

基礎量子化学 2016年4月～8月 118M講義室

6月10日1時間目 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

402

(d) 二つの簡単な場合

(1) 等核二原子分子の場合. 数値例11・3に示したとおりである.

(2) 異核二原子分子の場合で, 重なり積分 $S=0$ と近似できるとき.

永年方程式

$$\begin{aligned} \begin{vmatrix} \alpha_A - E & \beta - ES \\ \beta - ES & \alpha_B - E \end{vmatrix} &= (\alpha_A - E)(\alpha_B - E) - (\beta - ES)^2 \\ &= (1 - S^2)E^2 - (\alpha_A + \alpha_B - 2\beta S)E + \alpha_A \alpha_B - \beta^2 \\ &= 0 \end{aligned}$$

重なり積分 $S=0$ とすると, (等核二原子分子のときは $\alpha_A = \alpha_B = \alpha$ とした)

$$\begin{aligned} \begin{vmatrix} \alpha_A - E & \beta \\ \beta & \alpha_B - E \end{vmatrix} &= (\alpha_A - E)(\alpha_B - E) - \beta^2 \\ &= E^2 - (\alpha_A + \alpha_B)E + \alpha_A \alpha_B - \beta^2 \\ &= 0 \end{aligned}$$

2

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

この永年方程式の解はパラメータ ζ (ゼータ) を使って表すことができる。

ζ は,

$$\begin{aligned} \zeta &= \frac{1}{2} \arctan \frac{2|\beta|}{\alpha_B - \alpha_A} \\ &= \frac{1}{2} \tan^{-1} \frac{2|\beta|}{\alpha_B - \alpha_A} \quad (11 \cdot 33) \end{aligned}$$

を満たす。解は次のようになる

ある実数 x に対して, $\tan \theta = x$ を満たす実数 θ を x の逆正接 (arctangent) といい, $\arctan x$ で表す。

403

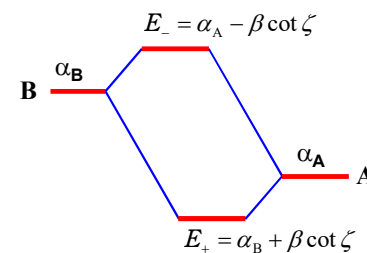
$$\begin{cases} \Psi_- = -A \sin \zeta + B \cos \zeta, & E_- = \alpha_A - \beta \cot \zeta & (11 \cdot 34a) \\ \Psi_+ = A \cos \zeta + B \sin \zeta, & E_+ = \alpha_B + \beta \cot \zeta & (11 \cdot 34b) \end{cases}$$

ここで,

$$\zeta = \frac{1}{2} \arctan \frac{2|\beta|}{\alpha_B - \alpha_A}$$

$$2\zeta = \arctan \frac{2|\beta|}{\alpha_B - \alpha_A}$$

$$\tan(2\zeta) = \frac{2|\beta|}{\alpha_B - \alpha_A}$$



4

403

$|\alpha_B - \alpha_A| \gg 2|\beta|$, すなわち2つのオービタルのエネルギー差が非常に大きいとき,

$$\tan(2\zeta) = \frac{2|\beta|}{\alpha_B - \alpha_A} \ll 1$$

$x \ll 1$ のとき, $\tan x \cong x$ であることを使うと,

$$\zeta \approx \frac{|\beta|}{\alpha_B - \alpha_A}$$

と書ける. したがって ($\tan x \cong x$ であるから),

$$\tan \zeta \approx \frac{|\beta|}{\alpha_B - \alpha_A}$$

$$\therefore \cot \zeta = \frac{1}{\tan \zeta} \approx \frac{\alpha_B - \alpha_A}{|\beta|}$$

5

403

根拠11・4 結合性と反結合性の効果

ふつう $\beta < 0$ であるから, $\frac{\beta}{|\beta|} = -1$
したがって,

$$\begin{cases} E_+ = \alpha_B + \frac{\beta}{|\beta|}(\alpha_B - \alpha_A) \approx \alpha_B - (\alpha_B - \alpha_A) = \alpha_A \\ E_- = \alpha_A - \frac{\beta}{|\beta|}(\alpha_B - \alpha_A) \approx \alpha_A + (\alpha_B - \alpha_A) = \alpha_B \end{cases}$$

このように, エネルギー差が大きいときには, 分子オービタルは原子オービタルと少ししか変わらない. したがって, 結合効果や反結合効果はいずれも小さいと考えてよい.

