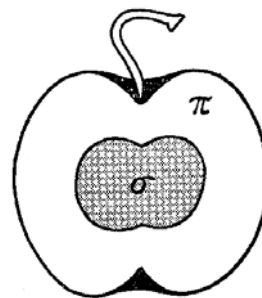


6月28日 第11回 11章 分子構造

多原子分子系の分子オービタル

11・6 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 教授

前田史郎

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

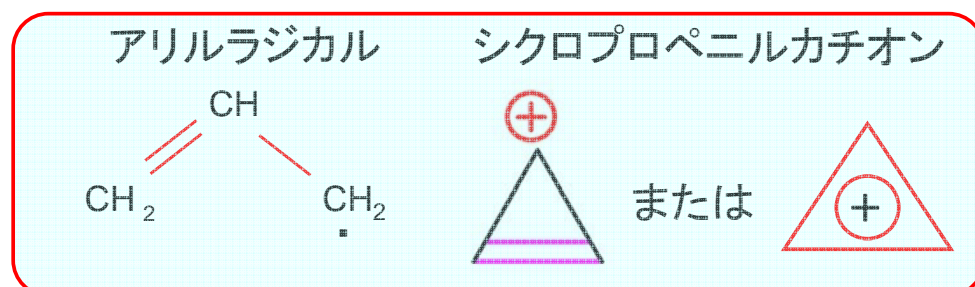
URL: <http://acbio2.acbio.u-fukui.ac.jp/phychem/maeda/kougi>

1

6月21日

分子イオン  $H_3^+$  の分子オービタルを、共役  $\pi$  結合を含む系と同じように  $1s$  オービタルの LCAO-MO を用いて書くことができる。Hückel 近似を適用して MO エネルギーを計算し、エネルギー準位図を描け。  $H_3^+$  には直線形と正三角形の 2 つの構造が考えられるが、どちらの構造が安定か、その根拠とともに答えよ。また、次のスライドに示した MO 係数を用いて、結合次数と電子密度を計算せよ。

ヒント：直線形  $H_3^+$  の永年方程式はアリルラジカルと同じであり、正三角形  $H_3^+$  の永年方程式はシクロプロペニルカチオンと同じである。また、  $x^3 - 3x + 2 = (x + 2)(x - 1)^2$  である。



2

## 分子軌道係数

### 直線型H<sub>3</sub><sup>+</sup>

		$\phi[1]$	$\phi[2]$	$\phi[3]$
$\chi[1]$	C	0.500	0.707	-0.500
$\chi[2]$	C	0.707	0.000	0.707
$\chi[3]$	C	0.500	-0.707	-0.500

### 三角形型H<sub>3</sub><sup>+</sup>

		$\phi[1]$	$\phi[2]$	$\phi[3]$
$\chi[1]$	C	0.577	0.000	0.816
$\chi[2]$	C	0.577	0.707	-0.408
$\chi[3]$	C	0.577	-0.707	-0.408

### 結合次数

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

### 電子密度

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

### [解答例]

(1) 直線型H<sub>3</sub><sup>+</sup>にヒュッケル近似を適用する. 永年方程式はアリルラジカルの場合と同じである. ここで, 電子数は2個である.

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

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

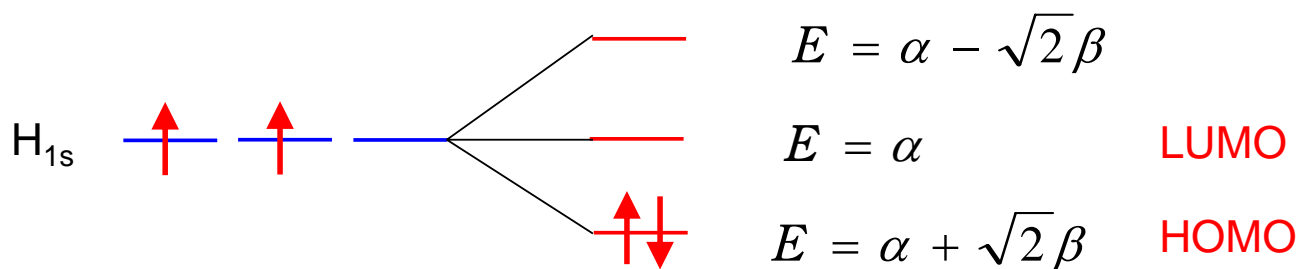
$$\begin{vmatrix} x & 1 & 0 \\ 1 & x & 1 \\ 0 & 1 & x \end{vmatrix} = 0$$

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

$$x(x^2 - 2) = 0$$

$$\therefore x = 0, x = \pm\sqrt{2}$$

$$(\alpha - E)/\beta = x \text{ であるから } \begin{cases} E = \alpha \\ \frac{(\alpha - E)}{\beta} = \pm\sqrt{2}, \quad \therefore E = \alpha \pm \sqrt{2}\beta \end{cases}$$



全電子エネルギー  $E(\text{linear})$  は、  $E_{\text{total}}(\text{linear}) = 2\alpha + 2\sqrt{2}\beta$

