

基礎量子化学 2016年4月～8月 118M講義室

6月17日 第9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 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

412

6月6日

(1) ベンゼンの芳香族安定性について説明せよ。

ベンゼンの非局在化エネルギーは、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。

芳香族安定性が生じる主な原因は、

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。

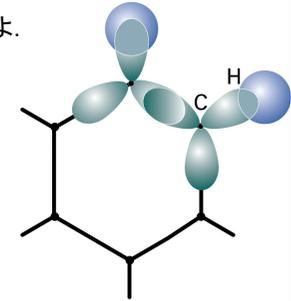


Figure 11.40
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

図11.40 ベンゼンのσ骨格はCsp²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、ひずみを生じない。

11・6 (d) ベンゼンと芳香族安定性

411

ベンゼンにヒュッケル近似を適用すると永年方程式は次のようになる。ベンゼンは環状であるからC₁とC₆が隣り合っているので、要素a₁₆=a₆₁=β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、

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

3

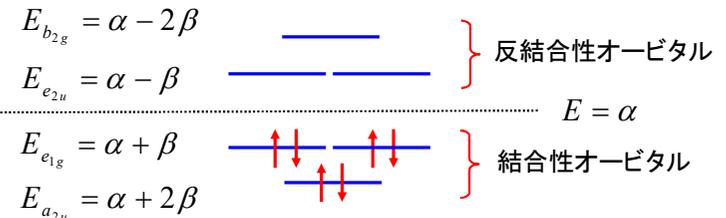
412

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

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

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。

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



4

412

全エネルギー $E\pi$ は
 $E\pi = 2E_{a2u} + 4E_{e1g}$
 $= 2(\alpha + 2\beta) + 4(\alpha + \beta)$
 $= 6\alpha + 8\beta$

一方、ヘキサトリエンでは
 $E\pi = 3 \times E\pi(\text{エチレン})$
 $= 3 \times 2(\alpha + \beta) = 6\alpha + 6\beta$

非局在化安定化エネルギー
 $= (6\alpha + 8\beta) - (6\alpha + 6\beta) = 2\beta$

したがって、ベンゼンの非局在化エネルギーは
 $2\beta = -150 \text{ kJmol}^{-1}$ であり、ブタジエンの場合 (0.48β)
 の約4倍と大きい。これを芳香族安定性という。

5

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

6

6

(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が繋がっているの(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。

7

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、 $\det(A)=a_{11}$
- (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。

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

8

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。

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

1行目を使って展開する。

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

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

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

1行目を使って展開する。

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

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

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

1行目を使って展開する。

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

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

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

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

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

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

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

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

13

3次の行列式の定義

定義(3次の行列式)

3次の正方行列

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

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。

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

$\therefore x = 0$ (重根), $x = \pm 2$

$(\alpha - E)/\beta = x$ であるから

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

— $E = \alpha - 2\beta$

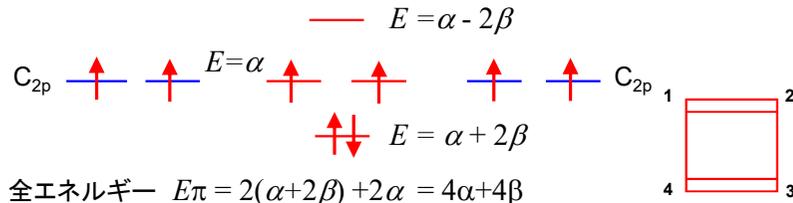
C_{2p} \uparrow \uparrow \uparrow \uparrow $E = \alpha$ \uparrow \uparrow C_{2p} 非結合性オービタル

$\uparrow\downarrow$ $E = \alpha + 2\beta$

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

16

(3) 非局在化安定化エネルギーを求める。



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、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。

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。

17

シクロブタジエンの単純Huckel法計算出力例

Simple Huckel Method Calculation

Cyclobutadiene

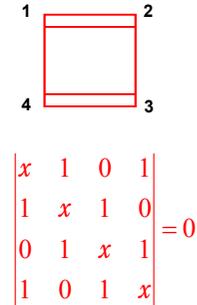
File of Result Data = cyclobutadiene.txt

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



↑
 ブタジエンと違って、1-4結合があるので、1.00とする。

18

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
Occp	2.00	1.00	1.00	0.00
1	-0.50000	0.00000	-0.70711	-0.50000
2	-0.50000	-0.70711	0.00000	0.50000
3	-0.50000	0.00000	0.70711	-0.50000
4	-0.50000	0.70711	0.00000	0.50000

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、 $E\pi = 2(\alpha + 2\beta) + 2\alpha = 4\alpha + 4\beta$

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

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。

19

(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。

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

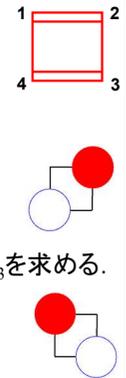
$$\int \phi_2^2 d\tau = c_2^2 + c_2^2 = 1$$

