

分子図 (ブタジエン)

$$\varphi_1 = 0.372\chi_1 + 0.602\chi_2 + 0.602\chi_3 + 0.372\chi_4$$

$$\varphi_2 = 0.602\chi_1 + 0.372\chi_2 - 0.372\chi_3 - 0.602\chi_4$$

$$\varphi_3 = 0.602\chi_1 - 0.372\chi_2 - 0.372\chi_3 + 0.602\chi_4$$

$$\varphi_4 = 0.372\chi_1 - 0.602\chi_2 + 0.602\chi_3 - 0.372\chi_4$$

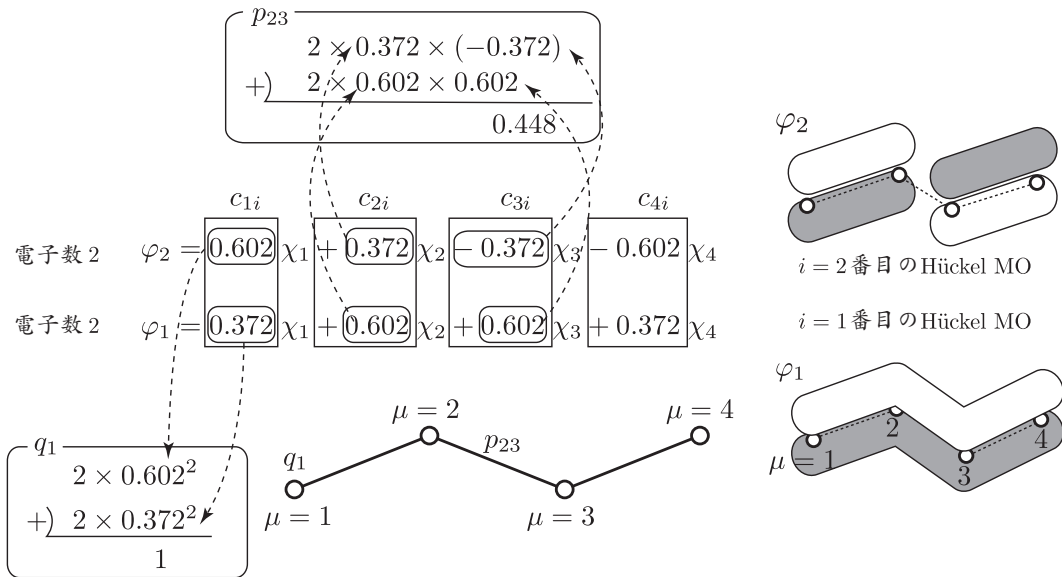
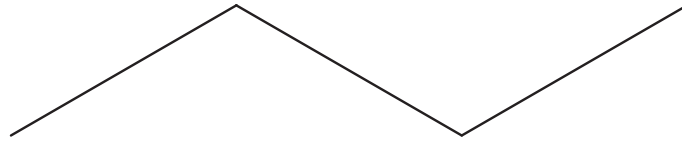


図 1: ブタジエンの π 電子密度と π 結合次数の計算方法

$$\pi \text{ 電子密度 } q_{\mu} := \sum_i^{\text{OCC}} n_i c_{\mu i}^2$$

$$\text{全結合次数 } P_{\mu\nu} = 1 + p_{\mu\nu}$$

$$p_{\mu\nu} := \sum_i^{\text{OCC}} n_i c_{\mu i} c_{\nu i}$$

$$\text{自由原子価 } F_{\mu} := 4.732 - N_{\mu}$$

N_{μ} は μ 原子の周りの全結合次数の和

ホルムアルデヒド $(\alpha - E)c_\mu + \sum_{\nu(\nu \rightarrow \mu)} \beta c_\nu = 0$
 LCAO

$$\varphi = c_1 \chi_1 + c_2 \chi_2^O$$

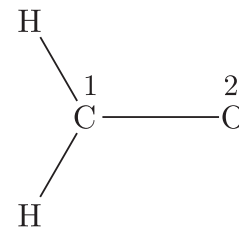


図 2: ホルムアルデヒドの骨格構造

係数を決める方程式 (ただし, β で割る前の形で):

$$\beta_{CO} := \int \chi_1 \chi_2^O dv \qquad \alpha_O := \int \chi_2^O \hat{h} \chi_2^O dv$$

