

# 基礎量子化学

7月3日

2010年4月～8月

7月2日 第12回

## 14. ヒュッケル近似

担当教員:

福井大学大学院工学研究科生物応用化学専攻准教授

前田史郎

E-mail: smaeda@u-fukui.ac.jp

URL: http://acbio2.acbio.u-fukui.ac.jp/phychem/maeda/kougi

学科の公式ホームページから授業資料のページへリンクしてあります

「学科公式ホームページ-カリキュラム・授業のシラバス」から「各教員の担当授業ページ-前田(史)教員のページ」をクリックしてください。

教科書:

アトキンス物理化学(第8版)、東京化学同人

10章 原子構造と原子スペクトル

11章 分子構造



1

## 2010年度 授業内容

- |                    |                   |
|--------------------|-------------------|
| 1. 水素型原子の構造とスペクトル  | 9. 等核二原子分子        |
| 2. 原子オービタルとそのエネルギー | 10. 多原子分子         |
| 3. スペクトル遷移と選択律     | 11. 混成オービタル       |
| 4. 多電子原子の構造        | 12. 分子軌道法         |
| 5. 一重項状態と三重項状態     | 13. 変分原理          |
| 6. ボルン・オッペンハイマー近似  | 14. ヒュッケル分子軌道法(1) |
| 7. 原子価結合法          | 15. ヒュッケル分子軌道法(2) |
| 8. 水素分子            |                   |

2

6月26日

7月3日

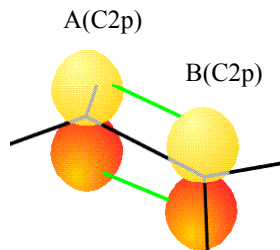
(1) エチレンの $\pi$ オービタルを、分子面に垂直な $C2p$ オービタルのLCAO-MOとして表すと①式のように書ける。

$$\psi = c_A A + c_B B \quad \text{①}$$

変分法を用いて永年方程式を求めると⑬式が得られる。

$$\begin{vmatrix} \alpha - E & \beta - ES \\ \beta - ES & \alpha - E \end{vmatrix} = 0 \quad \text{⑬}$$

ヒュッケル近似を用いて分子オービタル $1\pi$ と $2\pi^*$ のエネルギーを求めよ。



3

11・6(a) エテン(エチレン)とフロンティアオービタル

エチレンにヒュッケル近似を適用すると⑬は次のように簡単になる。

$$\begin{vmatrix} \alpha - E & \beta \\ \beta & \alpha - E \end{vmatrix} = 0 \quad \text{⑬}$$

行列式を展開すると、

$$(\alpha - E)^2 - \beta^2 = 0$$

$$E^2 - 2\alpha E + \alpha^2 - \beta^2 = 0$$

$$\therefore E_{\pm} = \alpha \pm \sqrt{\alpha^2 - (\alpha^2 - \beta^2)}$$

$$= \alpha \pm \beta$$

全エネルギー $E_{\pi}$ は

$$E_{\pi} = 2E_{1\pi} = 2\alpha + 2\beta$$

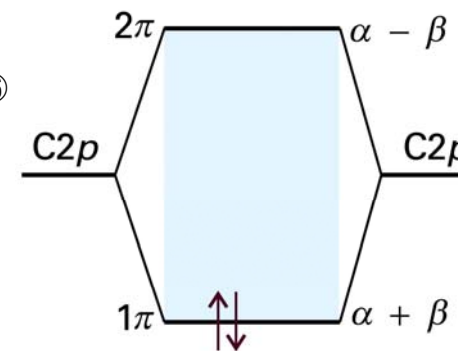


Figure 11-38  
Modern Physical Chemistry, Eighth Edition  
© 2004 Peter Atkins and Julio de Paula

