物理化学及び演習　Problem set II

山下・牛山研究室 M1 水口

採点基準（成績ではありません。ミスは微減点です。）

Ⅱ-1	(3)以外	2 点
	(3)	3 点
Ⅱ-2	軌道エネルギーのようなものを図示	2 点
Ⅱ-3	遷移エネルギーを求められている	2 点

II-1)　n 個の炭素原子で構成されるポリエンのπ軌道のエネルギーを解析せよ。

1)　ヒュッケル近似を用い、$(\alpha-\varepsilon)/\beta=-\lambda$ として永年行列式を書け。

2)　分子軌道が $\psi=\Sigma c_j\chi_j$ で表されると仮定し、係数 c_j について連立方程式を書け。

3)　$c_j=A\sin(j\theta)$ とおき、λ と θ を導け。

4)　分子軌道が規格化されていることより、A を導け。$\Sigma\sin^2(jx)=(n/2)-[\{\cos(n+1)x\cdot\sin(nx)\}/2\sin(x)]$ という関係式を用いよ。

5)　分子軌道と軌道エネルギーを示せ。

1) ヒュッケル近似を用いると、永年行列式は

$$
\begin{vmatrix}
\alpha-\varepsilon & \beta & 0 & \cdots & 0 & 0 & 0 \\
\beta & \alpha-\varepsilon & \beta & \cdots & 0 & 0 & 0 \\
\vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\
0 & 0 & 0 & \cdots & \beta & \alpha-\varepsilon & \beta \\
0 & 0 & 0 & \cdots & 0 & \beta & \alpha-\varepsilon
\end{vmatrix}
$$

$$
=\begin{vmatrix}
\frac{\alpha-\varepsilon}{\beta} & 1 & 0 & \cdots & 0 & 0 & 0 \\
1 & \frac{\alpha-\varepsilon}{\beta} & 1 & \cdots & 0 & 0 & 0 \\
\vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\
0 & 0 & 0 & \cdots & 1 & \frac{\alpha-\varepsilon}{\beta} & 1 \\
0 & 0 & 0 & \cdots & 0 & 1 & \frac{\alpha-\varepsilon}{\beta}
\end{vmatrix}
$$

$$
=\beta^n\begin{vmatrix}
-\lambda & 1 & 0 & \cdots & 0 & 0 & 0 \\
1 & -\lambda & 1 & \cdots & 0 & 0 & 0 \\
\vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\
0 & 0 & 0 & \cdots & 1 & -\lambda & 1 \\
0 & 0 & 0 & \cdots & 0 & 1 & -\lambda
\end{vmatrix}
$$

2）分子軌道が$\psi=\Sigma c_j \chi_j$(j=1～n)で表されるとき、元の連立方程式は

$$\begin{pmatrix} -\lambda & 1 & 0 & \cdots & 0 & 0 & 0 \\ 1 & -\lambda & 1 & \cdots & 0 & 0 & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ 0 & 0 & 0 & \cdots & 1 & -\lambda & 1 \\ 0 & 0 & 0 & \cdots & 0 & 1 & -\lambda \end{pmatrix}\begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ \vdots \\ c_{n-1} \\ c_n \end{pmatrix}=0 \quad \Leftrightarrow \quad \begin{cases} -\lambda c_1 + c_2 = 0 \\ c_1 - \lambda c_2 + c_3 = 0 \\ \qquad \vdots \\ c_{n-2} - \lambda c_{n-1} + c_n = 0 \\ c_{n-1} - \lambda c_n = 0 \end{cases}$$

3）$c_j=A\sin(j\theta)$を(2)の連立方程式に代入していくと、

$$\begin{cases} \lambda = \dfrac{c_1}{c_2} = \dfrac{\sin 2\theta}{\sin\theta} = 2\cos\theta \\ \lambda = \dfrac{c_1+c_3}{c_2} = \dfrac{\sin\theta+\sin 3\theta}{\sin 2\theta} \\ \qquad \vdots \\ \lambda = \dfrac{c_{n-2}+c_n}{c_{n-1}} = \dfrac{\sin(n-2)\theta+\sin n\theta}{\sin(n-1)\theta} \\ \lambda = \dfrac{c_{n-1}}{c_n} = \dfrac{\sin(n-1)\theta}{\sin n\theta} \end{cases}$$

