

ヒュッケル分子軌道法は何を計算しているか

50 年前から現在まで、ヒュッケル (Hückel) 分子軌道が有機化学に果たした役割の大きさははかり知れません。比較的最近では Woodward-Hoffmann 則の主たる役割を演じております。このような重要な方法にもかかわらず、“ヒュッケル分子軌道は何を計算しているか”を理解している有機化学者は非常に少ないと思っています。

Hückel 分子軌道 (HMO) 法は、E. Hückel (1896-1980, ドイツ) によってベンゼン (図 1) 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入れ、小さな系なら手計算できるほど簡便なものにしました。簡略化したため HMO 法で得られたエネルギーは何を表しているかが明確ではありません。

Hückel 分子軌道法の意味についてはいくつか研究されています^{1,2)}。ここでは文献 2 に基づいて解説します。Hückel 分子軌道法は Schrödinger 方程式の簡略化ですので簡略に伴う物理的意味を把握することで、計算の意味が分かります。そのため、分子軌道法の理論から説明します。

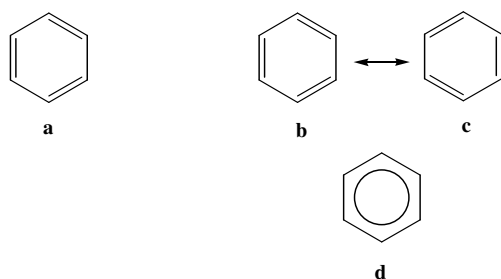


図 2. ベンゼンの構造.

ヒュッケル分子軌道法の概略

分子軌道法の理論

まず、Schrödinger 方程式の立て方の一般的方法を説明しましょう。(この説明が不要の方は読み飛ばしてください。)

モデルとして水素原子を想定して話を進めましょう (図 2)。量子力学では、速度 (v) より運動量 (p) がより基本的な量です。 $p = mv$ (m は質量) です。系のエネルギー (E) は運動エネルギー (T) とポテンシャル (位置) エネルギー (V) の和から成ります。つまり、 $E = T + V$ 。たとえば、水素原子は原子核 (陽子) の廻りに電子があります。Born-Oppenheimer (BO) 近似³⁾ (原子核は動かないものとします) を用いますので、原子核の運動エネルギーは 0 です。それは初めから省略します。原子核を原点に置き、それと電子との距離を r ($=\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$) とし、 E は、速度 (v) を用いると 1 式の真ん中、運動量 (p) と用いるとかつこの中の式となります。

$$E = T + V = \frac{1}{2}mv^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \left(\equiv \mathbf{H} = \frac{1}{2m}p^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right) \quad 1$$

m は電子の質量, ϵ_0 は真空の誘電率, π は円周率です. E を, 座標 (一般に q で表します) と運動量 p で表現した式 (かっこの中) をとくに**ハミルトン関数 (Hamilton function)** とよび $\mathbf{H}(q,p)$ で表します (変数 q, p は省略されることが多い, 以下変数は省略します).

任意の系の **Schrödinger 波動方程式** を立てる手順は単純にまとめられています.

手順 1 : 系のエネルギーを古典力学的 (ニュートン力学的) に表現し, その電子のエネルギーを運動量 (例えば p_x, p_y, p_z) および座標 (x, y, z) で表します (ハミルトン関数の作成).

$$E \equiv \mathbf{H} = T(p_x, p_y, p_z) + V(x, y, z) \quad 2$$

手順 2 : 運動量の各成分に対し

$$\begin{aligned} p_x &\rightarrow -i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \\ p_y &\rightarrow -i\hbar \frac{\partial}{\partial y} \\ p_z &\rightarrow -i\hbar \frac{\partial}{\partial z} \end{aligned} \quad 3$$

また, 座標に関しては恒等変換 (そのまま)

$$\begin{aligned} x &\rightarrow x \\ y &\rightarrow y \\ z &\rightarrow z \end{aligned} \quad 4$$

を行います. ここで, i は虚数単位, \hbar はプランクの定数を 2π で割った値です.

