— 論 文 —

(日本化学会誌, 1995, (10), p. 763~767)

© 1995 The Chemical Society of Japan

同種分子の繰り返し単位から成る鎖状および環状分子への
Hückel プロパゲーター法の応用

(1995 年 6 月 8 日受理)

大 前 貴 之

同種の分子が繰り返し連なってできた鎖状および環状分子の Hückel 近似下でのプロパゲーターを, 三角関数を用いて簡単に扱い易い形で表した. この表現法は種々の量子化学的量を具体的に計算する際に有用であり, 例として中性の鎖状および環状系の電子密度を計算した.

1 緒 言

先に著者は青野らと共に, 同種原子を繰り返し単位とする種々の分子に対して Hückel 近似の範囲内でプロパゲーター法を応用し, 共役分子の化学反応性などの一般論を展開した¹⁾²⁾. そこで用いられた方法自体には, 対象となる分子の構造に対する制限はなかったが, たとえば図 1 に示したような, 繰り返し単位が内部構造を持つような場合については, プロパゲーターの一般形

を単純な関数として与えることができなかったために, これらの分子の物性値や化学反応性に対する一般論は未解決の問題として残されたままになっている.

そこで本報では, 図 1 に示したような繰り返し単位が内部構造を持った鎖状および環状分子のプロパゲーターの一般形を扱い易い簡単な形で表す方法を提案し, その方法を繰り返し単位が内部構造を持つ鎖状および環状分子の最も単純な例である図 1 の a と b の両系に対して具体的に適用する.

Fig. 1 Linear chain and ring molecules with same molecular units.
Closed circles in c and d indicate arbitrary finite networks

2 本 論

まず、問題の系は式(1)の Hückel ハミルトニアン(H) によってよく記述されると仮定する。

$$H = \begin{matrix} & \begin{matrix} 1_1 & \cdots & 2_1 & \cdots & 3_1 & \cdots \end{matrix} \\ \begin{matrix} 1_1 \\ \vdots \\ 2_1 \\ \vdots \\ 3_1 \\ \vdots \end{matrix} & \begin{bmatrix} 0 & 1 & \cdots & 1 & & \\ 1 & 0 & & 0 & & 0 \\ & & \ddots & & & \\ & & & 0 & 1 & \cdots & 1 \\ & 0 & & 1 & 0 & & 0 \\ & & & & \ddots & & \\ & & & & & 0 & 1 & \cdots \\ & 0 & & & & 1 & 0 & \\ & & & & & & \ddots & \ddots \end{bmatrix} \end{matrix} \quad (1)$$

ここで、 k_l は k 番目の繰返し単位の l 番目の原子を表す。また問題を単純化するために、系はすべて同種の原子から成り結合交代も存在しないと仮定し、エネルギー原点を Coulomb 積分に、エネルギー単位を共鳴積分にそれぞれ選んだ。この単純化された系と実際の系が著しく異なっている場合には、摂動論を用いて摂動に関して任意の次数で正確な結果を系統的かつ容易に得ることができる³⁾。容易かつ系統的に系に加えられた摂動を無限次元まで繰り込み、一般的に知られている摂動論が無効になるような大きな摂動に対しても、正確に系を記述することができることは、ここで用いたプロパゲーター法が分子科学の研究法として一般的な分子軌道法に比べて優る点のひとつとされる。

式(1)で与えられたハミルトニアンのリゾルベントとして、プロパゲーター($G(z)$) を式(2)のように定義する⁴⁾。

$$G(z) \equiv (z - H)^{-1} \quad (2)$$

ここで、 z はエネルギーパラメーターを、 $(z - H)^{-1}$ は $(z - H)$ の逆演算子をそれぞれ表す。さて、式(2)で定義されるプロパゲーターの原子軌道表示の各行列要素を扱い易い簡単な形で与えることが本論の目的だが、そのためにすべての要素を計算する際の基礎になる n 個の繰返し単位から成る鎖状分子(図1の $\underline{c}$) の端(1_1) のプロパゲーターの対角要素($G_n(1_1; z)$) をまず考察する。ただし、繰り返しの単位になる分子のプロパゲーター($G_1(1_1; z)$) は既知であると仮定する。

