

## 2510 : Hückel 分子軌道法 (理論)

(Hückel 分子軌道法は、多くの省略をしますが、結局何を計算しているかをよく理解することが重要です)

キーポイント : 芳香族炭化水素 ; HMO 法で用いられる仮定 ; 電気陰性度の扱い

Hückel 分子軌道 (HMO) 法は、E. Hückel (1896-1980, ドイツ) によってベンゼンの特別な安定性を説明するために導入された分子軌道計算方法です。それは 1930 年代です。電子計算機のなかった当時のことですので、大胆な近似や省略をとりいれ、小さな系なら手計算できるほど簡便なものになっています。そのような HMO 法ですが、有機化学の理論に多大な影響を与えました。

炭素-炭素結合には  $\sigma$  結合と  $\pi$  結合があります。 $\sigma$  結合のみからなる炭化水素は飽和炭化水素で、化学的に反応に乏しく、特別な生理活性もありません。その理由は  $\sigma$  電子のエネルギー的に低い状態にあり、安定しているためです。一方、 $\pi$  電子を含む炭化水素は不飽和炭化水素で、化学反応には活性で、生理活性も強いことが知られています。これは、 $\pi$  電子がエネルギーの高い状態にあるためです。 $\sigma$  軌道は  $2s$  軌道を含みますが、 $\pi$  軌道は  $2p$  軌道のみから成ります。 $2p$  軌道は  $2s$  軌道よりエネルギーが高い準位にあるため、大部分の  $\pi$  電子のエネルギーは  $\sigma$  電子のそれより高くなるのです。

不飽和炭化水素のうち環状構造を持つベンゼン ( $C_6H_6$ ) は、特異的な安定性を示します。ベンゼンは、図 1 の構造で二重結合を 3 つもちます。

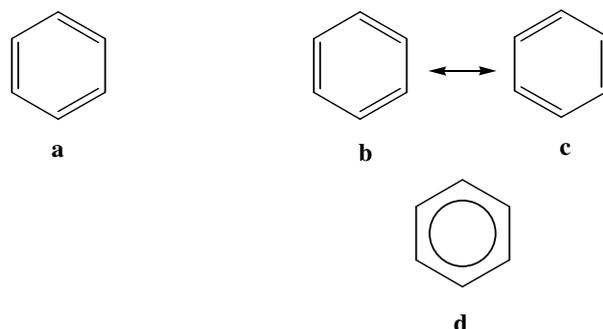


図 1. ベンゼンの構造.

一般に炭素間の不飽和結合 (特に二重結合) は化学反応性に富みます。たとえば、臭素 ( $Br_2$ ) の溶液を不飽和炭化水素に加えると二重結合に付加して、加えた臭素が直ちに脱色されることは有名な反応です。しかし、ベンゼンにはそのような反応は起こりません。ベンゼンは付加反応を起こすことはめったにありません。代わりに置換反応を起こし H が他の置換基で置き換わります。つまり、ベンゼンはその 3 つ共役した二重結合の構造を維持しようとします。似たような性質をもつ一連の不飽和炭化水素があり、それらは共役が可能な二重結合の環状構造を持っています。これらを**芳香族炭化水素 (aromatic compound)** とよびます<sup>1)</sup>。これらの化学的特徴は二重結合の共役に由来し、芳香族炭化水素の特性研究には HMO 法が多大な役割を果たしました。

このセクションでは、HMO 法を一般的に説明します。基本的な考え方は  $H_2$  の分子軌道の求め方 (2490) と同じですが、系の大きさを規定せず一般的に議論します。

[基本仮定]

HMO 法に用いられる仮定をその意味を検証しながら列挙します。

- (1) “扱う系は共役した  $\pi$  電子系のみとする”。図 1 のように共役が途切れた系は 2 つの  $\pi$  電子系とし、それぞれの系に分けて扱います。

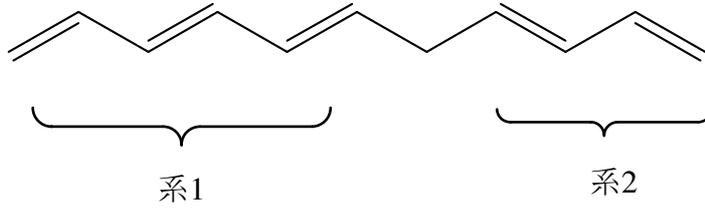


図 2. 共役が途切れた系. 上の場合は 2 つの  $\pi$  電子系とする.

