

1. ヒュッケル分子軌道法の概要

1.1. 分子軌道法^{1) ~ 4)}

分子の電子状態を理論的に計算する場合に広く用いられている分子軌道法は、「分子全体に広がった分子軌道 (**Molecular Orbital**) があって、個々の電子の振舞いが分子軌道関数で記述される」とする方法である。

Schrödinger の波動方程式は、

$$H\Psi = E\Psi \quad (1)$$

で表わされる。ここで、ハミルトニアン H は運動エネルギーとポテンシャルエネルギーの項の和である。

$2n$ 個の電子を持つ系のハミルトニアンは、

$$H = \sum\{-\hbar^2/2m \nabla_i^2 + V(r_i)\} + \sum\sum e^2/r_{ij} \quad (2)$$

となる。最後の項は電子間のクーロン反発エネルギーを表わす。

多電子系について、(1)式の解析的な解は知られていない。これに対し、電子間反発をあらわに考慮せず、1個の電子の座標のみで記述できる有効ハミルトニアンの和で全ハミルトニアンを表せるとすると、解を求める作業はかなり簡単になる。

1.2. Hückel 法^{3) ~ 6)}

Hückel 分子軌道法は、以下に示すような大胆な近似を採用しているため、定量的な議論への応用にはやや難点もあるが、数学的に整った体系を与え見通しが良いので、定性的ないしは半定量的な議論についてはかなり有効である。Hückel 分子軌道法は、量子化学的な概念を理解するための基本となるものであり、とくに共役化合物の性質や反応性を電子論的に理解するための手助けとなる。

1.2.1 Hückel 近似

$\sigma - \pi$ 分離 …… π 電子は核と σ 電子の作る場の中を運動すると考える。

ハミルトニアン H も σ 電子による部分と π 電子による部分に分けられ、分子軌道関数が σ 部分と π 部分の積で表わされると仮定する。

一電子近似 …… π 電子部分の波動関数が一電子関数の積で与えられ、 π 電子部分のハミルトニアンが一電子ハミルトニアンの和で与えられるとする。

m 個の π 電子からなる系については、

$$H(1,2, \dots, m) = h(1) + h(2) + \dots + h(m) \quad (3)$$

であり、 i 番目の分子軌道 ψ_i の軌道エネルギー ε_i は、

$$\varepsilon_i = \frac{\int \psi_i h \psi_i d\tau}{\int \psi_i^2 d\tau} \quad (4)$$

で与えられる。また全電子エネルギーは被占軌道の軌道エネルギーの和として、

$$E = \varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \dots + \varepsilon_m \quad (5)$$

のように与えられる。

次に変分原理に基づいて、 ε の値が極小になるような関数を求める。

分子軌道の波動関数 ψ を、次のように構成原子の原子軌道の一次結合 (LCAO) で表現できるとすると、

$$\psi = C_1\phi_1 + C_2\phi_2 + \dots + C_n\phi_n \quad (6)$$

式(4)は次のようになる。

$$\varepsilon = \frac{\sum C_i^2 \int \phi_i H \phi_i d\tau + \sum C_i C_j \int \phi_i H \phi_j d\tau}{\sum C_i^2 \int \phi_i^2 d\tau + \sum C_i C_j \int \phi_i \phi_j d\tau} \quad (7)$$

ここで ε の値が極小となるように各係数 C_i の値を決めてやれば、真の波動関数に近い分子軌道関数が得られることになる。

1.2.2 Hückel 分子軌道の計算手順

簡単のために、エチレンの場合を例にとって、Hückel 分子軌道の計算手順を示す。

ふたつの炭素原子のそれぞれの $2p_z$ 軌道を ϕ_1, ϕ_2 とすれば、分子軌道 ψ は

$$\psi = C_1\phi_1 + C_2\phi_2 \quad (8)$$

と書ける。(LCAO 近似)

$$\int \phi_i H \phi_j d\tau = H_{ij} \quad (9)$$

$$\int \phi_i \phi_j d\tau = S_{ij} \quad (10)$$

とにおいて、式(7)を書きなおすと

$$\varepsilon = \frac{C_1^2 H_{11} + 2C_1 C_2 H_{12} + C_2^2 H_{22}}{C_1^2 S_{11} + 2C_1 C_2 S_{12} + C_2^2 S_{22}} \quad (11)$$