まず、図1の $\underline{c}$ で 1_1 と 2_1 の間の相互作用をなくした系を考え、これを非摂動系とすると、Dyson 方程式^{5,6)}から、

$$G_n(1_1; z) = G_n^0(1_1; z) + G_n^0(1_1; z) v_{1_1, 2_1} G_n^0(2_1; z) v_{2_1, 1_1} \times G_n(1_1; z) \quad (3)$$

の関係式が導かれる。ここで、上付きの0は非摂動系を表す添字であり、 $v_{1_1, 2_1}$ は 1_1 と 2_1 との間の相互作用を表す。式(3)で相互作用を1とし、図1の $\underline{c}$ からわかるように n が有限の場合には、 $G_n^0(1_1; z)$ は単原子の正確なプロパゲーター $G_1(1_1; z)$ に等しく、また $G_n^0(2_1; z)$ が $(n-1)$ 個の繰返し単位から成る鎖状分子の端点の正確なプロパゲーター $G_{n-1}(1_1; z)$ に等しいことに注意すると、式(3)は次のように書き換えられる。

$$G_n(1_1; z) = \frac{1}{G_1(1_1; z)^{-1} - G_{n-1}(1_1; z)} \quad (4)$$

小さな n について具体的に式(4)を用いて試してみれば容易にわかるように、 $G_n(1_1; z)$ は z の多項式の分数で表されるので、試みに式(4)を

$$G_n(1_1; z) \equiv \frac{A_n}{B_n} \quad (5)$$

と置くと、式(4)から A_n と B_n に関する次の関係式が得られる。

$$A_n = B_{n-1} \quad (6)$$

$$\begin{aligned} B_n &= G_1(1_1; z)^{-1} B_{n-1} - A_{n-1} \\ &= G_1(1_1; z)^{-1} B_{n-1} - B_{n-2} \end{aligned} \quad (7)$$

さらにここで、

$$B(x) \equiv B_0 x^0 + B_1 x^1 + \cdots + B_n x^n + \cdots = \sum_{n=0}^{\infty} B_n x^n \quad (8)$$

を定義して、 $B(x) - G_1(1_1; z)^{-1} B(x) + x^2 B(x)$ を考えると、式(7)の関係式から簡単に

$$B(x) = \frac{B_0}{1 - G_1(1_1; z)^{-1} x + x^2} \quad (9)$$

であることが示される。ただしここで、 $B_0 = 1$ と $B_1 = G_1(1_1; z)^{-1}$ は既知である。式(9)の右辺を適当に展開することができれば、結果として z の多項式の分数で表されていたプロパゲーターを、より扱い易い簡潔な式で表現することが可能になる。実際、繰返し単位が単原子の場合($G_1(1_1; z)^{-1} = z$) には $z = 2 \cos \theta$ と置き替えることでこの目的が達成され、種々の一般論を展開する際に有用であった^{1,2)}。そこで、その置き替えを一般化して、式(9)に $(G_1(1_1; z)^{-1} = 2 \cos \theta)$ の置き替えを施すと、式(9)の右辺はよく知られた Poisson 核の展開式⁷⁾から

$$B(x) = B_0 \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\sin(n+1)\theta}{\sin \theta} x^n \quad (10)$$

と展開できる。したがって、式(5),(6),(8),(10)から

$$A_n = B_0 \frac{\sin n\theta}{\sin \theta} \quad (11)$$

$$B_n = B_0 \frac{\sin(n+1)\theta}{\sin \theta} \quad (12)$$

$$G_n(1_1; \theta) = \frac{\sin n\theta}{\sin(n+1)\theta} \quad (13)$$

の結果を得る。ここで、図1の $\underline{c}$ と $\underline{d}$ からわかるように、それぞれの繰返し単位の分子はただかた両隣の分子と結合するだけなので、 $G_1(1_1; z)^{-1} = 2 \cos \theta$ の置き替えが許されることに注意しよう。