- (2) “内殻および  $\sigma$  電子の  $\pi$  電子への影響は平均的なポテンシャルとする”。

$N$  個の原子核と  $n$  個の電子から成る系の全電子ハミルトニアンは,

$$H^{el} = \sum_{i=1}^n -\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \sum_{A=1}^N \sum_{i=1}^n \frac{Z_A}{r_{Ai}} + \sum_{i<j} \frac{1}{r_{ij}} \quad 1$$

です。  $\nabla_i^2$  は電子  $i$  についてのラプラシアン,  $Z_A$  は原子  $A$  の核電荷,  $r_{Ai}$  は原子核  $A$  と電子  $i$

との距離, また  $\sum_{i<j} \frac{1}{r_{ij}}$  は電子  $i$  と  $j$  との電子間反発エネルギーを重複せずに和をとることを意味

します。1 式を  $\pi$  電子とその他の電子 ( $\sigma$  電子と内殻電子) に分けます。  $\pi$  電子数を  $p$  とします。

$$H^{el} = \sum_{i=1}^p -\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \sum_{A=1}^N \sum_{i=1}^p \frac{Z_A}{r_{Ai}} + \sum_{i<j}^p \frac{1}{r_{ij}} + \left( \sum_{k=1}^{n-p} -\frac{1}{2}\nabla_k^2 - \sum_{A=1}^N \sum_{k=1}^{n-p} \frac{Z_A}{r_{Ak}} + \sum_{k<l}^{n-p} \frac{1}{r_{kl}} \right) \quad 2$$

2 式の添え字  $i, j$  は  $\pi$  電子,  $k, l$  は  $\pi$  電子以外の電子を指します。この式で, かっこの中は内殻電子と  $\sigma$  電子に関するものです。この項が  $\pi$  電子に与えるエネルギー的影響は平均化されたポテンシャルとみなすという仮定ですので定数で置き換えることができます。その定数を  $K$  とします。

- (3) “ $\pi$  電子間反発は平均的なポテンシャルとする”。(2)と(3)の仮定を入れますと, 2 式は,

$$H^\pi = \sum_{i=1}^p -\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \sum_{A=1}^N \sum_{i=1}^p \frac{Z_A}{r_{Ai}} + K \quad 4$$

となります。それを,  $H^\pi$  とします。

- (4) “原子核の  $\pi$  電子に対するポテンシャルは平均化して定数  $K$  にくりこむ”。結局,

$$H^\pi = \sum_{i=1}^p -\frac{1}{2}\nabla_i^2 + K \quad 5$$

となります。

5 式のハミルトニアンを持つ Schrödinger 方程式は,

$$\epsilon\psi = H^\pi\psi = \left( \sum_{i=1}^p -\frac{1}{2}\nabla_i^2 + K \right)\psi = \sum_{i=1}^p -\frac{1}{2}\nabla_i^2\psi + K\psi$$

となります。  $K$  を左辺へ移します。

$$(\varepsilon - K)\psi = \left( \sum_{i=1}^p -\frac{1}{2}\nabla_i^2 \right) \psi \quad 6$$

そして、改めて

$$\begin{aligned} (\varepsilon - K) &\Rightarrow \varepsilon \\ \sum_{i=1}^p -\frac{1}{2}\nabla_i^2 &\equiv H^\pi \end{aligned} \quad 7$$

と定義しなおします。

(5) “全波動関数は、個々の分子軌道の積で表わす”。

$$\Psi(1,2,\dots,n) = \psi_1(1)\psi_2(2)\psi_3(3)\cdots\psi_p(p) \quad 8$$

Schrödinger 方程式は、

$$E\psi_1(1)\psi_2(2)\psi_3(3)\cdots\psi_p(p) = \left( \sum_{i=1}^p -\frac{1}{2}\nabla_i^2 \right) \psi_1(1)\psi_2(2)\psi_3(3)\cdots\psi_p(p) \quad 9$$

