ＸＸＸＶＩ　π電子の状態

【ＬＣＡＯ近似】

$$\phi = c_1\chi_1 + c_2\chi_2 + \cdots + c_i\chi_i + \cdots + c_m\chi_m \qquad (36\cdot1)$$

m ： 考慮している原子の数

χ_i ： i番目の原子の原子軌道関数

$$c_1{}^2 + c_2{}^2 + \cdots + c_i{}^2 + \cdots + c_m{}^2 = 1 \text{（規格化条件）} \qquad (36\cdot2)$$

$$\boldsymbol{h}\phi = \varepsilon\phi \qquad (36\cdot3)$$

$\boldsymbol{h}$ ： １電子(１個の電子についての)Hamiltonian

ϕ ： 分子軌道

ε ： １電子エネルギー

［電子エネルギー］

$$\varepsilon = \frac{\int \phi \boldsymbol{h} \phi \, d\tau}{\int \phi \phi \, d\tau} \qquad (36\cdot4)$$

$$\sum_{i,j=1}^{m}(c_i c_j \int \chi_i \boldsymbol{h} \chi_j \, d\tau) = \varepsilon\{\sum_{i,j=1}^{m}(c_i c_j \int \chi_i \chi_j \, d\tau)\} \qquad (36\cdot5)$$

$$\sum_{i=1}^{m}(c_i{}^2\alpha_i) + \sum_{i\neq j}^{m}(c_i c_j \beta_{ij}) = \varepsilon\{\sum_{i=1}^{m} c_i{}^2 + \sum_{i\neq j}^{m}(c_i c_j S_{ij})\} \qquad (36\cdot6)$$

$\alpha_i \equiv \int \chi_i \boldsymbol{h} \chi_i \, d\tau$ ： クーロン積分　（３６・７）

$\beta_{ij} \equiv \int \chi_i \boldsymbol{h} \chi_j \, d\tau \quad (i \neq j)$ ： 共鳴積分　（３６・８）

$\int \chi_i \chi_i \, d\tau = 1$　（３６・９）

$S_{ij} \equiv \int \chi_i \chi_j \, d\tau \quad (i \neq j)$ ： 重なり積分　（３６・１０）

［問３６・１］m＝４ の場合に，式（３６・６）が 式（３６・５）に等しいことを確かめよ。

【HMO Huckel molecular orbital 近似】

［ＨＭＯ近似］

① $\alpha_1 = \alpha_2 = \cdots = \alpha_i = \cdots = \alpha_m \; (\equiv \alpha)$　（３６・１１）

② β_{ij}（原子 i と原子 j が，直接結合している場合）$= \beta$　（３６・１２）

③ β_{ij}（原子 i と原子 j が，離れて位置している場合）$= 0$　（３６・１３）

④ $S_{ij} = 0$　（３６・１４）

［HMOでの電子エネルギー］

$$\underset{\sim}{\sum_{i=1}^{m}(c_i^2\alpha)+\sum_{i\neq j}^{m}(c_ic_j\beta_{ij})=\varepsilon\sum_{i=1}^{m}c_i^2} \qquad (36\cdot15)$$

$j=1$ $\quad (\alpha-\varepsilon)c_1+\beta_{12}c_2+\cdots+\beta_{1i}c_i+\cdots+\beta_{1m}c_m=0 \qquad (36\cdot16)$

$j=2$ $\quad \beta_{21}c_1+(\alpha-\varepsilon)c_2+\cdots+\beta_{2i}c_i+\cdots+\beta_{2m}c_m=0 \qquad (36\cdot17)$

$\vdots$

$j=i$ $\quad \beta_{i1}c_1+\beta_{i2}c_2+\cdots+(\alpha-\varepsilon)c_i+\cdots+\beta_{im}c_m=0 \qquad (36\cdot18)$

$\vdots$

$j=m$ $\quad \beta_{m1}c_1+\beta_{m2}c_2+\cdots+\beta_{mi}c_i+\cdots+(\alpha-\varepsilon)c_m=0 \qquad (36\cdot19)$

永年方程式

$$\lambda\equiv\frac{\varepsilon-\alpha}{\beta} \qquad (36\cdot20)$$

$$\varepsilon=\alpha+\lambda\beta \qquad (36\cdot21)$$

$$\begin{vmatrix} -\lambda & \beta_{12}/\beta & \beta_{13}/\beta & \cdots & \beta_{1m}/\beta \\ \beta_{21}/\beta & -\lambda & \beta_{23}/\beta & \cdots & \beta_{2m}/\beta \\ \beta_{31}/\beta & \beta_{32}/\beta & -\lambda & \cdots & \beta_{3m}/\beta \\ \vdots & & & & \\ \beta_{m1}/\beta & \beta_{m2}/\beta & \beta_{m3}/\beta & \cdots & -\lambda \end{vmatrix}=0 \qquad (36\cdot22)$$

永年行列式

［問３６・２］１, 3-ブタジエン（m＝４）の永年方程式を書き，その永年行列式がつぎのようになることを，確かめよ。

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

ただし，１, 3-ブタジエンの各炭素の番号は，$\overset{1}{\mathrm{C}}=\overset{2}{\mathrm{C}}-\overset{3}{\mathrm{C}}=\overset{4}{\mathrm{C}}$ とする。

［問３６・３］ベンゼン（m＝６）の永年行列式を書け。