基礎量子化学

2013年4月～8月

7月12日　第13回

担当教員:
福井大学大学院工学研究科生物応用化学専攻教授
前田史郎
E-mail：smaeda@u-fukui.ac.jp
URL：http://acbio2.acbio.u-fukui.ac.jp/phychem/maeda/kougi

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

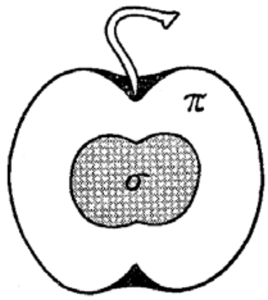
11章　分子構造

分子軌道法

多原子分子系の分子オービタル

11・6　ヒュッケル近似

ヘテロ原子を含むπ電子系



参考書：「基礎量子化学」，菊池修，朝倉書店(1997)

ヘテロ原子を含むπ電子系

窒素原子Nや酸素原子Oにも2pオービタルがあり，炭素原子Cとπ結合を作る．ヘテロ原子に対してさまざまなパラメータセットが提案されている．ストライトウィーザーがまとめた値を下の表に示す．a_xはクーロン積分，b_{xy}は共鳴積分を表している．クーロン積分のN原子とO原子については，π電子系に供給される電子数によって2種類ある．共鳴積分についても原子間の結合様式によって値が異なっている．

表 6.2　ヘテロ原子のパラメータ

原子X	a_x	結合XY	b_{xy}
Ṅ	0.5	CN	1.0
N̈	1.5	C−N	0.8
Ȯ	1.0	C=O	1.0
Ö	2.0	C−O	0.8
F	3.0	N−O	0.7
Cl	2.0	C−F	0.7
Br	1.5	C−Cl	0.4
		C−Br	0.3

Streitwieser Jr., A.：Molecular Orbital Theory for Organic Chemists, John Wiley & Sons, New York (1961)

クーロン積分a_X

ピリジンとピロールを例にとる.

表 6.2　ヘテロ原子のパラメータ

原子X	a_x	結合XY	b_{xy}
Ṅ	0.5	CN	1.0
N̈	1.5	C−N	0.8
Ȯ	1.0	C=O	1.0
Ö	2.0	C−O	0.8
F	3.0	N−O	0.7
Cl	2.0	C−F	0.7
Br	1.5	C−Cl	0.4
		C−Br	0.3

Streitwieser Jr., A.：Molecular Orbital Theory for Organic Chemists, John Wiley & Sons, New York (1961)

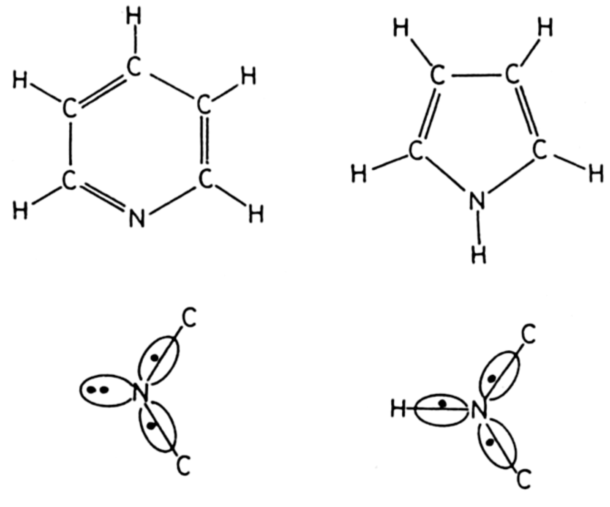


図 6.25　ピリジンとピロールの σ 系への電子供給状況

ピリジンのN原子はsp^2混成をしていて，２個のsp^2混成軌道が隣接する炭素原子とσ結合を形成する. 残りのsp^2混成軌道には孤立電子対が入る。残りの１個の2p電子がπ電子系に供給される. したがって，N･と表す. ピリジンは6π電子系である. 一方，ピロールでは2個の2p電子がπ電子系に供給される. したがって，N:と表す. ピロールも6π電子系である.

共鳴積分 b_{xy}

b_{X-Y}は単結合，$b_{X=Y}$は二重結合，b_{XY}は共役している分子内の結合の場合の値である.