5

(2) 正三角形型  $H_3^+$  にヒュッケル近似を適用する。永年方程式はシクロプロペニルカチオンの場合と同じである。ここで、電子数は2個である。

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

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

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

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

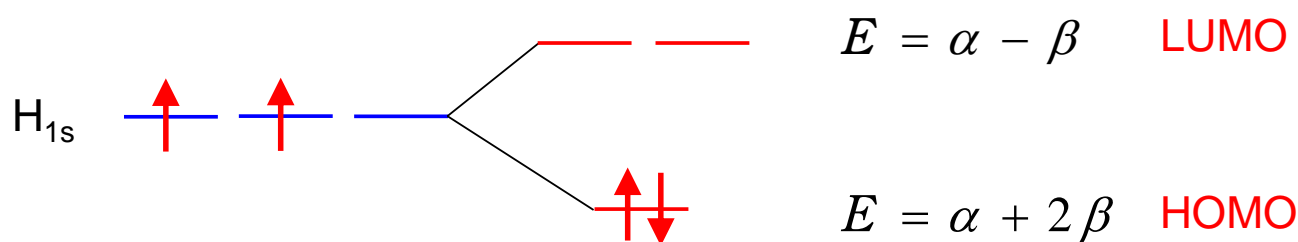
$$= (x + 2)(x - 1)^2 = 0$$

6

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

$\therefore x = -2, x = 1$  (重根)

$$(\alpha - E)/\beta = x \text{ であるから } \begin{cases} \frac{(\alpha - E)}{\beta} = 1, & \therefore E = \alpha - \beta \\ \frac{(\alpha - E)}{\beta} = -2, & \therefore E = \alpha + 2\beta \end{cases}$$



全電子エネルギー  $E(\text{triangle})$  は.  $E_{total}(\text{triangle}) = 2\alpha + 4\beta$

7

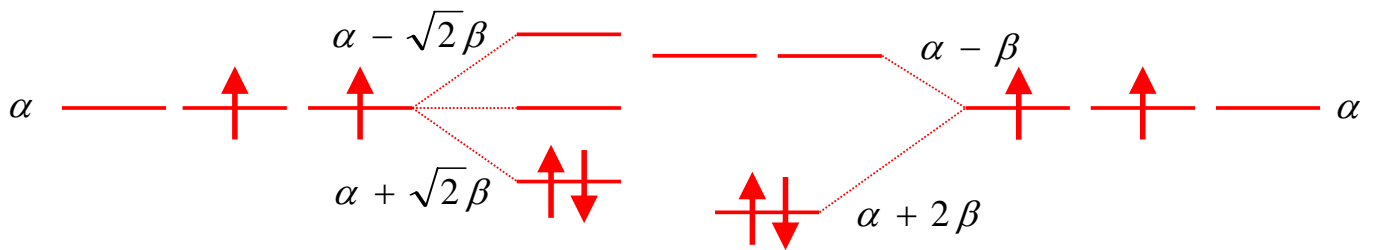
永年方程式      エネルギー固有値      全電子エネルギー

直線型 H <sub>3</sub> <sup>+</sup>	$\begin{vmatrix} x & 1 & 0 \\ 1 & x & 1 \\ 0 & 1 & x \end{vmatrix} = 0$	$E = \alpha - \sqrt{2}\beta$ $E = \alpha$ $E = \alpha + \sqrt{2}\beta$	$E_{total} = 2\alpha + 2\sqrt{2}\beta$
正三角形型 H <sub>3</sub> <sup>+</sup>	$\begin{vmatrix} x & 1 & 1 \\ 1 & x & 1 \\ 1 & 1 & x \end{vmatrix} = 0$	$E = \alpha - \beta$ $E = \alpha + 2\beta$	$E_{total} = 2\alpha + 4\beta$

8

直線型  $H_3^+$

正三角形型  $H_3^+$



全エネルギー  $2\alpha + 2\sqrt{2}\beta$      $2\alpha + 4\beta$

安定化エネルギー  $2\sqrt{2}\beta$      $4\beta$

$\beta < 0$ であるから,

$$E_{total}(\text{triangle}) < E_{total}(\text{linear})$$

したがって、正三角形型 $H_3^+$ の方が全エネルギーが低くて、安定であると考えられる。

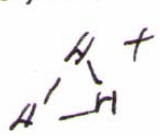
UCSC (University of California, Santa Cruz)

Department of Chemistry and Biochemistry

Chemistry 163A Quantum Mechanics and Spectroscopy

Fall 2006

Problem Set #9

3) use Hückel MO theory to determine whether the linear state  $H-H-H^+$  or the triangular state  of  $H_3^+$  is more stable.

ヒュッケルMO理論を用いて、直線型と三角形型の $H_3^+$ のどちらがより安定化決定しなさい。

$$3) \text{ For } \begin{array}{c} \text{H} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H} - \text{H} \end{array} : \begin{vmatrix} \alpha - E & \beta & \beta \\ \beta & \alpha - E & \beta \\ \beta & \beta & \alpha - E \end{vmatrix} = 0 \Rightarrow \begin{vmatrix} x & 1 & 1 \\ 1 & x & 1 \\ 1 & 1 & x \end{vmatrix} = 0 \Rightarrow x^3 - 3x + 2 = 0$$