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

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

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

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



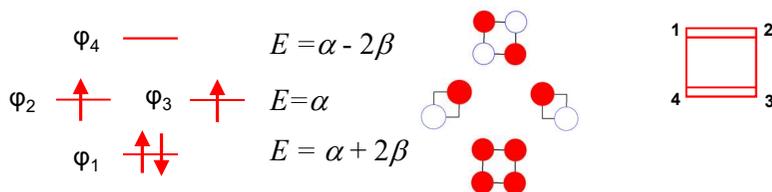
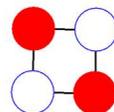
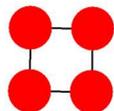
(2) $E = \alpha \pm 2\beta$ の ϕ_1 と ϕ_4 を求める。

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 $E = \alpha - 2\beta$

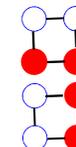
$$c_1 = c_3 = \frac{1}{2} \quad c_2 = c_4 = -\frac{1}{2} \quad \phi_4 = \frac{1}{2} \chi_1 - \frac{1}{2} \chi_2 + \frac{1}{2} \chi_3 - \frac{1}{2} \chi_4$$



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。

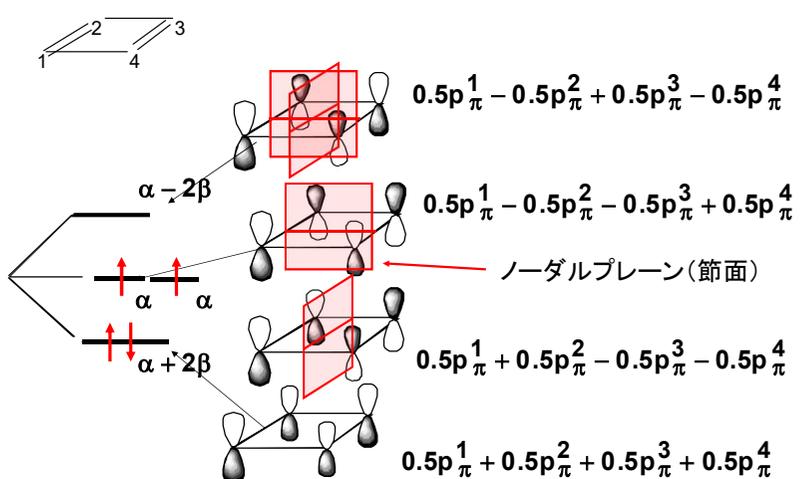
$$\begin{cases} \phi_2 = \frac{1}{2} \chi_1 + \frac{1}{2} \chi_2 - \frac{1}{2} \chi_3 - \frac{1}{2} \chi_4 \\ \phi_3 = \frac{1}{2} \chi_1 - \frac{1}{2} \chi_2 - \frac{1}{2} \chi_3 + \frac{1}{2} \chi_4 \end{cases}$$



Q1. 研究室でも行列を手計算で解くことはありますか？

A1. 市販の化学計算ソフトウェアを用います。ソフトウェアをブラックボックスとするのではなく、どのような計算が行われているのか理解するために簡単な系で手計算をしています。物理化学実験2では、実際に簡単なソフトウェアを使った計算を行っていただきます。

The Hückel method Cyclobutadiene



ヒュッケル近似: 結合次数と電子密度

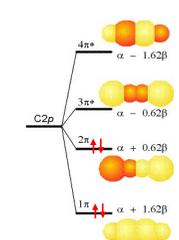
クールソンは結合次数 p_{ab} を次式のように定義した。

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

ここで、 n_{μ} は、 μ 番目の分子軌道を占める電子数(ブタジエンの場合は、 $\mu=1$ と 2 に関して各 2 個である)。 $c_{a\mu}$ は、 μ 番目の MO の a 番目の原子軌道の係数である。

各炭素原子上の電子密度は次式で表わされる。

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



EX



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

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	0.500		結合次数
0.500	2	0.500		
1.000	4	1.000		
1.000	3	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。

25

求電子置換反応

芳香族炭化水素の求電子置換反応の多くはフロンティア軌道理論によって予測できる。ナフタレンのニトロ化反応は、1位で起こるが、その配向性はナフタレンの分子軌道を使って説明できる。このような置換反応ではナフタレンのHOMOを考えればよい。炭素1位の軌道係数の絶対値0.43は2位の0.26よりも大きいので、1位の方が求電子攻撃を受けやすいと考えられる。

