

2520 : HMO 計算の簡便な手順

(HMO を求める手順です. 単純な系については手計算できるようになりましょう)

キーポイント : HMO を求める行列式の作り方 ; π 電子エネルギーの計算法 ; 分子図

HMO を求めるには, 求めようとする共役分子の (λ を含む) 行列式を作ります. 手計算では, その行列式を展開して λ の値 (複数ある) を求め, それぞれの λ について, 行列式に対応する連立方程式および波動関数の規格化条件より原子軌道の係数 (c) を決めるという順序で分子軌道を求めます. これらの手順は手計算では困難を伴いますが, 数学的には単純な操作ですので容易にコンピュータにプログラムすることができます. 多くの場合, 行列式の元素を決まったルールに従って入力するのみで, 分子軌道の原子軌道係数とエネルギーとが得られるようになっています. ここでは, 行列式の作り方と手計算で簡単に計算できる小さな系について実例を取り上げましょう.

[行列式の求め方]

- (1) “計算しようとする共役系の構造式を書き, 原子に番号を振る”. この番号は任意で結構ですが, 後で混乱しないようにルールを決めて付けることを勧めます. 例としてブタジエンとベンゼンを示します.



図 1. 構造式の原子に番号をふる.

- (2) “縦と横に原子の番号をふったマトリックスに, 同じ番号重なる位置に λ , 隣り合っている元素に 1 を入れる”.

ブタジエン

$$\begin{array}{c|cccc} & 1 & 2 & 3 & 4 \\ \hline 1 & \lambda & 1 & 0 & 0 \\ 2 & 1 & \lambda & 1 & 0 \\ 3 & 0 & 1 & \lambda & 1 \\ 4 & 0 & 0 & 1 & \lambda \end{array}$$

ベンゼン

$$\begin{array}{c|cccccc} & 1 & 2 & 3 & 4 & 5 & 6 \\ \hline 1 & \lambda & 1 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 2 & 1 & \lambda & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 3 & 0 & 1 & \lambda & 1 & 0 & 0 \\ 4 & 0 & 0 & 1 & \lambda & 1 & 0 \\ 5 & 0 & 0 & 0 & 1 & \lambda & 1 \\ 6 & 1 & 0 & 0 & 0 & 1 & \lambda \end{array}$$

図 2. ブタジエンとベンゼンのマトリックス.

ベンゼンの 1 番と 6 番の原子は隣り合っているので, 1 です. 原子の番号を除いた λ と 0 と 1 からなる部分が行列式の元素です.

コンピュータにはこの行列式を (λ を 0 として) 入力するだけで結果が得られます.

[手計算の例]

簡単に手計算できる例としてアリル基 ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2$) を取り上げましょう。アリル基単体としては、アリルカチオン ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}^+\text{H}_2$)、アリルラジカル ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\cdot$)、アリルアニオン ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}^-\text{H}_2$) があります。いずれも反応の中間体として現れますが、完全に対称な性質を持ちます。たとえば、アリルカチオンはハロゲン化アリル ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{X}$) の加水分解に中間体として出現します。ハロゲンの根元の炭素原子を放射性同位元素でラベルすると、加水分解して得られるアリルアルコールの OH 基のつく炭素の 50%、端の炭素の 50% がラベルされます。このことは、中間に対称なアリルカチオンができていることを示します。これを HMO で説明できるか・・・トライしてみましょう。

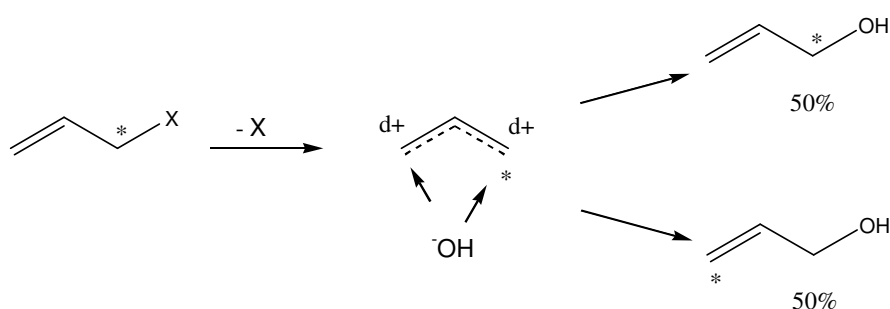


図 3. ハロゲン化アリルの加水分解.

