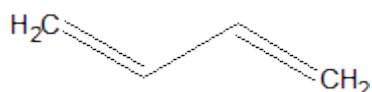


ヒュッケル法

1 ヒュッケル法

ヒュッケル法をコンピュータプログラムで利用するのは簡単である。最後の章に導出を載せてあるが、結合している炭素の番号の部分に 1 を入れ、残りを 0 で埋めた行列を対角化すればよい。

例えば、ブタジエンに関してヒュッケル法を行ってみよう。



```
import numpy as np
import matplotlib.pyplot as plt
import matplotlib.patches as pat
from numpy.linalg import eigh
```

まずはブタジエンのヒュッケルハミルトニアン行列を生成する。

```
H = np.zeros([4, 4], dtype=np.float64)

H[0, 1] = 1
H[1, 2] = 1
H[2, 3] = 1

H = H + H.T

H
```

これがブタジエンのヒュッケルハミルトニアンである。0 番目と 1 番目、1 番目と 2 番目、2 番目と 3 番目の炭素が直接結合していることを示している。これを対角化し、固有値と固有ベクトルを求めることでヒュッケル法の解となる。

```
e, C = eigh(H)
```

得られた e は固有値からなるベクトル、 C は固有ベクトルをまとめた行列である。 $C[:,0]$ や $C[:,1]$ 等がそれぞれ H の固有ベクトルとなっており、以下のように確かめられる。

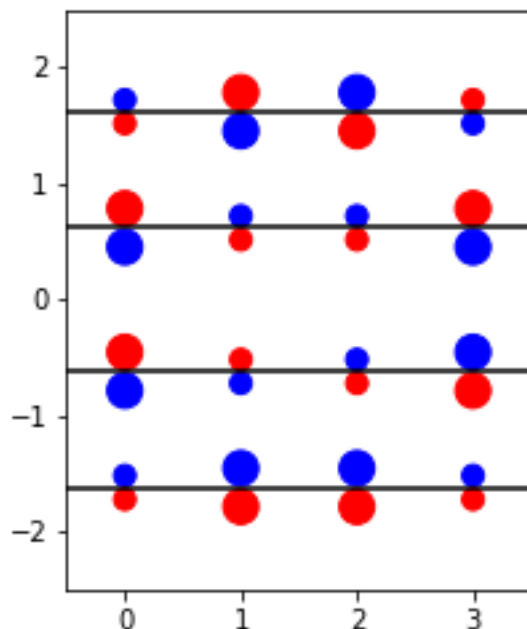
```
np.allclose(H @ C[:, 0], e[0] * C[:, 0])
```

さて、一般的に、このタイプのヒュッケルハミルトニアンでは、固有値が大きければ大きい程エネルギーが低い、すなわち安定な軌道を示す。実際、 $e[3]$ が最も大きく、 $C[:,3]$ はすべての軌道係数が同じ符号になっているはずである。

なお、今回求まるはずのブタジエンのヒュッケル法の固有値は

$[-1.61803399, -0.61803399, 0.61803399, 1.61803399]$ の四つである。

縦軸を軌道エネルギーの-1 倍として横から見た軌道を並べると以下のようなになる。



また、上から見た図をプロットしてみよう。まずブタジエンの座標を用意するが、角度の問題で直接用意するのが大変なのでまずは結合を用意し、結合を組み立てて座標を用意しよう。

```
def unit(angle):  
    return np.array([np.cos(angle), np.sin(angle)])  
bonds = [unit(2 * np.pi * i / 12) for i in range(12)]
```

ブタジエンの座標は bonds を用いることで比較的簡単に記すことが出来、

```
points = [[0, 0], bonds[-1], bonds[-1] + bonds[1], bonds[-1] + bonds[1] + bonds[-1]]
```

で座標が得られる。

また、matplotlib には点から点へ線を引くには plot を使うしかないが、plot は点と点という形で引数を受け付けないので、受け付けるバージョンの plot_line 補助関数を用意する。

```
def plot_line(plt, fr, to, *args):  
    plt.plot([fr[0], to[0]], [fr[1], to[1]], *args)
```