このようにしてできた演算子 H を**ハミルトニアン (Hamiltonian)** とよびます. なお, $\frac{\partial}{\partial x}$ は座標 x に対する偏微分です. 偏微分は指定された変数以外を定数とみなして微分する操作です. たとえば, $f(x,y)=x^2+3xy+y^3$ という関数を x で偏微分すると,

$$\frac{\partial}{\partial x}(x^2 + 3xy + y^3) = 2x + 3y$$

となります.

また, p_x^2 に対応する量子力学演算子は,

$$p_x^2 = p_x p_x \rightarrow -i\hbar p_x \frac{\partial}{\partial x} \rightarrow -\hbar^2 \frac{\partial}{\partial x} \frac{\partial}{\partial x} \equiv -\hbar^2 \frac{\partial^2}{\partial x^2}$$

です. もちろん $\frac{\partial^2}{\partial x^2}$ は 2 階偏微分です.

この方法を用いて水素原子の Schrödinger 方程式を求めてみましょう。水素原子の古典

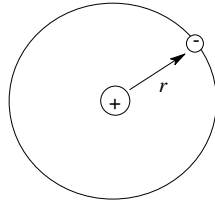


図 2. 水素原子の古典的モデル

的モデルでは陽子の周りを電子が廻っているとします。陽子の運動は考えません。 E の古典的表現は、陽子を座標の中心に置いて電子の質量および速度を m および u とすれば、

$$E = \frac{m}{2} (u_x^2 + u_y^2 + u_z^2) - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \quad r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2} \quad 5$$

となります。 $p = mu$ を用いハミルトン関数は、

$$\mathbf{H} = \frac{1}{2m} (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \quad 6$$

となり、3, 4 式の変換操作を行い、ハミルトニアン (H)

$$H \equiv \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \quad \left(\equiv \frac{-\hbar^2}{8\pi^2 m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right) \quad 7$$

を得ます。したがって水素原子に対する Schrödinger 波動方程式は

$$E\psi = H\psi \quad 8$$

となり、 H は 7 式に示す内容となります。同じ方法を分子に適用します。

一般的な N 個の原子核と n 個の電子からなる系を考えましょう。古典力学的全エネルギー

(E) は次式で表されます。 k は $\frac{1}{4\pi\epsilon_0}$ です。

$$E = \frac{1}{2} \sum_{A=1}^N M_A U_A^2 + \frac{m}{2} \sum_{i=1}^n u_i^2 - \sum_{A=1}^N \sum_{i=1}^n k \frac{Z_A e^2}{r_{iA}} + \sum_{i>j}^n k \frac{e^2}{r_{ij}} + \sum_{A>B}^N k \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad 8$$

BO 近似を導入すると、原子核の運動項 (右辺の第 1 項) は 0 となります。また、原子核間反発エネルギーは古典的に求めます。

$$E = E^{el} + \sum_{A>B}^N k \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad 9$$

$$E^{el} = \frac{m}{2} \sum_{i=1}^n u_i^2 - \sum_{A=1}^N \sum_{i=1}^n k \frac{Z_A e^2}{r_{iA}} + \sum_{i>j}^n k \frac{e^2}{r_{ij}}$$

つぎに、 E^{el} を電子の運動量を用いて古典的ハミルトン関数 (\mathbf{H}^{el}) に変換します。

$$\mathbf{H}^{el} = -\frac{1}{2m} \sum_{i=1}^n p_i^2 - \sum_{A=1}^N \sum_{i=1}^n k \frac{Z_A e^2}{r_{iA}} + \sum_{i>j}^n k \frac{e^2}{r_{ij}} \quad 10$$

2~4 式の手順でハミルトニアンへ変換し,

$$H^{el} = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^n \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^N \sum_{i=1}^n k \frac{Z_A e^2}{r_{iA}} + \sum_{i>j}^n k \frac{e^2}{r_{ij}} \quad 11$$

を得ます. Schrödinger 方程式は, このハミルトニアンを用いて, $E^{el}\Psi^{el} = H^{el}\Psi^{el}$ となり, これを解いて E^{el} を求め, 核間反発エネルギーを加えて系の全エネルギーを得ます.

