

● 授業の最後にやった結合次数のところ。

→  $i$  番目の分子軌道が  $\Psi_i = c_{i1}\phi_1 + c_{i2}\phi_2 + c_{i3}\phi_3 + \cdots + c_{ik}\phi_k + \cdots$  で表されるとき、 $k$  番目の原子上の電子密度に対し、この  $i$  番目の分子軌道に入っている  $n$  個の電子からの寄与 ( $n$  は 0 か 1 か 2) は、 $n \times (c_{ki})^2$  でした。

(こういう一般化した式で表されるとよくわからないというヒトは、 $i$  や  $k$  に具体的な数字を置いて考えてみてください。言っていることは単純です。)

同様に、隣接した  $k$  番目の原子と  $j$  番目の原子の間の結合 (ヒュッケル近似では、 $\pi$  電子系だけを考えているので、 $\pi$  結合) の次数に対して、この  $i$  番目の分子軌道に入っている  $n$  個の電子からの寄与は、 $n \times c_{ki} \times c_{ji}$  です。従って、 $k$  番目の原子と  $j$  番目の原子の間が結合性である ( $c_{ki}$  と  $c_{ji}$  が同符号である) ような分子軌道に電子が入ることにより結合次数は上がり、逆に、 $k$  番目の原子と  $j$  番目の原子の間が結合性である ( $c_{ki}$  と  $c_{ji}$  が異符号である) ような分子軌道に電子が入ることにより結合次数は下がります。

ベンゼンの炭素 1 と炭素 2 の間の  $\pi$  結合の次数を例として計算しておきましょう。分子軌道の式は、教科書の p46 の 2.77 式を用いることにします。電子配置は、 $(\Psi_1)^2(\Psi_2)^2(\Psi_3)^2$  なのは改めていうまでもないですね。 $\Psi_1$  に由来する結合次数ですが、 $c_1 = c_2 = 1/\sqrt{6}$  なので、 $2 \times c_1 \times c_2 = 2/6 = 1/3$  です。 $\Psi_2$  に由来する結合次数ですが、 $c_1 = 2/\sqrt{12}$ 、 $c_2 = 1/\sqrt{12}$  なので、 $2 \times c_1 \times c_2 = 4/12 = 1/3$  です。 $\Psi_3$  に由来する結合次数ですが、 $c_1 = 0$ 、 $c_2 = 1/2$  なので、 $2 \times c_1 \times c_2 = 0$  です。これを合計して、 $2/3$  となります。同様に、炭素 2 と炭素 3 の間の  $\pi$  結合の次数も計算してみましょう。 $\Psi_1$  に由来する結合次数ですが、 $c_2 = c_3 = 1/\sqrt{6}$  なので、 $2 \times c_2 \times c_3 = 2/6 = 1/3$  です。 $\Psi_2$  に由来する結合次数ですが、 $c_2 = 1/\sqrt{12}$ 、 $c_3 = -1/\sqrt{12}$  なので、 $2 \times c_2 \times c_3 = -2/12 = -1/6$  です。 $\Psi_3$  に由来する結合次数ですが、 $c_2 = c_3 = 1/2$  なので、 $2 \times c_2 \times c_3 = 2/4 = 1/2$  です。これを合計して  $1/3 - 1/6 + 1/2$  は、さきほどと同じ  $2/3$  となります。つまり共鳴形では二重結合と単結合とで表されているベンゼン環の炭素骨格は、6 本の結合は、それぞれともに ( $\sigma$  結合の結合次数 1 を足して) 1.67 重結合であると表現されるということです。

● シクロブタジエンで、 $\phi_1 \sim \phi_4$  の係数の符号がよくわかりません。

→ 軌道を図示するとき、その軌道係数 ( $c_1 \sim c_4$ ) の符号が正と負の組み合わせを●と○などで表します。正が○でも負が○でもどちらでも構いません。

シクロブタンの場合は、もっとも安定な分子軌道  $\Psi_1$  において、4 つの炭素上の  $p$  軌道はすべて同じ位相になっています。つまり、 $c_1 = c_2 = c_3 = c_4 = 1/2$  です。わざわざ選ぶことは稀ですが、 $c_1 = c_2 = c_3 = c_4 = -1/2$  としても問題はありません。

● ベンゼンの分子軌道の形について、 $\Psi_1$  の対称性は理解できたが、 $\Psi_2$  から  $\Psi_6$  の形がなぜあのようなものかわかりません。