こうして鎖状分子の端のプロパゲーターの対角要素が得られると、鎖状および環状分子のプロパゲーターの任意の行列要素が簡単に計算できる^{3,4)}。たとえば n 個の繰返し単位から成る鎖状分子(図1の $\underline{c}$) のプロパゲーターの k_1 対角要素($G_n(k_1; \theta)$) は、 k_1 と $(k-1)_1$ および k_1 と $(k+1)_1$ の間の相互作用をなくした系を非摂動系と考えて Dyson 方程式を適用すると

$$\begin{aligned} G_n(k_1; \theta) &= \frac{1}{G_1(1_1; \theta)^{-1} - G_{n-k}(1_1; \theta) - G_{k-1}(1_1; \theta)} \\ &= \frac{\sin k\theta \sin(n-k+1)\theta}{\sin \theta \sin(n+1)\theta} \end{aligned} \quad (14)$$

と求めることができる。また、 k_1 と $(k+l)_1$ の間のプロパゲーターの非対角要素($G_n(k_1, (K+l)_1; \theta)$) は

$$\begin{aligned} G_n(k_1, (k+l)_1; \theta) &= G_n(k_1; \theta) G_n((k+1)_1[k_1]; \theta) \\ &\quad \times G_n((k+2)_1[k_1, (k+1)_1]; \theta) \\ &\quad \cdots G_n((k+l)_1[k_1, \cdots, (k+l-1)_1]; \theta) \\ &= G_n(k_1; \theta) G_{n-k}(1_1; \theta) \times G_{n-k-1}(1_1; \theta) \\ &\quad \cdots G_{n-k-l+1}(1_1; \theta) \\ &= \frac{\sin k\theta \sin(n-k-l+1)\theta}{\sin \theta \sin(n+1)\theta} \end{aligned} \quad (15)$$

で与えられる. ここで, $G_n(a[b, \dots, x]; \theta)$ は系 $b, \dots, x$ からの原子の効果を取り除いた系のプロパゲーターの a 対角要素を表す. さらに, 環状分子(図 1 の d) についても同様の手続きから

$$R_n(k_1; \theta) = -\frac{\cos \frac{n\theta}{2}}{2 \sin \theta \sin \frac{n\theta}{2}} \quad (16)$$

$$R_n(k_1, (k+l)_1; \theta) = -\frac{\cos \left(\frac{n-l}{2} \right) \theta}{2 \sin \theta \sin \frac{n\theta}{2}} \quad (17)$$

が得られる. ここで, $R_n(k_1; \theta)$ と $R_n(k_1, (k+l)_1; \theta)$ はそれぞれ n 個の繰り返し単位から成る環状分子の k_1 対角要素と k_1 と $(k+l)_1$ 間の非対角要素を表す. これらのプロパゲーターを適当な積分経路に沿って積分すると, 電子密度や結合次数といった量が簡単に得られる⁴⁾.

以上の一般的な議論を見るかぎりでは, 残されていた問題にまつわる困難はさほどのものではなかったかのように見える. しかしこれは, $G_1(1_1; z)^{-1} = 2 \cos \theta$ の置き替えによって, 問題の複雑さをプロパゲーター自体から積分経路へ移したためで, プロパゲーターの表現が単純になったことと引き替えに, 繰り返し単位が変わるごとに z -面と θ -面での積分経路は変化し, これを常に検討しなおさなければならないという面倒さが残っていることを忘れてはならない. このことを具体的に見るために, 図 1 の a と b に対して上述の一般論を適用してみよう.

図 1 の a と b の場合, 繰り返し単位は二原子分子であるので, $G_1(1; z) = z/(z^2 - 1)$ であるから⁴⁾

$$\frac{z^2 - 1}{z} = 2 \cos \theta \quad (18)$$

によって z -面と θ -面の関係が定まる. 式(18)からただちに, z が純虚数の場合には左辺の大きさが常に 2 以上になること, また, $z=0$ の場合には左辺が発散し式(18)が不能になることがわかる. さらに, 式(18)の左辺の大きさが 2 以下であるためには, z が実軸上で $(\sqrt{2}-1) \leq |z| \leq (\sqrt{2}+1)$ の範囲になければならないことが容易に示される. したがって, 図 1 の a と b を扱う場合, 被占軌道に対応する極を内側に含むような積分経路としては, z -面およびそれに対応する θ -面でそれぞれ図 2 の a と b を選べばよいことがわかる. ただしここでは議論を単純にするために系が中性の場合を考えたが, 荷電系への一般化は容易である. 実際に積分を実行する際には, 積分経路のほかさらに dz が θ -面でどう表現されるかが問題になるが, これは $z \neq 0$ に注目して式(18)を形式的に解いて得られる次の関係式のうち

