

化学生命工学演習第二「計算化学」

石田担当分 (#1)

- (1) 単純 Hückel 法における、1,3-ブタジエンの永年方程式を記せ (解かなくて良い)。
- (2) 以下の四角囲みに (1) の計算出力を記した。MO を下から 1~4 番とする。炭素原子は端から 1~4 番とし、それぞれの AO 係数を、対応する固有エネルギーの真下に縦に並べてある。
 - (a) ローブの大きさを各係数の二乗に比例させて、分子軌道をスケッチしよう。 $0.3717^2 = 0.14$, $0.6015^2 = 0.36$ 。なお、位相の情報は重要なので、二乗しても白黒で塗っておく。
 - (b) 炭素 1~4 における HOMO の 1 電子あたり π 電子密度 (分布) を (a) の図へ記入せよ。
 - (c) 炭素 1~4 における LUMO の 1 電子あたり π 電子密度 (分布) を (a) の図へ記入せよ。
 - (d) 占有 MO に配置された電子数 2 個に注意を払って、各 MO の π 電子密度の総和を求めよ。各 MO において全原子にわたって和を取り倍にする。全体で 4 電子となることを確認せよ。
 - (e) 炭素 1~4 における π 電子密度を求めよ。各原子において占有 MO にわたって和を取る。非占有 MO は密度に寄与しない。ここでも分子全体で 4 電子となることを確認せよ。

Orbital Energies				
1.6180	0.6180	-0.6180	-1.6180	
LCAO Coefficients				炭素番号
0.3717	-0.6015	-0.6015	-0.3717	1
0.6015	-0.3717	0.3717	0.6015	2
0.6015	0.3717	0.3717	-0.6015	3
0.3717	0.6015	-0.6015	0.3717	4
MO 番号	1	2	3	4

解説 : (i) LCAO-MO 法に従って $\psi = c_1\phi_1 + c_2\phi_2 + c_3\phi_3 + c_4\phi_4$ である。1 つの分子軌道で 1 つの電子につき $\int \psi^2 dv = 1$ という規格化を行う。重なり積分 $\int \phi_i\phi_j dv = 1 (i=j$ のとき)、0 (それ以外) であるから、 $c_1^2 + c_2^2 + c_3^2 + c_4^2 = 1$ になる。これに基づき、 i 番原子からの電子密度寄与を c_i^2 とみなす。
 (ii) 求電子反応指数が (b) (試薬が求電子試薬の意味)、求核反応指数が (c) (試薬が求核試薬の意味) である。(c) では、電子がないのに電子密度というのは不自然なので、軌道密度とも呼ばれる。
 (iii) Coulson-Rushbrooke の定理 : 交互炭化水素においては π 電子密度は全ての炭素で 1 である。(e) の検算に使うと良いだろう。交互炭化水素とは星-非星を交互に付すことのできる π 共役分子のこと。

----- キリトリ -----

(1)

学籍番号

氏名

(2)