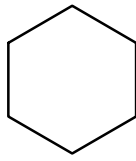
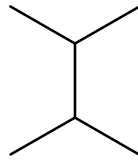


<補>ヒュッケル分子軌道計算

1. 以下の（6炭素、6π電子系）の2つの化合物の安定性を比較する。



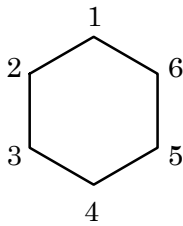
C₆H₆



C₆H₈

(1) C₆H₆

まず、炭素原子に番号を付ける。



次に、 $x = (\alpha - \epsilon) / \beta$ と置いたヒュッケル法の方程式（永年方程式）を作る。係数行列は対称行列なので、その行列の下半分だけを示す。次行の左側である。

$$\begin{array}{cccccc}
 x & & & & & 0 \\
 1 & x & & & & 1 & 0 \\
 0 & 1 & x & & & 0 & 1 & 0 \\
 0 & 0 & 1 & x & & 0 & 0 & 1 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 1 & x & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\
 1 & 0 & 0 & 0 & 1 & x & & & & 1 & 0
 \end{array} \Rightarrow$$

右側は講義用に用意した計算ソフトに入力する場合の形である（ x を0に置き換えている）。

計算を実行して得られた分子軌道係数と軌道エネルギーは以下の通りである。

Orbital Energies and Molecular Orbitals					
	1	2	3	4	5
-x	2.00000	1.00000	1.00000	-1.00000	-1.00000
0 _{ccp}	2.00	2.00	2.00	0.00	0.00
1	0.40825	0.28868	0.50000	-0.28868	0.50000
2	0.40825	-0.28868	0.50000	-0.28868	-0.50000
3	0.40825	-0.57735	0.00000	0.57735	0.00000
4	0.40825	-0.28868	-0.50000	-0.28868	0.50000
5	0.40825	0.28868	-0.50000	-0.28868	-0.50000
6	0.40825	0.57735	0.00000	0.57735	0.00000
6					
-x	-2.00000				
0 _{ccp}	0.00				
1	-0.40825				
2	0.40825				
3	-0.40825				
4	0.40825				
5	-0.40825				
6	0.40825				

ここで、軌道エネルギーを ε とし、 $x = (\alpha - \varepsilon) / \beta$ であったことを思い出すと、 $\varepsilon = \alpha - x\beta$ である。
 上記の結果リストには $-x$ が表示されている。従って、

$$\varepsilon_1 = \alpha + 2.00\beta、$$

$$\varepsilon_2 = \alpha + 1.00\beta、$$

$$\varepsilon_3 = \alpha + 1.00\beta、$$

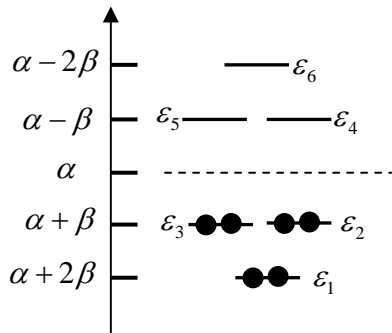
$$\varepsilon_4 = \alpha - 1.00\beta、$$

$$\varepsilon_5 = \alpha - 1.00\beta、$$

$$\varepsilon_6 = \alpha - 2.00\beta、$$

ここで、 $\varepsilon_1 < \varepsilon_2 = \varepsilon_3 < \varepsilon_4 = \varepsilon_5 < \varepsilon_6$ である。

C_6H_6 の π 電子が 6 個であることを考慮すると、エネルギーの低い順に 3 軌道までの分子軌道が 2 電子ずつ占有される。軌道エネルギーと電子の占有状態を図示する。電子は ● で表現した。