つまり, 結合と反結合の効果が最大になるのは, 寄与する2つのオービタルが非常に似たエネルギーを持つときである.

6

403

エネルギー差が大きいとき, $\zeta \ll 1$ なので
 $\cos \zeta \approx 1, \quad \sin \zeta \approx \zeta$

であるから(11・34)式は次のように書ける.
分子オービタルはそれぞれの原子オービタルとほとんど同じである.

$$\begin{cases} \Psi_+ = \phi_A, & E_+ = \alpha_A \\ \Psi_- = \phi_B, & E_- = \alpha_B \end{cases}$$

エネルギー差が大きいとき, HFの場合, 近似的に次のように表わせる.

$$\begin{cases} \Psi_+ \approx \Psi(F_{2p}), & E_+ \approx E(F_{2p}) \\ \Psi_- \approx \Psi(H_{1s}), & E_- \approx E(H_{1s}) \end{cases}$$

7

404

例題11・3 HFの分子オービタル

$\alpha_H = \alpha_B = -13.6\text{eV}, \alpha_{F2p} = \alpha_A = -17.4\text{eV}$ とすると, $\beta = -1.0\text{eV}$ のとき

$$\tan(2\zeta) = \frac{2|\beta|}{\alpha_B - \alpha_A} = \frac{2.0}{-13.6 - (-17.4)} = 0.53$$

したがって, $2\zeta = \tan^{-1} 0.53 = 27.9$

(11・34)式に代入すると

$$\begin{cases} E_+ = -17.6\text{eV}, & \Psi_+ = 0.24\chi_H + 0.97\chi_F \\ E_- = -13.4\text{eV}, & \Psi_- = 0.97\chi_H - 0.24\chi_F \end{cases}$$

(第8版では α_{F2p} の値が図11・36と違っている. 第9版は同じ.)

結合性オービタルにある2個の電子はほとんど $\psi(F_{2p})$ に見い出される.
つまり, H-Fの結合は, ほぼイオン結合 ($H^+ : F^-$) と考えて良い.

8

6月3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 $\alpha_A = \alpha_{Cl2p} = 13.1\text{eV}$, 例題11・3から $\alpha_B = \alpha_H = 13.6\text{eV}$,~~

問題文から $\alpha_B = \alpha_{Cl2p} = -13.1\text{eV}$, 例題11・3から $\alpha_A = \alpha_H = -13.6\text{eV}$,

$\beta = -1.0\text{eV}$ とする。

$$\tan(2\zeta) = \frac{2|\beta|}{\alpha_{Cl} - \alpha_H} = \frac{2}{-13.1 - (-13.6)} \quad 2\zeta = \tan^{-1}(4) = \arctan(4) \\ = 4.0 \quad = 76^\circ$$

$\zeta = 38^\circ$, $\cos\zeta = 0.79$, $\sin\zeta = 0.62$, $\cot\zeta = 1.28$ となる。

したがって、

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

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

9

6月3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 $\alpha_B = \alpha_{Cl} = -13.1\text{eV}$, 例題11・3から $\alpha_A = \alpha_H = -13.6\text{eV}$,

$\beta = -1.0\text{eV}$ 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、

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

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

10

自習問題11・6 HClの分子オービタル

404

$\alpha_A = \alpha_H = -13.6\text{eV}$, $\alpha_B = \alpha_{Cl2p} = -13.1\text{eV}$ とすると, $\beta = -1.0\text{eV}$ の
とき

