多原子分子の構造

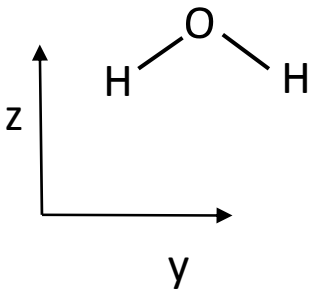
分子オービタルは分子全体に広がっている
→分子を構成しているすべての原子オービタルの一次結合

水分子の分子オービタル

原子価殻の原子オービタルの一次結合

$$\psi = c_1\psi_{1sA} + c_2\psi_{1sB} + c_3\psi_{\mathrm{O2s}} + c_4\psi_{\mathrm{O2py}} + c_5\psi_{\mathrm{O2pz}}$$

係数は変分計算で求める



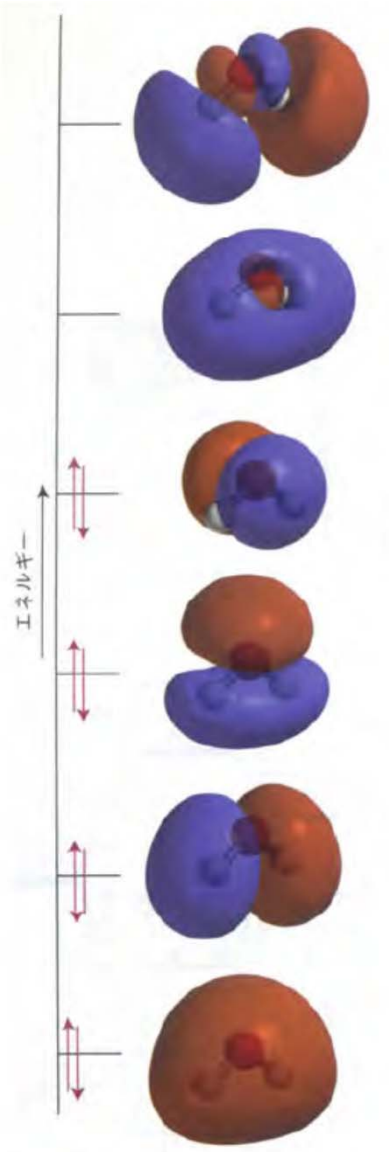


図 10·36 H_2O の分子オービタルの概略の形とエネルギー.

ヒュッケル法　π電子系の分子オービタルを求める単純な方法

エテン

$\psi = c_A\psi_A + c_B\psi_B$ (1)

$\mathcal{H}\psi = E\psi$ (2)

(1)を(2)に代入して

$c_A\mathcal{H}\psi_A + c_B\mathcal{H}\psi_B = c_AE\psi_A + c_BE\psi_B$ (3)

(3)の左からψ_A をかけると

$c_A\psi_A\mathcal{H}\psi_A + c_B\psi_A\mathcal{H}\psi_B = c_A\psi_AE\psi_A + c_B\psi_AE\psi_B$ (4)

両辺を空間全体で積分すると

$$c_A\int\psi_A\mathcal{H}\psi_A d\tau + c_B\int\psi_A\mathcal{H}\psi_B d\tau = c_AE\int\psi_A\psi_A d\tau + c_BE\int\psi_A\psi_B d\tau \quad (5)$$

$$H_{AA} = \int\psi_A\mathcal{H}\psi_A d\tau \qquad H_{AB} = \int\psi_A\mathcal{H}\psi_B d\tau$$

$$S_{AA} = \int\psi_A\psi_A d\tau \qquad S_{AB} = \int\psi_A\psi_B d\tau$$

と置き換えれば

$c_AH_{AA} + c_BH_{AB} = c_AES_{AA} + c_BES_{AB}$ (6)

$(H_{BA} - ES_{BA})c_A + (H_{BB} - ES_{BB})c_B = 0$ (7)

