

第3章 Hückel 法

Schrödinger 方程式が提案された 1926 年から 10 年を経た 1936 年に Hückel 法と呼ばれる分子軌道法が登場した。分子の化学的特徴を残しつつ、解法上で困難となる複雑な部分を最大限にカットした理論である。Hückel 法は最も単純な分子軌道法だが、それによって生まれた考え方は化学者の概念となって現在に生き続けている。

Hückel 近似の前提

Hückel 近似の前提となっている主要な近似を列挙する。

- (a) 分子軌道近似、
- (b) LCAO (Linear Combination of Atomic Orbital) 近似、
- (c) π 電子近似、

である。(a) と (b) から、分子軌道は

$$\phi_i = c_{1i}\chi_1 + c_{2i}\chi_2 + \dots + c_{Mi}\chi_M = \sum_{p=1}^M c_{pi}\chi_p \quad (1)$$

と書ける。(c) の近似より χ_k には化合物の π 軌道となる $p\pi$ 軌道だけを含める。即ち、炭素（若しくは、窒素、酸素）からなる平面分子においては、面外に広がる $2p$ 軌道 ($p\pi$ 軌道) だけを扱う。 χ_k は k 番目の $p\pi$ 原子軌道である。 M は考慮する χ_k の数。 c_{pi} は i 番目の分子軌道の p 番目の $p\pi$ 原子軌道の係数である。この軌道が次式の分子軌道の方程式を満たすものとする。

$$\hat{F}\phi_i = \varepsilon_i\phi_i \quad (i=1,2,3,\dots) \quad (2)$$

軌道エネルギーは次式となる。

$$\varepsilon_i = \frac{\int \phi_i \hat{F} \phi_i dv}{\int \phi_i \phi_i dv} \quad (3)$$

ϕ_i は実数であるとして複素共役の記号 $*$ は付けていない。 $\{\phi_i\}$ が相互に規格直交すれば、即ち、

$$\int \phi_i \phi_k dv = \delta_{ik} = \begin{cases} 1 & (i=k) \\ 0 & (i \neq k) \end{cases}$$

ならば (3) 式の分母は不要であるが、後に (1) 式の係数を変化させる（微分する）ので、規格化条件を考慮した (3) 式を書いておく。(1) 式を (3) 式に代入すると、

$$\varepsilon_i = \frac{\sum_p \sum_q c_{pi} c_{qi} F_{pq}}{\sum_p \sum_q c_{pi} c_{qi} S_{pq}} \quad (i=1,2,3,\dots) \quad (3')$$

ここで、

$$S_{pq} \equiv \int \chi_p \chi_q d\mathbf{r}, \quad F_{pq} \equiv \int \chi_p \hat{F} \chi_q d\mathbf{r} \quad (3'')$$

$\int \dots d\mathbf{r}$ は 1 電子座標の空間部分 (x,y,z) 全体を積分する。

(3) (3') 式の軌道エネルギー ε が最小になるように $\{c_{pi}\}$ を決める。その条件は次式である。

$$\frac{\partial \varepsilon_i}{\partial c_{1i}} = 0, \quad \frac{\partial \varepsilon_i}{\partial c_{2i}} = 0, \quad \dots \quad \frac{\partial \varepsilon_i}{\partial c_{Mi}} = 0 \quad (i=1,2,3,\dots)$$

この条件を (3') に適用して、順々に並べると連立方程式を得る。

$$\sum_{p=1}^M c_{pi} F_{1p} = \varepsilon_i \sum_{p=1}^M c_{ki} S_{1p}, \quad \sum_{p=1}^M c_{pi} F_{2p} = \varepsilon_i \sum_{p=1}^M c_{pi} S_{2p}, \quad \dots \quad \sum_{p=1}^M c_{pi} F_{Mp} = \varepsilon_i \sum_{p=1}^M c_{pi} S_{Mp}$$