$$x = 1, 1, -2.$$

$$E = \alpha + 2\beta, \alpha - \beta, \alpha - \beta$$

$$E_{H_3^+} = 2\alpha + 4\beta$$

$$\text{For } \text{H} - \text{H} - \text{H} : \begin{vmatrix} \alpha - E & \beta & 0 \\ \beta & \alpha - E & \beta \\ 0 & \beta & \alpha - E \end{vmatrix} = 0 \Rightarrow \begin{vmatrix} x & 1 & 0 \\ 1 & x & 1 \\ 0 & 1 & x \end{vmatrix} = 0 \Rightarrow x^3 - 2x = 0$$

$$x = 0, \pm\sqrt{2}$$

$$E = \alpha + \sqrt{2}\beta, \alpha, \alpha - \sqrt{2}\beta$$

$$E_{H_3^+} = 2\alpha + 2\sqrt{2}\beta$$

The triangular geometry is more stable ~~for~~ since  $2\alpha + 4\beta < 2\alpha + 2\sqrt{2}\beta$  ( $\beta$  is negative!)

$2\alpha + 4\beta < 2\alpha + 2\sqrt{2}\beta$  であるから、三角形型がより安定である ( $\beta$  は負である)。

Journal of Molecular Spectroscopy 255 (2009) 13–23

### $H_3^+$ as the benchmark for rigorous *ab initio* theory

Christopher P. Morong<sup>\*,1</sup>, Jennifer L. Gottfried<sup>2</sup>, Takeshi Oka

Departments of Chemistry, Astronomy & Astrophysics, The Enrico Fermi Institute, University of Chicago, Chicago, IL 60637, USA

$H_3^+$  is the simplest polyatomic molecule and hence serves as the benchmark for rigorous *ab initio* theory. With two electrons like  $H_2$ , but with three protons instead of two, namely, with three inter-nuclear coordinates rather than one, the rigorous treatment for  $H_3^+$  is much more demanding than for  $H_2$ . After its discovery by J.J. Thomson in 1911 [8], the divalent nature of bonding was a mystery to authors of early theoretical papers including illustrious names such as Bohr [9], Massey [10], Hirschfelder [11–15], and Eyring [12,13]. With Lennard–Jones’s suggestion, Coulson [16] applied the molecular orbital method to  $H_3^+$  and concluded that its equilibrium structure is an equilateral triangle although the calculation was severely criticized [12]. These pioneering papers were followed by a great many theoretical works especially after the advent of modern computers (see Oka [17], McNab [18] and Anderson [19] for review).

永年方程式を解いてエネルギー  $E_n$  が求まったら、次のステップは波動関数  $\psi_n$  を求めることである。そのためには係数  $C_i$  を求める必要がある。

一次結合の係数  $C_i$  の値を求めるには、永年方程式から求めた  $n$  個のエネルギー  $E_n$  を用いて永年方程式を解く。

しかしながら、永年方程式からは係数の比を求める式しか得られないので、各々の値を決めるためにはもう1つの式が必要である。

この式を得るには、最良の波動関数も規格化されていなければならないという条件を課す。この条件は、この計算の最終段階で、

$$\int \Psi^2 d\tau = \sum_n c_n^2 = 1$$

が成り立たなければならない、ということである。

### 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。

① 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。

結合性オービタル  $1\pi (E_+)$  では、

$$E_+ = \alpha + \beta$$

$$c_A(\alpha - \alpha - \beta) + c_B\beta = 0$$

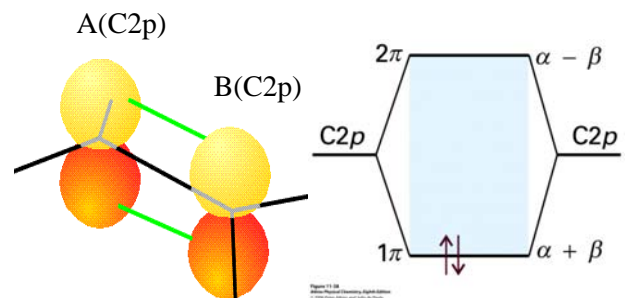
$$-c_A\beta + c_B\beta = 0$$

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

### 永年方程式

401

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



反結合性オービタル  $2\pi^* (E_-)$  では、

$$E_- = \alpha - \beta$$

$$c_A(\alpha - \alpha + \beta) + c_B\beta = 0$$

$$c_A\beta + c_B\beta = 0$$

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

②波動関数の規格化条件から係数を計算する。

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

規格化を行うと, 
$$\int \Psi_+^2 d\tau = c_A^2 \int A^2 d\tau + c_A^2 \int B^2 d\tau + 2c_A^2 \int AB d\tau$$

$$= 2c_A^2 + 2c_A^2 S = 2c_A^2$$

$$= 1$$

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

重なり積分  
 $S_{ij} (i=j) = 1$   
 $S_{ij} (i \neq j) = 0$

$$\int \Psi_-^2 d\tau = c_A^2 \int A^2 d\tau + c_A^2 \int B^2 d\tau - 2c_A^2 \int AB d\tau$$

$$= 2c_A^2 - 2c_A^2 S = 2c_A^2$$

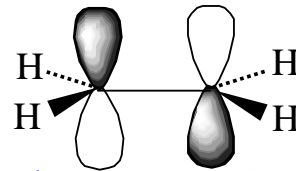
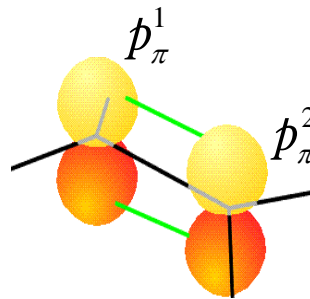
$$= 1$$