上に述べた方法でマトリックスを作りましょう。求める分子軌道 (ψ) を $\psi = c_1\chi_1 + c_2\chi_2 + c_3\chi_3$ とします。 χ_1 は 1 番目の原子の $2p$ 原子軌道です。

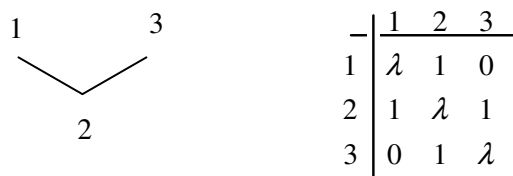


図 4. アリル基のマトリックス

このマトリックスから、解くべき連立方程式は 1 式となります。

$$\lambda c_1 + c_2 + 0 = 0$$

$$c_1 + \lambda c_2 + c_3 = 0 \quad 1$$

$$0 + c_2 + \lambda c_3 = 0$$

さらに規格化条件,

$$c_1^2 + c_2^2 + c_3^2 = 1 \quad 2$$

があります。はじめに、行列式から λ を求めます¹⁾ (行列式の展開の一般的方法は代数学のテキストを参照してください)。

$$\begin{vmatrix} \lambda & 1 & 0 \\ 1 & \lambda & 1 \\ 0 & 1 & \lambda \end{vmatrix} = \lambda^3 - 2\lambda = \lambda(\lambda^2 - 2) = 0 \quad 3$$

これより、 $\lambda = -\sqrt{2}$ 、 $\lambda = 0$ 、 $\lambda = \sqrt{2}$ の3つの値が得られます。まず、 $\lambda = -\sqrt{2}$ について
 です。この値と1式から、 $c_1 = c_3$ 、 $c_2 = \sqrt{2}c_1$ が得られます。2式から、 $c_1 = c_3 = \pm \frac{1}{2}$

、 $c_2 = \pm \frac{1}{\sqrt{2}}c_1$ (符号同順) が得られます。±の符号はどちらをとっても構いません (両方とも同

じです²⁾)。分子軌道 $\psi_1 = \frac{1}{2}\chi_1 + \frac{1}{\sqrt{2}}\chi_2 + \frac{1}{2}\chi_3$ が得られました。λとEとの関係は

$$\lambda = \frac{\alpha - E}{\beta} \quad \Rightarrow \quad E = \alpha - \lambda\beta \quad 4$$

ですので、 $E_1 = \alpha + \beta$ がえられます。

同様にして $\lambda = 0$ と $\lambda = \sqrt{2}$ についても同様にしてEとψを求めます。エネルギーの低い順に並べますと、下図のようになります。

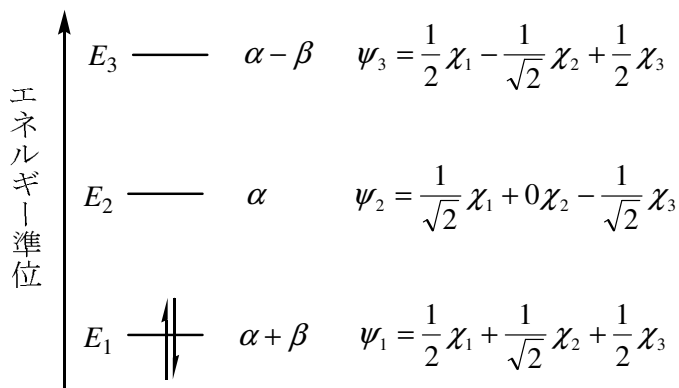


図5. アリルカチオンの結果。(分子軌道 ψ_2 の“ $0\chi_2$ ”はわかりやすくするため書きました。)

アリルカチオンのπ電子のエネルギー

アリルカチオンのπ電子は2個です。それらは ψ_1 の軌道にはいつているので1個につき $\alpha + \beta$ ですので合計して $2\alpha + 2\beta$ となります。 ψ_1 以外の軌道には電子が入っていませんので、π電子エネルギーへの寄与は0です。

π電子密度

原子軌道の係数の2乗は電子1個当たりの存在確率（電子密度）です。その分子軌道に電子が2個入るなら単純に2倍します。C₁のπ電子密度は $2\left(\frac{1}{2}\right)^2 = 0.5$ 、同様に計算して、C₂: 1.0, C₃: 0.5を得ます。

2p軌道の電子が1個入っているとき電気的中性ですが、C₁とC₃のπ電子密度は0.5、つまり電子1個の半分の量の正に電荷を、しかも対称的に帯びているという結果が得られました。C₂には正電荷が分布しないこともわかります。図3に示す中間イオン（アリルカチオン）が再現されます。