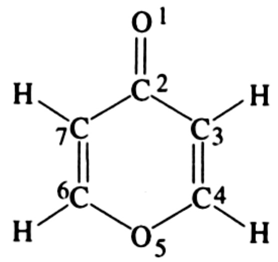


図 6.26　カルボニル型酸素とエーテル型酸素を含む分子

表 6.2　ヘテロ原子のパラメータ

原子X	a_x	結合XY	b_{xy}
Ṅ	0.5	CN	1.0
N̈	1.5	C−N	0.8
Ȯ	1.0	C=O	1.0
Ö	2.0	C−O	0.8
F	3.0	N−O	0.7
Cl	2.0	C−F	0.7
Br	1.5	C−Cl	0.4
		C−Br	0.3

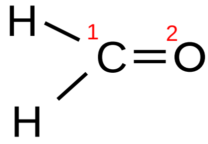
Streitwieser Jr., A.：Molecular Orbital Theory for Organic Chemists, John Wiley & Sons, New York (1961)

$$\begin{vmatrix} 1-x & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & -x & 1 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & -x & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & -x & 0.8 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0.8 & 2-x & 0.8 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0.8 & -x & 1 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 1 & -x \end{vmatrix} = 0$$

O_1はカルボニル型，O_5はエーテル型酸素である.

ホルムアルデヒド

　炭素原子，酸素原子ともに電子１個をπ電子系に出している2π電子系である。



炭素原子　$\alpha_1 = \alpha$

酸素原子　$\alpha_2 = \alpha + 1.0 \times \beta$

共鳴積分　$\beta_{12} = 1.0 \times \beta$

永年方程式

$$\frac{\alpha - E}{\beta} = x$$

$$\begin{vmatrix} \alpha_1 - E & \beta_{12} \\ \beta_{12} & \alpha_2 - E \end{vmatrix} = 0$$

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

$$\begin{vmatrix} \dfrac{\alpha - E}{\beta} & 1 \\ 1 & \dfrac{\alpha + \beta - E}{\beta} \end{vmatrix} = 0$$

7月5日の板書訂正

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

$$x(x+1) - 1 = 0$$

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

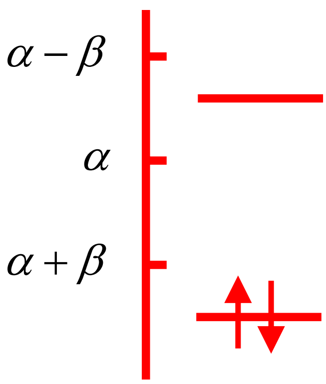
$$x = \frac{-1 \pm \sqrt{1+4}}{2} = \frac{-1 \pm 2.236}{2}$$

$$= 0.618, \quad -1.618$$

$$E = \alpha - \beta x$$

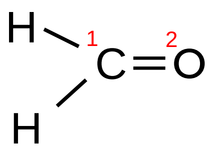
$$x = 0.618, \quad -1.618$$

$$E = \begin{cases} \alpha - 0.618\beta \\ \alpha + 1.618x \end{cases}$$



$E = \alpha - 0.618\beta$

$E = \alpha + 1.618\beta$



全π電子エネルギー＝２×（α+1．618β)=2α+3．236β

分子軌道係数を求める

永年方程式

$$\begin{pmatrix} \alpha - E & \beta \\ \beta & \alpha + \beta - E \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix} = 0$$

（1）$E = \alpha + 1.618\beta$ を代入する

$$\begin{pmatrix} -1.618\beta & \beta \\ \beta & -1.618\beta + \beta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix} = 0$$

$$\begin{pmatrix} -1.618 & 1 \\ 1 & -0.618 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix} = 0$$

$$\begin{cases} -1.618c_1 + c_2 = 0 \\ c_1 - 0.618c_2 = 0 \end{cases}$$

$$\therefore c_2 = 1.618c_1$$

規格化条件 $c_1^2 + c_2^2 = 1$ を適用する

$$c_1^2 + (1.618c_1)^2 = 1$$

$$c_1^2 + 2.618c_1^2 = 1$$

$$3.618c_1^2 = 1$$

$$c_1^2 = 0.2764$$

$$\begin{cases} c_1 = 0.5257 \\ c_2 = 0.8506 \end{cases}$$

（2）$E = \alpha - 0.618\beta$ を代入する

$$\begin{pmatrix} 0.618\beta & \beta \\ \beta & 0.618\beta + \beta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix} = 0$$

$$\begin{pmatrix} 0.618 & 1 \\ 1 & 1.618 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix} = 0$$