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

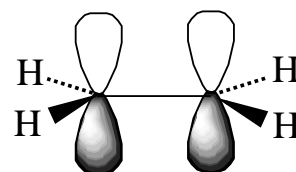
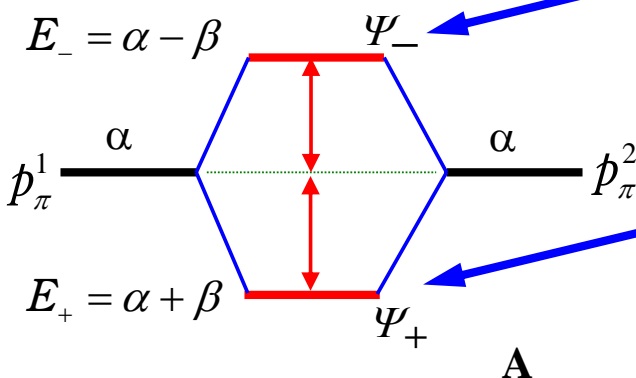
15

したがって,

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



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



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

16



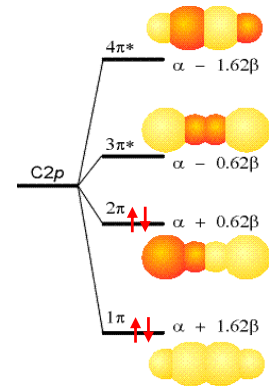
## ヒュッケル近似: 結合次数と電子密度

クールソンは結合次数 $p_{ab}$ を次式のように定義した.

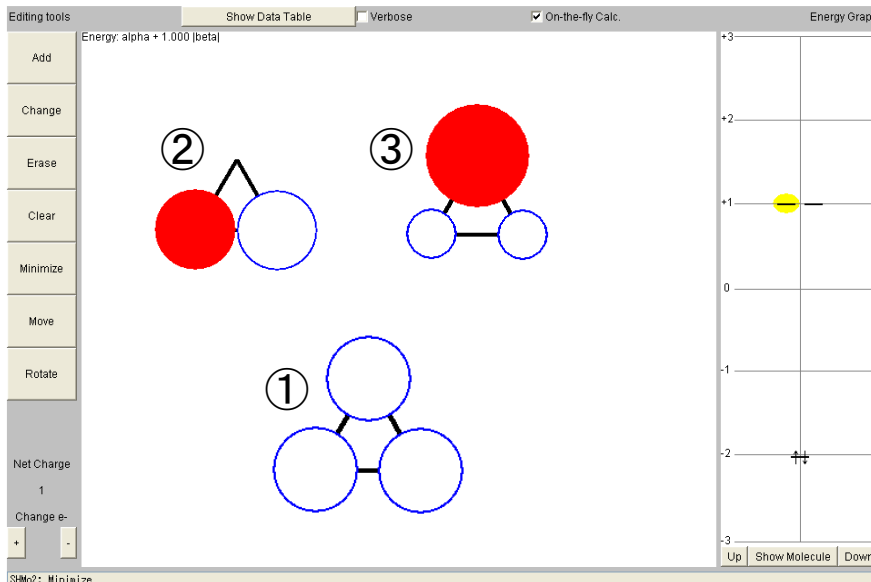
$$p_{ab} = \sum_{\mu=1}^{\text{HOMO}} n_{\mu} c_{a\mu} c_{b\mu}$$

ここで、 $\mu$ は、下から何番目の分子軌道であることを示す番号であり、1からHOMOまで、電子が入っている分子軌道だけ計算する。 $n_{\mu}$ は、 $\mu$ 番目の分子軌道を占める電子の数である。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。一方、各炭素原子上の電子密度は次式で表わされる。

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



正三角形型 $\text{H}_3^+$ のMO係数を計算する。分子が正三角形であるので、対称性から係数の予測が付く。結合性オービタルはノードがないので、係数は全て同じ値と符号を持つ①。反結合性オービタル(1)は、どれかの係数がゼロとすると、他の2つは同じ値で反対符号の②。反結合性オービタル(2)は、1つが他の2倍の値で、他と符号が異なる③である。



SHMOによる計算結果を下に示す。対称性からの予測と一致する。

	$\phi[1]$	$\phi[2]$	$\phi[3]$
$\chi[1]$ C	0.577	0.000	0.816
$\chi[2]$ C	0.577	0.707	-0.408
$\chi[3]$ C	0.577	-0.707	-0.408

# 結合次数と電子密度

SHMo2 Data Table  
triangular H3+

Number of Electrons = 2 Net Charge = 1

LUMO = (2) alpha + 1.000 |beta| HOMO = (1) alpha - 2.000 |beta|

Lowest Ionization Energy (Koopmans' Theorem) = 14.60 eV  
Lowest Excitation Energy = -5.310 eV

## Orbital Energies / Coefficients Table

Orbital energies in units of |beta| relative to alpha

Energy -->	1	2	3
# Symbol	-2.000	1.000	1.000
1 C	-0.577	0.000	0.816
2 C	-0.577	0.707	-0.408
3 C	-0.577	-0.707	-0.408

