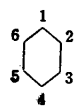


3-1 永年方程式の作り方

3-1-1 置換基，異節原子を持たない共役化合物

いま，ベンゼンを例にとってその永年方程式を作って見よう。各頂点にある炭素原子に左図のように1,2...6の番号をつける。すると理屈は一応あとまわしにして，次のような6個の斉1次連立方程式が書ける。



$$\left. \begin{aligned} c_1\lambda &= c_2 + c_6 \\ c_2\lambda &= c_1 + c_3 \\ c_3\lambda &= c_2 + c_4 \\ c_4\lambda &= c_3 + c_5 \\ c_5\lambda &= c_4 + c_6 \\ c_6\lambda &= c_1 + c_5 \end{aligned} \right\} \quad (2.20)$$

ここで c_1, c_2, \dots, c_6 は，ベンゼンの分子軌道 φ を各炭素原子の $2p\pi$ 原子軌道の1次結合で

$$\varphi = c_1\chi_1 + c_2\chi_2 + \dots + c_6\chi_6 \quad (2.21)$$

と表わしたときの係数である。 λ についてはあとでその意味は明らかになるので，ここでは一応 $\lambda = (\epsilon - \alpha) / \beta$ という値であることをしるしておく。

(2.20) 式を書きおろす要領としては，たとえば1の原子については $c_1\lambda$ とし，これが隣の原子の原子軌道の係数の和に等しいとして $c_1\lambda = c_2 + c_6$ という

式を作る。以下同様にして，隣の原子だけを考え他は無視すると，各原子について同じような式が作られるから，ベンゼンの場合(2.20)式が直ちに書きおろせることになる。

さて，2節で述べたように，(2.20)式で c_1, c_2, \dots, c_6 が同時にゼロにならないためには c_1, c_2, \dots, c_6 などの係数の行列式がゼロでなければならない。したがって(2.20)式を解くことは次式のような永年方程式の解法に帰せられる。

$$\begin{vmatrix} -\lambda & 1 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 1 & -\lambda & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & -\lambda & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & -\lambda & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & -\lambda & 1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 1 & -\lambda \end{vmatrix} = 0 \quad (2.22)$$

ところで，これを解く前に，理由はあとまわしにした(2.20)式の得られる道すじを説明しておこう。

2節でも述べたように，LCAO MO 法においては1電子の有効ハミルトニアンを \hat{h} とすると，分子軌道 φ に対するエネルギー ϵ は

$$\epsilon = \frac{\int \varphi \hat{h} \varphi d\tau}{\int \varphi \varphi d\tau} \quad (2.23)$$

で与えられ，この式中の φ に(2.21)式を代入すると

$$\epsilon = \frac{(c_1^2\alpha_1 + c_2^2\alpha_2 + \dots + c_6^2\alpha_6) + 2(c_1c_2\beta_{12} + c_1c_3\beta_{13} + \dots)}{(c_1^2 + c_2^2 + \dots + c_6^2) + 2(c_1c_2S_{12} + c_1c_3S_{13} + \dots)} \quad (2.24)$$

となる。ただしここで $\alpha_r, \beta_{rs}, S_{rs}$ は

$$\left. \begin{aligned} \alpha_r &= \int \chi_r \hat{h} \chi_r d\tau \\ \beta_{rs} &= \int \chi_r \hat{h} \chi_s d\tau \\ S_{rs} &= \int \chi_r \chi_s d\tau. \end{aligned} \right\} \quad \left(\begin{array}{l} r=1,2,\dots,6 \\ s=1,2,\dots,6 \end{array} \right) \quad (2.25)$$

なる積分を表わし，それぞれクーロン積分，共鳴積分，重なり積分と呼ばれることは2節で説明したとおりである。なお，(2.24)式を導く際，各原子軌道関数は規格化されているとして

$$\int \chi_r \chi_r d\tau = S_{rr} = 1 \quad (2.26)$$

という条件を使い、また β_{rs} が β_{sr} に等しいことも用いている。またベンゼンの各炭素原子はすべて等価であるから、クーロン積分はすべて等しく、かつ炭素、炭素間の距離が皆等しいので共鳴積分も同じ値になることは容易に理解できる。すなわち、これらを今それぞれ α, β と置くと

$$\left. \begin{aligned} \alpha_1 = \alpha_2 = \dots = \alpha_6 = \alpha \\ \beta_{12} = \beta_{23} = \dots = \beta_{56} = \beta_{61} = \beta \end{aligned} \right\} \quad (2.27)$$