両辺に  $\psi(1)\psi(2)\psi(3)\cdots\psi(p)$  をかけ、すべての電子について全空間にわたって積分します。

$$\begin{aligned} E \int (\psi_1(1)\psi_2(2)\psi_3(3)\cdots\psi_p(p))^2 d\tau_1 d\tau_2 d\tau_3 \cdots d\tau_p &= \\ \int \psi_1(1)\psi_2(2)\psi_3(3)\cdots\psi_p(p) \left( \sum_{i=1}^p -\frac{1}{2}\nabla_i^2 \right) \psi_1(1)\psi_2(2)\psi_3(3)\cdots\psi_p(p) d\tau_1 d\tau_2 d\tau_3 \cdots d\tau_p &= \\ = \int \psi_1(1) \left( -\frac{1}{2}\nabla_1^2 \right) \psi_1(1) d\tau_1 \int \psi_2(2)^2 \psi_3(3)^2 \cdots \psi_p(p)^2 d\tau_2 d\tau_3 \cdots d\tau_p &+ \int \psi_2(2) \left( -\frac{1}{2}\nabla_2^2 \right) \psi_2(2) d\tau_2 \int \psi_1(1)^2 \psi_3(3)^2 \cdots \psi_p(p)^2 d\tau_1 d\tau_3 \cdots d\tau_p \\ + \int \psi_3(3) \left( -\frac{1}{2}\nabla_3^2 \right) \psi_3(3) d\tau_3 \int \psi_1(1)^2 \psi_2(2)^2 \cdots \psi_p(p)^2 d\tau_1 d\tau_2 \cdots d\tau_p & \\ = \int \psi_1(1) \left( -\frac{1}{2}\nabla_1^2 \right) \psi_1(1) d\tau_1 + \int \psi_2(2) \left( -\frac{1}{2}\nabla_2^2 \right) \psi_2(2) d\tau_2 + \cdots + \int \psi_p(p) \left( -\frac{1}{2}\nabla_p^2 \right) \psi_p(p) d\tau_p &= \varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \varepsilon_3 + \cdots + \varepsilon_p \end{aligned}$$

原子軌道は規格化されていることを用いると、 $E$  は個々の分子軌道のエネルギー ( $\varepsilon$ ) の和となります。電子は独立していますので、上式（最後の行）から、下式が成り立ちます。

$$\begin{aligned} \int \psi_1(1) \left( -\frac{1}{2}\nabla_1^2 \right) \psi_1(1) &= \varepsilon_1 \\ \int \psi_2(2) \left( -\frac{1}{2}\nabla_2^2 \right) \psi_2(2) &= \varepsilon_2 \\ &\vdots \end{aligned}$$

これらは、下の Schrödinger 方程式を解くことに相当します。

$$\begin{aligned} \varepsilon_1 \psi_1(1) &= \left( -\frac{1}{2}\nabla_1^2 \right) \psi_1(1) \\ \varepsilon_2 \psi_2(2) &= \left( -\frac{1}{2}\nabla_2^2 \right) \psi_2(2) \\ &\vdots \end{aligned}$$

すべて形式ですので、どれか一つの分子軌道を求める方程式を解けばよいということになります。

$$\varepsilon\psi = h\psi \quad h \equiv -\frac{1}{2}\nabla^2 \quad 10$$

[具体的な解き方]

10 式の Schrödinger 方程式の HMO 法のさらなる簡便法による解き方を説明しましょう。手順は 2490 と本質的に同じですが、一般化します。系として、図 3 の不飽和炭化水素を想定してください。求める  $\pi$  電子の分子軌道 ( $\psi$ ) を、原子軌道 ( $2p$  軌道) を  $\chi$  として LCAO で表します。その  $2p$  軌道は  $n$  個あるのものとします。なお、 $\chi$  の数学的内容は必要ありません。

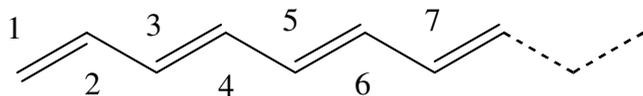


図 2. 共役不飽和炭化水素

$$\psi = c_1\chi_1 + c_2\chi_2 + \dots = \sum_{i=1}^n c_i\chi_i \quad 11$$

Schrödinger 方程式 ( $\epsilon\psi = H^{\pi}\psi$ ) に代入し、両辺に  $\psi$  をかけます。

$$\begin{aligned} \epsilon\psi &= h\psi \\ \psi\epsilon\psi &\equiv \epsilon\psi^2 = \psi h\psi \end{aligned} \quad 12$$