ところで, 11 式の右辺は, 電子の運動エネルギーに関する演算子とクーロンエネルギー (ポテンシャルエネルギー) に関する演算子の和からなるので, H は,

$$H = T + V \quad 12$$

$$T = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^n \nabla_i^2 \quad 13$$

$$V = -\sum_{A=1}^N \sum_{i=1}^n k \frac{Z_A e^2}{r_{iA}} + \sum_{i>j}^n k \frac{e^2}{r_{ij}} \quad 14$$

このように T と V に分けることができます.

一般的系のハミルトニアン (11 式) 式は複雑に見えますので, 原子単位という特殊な単位系を導入します. 原子単位には, 長さの単位として, 水素原子の原子核から電子の最大分布までの距離 (a_0 : Bohr 半径といいます), 電子の質量 m , 電気素量 (電子, 陽子の電荷量の絶対値) e , プランクの定数 \hbar , これらのすべてを 1(au)とする単位系です. そうすることで, 分子の Schrödinger 方程式に含まれる, プランクの定数, 電子の質量, 電荷は (見掛け上) 消えます.

長さの原子単位は,

$$1au = a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{m_e e^2} = 0.529167 \times 10^{-10} m \quad 15$$

電荷の原子単位 (au)

$$1au = e = 1.60219 \times 10^{-19} C \quad 16$$

エネルギーの原子単位 (au) (エネルギーの au を Hartree (hartree)とも記します.)

$$1au = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 a_0} = 4.35942 \times 10^{-18} J \quad 17$$

となり, それらを用いると, 11 式は,

$$H^{el} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^N \sum_{i=1}^n \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i>j}^n \frac{1}{r_{ij}} \quad 18$$

のように単純化されます.

Hückel 分子軌道法

炭素-炭素結合には σ 結合と π 結合があります。 σ 結合とは軸対称性の結合のことで、結合軸の回転によって結合の諸性質が不変な結合です。有機化合物では s 原子軌道を含む通常の結合のすべては σ 結合です。 σ 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 σ 電子はエネルギー的に、次に述べる π 結合に比べて低い状態にあり、安定しているためです。

一方、 π 結合は面対称性の結合で、結合軸にそって原子軌道を均等に分割する平面（対称面）を持つものです。有機化合物の場合2重結合、3重結合は一つの σ 結合と一つあるいは2つの π 結合からなります。 π 結合を含む炭化水素は不飽和炭化水素です。不飽和結合を含む化合物は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、 π 電子（ π 結合に含まれる電子）がエネルギー的に高い状態にあるためです。 σ 結合は $2s$ 軌道を含みますが、 π 結合は $2p$ 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 π 電子のエネルギーは σ 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。

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 compounds)** とよびます。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。

HMO 法で用いられる省略

HMO 法に用いられる仮定と省略を列挙しその意味を検証します。

- (1) 扱う系は共役した π 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 π 電子系とし、それぞれの系に分けて扱います。

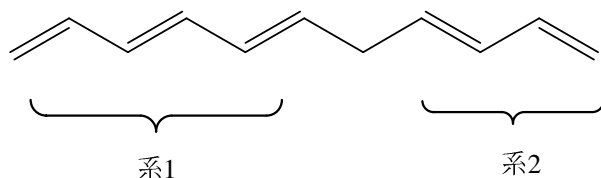


図3. 共役が途切れた系. 上の場合は2つの π 電子系とする.

