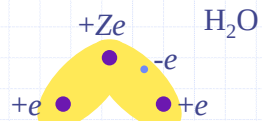


分子軌道法

(1) 1電子Schrödinger方程式

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_n \frac{Z_n}{r_n} \right] \phi = E \phi$$

核を配置しておいてそこに1個の電子をほうりこむ



(2) LCAO-MO (Linear Combination of Atomic Orbitals)

$$\phi = \sum_i^N c_i \chi_i$$

N : 原子軌道の総数

(3) $E = \frac{\int \phi^* H \phi d\tau}{\int \phi^* \phi d\tau}$ でエネルギー極小 $\frac{\partial E}{\partial c_i} = 0 \quad i=1 \sim N$

(4) 永年方程式 $N \times N$ 次

$$\begin{vmatrix} \alpha_{11} - E & \beta_{12} & 0 & \dots \\ \beta_{21} & \alpha_{22} - E & \beta_{23} & \dots \\ 0 & \beta_{32} & \alpha_{33} - E & \dots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{vmatrix} = 0$$

非対角項: AO間の共鳴積分 $\beta_{ij} = \int \chi_i^* H \chi_j d\tau$

対角項: i 番目 AO のエネルギーレベル $\alpha_{ii} = \int \chi_i^* H \chi_i d\tau$

(5) E の N 次方程式

(6) N 個のエネルギーレベル E (固有値)

c_i の連立方程式

(7) N 組の c_i (固有関数) = 分子軌道

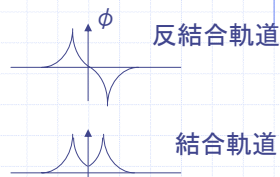
水素分子の場合

(2) LCAO-MO $\phi = c_A \chi_A + c_B \chi_B$

(4) 永年方程式 $\begin{vmatrix} \alpha - E & \beta \\ \beta & \alpha - E \end{vmatrix} = 0$

(6) $\alpha - \beta$ $\phi = \chi_A - \chi_B$

$\alpha + \beta$ $\phi = \chi_A + \chi_B$



したがって共有結合による安定化は

$$2(\alpha + \beta) - 2\alpha = \left[\right]$$

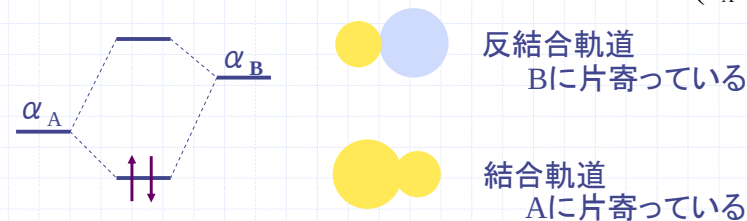
である。

極性結合の場合

(2) LCAO-MO $\phi = c_A \chi_A + c_B \chi_B$

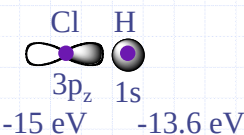
(4) 永年方程式 $\begin{vmatrix} \alpha_A - E & \beta \\ \beta & \alpha_B - E \end{vmatrix} = 0$

(6) $E = \frac{\alpha_A + \alpha_B}{2} \pm \frac{1}{2} \sqrt{(\alpha_A - \alpha_B)^2 + 4\beta^2} \rightarrow \frac{\alpha_A + \alpha_B}{2} \pm \frac{|\alpha_A - \alpha_B|}{2} \left(1 + \frac{2\beta^2}{(\alpha_A - \alpha_B)^2} \right)$