両辺を全空間にわたって積分します。

$$\epsilon \int \psi^2 d\tau = \int \psi h\psi d\tau \quad 13$$

この式に、11 式を代入します。

$$\epsilon \int \left( \sum_{i=1}^n c_i\chi_i \right) \left( \sum_{j=1}^n c_j\chi_j \right) d\tau = \int \left( \sum_{i=1}^n c_i\chi_i \right) h \left( \sum_{j=1}^n c_j\chi_j \right) d\tau \Rightarrow \epsilon \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n c_i c_j \int \chi_i \chi_j d\tau = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n c_i c_j \int \chi_i h \chi_j d\tau$$

ここで、 $\int \chi_i \chi_j d\tau = S_{ij}$ 、 $\int \chi_i h \chi_j d\tau = H_{ij}$  として書き直します。

$$\epsilon \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n c_i c_j S_{ij} = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n c_i c_j H_{ij} \quad 14$$

両辺を  $c_j$  について偏微分します。

$$\frac{\partial \epsilon}{\partial c_j} \left( \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n c_i c_j S_{ij} \right) + \epsilon \left( \sum_{i=1}^n c_i S_{ij} \right) = \sum_{i=1}^n c_i H_{ij} \quad 15$$

定在波をもとめる条件から、 $\frac{\partial \epsilon}{\partial c_j} = 0$  ですので、15 式の最初の項は除かれます。残りを  $c_i$  について

整理します。

$$\sum_{i=1}^n (\epsilon S_{ij} - H_{ij}) c_i = 0 \quad j = 1, 2, \dots, n \quad 16$$

$j$  は  $1, 2, \dots, n$  です。この式は、次のような連立方程式と同等です。

$$\begin{aligned}
j=1 & (\mathcal{E}S_{11} - H_{11})c_1 + (\mathcal{E}S_{12} - H_{12})c_2 + (\mathcal{E}S_{13} - H_{13})c_3 + \cdots + (\mathcal{E}S_{1n} - H_{1n})c_n = 0 \\
j=2 & (\mathcal{E}S_{21} - H_{21})c_1 + (\mathcal{E}S_{22} - H_{22})c_2 + (\mathcal{E}S_{23} - H_{23})c_3 + \cdots + (\mathcal{E}S_{2n} - H_{2n})c_n = 0 \\
& \vdots \\
j=n & (\mathcal{E}S_{n1} - H_{n1})c_1 + (\mathcal{E}S_{n2} - H_{n2})c_2 + (\mathcal{E}S_{n3} - H_{n3})c_3 + \cdots + (\mathcal{E}S_{nn} - H_{nn})c_n = 0
\end{aligned} \tag{17}$$

ここで、原子軌道は規格化されていますので、

$$S_{11} = S_{22} = \cdots = S_{nn} = 1$$

です。また、計算をしやすくするため、 $i \neq j$  のとき  $S_{ij} = 0$  とおきます。つぎに、 $H_{ij}$  です。その内

容は、 $H_{ij} = \int \chi_i \left( -\frac{1}{2} \nabla^2 \right) \chi_j d\tau$  です。 $H_{ii}$  は  $i$  番目の  $2p$  原子軌道のエネルギーから原子核と他の電子からのポテンシャルを除いたエネルギーで、 $2p$  軌道の電子の運動エネルギーに相当します。炭素原子の  $2p$  軌道の（電子の）運動エネルギーはすべて等しいとしてその値を  $\alpha$  とします。 $H_{ij}$  は軌道  $i$  と  $j$  との間にある電子の運動エネルギーです。 $i$  と  $j$  とが隣り合っている場合はある値を持ちますが、離れている場合は非常に小さくなるので  $0$  とします。 $i$  と  $j$  とが隣り合っている場合の値を  $\beta$  とします。まとめると下のようになります。

$$\begin{aligned}
H_{ij} &= \int \chi_i \left( -\frac{1}{2} \nabla^2 \right) \chi_j d\tau \\
i=i & \\
H_{ii} &= \alpha \\
i \neq j & \\
\text{vicinal} & \quad H_{ij} = \beta \\
\text{other} & \quad H_{ij} = 0
\end{aligned} \tag{18}$$

