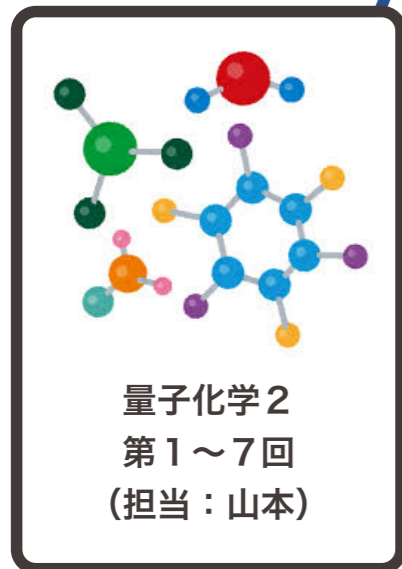
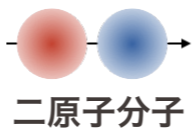


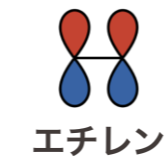
量子化学 2 : 第 3 回



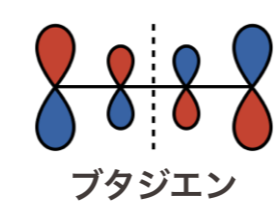
量子化学1の
学習内容を
「復習」する



第1回
二原子分子の電子状態を変分原理で解く (復習)

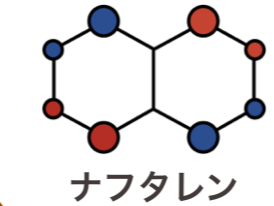


第2回
エチレンの電子状態を
ヒュッケル近似で解く

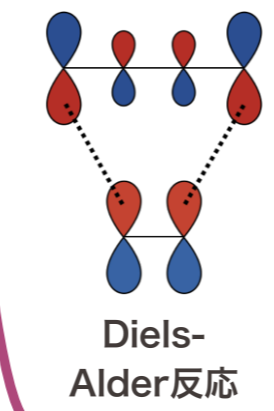


第3回
ブタジエンの電子状態を
ヒュッケル近似で解く

第4回
ブタジエンの分子軌道から
化学的性質を予想する



第5回
芳香族分子の分子軌道から
化学反応性を予測する



第6回
分子軌道から共役分子系の
化学反応を読み解く

共役分子系の
量子化学を深
く理解する

「基礎」
電子状態を解く方法を
理解する・使いこなす

「応用」
分子軌道を読み解いて
分子の性質を予測する

前回の復習

ヒュッケル近似に基づく永年行列式の作り方

- ① 行列式の次元 = 炭素原子の数
- ② 対角要素は「 $\alpha - \varepsilon$ 」
- ③ 非対角要素は「結合のある・なし」で決まる

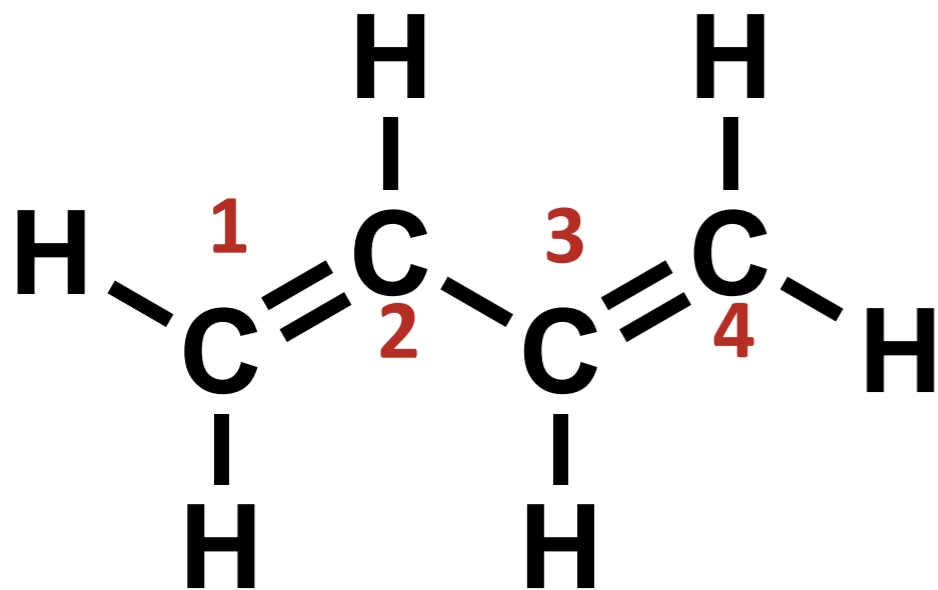
$$\begin{vmatrix} \alpha - \varepsilon & \boxed{?} & \cdots & \boxed{?} \\ \boxed{?} & \alpha - \varepsilon & \cdots & \boxed{?} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \boxed{?} & \boxed{?} & \cdots & \alpha - \varepsilon \end{vmatrix} = 0$$

ブタジエンの分子軌道を紙と鉛筆で解く

例題：ブタジエンの π 電子状態

手順①：永年行列式をつくる

- 対角項 (ii) : $\alpha - \varepsilon$
- 非対角項 (ij) : 原子 i と j が結合している $\rightarrow \beta$



$$\boxed{\text{演習 (7)}} = 0$$

手順②：永年行列式を解く

行列式を β で割り， $x = (\alpha - \varepsilon) / \beta$ と置く

$$\beta^4 \begin{vmatrix} (\alpha - \varepsilon)/\beta & 1 & 0 & 0 \\ 1 & (\alpha - \varepsilon)/\beta & 1 & 0 \\ 0 & 1 & (\alpha - \varepsilon)/\beta & 1 \\ 0 & 0 & 1 & (\alpha - \varepsilon)/\beta \end{vmatrix} = 0$$

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

4 × 4 行列式を余因子展開する

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

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

$$x \begin{vmatrix} \text{演習} \\ (7) \end{vmatrix} - 1 \begin{vmatrix} \text{演習} \\ (7) \end{vmatrix} + 0 \begin{vmatrix} \text{演習} \\ (7) \end{vmatrix} - 0 \begin{vmatrix} \text{演習} \\ (7) \end{vmatrix} = 0$$

Q) 余因子とは？

A) n 次正方行列 \mathbf{A} から i 行 j 列を除去して得られる $n - 1$ 次小行列式 M_{ij} に $(-1)^{i+j}$ を掛けたもの

例： 3×3 行列 \mathbf{A} に対する余因子 C_{12} は

$$\mathbf{A} = \begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} \end{pmatrix}$$

$$C_{12} = (-1)^{1+2} \times \begin{vmatrix} \cancel{a_{11}} & \cancel{a_{12}} & \cancel{a_{13}} \\ a_{21} & \cancel{a_{22}} & a_{23} \\ a_{31} & \cancel{a_{32}} & a_{33} \end{vmatrix} = - \underbrace{\begin{vmatrix} a_{21} & a_{23} \\ a_{31} & a_{33} \end{vmatrix}}_{M_{12}}$$

