

Hückel法

波動関数：
$$-\lambda c_\mu + \sum_{\nu(\mu \rightarrow \nu)} c_\nu = 0$$
ただし、 $\mu = 1, 2, \dots, m$

エネルギー： $E = \alpha + \lambda\beta$

エチレン

係数 c を求める連立方程式：

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

$\mu = 1$ とした

$\mu = 2$ とした

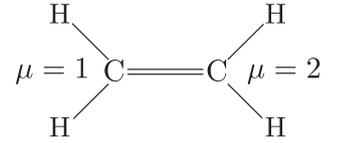


図 1: エチレンの構造

これを次のように整理する。

永年方程式とその解：

エネルギー：

波動関数：

Hückel エネルギー (全 π 電子エネルギー):

安定化エネルギー:

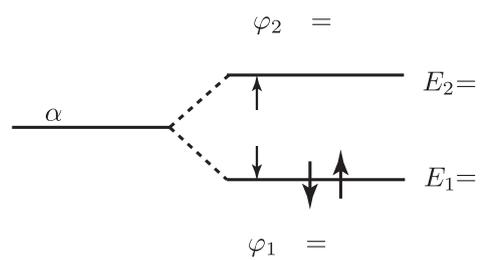


図 2: エチレン π MO のエネルギー準位図

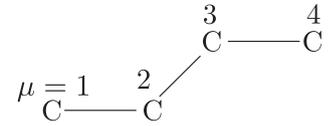
Hückel 法

波動関数: $-\lambda c_\mu + \sum_{\nu(\mu \rightarrow \nu)} c_\nu = 0$
 ただし $\mu = 1, 2, \dots, m$

エネルギー: $E = \alpha + \lambda\beta$

ブタジエン

係数 c を求める連立方程式:



永年方程式:

展開すると $\lambda^4 - 3\lambda^2 + 1 = 0$ λ^2 について解くと $\lambda^2 = \frac{3 \pm \sqrt{5}}{2}$
 平方根をとると $\lambda = \frac{-1 \pm \sqrt{5}}{2}, \frac{1 \pm \sqrt{5}}{2} = \pm 1.618, \pm 0.618$

エネルギー:

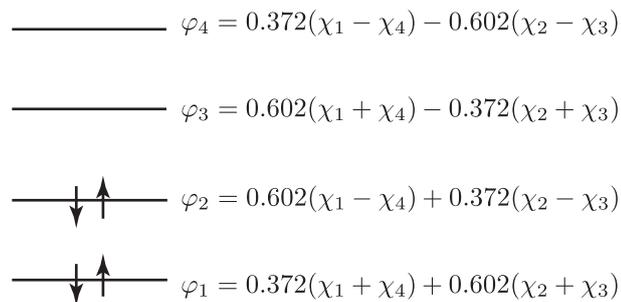


図 3: ブタジエン π MO のエネルギー準位図

Hückel エネルギーと安定化エネルギー：

非局在化エネルギー¹：

¹二重結合がブタジエンの両端に固定するには、C2 と C3 が直接結合していないものとすればよい。ブタジエンの C2 と C3 が結合していないものとして永年方程式を作ると、次の結果を得る。

$$\begin{vmatrix} -\lambda & 1 & 0 & 0 \\ 1 & -\lambda & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -\lambda & 1 \\ 0 & 0 & 1 & -\lambda \end{vmatrix} = 0 \quad \xrightarrow{\text{展開すると}} \quad (\lambda^2 - 1)^2 = 0 \quad \xrightarrow{\lambda \text{ について解くと}} \quad \lambda = \pm 1 \text{ (重解)}$$

これより、エネルギー準位として $E = \alpha + \beta$ (2重縮退) と $E = \alpha - \beta$ (2重縮退) が得られるから、Hückel エネルギーは、 $E_{\pi} = 4(\alpha + \beta)$ と計算される。これは、エチレン 2 個分になっている。

波動関数：

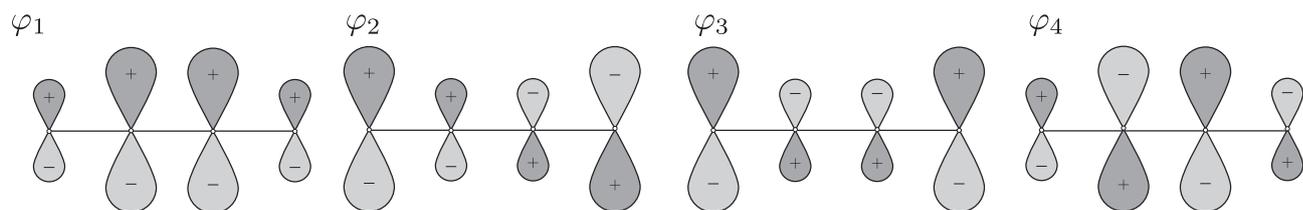


図 4: ブタジエンの π MO に、4 つの π AO がそれぞれどの程度寄与するのかを模式的に表した。寄与の程度は π AO の係数の自乗で表されるが、ここでは係数の大きさや符号を示した。係数の大きいものは π AO を大きく描いた。

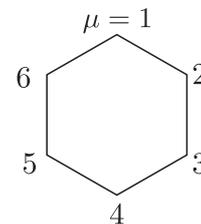
Hückel 法

波動関数：
$$-\lambda c_\mu + \sum_{\nu(\mu \rightarrow \nu)} c_\nu = 0$$
 ただし $\mu = 1, 2, \dots, m$

