

16 共役 π 電子系 ～ 単純 Hückel 法 ～

分子軌道法の簡単かつきわめて有用な応用に、共役 π 電子系に対する Hückel 法がある。共役 π 電子系とは、一重結合と二重結合が交互に現れるような系である。

16.1 n 個の原子からなる系に対する LCAO 近似（復習）

LCAO 分子軌道

$$(16.1) \quad \Psi = \sum_{i=1}^n c_i \phi_i$$

エネルギー期待値

$$(16.2) \quad \varepsilon = \frac{\left\langle \sum_{i=1}^n c_i \phi_i \left| \hat{H} \right| \sum_{j=1}^n c_j \phi_j \right\rangle}{\left\langle \sum_{i=1}^n c_i \phi_i \left| \sum_{j=1}^n c_j \phi_j \right\rangle} = \frac{\sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n c_i^* c_j \langle \phi_i | \hat{H} | \phi_j \rangle}{\sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n c_i^* c_j \langle \phi_i | \phi_j \rangle} \equiv \frac{\sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n c_i^* c_j H_{ij}}{\sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n c_i^* c_j S_{ij}}$$

書き換えると

$$(16.3) \quad \varepsilon \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n c_i^* c_j S_{ij} = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n c_i^* c_j H_{ij}$$

変分法によって ε が最小になる c_i の組を求めるために、 c_k について微分し、それがゼロになる c_i の組を求める方程式をたてる。

$$(16.4) \quad \varepsilon \sum_{j=1}^n c_j S_{kj} + \varepsilon \sum_{i=1}^n c_i^* S_{ik} = \sum_{j=1}^n c_j H_{kj} + \sum_{i=1}^n c_i^* H_{ik}$$

ここで次の関係を利用する。

$$(16.5) \quad S_{ij} = S_{ji}$$

$$(16.6) \quad H_{ij} = H_{ji}$$

すると次のようになる

$$(16.7) \quad \sum_{i=1}^n c_i (H_{ik} + \varepsilon S_{ik}) = 0$$

連立方程式の形に書くと

$$(16.8) \quad c_1(H_{11} - S_{11}\varepsilon) + c_2(H_{12} - S_{12}\varepsilon) + \cdots + c_n(H_{1n} - S_{1n}\varepsilon) = 0$$

$$(16.9) \quad c_1(H_{21} - S_{21}\varepsilon) + c_2(H_{22} - S_{22}\varepsilon) + \cdots + c_n(H_{2n} - S_{2n}\varepsilon) = 0$$

.....

$$(16.10) \quad c_1(H_{n1} - S_{n1}\varepsilon) + c_2(H_{n2} - S_{n2}\varepsilon) + \cdots + c_n(H_{nn} - S_{nn}\varepsilon) = 0$$

全ての c_i がゼロという解にならないような ε が必要なので、そのための条件として次の永年方程式が得られる。

$$(16.11) \quad \begin{vmatrix} (H_{11} - S_{11}\varepsilon) & (H_{12} - S_{12}\varepsilon) & \cdots & (H_{1n} - S_{1n}\varepsilon) \\ (H_{21} - S_{21}\varepsilon) & (H_{22} - S_{22}\varepsilon) & \cdots & (H_{2n} - S_{2n}\varepsilon) \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ (H_{n1} - S_{n1}\varepsilon) & (H_{n2} - S_{n2}\varepsilon) & \cdots & (H_{nn} - S_{nn}\varepsilon) \end{vmatrix} = 0$$

ε が求められたら、先の連立方程式と規格化条件とから c_i を求める

16.2 共役 π 電子系に対する単純 Hückel 法

共役二重結合系の炭素鎖を対象とする。よって、骨格を構成する要素は全て同種原子である。仮定として、 σ 結合と π 結合とを全く独立に取り扱う。その中で、 π 電子系のみに着目する。つまり、原子軌道として p 軌道のみを考慮する。

骨格は同種原子なので、すべての i に対して次のようにおく。

$$(16.12) \quad H_{ii} = \alpha$$

規格化条件。

$$(16.13) \quad S_{ii} = 1$$

近似その 1

$$(16.14) \quad S_{ij} = 0 \quad \text{for } i \neq j$$

近似その 2

$$(16.15) \quad H_{ij} = \beta < 0 \quad \text{for } i \neq j, \quad i, j \text{ 間に結合あり}$$

$$(16.16) \quad H_{ij} = 0 \quad \text{for } i \neq j, \quad i, j \text{ 間に結合なし}$$

n 個の原子軌道から n 個の MO が出来る。

基底状態では、エネルギーの低い MO から順に 2 個ずつの π 電子が占有。

電子間反ぱつを無視した場合の全 π 電子エネルギー E_π

$$(16.17) \quad E_\pi = \sum_i \nu_i \varepsilon_i$$

ν_i は i 番目の MO の占有数

r 原子上の π 電子密度 q_r

$$(16.18) \quad q_r = \sum_i \nu_i c_{ir}^2$$

c_{ir} は i 番目の MO での r 番目の原子軌道の係数

r 原子と s 原子の間の結合次数 p_{rs}

$$(16.19) \quad p_{rs} = \sum_i \nu_i c_{ir}^2 c_{is}$$

単純 Hückel 法は、近似は粗いが、簡単な計算でいろいろな情報が得られる

16.3 エチレン

sp^2 混成軌道は C-C の σ 結合と C-H 結合に使われ、p 軌道は π 結合に使われる。炭素 1 と 2 の p 軌道の波動関数を ϕ_1, ϕ_2 とする。