Q) 余因子展開とは？

A) n 次正方行列 \mathbf{A} の行列式 $|\mathbf{A}|$ を，余因子を用いて次のように展開すること

$$\det(\mathbf{A}) = a_{i1}C_{i1} + a_{i2}C_{i2} + \cdots + a_{in}C_{in}$$

例：3 × 3 行列 \mathbf{A} に対する行列式を展開すると

$$\begin{aligned} \det(\mathbf{A}) &= a_{11} \begin{vmatrix} \bullet & \bullet & \bullet \\ \bullet & a_{22} & a_{23} \\ \bullet & a_{32} & a_{33} \end{vmatrix} - a_{12} \begin{vmatrix} \bullet & \bullet & \bullet \\ a_{21} & \bullet & a_{23} \\ a_{31} & \bullet & a_{33} \end{vmatrix} + a_{13} \begin{vmatrix} \bullet & \bullet & \bullet \\ a_{21} & a_{22} & \bullet \\ a_{31} & a_{32} & \bullet \end{vmatrix} \\ &= a_{11} \begin{vmatrix} a_{22} & a_{23} \\ a_{32} & a_{33} \end{vmatrix} - a_{12} \begin{vmatrix} a_{21} & a_{23} \\ a_{31} & a_{33} \end{vmatrix} + a_{13} \begin{vmatrix} a_{21} & a_{22} \\ a_{31} & a_{32} \end{vmatrix} \end{aligned}$$

4 × 4 行列式を余因子展開する

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

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

$$x \begin{vmatrix} \text{演習} \\ (7) \end{vmatrix} - 1 \begin{vmatrix} \text{演習} \\ (7) \end{vmatrix} + 0 \begin{vmatrix} \text{演習} \\ (7) \end{vmatrix} - 0 \begin{vmatrix} \text{演習} \\ (7) \end{vmatrix} = 0$$

3×3 行列式をさらに展開して 2×2 行列式とし，この行列式の値を計算する

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

$$x^2 \begin{matrix} \boxed{\text{演習 (7)}} \\ \text{演習 (7)} \end{matrix} - x \begin{matrix} \boxed{\text{演習 (7)}} \\ \text{演習 (7)} \end{matrix} - \begin{matrix} \boxed{\text{演習 (7)}} \\ \text{演習 (7)} \end{matrix} + \begin{matrix} \boxed{\text{演習 (7)}} \\ \text{演習 (7)} \end{matrix} = 0$$

$$\boxed{\text{演習 (7)}} = 0$$

$$\boxed{\text{演習 (7)}} = 0$$

見かけは x についての4次方程式だが $X = x^2$ とおくと
2次方程式として簡単に解ける

$$\underbrace{X^2}_{X=x^2} - \underbrace{3X}_{X=x^2} + 1 = 0$$

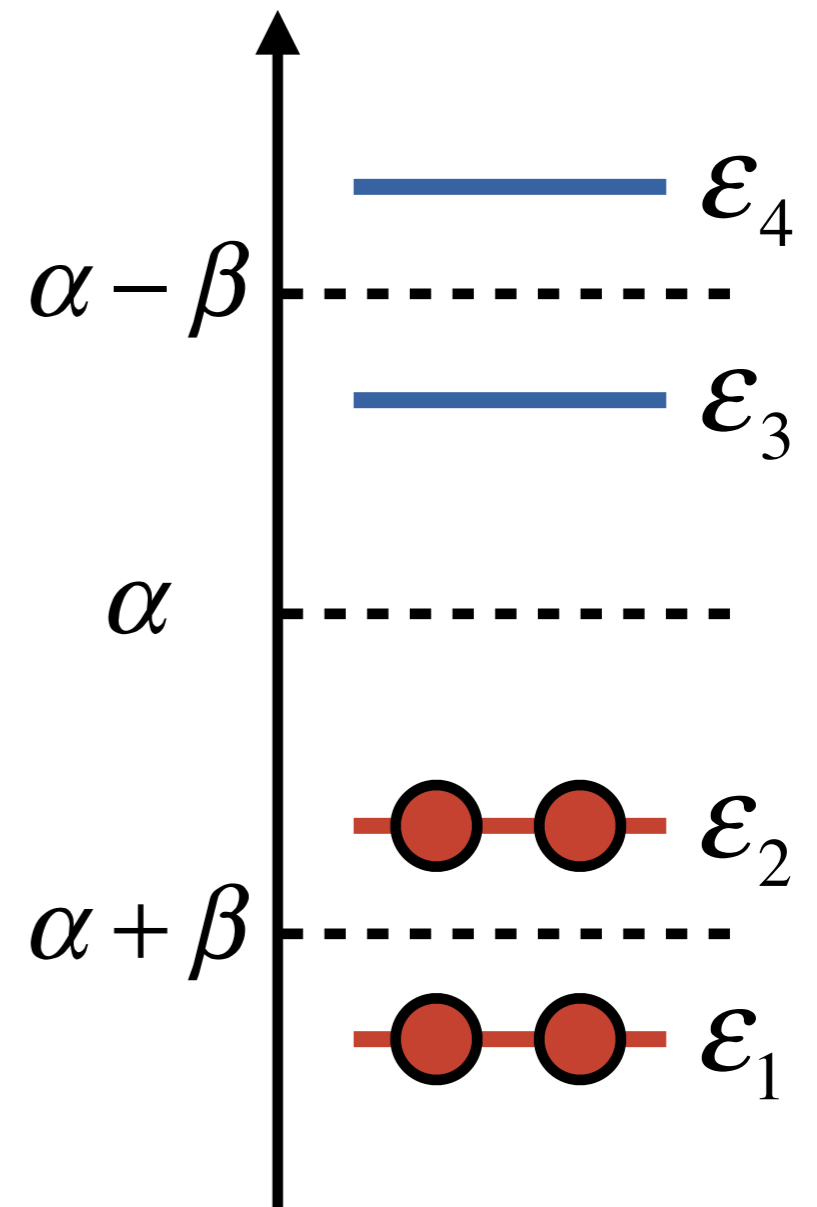
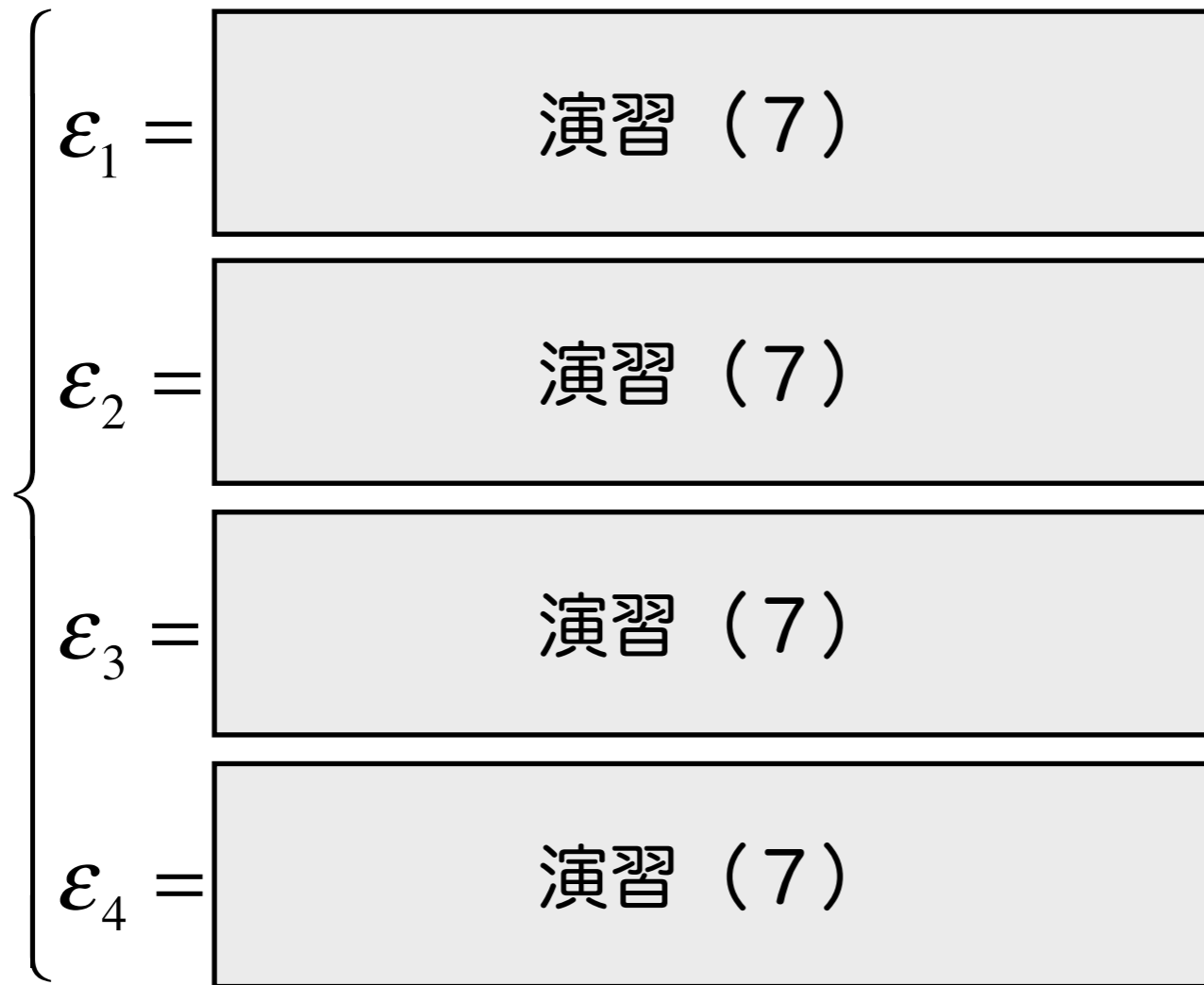
$$X = \boxed{\text{演習 (7)}} = x^2$$