行列の形で表現すると次式となる。

$$\begin{bmatrix} F_{11} - \varepsilon_i S_{11} & F_{12} - \varepsilon_i S_{12} & \dots & F_{1M} - \varepsilon_i S_{1M} \\ F_{21} - \varepsilon_i S_{21} & F_{22} - \varepsilon_i S_{22} & \dots & F_{2M} - \varepsilon_i S_{2M} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ F_{M1} - \varepsilon_i S_{M1} & F_{M2} - \varepsilon_i S_{M2} & \dots & F_{MM} - \varepsilon_i S_{MM} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} c_1 \\ c_1 \\ \dots \\ c_M \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ \dots \\ 0 \end{bmatrix}$$

このような式を 永年方程式 と呼ぶ。

3変数 ($M=3$) に限って再度書いてみると次式となる。

$$\begin{bmatrix} F_{11} - \varepsilon_i S_{11} & F_{12} - \varepsilon_i S_{12} & F_{13} - \varepsilon_i S_{13} \\ F_{21} - \varepsilon_i S_{21} & F_{22} - \varepsilon_i S_{22} & F_{23} - \varepsilon_i S_{23} \\ F_{31} - \varepsilon_i S_{31} & F_{32} - \varepsilon_i S_{32} & F_{33} - \varepsilon_i S_{33} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix} \quad (i=1,2,3) \quad (4)$$

この連立方程式が解を持つためには、係数行列の行列式がゼロであることが必要である。つまり、

$$\begin{vmatrix} F_{11} - \varepsilon_i S_{11} & F_{12} - \varepsilon_i S_{12} & F_{13} - \varepsilon_i S_{13} \\ F_{21} - \varepsilon_i S_{21} & F_{22} - \varepsilon_i S_{22} & F_{23} - \varepsilon_i S_{23} \\ F_{31} - \varepsilon_i S_{31} & F_{32} - \varepsilon_i S_{32} & F_{33} - \varepsilon_i S_{33} \end{vmatrix} = 0 \quad (i=1,2,3). \quad (5)$$

これは ε_i の 3 次方程式であり、解として 3 種類の ε_i ($i=1,2,3$) が存在する。

原子軌道が M 個あれば、 M 種類の ε が存在する。通常はエネルギーの低い順に番号を付けて、 $\varepsilon_1 < \varepsilon_2 < \varepsilon_3 < \dots < \varepsilon_M$ とする。対応する分子軌道や分子軌道係数にもこの番号を付す。

$$\begin{aligned} \varepsilon_1 &\rightarrow \phi_1 = c_{11}\chi_1 + c_{21}\chi_2 + \dots + c_{M1}\chi_M = \sum_{p=1}^M c_{p1}\chi_p \\ \varepsilon_2 &\rightarrow \phi_2 = c_{12}\chi_1 + c_{22}\chi_2 + \dots + c_{M2}\chi_M = \sum_{p=1}^M c_{p2}\chi_p \\ \varepsilon_3 &\rightarrow \phi_3 = c_{31}\chi_1 + c_{23}\chi_2 + \dots + c_{M3}\chi_M = \sum_{p=1}^M c_{p3}\chi_p \\ &\dots \dots \dots \\ \varepsilon_M &\rightarrow \phi_M = c_{1M}\chi_1 + c_{2M}\chi_2 + \dots + c_{MM}\chi_M = \sum_{p=1}^M c_{pM}\chi_p \end{aligned}$$

$\{c_{pi}\}$ は分子軌道係数である。上式では、前方の添字 p が原子軌道の番号、後方の添字 i が分子軌道の番号、を示している。

Hückel 近似

Hückel 法では(3'')の演算子 \hat{F} の中身(つまり F_{rs})を大胆に近似する。炭素のみからなる化合物については永年方程式中の積分を以下のように決める。2章で説明したPPP法よりも更に大胆な近似である。