となる。さらに、

(a) すべてのクーロン積分の値は等しい。

$$\int \phi_i H \phi_i d\tau = \alpha$$

(b) 共鳴積分は、結合している原子間ではすべて等しく、結合していない原子間では零とする。

$$\int \phi_i H \phi_j d\tau = \begin{cases} \beta, & \text{if } i, j \text{ are adjacent} \\ 0, & \text{if } i, j \text{ are not adjacent} \end{cases}$$

(c) 重なり積分は自分自身との間を除いては零とする。

(d) 基底原子軌道関数は規格化されているものとする。

$$\int \phi_i \phi_j d\tau = \begin{cases} 1, & \text{if } i = j \\ 0, & \text{if } i \neq j \end{cases}$$

とすると、(11)式は、次のようになる。

$$\varepsilon = \frac{C_1^2 \alpha + 2C_1 C_2 \beta + C_2^2 \alpha}{C_1^2 + C_2^2} \quad (12)$$

この式を C_1, C_2 についてそれぞれ偏微分し、極値を与える条件から、次の式が得られる。(注)

$$C_1(\alpha - \varepsilon) + C_2\beta = 0 \quad (13)$$

$$C_1\beta + C_2(\alpha - \varepsilon) = 0 \quad (14)$$

連立方程式(13), (14)が、 $C_1 = C_2 = 0$ 以外に意味のある根を持つためには

$$\begin{vmatrix} \alpha - \varepsilon & \beta \\ \beta & \alpha - \varepsilon \end{vmatrix} = 0 \quad (15)$$

が成立する必要がある。いま、すべての要素を β で割って、

$$(\alpha - \varepsilon)/\beta = \lambda \quad (16)$$

とおけば、

$$\begin{vmatrix} \lambda & 1 \\ 1 & \lambda \end{vmatrix} = 0 \quad (17)$$

が得られる。これを展開して解くと、解として $\lambda = \pm 1$ を得る。それぞれの根を式(16)に代入すると、

$$\varepsilon_1 = \alpha + \beta \quad (18)$$

$$\varepsilon_2 = \alpha - \beta \quad (19)$$

が得られる。

$\varepsilon_1, \varepsilon_2$ を式(13), (14)に代入し、規格化条件

$$C_1^2 + C_2^2 = 1$$

と併せると、それぞれの分子軌道の係数が求められ、

$$\psi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_1 + \phi_2) \quad (20)$$

$$\psi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_1 - \phi_2) \quad (21)$$

が得られる。

【演習】 アリルの場合 ($\psi = C_1\phi_1 + C_2\phi_2 + C_3\phi_3$) とブタジエンの場合 ($\psi = C_1\phi_1 + C_2\phi_2 + C_3\phi_3 + C_4\phi_4$) について、ヒュッケル分子軌道を求めなさい。

1.2.3 ヘテロ原子の取り扱い

ピリジンやフェノールなど多くの共役化合物は、炭素以外の原子（ヘテロ原子）を含んでいる。

このような系に対しては、クーロン積分および共鳴積分と呼ばれる経験的なパラメータ α および β の値を、結果が実測値に合うよう適当に定めることによって対応することができる。

クーロン積分は、

$$\alpha_x = \alpha_0 + h_x \beta_0 \quad (22)$$

の形で与えられ、原子の電気陰性度などから決められる。

ヘテロ原子との間の共鳴積分は次のような形で与えられ、結合の強さなどに対応させて選ばれる。

$$\beta_{C-X} = k_{C-X} \beta_0 \quad (23)$$

パラメータの値は必ずしも決定的ではない。例として、Streitwieser による値を表 1 に示す。

表 1 ヘテロ原子の積分パラメータ⁴⁾

h_x		k_{X-Y}		
		C-C	0.9	1.47 Å の sp^2 - sp^2 結合
		C=C	1.1	1.34 Å の二重結合
=N-	0.5	C-N	0.8	
-N<	1.5	C=N	1.0	
>N ⁺ <	2.0			
=O	1.0	N-O	0.7	
-O-	2.0	C-O	0.8	
=O ⁺ -	2.5	C=O	1.0	
-F	3.0	C-F	0.7	
-Cl	2.0	C-Cl	0.4	
-Br	1.5	C-Br	0.3	
-CH ₃	2.0	C-CH ₃	0.7	