$$\therefore x = \underbrace{\boxed{\text{演習 (7)}}}$$

$$\boxed{\text{演習 (7)}}$$

$x = (\alpha - \varepsilon) / \beta$ を思い出すと軌道エネルギー — $\varepsilon_i = \alpha - x_i \beta$

は

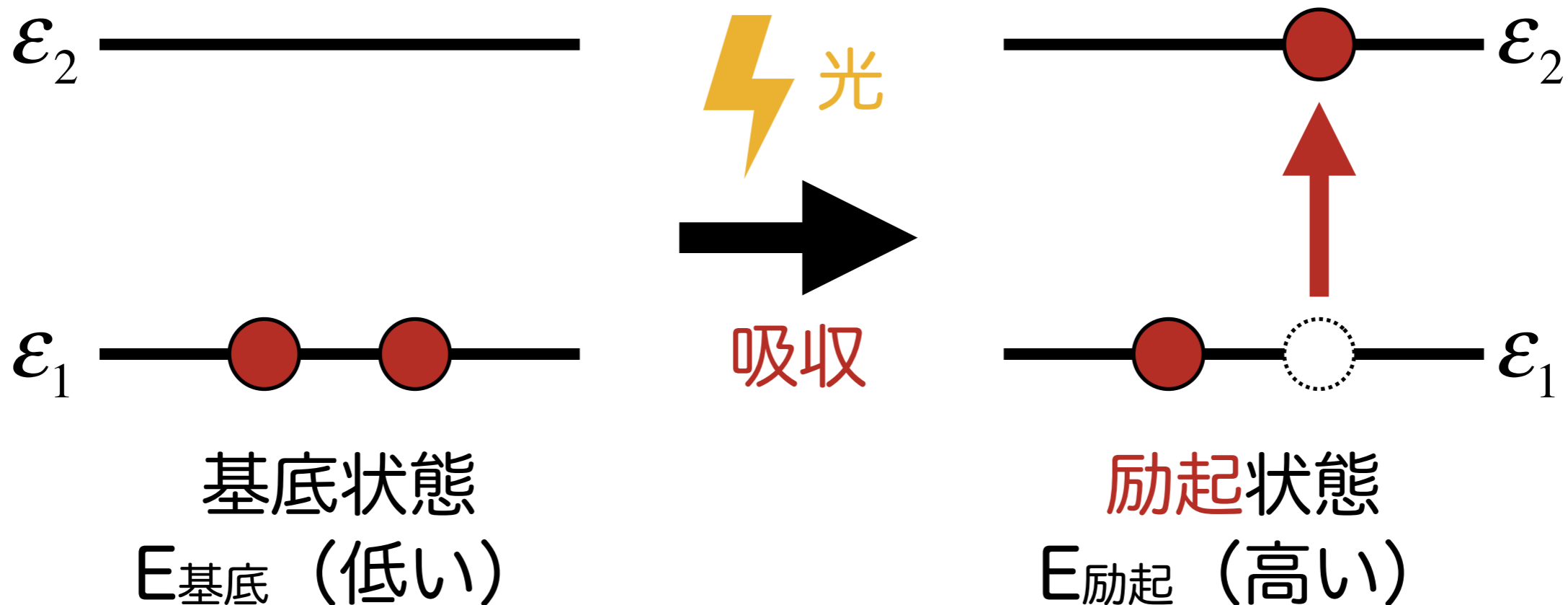


基底状態における全 π 電子エネルギーは



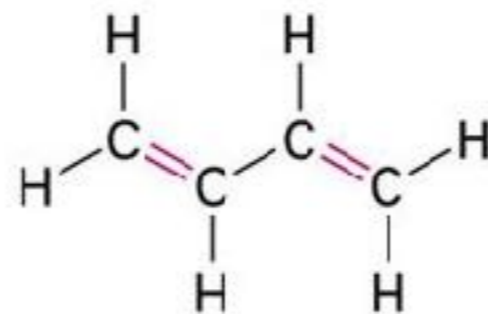
Q) 光の吸収とは？