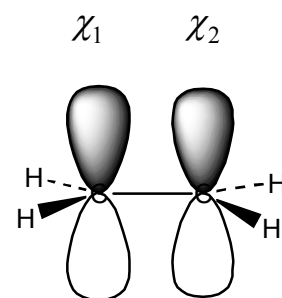
- (1) $F_{rr} = \alpha$: 電子が r 番目の炭素の 2p 軌道にあれば、炭素の場所に依らず、エネルギーは α であるとする。
- (2) $F_{rs} = \beta$: r と s が隣り合う原子軌道である場合、 β の相互作用エネルギーを与える。
 α と β は負の値として定義されていることに注意 ($\alpha < 0$ 、 $\beta < 0$)。
- (3) $F_{rs} = 0$: r と s が隣り合わない場合、相互作用エネルギーは発生しないとする。
- (4) $S_{rr} = 1$ 、 $S_{rs} = 0$ ($r \neq s$) : 重なり積分は自分自身を 1、他の原子軌道との重なり積分はゼロとする。

酸素や窒素原子が混ざった化合物では、適宜、 α と β を調整する。熱化学データから炭素-炭素間の相互作用エネルギーは $\beta = -75 \text{ kJ/mol}$ と見積もられている。

エチレン(CH₂=CH₂)

まず、 π 軌道に参加する 2 個の炭素原子の 2p 軌道に、右図のようにそれぞれ番号を付ける。2p 軌道の記号を χ_1 と χ_2 とした。この化合物は炭素 2 個なので、永年方程式は 2 行 2 列となる。

$$\begin{bmatrix} F_{11} - \epsilon_i S_{11} & F_{12} - \epsilon_i S_{12} \\ F_{21} - \epsilon_i S_{21} & F_{22} - \epsilon_i S_{22} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} c_{1i} \\ c_{2i} \end{bmatrix} = 0 \quad (6)$$



Hückel 近似を使うと、 $F_{11} = F_{22} = \alpha$ 、 $F_{12} = F_{21} = \beta$ 、 $S_{11} = S_{22} = 1$ 、 $S_{12} = S_{21} = 0$ であるので、

$$\begin{bmatrix} \alpha - \epsilon_i & \beta \\ \beta & \alpha - \epsilon_i \end{bmatrix} \begin{bmatrix} c_{1i} \\ c_{2i} \end{bmatrix} = 0 \quad (7)$$

となる。(7)式が解を持つために、連立方程式の係数行列の行列式をゼロとする。

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

この条件は $(\alpha - \epsilon)^2 - \beta^2 = 0$ となり、2 個のエネルギー(これを ϵ_1 と ϵ_2 とする)を得る。

$$\epsilon_1 = \alpha + \beta \quad (8)$$

$$\epsilon_2 = \alpha - \beta \quad (9)$$

β は負の値なので ϵ_1 の方がエネルギーは低い。エネルギーを(7)式に代入すると、分子軌道係数 $\{c_{r1}\}$ が求まる。以下に、 ϵ_1 と ϵ_2 に対応する分子軌道 ϕ_1 と ϕ_2 をそれぞれに求める。

(i) $\varepsilon_1 = \alpha + \beta$ の場合、

$$\begin{bmatrix} -\beta & \beta \\ \beta & -\beta \end{bmatrix} \begin{bmatrix} c_{11} \\ c_{21} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \end{bmatrix} \quad (11)$$

より、 $c_1 = c_2$ となる。従って、分子軌道は、

$$\phi_1 = c_1(\chi_1 + \chi_2) \quad (12)$$

c_1 は ϕ の規格化条件から決める。即ち、

$$\int \phi_1 \phi_1 d\mathbf{r} = 1 \quad (13)$$

(13) に (12) を代入して、

$$c_{11}c_{11}S_{11} + c_{21}c_{21}S_{22} + c_{11}c_{21}S_{12} + c_{21}c_{11}S_{21} = 1$$

さらに、 $c_{11} = c_{21}$ を代入して、Hückel 近似 ($S_{11} = S_{22} = 1$ 、 $S_{12} = S_{21} = 0$) を使うと、

$$c_{11} = \frac{1}{\sqrt{2}}$$

以上より、分子軌道とエネルギーは、

$$\varepsilon_1 = \alpha + \beta, \quad \phi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\chi_1 + \chi_2)$$

(ii) $\varepsilon_2 = \alpha - \beta$ の場合

$$\begin{bmatrix} \beta & \beta \\ \beta & \beta \end{bmatrix} \begin{bmatrix} c_{12} \\ c_{22} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \end{bmatrix} \quad (14)$$