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

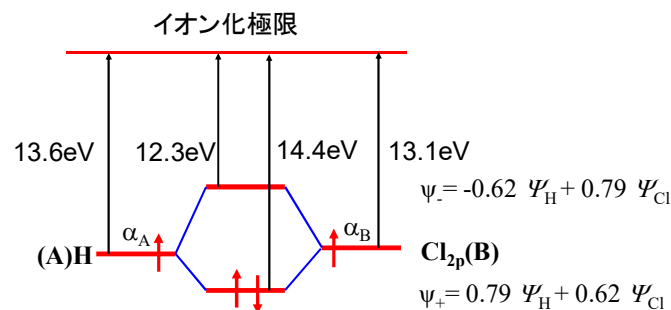
したがって, $2\zeta = \tan^{-1}4.0 = 76.0$ (34)式に代入すると

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

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

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

11



結合性オービタルにある2個の電子は、 ψ_H と ψ_{Cl} がほぼ同じ比率で重なり合ったオービタルに見出される。

つまり、H-Clの結合は、ほぼ共有結合(H:Cl)と考えて良い。

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・オープンハイマー近似 | 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 | |

13

多原子分子系の分子オービタル

406

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、

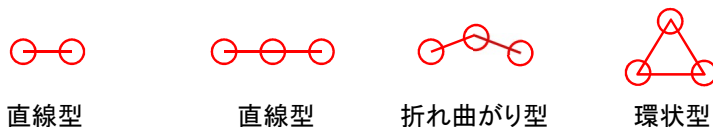
$$\Psi = \sum_i c_i \chi_i = c_1 \chi_1 + c_2 \chi_2 + c_3 \chi_3 + c_4 \chi_4$$

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。

14

二原子分子と多原子分子の主な違いは、取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。

406



二原子分子が取る形

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。

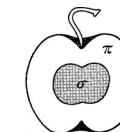
15

11・6 ヒュッケル近似

406

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} はすべて 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} はすべて β に等しいとする。



はじめに、近似(1)と(2)を導入する。

16

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)

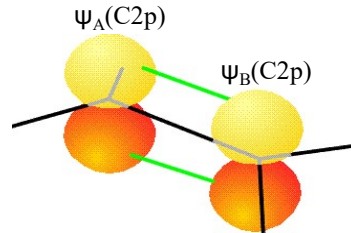
$$\Psi = c_A \Psi_A + c_B \Psi_B \quad (1)$$

(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、

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



係数 c_n を決めるために変分法を用いる。エネルギー期待値 E を求めて、

$$\frac{\partial E}{\partial c_n} = 0 \text{ とする。}$$

$$E = \frac{\int \Psi_n^* \hat{H} \Psi_n d\tau}{\int \Psi_n^* \Psi_n d\tau} \quad (4)$$

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

ここで、

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

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

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) 406

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、

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

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、

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

21

(2) ブタジエン butadiene 406

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

教科書の記述にしたがうと、

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

22

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。 406

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、永年方程式はヒュッケル近似によって、

(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

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

となり、計算が容易になる。

23

ヒュッケル近似

- (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

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

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。

407

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

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 $-E\pi$ は

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

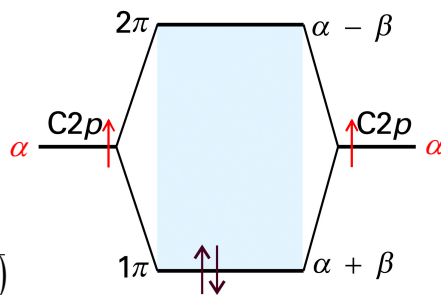


Figure 11.38
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition
© 2006 Pearson Education and John Wiley & Sons