図11・38 エチレンのヒュッケル分子オービタルのエネルギー準位図

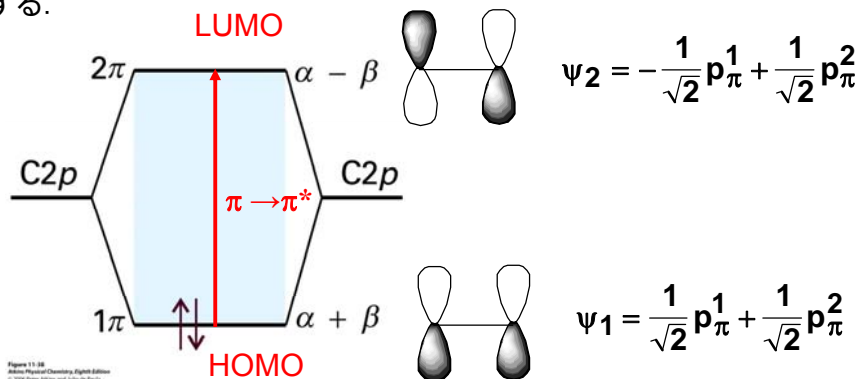
4

エチレンでは

最高被占分子オービタル(HOMO) →  $1\pi$ オービタル

最低空分子オービタル(LUMO) →  $2\pi^*$ オービタル

である。これら二つのオービタルは、エチレンのフロンティアオービタルを形成する。



$\pi \rightarrow \pi^*$ の励起エネルギーは $|E_- - E_+| = 2|\beta|$ である。

5

LCAO-MOの係数の決め方

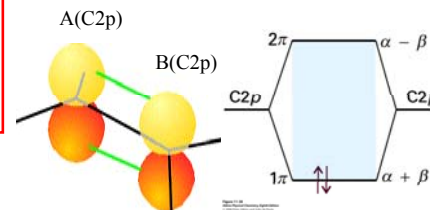
①変分法で求めたエネルギー固有値を永年方程式に代入して係数の比を求める。

②波動関数の規格化条件から係数を計算する。

永年方程式

7月3日

$$\begin{cases} c_A(\alpha - E) + c_B\beta = 0 \\ c_B(\alpha - E) + c_A\beta = 0 \end{cases}$$



結合性オービタル $1\pi(E_+)$ では、

$$\begin{aligned} E_+ &= \alpha + \beta \\ c_A(\alpha - \alpha - \beta) + c_B\beta &= 0 \\ -c_A\beta + c_B\beta &= 0 \end{aligned}$$

$$\therefore \frac{c_A}{c_B} = 1$$

反結合性オービタル $2\pi^*(E_-)$ では、

$$\begin{aligned} E_- &= \alpha - \beta \\ c_A(\alpha - \alpha + \beta) + c_B\beta &= 0 \\ c_A\beta + c_B\beta &= 0 \end{aligned}$$

$$\therefore \frac{c_A}{c_B} = -1$$

p441

6

$$\begin{cases} \Psi_+ = c_A(A+B), & E_+ = \alpha + \beta \\ \Psi_- = c_A(A-B), & E_- = \alpha - \beta \end{cases}$$

規格化を行うと、

$$\begin{aligned} \int \Psi_+^2 d\tau &= c_A^2 \int A^2 d\tau + c_A^2 \int B^2 d\tau + 2c_A^2 \int AB d\tau \\ &= 2c_A^2 + 2c_A^2 S = 2c_A^2 \\ &= 1 \end{aligned}$$

$$\therefore c_A = \frac{1}{\sqrt{2}}$$

$$\begin{aligned} \int \Psi_-^2 d\tau &= c_A^2 \int A^2 d\tau + c_A^2 \int B^2 d\tau - 2c_A^2 \int AB d\tau \\ &= 2c_A^2 - 2c_A^2 S = 2c_A^2 \\ &= 1 \end{aligned}$$

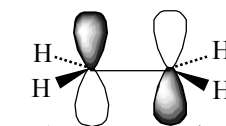
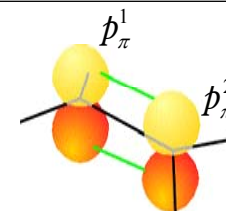
$$\therefore c_A = \frac{1}{\sqrt{2}}$$

p441

7

したがって、

$$\begin{cases} \Psi_+ = \frac{1}{\sqrt{2}}(p_\pi^1 + p_\pi^2), & E_+ = \alpha + \beta \\ \Psi_- = \frac{1}{\sqrt{2}}(p_\pi^1 - p_\pi^2), & E_- = \alpha - \beta \end{cases}$$



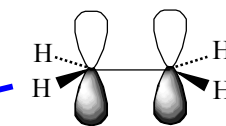
$$\Psi_- = \frac{1}{\sqrt{2}} p_\pi^1 - \frac{1}{\sqrt{2}} p_\pi^2$$