これより、λの一般式は

$$\lambda = \frac{\sin(j-2)\theta+\sin j\theta}{\sin(j-1)\theta} = \frac{2\sin\frac{2j-2}{2}\theta\cos\frac{2}{2}\theta}{\sin(j-1)\theta} = 2\cos\theta$$

と分かる。これと連立方程式の最後の式を組み合わせて、

$$2\cos\theta = \frac{\sin(n-1)\theta}{\sin n\theta} \quad \Leftrightarrow \quad \sin(n-1)\theta = 2\sin n\theta\cos\theta$$

である。ここでオイラーの公式より

$$\sin\theta = \frac{e^{i\theta}-e^{-i\theta}}{2i} \quad , \quad \cos\theta = \frac{e^{i\theta}+e^{-i\theta}}{2}$$

であるから、これを代入して整理すると

$$\frac{1}{2i}\left\{e^{i(n-1)\theta}-e^{-i(n-1)\theta}\right\} = 2\left(\frac{1}{2i}\right)\left\{e^{in\theta}-e^{-in\theta}\right\}\left(\frac{1}{2}\right)\left\{e^{i\theta}+e^{-i\theta}\right\}$$

$$\Leftrightarrow e^{i(n-1)\theta}-e^{-i(n-1)\theta} = e^{i(n+1)\theta}+e^{i(n-1)\theta}-e^{i(n-1)\theta}-e^{-i(n+1)\theta}$$

$$\Leftrightarrow e^{-i(n+1)\theta} = e^{i(n+1)\theta} \quad \Leftrightarrow \quad e^{2i(n+1)\theta} = 1$$

複素平面を考えれば、θが満たす条件は

$$2(n+1)\theta = 2\pi k \quad \Leftrightarrow \quad \theta = \frac{k\pi}{n+1} \qquad (k=1,2,\ldots,n)$$

4) 分子軌道の規格化より

$$\sum_{j=1}^{n} c_j^2 = 1$$

$$\Leftrightarrow A^2 \sum \sin^2(j\theta) = A^2 \left\{ \frac{n}{2} - \frac{\cos(n+1)\theta \sin n\theta}{2\sin\theta} \right\}$$

$$= A^2 \left\{ \frac{n}{2} - \frac{\cos \pi k \sin \frac{n}{n+1}\pi k}{2\sin \frac{\pi}{n+1}k} \right\} = A^2 \left\{ \frac{n}{2} - \frac{\cos \pi k \sin\left(\pi k - \frac{\pi}{n+1}k \right)}{2\sin \frac{\pi}{n+1}k} \right\}$$

$$= A^2 \left\{ \frac{n}{2} - \frac{\cos \pi k \left(\sin \pi k \cos \frac{\pi}{n+1}k - \cos \pi k \sin \frac{\pi}{n+1}k \right)}{2\sin \frac{\pi}{n+1}k} \right\}$$

$$= A^2 \left\{ \frac{n}{2} - \frac{\cos \pi k \left(0 - \cos \pi k \sin \frac{\pi}{n+1}k \right)}{2\sin \frac{\pi}{n+1}k} \right\} = A^2 \left\{ \frac{n}{2} - \frac{\cos \pi k (-\cos \pi k)}{2} \right\} = A^2 \left(\frac{n+1}{2} \right)$$

よって

$$A = \sqrt{\frac{2}{n+1}}$$

5) 分子軌道は

$$\psi_k = \sum_{j=1}^{n} c_j \chi_j = \sum A \sin(j\theta) \chi_j = \sqrt{\frac{2}{n+1}} \sum_j \sin\left(\frac{\pi}{n+1} kj \right) \chi_j$$