$(H_{AA} - ES_{AA})c_A + (H_{AB} - ES_{AB})c_B = 0$ (8)

永年方程式

永年方程式の単純化

1. H_{jj}については、これを全部αで置き換える。αをクーロン積分という。
2. H_{jk}については、原子jと原子kが隣り合わない限り、これを全部0とおく。隣り合う場合は、これを全部β（負の量）で置き換える。βを共鳴積分という。
3. S_{jj}については、これを全部1とおく。S_{ij}については、原子jと原子jが隣り合うかどうかに関係なく0とおく。

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

$$\begin{vmatrix} \alpha - E & \beta \\ \beta & \alpha - E \end{vmatrix} = (\alpha - E)^2 - \beta^2 = 0$$

$$E = \alpha \pm \beta$$

$E = \alpha + \beta$ のとき　　$c_A = c_B$　　$\psi = c_A(\psi_A + \psi_B)$

$E = \alpha - \beta$ のとき　　$c_A = -c_B$　　$\psi = c_A(\psi_A - \psi_B)$

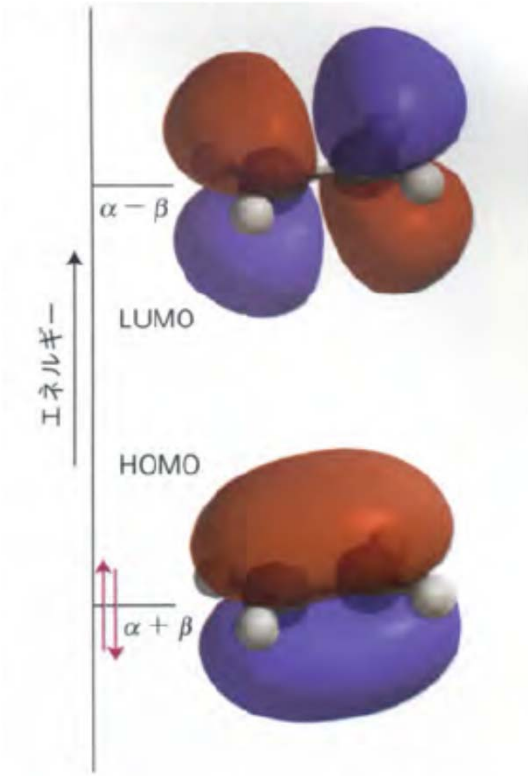


図 10·37　エテンの結合性および反結合性のπ分子オービタルとそのエネルギー.

ベンゼン

$$\psi = c_A\psi_A + c_B\psi_B + c_C\psi_C + c_D\psi_D + c_E\psi_E + c_F\psi_F$$

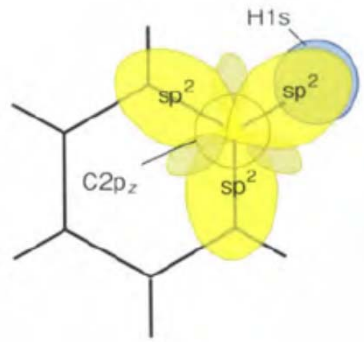


図 10·38　ベンゼンの分子オービタルをつくるのに使うオービタル.

