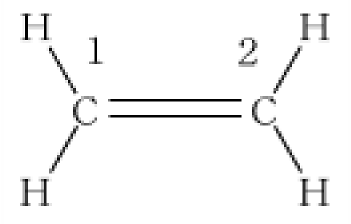
１０．５　π電子近似（ヒュッケル分子軌道法）

炭素原子は２つの**p**軌道と１つの **s** 軌道から **sp** ² 混成軌道を作る

残った１つの**p**軌道（通常 $\mathbf{p_z}$ ）でπ結合をする

例　エチレン（ C_2H_4 ）　エテンとも言う



エチレンのπオービタルを炭素１，２の $\mathbf{2p_z}$ オービタルを用いて

$$\psi_\pi = c_1\chi_{2p_{z1}} + c_2\chi_{2p_{z2}}$$
$$= c_1\chi_1 + c_2\chi_2 \qquad (10.15)$$

と書く。この波動関数の永年行列式は 7.37 式である。

ヒュッケル分子軌道法では次のような仮定をする。

○　重なり積分　　　　　$S_{ij} = \delta_{ij}$　$\mathbf{i = j}$ の時１　$\mathbf{i \neq j}$ の時０

○　クーロン積分　　　　$H_{ii} = H_{jj} = \alpha$

○　共鳴積分（交換積分）　$H_{ij} = \beta$　**i** と **j** が隣同士の時、その他の場合０

　αとβはともに負の量である。

エチレンの場合の永年行列式は次のようになる。

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

永年方程式は　$(\alpha - E)^2 = \beta^2$　となるから、エネルギーは $E = \alpha \pm \beta$ と求まる。

係数を求めよう。$E = \alpha + \beta$ の場合は

$$c_1(\alpha - \alpha - \beta) + c_2(\beta - 0) = -\beta(c_1 - c_2) = 0$$

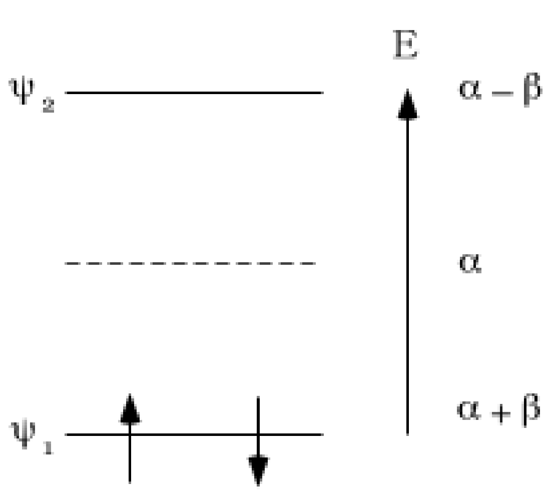
となるので

$$c_1 = c_2$$

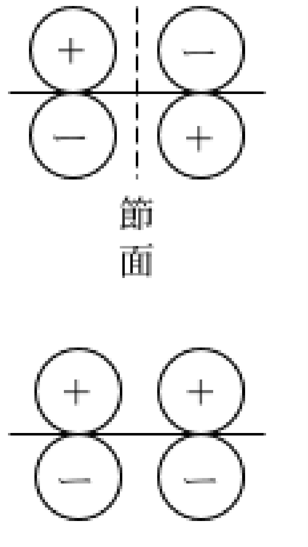
規格化すると　$\int \psi^* \psi \, d\tau = c_1^2 + c_2^2 = 1$　より $c_1 = c_2 = 1/\sqrt{2}$　と求まる。

$E = \alpha - \beta$ の場合も同様にして　$c_1 = -c_2 = 1/\sqrt{2}$ と求まる。

$\beta < 0$ であるので、エチレンのπ電子の基底状態電子配置と分子軌道は次のようになる



エチレンの基底状態



分子軌道のモデル

全π電子エネルギー　$\boldsymbol{E_\pi = 2\,(\alpha + \beta)}$

最低励起エネルギーは$\Delta \boldsymbol{E} = \alpha - \beta - (\alpha + \beta) = -2\,\beta$