これらを 17 式に代入します。

$$\begin{aligned}
(\epsilon - \alpha)c_1 + \beta c_2 + 0c_3 + \cdots + 0c_n &= 0 \\
\beta c_1 + (\epsilon - \alpha)c_2 + \beta c_3 + \cdots + 0c_n &= 0 \\
& \vdots \\
0c_1 + 0c_2 + \cdots + \beta c_{n-1} + (\epsilon - \alpha)c_n &= 0
\end{aligned}$$

さらに、それぞれの式の両辺を  $\beta$  で割り、 $\lambda = \frac{\epsilon - \alpha}{\beta}$  として書き直します。

$$\begin{aligned}
\lambda c_1 + c_2 + 0c_3 + \cdots + 0c_n &= 0 \\
c_1 + \lambda c_2 + c_3 + \cdots + 0c_n &= 0 \\
& \vdots \\
0c_1 + 0c_2 + \cdots + c_{n-1} + \lambda c_n &= 0
\end{aligned} \tag{19}$$

この連立方程式  $n$  元で、未知数は  $\lambda$  があるのですべての値を求めるには方程式が 1 つ足りません。それを補うのが分子軌道の規格化条件です。

$$\int \psi^2 d\tau = \int \left( \sum_{i=1}^n c_i \chi_i \right) \left( \sum_{j=1}^n c_j \chi_j \right) d\tau = \sum_{i=1}^n c_i^2 = 1 \quad 20$$

この連立方程式が解を持つためには  $c$  の係数からなる行列式が 0 となる必要があります。

$$\begin{vmatrix} \lambda & 1 & 0 & \cdots & \cdots & 0 \\ 1 & \lambda & 1 & 0 & \cdots & 0 \\ & & \vdots & & & \\ 0 & 0 & \cdots & \cdots & 1 & \lambda \end{vmatrix} = 0 \quad 21$$

この行列式から、 $\lambda$  の値が複数 ( $n$  個) 得られます。それぞれの  $\lambda$  値について 19 および 20 式からそれぞれの  $c$  の値を決定します。実際には手計算することは少なく、コンピュータに 21 式の行列式のデータを与えると、 $\lambda$  と  $c$  が得られます。

#### [電気陰性度の扱い]

ヘテロ原子が含まれる場合の扱いを説明します。炭素原子と N, O などのヘテロ原子が  $\pi$  電子系に含まれる場合、 $\pi$  電子は C より電気陰性度の大きいヘテロ原子へ引き寄せられる傾向にあります。その効果を、 $\beta$  単位を単位として経験的な値を加える方法で取り入れます。たとえば、ベンゼンの HMO を求める行列式は下図の A ですが、ピリジンでは 1 番目の原子 (N) に  $0.5\beta$  を加えその行列式は B となります (この行列式の簡便な立て方は 2520 で説明します)。

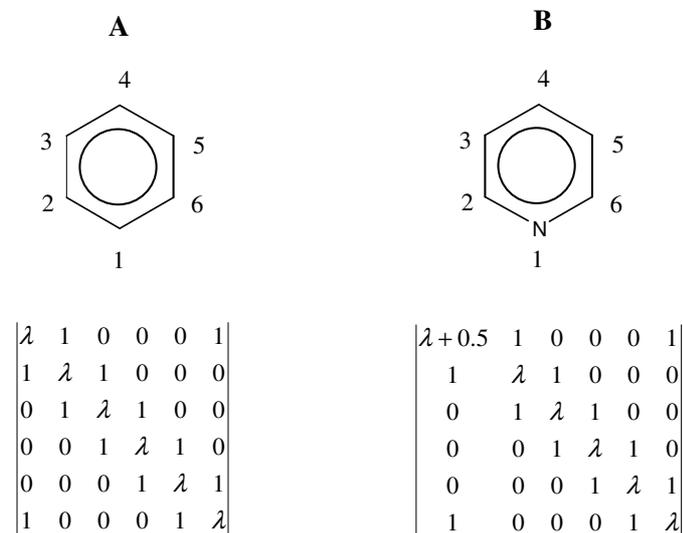


図 3. ベンゼンとピリジンの HMO を求める行列式。6 番目の原子 1 番目と隣り合わせだから 1 となる。

- 
- 1) 芳香族の“芳香”はよい香を意味します。一般に鎖状の不飽和炭化水素には“玉ねぎの腐ったような”悪臭がありますが、共役している環状不飽和炭化水素の多くはむしろいい匂いがします。芳香族はこの事実由来します。