26

ナフタレンの単純Hückel分子軌道法出力例

— $\alpha - 2.3028\beta$

— $\alpha - 1.6080\beta$

— $\alpha - 1.3028\beta$

— $\alpha - 1.0000\beta$

— $\alpha - 0.6180\beta$ LUMO

— α

-- $\alpha + 0.6180\beta$ HOMO

-- $\alpha + 1.0000\beta$

-- $\alpha + 1.3028\beta$

-- $\alpha + 1.6080\beta$

-- $\alpha + 2.3028\beta$

27

LUMO

-0.4253 $+0.4253$

-0.2629

炭素1位の軌道係数の絶対値0.43は2位の0.26よりも大きいので、1位の方が求電子攻撃を受けやすいと考えられる。

HOMO

$+0.4253$ -0.4253

-0.2629 $+0.2629$

$+0.4253$

$\epsilon[7] = \alpha - 1.000\beta$

$\epsilon[6] = \alpha - 0.618\beta$ LUMO

$\epsilon[5] = \alpha + 0.618\beta$ HOMO

$\epsilon[4] = \alpha + 1.000\beta$

28

2-プロペニルπ電子系は三つの分子軌道で表現される

共鳴による2-プロペニル系の安定化は、分子軌道法を用いて表すこともできる。三つの炭素はすべてsp²混成しており、分子平面に対して垂直なp軌道をもっている(図14-1)。分子模型を組んでみよう。構造は対称でC-C結合距離は等しいことがわかるだろう。

σ骨格を無視すると、三つのp原子軌道を数学的に結合させることによって三つのπ分子軌道をつくることことができる。この場合に原子軌道が三つあることを除けば、この過程は二つの原子軌道から、π結合を表す二つの分子軌道をつくるのと同じである(図11-2, 図11-4参照)。図14-2に示すように、生じた三つの分子軌道のうち、一つ(π₁)は結合性(bonding)で節をもたず、一つ(π₂)は非結合性(nonbonding, いかえれば、相互作用のないp軌道と同じエネルギーをもっている)で節を一つもち、もう一つ(π₃)は反結合性(antibonding)で節を二つもって

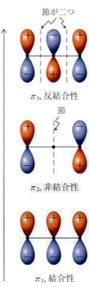


図14.2

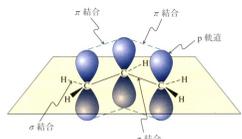


図14.1

炭素骨格のσ結合はVB法の概念であるsp²混成で説明し、π電子系だけをMO法で取り扱っている。

図14-1 2-プロペニル基の3つのp軌道が重なることにより、電子が非局在化した対称な構造ができる。σ骨格は黒い線で書かれている。

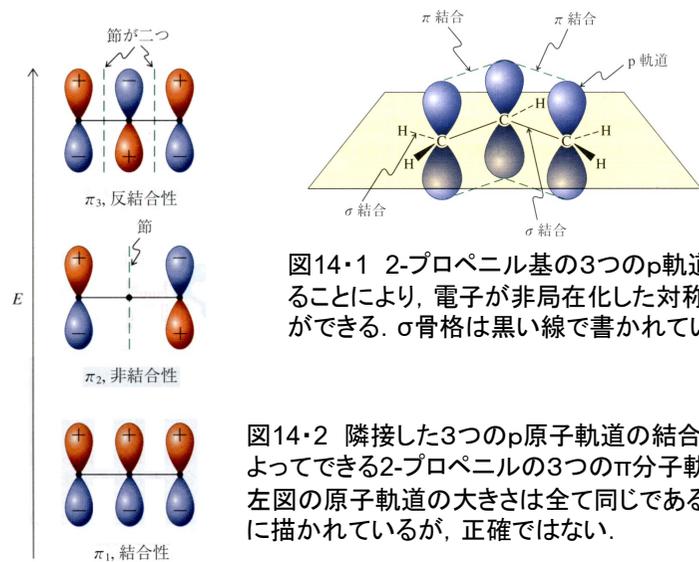
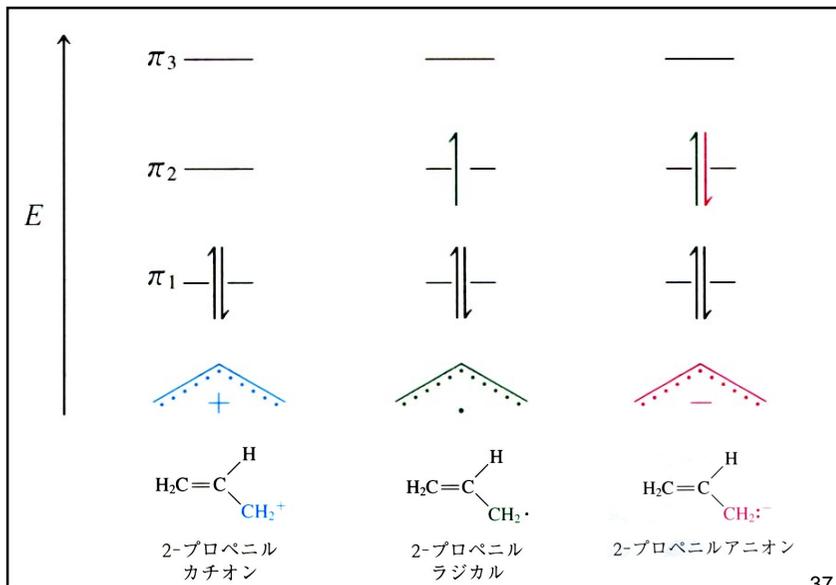