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

25

エチレンでは

407

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。

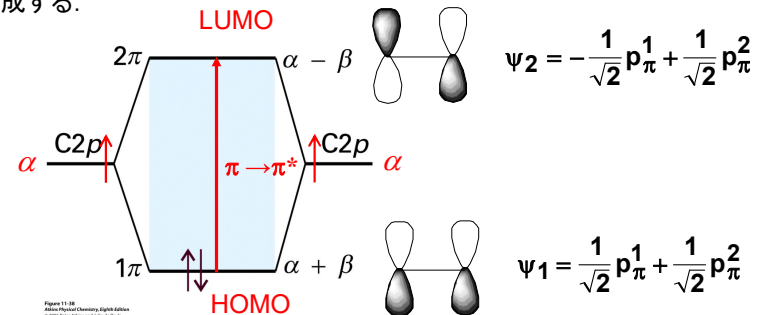


Figure 11.38
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition
© 2006 Pearson Education and John Wiley & Sons

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

26

○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。

401

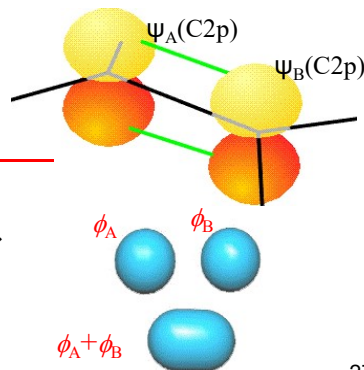
π オービタルを、分子面に垂直なC2pオービタルのLCAO-MOとして表す。

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。

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



27

LCAO-MOの係数の決め方

永年方程式

401

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、

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

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

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

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

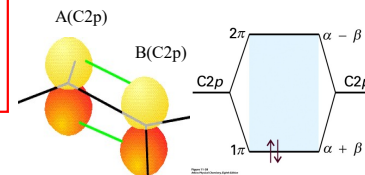
反結合性オービタル $2\pi^*(E_-)$ では、

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

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

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

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



28

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

重なり積分
 $S_{ij} (i \neq j) = 0$

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

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

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

$$= 1$$

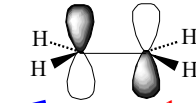
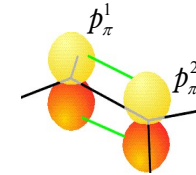
$$\therefore c_A = \frac{1}{\sqrt{2}}$$

29

したがって,

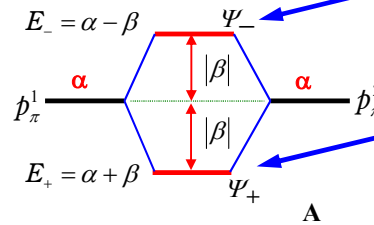
401

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



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

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



30

11・6(c)ブタジエンとπ電子結合エネルギー

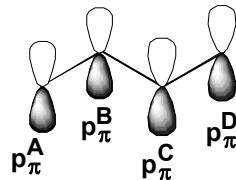
410

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.

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

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

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



31

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.

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

32

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すが、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。

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

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

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

$a_{13}A_{13} = a_{14}A_{14} = a_{31}A_{31} = a_{41}A_{41} = a_{42}A_{42} = a_{24}A_{24} = 0$
 ∴ 以下省略。各自で計算してみてください。

他の余因子もすべて計算すると、

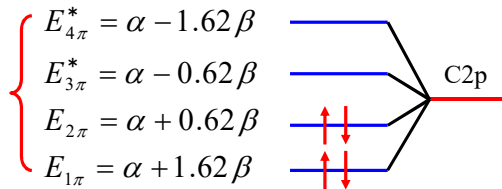
$$\det(A) = \sum_j a_{ij}A_{ij} = \sum_j (-1)^{i+j} a_{ij}M_{ij} = 4x^4 - 12x^2 + 4 = 0$$