A) 光のもつエネルギーが **分子の状態を変えるためのエネルギー** として消費されるプロセス

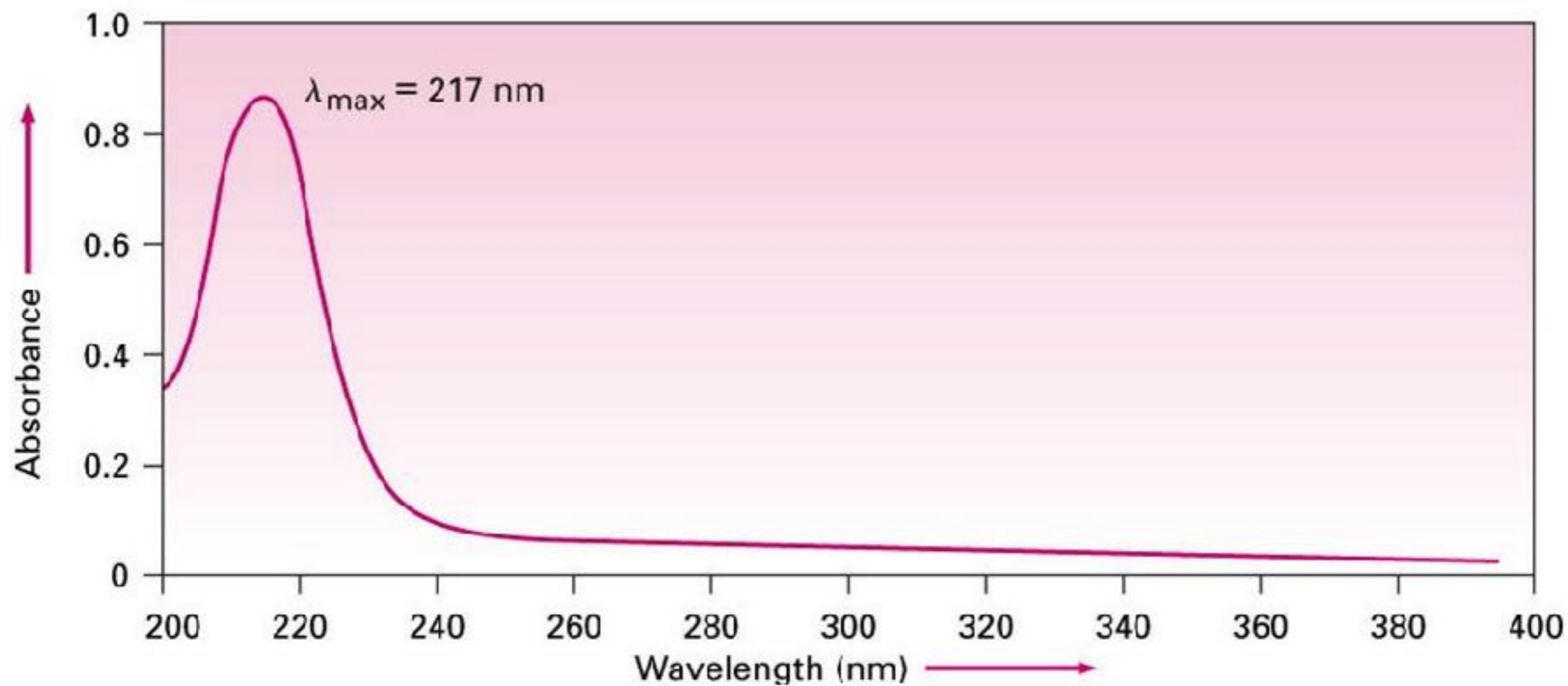


$$(E_{\text{励起}} - E_{\text{基底}}) = \text{吸収される光のエネルギー}$$

ブタジエンの吸収スペクトル



1,3-Butadiene



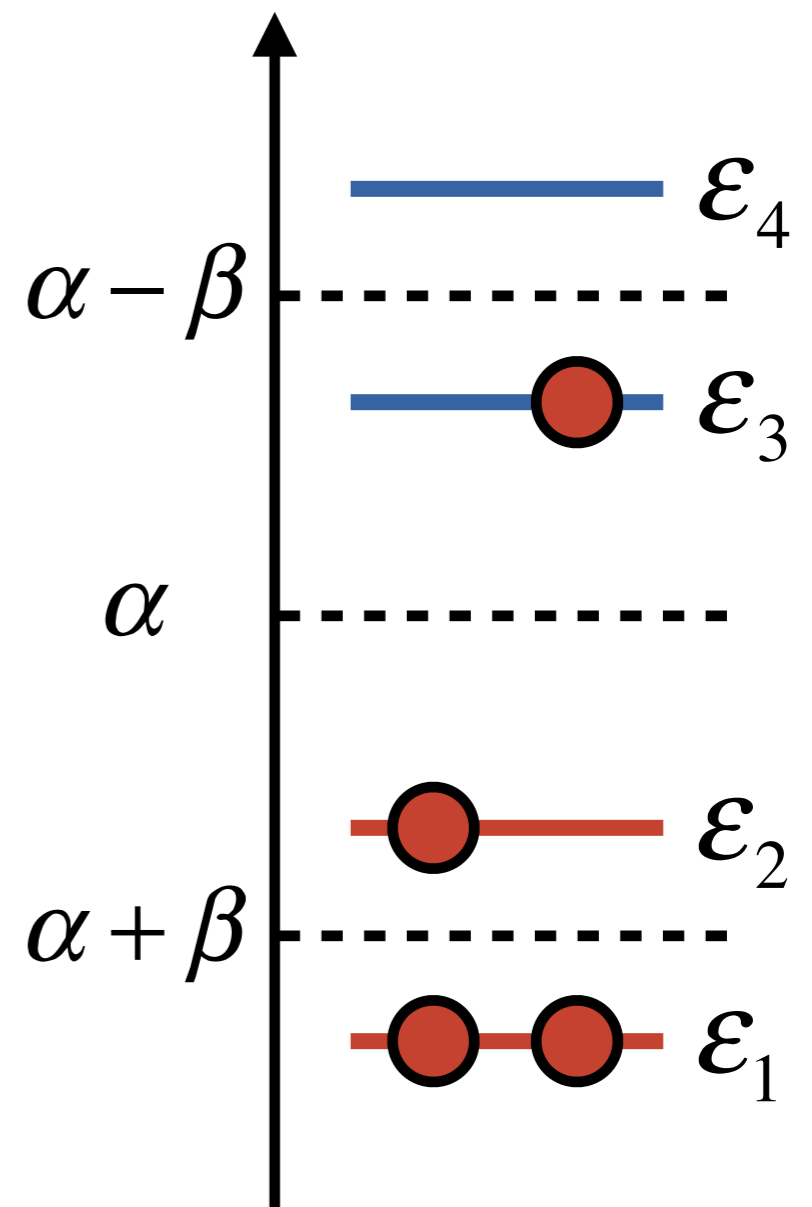
Q) 励起状態における全 π 電子エネルギーは？

$$E_1 = 2\varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \varepsilon_3$$