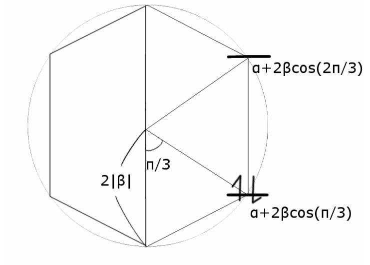
軌道エネルギーは、(3)で見たようにλ=2cosθであることより

$$\frac{\alpha - \varepsilon}{\beta} = -\lambda$$

$$\Leftrightarrow \varepsilon_k = \alpha + \beta\lambda = \alpha + 2\beta\cos\theta = \alpha + 2\beta\cos\left(\frac{\pi}{n+1}k \right)$$

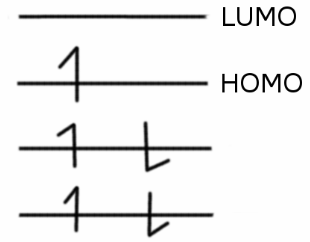
Ⅱ-2) ポリエン分子（エチレン、アリル、ブタジエン、ペンタジエン）について、軌道エネルギーが半径 2|β|の円に含まれる正多角形上にあるとしてπエネルギー図を描け。

Ⅱ-1 でε_k=α+2βcos{πk/(n+1)}なのでこんな感じ。単位円みたいな考え方です。



Ⅱ-3) 鎖状 n 炭素ポリエンにおけるヒュッケル近似での HOMO→LUMO 遷移エネルギーを求めよ。

開殻の場合の HOMO(Highest Occupied Molecular Orbital；最高被占軌道)とLUMO(Lowest Unoccupied Molecular Orbital；最低空軌道)は以下のようになります。



完全に占められていないと HOMO ではないと思っている人が多かったです。このような完全に決められていない軌道には SOMO(Semi Occupied Molecular Orbital)という呼び方もありますが、HOMO と LUMO を選ぶとなれば上図が一般的です。最高軌道の電子が化学的に重要という理由もあります。

また、n 炭素ポリエンのπ電子は n 個です。

奇数炭素の場合は構造式の二重結合の数と一致せず混乱した方もいたようです。n 炭素系ヒュッケル法では、永年方程式を n 個の軌道の線形結合で近似したと思いますが、あれは n 個のπ軌道の線形結合です。つまりπ電子は n 個として考えています。あと私も全然知りませんでしたが、シグマトロピー転移というもので H 原子が移動するらしく、そこからも炭素原子間の結合は等価とするのが妥当と思われます。

従って n が偶数のときは HOMO は 2/n で、n が奇数のときは HOMO は(n+1)/2 です。LUMO は HOMO+1 です。以上より

n が偶数のとき

$$\Delta E = 2\beta\left\{\cos\left(\frac{n+2}{2(n+1)}\pi\right) - \cos\left(\frac{n}{2(n+1)}\pi\right)\right\} = -4\beta\sin\frac{\pi}{2}\sin\frac{\pi}{2(n+1)} = -4\beta\sin\frac{\pi}{2(n+1)}$$

n が奇数のとき

$$\Delta E = 2\beta\left\{\cos\left(\frac{n+1+2}{2(n+1)}\pi\right) - \cos\left(\frac{n+1}{2(n+1)}\pi\right)\right\} = 2\beta\left\{\cos\left(\frac{\pi}{n+1}+\frac{\pi}{2}\right) - \cos\left(\frac{\pi}{2}\right)\right\} = -2\beta\sin\frac{\pi}{n+1}$$