$E_- = \alpha - \beta$

$E_+ = \alpha + \beta$

$E_+ = \alpha + \beta$

A



$$\Psi_+ = \frac{1}{\sqrt{2}} p_\pi^1 + \frac{1}{\sqrt{2}} p_\pi^2$$

7月3日

8

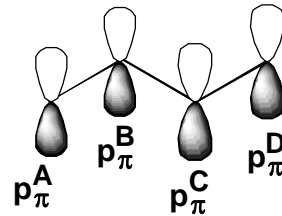
11・6(c) ブタジエンと $\pi$ 電子結合エネルギー

ブタジエンにヒュッケル近似を適用すると⑬は次のように簡単になる。

$$\begin{vmatrix} \alpha - E & \beta & 0 & 0 \\ \beta & \alpha - E & \beta & 0 \\ 0 & \beta & \alpha - E & \beta \\ 0 & 0 & \beta & \alpha - E \end{vmatrix} = 0 \quad (17)$$

各要素を $\beta$ で割って、 $(\alpha - E)/\beta = x$ とおくと、

$$\begin{vmatrix} x & 1 & 0 & 0 \\ 1 & x & 1 & 0 \\ 0 & 1 & x & 1 \\ 0 & 0 & 1 & x \end{vmatrix} = 0 \quad (18)$$



p447 9

## 行列式の展開

行列 $A=(a_{ij})$ を $n$ 次の正方行列、 $\det(A)$ をその行列式とする。

(1) $n=1$ のとき、 $\det(A)=a_{11}$

$$\det(A) = \begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} \\ a_{21} & a_{22} \end{vmatrix} = a_{11}a_{22} - a_{12}a_{21}$$

(2) $n=2$ のとき、 $\det(A)=a_{11}a_{22}-a_{12}a_{21}$

(3) $n \geq 2$ のとき、**行列 $A$ の行 $i$ と列 $j$ を削除して作った $(n-1)$ 次の行列式を $M_{ij}$ で表し、 $A$ の小行列式という。**

行列 $A=(a_{ij})$ の余因子 $A_{ij}$ を次のように定義する。

$$A_{ij} = (-1)^{i+j} M_{ij}$$

そうすると、 $A$ の行列式 $\det(A)$ を次のように展開できる。

$$\det(A) = \sum_{j=1}^n a_{ij} A_{ij} = \sum_{j=1}^n (-1)^{i+j} a_{ij} M_{ij}$$

10

## 行列式の展開の例題

何行目あるいは何列目を使って展開しても結果は同じになるが、行列の要素がゼロを含むときは、**ゼロを多く含む行または列を選んで展開すると計算が簡単になる。**

下の例では、ゼロを2個含む1行目を使って展開しているのが、実際に計算しなければならない余因子は1行2列の余因子だけである。

$$\begin{vmatrix} 0 & -2 & 0 \\ -1 & 3 & 1 \\ 4 & 2 & 1 \end{vmatrix} = 0 + (-1)^{1+2}(-2) \begin{vmatrix} -1 & 1 \\ 4 & 1 \end{vmatrix} + 0 = -10$$

11

行列式⑬を展開する。余因子は次のようになる。

$$\begin{vmatrix} x & 1 & 0 & 0 \\ 1 & x & 1 & 0 \\ 0 & 1 & x & 1 \\ 0 & 0 & 1 & x \end{vmatrix} = 0 \quad (18)$$

$$a_{11}A_{11} = x \begin{vmatrix} 1 & 1 \\ 0 & 1 & x \end{vmatrix} = x(x^3 - 2x)$$

$$a_{12}A_{12} = (-1) \begin{vmatrix} 1 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & x \end{vmatrix} = -(x^2 - 1)$$

$$a_{13}A_{13} = a_{14}A_{14} = a_{31}A_{31} = a_{41}A_{41} = a_{42}A_{42} = a_{24}A_{24} = 0$$

⋮

以下省略。各自で計算してみてください。

12

他の余因子もすべて計算すると,

$$\det(A) = \sum_j a_{ij} A_{ij} = \sum_j (-1)^{i+j} a_{ij} M_{ij} = 4x^4 - 12x^2 + 4 = 0$$

