & 1 & x \end{vmatrix}$  1行目を使って展開する。



1行1列

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

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

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

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

48

$$\begin{vmatrix} x & 1 & 0 & 1 \\ 1 & x & 1 & 0 \\ 0 & 1 & x & 1 \\ 1 & 0 & 1 & x \end{vmatrix}$$
 1行目を使って展開する。

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

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

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

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

49

$$\begin{vmatrix} x & 1 & 0 & 1 \\ 1 & x & 1 & 0 \\ 0 & 1 & x & 1 \\ 1 & 0 & 1 & x \end{vmatrix}$$
 1行目を使って展開する。

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

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

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

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

50

$$\begin{vmatrix} x & 1 & 0 & 1 \\ 1 & x & 1 & 0 \\ 0 & 1 & x & 1 \\ 1 & 0 & 1 & x \end{vmatrix}$$
 1行目を使って展開する。1行3列の要素はゼロなので計算が少なくて済む。

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

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

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

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

51

### 3次の行列式の定義

定義(3次の行列式)

3次の正方行列

$$A = \begin{bmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} \end{bmatrix}$$

に対して、その行列式は、

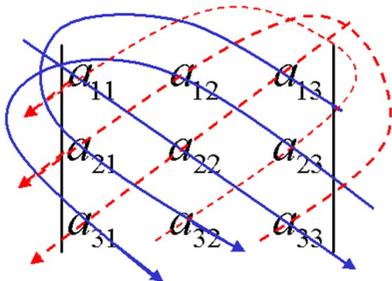
$$\begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} \end{vmatrix} \equiv a_{11}a_{22}a_{33} + a_{12}a_{23}a_{31} + a_{13}a_{21}a_{32} - a_{11}a_{23}a_{32} - a_{12}a_{21}a_{33} - a_{13}a_{22}a_{31}$$

と定義される。

1

<https://www.akita-pu.ac.jp/system/elect/comp1/kusakari/japanese/teaching/Old/LinearAlgebra/2005/note/6/index.html>  
 秋田県立大 藤岡良至先生のHP「低次の行列式とその応用」より

### 3次の行列式の覚え方(サラスの方法)



乗算して符号が正  
乗算して符号が負

注) サラスの方法は、3次の行列式にしか使えない。

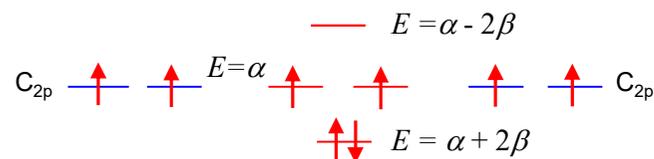
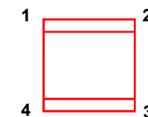
<https://www.akita-pu.ac.jp/system/elect/comp1/kusakari/japanese/teaching/Old/LinearAlgebra/2005/note/6/index.html>  
秋田県立大草刈良至先生のHP「低次の行列式とその応用」より

(2) 永年行列式を解いて、各オービタルのエネルギーを求め、エネルギーダイアグラムを描く。全エネルギー  $E\pi$  を求める。

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

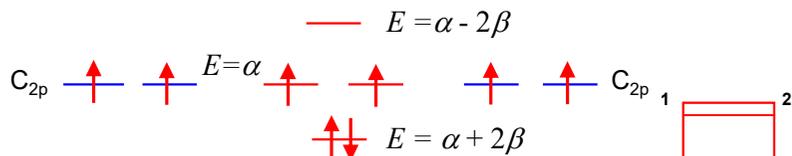
$$\therefore x = 0 \text{ (重根)}, x = \pm 2$$

$$(\alpha - E)/\beta = x \text{ であるから } \begin{cases} E = \alpha, \alpha \\ \frac{(\alpha - E)}{\beta} = \pm 2, \end{cases} \therefore E = \alpha \pm 2\beta$$



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

(3) 非局在化安定化エネルギーを求める。



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

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。

### シクロブタジエンの単純Huckel法計算出力例

#### Simple Huckel Method Calculation

Cyclobutadiene

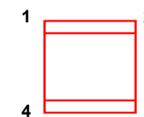
File of Result Data = cyclobutadiene.txt

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



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

↑  
ブタジエンと違って、1-4結合があるので、1.00とする。

計算出力例

Orbital Energies and Molecular Orbitals

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

分子軌道係数

占有数

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)  $- 2 \times E\pi$ (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。

57

LCAO-MOの係数(分子軌道係数)を求めるには、永年行列式を解いて得られたエネルギーを、永年方程式に代入すれば良い。

(1)  $E=\alpha$ の $\phi_2$ と $\phi_3$ を求める。

$$\begin{pmatrix} \alpha-E & \beta & 0 & \beta \\ \beta & \alpha-E & \beta & 0 \\ 0 & \beta & \alpha-E & \beta \\ \beta & 0 & \beta & \alpha-E \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \\ c_4 \end{pmatrix} = 0$$