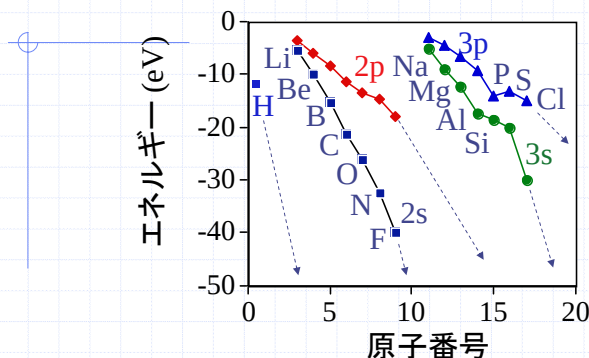


α_A の大きい原子
→ 電氣的に陰性な原子

$\text{Cl}^{\delta-} \text{H}^{\delta+}$



原子軌道のエネルギー α_A =イオン化エネルギー



$$E \propto -\frac{1}{Z^2}$$

遮蔽が不完全であるため、周期表の右に行くほどイオン化エネルギーは [] (原子軌道は []) なる。周期表の右に行くほど電氣的に陰性になる。

二原子分子 N_2 など

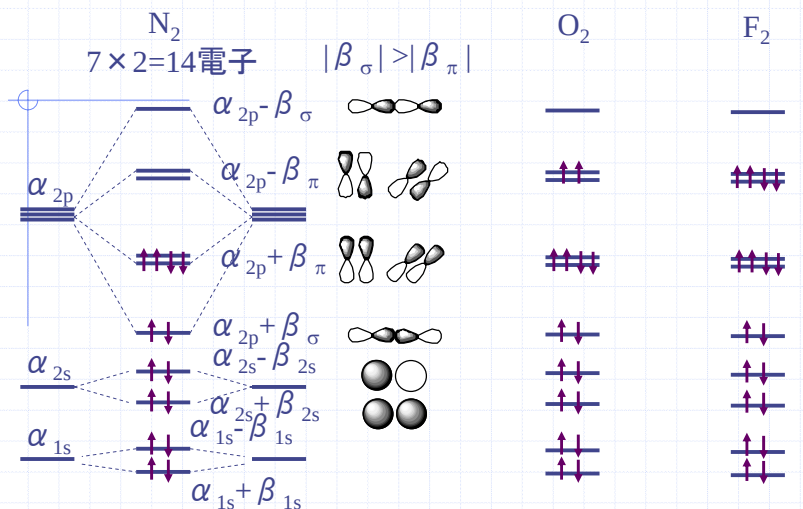
$$N \ 1s + 2s + 2p \times 3 \rightarrow 5AO \times 2 = 10 \text{ 原子軌道}$$

$$\phi = c_1 \chi_{1s}^A + c_2 \chi_{1s}^B + c_3 \chi_{2s}^A + c_4 \chi_{2s}^B + c_5 \chi_{2p_z}^A + c_6 \chi_{2p_z}^B + c_7 \chi_{2p_y}^A + c_8 \chi_{2p_y}^B + c_9 \chi_{2p_x}^A + c_{10} \chi_{2p_x}^B$$

1s		2s		2p _z		2p _y		2p _x	
A	B	A	B	A	B	A	B	A	B
$\alpha_{1s} - E$	β_{1s}								
β_{1s}	$\alpha_{1s} - E$								
		$\alpha_{2s} - E$	β_{2s}						
		β_{2s}	$\alpha_{2s} - E$						
				$\alpha_{2p} - E$	β_{σ}	0	0	0	0
				β_{σ}	$\alpha_{2p} - E$	0	0	0	0
				0	0	$\alpha_{2p} - E$	β_{π}	0	0
				0	0	β_{π}	$\alpha_{2p} - E$	0	0
				0	0	0	0	$\alpha_{2p} - E$	β_{π}
				0	0	0	0	β_{π}	$\alpha_{2p} - E$

直交

電子はどのように入るか



π 電子系 Hückel 法

(1) σ 軌道と π 軌道は直交するので π 軌道のみ考えることができる。

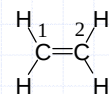
$$\begin{vmatrix} \sigma & 0 \\ 0 & \pi \end{vmatrix} = 0$$

この部分のみ考える。

(2) 隣接した C=C 間の共鳴積分 β のみ考え、他は 0。

(3) 重なり積分はすべて $S=0$ とする。

例 エチレン



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

$$\alpha - \beta \quad \phi = \chi_A - \chi_B$$

$$\alpha + \beta \quad \phi = \chi_A + \chi_B$$

結合エネルギーを計算せよ。

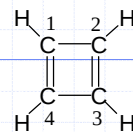
$$2(\alpha + \beta) - 2\alpha = []$$



複雑なπ電子系のHückel法

- (1) π電子のあるCに番号を付ける。全部で N 個とする。
- (2) $N \times N$ の行列式を書き、対角項はすべて $\alpha - E$ とする。
- (3) 非対角項は、 i 番目と j 番目の炭素間に結合があれば β なければ0。
- (4) $| \text{行列式} | = 0$ は E の N 次方程式になっているので、これを解いて N 個のエネルギーレベルを求める。
- (5) 下から順に電子を入れていく。中性なら
(電子数)=(炭素数)

シクロブタジエンの行列式を作れ。



この解は

$$\alpha - 2\beta \quad \text{—}$$



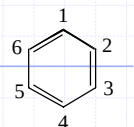
$$\alpha + 2\beta \quad \text{=}$$

結合エネルギーを
計算せよ。

$$2(\alpha + 2\beta) + 2\alpha - 4\alpha = 4\beta$$

二重結合2個分 $2 \times 2\beta = 4\beta$ よりも得をしていない。

ベンゼンの行列式を作れ。



この解は

$$\alpha - 2\beta \quad \text{—}$$

$$\alpha - \beta \quad \text{=}$$

$$\alpha + \beta \quad \text{=}$$

$$\alpha + 2\beta \quad \text{=}$$

結合エネルギーを計算せよ。

$$2(\alpha + 2\beta) + 4(\alpha - \beta) - 6\alpha = 0$$

二重結合3個分 $3 \times 2\beta = 6\beta$ よりも2β
得をしている(非局在化エネルギー)。

環の炭素数が $4n+2$ 非局在 芳香族

$4n$ 非局在なし

(Hückel則)