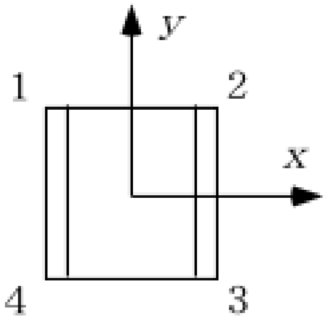
シクロブタジエン　C4H4




上の図のように分子軸を取り番号付けをする。
永年行列式は次のようになる。

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

永年方程式は

$$x\,(x^3 - 2x) - x^2 - x^2 = x^2(x^2 - 4) = 0$$

より $x = 0,\ \pm 2$ を得る。
エネルギーの低い順に分子軌道を求めよう。$x = -2,\ E = \alpha + 2\beta$ の場合

$$-2c_1 + c_2 + c_4 = 0$$
$$c_1 - 2c_2 + c_3 = 0$$
$$c_2 - 2c_3 + c_4 = 0$$
$$c_1 + c_3 - 2c_4 = 0$$　より

$c_1 = c_2 = c_3 = c_4$ を得る。規格化すると $c_1^2 + c_2^2 + c_3^2 + c_4^2 = 4c_1^2 = 1$
求める分子軌道は

$$\psi_1 = \frac{1}{2}(\chi_1 + \chi_2 + \chi_3 + \chi_4)$$

$x = 0,\ E = \alpha$ この場合縮重しているので注意が必要ですが、

$$c_1 + c_3 = 0$$
$$c_2 + c_4 = 0$$ の関係しか得られません。取りあえずこれから

$$\psi_2 = c_1\chi_1 - c_1\chi_3 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\chi_1 - \chi_3)$$
$$\psi_3 = c_2\chi_2 - c_2\chi_4 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\chi_2 - \chi_4)$$

$x = 2,\ E = \alpha - 2\beta$ の場合は

$$\psi_4 = \frac{1}{2}(\chi_1 - \chi_2 + \chi_3 - \chi_4)$$ と求まる。

ここまでのことは対称性を簡単に適応させるとより容易に求められる。
分子軸を含み紙面に垂直な面（鏡映面）での対称、反対称を考える。

x, y 軸に対して対称を S 、反対称を A とすると各軸に対して

| | |
|---|---|
| $S_x$ | $c_1 = c_4,\ c_2 = c_3$ |
| $S_y$ | $c_1 = c_2,\ c_3 = c_4$ |
| $A_x$ | $c_1 = -c_4,\ c_2 = -c_3$ |
| $A_y$ | $c_1 = -c_2,\ c_3 = -c_4$ |

が得られる。x 軸と y 軸の対称操作を組み合わせると次の係数の関係式が得られる。

| | |
|---|---|
| $S_x S_y$ | $c_1 = c_2 = c_3 = c_4$ |
| $S_x A_y$ | $c_1 = -c_2 = -c_3 = c_4$ |
| $A_x S_y$ | $c_1 = c_2 = -c_3 = -c_4$ |
| $A_x A_y$ | $c_1 = -c_2 = c_3 = -c_4$ |

これに得られた係数の関係式を永年行列式に入れてやれば x（エネルギーE ）が得られる。規格化も考慮すると以下の結果が得られる。

| | | | |
|---|---|---|---|
| $S_x S_y$ | $x = -2$ | $E = \alpha + 2\beta$ | $\psi_1 = \frac{1}{2}(\chi_1 + \chi_2 + \chi_3 + \chi_4)$ |
| $S_x A_y$ | $x = 0$ | $E = \alpha$ | $\psi_2 = \frac{1}{2}(\chi_1 - \chi_2 - \chi_3 + \chi_4)$ |
| $A_x S_y$ | $x = 0$ | $E = \alpha$ | $\psi_3 = \frac{1}{2}(\chi_1 + \chi_2 - \chi_3 - \chi_4)$ |
| $A_x A_y$ | $x = 2$ | $E = \alpha - 2\beta$ | $\psi_4 = \frac{1}{2}(\chi_1 - \chi_2 + \chi_3 - \chi_4)$ |

縮重のある場合個々の固有関数のみならずその任意の１次結合もまた固有関数であるから上の$\psi_2$と$\psi_3$をつかって得られる次の二つの固有関数を

$$\psi_2' = \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_2 + \psi_3) = \frac{1}{\sqrt{2}}(\chi_1 - \chi_3)$$
$$\psi_3' = \frac{-1}{\sqrt{2}}(\psi_2 - \psi_3) = \frac{1}{\sqrt{2}}(\chi_2 - \chi_4)$$

$\psi_2$と$\psi_3$の代わりの解とすることもできる。どちらの組も全ての固有関数が規格直交であることを確かめてみなさい。

## Ｈ３$^+$ の安定構造

直線構造の場合　Ｈ－Ｈ－Ｈ$^+$　　１－２－３

永年行列式は

$$\begin{vmatrix} x & 1 & 0 \\ 1 & x & 1 \\ 0 & 1 & x \end{vmatrix} = 0 \qquad x^3 - 2x = 0,\quad x = 0,\ \pm\sqrt{2}$$