より、 $c_{12} = -c_{22}$ となる。従って、分子軌道は、

$$\phi_2 = c_{12}(\chi_1 - \chi_2) \quad (15)$$

c_1 は ϕ の規格化条件から決める。即ち、

$$\int \phi_2^* \phi_2 d\mathbf{r} = 1 \quad (16)$$

(16) に (15) を代入して、

$$c_{12}c_{12}S_{11} + c_{22}c_{22}S_{22} - c_{12}c_{22}S_{12} - c_{22}c_{12}S_{21} = 1$$

さらに、 $c_{12} = -c_{22}$ を代入して、

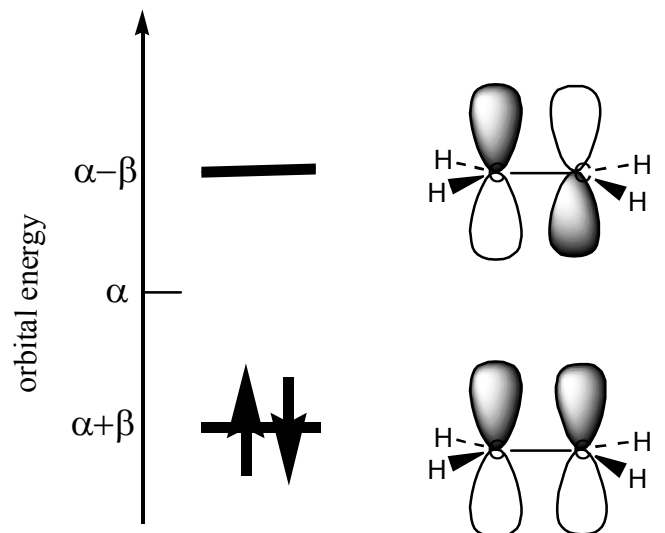
Hückel 近似 ($S_{11} = S_{22} = 1$ 、 $S_{12} = S_{21} = 0$) を使うと、

$$c_{12} = \frac{1}{\sqrt{2}}$$

以上より、分子軌道とエネルギーは、

$$\varepsilon_2 = \alpha - \beta, \quad \phi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\chi_1 - \chi_2)$$

右図に Hückel 法で求めたエチレンの π 軌道のエネルギー準位と軌道の概略を示しておく。



1 個の炭素原子は π 電子を 1 個持つので、この分子には π 電子が 2 個ある。ひとつの軌道にスピンの向きが異なる 2 つの電子を占有させると、図中のような電子の占有状態となる。

エチレンの全 π 電子エネルギーは、電子が占有している軌道のエネルギーを合計して、全 π 電子エネルギーは次式となる。

$$E = \varepsilon_1 + \varepsilon_1 = 2\varepsilon_1 = 2\alpha + 2\beta。$$

ブタジエン ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$)

左から順に各炭素の 2p 軌道を χ_1 、 χ_2 、 χ_3 、 χ_4 とする。各原子の結合の位置を考慮すると永年方程式は、

$$\begin{vmatrix} \alpha - \varepsilon & \beta & 0 & 0 \\ \beta & \alpha - \varepsilon & \beta & 0 \\ 0 & \beta & \alpha - \varepsilon & \beta \\ 0 & 0 & \beta & \alpha - \varepsilon \end{vmatrix} = 0 \quad (17)$$

となる。永年方程式は分子構造から容易に作ることが出来る：対角項に $\alpha - \varepsilon$ を置き、結合の存在する炭素 (隣合う炭素) 間の項には β を置き、結合が存在しない炭素間の項にはゼロを置く。式を簡単にするために、

$$x = \frac{\alpha - \varepsilon}{\beta} \quad (18)$$

と置いて (17) 式の各列を β で割ると次式となる。

$$\frac{1}{\beta^4} \begin{vmatrix} x & 1 & 0 & 0 \\ 1 & x & 1 & 0 \\ 0 & 1 & x & 1 \\ 0 & 0 & 1 & x \end{vmatrix} = 0。 \quad (19)$$