①  $c_1=c_3=0$ とし、規格化条件から $c_2$ と $c_4$ を決める。

$$\phi_2 = c_2\chi_2 - c_2\chi_4$$

$$\int \phi_2^2 d\tau = c_2^2 + c_2^2 = 1$$

$$\therefore c_2 = \frac{1}{\sqrt{2}} = 0.7071$$

$$\therefore \phi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}\chi_2 - \frac{1}{\sqrt{2}}\chi_4$$

②  $c_2=c_4=0$ として、同様に $c_1$ と $c_3$ を求める。

$$\phi_3 = \frac{1}{\sqrt{2}}\chi_1 - \frac{1}{\sqrt{2}}\chi_3$$

したがって、

$$\begin{cases} c_1 = -c_3 \\ c_2 = -c_4 \end{cases}$$

(2)  $E=\alpha \pm 2\beta$ の $\phi_1$ と $\phi_4$ を求める。

①  $E=\alpha+2\beta$

$$c_1 = c_2 = c_3 = c_4 = \frac{1}{2} \quad \phi_1 = \frac{1}{2}\chi_1 + \frac{1}{2}\chi_2 + \frac{1}{2}\chi_3 + \frac{1}{2}\chi_4$$

②  $E=\alpha-2\beta$

$$c_1 = c_3 = \frac{1}{2} \quad \phi_4 = \frac{1}{2}\chi_1 - \frac{1}{2}\chi_2 + \frac{1}{2}\chi_3 - \frac{1}{2}\chi_4$$

$$c_2 = c_4 = -\frac{1}{2}$$

Energy level diagram and MO diagrams:

- $E = \alpha - 2\beta$ : Energy level with two orbitals, each containing a pair of electrons (up and down arrows).
- $E = \alpha$ : Energy level with two orbitals, each containing a pair of electrons.
- $E = \alpha + 2\beta$ : Energy level with two orbitals, each containing a pair of electrons.

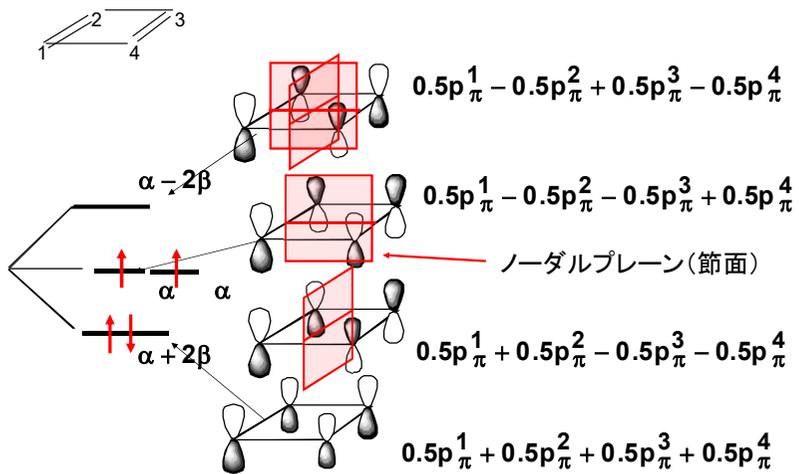
しかし、 $E=\alpha$ の $\phi_2$ と $\phi_3$ は、 $c_1=-c_3$ 、 $c_2=-c_4$ と規格化条件を満足すれば良いので、多数の組み合わせが存在する。

たとえば、次の波動関数も条件を満足する。

$$\begin{cases} \phi_2 = \frac{1}{2}\chi_1 + \frac{1}{2}\chi_2 - \frac{1}{2}\chi_3 - \frac{1}{2}\chi_4 \\ \phi_3 = \frac{1}{2}\chi_1 - \frac{1}{2}\chi_2 - \frac{1}{2}\chi_3 + \frac{1}{2}\chi_4 \end{cases}$$

The Hückel method

Cyclobutadiene



61

ヒュッケル近似: 結合次数と電子密度

EX

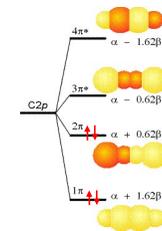
クーロンは結合次数 $p_{ab}$ を次式のように定義した。

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

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。

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



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

62

Electron Population on atom  $\pi$  電子密度

計算出力例

atom	Population
1	1.00000
2	1.00000
3	1.00000
4	1.00000

各炭素原子上の $\pi$ 電子密度は同じである。  
各結合の結合次数は同じである。

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	

63

6月5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。

64