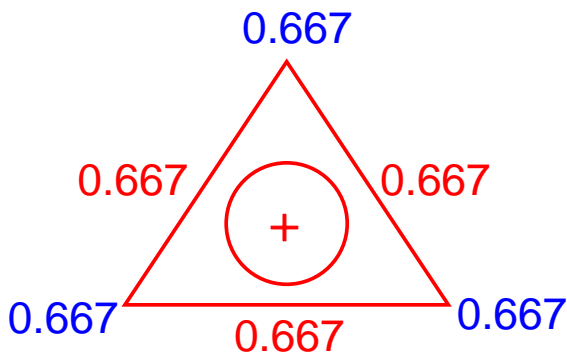
## Population Tables

### Atoms

#	Symbol	hX	Electron Pop.	Net Charge
1	C	0.00	0.667	0.333
2	C	0.00	0.667	0.333
3	C	0.00	0.667	0.333

### Bonds

i	j	X--Y	kXY	Bond Order
1	2	C--C	-1.000	0.667
2	3	C--C	-1.000	0.667
3	1	C--C	-1.000	0.667



## 正三角形型H<sub>3</sub><sup>+</sup>の各結合の結合次数

EX

	$\phi[1]$	$\phi[2]$	$\phi[3]$
$\chi[1]$ C	0.577	0.000	0.816
$\chi[2]$ C	0.577	0.707	-0.408
$\chi[3]$ C	0.577	-0.707	-0.408

## 結合次数

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

$$p_{12} = 2c_{11}c_{21} \quad \mu=1, a=1, b=2, n_1=2 \quad \mu=2,3, n_2=n_3=0 \quad E = \alpha - \beta \quad \text{LUMO}$$

$$= 2 \times 0.5774 \times 0.5774 = 0.6668$$

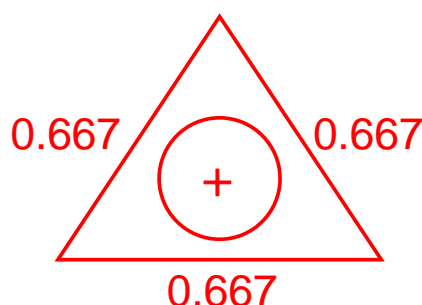
$$\mu=1, n_1=2 \quad \uparrow\downarrow \quad E = \alpha + 2\beta \quad \text{HOMO}$$

$$p_{23} = 2c_{21}c_{31} \quad \mu=1, a=2, b=3, n_1=2$$

$$= 2 \times 0.5774 \times 0.5774 = 0.6668$$

$$p_{31} = 2c_{31}c_{11} \quad \mu=1, a=3, b=1, n_1=2$$

$$= 2 \times 0.5774 \times 0.5774 = 0.6668$$



正三角形型H<sub>3</sub><sup>+</sup>の各炭素原子の電子密度

	$\phi[1]$	$\phi[2]$	$\phi[3]$
$\chi[1]$ C	0.577	0.000	0.816
$\chi[2]$ C	0.577	0.707	-0.408
$\chi[3]$ C	0.577	-0.707	-0.408

## 電子密度

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

$$q_1 = 2c_{11}^2$$

$$\mu=1, a=1, n_1=2$$

$$\mu=2,3, n_2=n_3=0 \quad \text{---} \quad E = \alpha - \beta \quad \text{LUMO}$$

$$= 2 \times 0.5774^2$$

$$= 0.6668$$

$$\mu=1, n_1=2 \quad \uparrow\downarrow \quad E = \alpha + 2\beta \quad \text{HOMO}$$