分子軌道を番号付けして

$\psi_i = \sum_{j=1}^{N} c_{ij} \chi_j$　　i 番目の分子軌道

c_{ij}　　分子軌道 i の j 原子 AO の係数

χ_j　　j 原子の AO

と書くと全π電子エネルギー E_π は

$E_\pi = \sum_i n_i E_i$

n_i　　分子軌道 i にある電子の数

E_i　　i 番目の分子軌道のエネルギー

全π電子電荷

$q_j = \sum_i n_i c_{ij}^2$　　原子 j のπ電子電荷

n_i　　分子軌道 i にある電子の数

c_{ij}　　分子軌道 i の j 原子 AO の係数

π結合次数

$P_{rs}^{\pi} = \sum_i n_i c_{ir} c_{is}$　　原子ｒとｓとの間のπ結合次数

n_i　　分子軌道 i にある電子の数

c_{ir} ，c_{is}　　分子軌道 i のｒとｓ原子 AO の係数

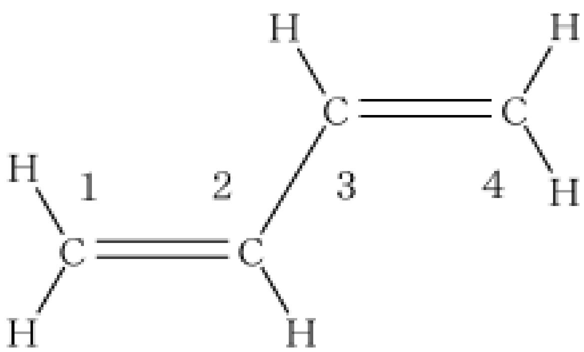
これらの量をエチレンについて計算すると次のようになる

$E_\pi = 2\,(\alpha + \beta)$

$q_1 = \sum_{i=1}^{2} n_i c_{i1}^2 = 2\,(1/\sqrt{2})^2 + 2\,(1/\sqrt{2})^2 = 1.0 = q_2$

$P_{12}^{\pi} = \sum_i n_i c_{i1} c_{i2} = 2\,(1/\sqrt{2})\,(1/\sqrt{2}) + 0\,(1/\sqrt{2})(-1/\sqrt{2}) = 1.0$

１０．６　ブタジエン　C_4H_6



４つの分子軌道を次のように表す。

$$\psi_i = \sum_{j=1}^{4} c_{ij}\chi_j \tag{10.18}$$

永年行列式は

$$\begin{vmatrix} H_{11}-ES_{11} & H_{12}-ES_{12} & H_{13}-ES_{13} & H_{14}-ES_{14} \\ H_{21}-ES_{21} & H_{22}-ES_{22} & H_{23}-ES_{23} & H_{24}-ES_{24} \\ H_{31}-ES_{31} & H_{32}-ES_{32} & H_{33}-ES_{33} & H_{34}-ES_{34} \\ H_{41}-ES_{41} & H_{42}-ES_{42} & H_{43}-ES_{43} & H_{44}-ES_{44} \end{vmatrix} = 0 \tag{10.19}$$

隣りに注意して書き改めると

$$\begin{vmatrix} \alpha-E & \beta & 0 & 0 \\ \beta & \alpha-E & \beta & 0 \\ 0 & \beta & \alpha-E & \beta \\ 0 & 0 & \beta & \alpha-E \end{vmatrix} = 0 \tag{10.20}$$

となる。β で割って $x = (\alpha - E) / \beta$ と置いて書き直すと

$$\beta^4 \begin{vmatrix} x & 1 & 0 & 0 \\ 1 & x & 1 & 0 \\ 0 & 1 & x & 1 \\ 0 & 0 & 1 & x \end{vmatrix} = 0 \tag{10.21}$$

これを展開して

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

より　$x^2 = \frac{3 \pm \sqrt{5}}{2}$　即ち　$x = \pm 1.618,\ \pm 0.618$　と求まる。

エネルギーは　$E = \alpha - x\beta$　より得られる。

ブタジエンの全π電子エネルギーは基底状態では下から２電子ずつ詰まるので

$$E_\pi = (\alpha + 1.618\beta) \times 2 + (\alpha + 0.618\beta) \times 2 = 4\alpha + 4.472\beta \tag{10.24}$$

ブタジエンではπ電子は分子全体に広がっている（非局在化）。これを２個のエチレン分子のエネルギーと比較すると非局在化エネルギーは

$$E_{del} = E_{Butadiene} - 2 \times E_{Ethylene} = 4\alpha + 4.472\beta - 2(2\alpha + 2\beta) = 0.472\beta \tag{10.25}$$

となる。$\beta < 0$ で有るのでブタジエンは非局在化によりエネルギーを安定化（低下）させて居る。

各エネルギーに対応する分子オービタルを求めよう

$x = -1.618$ の場合エネルギーは　$E = \alpha + 1.618\beta$　x を 10.21 式に入れて係

数を求めよう。ここでは $c_{ij} = c_j$ と置いて

$$-1.618\,c_1 + c_2 = 0$$

$$c_1 - 1.618\,c_2 + c_3 = 0$$

$$c_2 - 1.618\,c_3 + c_4 = 0$$

$$c_3 - 1.618\,c_4 = 0$$

これから　$c_2 = c_3 = 1.618\,c_1\,,\ c_1 = c_4$　が得られこれと規格化の条件

$$\int \psi_1^* \psi_1\, d\tau = c_1^2 + c_2^2 + c_3^2 + c_4^2 = 1$$　より

$$c_1^2 + 1.618^2\,c_1^2 + 1.618^2\,c_1^2 + c_1^2 = 7.236\,c_1^2 = 1$$

$$c_1 = 1\,/\,2.690 = 0.3717 = c_4\,,\ \ c_2 = 0.3717 \cdot 1.618 = 0.6014 = c_3$$