図14-1 2-プロペニル基の3つのp軌道が重なることにより、電子が非局在化した対称な構造ができる。σ骨格は黒い線で書かれている。

図14-2 隣接した3つのp原子軌道の結合によってできる2-プロペニルの3つのπ分子軌道。左図の原子軌道の大きさは全て同じであるように描かれているが、正確ではない。

2-プロペニル系(アリル系)における部分的電子密度の分布

$\frac{1}{2}+$ $\frac{1}{2}+$	$\frac{1}{2}\cdot$ $\frac{1}{2}\cdot$	$\frac{1}{2}-$ $\frac{1}{2}-$
$\text{H}_2\text{C}=\overset{\text{H}}{\text{C}}-\text{CH}_2^+$	$\text{H}_2\text{C}=\overset{\text{H}}{\text{C}}-\text{CH}_2\cdot$	$\text{H}_2\text{C}=\overset{\text{H}}{\text{C}}-\text{CH}_2^-$
2-プロペニルカチオン	2-プロペニルラジカル	2-プロペニルアニオン



2-プロペニル系(アリル系)のHückel分子軌道計算

ヒュッケル近似を適用したアリルカチオン, アリルラジカル, アリルアニオンの永年行列式を展開し, 分子軌道のエネルギーを求め, 基底電子配置を示す. π 電子数は, それぞれ2個, 3個, 4個である. 結合次数と電子密度, そして分子軌道係数を計算する.

永年行列式
$$\begin{vmatrix} \alpha - E & \beta & 0 \\ \beta & \alpha - E & \beta \\ 0 & \beta & \alpha - E \end{vmatrix} = 0$$

アリルラジカル

分子軌道係数 分子軌道 $\phi[n]$ [例]シクロブタジエンの基底電子配置

原子軌道 $\chi[n]$	$\phi[1]$	$\phi[2]$	$\phi[3]$
$\chi[1]$	+0.5000	+0.7071	+0.5000
$\chi[2]$	+0.7071	-0.0000	-0.7071
$\chi[3]$	+0.5000	-0.7071	+0.5000

— $E = \alpha - 2\beta$

↑↑ — $E = \alpha$

↑↑ — $E = \alpha + 2\beta$

38

ヒュッケル近似を適用すると, アリルカチオン, アリルラジカルおよびアリルアニオンの永年行列式と π オービタルエネルギー, そして分子軌道係数は同じである. 電子数は異なり, アリルカチオン, アリルラジカルおよびアリルアニオンの π 電子数は, それぞれ2個, 3個, および4個である.

永年行列式
$$\begin{vmatrix} \alpha - E & \beta & 0 \\ \beta & \alpha - E & \beta \\ 0 & \beta & \alpha - E \end{vmatrix} = 0$$

アリルラジカル

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

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

39

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

$$\therefore x = 0, x = \pm\sqrt{2}$$

$(\alpha - E)/\beta = x$ であるから

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

アリルラジカル

C_{2p}

反結合性軌道 (Anti-bonding MO)
 非結合性軌道 (Non-bonding MO)
 結合性軌道 (Bonding MO)

不対電子が1つあるので, ラジカルになっている.

40

<http://www.lifesci.sussex.ac.uk/research/tc/SHMo2/>

SHMO
The Simple Huckel Molecular Orbital Theory Calculator

[Introduction] [FAQ]

Editing tools: Show Data Table, Verbose, On-the-fly Calc. Energy Graph

MO 3
MO 2
MO 1

Net Charge: 0

MO number	1	2	3
Occupancy	(2)	(1)	(0)
Energy	-1.414	0.000	1.414

SHM02: Viewing State.

このプログラムはダウンロードできます。

分子オービタルの図は合成してあります。

アリルラジカルのMOのエネルギーと係数

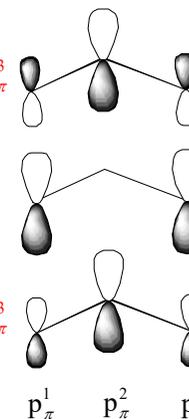
MO number	1	2	3
Occupancy	(2)	(1)	(0)
Energy	-1.414	0.000	1.414
#			
1 C	0.500	0.707	-0.500
2 C	0.707	0.000	0.707
3 C	0.500	-0.707	-0.500

アリルラジカル

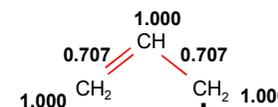
$$E = \alpha - \sqrt{2}\beta \quad \pi_3 = 0.500p_\pi^1 - 0.707p_\pi^2 + 0.500p_\pi^3$$

$$\uparrow E = \alpha \quad \pi_2 = 0.707p_\pi^1 - 0.707p_\pi^3$$

$$\uparrow\downarrow E = \alpha + \sqrt{2}\beta \quad \pi_1 = 0.500p_\pi^1 + 0.707p_\pi^2 + 0.500p_\pi^3$$