$$q_2 = 2c_{21}^2$$

$$\mu=1, a=2, n_1=2$$

$$= 2 \times 0.5774^2$$

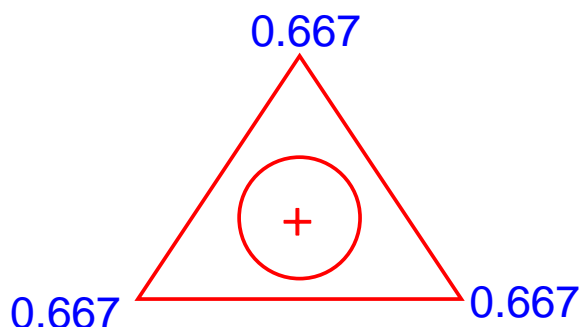
$$= 0.6668$$

$$q_3 = 2c_{31}^2$$

$$\mu=1, a=3, n_1=2$$

$$= 2 \times 0.5774^2$$

$$= 0.6668$$



21

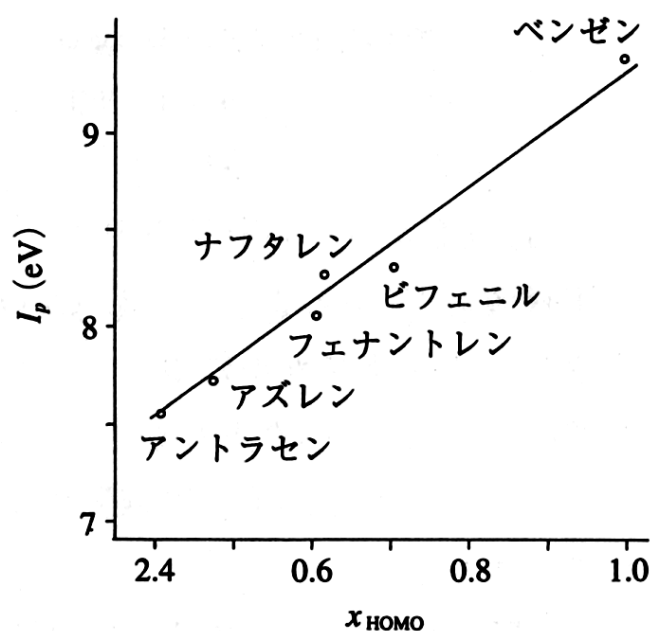


図 6.20 イオン化エネルギーと HOMO エネルギーとの関係

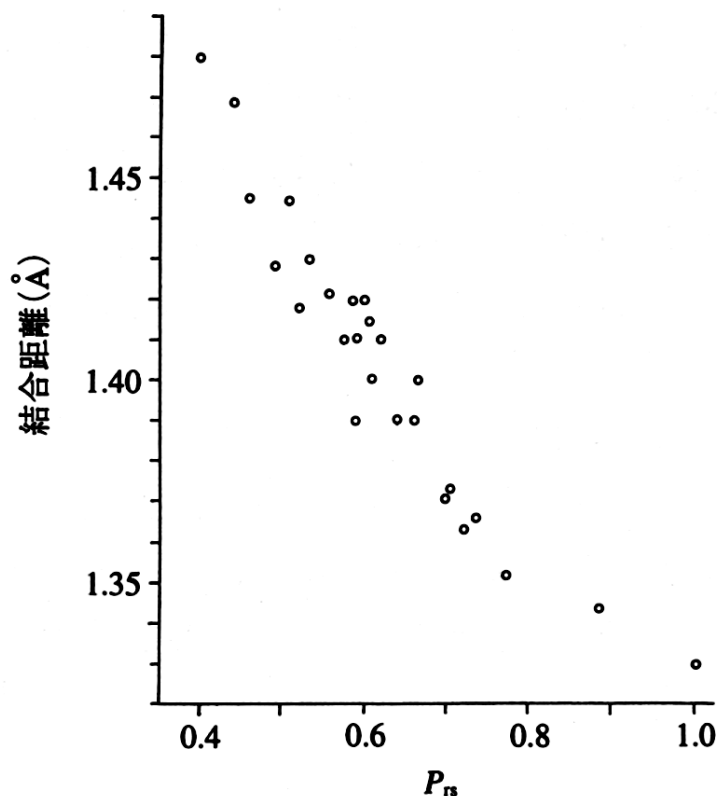
分子のイオン化エネルギーは電子が放出される分子軌道のエネルギーの深さで決まる。したがって、第1イオン化エネルギーは分子のHOMOエネルギーの符号を変えた値

$$I = -E_{\text{HOMO}} = -(\alpha + \chi_{\text{HOMO}} \beta)$$

となる。

ヒュッケル法ではエネルギーは  $\alpha$  と  $\beta$  で表されており具体的なエネルギー値は得られないが、イオン化エネルギーの実験値とをプロットすることで、 $\alpha$  と  $\beta$  を実験から決めたことになる。

図6.20の直線の傾きと切片から、クーロン積分  $\alpha = -6.5\text{eV}$ 、共鳴積分  $\beta = -2.7\text{eV}$  が得られる。



エチレン, ブタジエン, ヘキサトリエン, ベンゼン, ナフタレン, アントラセン, フェナントレンの炭素原子間結合次数と原子間距離の関係を図6.24に示す. 結合次数が増加するにつれて原子間距離が短くなっている. ヒュッケル分子軌道法(HMO)で計算した結合次数と結合距離の間にはっきりと相関がある.

図 6.24 結合次数と結合距離

6月28日 学生番号, 氏名

問題1. 直線型 $H_3^+$ の分子軌道係数を計算せよ. 対称性から係数を予測して計算を簡略にしても良い.

参考: 直線型 $H_3^+$ の分子軌道係数

		$\phi[1]$	$\phi[2]$	$\phi[3]$
$\chi[1]$	C	0.500	0.707	-0.500
$\chi[2]$	C	0.707	0.000	0.707
$\chi[3]$	C	0.500	-0.707	-0.500

## ヘテロ原子を含む $\pi$ 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 $\pi$ 結合を作る.

ホルムアルデヒド $\text{H}_2\text{C}=\text{O}$ の分子軌道ダイアグラムを図に示す.