$$z = \cos \theta \pm \sqrt{\cos^2 \theta + 1} \quad (19)$$

$$z^+ \equiv \cos \theta + \sqrt{\cos^2 \theta + 1} \quad (20)$$

$$z^- \equiv \cos \theta - \sqrt{\cos^2 \theta + 1} \quad (21)$$

z^+ と z^- がそれぞれ中性系の被占軌道と空軌道に対応する値を与えることから, 図 2 の a に示したような z -面の右半面で積分経路を動かす場合には, z^+ から得られる

$$dz^+ = - \left\{ 1 + \frac{\cos \theta}{\sqrt{\cos^2 \theta + 1}} \right\} \sin \theta d\theta \quad (22)$$

を用いて dz を書き替えればよい.

積分の具体的な例として, 図 1 の a に示した n 個の繰り返し単位から成る中性の鎖状分子の k_1 における電子密度(q_{k_1}) を求めてみよう. すでによく知られているように, q_{k_1} は

Fig. 2 Integration contours which enclose the poles corresponding to the occupied molecular orbital energies (half-filled case)

1: $z = \sqrt{2} - 1; \theta = \pm \pi$

5: $z = \sqrt{2} + 1; \theta = 0$

a: $G_1(1_1)^{-1} = \frac{z^2 - 1}{z}$

b: $\frac{z^2 - 1}{z} = 2 \cos \theta$

$$q_{k_1} = \frac{1}{2\pi i} \int_c dz G_n(k_1; z) \quad (23)$$

で与えられる⁴⁾。ただし、以下のすべての式の中で、積分記号はスピン和を同時にとることも意味していると約束する。式(23)に式(14)と式(22)を代入して積分を実行すると

$$q_{k_1} = -\frac{1}{2} \frac{1}{2\pi i} \int_c d\theta \left\{ 1 + \frac{\cos \theta}{\sqrt{\cos^2 \theta + 1}} \right\} \times \frac{\sin k\theta \sin (n-k+1)\theta}{\sin (n+1)\theta} \quad (24a)$$

$$= -\frac{1}{n+1} \sum_j (-1)^j \left\{ 1 + \frac{\cos \theta_j}{\sqrt{\cos^2 \theta_j + 1}} \right\} \sin k\theta_j \times \sin (n-k+1)\theta_j \quad (24)$$

を得る。ただし

$$\theta_j = \frac{\pi}{n+1} j, j = \pm 1, \pm 2, \dots, \pm n \quad (25)$$

である。ここで、式(24a)の右辺の1/2の因子は、 θ -面上での積分経路の一回転が、上での積分経路の二回転に相当することから導入されたものであることに注意しておこう。また、式(23a)の被積分関数の極のうち $\cos^2 \theta + 1$ に起因する、 $\theta = \pm \pi/2 + \ln(\sqrt{2} + 1)$ と $\theta = \pm \pi/2 + \ln(\sqrt{2} - 1)$ は図2のbの積分経路の外にあり、積分値には寄与しない。式(24)を三角関数の積を和に直す公式を利用して整理すると

$$q_{k_1} = \frac{n}{n+1} - \frac{1}{n+1} \sum_{j=1}^n \cos 2k\theta_j + \frac{1}{n+1} \sum_{j=1}^n \frac{\cos \theta_j}{\sqrt{\cos^2 \theta_j + 1}} (1 - \cos 2k\theta_j) \quad (26)$$