$\alpha - 2\beta$　　$\psi = \psi_A - \psi_B + \psi_C - \psi_D + \psi_E - \psi_F$

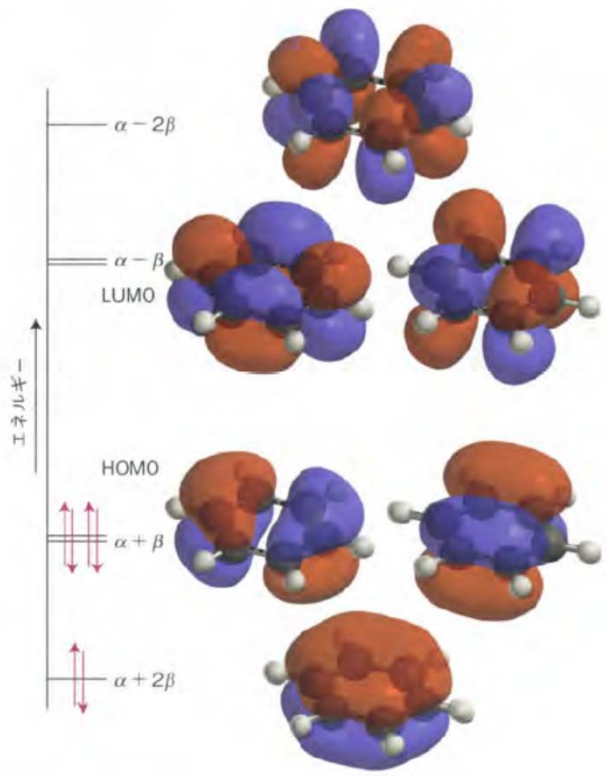
$\alpha - \beta$　　$\psi = 2^{1/2}\psi_A - \psi_B - \psi_C + 2^{1/2}\psi_D - \psi_E - \psi_F$

$\alpha - \beta$　　$\psi = \psi_B - \psi_C + \psi_E - \psi_F$

$\alpha + \beta$　　$\psi = 2^{1/2}\psi_A + \psi_B + \psi_C - 2^{1/2}\psi_D - \psi_E - \psi_F$

$\alpha + \beta$　　$\psi = \psi_B + \psi_C - \psi_E - \psi_F$

$\alpha + 2\beta$　　$\psi = \psi_A + \psi_B + \psi_C + \psi_D + \psi_E + \psi_F$



全π電子エネルギー

$4\times(\alpha+\beta)+2\times(\alpha+2\beta)$

$=6\alpha+8\beta$

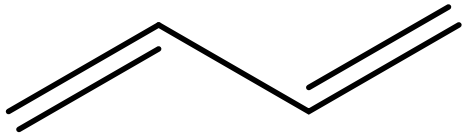
非局在化エネルギー

$6\alpha+8\beta-6\times(\alpha+\beta)$

$=2\beta$

$\approx -460\ \mathrm{kJ/mol}$

ブタジエンの永年行列式を求め、これを解け。また、シクロブタジエンについても同様な計算を行い、両分子の安定性を比較せよ。

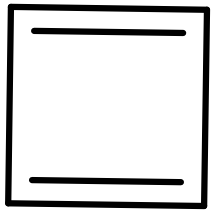


$$\begin{vmatrix} \alpha-E & \beta & 0 & 0 \\ \beta & \alpha-E & \beta & 0 \\ 0 & \beta & \alpha-E & \beta \\ 0 & 0 & \beta & \alpha-E \end{vmatrix} = 0$$

$E = \alpha \pm 1.62\beta, \qquad \alpha \pm 0.62\beta$

$E_\pi = 2(\alpha + 1.62\beta) + 2(\alpha + 0.62\beta) = 4\alpha + 4.48\beta$

非局在化エネルギー　0.48β (-36 kJ/mol)