$$\begin{cases} 0.618c_1 + c_2 = 0 \\ c_1 + 1.618c_2 = 0 \end{cases}$$

$$\therefore c_2 = -0.618c_1$$

規格化条件 $c_1^2 + c_2^2 = 1$ を適用する

$$c_1^2 + (-0.618c_1)^2 = 1$$

$$c_1^2 + 0.3819c_1^2 = 1$$

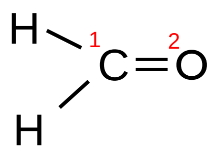
$$1.3819c_1^2 = 1$$

$$c_1^2 = 0.7236$$

$$\begin{cases} c_1 = 0.8506 \\ c_2 = -0.5257 \end{cases}$$

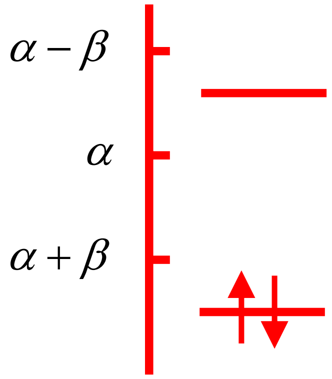
$$\psi_2 = 0.8506\chi_1 - 0.5257\chi_2 \qquad E = \alpha - 0.618\beta$$

$$\psi_1 = 0.5257\chi_1 + 0.8506\chi_2 \qquad E = \alpha + 1.618\beta$$



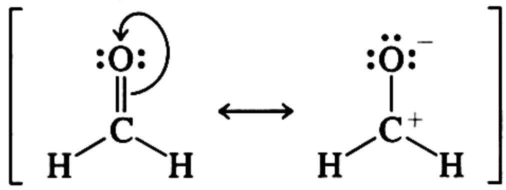
結合性分子軌道ψ_1では，π電子が炭素原子から電気陰性な酸素に移動して分極していること，また反結合性軌道ψ_2では，逆に炭素原子上に大きく分布しており，求核反応は炭素原子上で起こり易いことが理解できる．

ホルムアルデヒド

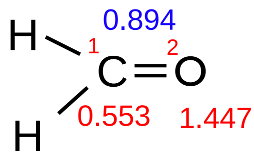


$$\psi_2 = 0.8506\chi_1 - 0.5257\chi_2$$

$$\psi_1 = 0.5257\chi_1 + 0.8506\chi_2$$



共鳴構造式



結合次数

$$p_{12} = 2c_{11}c_{21} = 2\times 0.5257\times 0.8506 = 0.8943$$

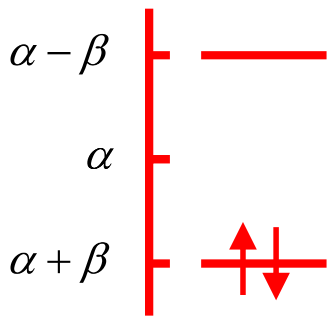
電子密度

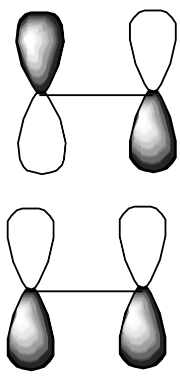
$$q_1 = \sum_{\mu=1}^{1} 2c_{1\mu}^2 = 2c_{11}^2 = 2\times(0.5257)^2 = 0.5527$$

$$q_2 = \sum_{\mu=1}^{1} 2c_{2\mu}^2 = 2c_{21}^2 = 2\times(0.8506)^2 = 1.447$$

結合性分子軌道ψ_1では，π電子密度は炭素原子で0．6，酸素原子で1．4であり，酸素原子上にπ電子が多く集まっている．その結果，陰イオンなどの電子過剰分子が接近しやすい電子構造になっている．

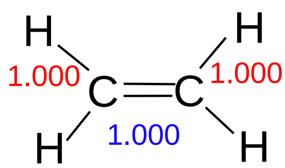
エチレン





$$\psi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}\mathrm{p}_\pi^1 - \frac{1}{\sqrt{2}}\mathrm{p}_\pi^2$$

$$\psi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}\mathrm{p}_\pi^1 + \frac{1}{\sqrt{2}}\mathrm{p}_\pi^2$$



結合次数

$$p_{12} = 2c_{11}c_{21} = 2\times\frac{1}{\sqrt{2}}\times\frac{1}{\sqrt{2}} = 1.000$$