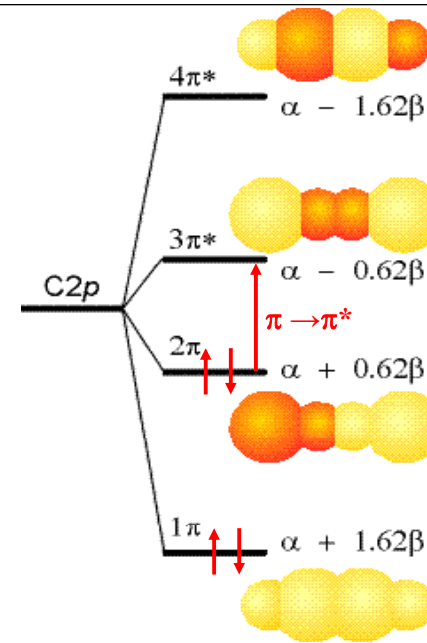
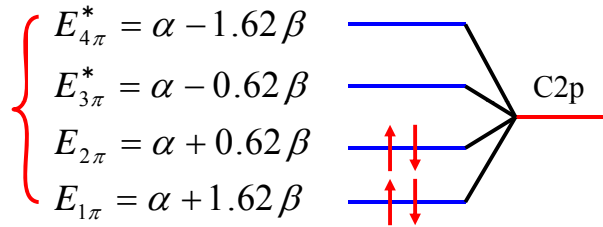
$$x^4 - 3x^2 + 1 = 0$$

$$x^2 = \frac{3 \pm \sqrt{9-4}}{2}$$

$$\therefore x = \pm \sqrt{\frac{3 \pm \sqrt{5}}{2}}$$

$$x = \pm 1.62, \pm 0.62$$

$x = (\alpha - E)/\beta$ とおいたので,  $E = \alpha - \beta x$ , である. エネルギー準位図は上の  
ように書け, 基底状態の電子配置では, 4つの電子は $E_{1\pi}$ と $E_{2\pi}$ に入る.



全エネルギー $E_{\pi}$ は

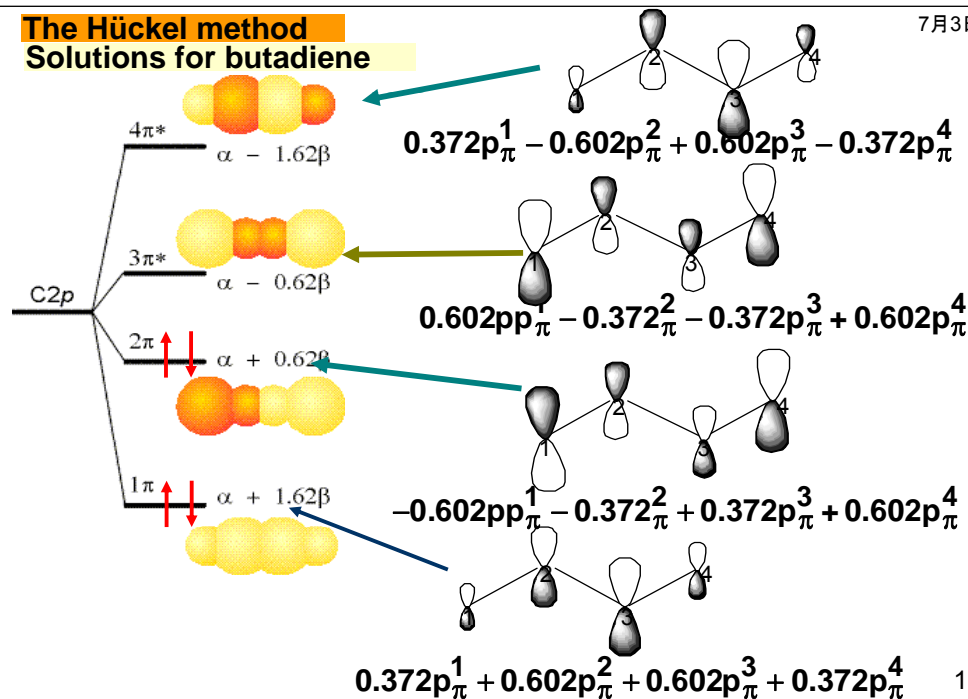
$$\begin{aligned} E_{\pi} &= 2E_{1\pi} + 2E_{2\pi} \\ &= 4\alpha + 2(0.62 + 1.62)\beta \\ &= 4\alpha + 4.48\beta \end{aligned}$$

$\pi \rightarrow \pi^*$ の励起エネルギーは

$$|E_{3\pi^*} - E_{2\pi}| = 1.24|\beta| \text{ である.}$$

図14・42 ブタジエンのヒュッケル分子オービタルのエネルギー準位と, 対応する $\pi$ オービタルを上から見た図. オービタルが局在していないことに注意せよ.