MO number	1	2	3
Occupancy	(2)	(1)	(0)
Energy	-1.414	0.000	1.414
#			
1 C	0.500	0.707	-0.500
2 C	0.707	0.000	0.707
3 C	0.500	-0.707	-0.500



Simple Hueckel Molecular Orbital Calculation - Data Table
SHM04 Version 20101123 R.Cannings & H-U.Wagner
Number of Electrons = 3 Net Charge = 0
Total energy = 3 alpha - 2.828 |beta|

Lowest Unoccupied MO = LUMO # 3 Energy: alpha + 1.414 |beta|
Single Occupied MO = SOMO # 2 Energy: alpha + 0.000 |beta|

Orbital Energies / Coefficients Table

Orbital energies in units of |beta| relative to alpha

MO number	1	2	3
Occupancy	(2)	(1)	(0)
Energy	-1.414	0.000	1.414
#			
1 C	0.500	0.707	-0.500
2 C	0.707	0.000	0.707
3 C	0.500	-0.707	-0.500

Population Tables

Atoms	#	Symbol	hX	ElectronPop.	NetCharge
1	C		0.00	1.000	0.000
2	C		0.00	1.000	0.0000
3	C		0.00	1.000	0.0000

Bonds	i	j	X	-Y	kXY	BondOrder
1	2	C	--C		-1.00	0.707
2	3	C	--C		-1.00	0.707

$$E = \alpha - \sqrt{2}\beta$$

$$\uparrow E = \alpha$$

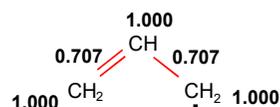
$$\uparrow\downarrow E = \alpha + \sqrt{2}\beta$$

$$\text{全}\pi\text{電子エネルギー} \quad E_\pi = 3\alpha + 2\sqrt{2}\beta$$

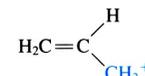
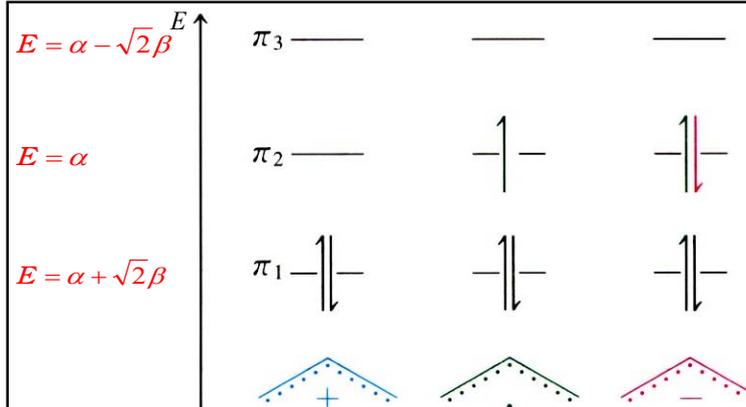
$$\text{非局在化安定化エネルギー}$$

$$\{3\alpha + 2\sqrt{2}\beta\} - \{\alpha + (2\alpha + 2\beta)\} = 0.828\beta$$

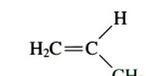
(アリルラジカル) \uparrow (エチレン)
(2p電子)



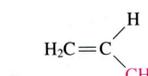
アリルラジカル



2-プロベニル
カチオン



2-プロベニル
ラジカル



2-プロベニル
アニオン

ヒュッケル近似: 結合次数と電子密度

EX

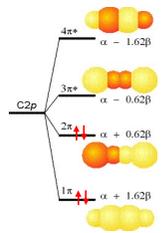
クーロンは結合次数 p_{ab} を次式のように定義した。

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

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、 $\mu=1$ 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。

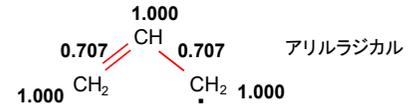
$$q_a = \sum_{\mu=1}^{\text{HOMO}} n_{\mu} c_{a\mu}^2$$



Charles A. Coulson
Dec. 13, 1910-Jan. 7, 1974 45

分子軌道係数

	$\chi[1]$	$\chi[2]$	$\chi[3]$
$\phi[1]$	+0.5000	+0.7071	+0.5000
$\phi[2]$	+0.7071	-0.0000	-0.7071
$\phi[3]$	+0.5000	-0.7071	+0.5000



結合次数

$$P_{12} = \sum_{\mu=1}^{\text{HOMO}} n_{\mu} c_{1\mu} c_{2\mu}$$

$$= n_1 c_{11} c_{21} + n_2 c_{12} c_{22} = 2 \times 0.500 \times 0.707 + 1 \times 0.707 \times 0 = 0.707$$

$$P_{23} = \sum_{\mu=1}^{\text{HOMO}} n_{\mu} c_{2\mu} c_{3\mu}$$

$$= n_1 c_{21} c_{31} + n_2 c_{22} c_{32} = 2 \times 0.707 \times 0.500 + 1 \times 0 \times (-0.707) = 0.707$$