電子密度

$$q_1 = \sum_{\mu=1}^{1} 2c_{1\mu}^2 = 2c_{11}^2 = 2\times\left(\frac{1}{\sqrt{2}}\right)^2 = 1.000$$

$$q_2 = \sum_{\mu=1}^{1} 2c_{2\mu}^2 = 2c_{21}^2 = 2\times\left(\frac{1}{\sqrt{2}}\right)^2 = 1.000$$

全π電子エネルギー＝$2\alpha+2\beta$

孤立したC=C二重結合と孤立したC=O二重結合

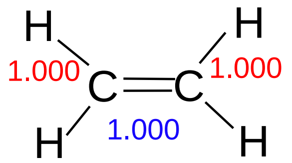
孤立したC=C二重結合（エチレン）

各炭素原子上の電子密度：　1．000

結合次数　　　　　　　　　：　1．000

全π電子エネルギー　　　：　2α+2β

（$E_{C=C}$）



孤立したC=O二重結合（ホルムアルデヒド）

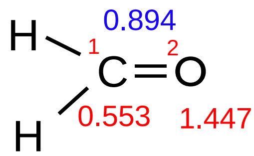
酸素原子上の電子密度：　1．447

炭素原子上の電子密度：　0．553

結合次数　　　　　　　　　：　0．894

全π電子エネルギー　　　：　2α+3．236β

（$E_{C=O}$）



7月5日

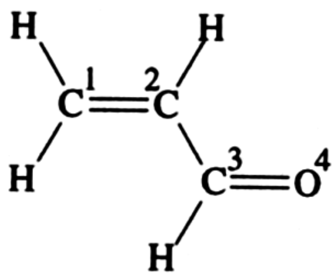
問題．アクリルアルデヒドのヒュッケル分子軌道について次の問に答えよ．

(1)永年方程式を書け．ただし，原子には図のように番号を付け，酸素原子に対するパラメータはストライトウィーザーがまとめた値を用いる．

(2)アクリルアルデヒドの分子軌道ダイヤグラムを描け．

(3)4個の分子軌道φ[n]とその軌道エネルギーEは次の通りである．各原子の電子密度と各結合の結合次数を求めよ．

	χ[1] C	χ[2] C	χ[3] C	χ[4] O	E
φ[1]	0.228	0.429	0.577	0.657	α+1.879β
φ[2]	0.577	0.577	0.000	-0.577	α+1.000β
φ[3]	0.657	-0.228	-0.577	0.429	α-0.347β
φ[4]	0.429	-0.657	0.577	-0.228	α-1.532β



アクリルアルデヒド

(4)C=C結合とC=O結合との共役による安定化エネルギーを計算して，エチレン，ホルムアルデヒドの結果と比較して議論せよ．

(1)永年方程式を書け．ただし，原子には図のように番号を付け，酸素原子に対するパラメータはストライトウィーザーがまとめた値を用いる．

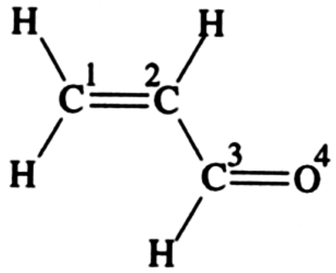
アクリルアルデヒド（アクロレイン，acrolein）

炭素原子，酸素原子ともに電子1個をπ電子系に出している4π電子系である。

炭素原子　$\alpha_1=\alpha_2=\alpha_3=\alpha$

酸素原子　$\alpha_4=\alpha+1.0\times\beta$

共鳴積分　$\beta_{34}=1.0\times\beta$



アクリルアルデヒド

永年方程式

$$\begin{pmatrix} \alpha-E & \beta & 0 & 0 \\ \beta & \alpha-E & \beta & 0 \\ 0 & \beta & \alpha-E & \beta_{34} \\ 0 & 0 & \beta_{34} & \alpha_4-E \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \\ c_4 \end{pmatrix} = 0$$