### The Hückel method Solutions for butadiene



### Simple Huckel Method Calculation

単純ヒュッケル法  
計算出力例

butadiene

File of Result Data = butadiene

Number of Pi-orbitals = 4

Number of Electrons = 4

Lower Triangle of Huckel Secular Equation

$$\begin{array}{cccc} & 1 & 2 & 3 & 4 \\ 1: & 0.00 & & & \\ 2: & 1.00 & 0.00 & & \\ 3: & 0.00 & 1.00 & 0.00 & \\ 4: & 0.00 & 0.00 & 1.00 & 0.00 \end{array}$$

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

Hückel分子軌道法計算プログラム

首都大学東京 理工学研究科 分子物質化学専攻

理論化学研究室(波田研究室) <http://riron01.chem.metro-u.ac.jp/>

Orbital Energies and Molecular Orbitals

	$\alpha + 1.62\beta$				
	1	2	3	4	
-x	1.61803	0.61803	-0.61803	-1.61803	各準位のエネルギー
Occp	2.00	2.00	0.00	0.00	各準位の電子数
1	0.37175	-0.60150	0.60150	0.37175	各2pオービタ ルのLCAO- MOの係数
2	0.60150	-0.37175	-0.37175	-0.60150	
3	0.60150	0.37175	-0.37175	0.60150	
4	0.37175	0.60150	0.60150	-0.37175	

Total Pi-Electron Energy = ( 4 ) x alpha + ( 4.47214 ) x beta  
 Resonance Energy = ( 0.47214 ) x beta

全エネルギー  $E_\pi$  は、  $E_\pi = 4\alpha + 4.47\beta$   
 非局在化安定化エネルギー (Resonance Energy) は  $0.47\beta$  である。

Orbital Energies and Molecular Orbitals

		HOMO	LUMO		
	1	2	3	4	
-x	1.61803	0.61803	-0.61803	-1.61803	各準位のエネルギー
Occp	2.00	2.00	0.00	0.00	各準位の電子数
1	0.37175	-0.60150	0.60150	0.37175	各2pオービタ ルのLCAO- MOの係数
2	0.60150	-0.37175	-0.37175	-0.60150	
3	0.60150	0.37175	-0.37175	0.60150	
4	0.37175	0.60150	0.60150	-0.37175	

Total Pi-Electron Energy = ( 4 ) x alpha + ( 4.47214 ) x beta  
 Resonance Energy = ( 0.47214 ) x beta



$0.372p_\pi^1 + 0.602p_\pi^2 + 0.602p_\pi^3 + 0.372p_\pi^4$      $-0.602pp_\pi^1 - 0.372p_\pi^2 + 0.372p_\pi^3 + 0.602p_\pi^4$

4:  $-1.6180\beta$   
 $+0.3717 \times 1 - 0.6015 \times 2 + 0.6015 \times 3 - 0.3717 \times 4$

3:  $-0.6180\beta$   
 $-0.6015 \times 1 + 0.3717 \times 2 + 0.3717 \times 3 - 0.6015 \times 4$

2:  $0.6180\beta$   
 $+0.6015 \times 1 + 0.3717 \times 2 - 0.3717 \times 3 - 0.6015 \times 4$

1:  $1.6180\beta$   
 $+0.3717 \times 1 + 0.6015 \times 2 + 0.6015 \times 3 + 0.3717 \times 4$

真上から見た図

$4\pi^*$      $0.372p_\pi^1 - 0.602p_\pi^2 + 0.602p_\pi^3 - 0.372p_\pi^4$

LUMO     $0.602pp_\pi^1 - 0.372p_\pi^2 - 0.372p_\pi^3 + 0.602p_\pi^4$

HOMO     $-0.602pp_\pi^1 - 0.372p_\pi^2 + 0.372p_\pi^3 + 0.602p_\pi^4$

$2\pi$      $0.372p_\pi^1 + 0.602p_\pi^2 + 0.602p_\pi^3 + 0.372p_\pi^4$

$1\pi$

$\pi \rightarrow \pi^*$  遷移

ヒュッケル近似: 結合次数と電子密度

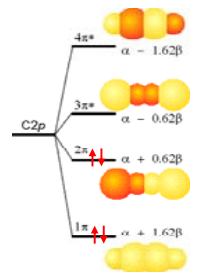
クールソンは結合次数  $p_{ab}$  を次式のように定義した。

$$p_{ab} = \sum_{\mu=1}^{\text{HOMO}} n_\mu c_{a\mu} c_{b\mu}$$

ここで、 $n_\mu$  は、 $\mu$  番目の分子軌道を占める電子数 (ブタジエンの場合は、 $\mu=1$  と 2 に関して各 2 個である)。 $c_{a\mu}$  は、 $\mu$  番目の MO の  $a$  番目の原子軌道の係数である。