これを小行列に分解して書き下すと次式となる (β^4 は不要なので取り去った)。

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

小行列への分解の一般式は後に示しておく。上式から 4 個の解を得る。

$$x = \pm \frac{\sqrt{5} \pm 1}{2}$$

2 箇所の複号 (\pm) は全ての組み合わせを採用する。(18) 式に代入し、エネルギーの低い順に番号を付けると、

$$\varepsilon_1 = \alpha + \frac{\sqrt{5} + 1}{2} \beta, \quad \varepsilon_2 = \alpha + \frac{\sqrt{5} - 1}{2} \beta, \quad \varepsilon_3 = \alpha - \frac{\sqrt{5} - 1}{2} \beta, \quad \varepsilon_4 = \alpha - \frac{\sqrt{5} + 1}{2} \beta$$

次に各エネルギーに対応する分子軌道係数を求める。

(i) $\varepsilon_1 = \alpha + \frac{\sqrt{5} + 1}{2} \beta$ の場合：(17) 式の元になる式 (即ち (3) 式に対応する式) に ε_1 を代入すると、

$$\begin{bmatrix} -(1+\sqrt{5})/2 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & -(1+\sqrt{5})/2 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & -(1+\sqrt{5})/2 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & -(1+\sqrt{5})/2 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} c_{11} \\ c_{21} \\ c_{31} \\ c_{41} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix}$$

1行目の式から c_{11} と c_{21} の比を得て、4行目の式から c_{31} と c_{41} の比を得て、それらを2行目と3行目の式に代入し、他を全て c_{11} で表すと、

$$c_{21} = \frac{1+\sqrt{5}}{2}c_{11}, \quad c_{31} = \frac{1+\sqrt{5}}{2}c_{11}, \quad c_{41} = c_{11},$$

従って分子軌道は、

$$\phi_1 = c_{11}(\chi_1 + \frac{1+\sqrt{5}}{2}\chi_2 + \frac{1+\sqrt{5}}{2}\chi_3 + \chi_4)$$

最後の c_1 は規格化条件から次式となる。

$$c_{11}^2 = 1/(5+\sqrt{5})$$

(ii) $\varepsilon_2 = \alpha + \frac{\sqrt{5}-1}{2}\beta$ の場合：以下の手順は同様である。結果だけ示すと、

$$\phi_2 = c_{12}(\chi_1 + \frac{\sqrt{5}-1}{2}\chi_2 - \frac{\sqrt{5}-1}{2}\chi_3 - \chi_4), \quad c_{12}^2 = 1/(5-\sqrt{5})$$

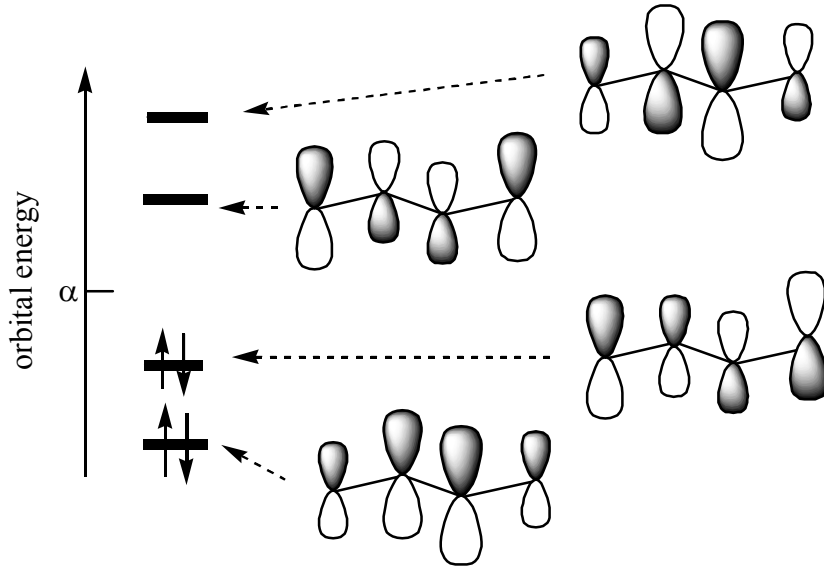
(iii) $\varepsilon_3 = \alpha - \frac{\sqrt{5}-1}{2}\beta$ の場合

$$\phi_3 = c_{13}(\chi_1 - \frac{\sqrt{5}-1}{2}\chi_2 - \frac{\sqrt{5}-1}{2}\chi_3 + \chi_4), \quad c_{13}^2 = 1/(5-\sqrt{5})$$