$$\begin{aligned} \phi[1] &= c_{11}\chi[1] + c_{21}\chi[2] + c_{31}\chi[3] \\ \phi[2] &= c_{12}\chi[1] + c_{22}\chi[2] + c_{32}\chi[3] \\ \phi[3] &= c_{13}\chi[1] + c_{23}\chi[2] + c_{33}\chi[3] \end{aligned}$$

n_2 はカチオン、ラジカル、アニオンで、それぞれ0, 1, 2であるが、 c_{22} がゼロなので、 P は全て同じ値になる。一方、 q は違う値になる。

電子密度

$$q_1 = \sum_{\mu=1}^{\text{HOMO}} n_{\mu} c_{1\mu}^2 = n_1 c_{11}^2 + n_2 c_{12}^2$$

$$= 2 \times 0.500^2 + 1 \times 0.707^2 = 1.000$$

$$q_2 = \sum_{\mu=1}^{\text{HOMO}} n_{\mu} c_{2\mu}^2 = n_1 c_{21}^2 + n_2 c_{22}^2$$

$$= 2 \times 0.707^2 + 1 \times 0^2 = 1.000$$

$$q_3 = \sum_{\mu=1}^{\text{HOMO}} n_{\mu} c_{3\mu}^2 = n_1 c_{31}^2 + n_2 c_{32}^2$$

$$= 2 \times 0.500^2 + 1 \times (-0.707)^2 = 1.000$$

46

アリルカチオン

アリルラジカル

アリルアニオン

Simple Hückel Molecular Orbital Calculation - Data Table
SHMo4 Version 20101123 R.Cummings & H-U.Wagner
allyl cation

Number of Electrons = 2 Net Charge = 1
Total energy = 2 alpha -2.828 [beta]

Lowest Unoccupied MO = LUMO # 2 Energy: alpha + 0.000 [beta]
Highest Occupied MO = HOMO # 1 Energy: alpha -1.414 [beta]

Orbital Energies / Coefficients Table

Orbital energies in units of [beta] relative to alpha

MO number	1	2	3
Occupancy	(2)	(0)	(0)
Energy	-1.414	0.000	1.414

#	1	2	3
1 C	0.500	0.707	-0.500
2 C	0.707	0.000	0.707
3 C	0.500	-0.707	-0.500

Population Tables

#	Symbol	hX	ElectronPop	NetCharge
1	C	0.00	0.500	0.500
2	C	0.00	1.000	0.0000
3	C	0.00	0.500	0.500

Bonds	i	j	X	-Y	kXY	BondOrder
1	2	C	-C	-1.00	0.707	
2	3	C	-C	-1.00	0.707	

Simple Hückel Molecular Orbital Calculation - Data Table
SHMo4 Version 20101123 R.Cummings & H-U.Wagner
allyl radical

Number of Electrons = 3 Net Charge = 0
Total energy = 3 alpha -2.828 [beta]

Lowest Unoccupied MO = LUMO # 3 Energy: alpha + 1.414 [beta]
Single Occupied MO = SOMO # 2 Energy: alpha + 0.000 [beta]

Orbital Energies / Coefficients Table

Orbital energies in units of [beta] relative to alpha

MO number	1	2	3
Occupancy	(2)	(1)	(0)
Energy	-1.414	0.000	1.414

#	1	2	3
1 C	0.500	0.707	-0.500
2 C	0.707	0.000	0.707
3 C	0.500	-0.707	-0.500

Population Tables

#	Symbol	hX	ElectronPop	NetCharge
1	C	0.00	1.000	0.000
2	C	0.00	1.000	0.0000
3	C	0.00	1.000	0.0000

Bonds	i	j	X	-Y	kXY	BondOrder
1	2	C	-C	-1.00	0.707	
2	3	C	-C	-1.00	0.707	

Simple Hückel Molecular Orbital Calculation - Data Table
SHMo4 Version 20101123 R.Cummings & H-U.Wagner
allyl anion

Number of Electrons = 4 Net Charge = -1
Total energy = 4 alpha -2.828 [beta]

Lowest Unoccupied MO = LUMO # 3 Energy: alpha + 1.414 [beta]
Highest Occupied MO = HOMO # 2 Energy: alpha + 0.000 [beta]