分子軌道関数を次のように書く。

$$(16.20) \quad \Psi = c_1 \phi_1 + c_2 \phi_2$$

従って c_1, c_2 を求める連立方程式は

$$(16.21) \quad \begin{cases} c_1(\alpha - \varepsilon) + c_2\beta = 0 \\ c_1\beta + c_2(\alpha - \varepsilon) = 0 \end{cases}$$

永年方程式

$$(16.22) \quad \begin{vmatrix} \alpha - \varepsilon & \beta \\ \beta & \alpha - \varepsilon \end{vmatrix} = 0$$

書き直す。

$$(16.23) \quad \lambda = \frac{\alpha - \varepsilon}{\beta}$$

$$(16.24) \quad \begin{vmatrix} \lambda & 1 \\ 1 & \lambda \end{vmatrix} = \lambda^2 - 1 = 0$$

$$(16.25) \quad \lambda = \pm 1$$

解から直ちにエネルギー準位がわかる。これを連立方程式に代入し，さらに規格化条件に注意すれば

$\lambda = -1$ のとき

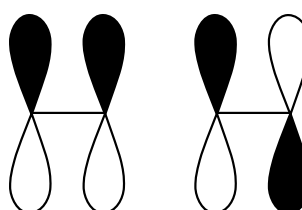
$$(16.26) \quad \varepsilon_1 = \alpha + \beta$$

$$(16.27) \quad c_1 = c_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}$$

$\lambda = 1$ のとき

$$(16.28) \quad \varepsilon_2 = \alpha - \beta$$

$$(16.29) \quad c_1 = -c_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}$$



$\beta < 0$ であるから， $\lambda = -1$ の方が基底状態である。

π 電子は 2 個なので，基底状態の MO に二つの電子が入る

$$(16.30) \quad E_\pi = 2(\alpha + \beta)$$

MO 法による水素分子と酷似している。

16.4 ブタジエン

永年方程式

$$(16.31) \quad \begin{vmatrix} \lambda & 1 & 0 & 0 \\ 1 & \lambda & 1 & 0 \\ 0 & 1 & \lambda & 1 \\ 0 & 0 & 1 & \lambda \end{vmatrix} = \lambda^4 - 3\lambda^2 + 1 = 0$$

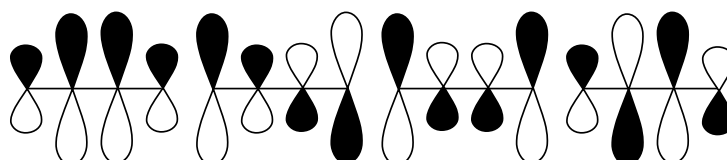
$$(16.32) \quad \lambda = \frac{1 + \sqrt{5}}{2}, \frac{1 - \sqrt{5}}{2}, -\frac{1 + \sqrt{5}}{2}, -\frac{1 - \sqrt{5}}{2}$$

$$(16.33) \quad \varepsilon_1 = \alpha + 1.618\beta, \quad \varepsilon_2 = \alpha + 0.618\beta, \quad \varepsilon_3 = \alpha - 0.618\beta, \quad \varepsilon_4 = \alpha - 1.618\beta$$

π 電子は 4 個あるので，一番下と下から 2 番目の準位に 2 つずつの電子が入る

$$(16.34) \quad E_\pi = 4\alpha + 4.4472\beta$$

もしも 2 重結合が局在化していたら全 π 電子エネルギーはエチレン 2 個分の $4(\alpha + \beta)$ であるので，非局在化エネルギー Delocalization Energy (DE) は 0.472β



演習問題

- 16-1. 共役 π 電子系に対する単純 Hückel 法とはどのような近似法か説明せよ。
- 16-2. エチレンの π 電子について、単純 Hückel 法を用いて考察する。
- (1) MO のエネルギーと規格化された波動関数を求めよ。
 - (2) MO はどのように占有されるか。
 - (3) 全 π 電子エネルギーを求めよ。
- 16-3. ブタジエンの π 電子について、単純 Hückel 法を用いて考察する。
- (1) MO のエネルギーと規格化された波動関数を求めよ。
 - (2) 各 MO の節の数を求めよ。
 - (3) MO はどのように占有されるか。
 - (4) 全 π 電子エネルギーを求めよ。
 - (5) 非局在化エネルギーを求めよ。
 - (6) 各炭素原子の π 電子密度を求めよ。
 - (7) 各結合の次数を求めよ。
- 16-4. シクロブタジエンの π 電子について、単純 Hückel 法を用いて次の関数及び量を求めよ。MO のエネルギーと規格化された波動関数。全 π 電子エネルギー。非局在化エネルギー。各炭素原子の π 電子密度。各結合の次数。
- 16-5. アリルラジカル $\text{C}_3\text{H}_5\cdot$ は、炭素 3 つが直線的に 2 重結合でつながったラジカル（不対電子を持つ化学種）である。単純 Hückel 法を用いて次の関数及び量を求めよ。MO のエネルギーと規格化された波動関数。全 π 電子エネルギー。非局在化エネルギー。各炭素原子の π 電子密度。各結合の次数。
- 16-6. ベンゼンの π 電子について、単純 Hückel 法を用いて次の関数及び量を求めよ。MO のエネルギーと規格化された波動関数。全 π 電子エネルギー。非局在化エネルギー。各炭素原子の π 電子密度。各結合の次数。
- 16-7. 単純 Hückel 法を用いて、 H_3^+ は線形に結合した方が安定か、三角形の環状になった方が安定か予測せよ。 H_3 、 H_3^- についても同様の計算を行え。