全電子エネルギーは $E_L = 2(\alpha + \sqrt{2}\beta)$ となる。

三角形構造では　　２Ｈ　$^+$

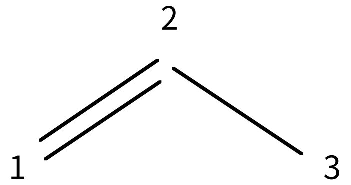
１Ｈ　　３Ｈ

永年行列式は

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

全電子エネルギーは $E_T = 2(\alpha + 2\beta)$ と求められ、$E_T < E_L$ となるので
三角形構造の方が安定である。

アリルラジカル　$CH_2CHCH_2\cdot$




３つの分子軌道を次のように表す。

$$\psi_i = \sum_{j=1}^{3} c_{ij} \chi_j \qquad (10.18)$$

永年行列式は

$$\begin{vmatrix} H_{11} - ES_{11} & H_{12} - ES_{12} & H_{13} - ES_{13} \\ H_{21} - ES_{21} & H_{22} - ES_{22} & H_{23} - ES_{23} \\ H_{31} - ES_{31} & H_{32} - ES_{32} & H_{33} - ES_{33} \end{vmatrix} = 0 \qquad (10.19)$$

隣りに注意して書き改めると

$$\begin{vmatrix} \alpha - E & \beta & 0 \\ \beta & \alpha - E & \beta \\ 0 & \beta & \alpha - E \end{vmatrix} = 0 \qquad (10.20)$$

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

$$\beta^3 \begin{vmatrix} x & 1 & 0 \\ 1 & x & 1 \\ 0 & 1 & x \end{vmatrix} = 0 \qquad (10.21)$$

これを展開して永年行列式を作る

$$\begin{vmatrix} x & 1 & 0 \\ 1 & x & 1 \\ 0 & 1 & x \end{vmatrix} = 0 \quad \text{より} \quad x^3 - 2x = 0 \quad x = 0, \ \pm\sqrt{2}$$

分子軌道を求める

$x = -\sqrt{2}$ の場合 $E = \alpha + \sqrt{2}\beta$ で、係数を求めると１行目と３行目から

$$-\sqrt{2}\,c_1 + c_2 = 0 \qquad\qquad c_1 = c_2 / \sqrt{2}$$

$$c_2 - \sqrt{2}\,c_3 = 0 \qquad\qquad c_3 = c_2 / \sqrt{2}$$

規格化すると

$$c_1^{\,2} + c_2^{\,2} + c_3^{\,2} = \left(\frac{1}{2} + 1 + \frac{1}{2}\right) c_2^{\,2} = 1$$

$$c_2 = 1 / \sqrt{2} \qquad\qquad c_1 = c_3 = 1/2$$

$$\psi_1 = \frac{1}{2}\chi_1 + \frac{1}{\sqrt{2}}\chi_2 + \frac{1}{2}\chi_3$$

$x = 0$ の場合 $E = \alpha$ で、

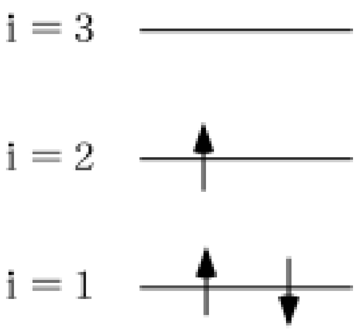
$$c_2 = 0\,,\ c_1 + c_3 = 0 \quad \text{より} \quad c_3 = -c_1$$

規格化すると　$c_1^{\,2} + c_3^{\,2} = 2\,c_1^{\,2} = 1$　より　$c_1 = -c_3 = 1/\sqrt{2}$

$$\psi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\chi_1 - \chi_3)$$

$x = \sqrt{2}$ 場合 $E = \alpha - \sqrt{2}\,\beta$ で、$x = -\sqrt{2}$ の場合で $c_2$ の符号を変えたものになる。

$$\psi_3 = \frac{1}{2}\chi_1 - \frac{1}{\sqrt{2}}\chi_2 + \frac{1}{2}\chi_3$$




$E_3 = \alpha - \sqrt{2}\,\beta \qquad \psi_3 = \frac{1}{2}\chi_1 - \frac{1}{\sqrt{2}}\chi_2 + \frac{1}{2}\chi_3$

$E_2 = \alpha \qquad \psi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}\chi_1 - \frac{1}{\sqrt{2}}\chi_3$

$E_1 = \alpha + \sqrt{2}\,\beta \qquad \psi_1 = \frac{1}{2}\chi_1 + \frac{1}{\sqrt{2}}\chi_2 + \frac{1}{2}\chi_3$

全π電子エネルギー

$$E_\pi = 2(\alpha + \sqrt{2}\beta) + \alpha = 3\alpha + 2\sqrt{2}\,\beta$$

全π電子電荷

$$q_1 = \sum_{i=1}^{3} n_i\, c_{i1} = 2\left(\frac{1}{2}\right)^2 + 1\left(\frac{1}{\sqrt{2}}\right)^2 + 0\left(\frac{1}{2}\right)^2 = 1$$

$$q_2 = \sum_{i=1}^{3} n_i\, c_{i2} = 2\left(\frac{1}{\sqrt{2}}\right)^2 + 1(0)^2 = 1$$

$$q_3 = \sum_{i=1}^{3} n_i\, c_{i3} = 2\left(\frac{1}{2}\right)^2 + 1\left(-\frac{1}{\sqrt{2}}\right)^2 = 1$$

