

## ヘテロ原子、置換基の取り扱い (分子軌道法、菊池修著、講談社)

特にC原子の値を単に  $\alpha$ ,  $\beta$  と書いて他のヘテロ原子のクーロン積分, 共鳴積分はこれらの値を単位として次のように表わす.

$$\left. \begin{aligned} \alpha_r &= \alpha + a_r \beta \\ \beta_{rs} &= b_{rs} \beta \end{aligned} \right\} \quad (2-25)$$

ただし結合していない原子間の共鳴積分はすべて0とする. ヘテロ原子を含んだ分子の計算には(2-25)式中のパラメーター,  $a_r$ ,  $b_{rs}$  を定めなければならない. これらのパラメーターはクーロン積分や共鳴積分のもつ内容を検討して決められるべきであり,  $\alpha_r$  は原子の電気陰性度との関連を基にして, また  $\beta_{rs}$  は原子  $r$  と  $s$  の  $p$  軌道の重なり積分の大きさを基にして議論される場合が多い. 種々の原子の  $\alpha_r$  の値, すなわち  $a_r$  の値や原子間の  $\beta_{rs}$  の値すなわち  $b_{rs}$  の大小関係は大体明らかにされている. ここではこれ等の値のきめかたについて探究することは省略して, 数多い MO 法に関する参考書を参照してもらうことにする. 表2-1には Streitwieser が多くの化合物に関して報告されてきたパラメーターの値を整理してまとめた結果を掲げてある. 表2-1で  $a_N$ ,  $a_N$  はN原子が  $\pi$  系に何個の電子を供給しているかによってパラメーターが異なることを示していて, ピリジンのN原子は  $\pi$  系に一個の電子を出しているので  $a_N$  の値を使い, ピロールではN原子が  $\pi$  系に二個の電子を出しているので  $a_N$  の値を使わなくてはいけない.  $a_N$  は+荷電のN原子, たとえばピリジニウムカチオン中のN原子に対する値である. O原子に関しても同じである. 共鳴積分のパラメーターで  $b_{x-y}$ ,  $b_{x=y}$ ,  $b_{xy}$  と書いてあるのは, X, Y 原子の結合がそれぞれ単結合, 二重結合, 共役している分子内における結合を示している. C原子とN原子を例にとると, ピロール, アゾメタン, ピリジン中のCN結合がそれぞれこれに当たる. 表2-1のパラメーターは標準的な値であり, これ以外の値を使うことももちろんかまわない. ただしその際には  $a_r$  や  $b_{rs}$  の相対

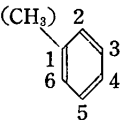
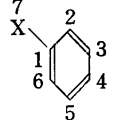
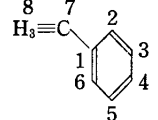
的な大きさに気をくばるべきであり, 一般的に認められている関係,  $0 < a_N < a_O$ ,  $a_X < a_Y < a_Z$  を満たすように選ぶべきであろう.

表2-1 Streitwieser の提出した HMO パラメーター

原 子	ク ー ロ ン 積 分	共 鳴 積 分
N	$a_N = 0.5$ $a_N = 1.5$ $a_N = 2$	$b_{C-N} = 0.8$ $b_{CN} = 1$
O	$a_O = 1$ $a_O = 2$ $a_O = 2.5$	$b_{C-O} = 0.8$ $b_{CO} = 1$ $b_{N-O} = 0.7$
F	$a_F = 3$	$b_{C-F} = 0.7$
Cl	$a_{Cl} = 2$	$b_{C-Cl} = 0.4$
Br	$a_{Br} = 1.5$	$b_{C-Br} = 0.3$

(無論,  $a_C = 0$ ,  $b_{C-C} = 1$  である)

表2-2 メチル基のパラメーター

Inductive Model	Hetero-atom Model	Conjugation Model
		
原子数 6 電子数 6	原子数 7 電子数 8	原子数 8 電子数 8
$\alpha_1 = \alpha - 0.5\beta$	$\alpha_1 = \alpha$ $\alpha_7 = \alpha + 2\beta$ $\beta_{17} = 0.7\beta$	$\alpha_1 = \alpha_7 = \alpha - 0.1\beta$ $\alpha_8 = \alpha - 0.5\beta$ $\beta_{17} = 0.8\beta$ $\beta_{78} = 3\beta$

\* A. Streitwieser Jr., Molecular Orbital Theory for Organic Chemists, John Wiley & Sons, Inc., New York, (1961).