エネルギー： $E = \alpha + \lambda\beta$

ベンゼン

係数 c を求める連立方程式：



永年方程式とその解：

展開すると $(\lambda^2 - 1)^2 (\lambda^2 - 4) = 0$ したがって $\lambda = \pm 1$ (重根), ± 2

エネルギー：

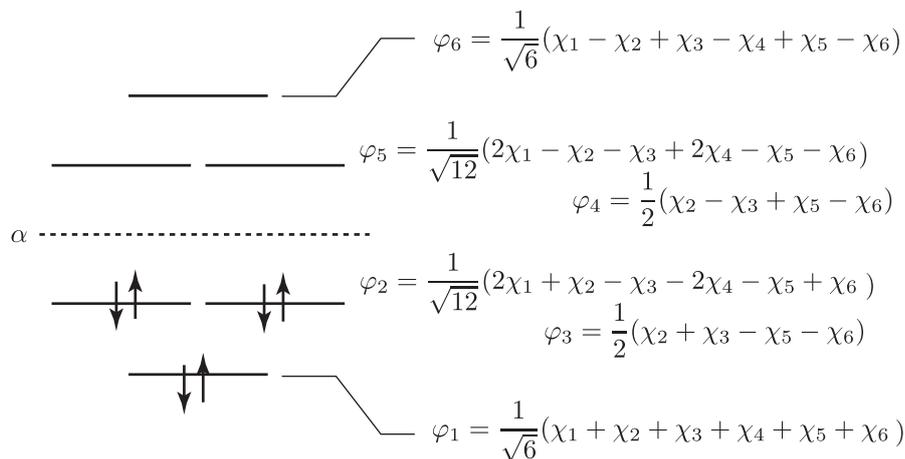


図 5: ベンゼン π MO のエネルギー準位図

Hückel エネルギーと安定化エネルギー :

非局在化エネルギー :

波動関数 : (計算は省略)

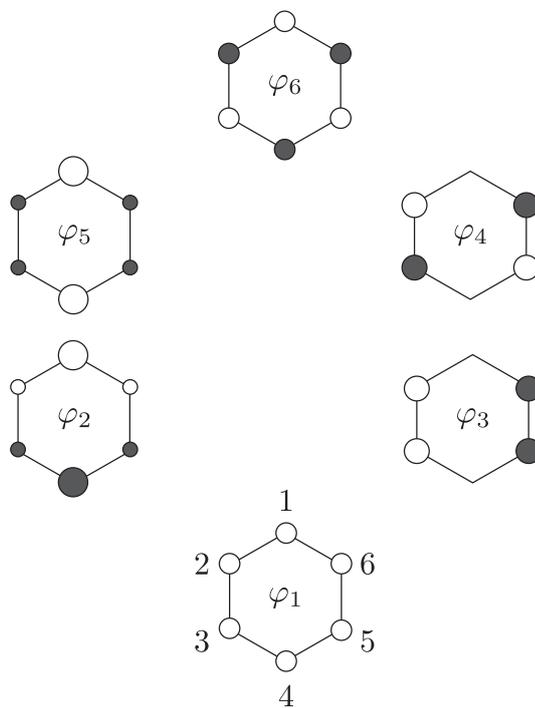


図 6: ベンゼンの π 軌道 $\varphi_1 \sim \varphi_6$: AO の係数の正負を と で表し, 数値が大きいものは大きな と で表した。上に描いたものほど高エネルギーである。

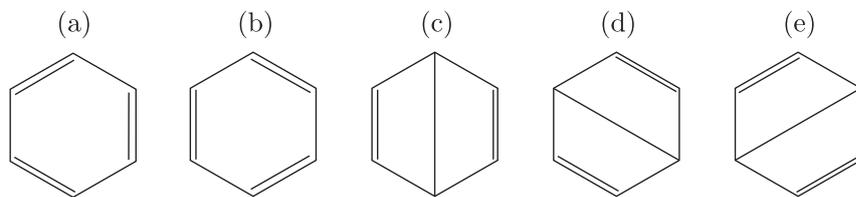


図 0: ベンゼン C_6H_6 の (a),(b)Kekulé 構造と , (c),(d),(e)Dewar 構造

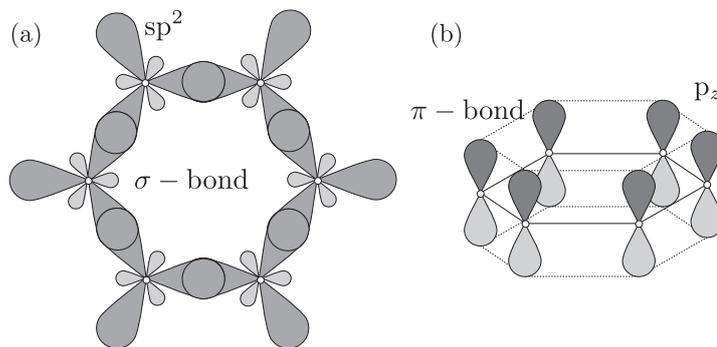


図 0: ベンゼンの (a) σ 結合と (b) π 結合 : ベンゼンは 6 個の炭素原子が, 120° の角をなして結合している。これは炭素原子が sp^2 混成軌道で結合し, さらにそれぞれの炭素原子に水素原子の $1s$ 軌道が結合していると理解できる。この sp^2 混成軌道による炭素 - 炭素結合は, 結合軸に対して対称なので σ 結合である。炭素原子が sp^2 混成軌道を形成した場合には p_z 軌道に電子を 1 つ残す。すなわち, ベンゼン 1 個につき 6 個の電子が結合を作る可能性を保ちながら残っている。この 6 個の電子が結合を形成すると, 結合軸に対する対称性より π 結合となる。