生体機能システム演習第一　石田担当分　その４

ヒュッケル Hückel 分子軌道法

「無機化学」（あるいは「化学概論」）で、H_2 分子のできるわけを講義した。このとき、LCAO-MO 法、つまり、原子軌道関数（χ）H 1s を既知、係数（C）を未知として、$\phi_{\mathrm{MO}} = C_{\mathrm{A}}\chi_{\mathrm{A}} + C_{\mathrm{B}}\chi_{\mathrm{B}}$　と近似する方法を学習した。

この式で、H 1s を C $2p_z$ に置き換えると、Hückel 法と数学的取扱いが同等になるので、講義のノートを是非良く復習されたい。例えば、エチレンの取扱いは水素分子と同様に、ブタジエンの取扱いは 直鎖状 H_4 分子と同様に、無限共役ポリエンの取扱いはバンド理論入門におけるポリ水素と同様になる。

Hückel 法では、π 電子化合物を取り扱う。ここに導入される近似は荒いものだが、授業時間中や試験中に筆算で解けるので、教育的に優れたモデルである。しかも π 電子系の性質を議論するのに、荒い近似の割には驚くほど、現実をよく再現するので、実用性も十分に高い。Hückel 法は以下の近似（３）に特徴をもつ。

（１）「π 電子近似」π 電子系は σ 電子系と独立している。π 電子だけを方程式化することができる。

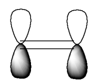
（２）「LCAO-MO 近似」AO を既知、係数を未知として、$\phi_{\mathrm{MO}} = C_{\mathrm{A}}\chi_{\mathrm{A}} + C_{\mathrm{B}}\chi_{\mathrm{B}} + C_{\mathrm{C}}\chi_{\mathrm{C}} + \cdots$　と書ける。

（３）『Hückel 近似』(i) クーロン積分 α は全て等しい、(ii) 共鳴積分 β は全て等しい（隣り合っていない場合には 0）、(iii) 重なり積分 S は自分自身のとき１、他は全て 0。

上記（３）-(i), (ii), (iii) の意味や、これらを用いて行列式がどのように作成させられるかについては講義で解説する。授業時間中に計算作業を終了するために、次の数学上のテクニックが必要になる。
演習開講日に宿題としてレポート用紙にて提出のこと。

以下の各【演習】の行列式について、x を求めよ。また、【発展】の指示に従え。

【演習１】エチレンの場合：

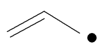


$$\begin{vmatrix} x & 1 \\ 1 & x \end{vmatrix} = 0 \qquad \text{あるいは、} \qquad \begin{vmatrix} \alpha-\varepsilon & \beta \\ \beta & \alpha-\varepsilon \end{vmatrix} = 0$$

【発展１】左の式は、H_2 の LCAO-MO 法の解法において、$S = 0$ 近似のあと、$x = (\alpha - \varepsilon)/\beta$ の置き換えを行ったものである［無機化学教科書 p.55 の式 (2.12) の $S_{\mathrm{AB}} = 0$ の場合に相当する］。x として２つの解が得られるであろう。それぞれの解 x について、次のベクトル (C_{A}　C_{B}) を求めよ。規格化もすること［これは式 (2.14), (2.15) で $S_{\mathrm{AB}} = 0$ の場合に相当する］。係数列 C_{i} を求めることが本来の LCAO-MO 方程式の目標である。エネルギー ε はオマケとして同時に求まる。

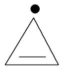
$$\begin{pmatrix} x & 1 \\ 1 & x \end{pmatrix}\begin{pmatrix} c_{\mathrm{A}} \\ c_{\mathrm{B}} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \end{pmatrix} \qquad \text{あるいは、} \qquad \begin{pmatrix} \alpha-\varepsilon & \beta \\ \beta & \alpha-\varepsilon \end{pmatrix}\begin{pmatrix} c_{\mathrm{A}} \\ c_{\mathrm{B}} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \end{pmatrix}$$

【演習２】アリルの場合：

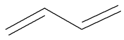


$$\begin{vmatrix} x & 1 & 0 \\ 1 & x & 1 \\ 0 & 1 & x \end{vmatrix} = 0$$

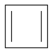
【発展２】さらに、それぞれの解 x について、係数列(C_{A}　C_{B} C_{C})を求めよ。規格化すること。

【演習３】シクロプロペニルの場合： 

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

【演習４】ブタジエンの場合： 

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

【演習５】シクロブタジエンの場合： 

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

【発展３】Hückel 法のもう一つの目標は、ε を α と β で表すことである。演習１～５の結果から、それぞれについて、エネルギー準位図を書いてみよう。$E = \alpha$ を中心にして、$\alpha - x\beta$ を上下に分布させることになる。α と β どちらも負の値を持つことに注意する（例えば、$\alpha = -7.2$ eV；C $2p_z$ の軌道エネルギー、$\beta = -3.0$ eV；π 結合エネルギー）。この数値を代入する必要はなく、準位図には、α を原点に、β を単位にして表現するという意味を持たせる。

計算上のヒント：
一般には、$n \times n$ の行列式から、n 次の方程式に変形できるから、n 個の解がある。手計算でできるサイズはせいぜい 4×4 程度までであろう。行列式解法のプログラムは巷にあるので利用することもできる。

４×４行列式の小行列への分解

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

行列式は行を１回入れ返るごとに符号が変わるのみである。

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

小行列に分解する前に、なるだけゼロの多い行が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

$$\begin{vmatrix} x_1 & y_1 & z_1 \\ x_2 & y_2 & z_2 \\ x_3 & y_3 & z_3 \end{vmatrix} = x_1y_2z_3 + x_2y_3z_1 + x_3y_1z_2 - x_3y_2z_1 - x_1y_3z_2 - x_2y_1z_3$$