メチル基をもった分子の計算においては、メチル基を取り扱う三通りの方法がある。それらはメチル基を Inductive Model, Hetero-atom Model, Conjugation Model として考慮に入れる方法である。各モデルに対するクーロン積分、共鳴積分の値をトルエンを例として具体的に書いてみると表2-2のようになる。これらのパラメーターも Streitwieser の値である。

各原子のクーロン積分と原子間の共鳴積分の値が一応決まったので、行列要素  $H_{rs}$  が決まった。次は行列  $H$  の固有値と固有ベクトルを求める手続きを取るわけであるが、考えてみると、 $\alpha$ 、 $\beta$  の実際の値はまだ何もわかっていないのである。そこで以下のような方法に従ってエネルギー  $\epsilon_i$  はこれらの  $\alpha$  と  $\beta$  の値を単位として得ることにする。(2-23) 式に  $\alpha_r = \alpha + a_r \beta$ ,  $\beta_{rs} = b_{rs} \beta$  を代入して具体的に書いてみると、

$$\left. \begin{aligned} c_{1i}(\alpha + a_1\beta - \epsilon_i) + c_{2i}b_{12}\beta + \dots + c_{ni}b_{1n}\beta &= 0 \\ c_{1i}b_{21}\beta + c_{2i}(\alpha + a_2\beta - \epsilon_i) + \dots + c_{ni}b_{2n}\beta &= 0 \\ \dots & \\ c_{1i}b_{n1}\beta + c_{2i}b_{n2}\beta + \dots + c_{ni}(\alpha + a_n\beta - \epsilon_i) &= 0 \end{aligned} \right\} \quad (2-26)$$

となる。更に (2-26) 式の両辺を  $\beta$  で割り算し、 $(\alpha - \epsilon_i)/\beta = -\lambda_i$  とおくと次の式が得られる。

$$\left. \begin{aligned} c_{1i}(a_1 - \lambda_i) + c_{2i}b_{12} + \dots + c_{ni}b_{1n} &= 0 \\ c_{1i}b_{21} + c_{2i}(a_2 - \lambda_i) + \dots + c_{ni}b_{2n} &= 0 \\ \dots & \\ c_{1i}b_{n1} + c_{2i}b_{n2} + \dots + c_{ni}(a_n - \lambda_i) &= 0 \end{aligned} \right\} \quad (2-27)$$

ここで (2-23) 式の  $\epsilon_i$  と  $c_{ri}$  が行列  $H$  の固有値と固有ベクトルから求められることを思い出せば、(2-27) 式中の  $\lambda_i$  と  $c_{ri}$  は次のような  $a_r$  と  $b_{rs}$  がつくる行列の固有値と固有ベクトルに対応していることがわかる。

$$H' = \begin{pmatrix} a_1 & b_{12} & b_{13} & \dots & b_{1n} \\ b_{21} & a_2 & b_{23} & \dots & b_{2n} \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ b_{n1} & b_{n2} & b_{n3} & \dots & a_n \end{pmatrix} \quad (2-28)$$

したがって  $H'$  の行列の固有値と固有ベクトルを前節のヤコビ法によって求め、 $\lambda_i$  と  $c_{ri}$  が定まると MO エネルギーは  $\lambda_i$  の値から次式より得られる。

$$\epsilon_i = \alpha + \lambda_i \beta \quad (2-29)$$

このように、ヘテロ原子のクーロン積分と共鳴積分を (2-25) 式のように C 原子の値  $\alpha$ 、 $\beta$  を単位として書いておくと、 $\alpha$ 、 $\beta$  の具体的な値がわからなくても  $\epsilon_i$  と  $c_{ri}$  を求めることができる。もちろん  $\epsilon_i$  の絶対値は不明である。

### ヤコビ法

対角化したい行列を  $A$  として、いま一つの直交行列  $C_1$  を用いて次のような直交変換によって新しい行列  $A'$  を得たとしよう。

$$C_1^{-1}AC_1 = A' \quad (2-13)$$

この変換によって新しい行列  $A'$  の非対角項の一部が 0 となるように直交行列  $C_1$  をきめておけば、同様の変換を更に  $A'$  に施することをくり返すことによって行列  $A$  の非対角項を順次消去していくことができ、最終的には非対角項がすべて 0 となる対角行列  $\epsilon$  に到達することができるであろう。

$$C_n^{-1} \dots C_2^{-1} C_1^{-1} A C_1 C_2 \dots C_n = \epsilon \quad (2-14)$$

そうすると行列  $A$  の固有値は  $\epsilon$  から得られ、固有ベクトルは

$$C = C_1 C_2 \dots C_n \quad (2-15)$$

で計算できる。

( $C_i$  は、 $A$  の非対角成分の一つ  $A_{rs}$  を標的にして消去する。 $C$  の作り方は略)

$C_1, C_2, \dots, C_n$  を用いた直交変換を次々に行なうわけであるが、消去する非対角項のえらぶ順序は任意である。しかし一度消去した要素がその後の変換で再び値をもつことがあることを考えると絶対値の大きい行列要素から消去していく方が能率がよい。また一通り非対角項を消去した後再び最初にもどって同じ操作をくり返す必要がある。最終的には非対角項の絶対値がすべてある数、たとえば  $10^{-8}$ 、より小さくなったときにすべての非対角項が消去されたと見なして演算を終了する。