(iv) $\varepsilon_4 = \alpha - \frac{\sqrt{5}+1}{2}\beta$

$$\phi_4 = c_{14}(\chi_1 - \frac{1+\sqrt{5}}{2}\chi_2 + \frac{1+\sqrt{5}}{2}\chi_3 - \chi_4), \quad c_{14}^2 = 1/(5+\sqrt{5})$$

これらの結果を図示して、電子の占有状態を示す。



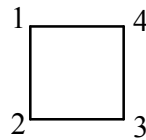
ブタジエンの全 π 電子エネルギーは、 $E = 2\varepsilon_1 + 2\varepsilon_2$ である。

シクロブタジエン

右図のように炭素に番号を付ける。

(18)式で置き換えた永年方程式は、

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



となる。両端の炭素がつながっているので1行4列（4行1列）が1になっている。小行列に分解すると、

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

従って、 $x = 0$ (重解)、 $x = \pm 2$ となる。エネルギーの低くなる順に(18)式に代入すると、 $\varepsilon_1 = \alpha + 2\beta$ 、 $\varepsilon_2 = \varepsilon_3 = \alpha$ 、 $\varepsilon_4 = \alpha - 2\beta$ となる。 x を元の連立方程式

$$\begin{vmatrix} x & 1 & 0 & 1 \\ 1 & x & 1 & 0 \\ 0 & 1 & x & 1 \\ 1 & 0 & 1 & x \end{vmatrix} \begin{bmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \\ c_4 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix}$$

に代入して分子軌道を求めると、

(i) $\varepsilon_1 = \alpha + 2\beta$ 、 $\varepsilon_4 = \alpha - 2\beta$ の場合 ($x = \pm 2$): 結果だけ示すと、

$$\varepsilon_1 = \alpha + 2\beta : \phi_1 = c_{11}(\chi_1 + \chi_2 + \chi_3 + \chi_4), \quad c_{11} = 1/2$$

$$\varepsilon_4 = \alpha - 2\beta : \phi_4 = c_{14}(\chi_1 - \chi_2 + \chi_3 - \chi_4), \quad c_{14} = 1/2$$

(ii) $\varepsilon_2 = \varepsilon_3 = \alpha$ の場合 ($x = 0$): 連立方程式から出てくる独立な式は、

$$c_{12} = -c_{32}, \quad c_{22} = -c_{42} \quad (c_{13} = -c_{33}, \quad c_{23} = -c_{43})$$