と書き替えられる。ここで、式(26)の中の θ_j を $n=2m$ と $n=2m+1$ との二つの場合にわけて具体的に書き出してみると、式(25)からわかるように

$$(n=2m)$$

$$\theta_j = \frac{1}{2m+1} \pi, \frac{2}{2m+1} \pi, \dots, \frac{m}{2m+1} \pi, \frac{m+1}{2m+1} \pi, \dots, \frac{2m-1}{2m+1} \pi, \frac{2m}{2m+1} \pi$$

$$= \frac{1}{2m+1} \pi, \frac{2}{2m+1} \pi, \dots, \frac{m}{2m+1} \pi, \pi - \frac{m}{2m+1} \pi, \dots, \pi - \frac{2}{2m+1} \pi, \pi - \frac{1}{2m+1} \pi \quad (27)$$

$$(n=2m+1)$$

$$\theta_j = \frac{1}{2(m+1)} \pi, \frac{2}{2(m+1)} \pi, \dots, \frac{m}{2(m+1)} \pi, \frac{m+1}{2(m+1)} \pi, \frac{m+2}{2(m+1)} \pi, \dots, \frac{2m}{2(m+1)} \pi, \frac{2m+1}{2(m+1)} \pi$$

$$= \frac{1}{2(m+1)} \pi, \frac{2}{2(m+1)} \pi, \dots, \frac{m}{2(m+1)} \pi, \frac{\pi}{2}, \pi - \frac{m}{2(m+1)} \pi, \dots, \pi - \frac{2}{2(m+1)} \pi, \pi - \frac{1}{2(m+1)} \pi \quad (28)$$

であるから

$$\cos(\pi - ax) = -\cos ax \quad (29)$$

$$\cos(2k\pi - bx) = \cos bx \quad (30)$$

の関係を利用することで、式(26)の第3項が正確に零となることが示される。また、式(26)の第2項はよく知られた

$$\sum_{r=1}^n \cos rx = \frac{\cos \frac{(n+1)x}{2} \sin \frac{nx}{2}}{\sin \frac{x}{2}} \quad (31)$$

の公式⁷⁾を利用すると

$$-\frac{1}{n+1} \sum_{j=1}^n \cos \frac{2k\pi}{n+1} j = \frac{1}{n+1} \quad (32)$$

であることが示される。よって、図1のaがnの値のいかんを問わず常に交互系であることから予測されたとおり⁸⁾

$$q_{k_1} = 1 \quad (33)$$

の結果が得られる。

次に図1のbに示したような中性の環状分子の k_1 における電子密度を求めてみよう。鎖状系がnの値のいかんにかかわらず交互系であったのに対して、環状系はnが奇の場合には非交互系であり、nが偶の場合には交互系であることに、まず注意しておこう。上述の鎖状分子の場合と同様にして、式(16), (22), (23)から

$$q_{k_1} = \frac{1}{2} \frac{1}{4\pi i} \int_c d\theta \left\{ 1 + \frac{\cos \theta}{\sqrt{\cos^2 \theta + 1}} \right\} \frac{\cos \frac{n\theta}{2}}{\sin \frac{n\theta}{2}}$$

$$= \frac{1}{n} \sum_j \left\{ 1 + \frac{\cos \theta_j}{\sqrt{\cos^2 \theta_j + 1}} \right\} \quad (34)$$

を得る。ただし

$$\theta_j = \frac{2\pi}{n} j \quad (35)$$

$$n = \text{奇} : j = 0, \pm 1, \dots, \pm \frac{n-1}{2} \quad (36)$$

$$n = \text{偶} : j = 0, \pm 1, \dots, \pm \left(\frac{n}{2} - 1 \right), -\frac{n}{2} \quad (37)$$