各炭素原子上の電子密度は次式で表わされる。

$$q_a = \sum_{\mu=1}^{\text{HOMO}} n_\mu c_{a\mu}^2$$



ブタジエンの各結合の結合次数

7月3日

	$\phi[1]$	$\phi[2]$	$\phi[3]$	$\phi[4]$
$\chi[1]$	+0.3717	+0.6015	-0.6015	+0.3717
$\chi[2]$	+0.6015	+0.3717	+0.3717	-0.6015
$\chi[3]$	+0.6015	-0.3717	+0.3717	+0.6015
$\chi[4]$	+0.3717	-0.6015	-0.6015	-0.3717

$$p_{ab} = \sum_{\mu=1}^{\text{HOMO}} n_{\mu} c_{a\mu} c_{b\mu}$$

$$p_{12} = \sum_{\mu=1}^2 2c_{1\mu} c_{2\mu} = 2c_{11}c_{21} + 2c_{12}c_{22}$$

$\mu=1, a=1, b=2$        $\mu=2, a=1, b=2$

$$= 2 \times 0.3717 \times 0.6015 + 2 \times 0.6015 \times 0.3717$$

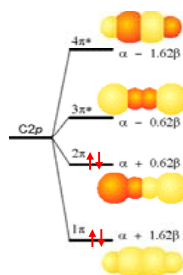
$$= 0.8943$$

$$p_{23} = \sum_{\mu=1}^2 2c_{2\mu} c_{3\mu} = 2c_{21}c_{31} + 2c_{22}c_{32}$$

$\mu=1, a=2, b=3$        $\mu=2, a=2, b=3$

$$= 2 \times 0.6015 \times 0.6015 + 2 \times 0.3717 \times (-0.3717)$$

$$= 0.4473$$



21

ブタジエンの各炭素原子上の電子密度

7月3日

	$\phi[1]$	$\phi[2]$	$\phi[3]$	$\phi[4]$
$\chi[1]$	+0.3717	+0.6015	-0.6015	+0.3717
$\chi[2]$	+0.6015	+0.3717	+0.3717	-0.6015
$\chi[3]$	+0.6015	-0.3717	+0.3717	+0.6015
$\chi[4]$	+0.3717	-0.6015	-0.6015	-0.3717

$$q_a = \sum_{\mu=1}^{\text{HOMO}} n_{\mu} c_{a\mu}^2$$

$$q_1 = \sum_{\mu=1}^2 2c_{1\mu}^2 = 2c_{11}^2 + 2c_{12}^2$$

$$= 2 \times (0.3717^2 + 0.6015^2)$$

$$= 1.0000$$

$$q_3 = \sum_{\mu=1}^2 2c_{3\mu}^2 = 2c_{31}^2 + 2c_{32}^2$$

$$= 2 \times \{0.6015^2 + (-0.3717^2)\}$$

$$= 1.0000$$

$$q_2 = \sum_{\mu=1}^2 2c_{2\mu}^2 = 2c_{21}^2 + 2c_{22}^2$$

$$= 2 \times (0.6015^2 + 0.3717^2)$$

$$= 1.0000$$

$$q_4 = \sum_{\mu=1}^2 2c_{4\mu}^2 = 2c_{41}^2 + 2c_{42}^2$$

$$= 2 \times (0.3717^2 + 0.6015^2)$$

$$= 1.0000$$

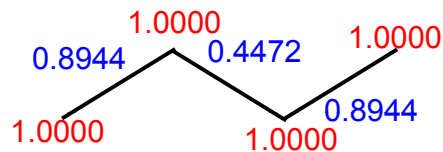
22

結合次数と電子密度

7月3日

	C1	C2	C3	C4
C1	1.0000	0.8944	0.0000	-0.4472
C2	0.8944	1.0000	0.4472	0.0000
C3	0.0000	0.4472	1.0000	0.8944
C4	-0.4472	0.0000	0.8944	1.0000