1.2.4 ヘテロ原子モデルの計算例

ホルムアルデヒド(HCHO)を例にとると、

$h_O = 1.0$, $k_{C=O} = 1.0$ から、

$$\alpha'_C = \alpha, \quad \alpha'_O = \alpha + \beta, \quad \beta'_{C=O} = \beta$$

となり、

永年行列式は、

$$\begin{vmatrix} \lambda & 1.0 \\ 1.0 & \lambda + 1.0 \end{vmatrix} = 0 \quad (24)$$

となる。

これを解くと、 $\lambda = 1.618, -1.618$ が求められる。

エチレンの場合と同様にして、分子軌道

$$\psi_1 = 0.526 \phi_1 + 0.851 \phi_2$$

$$\psi_2 = 0.851 \phi_1 - 0.526 \phi_2$$

が得られる。

分子軌道の係数をエチレンの場合と比較してみると、 π 電子が炭素原子から電気陰性な酸素に移動して分極していること、また反結合性軌道は、逆に炭素原子上に大きく分布しており、求核反応は炭素原子上で起こり易いことなどが理解される。

ここで述べた単純 Hückel 法以外に、 α と β の値を電子密度や結合次数の関数として表し、計算して求めた結合次数の値が収束するまで繰り返す ω -Technique と呼ばれる方法がある。しかし、時間をかけて繰り返し計算を行なうのならば、PPP 法などの、より近似を高めた方法を用いた方が良くして、現在ではあまり用いられない。

1.3 反応性指数

得られた軌道エネルギーと分子軌道関数から、反応性の予測に役立つ種々の量を導くことができる。

(1) π 電子密度

$$q_r = \sum^{occ} n_i C_{ir}^2 \quad (25)$$

ただし、 C_{ir} は、 i 番目の MO の r 番目の原子軌道の係数、 n_i は i 番目の MO の占有電子数、 \sum^{occ} は被占軌道についての総和を示す。

(2) π 結合次数

$$P_{rs} = 2 \sum^{\text{occ}} C_{ir} C_{is} \quad (26)$$

C_{ir}, C_{is} は, i 番目の MO の r 番目, s 番目の原子軌道の係数。

(3) 自由原子価

$$F_r = 3 - \sum' P_{rs} \quad (27)$$

(4) フロンティア電子密度

$$f_r(E) = 2 \cdot C_{\text{HOMO},r}^2 \quad (28)$$

$$f_r(N) = 2 \cdot C_{\text{LUMO},r}^2 \quad (29)$$

$$f_r(R) = C_{\text{HOMO},r}^2 + C_{\text{LUMO},r}^2 \quad (30)$$

$C_{\text{HOMO},r}$ は, 基底状態における最高被占軌道の r 番目の原子軌道の係数, $C_{\text{LUMO},r}$ は, 基底状態における最低空軌道の r 番目の原子軌道の係数

(5) Superdelocalizability

$$S_r(E) = 2 \sum^{\text{occ}} (C_j^r)^2 / \lambda_i \quad (31)$$

$$S_r(N) = 2 \sum^{\text{unocc}} (C_j^r)^2 / \lambda_i \quad (32)$$

$$S_r(R) = \sum^{\text{occ}} (C_j^r)^2 / \lambda_i + \sum^{\text{unocc}} (C_j^r)^2 / \lambda_i \quad (33)$$

$\sum^{\text{occ}}, \sum^{\text{unocc}}$ はそれぞれ被占軌道, 非占軌道についての総和をとることを意味する。

λ_j は j 番目の MO のエネルギーを示す。 (β 単位)

(注) C_1 に関する偏微分は、分数関数の微分の公式から

$$\frac{\partial \varepsilon}{\partial C_1} = \frac{(2C_1\alpha + 2C_2\beta)(C_1^2 + C_2^2) - \{\alpha(C_1^2 + C_2^2) + 2C_1C_2\beta\} \times 2C_1}{(C_1^2 + C_2^2)^2}$$

となる。式(12)を利用して ε で置き換えると

$$= \frac{2C_1\alpha + 2C_2\beta - \varepsilon \cdot 2C_1}{C_1^2 + C_2^2} = \frac{2\{C_1(\alpha - \varepsilon) + C_2\beta\}}{C_1^2 + C_2^2}$$