$$= 2 \underbrace{\varepsilon_1}_{\alpha + \frac{\sqrt{5}+1}{2}} + \underbrace{\varepsilon_2}_{\alpha + \frac{\sqrt{5}-1}{2}} + \underbrace{\varepsilon_3}_{\alpha - \frac{\sqrt{5}-1}{2}}$$

$$= \text{演習 (7)}$$

$$= \text{演習 (7)}$$



Q) $\pi \pi^*$ 遷移エネルギーは？

$$E_{\pi\pi^*} = E_1 - E_0 = \text{演習 (7)}$$

Q) $\pi \pi^*$ 遷移エネルギーは？

A) HOMO と LUMO のエネルギー差から求めると

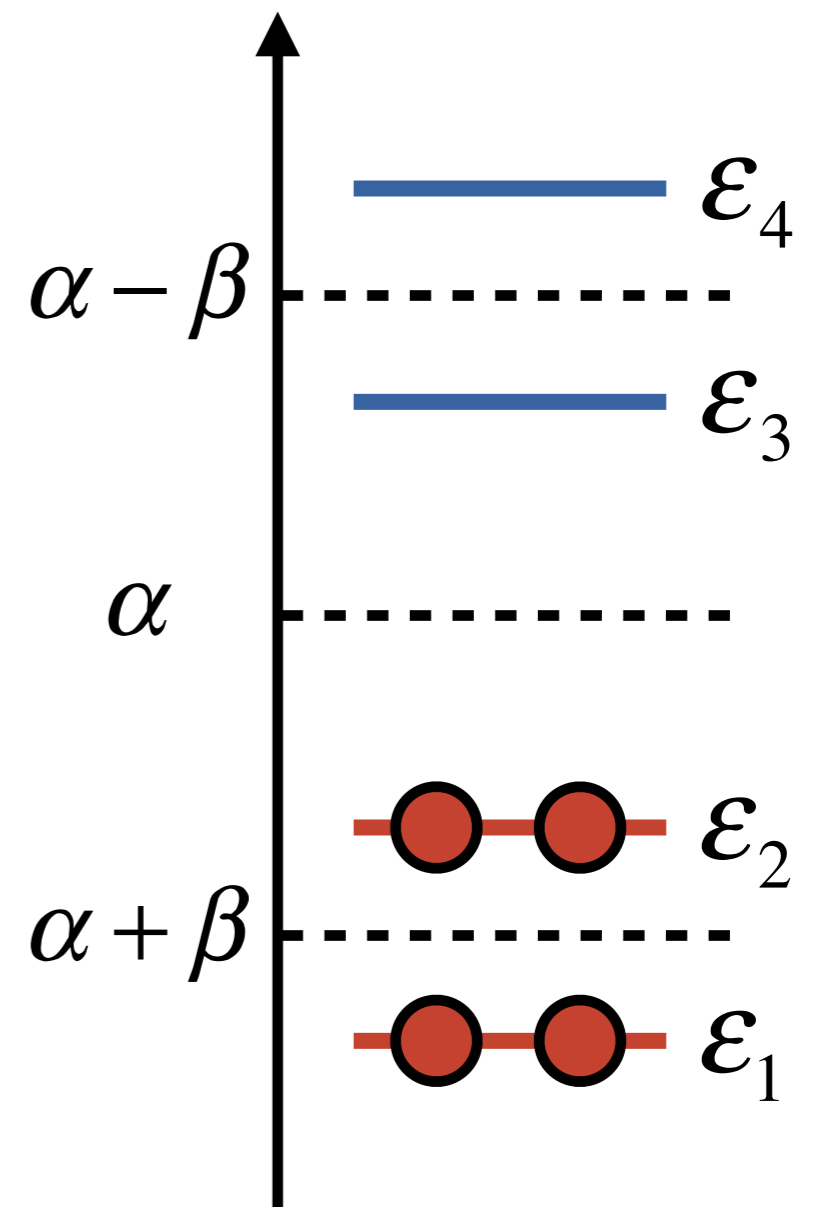
$$\Delta E_{\pi\pi^*} = \Delta E_{\text{HOMO-LUMO}}$$

$$= \text{演習 (7)}$$

$$= \text{演習 (7)}$$

$$= \text{演習 (7)}$$

$$= \text{演習 (7)}$$



ブタジエンの分子軌道をWebアプリで解く

Q) コンピュータを使ってヒュッケル法を解く方法は？

<http://m.hulis.free.fr/hulis.html>

The screenshot shows the HuLiS HTML5 interface in a browser window. The page title is "HuLiS HTML5 is a Huckel and Lewis program for tablets and smartphones". Below the title, there is a description: "This version is optimized for tablets and Google Chrome. The classic Java version is runnable on the website of HuLiS. Several resources can be found at the website, such as the online tutorial."

The interface is divided into two main sections: "Huckel" (left, blue background) and "Lewis Mesomery" (right, orange background). The "Huckel" section includes a central panel for drawing the molecule, a left sidebar with buttons for navigation (back, forward, home, settings), a "Sort" button, atom selection buttons (i, hij, Ψ_i , qi), a "Results" button, and an "Erase all" button. The "Lewis Mesomery" section includes buttons for "Generate all", "Create", "Results", "Erase 1", and "Erase mesomery", along with a percentage symbol button.

In the center, there is a vertical energy level diagram with levels numbered from -5 to 5. Below it is a "Charge" control with a minus sign, a text box containing "0", and a plus sign.

Below the central panel, there is a slider to "Choose the number of structures" set to "n=0". At the bottom left, there is a blue box containing the text Ψ_{tot} and $E_{tot} = 0\beta$, followed by an equals sign and a right-pointing arrow.

At the bottom of the page, there is a link: "Visit the full version (Java) at the HuLiS website."

