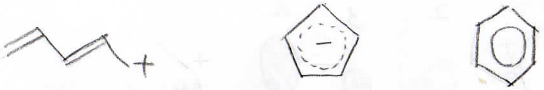
Hüchel法

☆前回のおさらい

Hüchel法とは

π電子のエネルギー準位を、隣接炭素の影響だけを考慮することで、簡単に見積もる方法



永年方程式の係数行列の行列式

$$\begin{vmatrix} -x & 1 & 0 & 0 & \cdots \\ 1 & -x & 1 & 0 & \cdots \\ 0 & 1 & -x & 1 & 0 \cdots \\ \vdots & 0 & & \ddots & \\ \vdots & \vdots & & & \end{vmatrix} = 0$$

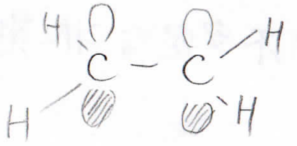
xの解を$x_1, x_2, \cdots, x_n$とすると

エネルギー準位は$\alpha + x_1\beta, \alpha + x_2\beta, \cdots, \alpha + x_n\beta$

$$\left(\alpha = \int \chi_r h \chi_r dV,\ \beta = \int \chi_r h \underbrace{\chi_{r\pm1}}_{\text{隣接炭素の}2p_z\text{軌道}} dV\right)$$

☆実際に計算してみよう!

○エチレン



$$\begin{vmatrix} -x & 1 \\ 1 & -x \end{vmatrix} = 0$$

$$x^2 - 1 = 0$$

$$x = \pm 1$$

$\varepsilon = \alpha + x\beta$より $\varepsilon = \alpha \pm \beta$

$\varepsilon_2 = \alpha - \beta$ —

$\varepsilon_1 = \alpha + \beta$ ↑↓

$(\alpha, \beta < 0)$ 電子2個

全エネルギー

$$E = 2(\alpha + \beta)$$

$$= \underbrace{2\alpha}_{\text{炭素原子}2p_z\text{のエネルギー}} + \underbrace{2\beta}_{\pi\text{結合による安定化}}$$

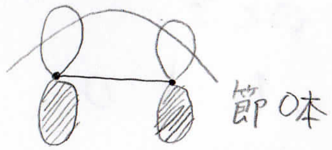
$$\phi = c_1\chi_1 + c_2\chi_2$$

・$x = 1$のとき

$$\begin{pmatrix} -1 & 1 \\ 1 & -1 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix} = 0$$

$$c_1 = c_2$$

$$\phi = \frac{1}{\sqrt{2}}(\chi_1 + \chi_2)$$

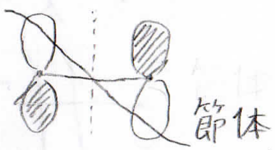


・$x = -1$のとき

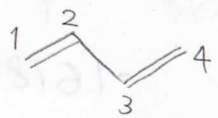
$$\begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & 1 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix} = 0$$

$$c_1 = -c_2$$

$$\phi = \frac{1}{\sqrt{2}}(\chi_1 - \chi_2)$$



○ブタジエン



$$\begin{vmatrix} -x & 1 & 0 & 0 \\ 1 & -x & 1 & 0 \\ 0 & 1 & -x & 1 \\ 0 & 0 & 1 & -x \end{vmatrix} = 0$$

$$\begin{vmatrix} -x & 1 & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{x} - x & 1 & 0 \\ 0 & 1 & -x & 1 \\ 0 & 0 & 1 & -x \end{vmatrix} = 0$$

$$-x\left\{x^2\left(\frac{1}{x} - x\right) + x + \left(x - \frac{1}{x}\right)\right\} = 0$$

$x^4 - 3x^2 + 1 = 0$

$x^2 = \frac{3 \pm \sqrt{5}}{2}$ $\qquad \sqrt{\frac{3+\sqrt{5}}{2}} = 1.618$

$x = \pm\sqrt{\frac{3 \pm \sqrt{5}}{2}}$ $\qquad \sqrt{\frac{3-\sqrt{5}}{2}} \fallingdotseq 0.618$

$\varepsilon = \alpha \pm 1.618\beta, \ \alpha \pm 0.618\beta$

$\alpha - 1.618\beta$ ———

$\alpha - 0.618\beta$ ———

$\alpha + 0.618\beta$ —↑↓—

$\alpha + 1.618\beta$ —↑↓—

$E = 2(\alpha + 1.618\beta) + 2(\alpha + 0.618\beta)$

$= 4\alpha + \underline{4.472\beta}$

π電子共役による安定化

• $x = 1.618$ のとき

$$\begin{cases} \begin{pmatrix} -1.618 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & -1.618 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & -1.618 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & -1.618 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} C_1 \\ C_2 \\ C_3 \\ C_4 \end{pmatrix} = 0 \\ C_1^2 + C_2^2 + C_3^2 + C_4^2 = 1 \quad (\text{規格化条件}) \end{cases}$$

$$\begin{cases} C_2 = 1.618\,C_1 \\ C_3 = 1.618\,C_4 \\ C_2 + C_4 = 1.618\,C_3 \\ C_2 = (1.618^2 - 1)\,C_4 \end{cases}$$

$C_1 \sim C_4$ 全て同符号

$2(1^2 + 1.618^2)\,C_1^2 = 1$

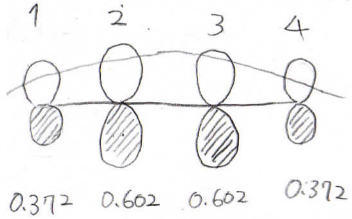
$C_1^2 = 0.138$

$C_1 = 0.372$

$C_1 = C_4 = 0.372$

$C_2 = C_3 = 0.372 \times 1.618$

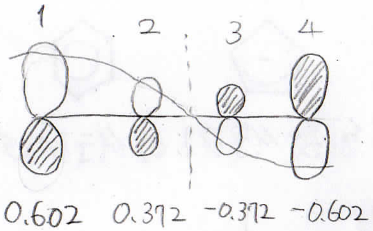
$= 0.602$



節0本

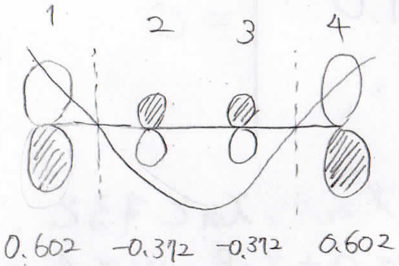
同様に

• $x = 0.618$ のとき



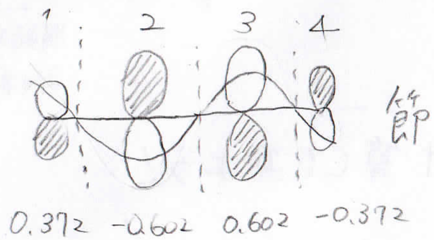
節1本

• $x = -0.618$ のとき



節2本

• $x = -1.618$ のとき



節3本

節が多いほど不安定な状態になる