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

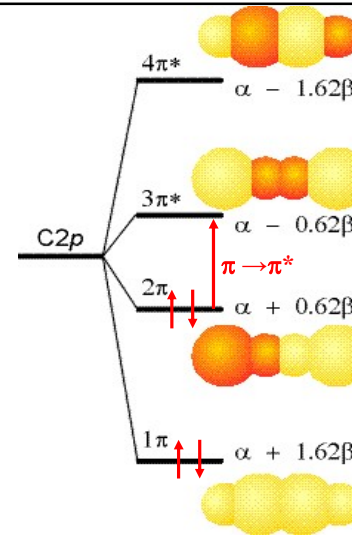
$$x^2 = \frac{3 \pm \sqrt{9-4}}{2}$$

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

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



$x = (\alpha - E)\beta$ とおいたので、 $E = \alpha - \beta x$ 、である。エネルギー準位図は上のよう
 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。



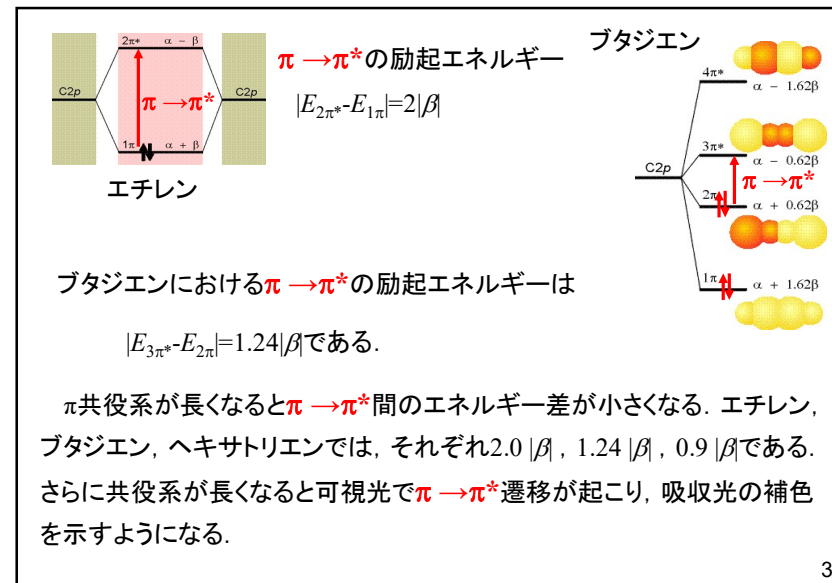
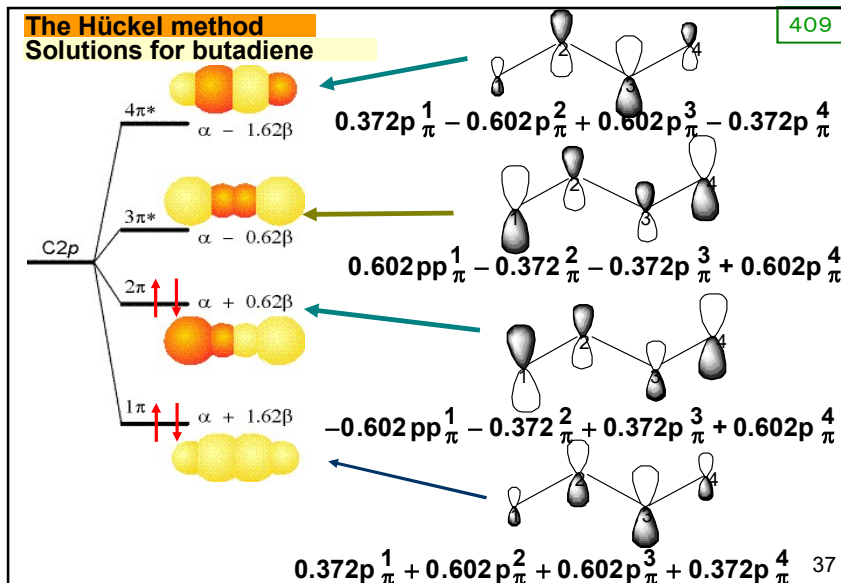
全エネルギー E_π は

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

$\pi \rightarrow \pi^*$ 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。



○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、

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

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 -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。

39

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

	x	1	0	0	= 0
1:	0.00	1	x	1	
2:	1.00	0.00	0	x	
3:	0.00	1.00	0.00	0	
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/>

40

EX

Orbital Energies and Molecular Orbitals

	1	2	3	4	
$\alpha + 1.62\beta$					電子の占有数
-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 0.47β である.