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

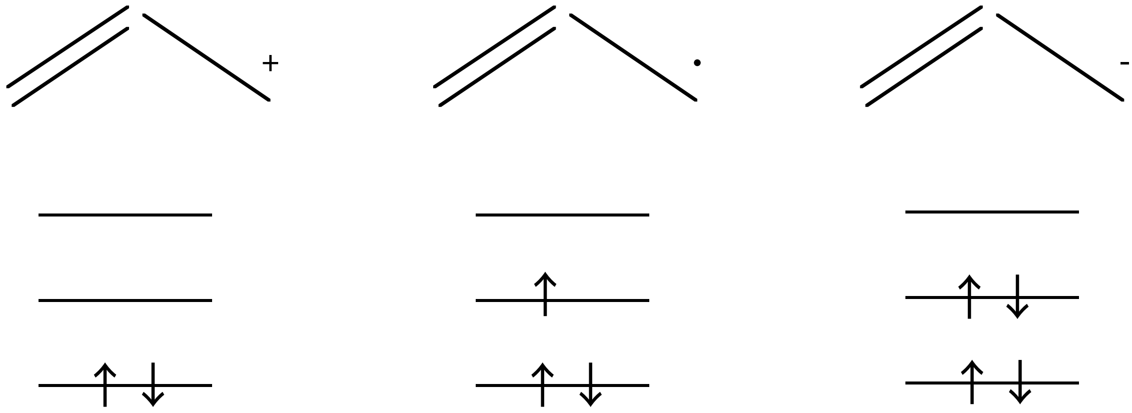
$$P^{\pi}_{12} = \sum_i n_i c_{i1} c_{i2} = 2\left(\frac{1}{2}\right)\left(\frac{1}{\sqrt{2}}\right) + 1\left(\frac{1}{\sqrt{2}}\right)(0) = \frac{1}{\sqrt{2}} = 0.707$$

$$P^{\pi}_{23} = \sum_i n_i c_{i2} c_{i3} = 2\left(\frac{1}{\sqrt{2}}\right)\left(\frac{1}{2}\right) + 1\left(\frac{1}{\sqrt{2}}\right)(0) = \frac{1}{\sqrt{2}} = 0.707$$

$$P_{13}^{\pi}=\sum_i n_i c_{i1} c_{i3} = 2\left(\frac{1}{2}\right)\left(\frac{1}{2}\right)+1\left(\frac{1}{\sqrt{2}}\right)\left(-\frac{1}{\sqrt{2}}\right)=0$$

ここまでのデータを使ってカチオンとアニオンについても調べる。

カチオン　　　　　　ラジカル　　　　　　アニオン



三角形型については先のＨ３$^+$の場合と同じである。

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

分子軌道は

$x=-2 \quad E=\alpha+2\beta$ の場合は容易に求まるが、

$x=1 \quad E=\alpha-\beta$ の場合には係数の関係式は $c_1+c_2+c_3=0$ しか得られない、頂点を通る面で見ると対称なら $c_1=c_3$， 反対称なら $c_1=-c_3$ で有るので取りあえず $c_2=0$ として求めると

$$\psi_2=\frac{1}{\sqrt{2}}(\chi_1 \pm \chi_3)$$

差の方は $\psi_1$ と直交するが、和の方はしないので

$$\psi_3=c(\chi_1+\chi_3)+c_2\chi_2$$

とおいて $\psi_1$ と $\psi_2$ とに直交する規格関数 $\psi_3$ を求める。

( CH ) m 環状ポリエン

分子が属する点群の表現と分子軌道の間に１対１の対応がある。縮重の組を ia, ib と呼ぶ。波動関数とエネルギーは次のように表せる。

$$\psi_{ia} = \sqrt{\frac{2}{m}} \sum_{j=1}^{m} \cos \frac{2\pi i(j-1)}{m} \chi_j \qquad j = 1, 2, ..., m \text{ 原子の番号}$$

$$\psi_{ib} = \sqrt{\frac{2}{m}} \sum_{j=1}^{m} \sin \frac{2\pi i(j-1)}{m} \chi_j$$

$$E_i = \alpha + 2\beta \cos \frac{2\pi i}{m} \qquad i = 1, 2, ... \text{ エネルギー順}$$

ただし $i$ は縮重のあるエネルギーの順序だから波動関数とエネルギーを求めた後で縮重の内は導関数とエネルギーを入れて新たに番号を付け直す必要が有る。

エネルギーを求めるための図は半径 $2\beta$ の円を描き頂点を真下にしてその円に内接する正m角形を描く経てにエネルギーを取り真下を $\alpha + 2\beta$ 真上を $\alpha - 2\beta$ にとれば各頂点の高さがエネルギーに等しくなる。