の2組みである。この条件を満たした2つの独立な（つまり直交した）分子軌道を作る。一例を挙げると、次式のようなになる。

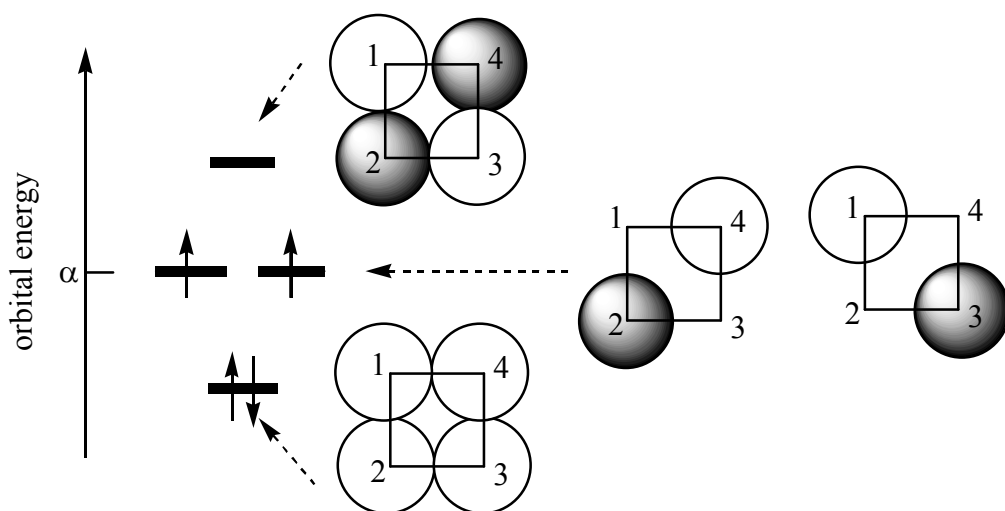
$$\phi_2 = c_{12}(\chi_1 - \chi_3), \quad \phi_3 = c_{13}(\chi_2 - \chi_4), \quad \text{共通に } c_{1i} = 1/\sqrt{2} \quad (i = 2, 3)$$

ϕ_2 と ϕ_3 が直交することは、即ち次式

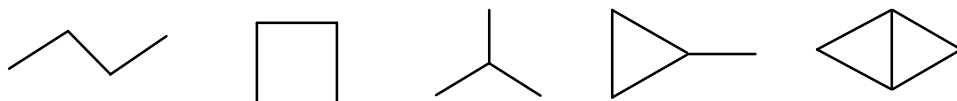
$$\int \phi_2^* \phi_3 dv = 0$$

が成立すること、は明らかである。係数間の条件と直交性を満たす ϕ_2 と ϕ_3 の組はいくらでも存在する（縮退している）ので、目的に合った軌道を選べばよい。

軌道の概略図と電子の占有状態を図示した。軌道の概略図は、立体的に描くと複雑になるので、 π 軌道を真上から見た図を採用している。分子の対称性のために軌道エネルギーが縮退している。全エネルギーが最も低くなる電子配置は、この分子の場合は、三重項である (Hund の規則)。



4個の炭素のからなる π 系化合物はサイズの的に手で解ける限界である。パリエーションとして以下の化合物が考えられる。全ての分子軌道を求めておくことを勧める。



4 × 4 行列式の小行列への分解

$$\begin{vmatrix} a & x_1 & y_1 & z_1 \\ b & x_2 & y_2 & z_2 \\ c & x_3 & y_3 & z_3 \\ d & x_4 & y_4 & z_4 \end{vmatrix} = a \begin{vmatrix} x_2 & y_2 & z_2 \\ x_3 & y_3 & z_3 \\ x_4 & y_4 & z_4 \end{vmatrix} - b \begin{vmatrix} x_1 & y_1 & z_1 \\ x_3 & y_3 & z_3 \\ x_4 & y_4 & z_4 \end{vmatrix} + c \begin{vmatrix} x_1 & y_1 & z_1 \\ x_2 & y_2 & z_2 \\ x_4 & y_4 & z_4 \end{vmatrix} - d \begin{vmatrix} x_1 & y_1 & z_1 \\ x_2 & y_2 & z_2 \\ x_3 & y_3 & z_3 \end{vmatrix}$$

行列式は任意の2行を入れ返るごとに符号が変わる。

$$\begin{vmatrix} a & x_1 & y_1 & z_1 \\ b & x_2 & y_2 & z_2 \\ c & x_3 & y_3 & z_3 \\ d & x_4 & y_4 & z_4 \end{vmatrix} = - \begin{vmatrix} x_1 & a & y_1 & z_1 \\ x_2 & b & y_2 & z_2 \\ x_3 & c & y_3 & z_3 \\ x_4 & d & y_4 & z_4 \end{vmatrix}$$

小行列に分解する前に、なるべくゼロの多い行が1行目に来るように、行を入れ替えるとよいであろう。

3×3行列式の書き下し

$$\begin{vmatrix} x_1 & y_1 & z_1 \\ x_2 & y_2 & z_2 \\ x_3 & y_3 & z_3 \end{vmatrix} = x_1 y_2 z_3 + x_2 y_3 z_1 + x_3 y_1 z_2 - x_3 y_2 z_1 - x_1 y_3 z_2 - x_2 y_1 z_3$$