Orbital Energies / Coefficients Table

Orbital energies in units of [beta] relative to alpha

MO number	1	2	3
Occupancy	(2)	(2)	(0)
Energy	-1.414	0.000	1.414

#	1	2	3
1 C	0.500	0.707	-0.500
2 C	0.707	0.000	0.707
3 C	0.500	-0.707	-0.500

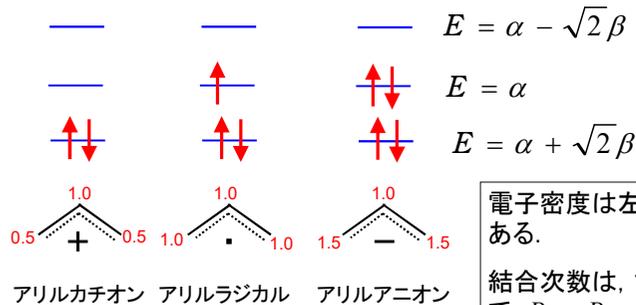
Population Tables

#	Symbol	hX	ElectronPop	NetCharge
1	C	0.00	1.500	-0.500
2	C	0.00	1.000	0.0000
3	C	0.00	1.500	-0.500

Bonds	i	j	X	-Y	kXY	BondOrder
1	2	C	-C	-1.00	0.707	
2	3	C	-C	-1.00	0.707	

MOのエネルギーと係数は同じ

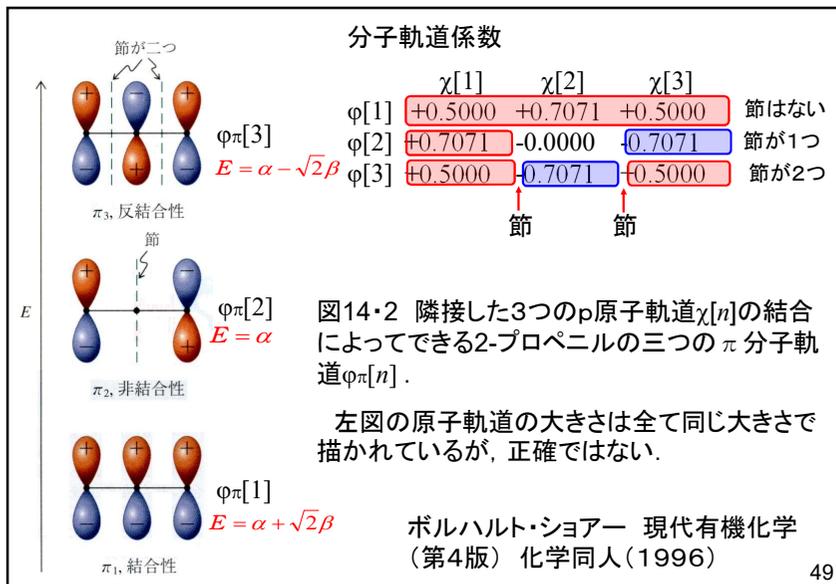
ヒュッケル近似を適用する場合、アリルカチオン、アリルラジカルおよびアリルアニオンの永年方程式は同じであり、 π オービタルエネルギーも同じである。アリルカチオン、アリルラジカルおよびアリルアニオンの π 電子数は、それぞれ2個、3個、および4個である。



電子密度は左図の通りである。

結合次数は、すべて同じで、 $P_{12} = P_{23} = 0.707$ である。

48



ミシガン大学CHEM461 量子化学 <http://www.umich.edu/~chem461/Ex11.pdf>

8. Carry out a Hückel calculation on the allyl radical

CH2 = CH - CH2^{\bullet}

Quantum Chemistry

 Spring Term 2002

 Professor S. M. Blinder sblinder@umich.edu

Determine, in terms of the empirical parameters α and β , the energies of the π -molecular orbitals, the resonance stabilization energy and the wavelength of the lowest-energy electronic transition.

8. Secular determinant

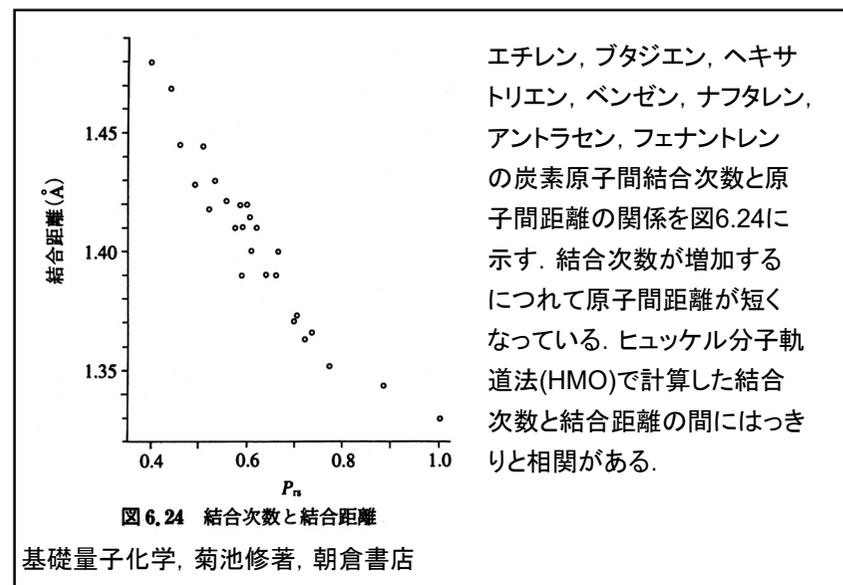
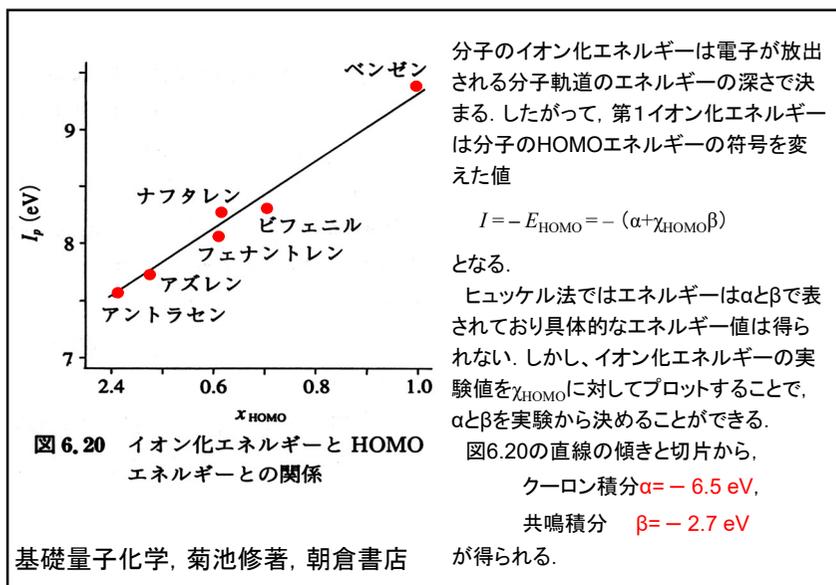
x	1	0
1	x	1
0	1	x