41

EX

Orbital Energies and Molecular Orbitals

	1	2	3	4	
		HOMO	LUMO		単純ヒュッケル法 計算出力例
-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

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

42

EX

$4: -1.6180\beta$
 $+0.3717 \times 1 - 0.6015 \times 2 + 0.6015 \times 3 - 0.3717 \times 4$
 $4\pi^*$
 $0.372p_\pi^1 - 0.602p_\pi^2 + 0.602p_\pi^3 - 0.372p_\pi^4$

$3: -0.6180\beta$
 $-0.6015 \times 1 + 0.3717 \times 2 + 0.3717 \times 3 - 0.6015 \times 4$
 LUMO
 $3\pi^*$
 $0.602pp_\pi^1 - 0.372p_\pi^2 - 0.372p_\pi^3 + 0.602p_\pi^4$

$2: 0.6180\beta$
 $+0.6015 \times 1 + 0.3717 \times 2 - 0.3717 \times 3 - 0.6015 \times 4$
 HOMO
 2π
 $\pi \rightarrow \pi^*$
 遷移

$1: 1.6180\beta$
 $+0.3717 \times 1 + 0.6015 \times 2 + 0.6015 \times 3 + 0.3717 \times 4$
 1π
 $0.372p_\pi^1 + 0.602p_\pi^2 + 0.602p_\pi^3 + 0.372p_\pi^4$

真上から見た図

43

EX

ヒュッケル近似: 結合次数と電子密度

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_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

44

ブタジエンの分子軌道係数と結合次数・電子密度

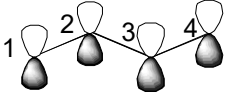
n_μ は、 μ 番目の分子軌道を占める電子数。
 $c_{a\mu}$ は、 μ 番目のMOのa番目の原子軌道の係数。

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

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

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

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

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

$$= 2 \times 0.3717 \times 0.6015 + 2 \times 0.6015 \times 0.3717 = 0.8943$$

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

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

$$= 2 \times (0.3717^2 + 0.6015^2) = 1.0000$$

45

ブタジエンの各結合の結合次数

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

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

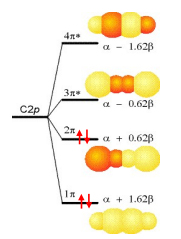
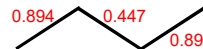
$$p_{12} = \sum_{\mu=1}^2 2c_{1\mu}c_{2\mu} = 2c_{11}c_{21} + 2c_{12}c_{22}$$

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

$$= 2 \times 0.3717 \times 0.6015 + 2 \times 0.6015 \times 0.3717 = 0.8943$$

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

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

$$= 2 \times 0.6015 \times 0.6015 + 2 \times 0.3717 \times (-0.3717) = 0.4473$$



46

ブタジエンの各炭素原子上の電子密度

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

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

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

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

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

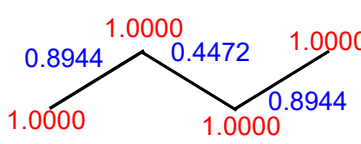
$$q_4 = \sum_{\mu=1}^2 2c_{4\mu}^2 = 2c_{41}^2 + 2c_{42}^2 = 2 \times (0.3717^2 + 0.6015^2) = 1.0000$$

47

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。



48

EX

Electron Population on atom π 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: 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

1.000 π 電子密度
結合次数

49

EX

結合長
 π 結合次数

(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).