となる。この α, β はベンゼン分子についてのクーロン積分、共鳴積分と呼ばれるものである*。これらをパラメーターにしてエネルギーを表わすのは非常に簡単でしかも便利であり、この方法を π 電子の **Hückel 法** という。

さて、(2.24)式中の隣合わない原子軌道間の共鳴積分はかなり小さくなるので(距離が大きくなって)、ゼロと近似しても結果には大きな影響はないだろう。したがって

$$\beta_{13} = \beta_{14} = \beta_{24} = \dots = 0 \quad (2.28)$$

とし、また重なり積分はすべて無視する。すなわち

$$S_{12} = S_{13} = S_{14} = S_{23} = S_{24} = \dots = 0 \quad (2.29)$$

上のような近似を置くと、(2.24)式は

$$\varepsilon = \frac{(c_1^2 + c_2^2 + \dots + c_6^2)\alpha + 2(c_1c_2 + c_2c_3 + \dots)\beta}{c_1^2 + c_2^2 + \dots + c_6^2} \quad (2.30)$$

となってかなり簡単な形になる。2節で述べたように、 ε が極小値をとるための条件は

$$\frac{\partial \varepsilon}{\partial c_r} = 0 \quad (r=1, 2, \dots, 6) \quad (2.31)$$

であるからこれより次の6個の式が得られる。

$$\left. \begin{aligned} c_1(\alpha - \varepsilon) + c_2\beta + c_6\beta &= 0 \\ c_1\beta + c_2(\alpha - \varepsilon) + c_3\beta &= 0 \\ c_2\beta + c_3(\alpha - \varepsilon) + c_4\beta &= 0 \\ c_3\beta + c_4(\alpha - \varepsilon) + c_5\beta &= 0 \\ c_4\beta + c_5(\alpha - \varepsilon) + c_6\beta &= 0 \\ c_1\beta + c_5\beta + c_6(\alpha - \varepsilon) &= 0 \end{aligned} \right\} \quad (2.32)$$

* これらの値はたとえば Matsen によると $\alpha = -7.2 \text{ eV}$, $\beta = -3.0 \text{ eV}$ ととられている。このほか、いろいろの値が提出されている(第4章参照)。

これらの各式の両辺を β で割って移項すると

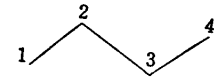
$$\left. \begin{aligned} c_2 + c_6 &= \frac{\varepsilon - \alpha}{\beta} c_1 \\ c_1 + c_3 &= \frac{\varepsilon - \alpha}{\beta} c_2 \\ c_2 + c_4 &= \frac{\varepsilon - \alpha}{\beta} c_3 \\ c_3 + c_5 &= \frac{\varepsilon - \alpha}{\beta} c_4 \\ c_4 + c_6 &= \frac{\varepsilon - \alpha}{\beta} c_5 \\ c_1 + c_5 &= \frac{\varepsilon - \alpha}{\beta} c_6 \end{aligned} \right\} \quad (2.33)$$

となる。(2.33)式において $(\varepsilon - \alpha)/\beta$ を λ とおいたものが(2.20)式にほかならない。まえに天降り式にいきなり書きおろされた(2.20)式の意味が、これではっきりとわかっていただけただけのことと思う。またそのとき保留してあった λ の意味も明らかになったわけである。つまり λ は軌道エネルギー ε を

$$\varepsilon = \alpha + \lambda\beta \quad (2.34)$$

という形に書き表わしたときの β の係数になっていることがわかる。

以上、ベンゼンを具体的な例にとって斉1次方程式を書きおろす方法、ひいては永年方程式のたてかたを説明したわけであるが、(2.20)式を書きおろした



と全く同じ要領で他の共役化合物の関係式も容易に得ることができる。たとえば、ブタジエンの場合は左図のように1, 2, 3, 4の番号をつけ*、隣接原子だけを考えると

直ちに次のように4個の斉1次連立方程式を書きおろすことができる。

$$\left. \begin{aligned} c_1\lambda &= c_2 \\ c_2\lambda &= c_1 + c_3 \\ c_3\lambda &= c_2 + c_4 \\ c_4\lambda &= c_3 \end{aligned} \right\} \quad (2.35)$$

* 番号はどこからつけはじめても結果は変わらないが、なるべく永年行列式が解きやすいように順番につけるのがよい。