この表の対角要素は電子密度, 非対角要素は結合次数を表わしている。



23

Electron Population on atom

$\pi$ 電子密度

7月3日

atom Population

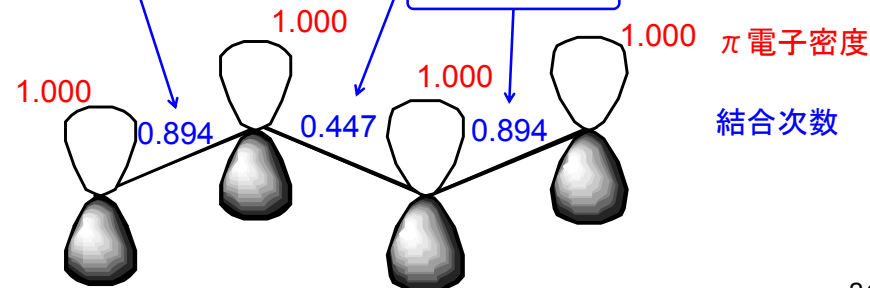
1	1.00000
2	1.00000
3	1.00000
4	1.00000

単純ヒュッケル法  
計算出力例

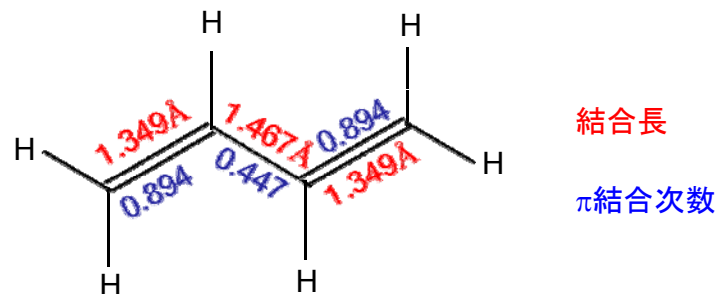
結合次数:  $\pi$ 電子がどの程度非局在化したかを表すパラメータ

Bond-Order Matrix

2-1	0.89443	3-1	0.00000	3-2	0.44721
4-1	-0.44721	4-2	0.00000	4-3	0.89443



24



- (1) 両端の2重結合C1-C2(C3-C4)はπ結合次数が1より減少し(0.894), エチレンより弱く長くなっている(1.349Å).
- (2) 中央の単結合C2-C3のπ結合次数は0より大きくなって(0.447), 二重結合性を帯びて短くなっている(1.467Å).

## 14・9 ヒュッケル近似

## (d) ベンゼンと芳香族安定性

ベンゼンにヒュッケル近似を適用すると永年方程式は次のようになる。ベンゼンは環状であるからC<sub>1</sub>とC<sub>6</sub>が隣り合っているので、要素 $a_{16}=a_{61}=\beta$ となる。

$$\begin{vmatrix} \alpha - E & \beta & 0 & 0 & 0 & \beta \\ \beta & \alpha - E & \beta & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \beta & \alpha - E & \beta & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \beta & \alpha - E & \beta & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \beta & \alpha - E & \beta \\ \beta & 0 & 0 & 0 & \beta & \alpha - E \end{vmatrix} = 0$$

ブタジエンのときと同様に展開すると、

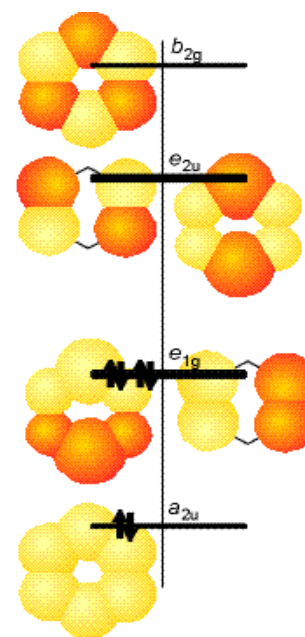
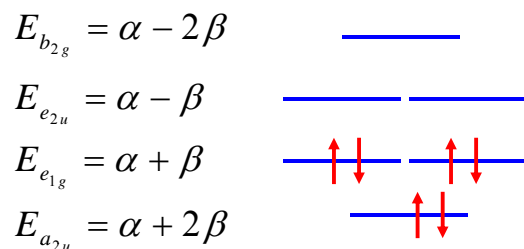
$$x^6 - 6x^4 + 9x^2 - 4 = 0$$

$$x^6 - 6x^4 + 9x^2 - 4 = 0$$

$$\text{解は } x = \frac{\alpha - E}{\beta} = \pm 2, \quad \pm 1 \text{ (2重) である.}$$