Q) コンピュータを使ってヒュッケル法を解く方法は？

<http://m.hulis.free.fr/hulis.html>



キャンパスの部分をクリックして炭素原子を置く

Huckel

Undo Redo Settings Hückel

Move Rotate

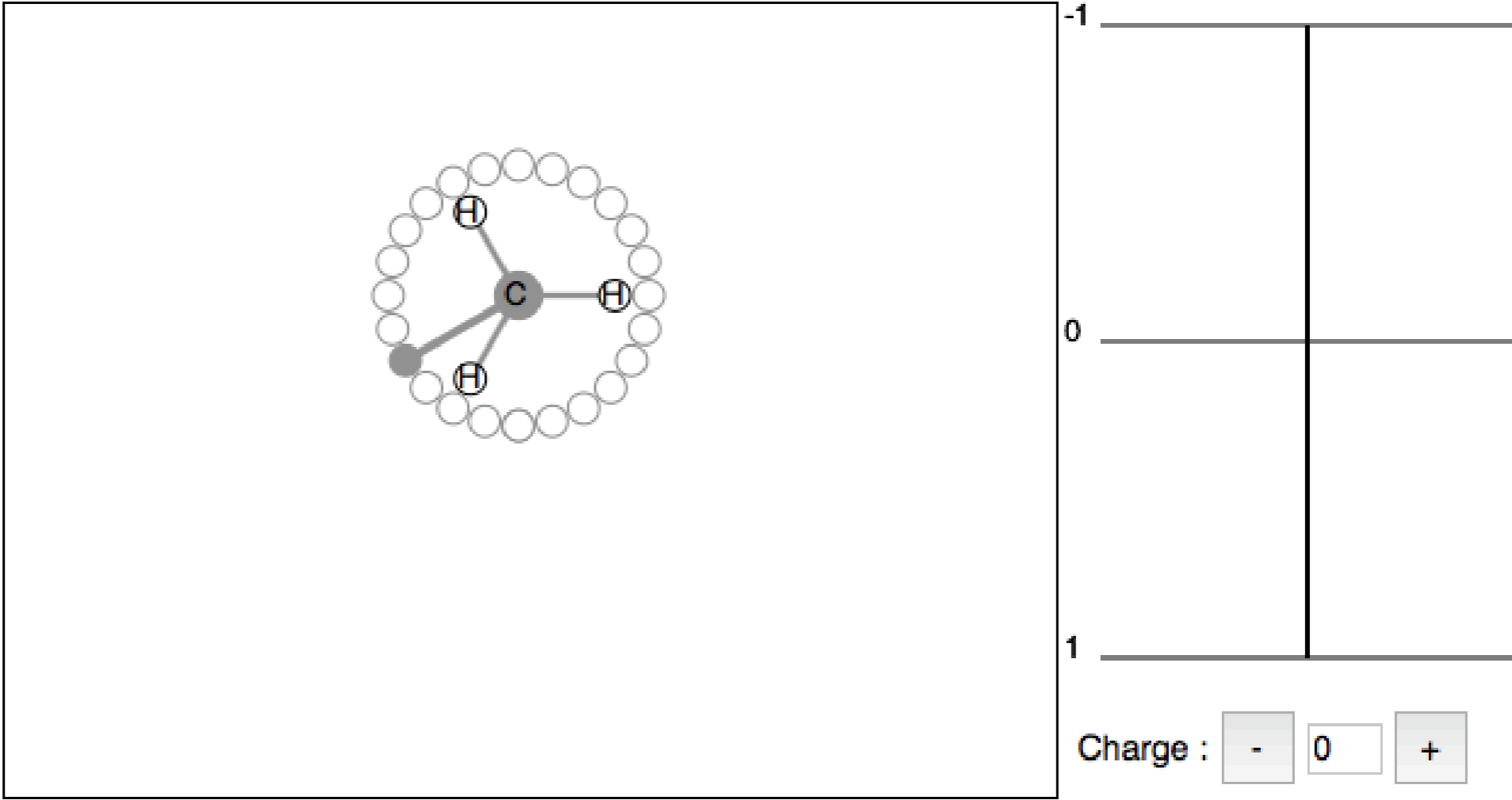
Atom Sort

i hij

ψ_i q_i

Results

Erase all



-1

0

1

Charge : - 0 +

構造ができると自動的にヒュッケル計算が行われる

Huckel

↶ ↷ ⚙️ Hückel

↕ ↻

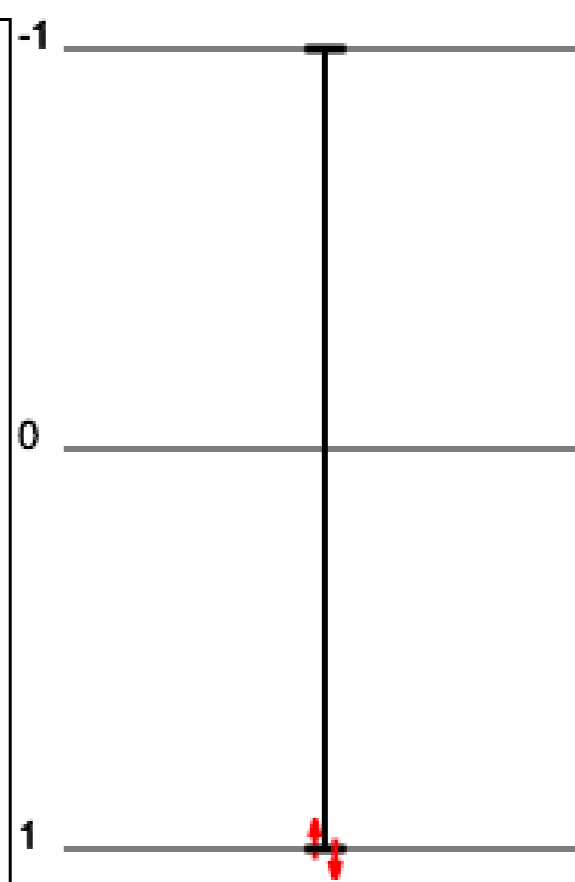
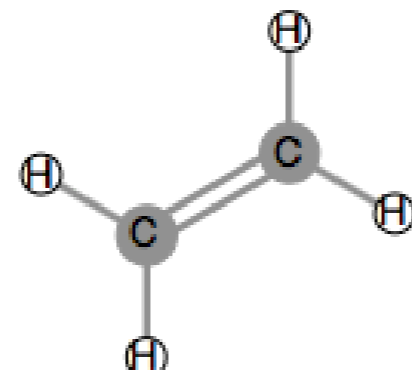
● Sort

i hij

ψ_i q_i

Results

Erase all



Charge :