→  $\Psi_2$  と  $\Psi_3$ 、 $\Psi_4$  と  $\Psi_5$  については、縮退している (同じエネルギーである) ため、シクロブタジエンの  $\Psi_2$  と  $\Psi_3$  の場合と同様に、互いに直交さえしていればよいので、任意性があり一意には決まらないのですが、 $\Psi_2$  を決めてやれば  $\Psi_3$  が決まります。逆もしかりです。 $\Psi_4$  と  $\Psi_5$  についても同じ関係です。

$\Psi_2$  と  $\Psi_3$  の場合、正六系に外接した円の周上にできた定常波は 1 波長 (位相が正の部分と負の部分に分かれていて、 $\Psi_2$  と  $\Psi_3$  ではその位置違いの関係にある) ですから、節として、一つの分子軌道は外接円に任意の直径を引いてやって、もう一つの分子軌道では先ほどとは直交した直径を引いてやるのです。一番対称性のよい引き方は、節を表す直径の 1 本目は炭素の 1 と 4 (別に、2 と 5、3 と 6 でも構いません) の上を通るようなことです。 $\Psi_4$  と  $\Psi_5$  については、外接円の周上に 2 波長があることとなりますので、節として直交した 2 本の直径を引いてやることとなります。 $\Psi_4$  で引いた節を 45 度回してやったものが  $\Psi_5$  の形になっています。 $\Psi_6$  は節を増やすため、外接円に対して 3 本の直径を引いてやりま。できている定常波が外接円の周上で 3 波長あるイメージです。全原子上に節が来ると無意味ですから、一通りしか書けないと思います。

● 2.71 式のエネルギー準位が  $E_1 < E_2 < E_3 < E_4$  となる説明がよく聞き取れなかった。また、 $c_1 \sim c_4$  がどのように決まるのかももう 1 回説明してほしい。

→ まず、永年方程式から計算する場合は、この行列方程式を解くことで  $E_1$  から  $E_4$  が、 $\alpha$  および  $\beta$  を含

む式の形で式が与えられますね。この式の値を比較すれば、エネルギーの高い、低い順がわかるはずです。このとき、クーロン積分  $\alpha$  も、共鳴積分  $\beta$  も負の値を持つことを忘れないようにしましょう。すなわち、 $E_1 = \alpha + 1.618\beta$  は、 $E_4 = \alpha - 1.618\beta$  よりも絶対値の大きい負の値であり、より安定です。

また、図示された対応する分子軌道の形からも単純な判断でエネルギーの大小がわかるはずです。教科書 p44 の図を見てください。 $\Psi_1$  では、軌道の位相が上からみたときの色で、黒、黒、黒、黒となっていますね。つまり炭素 1 と炭素 2 の間も（同符号なので）結合性、炭素 2 と炭素 3 の間も（同符号なので）結合性、炭素 3 と炭素 4 の間も（同符号なので）結合性です。つまり炭素 1 から炭素 4 までの間に、結合の方向を横切るような節はありません。これが最も安定な軌道の形の特徴となります。以降、節が 1 つずつ増えていますね。

授業中に説明した FEMO 法では、炭素の並びを波の存在する領域として見立て、そこに波の図を書くことによって、軌道係数の大小を決めることができました。さきほどと同様に、この領域を横切るような節が一つもないものが最も安定な軌道、節が一つ増えるごとに軌道のエネルギーは高くなります。

FEMO 法に則って、 $c_1 \sim c_4$  を決めることもできないわけではありませんが、数値として表したい場合は、通常は永年方程式を経由で求めることになります。すなわち、教科書の p42 くらいからの説明に従うわけですね。永年方程式（行列方程式）は、 $c_1 \sim c_4$  の軌道係数を変数としてもつ連立方程式（の係数を並べたもの）でした。 $E$  の値が 4 通りありますので、それぞれの  $E$  の値に応じて  $c_1 \sim c_4$  の値も 4 組求まるはずです。具体的には、 $E_1 = \alpha + 1.618\beta$  の時、永年方程式の 1 行目から  $(\alpha - E_1)c_1 + \beta c_2 = 0$  となり（明らかなように、 $c_3$  と  $c_4$  に対する係数はゼロです）、さらには（これに  $E_1$  を代入するだけで） $c_2 = 1.618 c_1$  が得られます。同様に、永年方程式の 4 行目から  $\beta c_3 + (\alpha - E_1)c_4 = 0$  となり、 $c_3 = 1.618 c_4$  が得られます。永年方程式の 2 行目からは、 $\beta c_1 + (\alpha - E_1)c_2 + \beta c_3 = 0$  より、 $1.618 c_2 = c_1 + c_3$  ですね。あとは、これらの関係式からたとえば  $c_2$  から  $c_4$  をすべて  $c_1$  で表してやって、規格化条件の式  $c_1^2 + c_2^2 + c_3^2 + c_4^2 = 1$  に代入してやればよいだけです。