したがって、分子オービタルのエネルギーは次のようになる。

$$E = \alpha \pm 2\beta, \quad \alpha \pm \beta, \quad \alpha \pm \beta$$



全エネルギー $E\pi$ は

$$\begin{aligned} E\pi &= 2E_{a_{2u}} + 4E_{e_{1g}} \\ &= 2(\alpha + 2\beta) + 2(\alpha + \beta) \\ &= 6\alpha + 8\beta \end{aligned}$$

一方、ヘキサトリエンでは

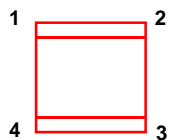
$$\begin{aligned} E\pi &= 3 \times E\pi(\text{エチレン}) \\ &= 3 \times 2(\alpha + \beta) = 6\alpha + 6\beta \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{非局在化エネルギー} &= (6\alpha + 8\beta) - (6\alpha + 6\beta) \\ &= 2\beta \end{aligned}$$

したがって、ベンゼンの非局在化エネルギーは $2\beta = -150 \text{ kJ mol}^{-1}$ であり、ブタジエンの場合の約4倍と大きい。これを芳香族安定性という。

## 例題 11・5 非局在化エネルギーの見積もり

ヒュッケル近似を使ってシクロブタジエンの $\pi$ オービタルに対する永年方程式を書き、これを展開せよ。



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

ブタジエンと違って、C1とC4が繋がっている(結合している)ので、行列式の1行4列および4行1列の成分が“1”になっている。

## Simple Huckel Method Calculation

出力例

Cyclobutadiene

File of Result Data = cyclobutadiene.txt

Number of Pi-orbitals = 4

Number of Electrons = 4

Lower Triangle of Huckel Secular Equation

```

1  2  3  4
1: 0.00
2: 1.00 0.00
3: 0.00 1.00 0.00
4: 1.00 0.00 1.00 0.00

```

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

Hückel分子軌道法計算プログラム

首都大学東京 理工学研究科 分子物質化学専攻

理論化学研究室(波田研究室) <http://riron01.chem.metro-u.ac.jp/>

## Orbital Energies and Molecular Orbitals

	1	2	3	4
$-x$	2.00000	0.00000	0.00000	-2.00000
Occp	2.00	1.00	1.00	0.00
1	-0.50000	0.00000	-0.70711	-0.50000
2	-0.50000	-0.70711	0.00000	0.50000
3	-0.50000	0.00000	0.70711	-0.50000
4	-0.50000	0.70711	0.00000	0.50000

Total Pi-Electron Energy = ( 4 ) x alpha + ( 4.00000 ) x beta

Resonance Energy = ( 0.00000 ) x beta

全エネルギー $E_{\pi}$ は、 $E_{\pi} = 4\alpha + 4\beta$

非局在化安定化エネルギー(Resonance Energy)はゼロである。

Electron Population on atom  $\pi$ 電子密度

atom Population

```

1  1.00000
2  1.00000
3  1.00000
4  1.00000

```

Bond-Order Matrix 結合次数

```

2- 1  0.50000  3- 1  0.00000  3- 2  0.50000
4- 1  0.50000  4- 2  0.00000  4- 3  0.50000

```

	1	2	3	4
1	1.000	0.500	0.000	0.000
2	0.500	1.000	0.000	0.000
3	0.000	0.000	1.000	0.500
4	0.000	0.000	0.500	1.000



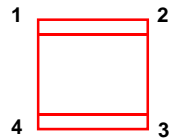
7月2日, 番号, 氏名

(1) 例題11・5 非局在化エネルギーの見積もり

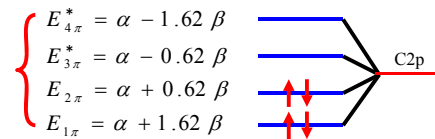
ヒュッケル近似を使ってシクロブタジエンの $\pi$ オービタルに対する永年方程式を書き, これを展開せよ.

そして,

- ① 4つのエネルギー準位のエネルギー
- ② 全エネルギー $E_{\pi}$
- ③ 非局在化エネルギー



を求め, ブタジエンの例にならってエネルギー準位図を描いて基底電子配置を示せ.



(2) 質問, 感想, 意見など.

1,3-ブタジエンのエネルギー準位図