キャンバスに置いた炭素をクリックして…

Huckel

↶ ↷ ⚙️ Hückel

↕️ ↻

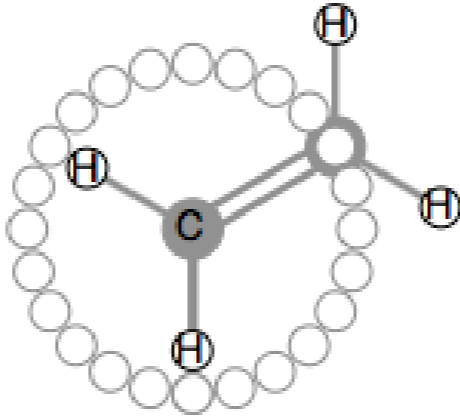
● Sort

i hij

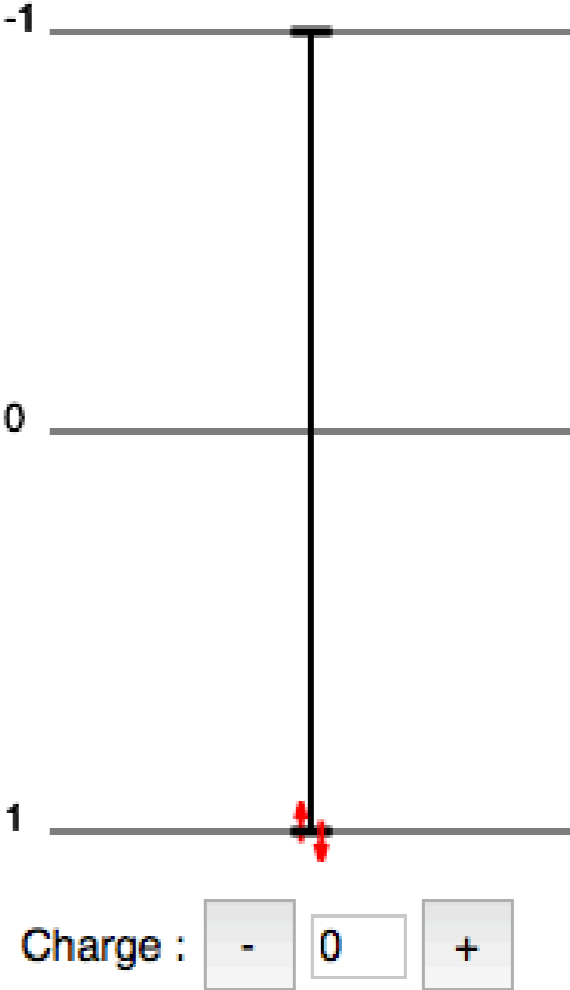
ψ_i q_i

Results

Erase all



2 C
 $h_x = 0$



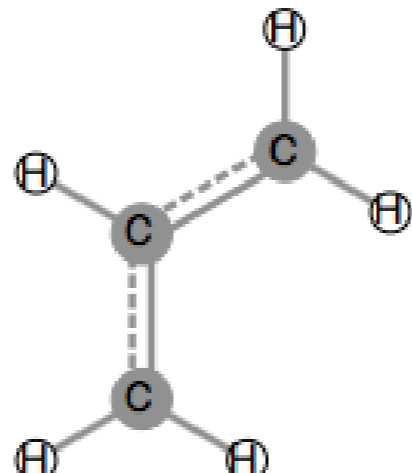
Charge : - 0 +

炭素間を結合で繋ぎながら目的の構造を作る

Huckel

Navigation icons: Undo, Redo, Settings, Hückel





Tools: Move, Rotate, Sort, i, hij, ψ_i , q_i , Results, Erase all






Energy level diagram showing levels from -2 to 2. The diagram features a vertical axis with horizontal lines at -2, -1, 0, 1, and 2. A vertical line represents the energy levels of the system. Two red crosses are placed on the vertical line: one at level 0 and one at level 1.5. Below the diagram, there are three buttons labeled "-", "0", and "+" under the heading "Charge".

Charge :

ブタジエンを計算してみよう

Huckel    

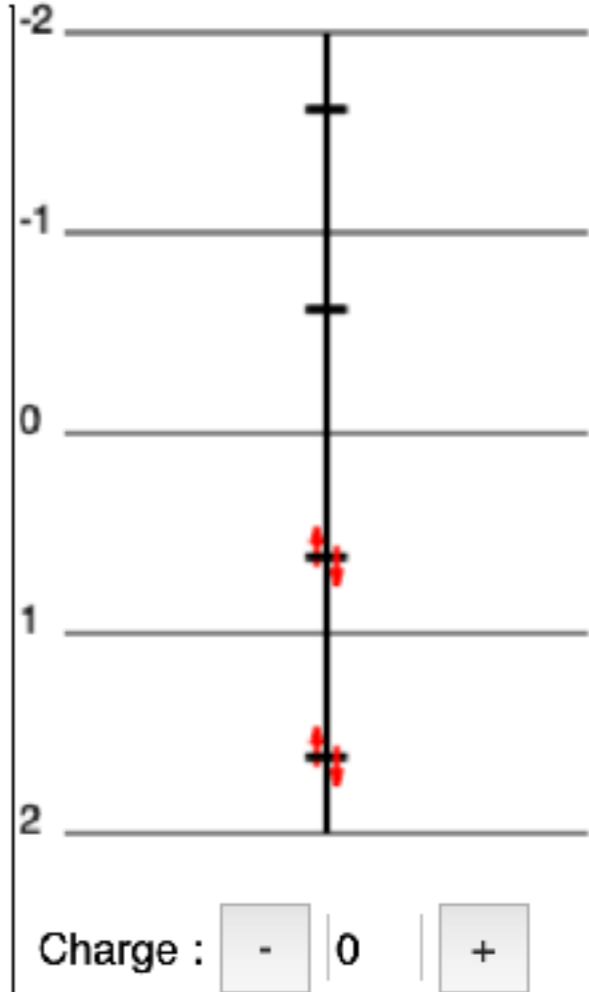

 Sort

i hij

Ψ_i q_i

Results

Erase all



Charge : - | 0 | +

右側の ϵ_1 準位を選ぶと Ψ_1 軌道の模式図が表示される

Huckel

$\epsilon = \alpha + 1.62\beta$

Charge : - 0 +

計算結果を見るには

Huckel

Results for Huckel

1- Hamiltonian

H	1 C	2 C	3 C	4 C
1 C	$\alpha + 0.0000\beta$	1.0000β	0.0000β	0.0000β
2 C	1.0000β	$\alpha + 0.0000\beta$	1.0000β	0.0000β
3 C	0.0000β	1.0000β	$\alpha + 0.0000\beta$	1.0000β
4 C	0.0000β	0.0000β	1.0000β	$\alpha + 0.0000\beta$

2- Orbitals ϵ_1 ϵ_2 ϵ_3 ϵ_4

ϵ_i	ϵ_1	ϵ_2	ϵ_3	ϵ_4
ϵ_i	$\alpha + 1.6180\beta$	$\alpha + 0.6180\beta$	$\alpha - 0.6180\beta$	$\alpha - 1.6180\beta$
n_i	2	2	0	0