ヘテロ原子のパラメータを代入する

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

$\dfrac{\alpha-E}{\beta}=x$ とする

永年方程式は

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

永年行列式は

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

単純ヒュッケルMO法計算出力例

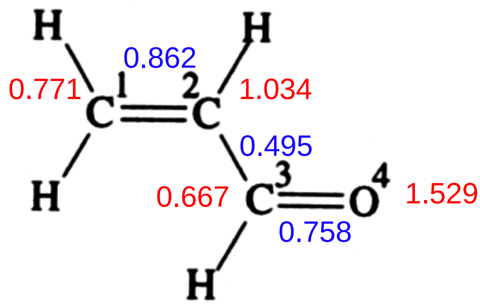
Simple Huckel Method Calculation

Acrylic aldehyde
File of Result Data = Acrylic aldehyde
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:	0.00	0.00	1.00	1.00

Orbital Energies and Molecular Orbitals

	1	2	3	4
-x	1.87939	1.00000	-0.34730	-1.53209
Occp	2.00	2.00	0.00	0.00
1	0.22801	0.57735	0.65654	0.42853
2	0.42853	0.57735	-0.22801	-0.65654
3	0.57735	0.00000	-0.57735	0.57735
4	0.65654	-0.57735	0.42853	-0.22801



アクリルアルデヒド

Total Pi-Electron Energy = (4) x alpha +
(5.75877) x beta
Resonance Energy = (1.75877) x beta

Electron Population on atom

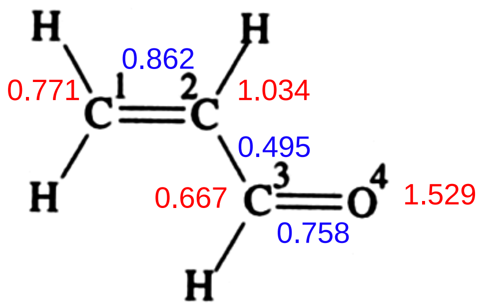
atom	Population
1	0.77065
2	1.03393
3	0.66667
4	1.52875

孤立したC=C結合2個と比較した共鳴エネルギーである．孤立したC=C結合とC=O結合の和と比較するべき．

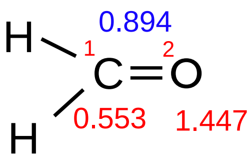
Bond-Order Matrix

2- 1	0.86209	3- 1	0.26329	3- 2	0.49482
4- 1	-0.36727	4- 2	-0.10398	4- 3	0.75811

(3)4個の分子軌道ϕ[n]とその軌道エネルギーEは次の通りである．
各原子の電子密度と各結合の結合次数を求めよ．



アクリルアルデヒド



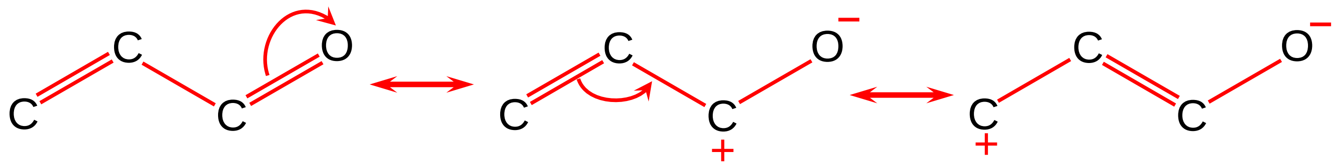
ホルムアルデヒド

1．結合次数

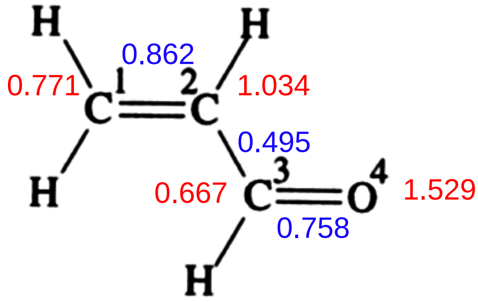
C_2とC_3の間の結合次数P_{23}は0.50である．二重結合性があり，π電子が非局在化していることを示す．

2．π電子密度

酸素原子のπ電子密度が1.53と大きい．電気陰性度の高い酸素原子にπ電子が引き寄せられていることを示す．ホルムアルデヒドの酸素原子よりもπ電子密度が大きく，C_1およびC_2からもπ電子が流れ込んでいる．