- (2) 内殻およびσ電子のπ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,

$$H^{el} = \sum_{i=1}^n -\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \sum_{A=1}^N \sum_{i=1}^n \frac{Z_A}{r_{Ai}} + \sum_{i<j} \frac{1}{r_{ij}} \quad 18$$

です. ∇_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. 18 式を π 電子とその他の電子 (σ 電子と内殻電子) に分けます. π 電子数を p とします.

$$H^{el} = \sum_{i=1}^p -\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \sum_{A=1}^N \sum_{i=1}^p \frac{Z_A}{r_{Ai}} + \sum_{i<j} \frac{1}{r_{ij}} + \left(\sum_{k=1}^{n-p} -\frac{1}{2}\nabla_k^2 - \sum_{A=1}^N \sum_{k=1}^{n-p} \frac{Z_A}{r_{Ak}} + \sum_{k<l} \frac{1}{r_{kl}} \right) \quad 19$$

19 式の添え字 i, j は π 電子, k, l は π 電子以外の電子を指します. この式で, かつこの中は内殻電子と σ 電子に関するものです. この項が π 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) π 電子間反発 ($\sum_{i<j} \frac{1}{r_{ij}}$) は平均的なポテンシャルとする. (2)と(3)の仮定を代入すると, 19 式は,

$$H^\pi = \sum_{i=1}^p -\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \sum_{A=1}^N \sum_{i=1}^p \frac{Z_A}{r_{Ai}} + K \quad 20$$

となります.

- (4) 原子核の π 電子に対するポテンシャルエネルギー $\sum_{A=1}^N \sum_{i=1}^p \frac{Z_A}{r_{Ai}}$ は平均化して定数 K に繰り

込む. それを, H^π とします. 結局,

$$H^\pi = \sum_{i=1}^p -\frac{1}{2}\nabla_i^2 + K \quad 21$$

となります.

21 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. $K\psi$ を左辺へ移します.

$$(\epsilon - K)\psi = \left(\sum_{i=1}^p -\frac{1}{2}\nabla_i^2 \right)\psi \quad 22$$

そして, 改めて

$$(\epsilon - K) \Rightarrow \epsilon$$

$$\sum_{i=1}^p -\frac{1}{2}\nabla_i^2 \equiv H^\pi \quad 23$$

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し、分子軌道法は LCAO で表現します。

Hückel 分子軌道は 22 式を解くことで得られます。22 式の解き方として直接解析的（数学的）に解く方法と LCAO（Linear Combination of Atomic Orbitals）法を用いるやり方があります。Hückel 分子軌道は後者の方法ととりますが、前者の結果と比較することで Hückel 分子軌道の意味がより明確になります。とりあえず、Hückel 分子軌道の方法を続けましょう。

全波動関数を個々の分子軌道の積で表します⁴⁾。

$$\Psi(1,2,\dots,n) = \psi_1(1)\psi_2(2)\psi_3(3)\cdots\psi_p(p) \quad 24$$

Schrödinger 方程式は、

$$E\psi_1(1)\psi_2(2)\psi_3(3)\cdots\psi(p) = \left(\sum_{i=1}^p -\frac{1}{2}\nabla_i^2 \right) \psi_1(1)\psi_2(2)\psi_3(3)\cdots\psi_p(p) \quad 25$$

となります。これの両辺に $\psi(1)\psi(2)\psi(3)\cdots\psi(p)$ 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。

$$\begin{aligned} E \int (\psi_1(1)\psi_2(2)\psi_3(3)\cdots\psi_p(p))^2 d\tau_1 d\tau_2 d\tau_3 \cdots d\tau_p &= \\ \int \psi_1(1)\psi_2(2)\psi_3(3)\cdots\psi_p(p) \left(\sum_{i=1}^p -\frac{1}{2}\nabla_i^2 \right) \psi_1(1)\psi_2(2)\psi_3(3)\cdots\psi_p(p) d\tau_1 d\tau_2 d\tau_3 \cdots d\tau_p &= \\ \int \psi_1(1) \left(-\frac{1}{2}\nabla_1^2 \right) \psi_1(1) d\tau_1 \int \psi_2(2)^2 \psi_3(3)^2 \cdots \psi_p(p)^2 d\tau_2 d\tau_3 \cdots d\tau_p + \int \psi_2(2) \left(-\frac{1}{2}\nabla_2^2 \right) \psi_2(2) d\tau_2 \int \psi_1(1)^2 \psi_3(3)^2 \cdots \psi_p(p)^2 d\tau_1 d\tau_3 \cdots d\tau_p &+ \\ + \int \psi_3(3) \left(-\frac{1}{2}\nabla_3^2 \right) \psi_3(3) d\tau_3 \int \psi_1(1)^2 \psi_2(2)^2 \cdots \psi_p(p)^2 d\tau_1 d\tau_2 \cdots d\tau_p &= \\ = \int \psi_1(1) \left(-\frac{1}{2}\nabla_1^2 \right) \psi_1(1) d\tau_1 + \int \psi_2(2) \left(-\frac{1}{2}\nabla_2^2 \right) \psi_2(2) d\tau_2 + \cdots + \int \psi_p(p) \left(-\frac{1}{2}\nabla_p^2 \right) \psi_p(p) d\tau_p = \epsilon_1 + \epsilon_2 + \epsilon_3 + \cdots + \epsilon_p \end{aligned}$$