では、上から見た軌道の外形をプロットしよう。n を軌道の番号として、

```
n = 2  
fig, ax = plt.subplots()  
ax.set_aspect('equal', 'datalim')  
for i in range(3):  
    plot_line(ax, points[i], points[i + 1], 'k-')  
for i in range(4):  
    c = C[i, n]  
    color = 'r' if c < 0 else 'b'  
    ax.add_patch(plt.Circle(points[i], c / 2, color=color))
```

で軌道が得られる。また、ブタジエンのヒュッケルエネルギーは占有軌道である後半二つの軌道のエネルギー和の二倍である。(2 電子ずつ詰まっているので)

1.1 課題

ベンゼンやシクロブタジエン等、その他各自好きな分子に関してヒュッケル法を実行せよ。

1.2 課題

ベンゼンとヘキサトリエンに関してヒュッケル法を行い、ヒュッケルエネルギーの観点からどちらが安定であるか議論せよ。また、両者について軌道の概形を表せ。

1.3 課題

シクロブタジエンとブタジエンに関してヒュッケル法を行い、どちらが安定であるか議論せよ。また、両者について軌道の概形を表せ。

1.4 課題

シクロブタジエンは長さ 4 のポリエンであるが、もっと長いポリエンのヒュッケル安定化エネルギーはどうなるだろうか？ポリエンの長さヒュッケル安定化エネルギーの関係をプロットしてみよう。

2 ヒュッケル法の導出

炭化水素の π 軌道の波動関数とそのエネルギーを求める。求める π 軌道の波動関数を $\psi(\mathbf{r})$ とすると、この波動関数は π 軌道のハミルトニアン \hat{H} の固有関数である。すなわち、

$$\hat{H}\psi(\mathbf{r}) = \epsilon\psi(\mathbf{r})$$

を満たすはずである。ここで、

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V_{\text{eff}}(\mathbf{r})$$

である。ここで、第一項は運動エネルギー、第二項はポテンシャルエネルギーを表す。さて、今、炭素に番号を付け、 j 番目の炭素の p_z 軌道を $\phi_j(\mathbf{r})$ と表すことにする。LCAO 近似では、 $\psi(\mathbf{r})$ を以下のように表現する。

$$\psi(\mathbf{r}) = \sum_j \phi_j(\mathbf{r})c_j$$

この条件で ψ_i がなるべく \hat{H} の固有値に近くなるようにする。

$$\hat{H}\psi(\mathbf{r}) = \epsilon\psi(\mathbf{r})$$

$$\sum_j \hat{H}\phi_j(\mathbf{r})c_j = \epsilon \sum_j \phi_j(\mathbf{r})c_j$$

$$\sum_j \phi_k^*(\mathbf{r})\hat{H}\phi_j(\mathbf{r})c_j = \epsilon \sum_j \phi_k^*(\mathbf{r})\phi_j(\mathbf{r})c_j$$

$$\int d\mathbf{r} \sum_j \phi_k^*(\mathbf{r})\hat{H}\phi_j(\mathbf{r})c_j = \epsilon \int d\mathbf{r} \sum_j \phi_k^*(\mathbf{r})\phi_j(\mathbf{r})c_j$$

$$\sum_j \int d\mathbf{r} \phi_k^*(\mathbf{r})\hat{H}\phi_j(\mathbf{r})c_j = \epsilon \sum_j \int d\mathbf{r} \phi_k^*(\mathbf{r})\phi_j(\mathbf{r})c_j$$

ここで、 $S_{ij} = \int \phi_i^*(\mathbf{r})\phi_j(\mathbf{r})d\mathbf{r}$ 、 $H'_{ij} = \int \phi_i^*(\mathbf{r})\hat{H}\phi_j(\mathbf{r})d\mathbf{r}$ という二つの行列を導入すると、

$$\sum_j H'_{kj}c_j = \epsilon \sum_j S_{kj}c_j$$

$$Hc = \epsilon Sc$$

となる。次に、Sは単位行列となるという近似を入れる。

$$S_{ij} = \int \phi_i^*(r) \phi_j(r) dr = \begin{cases} 1 & i = j \\ 0 & i \neq j \end{cases}$$