アクリルアルデヒドの共鳴構造式



アクリルアルデヒド

ヒュッケルMO法による電子密度の計算値と，共鳴構造式に現れる電荷が良く一致している．

(4)C=C結合とC=O結合との共役による安定化エネルギーを計算して，エチレン，ホルムアルデヒドの結果と比較して議論せよ．

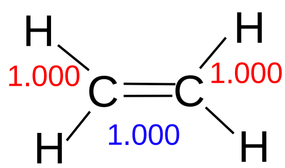
アクリルアルデヒドのπ電子エネルギーは

$$E_\pi = 2\alpha + 5.759\beta$$

である。孤立したC=C二重結合およびC=O二重結合のπ電子エネルギーを引き算するとアクリルアルデヒドの非局在化エネルギーが求められる．

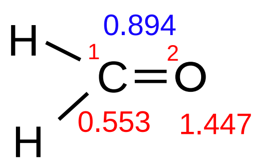
$$E_{Deloc.} = (2\alpha + 5.759\beta) - (2\alpha + 2\beta) - (2\alpha + 3.236\beta)$$
$$= 0.523\beta$$

アクリルアルデヒドの非局在化エネルギーは0.523βであり，ブタジエンの4.48βよりも大きい．



π電子エネルギー

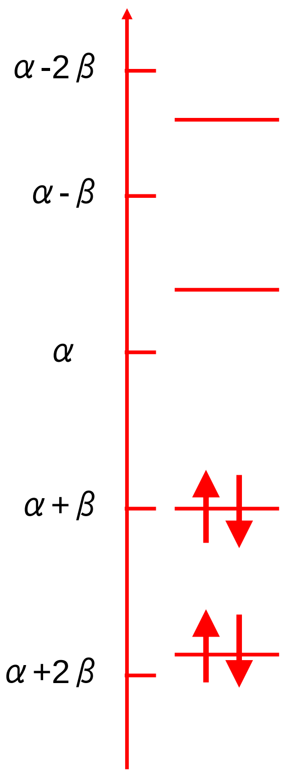
$$E_\pi = 2\alpha + 2\beta$$



π電子エネルギー

$$E_\pi = 2\alpha + 3.236\beta$$

(2)アクリルアルデヒド（アクロレイン）の分子軌道ダイヤグラムを描け.

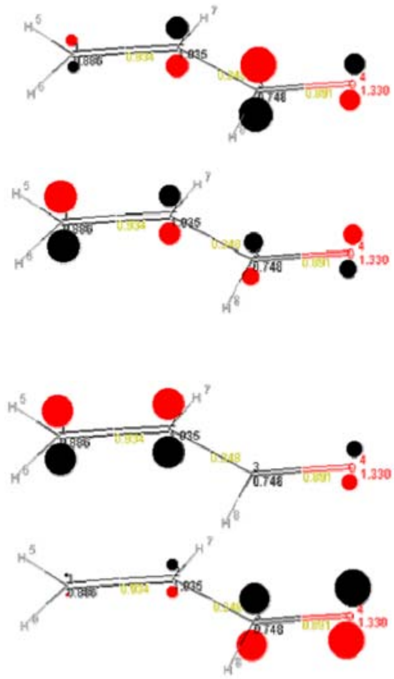


$\phi_4 = 0.429\chi_1 - 0.657\chi_2 + 0.577\chi_3 - 0.228\chi_4$

$\phi_3 = 0.657\chi_1 - 0.228\chi_2 - 0.577\chi_3 + 0.429\chi_4$

$\phi_2 = 0.577\chi_1 + 0.577\chi_2 + 0.000\chi_3 - 0.577\chi_4$

$\phi_1 = 0.228\chi_1 + 0.429\chi_2 + 0.577\chi_3 + 0.657\chi_4$



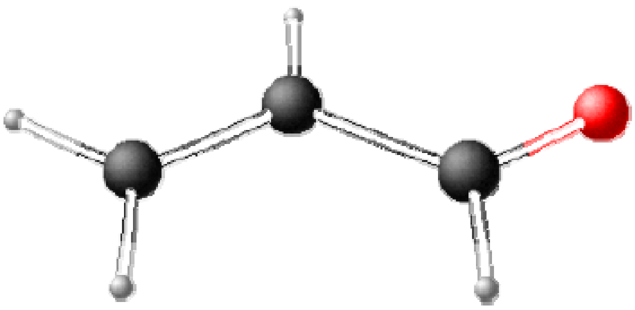
ドイツ，ブラウンシュヴァイク工科大学の授業資料から

Electron configuration based on Hückel's mathematical treatment of acrolein

With acrolein as example, Hückel's method to calculate molecular orbitals and the results are explained.
(chapter based on a work by Dr. Horst Bögel).