である。ここで、nが偶の場合と奇の場合にわけて、式(34)の値をさらに詳しく検討してみよう。まずnが偶の場合、式(34)が θ_j の正負に関して偶であることに注意すると

$$n = \text{偶}$$

$$q_{k_1} = \frac{1}{n} \left(1 + \frac{1}{\sqrt{2}} \right) + \frac{2}{n} \sum_{j=1}^{n/2-1} \left\{ 1 + \frac{\cos \theta_j}{\sqrt{\cos^2 \theta_j + 1}} \right\} + \frac{1}{n} \left(1 - \frac{1}{\sqrt{2}} \right) \quad (38a)$$

$$= 1 + \frac{2}{n} \sum_{j=1}^{n/2-1} \frac{\cos \theta_j}{\sqrt{\cos^2 \theta_j + 1}} \quad (38)$$

を得る。ただし、式(38 a)の第1項と第3項はそれぞれ $j=0$ と $j=-n/2$ からの寄与を表す。また式(38)の第2項は、 θ_j を $n=4m$ と $n=4m+2$ の場合にわけて書き下し、式(29)の関係をういれただちに示されるように、式(26)の第3項が零になったのと同様に、正確に零になる。したがって、nが偶の場合には図2のbの構造を持った中性の環状分子の k_1 における電子密度は

$$n = \text{偶}$$

$$q_{k_1}=1 \quad (39)$$

になる. 続いて n が奇の場合を考えると, 式(34),(35),(36)から

$n=奇$

$$q_{k_1} = \frac{1}{n} \left(1 + \frac{1}{\sqrt{2}} \right) + \frac{2}{n} \sum_{j=1}^{n-1/2} \left\{ 1 + \frac{\cos \theta_j}{\sqrt{\cos^2 \theta_j + 1}} \right\} \quad (40a)$$

$$= 1 + \frac{\sqrt{2}}{2n} + \frac{2}{n} \sum_{j=1}^{n-1/2} \frac{\cos \theta_j}{\sqrt{\cos^2 \theta_j + 1}} \quad (40)$$

を得る. ここで, 式(40 a)の第1項は $j=0$ からの寄与を表す.

n が偶の場合にはさらに簡化が可能であったが, n が奇の場合には式(40)をさらに簡単な数式に変形することはできなかった.

鎖状分子と環状分子の q_{k_1} を具体的に計算したが, これと同様の手続きを用いれば, 結合次数や全エネルギー, また種々の分極率も簡単に求めることができる.

3 結 論

繰り返し単位が単原子の場合に有効であった三角関数を用いてプロパゲーターを表す方法を, 繰り返し単位が内部構造を持つ分子の場合に一般化し, 扱い易い単純な形で同種分子が繰り返し結

合して生成した鎖状および環状分子のプロパゲーターを一般的に表す方法を与えた.

この方法を具体的に, 二原子分子が繰り返し連なってできた, 鎖状および環状分子に適用し電子密度 q_{k_1} を計算した.

- 1) S. Aono, T. Ohmae, K. Nishikawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **54**, 1645(1981).
- 2) T. Ohmae, K. Nishikawa, K. Deguchi, S. Aono, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **54**, 2857, 3296(1981); T. Ohmae, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **58**, 47, 634(1985); T. Ohmae, K. Nishikawa, S. Aono, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **58**, 294(1985).
- 3) S. Aono, K. Nishikawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **53**, 3418(1980).
- 4) 樋口治郎編, 青野茂行, “分子の電子状態”, 共立出版(1986) pp. 143~160.
- 5) P. W. Anderson, *Phys. Rev.*, **105**, 1388(1957).
- 6) E. N. Economou, “Green’s Functions in Quantum Physics”, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, (1979) p. 230.
- 7) 森口繁一, 宇田川銑久, 一松 信, “数学公式II”, 岩波書店(1957) p. 17, 141.
- 8) 藤永 茂, “分子軌道法”, 岩波書店(1980) pp. 339~347 とその参考文献.

Application of Hückel Propagator Method to the Linear Chain and the Ring Molecules with Same Molecular Units

Takayuki OHMAE

Faculty of Home Economics, Yamaguchi Women's University;
3-2-1, Sakurabatake, Yamaguchi-shi 753 Japan

The propagators of the chain and the ring molecules with same molecular units are expressed in terms of trigonometrical functions. These expressions are convenient to practical calculations of several quantum chemical quantities. For exercises, the charge density of the chain and the ring molecules with same diatomic molecular units are calculated.