50

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_1 と C_6 が隣り合っているので, 要素 $a_{16}=a_{61}=\beta$ となる。

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

ブタジエンのときと同様に展開すると,

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

51

412

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

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。

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

52

412

全エネルギー $E\pi$ は

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

一方、ヘキサトリエンでは

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

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。

53

412

図11.40 ベンゼンの σ 骨格は Csp^2 混成軌道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、ひずみを生じない。

Figure 11-40
Senior Physical Chemistry, Eighth Edition
© 2005 Pearson Education, Inc. and Addison-Wesley

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 骨格には歪みがない。
- 2) 芳香族分子の π 軌道は、全ての電子を結合性軌道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 軌道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

55

(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 β 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。

56

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.

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

57

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.

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

58

1行目を使って展開する。

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

1行1列

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

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

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

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

59

1行目を使って展開する。

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

1行2列

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

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

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

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

60

1行目を使って展開する。

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

1行4列

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

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

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

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

61

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。

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

1行1列 1行2列 1行4列

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

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

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

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

62

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、

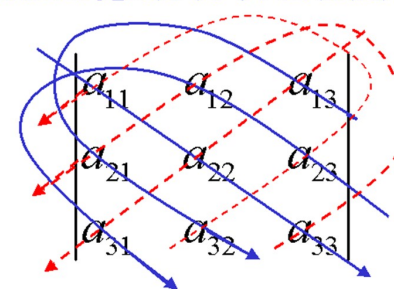
$$\begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} \end{vmatrix} \equiv a_{11}a_{22}a_{33} + a_{12}a_{23}a_{31} + a_{13}a_{21}a_{32} - a_{11}a_{23}a_{32} - a_{12}a_{21}a_{33} - a_{13}a_{22}a_{31}$$

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 大草 刈良至先生の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 大草 刈良至先生のHP「低次の行列式とその応用」より

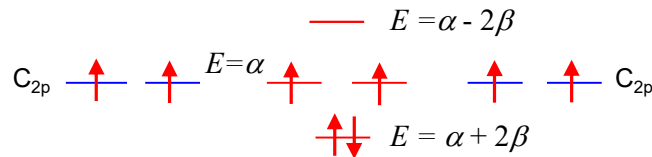
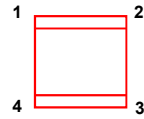
(2) 永年行列式を解いて、各オービタルのエネルギーを求め、エネルギーダイアグラムを描く。全エネルギー $E\pi$ を求める。

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

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

$(\alpha - E)/\beta = x$ であるから

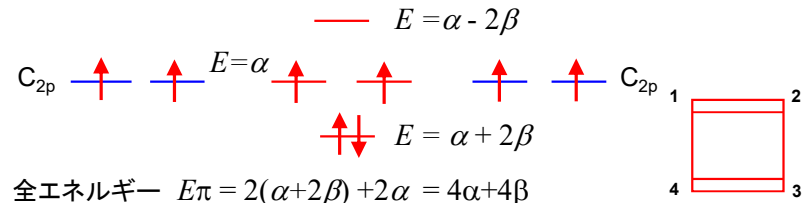
$$\begin{cases} E = \alpha, \alpha \\ \frac{(\alpha - E)}{\beta} = \pm 2, \end{cases} \therefore E = \alpha \pm 2\beta$$



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

65

(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 π 結合が C_1-C_2 と C_3-C_4 に局在しているとすると、全電子結合エネルギーはエチレンの2倍であることが期待される。

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。

66

シクロブタジエンの単純Huckel法計算出力例

Simple Huckel Method Calculation

Cyclobutadiene

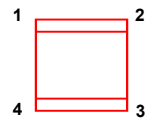
File of Result Data = cyclobutadiene.txt

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



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

ブタジエンと違って、1-4結合があるので、1.00とする。

67

Orbital Energies and Molecular Orbitals

計算出力例

	1	2	3	4
$\alpha + 2\beta$				
-x	2.00000	0.00000	0.00000	-2.00000
Ocpp	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

占有数

$$\text{Total Pi-Electron Energy} = (4) \times \alpha + (4.00000) \times \beta$$

$$\text{Resonance Energy} = (0.00000) \times \beta$$

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

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

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。

68

(4) LCAO-MOの係数(分子軌道係数)を求める
 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る。