これは一つの炭素に関してP_z軌道は規格化されているが、他の炭素のP_z軌道とのオーバーラップ積分は0であるという近似である。

また、エネルギー積分に関しても近似を入れる。

$$H'_{ij} = \int \phi_i^*(r) \hat{H} \phi_j(r) dr = \begin{cases} \alpha & i = j \\ \beta & i \text{ と } j \text{ は直接結合した炭素のインデックス} \\ 0 & \text{else} \end{cases}$$

こうすると、

$H'c = \epsilon Sc$ は $H'c = \epsilon c$ となる。さらにこの式を簡単にすることを考えるが、ここで一度具体的な形を見ておこう。

例えば、ブタジエンの場合のこの式を書き下すと、隣り合う炭素は0と1、1と2、2と3であるため、

$$\begin{pmatrix} \alpha & \beta & 0 & 0 \\ \beta & \alpha & \beta & 0 \\ 0 & \beta & \alpha & \beta \\ 0 & 0 & \beta & \alpha \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \\ c_4 \end{pmatrix} = \epsilon \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \\ c_4 \end{pmatrix}$$

のようになる。これを式変形すると、

$$\begin{pmatrix} \alpha & \beta & 0 & 0 \\ \beta & \alpha & \beta & 0 \\ 0 & \beta & \alpha & \beta \\ 0 & 0 & \beta & \alpha \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \\ c_4 \end{pmatrix} = \epsilon \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \\ c_4 \end{pmatrix}$$

$$\begin{pmatrix} \alpha - \epsilon & \beta & 0 & 0 \\ \beta & \alpha - \epsilon & \beta & 0 \\ 0 & \beta & \alpha - \epsilon & \beta \\ 0 & 0 & \beta & \alpha - \epsilon \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \\ c_4 \end{pmatrix} = 0$$

$$\begin{pmatrix} \frac{\alpha - \epsilon}{\beta} & 1 & 0 & 0 \\ 1 & \frac{\alpha - \epsilon}{\beta} & 1 & 0 \\ 0 & 1 & \frac{\alpha - \epsilon}{\beta} & 1 \\ 0 & 0 & 1 & \frac{\alpha - \epsilon}{\beta} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \\ c_4 \end{pmatrix} = 0$$

$$\begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \\ c_4 \end{pmatrix} = - \begin{pmatrix} \frac{\alpha - \epsilon}{\beta} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \frac{\alpha - \epsilon}{\beta} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \frac{\alpha - \epsilon}{\beta} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \frac{\alpha - \epsilon}{\beta} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \\ c_4 \end{pmatrix}$$

$$\begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \\ c_4 \end{pmatrix} = \frac{\epsilon - \alpha}{\beta} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \\ c_4 \end{pmatrix}$$

となる。ここで、

$$e = \frac{\epsilon - \alpha}{\beta}$$

とおくと、

$$\begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \\ c_4 \end{pmatrix} = e \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \\ c_4 \end{pmatrix}$$

のように、 α , β , ϵ をひとまとめにする事が出来る。ここで

$$\epsilon = e\beta + \alpha$$

なので、 e を計算することが出来れば、 ϵ は e の一次関数である。一般に β は負の数となり、 e が大きいほど ϵ が小さい安定な軌道となる。

ブタジエンに限らず、どのような分子に対しても直接結合している炭素同士を繋ぐ部分だけ 1 にした行列を用いて分子を表現することが出来る。この行列を今後 H で表す。

$$H = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}$$

さて、この式を線形代数で学んだ「固有値問題」であるため、対角化することで容易に e と c を得ることが出来る。これから解いてもらうが、実際にこの問題を解くと、 e は

$$[-1.61803399, -0.61803399, 0.61803399, 1.61803399]$$

の四つとなる。 E が大きい程安定な軌道となり、一つの軌道に電子は 2 つしか入らないことから、 e が大きい二つの軌道が占有軌道となる。結局のブタジエンの安定化エネルギーは

$$1.61803399 \times 2 + 0.61803399 \times 2 = 4.472135954999579$$

より、

$$4.472135954999579\beta + 4\alpha$$

となる。