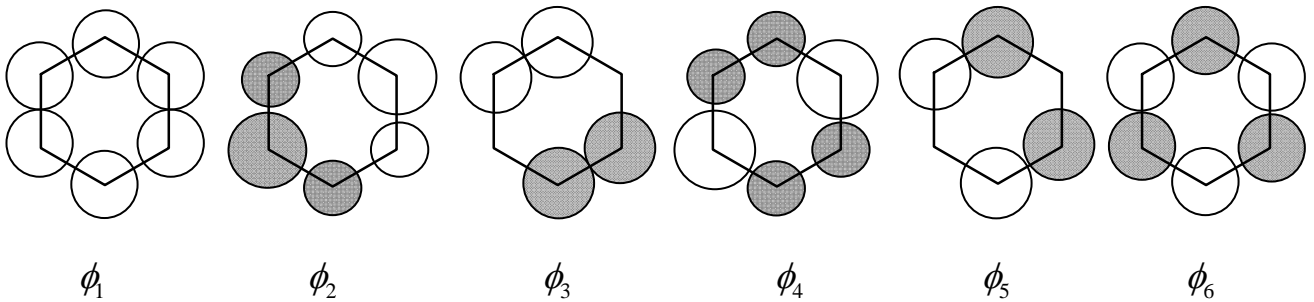


全 π 電子エネルギー E_1 は、電子の軌道エネルギーを全部足し合わせて、

$$E_1 = 2\varepsilon_1 + 2\varepsilon_2 + 2\varepsilon_3 = 6\alpha + 4.00\beta$$

となる。

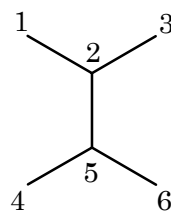
分子軌道係数から軌道の形を描く。分子軌道係数の絶対値を円の大きさで示す。+-の符号は白丸・黒丸で示す。



(2) C_6H_8

説明は抜きにして機械的に進めよう。

$$\begin{matrix} x \\ 1 & x \\ 0 & 1 & x \\ 0 & 0 & 0 & x \\ 0 & 1 & 0 & 1 & x \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & x \end{matrix}$$



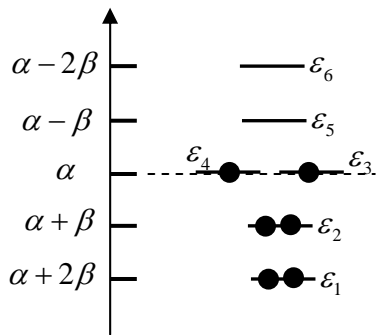
xxxx.txt - メモ帳

ファイル(F) 編集(E) 書式(O) 表示(V) ヘルプ(H)