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

$E = \alpha + 2\beta, \alpha, \alpha, \alpha - 2\beta$

$E_\pi = 2(\alpha + 2\beta) + 2\alpha = 4\alpha + 4\beta$

非局在化エネルギー　0

数学の手法 10·1　連立方程式と行列式

つぎの形の二元連立方程式，

$$ax + by = 0$$

$$cx + dy = 0$$

は，その係数から成るつぎの“行列式”が0に等しいときに限って解をもつ．それを，

$$\begin{vmatrix} a & b \\ c & d \end{vmatrix} = 0$$

と書く．左辺は行列式というもので，その意味はつぎのようなものである．

$$\begin{vmatrix} a & b \\ c & d \end{vmatrix} = ad - bc$$

つぎの形の三元連立方程式，

$$ax + by + cz = 0$$

$$dx + ey + fz = 0$$

$$gx + hy + iz = 0$$

は，つぎの場合に限って解をもつ．すなわち，

$$\begin{vmatrix} a & b & c \\ d & e & f \\ g & h & i \end{vmatrix} = 0$$

である．この3×3の行列式はつぎのように展開できる．

$$\begin{vmatrix} a & b & c \\ d & e & f \\ g & h & i \end{vmatrix} = a\begin{vmatrix} e & f \\ h & i \end{vmatrix} - b\begin{vmatrix} d & f \\ g & i \end{vmatrix} + c\begin{vmatrix} d & e \\ g & h \end{vmatrix}$$

ここで，列が一つ変わるごとに符号が変わっていることに注目しよう．2×2の行列式でも同じように展開していた．

ブタジエンのオービタルエネルギーEを永年方程式に代入し、HOMOのLCAOの係数を求めよ。

$$
\begin{aligned}
(\alpha - E)c_1 + \beta c_2 &= 0 \quad (1)\\
\beta c_1 + (\alpha - E)c_2 + \beta c_3 &= 0 \quad (2)\\
\beta c_2 + (\alpha - E)c_3 + \beta c_4 &= 0 \quad (3)\\
\beta c_3 + (\alpha - E)c_4 &= 0 \quad (4)
\end{aligned}
$$

$E = \alpha + 0.62\beta$ を(1)に代入

$$-0.62\beta c_1 + \beta c_2 = 0 \qquad \therefore c_2 = 0.62c_1$$

同様に、(2)と(3)に代入して

$$c_3 = -c_1 + 0.62c_2$$
$$c_4 = -c_2 + 0.62c_3$$

となるから

$$c_3 = -0.62c_1 \qquad c_4 = -c_1$$

したがって、

$$\psi = c_1(\psi_1 + 0.62\psi_2 - 0.62\psi_3 - \psi_4)$$

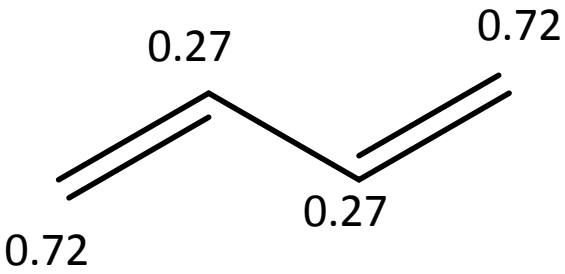
規格化条件から

$$\int \psi^2 \, d\tau = c_1^2\{1 + 0.62^2 + (-0.62)^2 + (-1)^2\} = 1$$
$$\therefore c_1^2 = 0.36$$
$$\therefore c_1 = \pm 0.60$$

ブタジエンの4つのπ分子オービタルは

$$\psi^1 = 0.37\psi_1 + 0.60\psi_2 + 0.60\psi_3 + 0.37\psi_4$$
$$\psi^2 = 0.60\psi_1 + 0.37\psi_2 - 0.37\psi_3 - 0.60\psi_4$$
$$\psi^3 = 0.60\psi_1 - 0.37\psi_2 - 0.37\psi_3 + 0.60\psi_4$$
$$\psi^4 = 0.37\psi_1 - 0.60\psi_2 + 0.60\psi_3 - 0.37\psi_4$$

HOMO上の各炭素の電子密度を求めよ。



一つの軌道には2個の電子が収容されるから、各炭素に属するπ電子密度は、c_i^2の2倍となる。

$$2c_1^2 = 2c_4^2 = 0.72$$
$$2c_2^2 = 2c_3^2 = 0.27$$

ブタジエンの基底状態における各炭素上の電子密度を求めよ。

炭素1

ψ^1オービタル上では、$0.37^2 \times 2 = 0.27$

ψ^2オービタル上では、$0.60^2 \times 2 = 0.72$

計　0.99（有効数字を増やせば1になるはず）

他の炭素についても同様に計算する。