と求められる。残りの x についても求め、まとめると

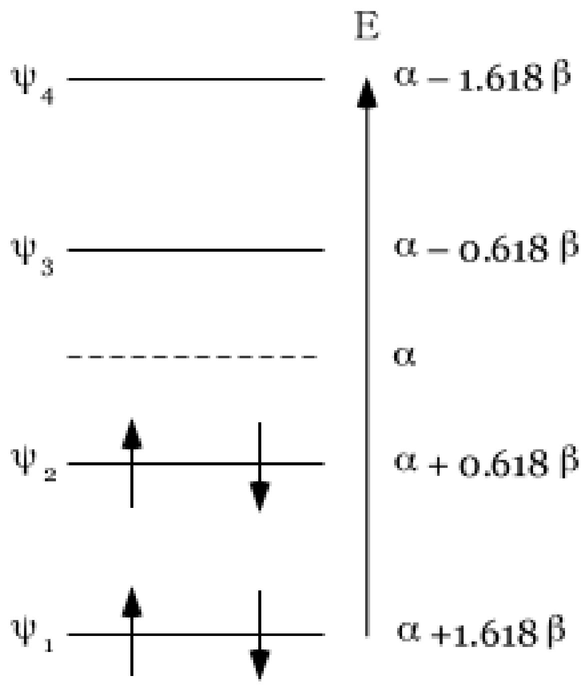
$$\psi_1 = 0.3717\chi_1 + 0.6015\chi_2 + 0.6015\chi_3 + 0.3717\chi_4 \qquad E_1 = \alpha + 1.618\,\beta$$

$$\psi_2 = 0.6015\chi_1 + 0.3717\chi_2 - 0.3717\chi_3 - 0.6015\chi_4 \qquad E_2 = \alpha + 0.618\,\beta$$

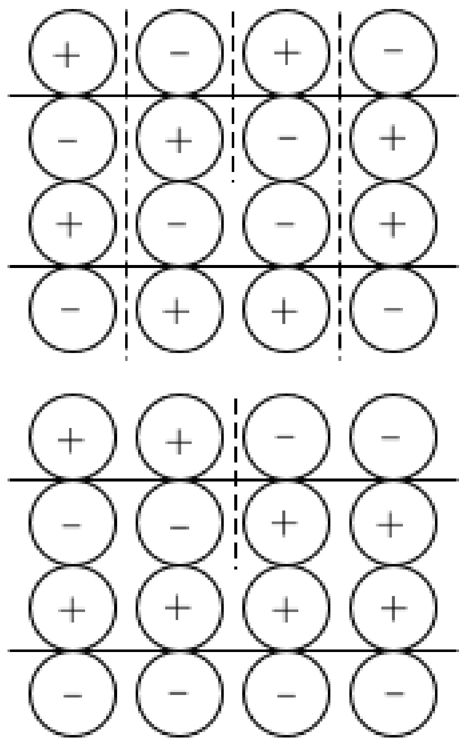
$$\psi_3 = 0.6015\chi_1 - 0.3717\chi_2 - 0.3717\chi_3 + 0.6015\chi_4 \qquad E_3 = \alpha - 0.618\,\beta$$

$$\psi_4 = 0.3717\chi_1 - 0.6015\chi_2 + 0.6015\chi_3 - 0.3717\chi_4 \qquad E_4 = \alpha - 1.618\,\beta \quad (10.26)$$

となる。



ブタジエン分子の基底状態



分子軌道の模式図

最低励起エネルギーは $\psi_3 \leftarrow \psi_2$ の電子遷移によるから

$$\Delta E = \alpha - 0.618\,\beta - \alpha - 0.618\,\beta = -1.236\,\beta$$

π電子電荷　$q_j = \sum_i n_i c_{ij}^2$

今下から２つψ$_1$とψ$_2$に電子が２個づつ詰まっているので

$q_1 = \sum_{i=1}^{4} n_i c_{i1}^2 = 2\,(0.3717)^2 + 2\,(0.6015)^2 + 0\,(0.6015)^2 + 0\,(0.3717)^2 = 1.0$

係数を見ると絶対値は同じだから後は$q_1 = q_2 = q_3 = q_4$ であることが容易に分かる。つまりブタジエン分子では電荷が分子全体に一様に分布している。

π結合次数　$P_{rs}^{\pi} = \sum_i n_i c_{ir} c_{is}$

$P_{12}^{\pi} = \sum_i n_i c_{i1} c_{i2} = 2 \cdot 0.3717 \cdot 0.6015 + 2 \cdot 0.6015 \cdot 0.3717 = 0.8942$

$P_{23}^{\pi} = 2 \cdot 0.6015 \cdot 0.6015 + 2 \cdot 0.3717 \cdot (-0.3717) = 0.4473$

対称性から$P_{34}^{\pi} = P_{12}^{\pi} = 0.8942$ である。