●  $\Psi$  と  $\phi$  の対応表の書き方をもう一度説明してほしい。

●（表の中に）赤で書いた分数の意味がわからない。

→ 前回配布したレスポンスシートまとめの裏面の表も参照してください。まったく同じ形式の表です。

表の縦の見出し列には、分子軌道が順に並んでいます。たとえば下から、 $\Psi_1, \Psi_2, \Psi_3, \Psi_4$ 。表の横の見出し行には、これらの分子軌道の基底となる原子軌道が並んでいます。たとえば、左から  $\phi_1, \phi_2, \phi_3, \phi_4$  です。ここで、分子軌道は、これらの原子軌道の線形結合です。たとえば  $\Psi_1 = c_{11}\phi_1 + c_{21}\phi_2 + c_{31}\phi_3 + c_{41}\phi_4$  です。さて、表の  $\phi_1$  と  $\Psi_1$  のクロスするところには軌道係数  $c_{11}$  の二乗の値を書きました。表の  $\phi_2$  と  $\Psi_1$  のクロスするところには、軌道係数  $c_{21}$  の二乗の値、一般化して書くと、表の  $\phi_i$  と  $\Psi_j$  のクロスするところには、軌道係数  $c_{ij}$  の二乗の値を書きました。ただし、二乗することによって軌道係数自体が正だったのか負だったのかの情報が失われてしまうので、（結合性、反結合性までを情報として得るためには、隣接する軌道係数が同符号なのか異符号なのかが重要だったので、）もとの軌道係数の符号が負であった位置は、赤のチョークで、それ以外のところは白のチョークで板書しました。

規格化条件  $\int \Psi_1^2 d\tau = 1$  より、 $\int \Psi_1^2 d\tau = c_{11}^2 \int \phi_1^2 d\tau + c_{21}^2 \int \phi_2^2 d\tau + c_{31}^2 \int \phi_3^2 d\tau + c_{41}^2 \int \phi_4^2 d\tau = 1$  です（授業でも説明したように、クロス項では重なり積分  $\int \phi_i \phi_j d\tau = 0$  と近似しています）。また、 $\int \phi_i^2 d\tau = 1$  なので、これを代入することで、 $c_{11}^2 + c_{21}^2 + c_{31}^2 + c_{41}^2 = 1$  となります。規格化条件  $\int \Psi_1^2 d\tau = 1$  は、つまり線形結合の係数（軌道係数）の二乗の和が 1 であることを要請するということがあらためて確認され、この表において、横方向に和をとってやるとすべての行で 1 になっていることがわかります。また、 $c_{11}^2 = 0.138$ 、 $c_{21}^2 = 0.362$ 、 $c_{31}^2 = 0.362$ 、 $c_{41}^2 = 0.138$  であるとしたら、 $\Psi_1$  は、 $\phi_1$  と  $\phi_4$  はそれぞれ 13.8% を使い、 $\phi_2$  と  $\phi_3$  はそれぞれ 36.2% を使っている（ $sp^3$  混成軌道が s 軌道を 25% 使っているというのと同じ表現です）ことになります。

この線形結合をとって分子軌道を作るという操作は、原子軌道  $\phi_1, \phi_2, \phi_3, \phi_4$  をもとの基底とし、これに対して基底変換をしているにすぎません。それぞれ変換前後で、ともに規格化条件を満たすようになっているわけですから、直交したベクトルを、長さを変えずに座標変換により回転させたのと同じことです。だから、できあがった表において縦に見ていったとき、 $\phi_1$  が  $\Psi_1$  に対して 13.8% の寄与をし、 $\Psi_2$  に対して 36.2% の寄与をし、 $\Psi_3$  に対して 36.2% の寄与をし、 $\Psi_4$  に対して 13.8% の寄与をしているこれらの数字を足すと、（横に足したときと同じように、必ず）100% になっているわけです。