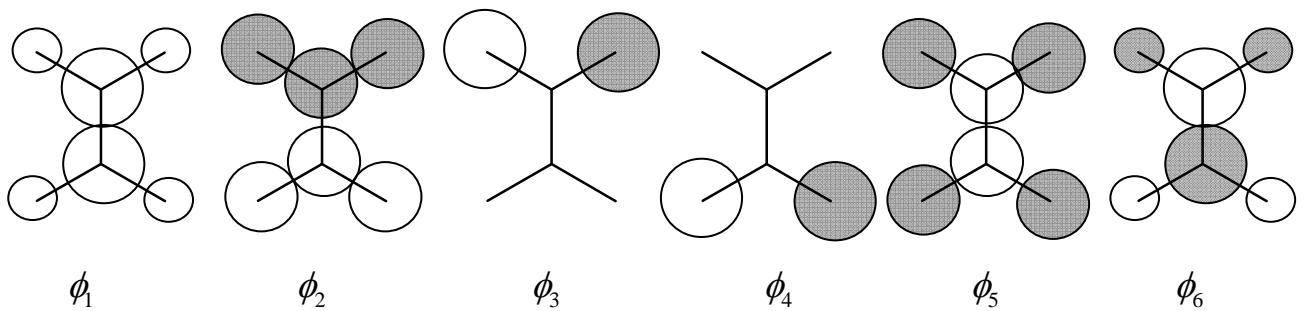
Orbital Energies and Molecular Orbitals

	1	2	3	4	5
-x	2.00000	1.00000	0.00000	0.00000	-1.00000
O _{ccp}	2.00	2.00	1.00	1.00	0.00
1	-0.28868	-0.40825	-0.70711	0.00000	-0.40825
2	-0.57735	-0.40825	0.00000	0.00000	0.40825
3	-0.28868	-0.40825	0.70711	0.00000	-0.40825
4	-0.28868	0.40825	0.00000	0.70711	-0.40825
5	-0.57735	0.40825	0.00000	0.00000	0.40825
6	-0.28868	0.40825	0.00000	-0.70711	-0.40825

	6
-x	-2.00000
O _{ccp}	0.00
1	-0.28868
2	0.57735
3	-0.28868
4	0.28868
5	-0.57735
6	0.28868



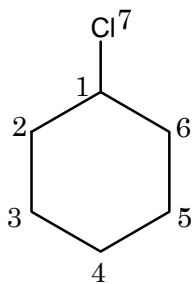
全 π 電子エネルギー : $E_2 = 2\epsilon_1 + 2\epsilon_2 + 2\epsilon_3 = 6\alpha + 3.00\beta$



まとめ

C_6H_6 と C_6H_8 の全 π 電子エネルギーを比較すると $E_1 = 6\alpha + 4.00\beta$ と $E_2 = 6\alpha + 3.00\beta$ であり、 C_6H_6 の方が $-\beta > 0$ だけ安定である (エネルギーが低い)。

2. ベンゼンのハロゲン置換体



先ず、上図のように番号を付ける。塩素原子の7番とした。何度も同じ事を言うようだが、番号は定義なので、どのように付けてもよい、が、一旦、番号付けしたらその番号を最後まで使うこと。

ウェブの資料「ヒュッケル計算プログラムの説明」を参考にして、ヒュッケルの永年行列を作る。

$$\begin{array}{cccccc}
 x+0.18 & & & & & 0.18 \\
 1 & x & & & & 1 & 0 \\
 0 & 1 & x & & & 0 & 1 & 0 \\
 0 & 0 & 1 & x & & 0 & 0 & 1 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 1 & x & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\
 1 & 0 & 0 & 0 & 1 & x & 1 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\
 0.8 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & x+1.8 & 0.8 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1.8
 \end{array} \Rightarrow$$

左の行列は、塩素原子の対角項に 1.8 を加え、塩素原子の隣の原子の対角項に 0.18 を加え、塩素原子と隣接炭素の交差項に 0.8 を加えたもの。右の行列は x を削除したもの（計算ソフトへの入力）。

計算結果は以下の通り。塩素原子が加わったので、 π 軌道を形成する原子軌道は7個、 π 電子は8個

The screenshot shows a window titled "Benzene-Cl.txt - メモ帳" (Benzene-Cl.txt - Notepad). The window contains the following text:

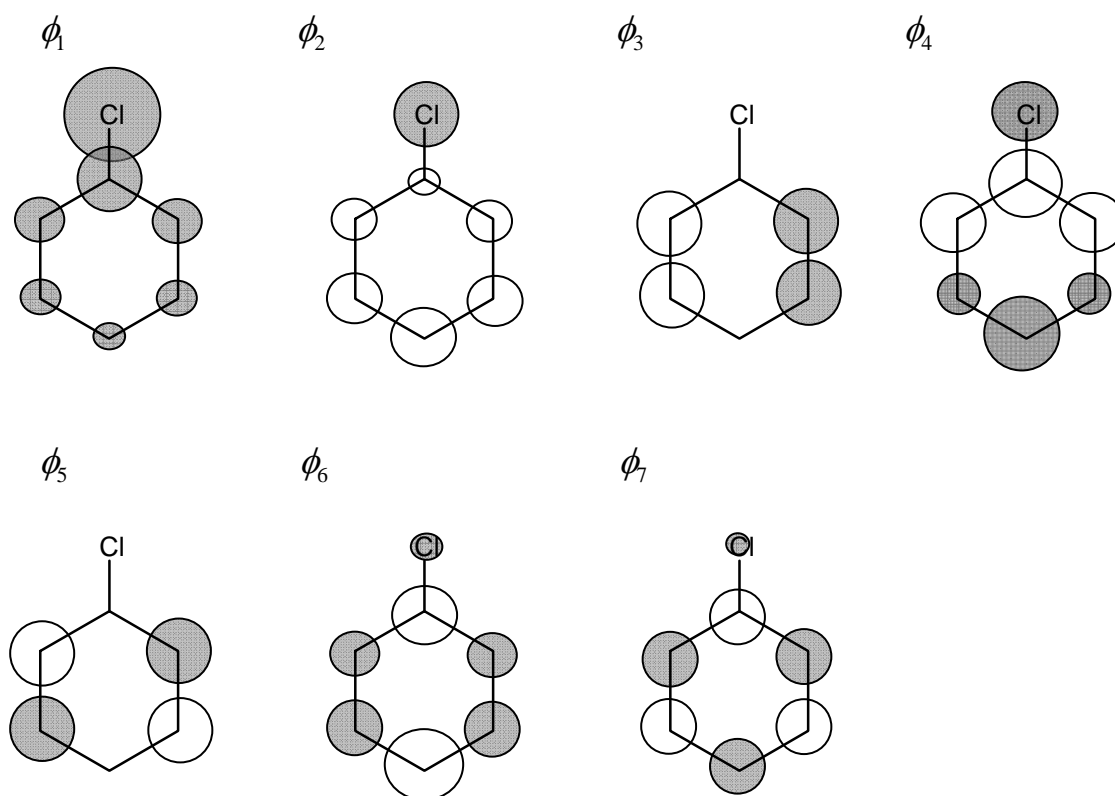
```

Orbital Energies and Molecular Orbitals|
      1          2          3          4          5
-x    2.39524    1.75457    1.00000    0.84409   -1.00000
Occp  2.00      2.00      2.00      2.00      0.00
 1    0.51190    0.03212    0.00000    0.49723    0.00000
 2    0.29179    0.25154    0.50000    0.33155   -0.50000
 3    0.18702    0.40922    0.50000   -0.21737    0.50000
 4    0.15616    0.46646    0.00000   -0.51503    0.00000
 5    0.18702    0.40922   -0.50000   -0.21737   -0.50000
 6    0.29179    0.25154   -0.50000    0.33155    0.50000
 7    0.68799   -0.56562    0.00000   -0.41613    0.00000

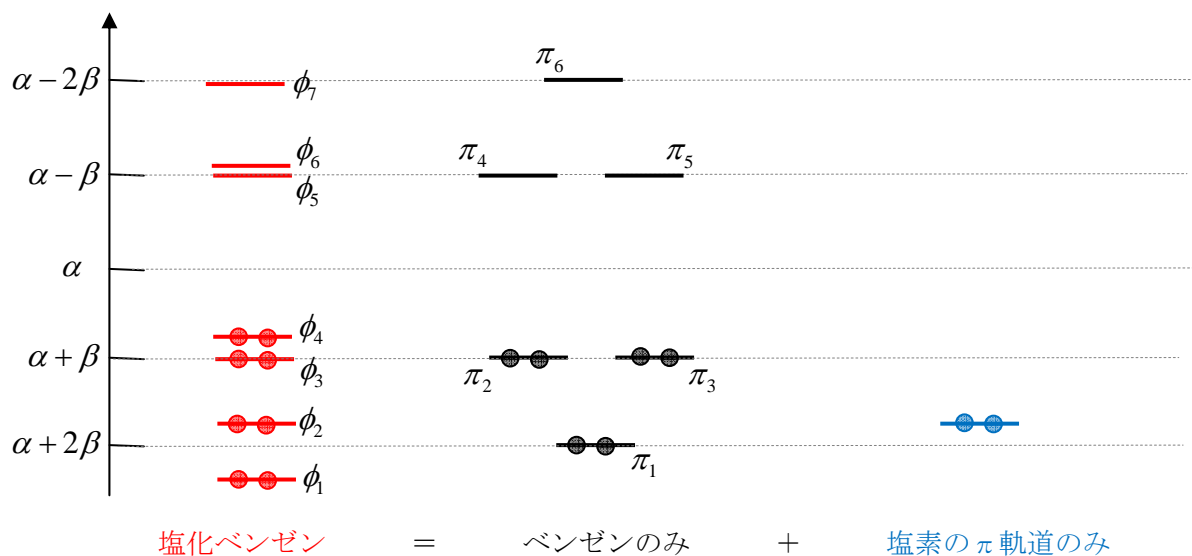
      6          7
-x   -1.01580   -1.99809
Occp  0.00      0.00
 1    0.57103    0.40450
 2   -0.27652   -0.40644
 3   -0.29013    0.40760
 4    0.57124   -0.40799
 5   -0.29013    0.40760
 6   -0.27652   -0.40644
 7   -0.16224   -0.08520

Total Pi-Electron Energy = ( 7) x alpha + ( 11.98779) x beta
Resonance Energy          = ( 5.98779) x beta
  