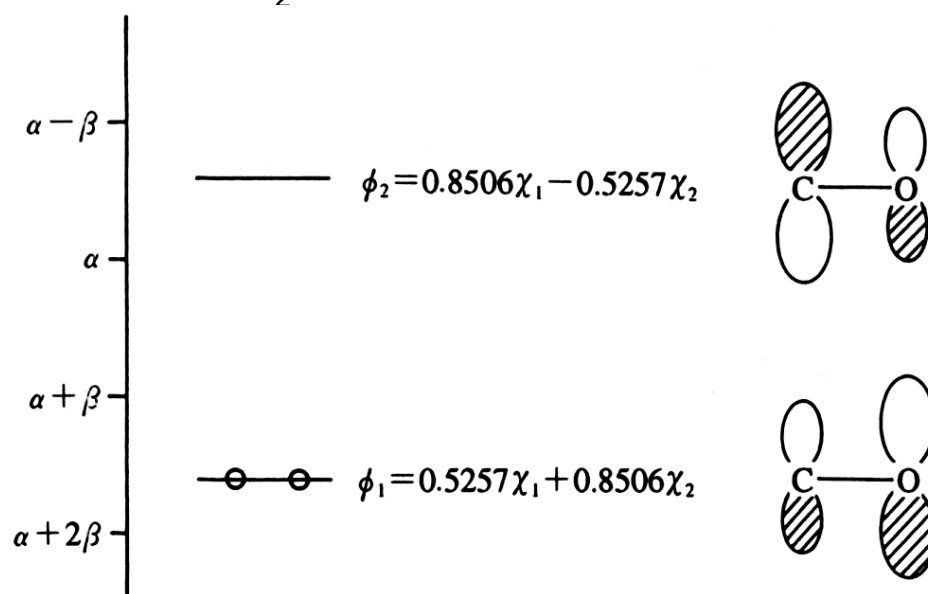


図 6.27 ホルムアルデヒドの分子軌道ダイアグラム

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表に示す. ここで,  $a_x$  はクーロン積分,  $b_{xy}$  は共鳴積分である. N原子とO原子については2種類ある.

表 6.2 ヘテロ原子のパラメータ

原子X	$a_x$	結合XY	$b_{xy}$
$\dot{\text{N}}$	0.5	CN	1.0
$\ddot{\text{N}}$	1.5	C-N	0.8
$\dot{\text{O}}$	1.0	C=O	1.0
$\ddot{\text{O}}$	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

ピリジンとピロールを例にとる.

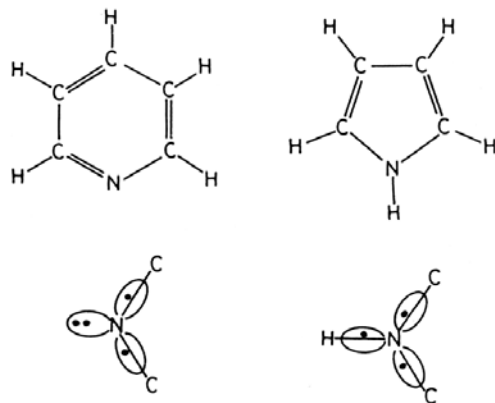


図 6.25 ピリジンとピロールの  $\sigma$  系への電子供給状況

表 6.2 ヘテロ原子のパラメータ

原子X	$a_x$	結合XY	$b_{xy}$
$\dot{N}$	0.5	CN	1.0
$\ddot{N}$	1.5	C-N	0.8
$\dot{O}$	1.0	C=O	1.0
$\ddot{O}$	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)

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 $\sigma$ 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 $\pi$ 電子系に供給される。したがって、 $N\cdot$ と表す。ピリジンは6 $\pi$ 電子系である。一方、ピロールでは2個の2p電子が $\pi$ 電子系に供給される。したがって、 $N:$ と表す。ピロールも6 $\pi$ 電子系である。

**共鳴積分  $\beta$**   $b_{X-Y}$ 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。

例:  $b_{C-N}$ はピロール,  $b_{CN}$ はピリジンの場合に用いる。

表 6.2 ヘテロ原子のパラメータ

原子X	$a_x$	結合XY	$b_{xy}$
$\dot{N}$	0.5	CN	1.0
$\ddot{N}$	1.5	C-N	0.8
$\dot{O}$	1.0	C=O	1.0
$\ddot{O}$	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)

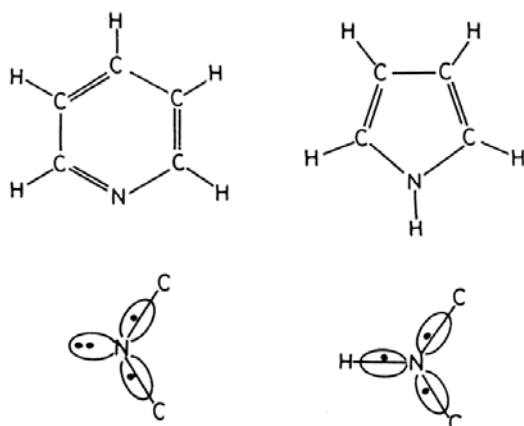
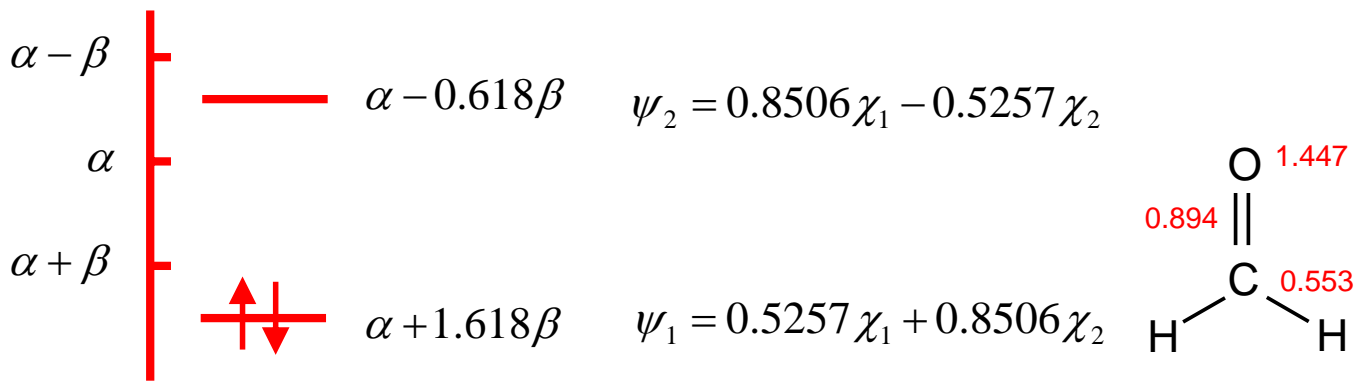