First, we build a *secular determinant* which describes the structure of acrolein. The atomic parameter are found within the diagonal, for a carbon atom, x is inserted, for heteroatoms X the sum $x+h_X$. The value 1 is inserted for C-C bonds, a value k_{C-X} for C-X bonds. For the majority of cases, the needed values for h_X and k_{C-X} can be taken from the table below.

The acrolein molecule ($CH_2 = CH - CH = O$)



X	h_X	C-X	k_{C-X}
F	2.84	C-F	0.68
Cl	1.45	C-Cl	0.57
Br	1.16	C-Br	0.38
J	0.78	C-J	0.19
:O	2.06	C-O:	1.31
:O-CH_3	1.96	C=O	1.93
.O	1.18	C-N:	1.30
:N	1.47	C=N.	1.06
.N	0.83	C-CH_3	0.18
:CH_3	0.88	N-O	1.95
from: G. DERFLINGER, H. LISCHKA: Mh. Chemie 100 (1969) 1003			

http://www.pci.tu-bs.de/aggericke/PC4e/Kap_II/Hueckel_Acrolein.html

Acrolein's secular determinant is

$$\begin{vmatrix} x & 1.0 & 0.0 & 0.0 \\ 1.0 & x & 1.0 & 0.0 \\ 0.0 & 1.0 & x & 1.93 \\ 0.0 & 0.0 & 1.93 & x+1.18 \end{vmatrix}$$

Transformation of this determinant yields an equation of the fourth degree:

$$x^4 + 1.18\,x^3 - 5.725x^2 - 2.36x + 3.725 = 0$$

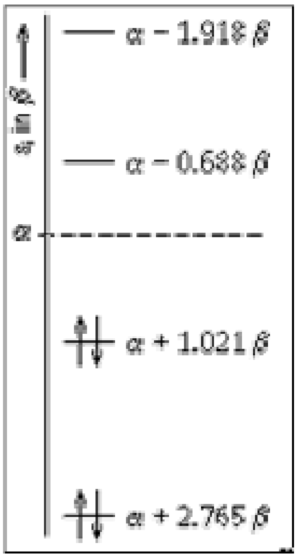
The zeros of this equation or, respectively, the eigenvalues of the determinant are

$x_1 = -2.7654$ $\quad$ $x_2 = -1.0207$ $\quad$ $x_3 = 0.6880$ $\quad$ $x_4 = 1.9182$

The four eigenvalues and the following equation yields the energy levels of the molecular orbitals

$$E_i = \alpha - x_i\,\beta$$

These levels are shown in the diagram here. Empiric values are $\alpha = -11$ *eV* and $\beta = -2.5$ *eV*.



The total energy of the molecule equals the sum of the electrons' energies in the respective molecular orbitals. The total energy of the π-electrons is

$$E = \sum_{i=1} b_i \cdot E_i$$

where b_i represents the occupancy of orbitals with the values 0 (empty), 1 and 2 (pair of electrons).

For the acrolein molecule in the ground state, the total energy of the four π-electrons is

$E = 2(\alpha+2.7654\beta)+2(\alpha+1.0207\beta) = 4\alpha+7.5722\beta = -25.0695$ *eV*

Eigenvectors

To any solution x_i there is an *eigenvector* c_i which is calculated as follows:

$$\sum_{R=1} (h_{RS} - E_i \delta_{RS})\, c_{iR} = 0$$

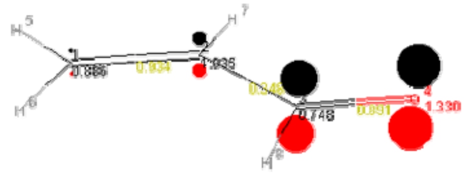
If there is a bond R-S,
then $h_{RS} = \beta_{RS}$, otherwise $h_{RS} = 0$
and $\alpha_{RS} = 1$ for R=S, otherwise $_{RS} = 0$.