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 (ϵ) の和となります。電子は“独立”ですので、上式（最後の行）から、下式が成り立ちます。

$$\int \psi_1(1) \left(-\frac{1}{2}\nabla_1^2 \right) \psi_1(1) = \epsilon_1$$

$$\int \psi_2(2) \left(-\frac{1}{2}\nabla_2^2 \right) \psi_2(2) = \epsilon_2$$

$$\vdots$$

これらは、下の Schrödinger 方程式を解くことに相当します。

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

すべて同じ形式ですので、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。結論としては、Hückel 分子軌道法は自由電子の相対的運動エネルギーを計算していることになります。

$$\varepsilon\psi = h\psi \quad h \equiv -\frac{1}{2}\nabla^2 \quad 26$$

以上が、Hückel 分子軌道の理論です。

自由電子の Schrödinger 方程式と Hückel 分子軌道法

Hückel 分子軌道を求める方程式を 26 式として得られました。自由電子の Schrödinger 方程式を求めてみましょう。自由電子とはポテンシャルのない空間を運動する電子ですので、 n 個の自由電子からなる系では 18 式でポテンシャル項を除いたものが Schrödinger 方程式のハミルトニアンです。

$$H^{free} = -\frac{1}{2}\sum_{i=1}^n \nabla_i^2 \quad 27$$

ポテンシャルのない空間で各自由電子の運動は独立しています⁵⁾ ので Hückel 分子軌道を導いた方法 (24, 25 式) をそのまま適用できます。結局 26 式を得ることになります。つまり、Hückel 分子軌道法は自由電子の Schrödinger 方程式を解くことに等しいのです。

それでは、Hückel 分子軌道法と自由電子モデルの違いはなんでしょう？解き方の違いのみです。Hückel 分子軌道法は LCAO 法を用いて、分子軌道は原子軌道の一次結合であらわされるとし、各原子軌道の分子軌道への役割の度合い (係数) を“定在波である⁶⁾”という条件を用いて決めるのです。それに対し、自由電子モデルではその Schrödinger 方程式を解析的に解きます。違いはそれだけですので同じ結論を与えるのです。

1. Ruedenberg, K.; Scheer, C. W., *J. Chem. Phys.*, **21**, 1565 (1953); *ibid.*, **21**, 1582 (1953).
2. Ichikawa, H.; Sakata, K., *Int. J. Quantum Chem.*, **87**, 135 (2002).
3. ボルン-オッペンハイマー近似を平たく言えば、原子核の運動に比べて電子の運動は速いので原子核は運動しないものとみなすということです。通常分子軌道法はこの仮定を取り入れています。化学ではたとえばベンゼンの原子間距離が少し変わったとしても同じベンゼンとみなされますが、分子軌道的には異なった系 (互いに異なった分子) となります。

4. これを独立電子モデルといいます。事象 **A** と **B** があり、**A** の起こる確率を P_A 、**B** の起こる確率を P_B としますと、**A**、**B** が同時に起こる確率は $P_A \cdot P_B$ であらわされます。各波動関数が独立（独立電子モデル）なら全体の波動関数（全波動関数）はそれらの積であらわされます。
5. 他の電子からのポテンシャル（静電反発）も受けない。
6. “多くのテキストではエネルギーが低くなるように係数を定める”とありますがそれは間違いです。