図 6.25 ピリジンとピロールの  $\sigma$  系への電子供給状況

## ホルムアルデヒド



### 結合次数

### 電子密度

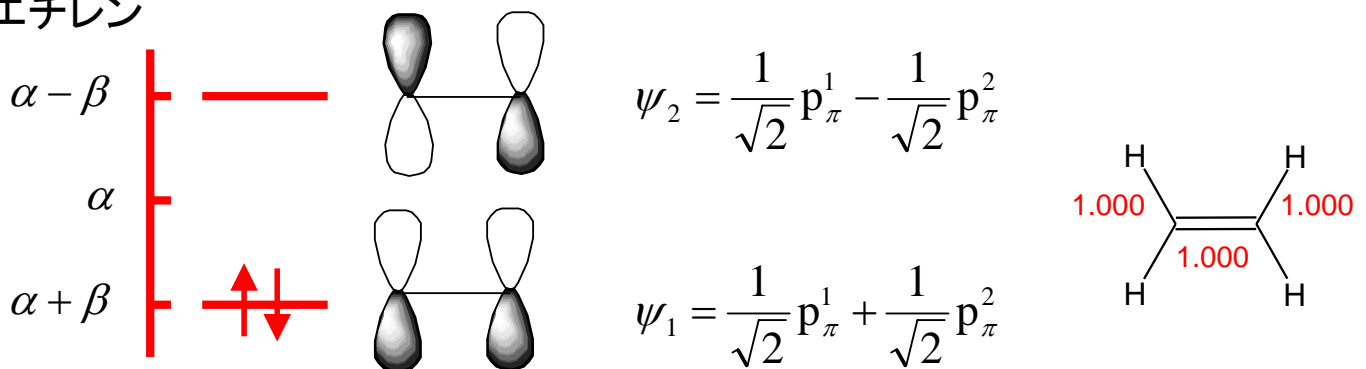
$$\begin{aligned}
 p_{12} &= 2c_{11}c_{21} \\
 &= 2 \times 0.5257 \times 0.8506 \\
 &= 0.8943
 \end{aligned}$$

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

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

$$\text{全 } \pi \text{ 電子エネルギー} = 2\alpha + 3.236\beta$$

## エチレン



### 結合次数

### 電子密度

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

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

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

$$\text{全 } \pi \text{ 電子エネルギー} = 2\alpha + 2\beta$$

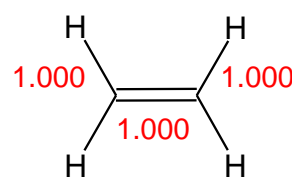
### 孤立したC=C二重結合

各炭素原子上の電子密度: 1.000

結合次数 : 1.000

全  $\pi$  電子エネルギー :  $2\alpha + 2\beta$

( $E(C=C)$ )



### 孤立したC=O二重結合

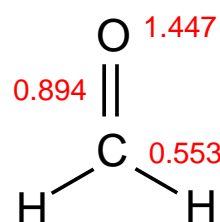
酸素原子上の電子密度: 1.447

炭素原子上の電子密度: 0.553

結合次数 : 0.894

全  $\pi$  電子エネルギー :  $2\alpha + 3.236\beta$

( $E(C=O)$ )



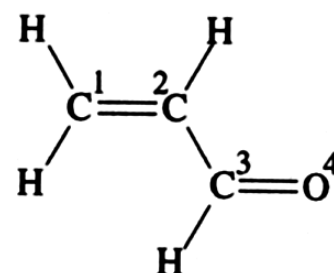
6月28日 学生番号, 氏名

問題2. 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  $\alpha_O = \alpha + \beta$ ,  $\beta_{CO} = \beta$  とする.

(2) 4個の分子軌道  $\phi$  とその軌道エネルギー  $E$  は次の通りである. アクリルアルデヒドの分子軌道ダイヤグラムを描け.

		$\phi[1]$	$\phi[2]$	$\phi[3]$	$\phi[4]$
$\chi[1]$	C	0.228	0.577	0.657	0.429
$\chi[2]$	C	0.429	0.577	-0.228	-0.657
$\chi[3]$	C	0.577	0.000	-0.577	0.577
$\chi[4]$	O	0.657	-0.577	0.429	-0.228
$E(\alpha + b\beta)$		1.879	1.000	-0.347	-1.532



アクリルアルデヒド

(3) 各原子の電子密度と各結合の結合次数を求めよ.

(4) 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.