The following table contains the results:

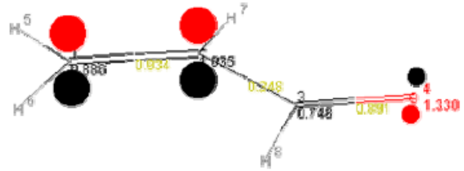
	MO 1	MO 2 HOMO	MO 3 LUMO	MO 4
eigenvalue	-2.7654	-1.0207	0.6880	1.9182
atom 1	0.0919	-0.6593	-0.6990	-0.2613
atom 2	0.2542	-0.6730	0.4809	0.5012
atom 3	0.6111	-0.0276	0.3682	-0.7002
atom 4	0.7439	0.3341	-0.3804	0.4362

The obtained molecular orbitals are depicted below:

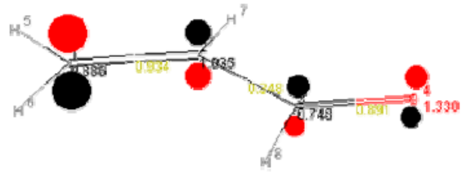
MO Ψ_1^2



MO Ψ_2^2 (HOMO)



MO Ψ_3^2 (LUMO)



MO Ψ_4^2

Bond order, atomic charge, π-electron density

The following electron configuration represents the ground state of the molecle:

occupancy: $\Psi_1^2 \quad \Psi_2^2 \quad \Psi_3^0 \quad \Psi_4^0$

The formula

$$q_R = p_{RR} = \sum_i b_i c_{iR}^2 \quad \text{and} \quad p_{RS} = \sum_i b_i c_{iR} c_{iS}$$

allow to establish a *p-matrix* that, in turn, serves to construct a *molecule diagram*.

p-Matrix

	1	2	3	4
1	0.8863			
2	0.9342	1.0351		
3	0.0	0.3479	0.7485	
4	0.0	0.0	0.8909	1.3302

The values within diagonal of the matrix indicate the electron density (p_{RR}) near the respective atoms.

対角要素は電子密度

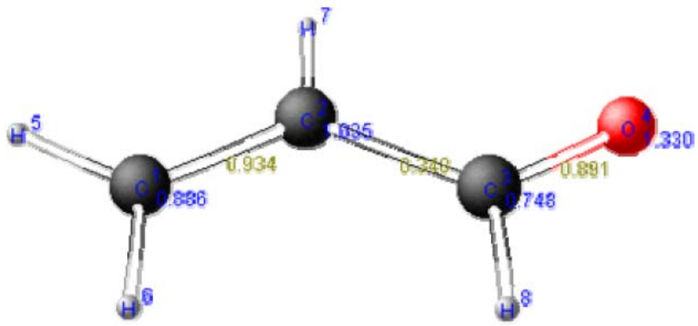
非対角要素は結合次数

Example: density of electrons near carbon atom $C_{(2)}$

$$p_{RR} = 2 * (0.2542)^2 + 2 * (0.6730)^2 + 0 * (0.4809)^2 + 0 * (0.5012)^2 = 1.0351$$

The *formal charge* of any atom is: $Q_R = N_R - p_{RR}$.

Besides the diagonal of the matrix, the *bond order* appears.



Example: bond order for the π-bond C=O between carbon and oxygen

$$p_{RS} = 2 * (0.6111 * 0.7439) + 2 * (0.0276 * -0.3341) + 0 * (0.3682 * -0.3804) + 0 * (-0.7002 * 0.4362) = 0.8909$$

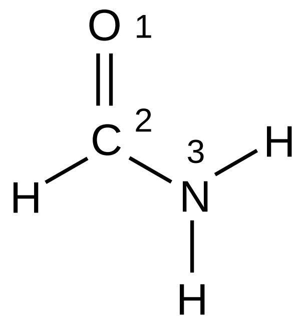
7月12日　学生番号，　氏名

問題. ホルムアミドのヒュッケル分子軌道について次の問に答えよ.

(1)永年方程式を書け. ただし，原子には図のように番号を付け，酸素原子および窒素原子に係わるパラメータはストライトウィーザーがまとめた値を用いる.

(2)ホルムアミドの分子軌道ダイヤグラムを描け.

(3)3個の分子軌道ϕとその軌道エネルギーEは次の通りである. 各原子の電子密度と各結合の結合次数を求めよ.



	$\chi[1]$ O	$\chi[2]$ C	$\chi[3]$ N	E
$\phi[1]$	0.502	0.499	0.706	$\alpha+1.995\beta$
$\phi[2]$	0.724	0.206	-0.659	$\alpha+1.283\beta$
$\phi[3]$	0.474	-0.842	0.259	α-0.778

(4) ホルムアミドの共鳴構造式を描き，ホルムアルデヒドのヒュッケル分子軌道計算結果と比較して，各原子上の電子密度と結合次数について議論せよ.