となる。

$C_1^2 + C_2^2 > 0$ であるから、この式の値が 0 となるには、分子が 0 となれば良く、式(13)が得られる。

$$C_1(\alpha - \varepsilon) + C_2\beta = 0 \tag{13}$$

同様に、 C_2 に関する偏微分から、式(14)が得られる。

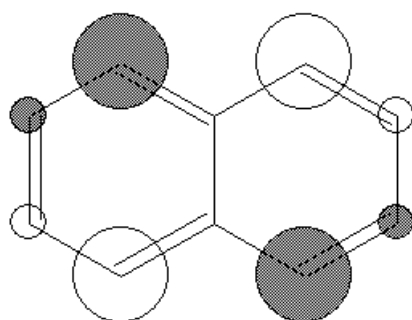
2 ヒュッケル分子軌道法プログラムの応用例

HMO 法計算は、原子間距離、振動数、双極子モーメント、スピン密度、生成エンタルピー、励起エネルギー、酸化還元電位、pK 値、反応性の予測などに適用されている

2.1 炭化水素の反応

[演習 1] プログラムを利用して、エチレン、アリル、ブタジエン、ヘキサトリエン、オクタテトラエン、デカペンタエン、ドデカヘキサエンの分子軌道と軌道エネルギーを計算せよ。

[演習 2] エチレン、ブタジエン、ヘキサトリエンの HOMO と LUMO の概形を、下図の例に倣って図示せよ。



ナフタレン { HOMO } $E = .61800$

[演習 3] ブタジエン、ヘキサトリエンの熱および光による反応について、逆旋的および共旋的な閉環反応の起こり易さを、HOMO および LUMO の位相から予測せよ。

[演習 4] アントラセン、フェナントレン、およびアズレンについて、親電子、ラジカル、親核置換反応のそれぞれにおいて、優先的に置換が起こる位置はどれか Superdelocalizability を用いて予測せよ。

[演習 5] アントラセン、フェナントレンのパラ局在化エネルギーを計算し、Diels-Alder 反応の起こり易さを予測せよ。

2.2 炭化水素の Hückel 分子軌道と光吸収

同じ系列の化合物で、遷移エネルギーが系統的に変化するような場合には、Hückel 分子軌道法による計算結果が実測値とかなり良く対応することが知られている。

〔演習 1〕 次の表 2 は、鎖状共役ポリエンおよびアセン（カタ縮合多環芳香族炭化水素）の $\pi - \pi^*$ 遷移による吸収の極大吸収波長を波数に換算したものである。Hückel 分子軌道法による HOMO-LUMO 間の遷移エネルギーの計算値と比較して相関を求めて見よ。

表 2 遷移エネルギーの実測値と Hückel 分子軌道法による計算値

炭化水素	$\lambda_{\max}(nm)$	$\nu(cm^{-1})$	LUMO	HOMO	$\Delta E(\beta)$
エチレン	162.5	61,500			
ブタジエン	217.0	46,080			
ヘキサトリエン	268.0	37,300			
オクタテトラエン	304.0	32,900			
ナフタレン	288.5	34,700			
アントラセン	378.5	26,400			
ナフタセン	471.0	21,200			
ペンタセン	575.5	17,400			

これらの良好な相関関係は、フェン系化合物やペリ縮環化合物についても見られる。

参考文献

- 1) 米沢貞次郎・永田親義・加藤博史・今村 詮・諸熊 治：「三訂量子化学入門（上）」
化学同人（1983）
- 2) 細矢治夫 「量子化学」 サイエンス社（1980）
- 4) 時田澄男・富永信秀：「BASICによる分子軌道法入門」 共立出版（1988）
- 5) A. Streitwieser, Jr. "Molecular Orbital Theory for Organic Chemists" John
Wiley & Sons, Inc.（1961）
- 6) 化学P C研究会編 「化学領域のパソコン2」 丸善（1985）
- 7) 飛田満彦：「有機量子化学入門」 学会出版センター（1981）
- 8) 菊池 修：「分子軌道法」第2章 講談社（1971）
- 9) 米沢貞次郎，加藤博史：分子科学講座3「分子軌道論」第2章 共立出版（1966）

（木原 寛）