β, α の評価:

$$\beta_{CX} = k_{CX} \beta \qquad \alpha_X = \alpha + k_X \beta$$

$$\beta_{CO} = \qquad \alpha_O =$$

$$= \qquad =$$

係数を決める方程式 (ただし, β で割る前の形で):

$$\left. \begin{array}{l} = 0 \\ \\ = 0 \end{array} \right\} \xrightarrow{\text{両辺を}\beta\text{で割ると}} \left. \begin{array}{l} = 0 \\ \\ = 0 \end{array} \right\}$$

表 1: ヘテロ原子に対するパラメータ: 原子の上につけた \cdot は π 電子系に供した電子数を表す。

原子	k_{CX}	k_X	代表的な化合物
N	$k_{C\dot{N}} = 1$	$k_{\dot{N}} = 0.5$	ピリジン
	$k_{C\ddot{N}} = 0.8$	$k_{\ddot{N}} = 1.5$	アニリン
	$k_{CN^+} = 1$	$k_{N^+} = 2$	ピリジニウムイオン
O	$k_{C\dot{O}} = 1$	$k_{\dot{O}} = 1$	ケトン
	$k_{C\ddot{O}} = 0.8$	$k_{\ddot{O}} = 2$	フェノール
F	$k_{CF} = 0.7$	$k_F = 3$	フルオロベンゼン
Cl	$k_{CCl} = 0.4$	$k_{Cl} = 2$	クロロベンゼン
Br	$k_{CBr} = 0.3$	$k_{Br} = 1.5$	ブロモベンゼン

永年方程式とその解：

$$\xrightarrow{\text{展開すると}} \lambda^2 - \lambda - 1 = 0 \quad \xrightarrow{\text{これよりただちに}} \lambda = \frac{1 \pm \sqrt{5}}{2} = 1.618, -0.618$$

係数の計算（省略）と結果：

$$\lambda = 1.618 \quad \rightarrow \quad c_1 = 0.526 \quad c_2 = 0.851$$

$$\lambda = -0.618 \quad \rightarrow \quad c_1 = 0.851 \quad c_2 = -0.526$$

エネルギー準位と波動関数：

{

π 電子密度，結合次数：

$$q_C =$$

$$q_O =$$

$$p_{CO} =$$

$$P_{CO} =$$

$$F_C =$$

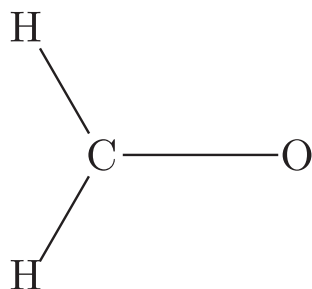


図 3: ホルムアルデヒドの分子図

ピリジン $(\alpha - E)c_\mu + \sum_{\nu(\nu \rightarrow \mu)} \beta c_\nu = 0$

$$\varphi = c_1\chi_1 + c_2\chi_2 + c_3\chi_3 + c_4\chi_4^N + c_5\chi_5 + c_6\chi_6$$

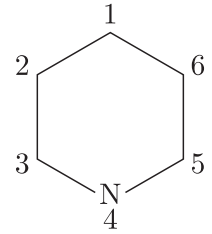


図 4: ピリジンの構造

係数を決める方程式 (ただし, β で割る前の形):

$$\left. \begin{array}{l} (\alpha - E)c_1 + \beta c_2 = 0 \\ \beta c_3 = 0 \\ \beta c_4 = 0 \\ \beta c_5 = 0 \\ \beta c_6 = 0 \end{array} \right\}$$

β, α の評価:

$$\begin{array}{l} \beta_{CN} = \\ = \end{array} \qquad \begin{array}{l} \alpha^N = \\ = \end{array}$$

式の整理

$$\left. \begin{array}{l} -\lambda c_1 + c_2 + c_6 = 0 \\ = 0 \\ = 0 \\ = 0 \\ = 0 \\ = 0 \end{array} \right\}$$

永年方程式とその解:

展開すると $\lambda^6 - 0.5\lambda^5 - 6\lambda^4 + 2\lambda^3 + 9\lambda^2 - 1.5\lambda - 4 = 0$

因数分解すると $(\lambda + 1)(\lambda - 1)(\lambda^4 - 0.5\lambda^3 - 5\lambda^2 + 1.5\lambda + 4) = 0$

数値的に解くと $\lambda = 2.107, 1.167, 1, -0.841, -1, -1.934$

表 2: ピリジン π MO の係数

λ	c_1	c_2	c_3	c_4	c_5	c_6
2.107	0.343	0.361	0.419	0.521	0.419	0.361
1.167	-0.598	-0.349	0.191	0.571	0.191	-0.349
1.000	0.000	0.500	0.500	0.000	-0.500	-0.500
-0.841	0.566	-0.238	-0.366	0.546	-0.366	-0.238
-1.000	0.000	-0.500	0.500	0.000	-0.500	0.500
-1.934	-0.452	0.437	-0.393	0.323	-0.393	0.437

π 電子密度, 結合次数:

$$q_{C_1} =$$

$$q_{C_2} =$$

$$q_{C_3} =$$

$$q_N =$$

$$P_{C_1C_2} = 1 + p_{C_1C_2} =$$

$$P_{C_2C_3} = 1 + p_{C_2C_3} =$$

$$P_{C_3N} = 1 + p_{C_3N} =$$

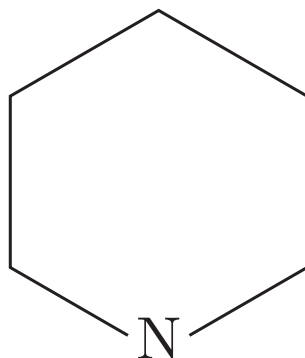


図 5: ピリジンの分子図

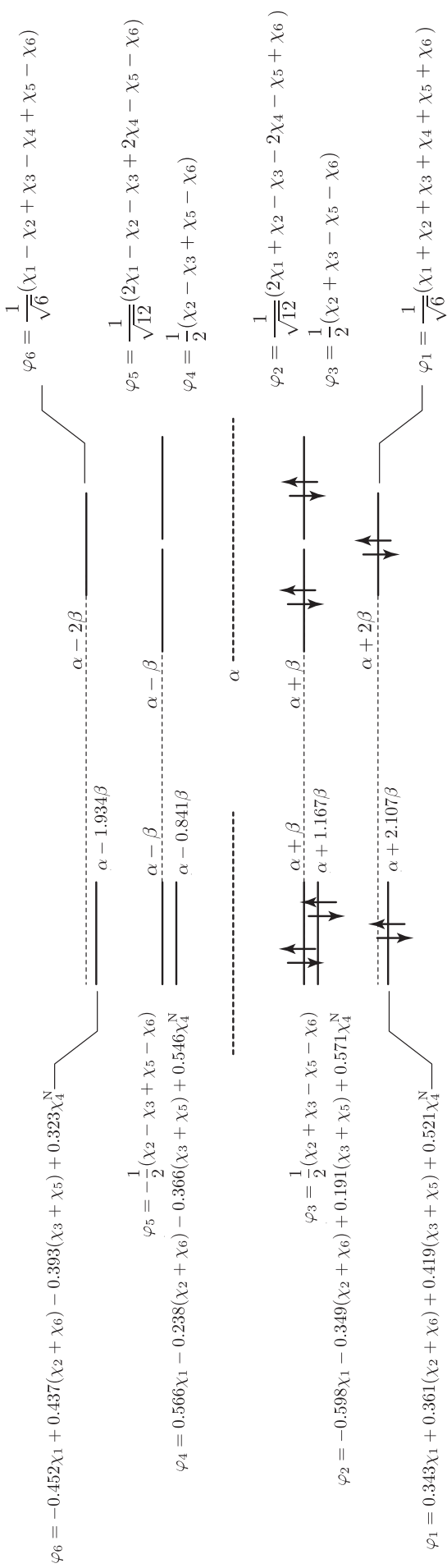


図 6: ペリジンとベンゼンのエネルギー準位の比較