(1) $E=\alpha$ の ϕ_2 と ϕ_3 を求める。

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

$E=\alpha$ を代入して β で割る。

$$\begin{cases} c_2 + c_4 = 0 \\ c_1 + c_3 = 0 \\ c_2 + c_4 = 0 \\ c_1 + c_3 = 0 \end{cases}$$

したがって、

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

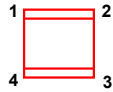
① $c_1=c_3=0$ とし、規格化条件から c_2 と c_4 を決める。

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

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

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

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



② $c_2=c_4=0$ として、同様に c_1 と c_3 を求める。

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



(2) $E=\alpha \pm 2\beta$ の ϕ_1 と ϕ_4 を求める。

① $E=\alpha+2\beta$

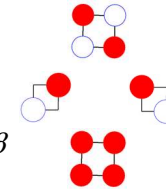
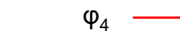
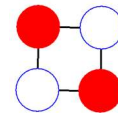
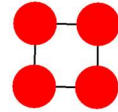
$$c_1 = c_2 = c_3 = c_4 = \frac{1}{2} \quad \phi_1 = \frac{1}{2}\chi_1 + \frac{1}{2}\chi_2 + \frac{1}{2}\chi_3 + \frac{1}{2}\chi_4$$

② $E=\alpha-2\beta$

$$c_1 = c_3 = \frac{1}{2}$$

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

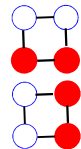
$$\phi_4 = \frac{1}{2}\chi_1 - \frac{1}{2}\chi_2 + \frac{1}{2}\chi_3 - \frac{1}{2}\chi_4$$



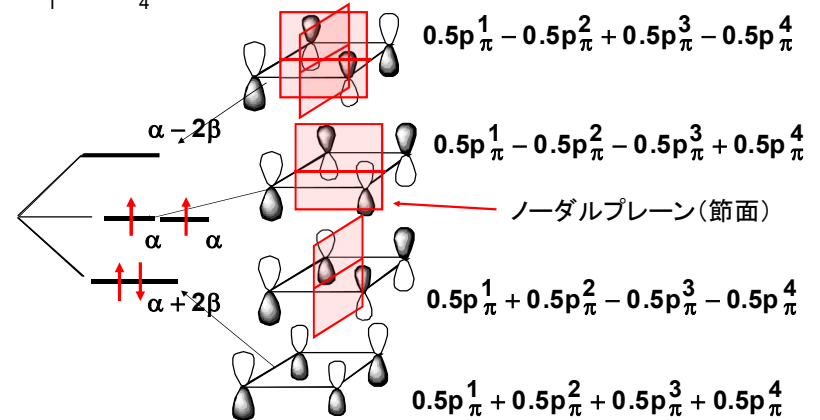
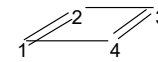
しかし、 $E=\alpha$ の ϕ_2 と ϕ_3 は、 $c_1=-c_3$ 、 $c_2=-c_4$ と規格化条件を満足すれば良いので、多数の組み合わせが存在する。

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

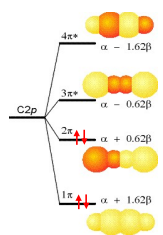


ヒュッケル近似: 結合次数と電子密度

EX

クーロンは結合次数 p_{ab} を次式のように定義した。

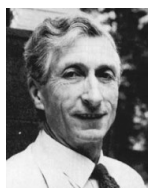
$$p_{ab} = \sum_{\mu=1}^{\text{HOMO}} n_{\mu} c_{a\mu} c_{b\mu}$$



ここで、 n_{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 73

Electron Population on atom π 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 π 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	π 電子密度
0.500	1.000	0.500	結合次数
1.000	0.500	1.000	

4つの炭素原子上に均等に電子が分布しており、結合はすべて1.5重結合である。

74

6月10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。

75