★その他で説明したい項目

(a) 共鳴エネルギー：全π電子エネルギーと同等数の孤立エチレンのπ電子エネルギーである
($E = 2\alpha + 2\beta$) × (エチレンの数) との差。

例：ブタジエンの全π電子エネルギーは $E = 2\varepsilon_1 + 2\varepsilon_2 = 4\alpha + 2\sqrt{5}\beta$ 、ブタジエンは2個の孤立エチレンに分けられる。従って、その共鳴エネルギーは、

$$R = 4\alpha + 2\sqrt{5}\beta - (2\alpha + 2\beta) \times 2 = 2(\sqrt{5} - 2)\beta = 2 \times 0.236\beta$$

(b) N個炭素原子から成る直鎖ポリエンの一般式

$$\varepsilon_k = \alpha + 2\beta \cos \frac{k\pi}{N+1}, \quad c_{pk} = \sqrt{\frac{2}{N+1}} \sin \left(\frac{pk\pi}{N+1} \right) \quad (p=1,2,3,\dots,M), \quad (k=1,2,3,\dots,N)$$

(c) N個炭素原子から成る環状ポリエンの一般式

$$\varepsilon_k = \alpha + 2\beta \cos \frac{2k\pi}{N+1} \quad (k=0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots, \pm N/2) \quad (Nが偶数の時)$$

芳香属性：Hückel (4N+2) π電子則

(d) 電荷分布（電子密度）と結合次数

k番目の分子軌道を ϕ_k とする。

$$\phi_k = c_{1k}\chi_1 + c_{2k}\chi_2 + \dots + c_{Mk}\chi_M$$

p番目の炭素原子上に存在するπ電子の数は

$$Q_p = \sum_{k=1}^{occ} n_k c_{pk}^2$$

と考えられる。ここで、 \sum は電子が占有している全ての軌道について和をとる。 n_k はk番目の分子軌道を占める電子の数（0か1か2）である。

隣接する炭素原子（p番目とq番目）のπ電子による結合次数は

$$P_{pq} = \sum_{k=1}^{occ} n_k c_{pk} c_{qk} \text{ となる。}$$

(e) 結合性軌道、反結合性軌道、非結合性軌道

(f) 3中心4電子、3中心2電子の結合

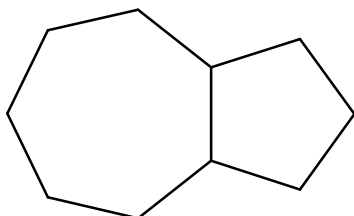
(g) ベンゼン

(h) mebius型

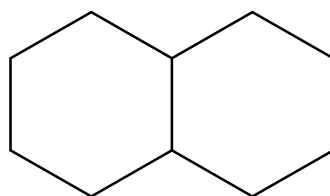
章末問題

[1] C_3H_5 の分子軌道と軌道エネルギーをヒュッケル法で計算し、本資料 7 ページ目のブタジエンの図を参考にして結果を示せ。その結果を利用して、 $(C_3H_5)^+$ と $(C_3H_5)^-$ の C-C 間の結合次数、各炭素の電荷分布を計算せよ。

[2] 以下の炭素 10 個から成る 2 つの平面形の化合物の分子軌道と軌道エネルギーを計算せよ。その結果は本資料 7 ページ目のブタジエンの図を参考にして示せ。資料に付けてあるヒュッケル法の計算ソフトを使ってよい（他のソフトを使ってもよい。いずれにしても手で解くのは無理だろう。）



Azulene



Naphthalene

Azulene の 7 員環と 5 員環のどちらに過剰の電子が分布しているかを分子軌道計算の結果から推測せよ。7 員環では 7 個の炭素に合計で 7 以上の電荷分布があれば電子過剰、同様に、5 員環では 5 以上の電荷分布があれば電子過剰、と考えて差し支えないであろう。