です。

Ⅱ-4) 環状ポリエンのエネルギーを解析せよ。

1) ヒュッケル近似を用い、$(\alpha-\varepsilon)/\beta=-\lambda$ として永年行列式を書け。

2) 分子軌道が $\psi=\Sigma c_j\chi_j$ で表されると仮定し、係数 c_j について連立方程式を書け。

3) $c_p=A\exp(i\theta p)$とおき、λ と θ を導け。

4) 分子軌道が規格化されていることより、A を導け。

5) 分子軌道と軌道エネルギーを示せ。

手抜きで申し訳ないですが、Ⅱ-4 とほとんど同じ手順なので詳細は割愛します。規格化は複素数の極表示で考えやすいのでむしろ簡単です。ぜひやってみてください。質問あれば気軽にメールして下さい。答えは以下の通り。

1) $\beta^n \begin{vmatrix} -\lambda & 1 & 0 & \cdots & 0 & 0 & 1 \\ 1 & -\lambda & 1 & \cdots & 0 & 0 & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ 0 & 0 & 0 & \cdots & 1 & -\lambda & 1 \\ 1 & 0 & 0 & \cdots & 0 & 1 & -\lambda \end{vmatrix}$

2) $\begin{cases} -\lambda c_1 + c_2 + c_n = 0 \\ c_1 - \lambda c_2 + c_3 = 0 \\ \qquad \vdots \\ c_{n-2} - \lambda c_{n-1} + c_n = 0 \\ c_1 + c_{n-1} - \lambda c_n = 0 \end{cases}$

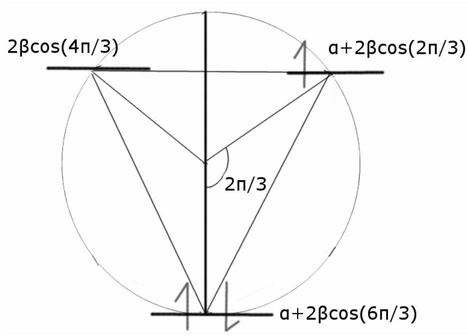
3)
$$\lambda = e^{-i\theta} + e^{i\theta} = 2\cos\theta$$
$$e^{i\theta} + e^{i(n-1)\theta} = e^{-i\theta} + e^{i\theta} \text{より} e^{in\theta} = 1 \text{なので} \theta = \frac{2\pi}{n}k$$

4) $A = \sqrt{\dfrac{1}{n}}$

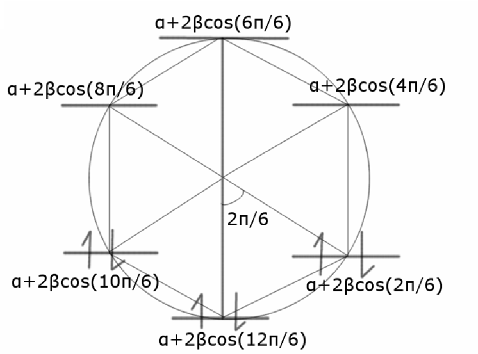
5)
$$\psi_k = \sqrt{\frac{1}{n}}\sum_{j=1}^{n} e^{i\frac{2\pi k}{n}j}\chi_j \qquad k = 0,1,2,\ldots,n-1$$
$$\varepsilon_k = \alpha + 2\beta\cos\frac{2\pi}{n}k$$

Ⅱ-5) 環状ポリエン分子（シクロプロペン、シクロブテン、シクロペンテン、ベンゼン）について、軌道エネルギーが半径 $2|\beta|$の円に含まれる正多角形上にあるとしてπエネルギー図を描き、芳香族の特徴を議論せよ。

Ⅱ-4 で $\varepsilon_k = \alpha + 2\beta\cos(\pi k/n)$
なのでⅡ-2 と同様に考えこんな感じ。正多角形に見えなくてごめんなさい。



cyclopropene



benzene

π電子が 4n+2 個(n=0,1,2,...)であれば、環状ポリエン分子はヒュッケル則を満たし、芳香族です。軌道を書いてみると、π電子が 4n+2 個のときは安定な結合性軌道（$\beta<0$ なのでβの係数が正だと結合性軌道です。図では、円中心の真横($\theta=\pi/2$)より下の起動です。）のみが完全に満たされることが分かります。なので芳香族は非常に安定です。