```

分子軌道係数を使ってπ軌道の絵を描いてみよう。



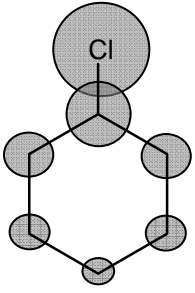
π軌道エネルギー、及び、電子占有図



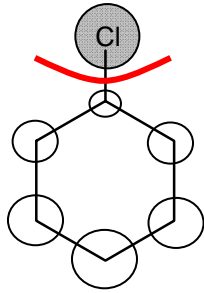
ϕ_1 と ϕ_2 はベンゼンの π_1 と「塩素のπ軌道」との結合性・反結合性軌道であろう。分子の対称性の理由で塩素と相互作用できないベンゼンの分子軌道はベンゼンのままであり ϕ_3 と ϕ_5 を形成している。一方、非占有軌道である ϕ_5 、 ϕ_6 、 ϕ_7 の形はベンゼンと良く似ており、その軌道エネルギー ϵ_5 、 ϵ_6 、 ϵ_7 もほぼ同じ値である。電荷密度もチェックしておこう。

節 (node) を入れた図を示しておこう。

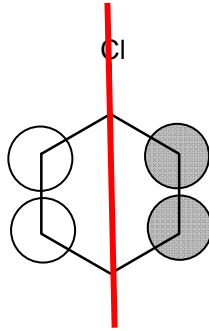
ϕ_1



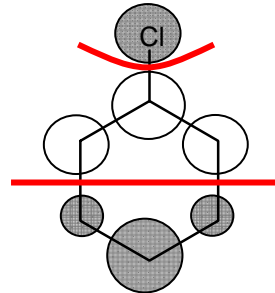
ϕ_2



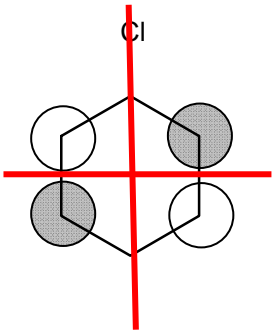
ϕ_3



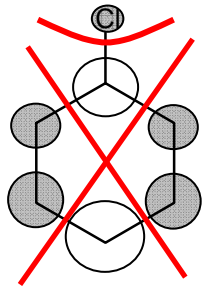
ϕ_4



ϕ_5



ϕ_6



ϕ_7