結合次数

隣り合った原子軌道の係数を符号も含めてかけた値はその分子軌道の（電子1個あたりの）結合の強さを表す指数です。その分子軌道に電子が2個入っている場合は単純に2倍します。この値が、その分子軌道の結合次数で、それを電子の入っているすべての分子軌道について和をとります。この値が結合次数となります。

この例ではC₁-C₂間の結合次数はC₂-C₃と等しくなります。

$$2 \times \frac{1}{2} \times \frac{1}{\sqrt{2}} = 0.707$$

分子図

分子構造式に電子密度、結合次数等を書き入れた図を**分子図 (molecular diagram)**とよびます。得られた結果を分子図で表すと、図6のようになります。電子密度は原子の近くに、結合次数は原子間に結合に沿って記します。

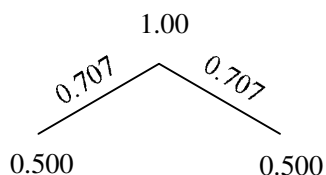


図6. アリルカチオンの分子図。

[アリルラジカルとアリルアニオン]

アリルラジカルでは、π電子は、ψ₁に2個、ψ₂に1個またアリルアニオンは、ψ₁に2個、ψ₂に2個あります。ψ₁のほかにψ₂の寄与がありますので、それぞれの結果の和をとります。

アリルラジカルのπ電子密度

$$C_1 \text{ と } C_2 \text{ は等しく, } 2 \times \left(\frac{1}{2}\right)^2 + 1 \times \left(\frac{1}{\sqrt{2}}\right)^2 = 1.00, \quad C_2 \text{ は, } 2 \times \left(\frac{1}{\sqrt{2}}\right)^2 + 1 \times 0 = 1.00$$

アリルラジカルのπ結合次数

$$C_1-C_2 \text{ と } C_2 \text{ と } C_3 \text{ は等しく, } 2 \times \frac{1}{2} \times \frac{2}{\sqrt{2}} + 1 \times \frac{1}{\sqrt{2}} \times 0 = 0.707$$

アリルアニオンのπ電子密度

$$C_1 \text{ と } C_2 \text{ は等しく, } 2 \times \left(\frac{1}{2}\right)^2 + 2 \times \left(\frac{1}{\sqrt{2}}\right)^2 = 1.50, \quad C_2 \text{ は, } 2 \times \left(\frac{1}{\sqrt{2}}\right)^2 + 1 \times 0 = 1.00$$

アリルアニオンの π 結合次数

$$C_1-C_2 \text{ と } C_2 \text{ と } C_3 \text{ は等しく, } 2 \times \frac{1}{2} \times \frac{2}{\sqrt{2}} + 2 \times \frac{1}{\sqrt{2}} \times 0 = 0.707$$

これらの結果を分子図にあらわすと図7のようになります。

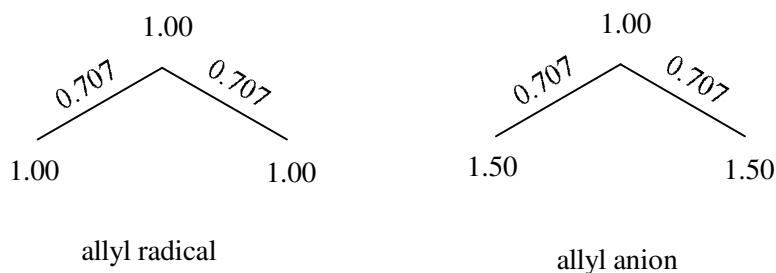


図7. アリルラジカルとアリルアニオンの分子図.

1) 2次と3次の行列式展開方法のみを示します。

2次は,

$$\begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} \\ a_{21} & a_{22} \end{vmatrix} = a_{11} \cdot a_{22} - a_{12} \cdot a_{21}$$

3次は,

$$\begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} \end{vmatrix} = a_{11} \cdot a_{22} \cdot a_{33} + a_{12} \cdot a_{23} \cdot a_{31} + a_{13} \cdot a_{21} \cdot a_{32} \\ - a_{13} \cdot a_{22} \cdot a_{31} - a_{12} \cdot a_{21} \cdot a_{33} - a_{11} \cdot a_{23} \cdot a_{32}$$

です。

2) 波動関数は一般には複素数の関数ですので、それ自体には物理的意味がないと考えられています。2乗すると（複素数関数ならその共役関数をかけると）実数関数となり、物理的な意味が得られます。