$= x^3 - 2x = 0$

where $x = (\alpha - E)/\beta$. Roots $x = 0, \pm\sqrt{2}$, thus $E = \alpha - \sqrt{2}\beta, \alpha, \alpha + \sqrt{2}\beta$. Remember both α and β are negative. Ground state energy (3 electrons) = $2(\alpha + \sqrt{2}\beta) + \alpha = 3\alpha + 2\sqrt{2}\beta$. One localized π -orbital plus one unpaired electron would have energy = $2(\alpha + \beta) + \alpha = 3\alpha + 2\beta$. Resonance stabilization energy = $(2 - 2\sqrt{2})\beta = -.828\beta = .828|\beta|$. Lowest energy electronic transition given by

電子遷移の最小エネルギー $\Delta E = \frac{hc}{\lambda} = \sqrt{2}|\beta|$

非局在化安定化エネルギー $= (3\alpha + 2\beta) - (3\alpha + 2\sqrt{2}\beta) = -.828\beta = 0.828|\beta|$

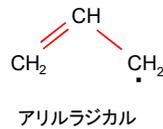


6月17日、学生番号、氏名

ヒュッケル近似を適用したアリル系のπ分子軌道の波動関数ψを求めよ。
 [ヒント] 永年行列式を展開して得られた各分子軌道のエネルギーを永年方程式に代入して係数を求めることができる。

例: アリル系の永年方程式

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



各要素をβで割って, (α-E)/β=xとおくと,

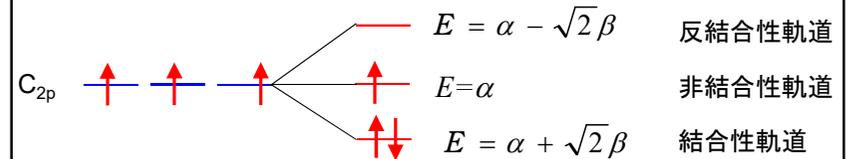
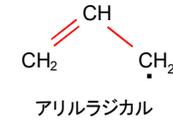
$$\begin{vmatrix} x & 1 & 0 \\ 1 & x & 1 \\ 0 & 1 & x \end{vmatrix} = 0 \quad \begin{vmatrix} x & 1 & 0 \\ 1 & x & 1 \\ 0 & 1 & x \end{vmatrix} = (x^3 - 2x) = x(x^2 - 2)$$

53

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

$$\therefore x = 0, x = \pm\sqrt{2}$$

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



54

エチレンの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。

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,

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

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

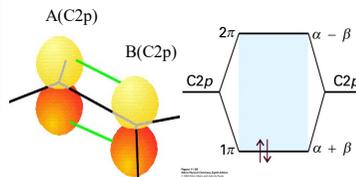
$$-c_A\beta + c_B\beta = 0$$

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

永年方程式

401

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



反結合性オービタル $2\pi^*(E_-)$ では,

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

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

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

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

55

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

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

$$= 1$$

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

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

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

$$= 1$$

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

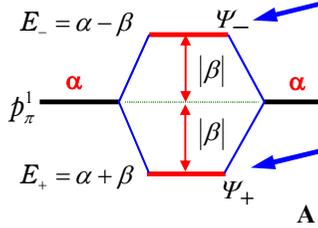
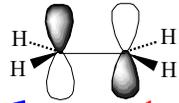
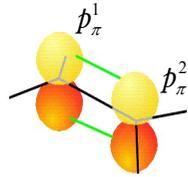
重なり積分
 $S_{ij} (i \neq j) = 0$

56

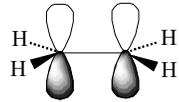
したがって,

401

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



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



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

57