MO Ψ_1 Ψ_2 Ψ_3 Ψ_4

MO	Ψ_1	Ψ_2	Ψ_3	Ψ_4
1 C	0.3717	-0.6015	0.6015	-0.3717
2 C	0.6015	-0.3717	-0.3717	0.6015
3 C	0.6015	0.3717	-0.3717	-0.6015
4 C	0.3717	0.6015	0.6015	0.3717

Total energy : $4.0000\alpha + 4.4721\beta$

設定を変更するには

The image shows the Huckel software interface. On the left is a blue sidebar with various buttons: Huckel, navigation arrows, a gear icon (highlighted with a red circle and arrow), H/L/S, a crosshair, a refresh icon, a circle with a dot, Sort, buttons for 'i' and 'hij', buttons for Ψ_i and q_i , Results, and Erase all. A red arrow points from the gear icon to a settings dialog box on the right. The dialog box has a title bar with a close button (X). It contains the following settings:

- Methods: HLCI, HLP
- Digits: MO, charge, density, overlap, weights, coefficients: 4 (with a red circle and arrow pointing to the value)
- Energies, hamiltonians: 4 (with a red circle and arrow pointing to the value)
- Zoom MO: 50 (with a red circle and arrow pointing to the value)
- Atoms representation: Circles, Symbols
- Fix angles and lengths
- Automatic generation of Lewis structures: Max charge: 1 (with a red circle and arrow pointing to the value), Allow bi-radicals

At the bottom of the dialog box are buttons for OK (highlighted with a red circle and arrow), Cancel, and Reset.

したがって、ブタジエンの π 電子状態の波動関数は

$$\Psi_1 = \underbrace{\hspace{1.5cm}}_{C_1} \underbrace{\hspace{1.5cm}}_{C_2} \underbrace{\hspace{1.5cm}}_{C_3} \underbrace{\hspace{1.5cm}}_{C_4} \text{演習 (8)}$$

$$\Psi_2 = \underbrace{\hspace{1.5cm}}_{C_1} \underbrace{\hspace{1.5cm}}_{C_2} \underbrace{\hspace{1.5cm}}_{C_3} \underbrace{\hspace{1.5cm}}_{C_4} \text{演習 (8)}$$

$$\Psi_3 = \underbrace{\hspace{1.5cm}}_{C_1} \underbrace{\hspace{1.5cm}}_{C_2} \underbrace{\hspace{1.5cm}}_{C_3} \underbrace{\hspace{1.5cm}}_{C_4} \text{演習 (8)}$$

$$\Psi_4 = \underbrace{\hspace{1.5cm}}_{C_1} \underbrace{\hspace{1.5cm}}_{C_2} \underbrace{\hspace{1.5cm}}_{C_3} \underbrace{\hspace{1.5cm}}_{C_4} \text{演習 (8)}$$

したがって、ブタジエンの π 電子状態の波動関数は

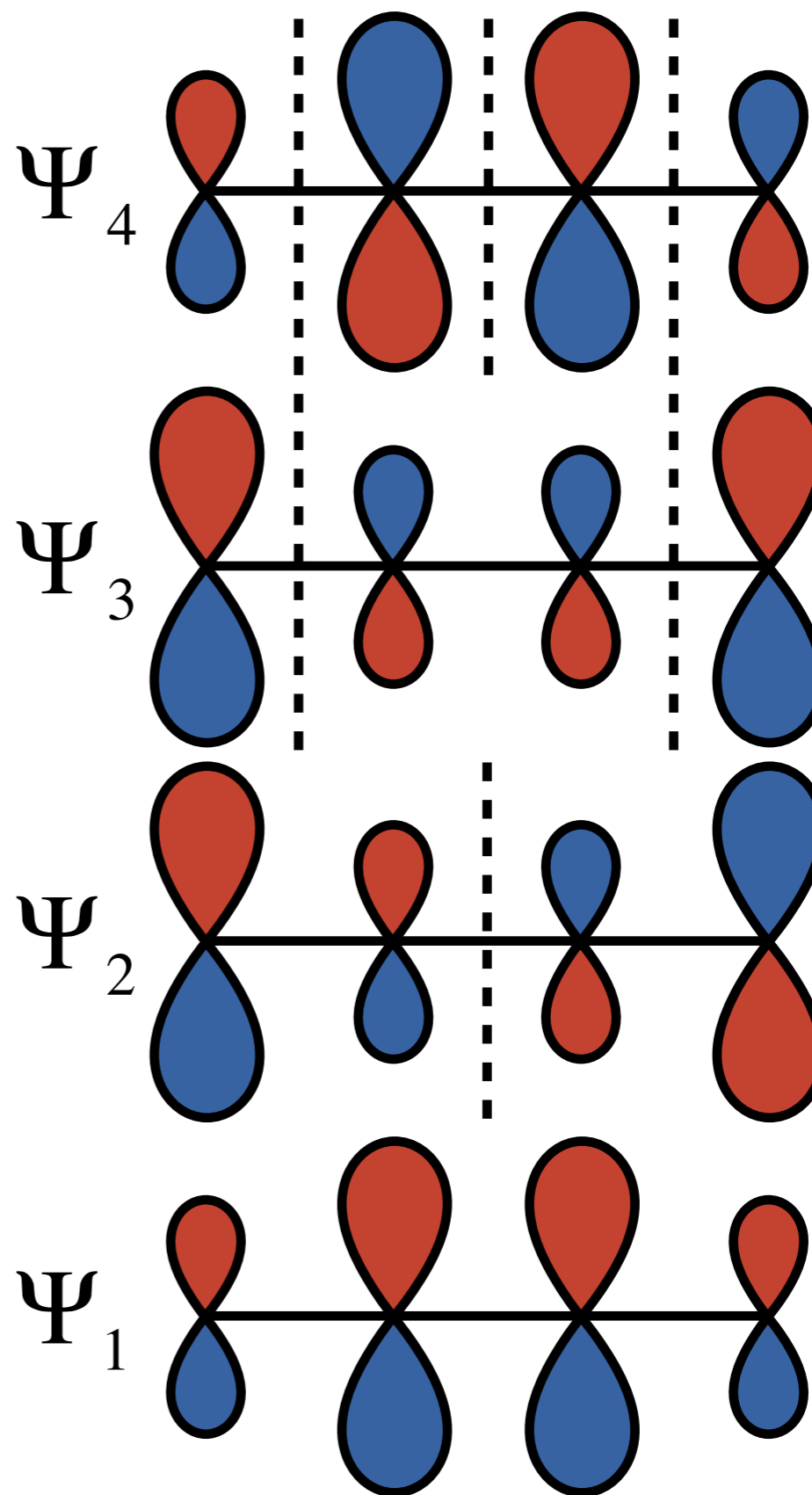
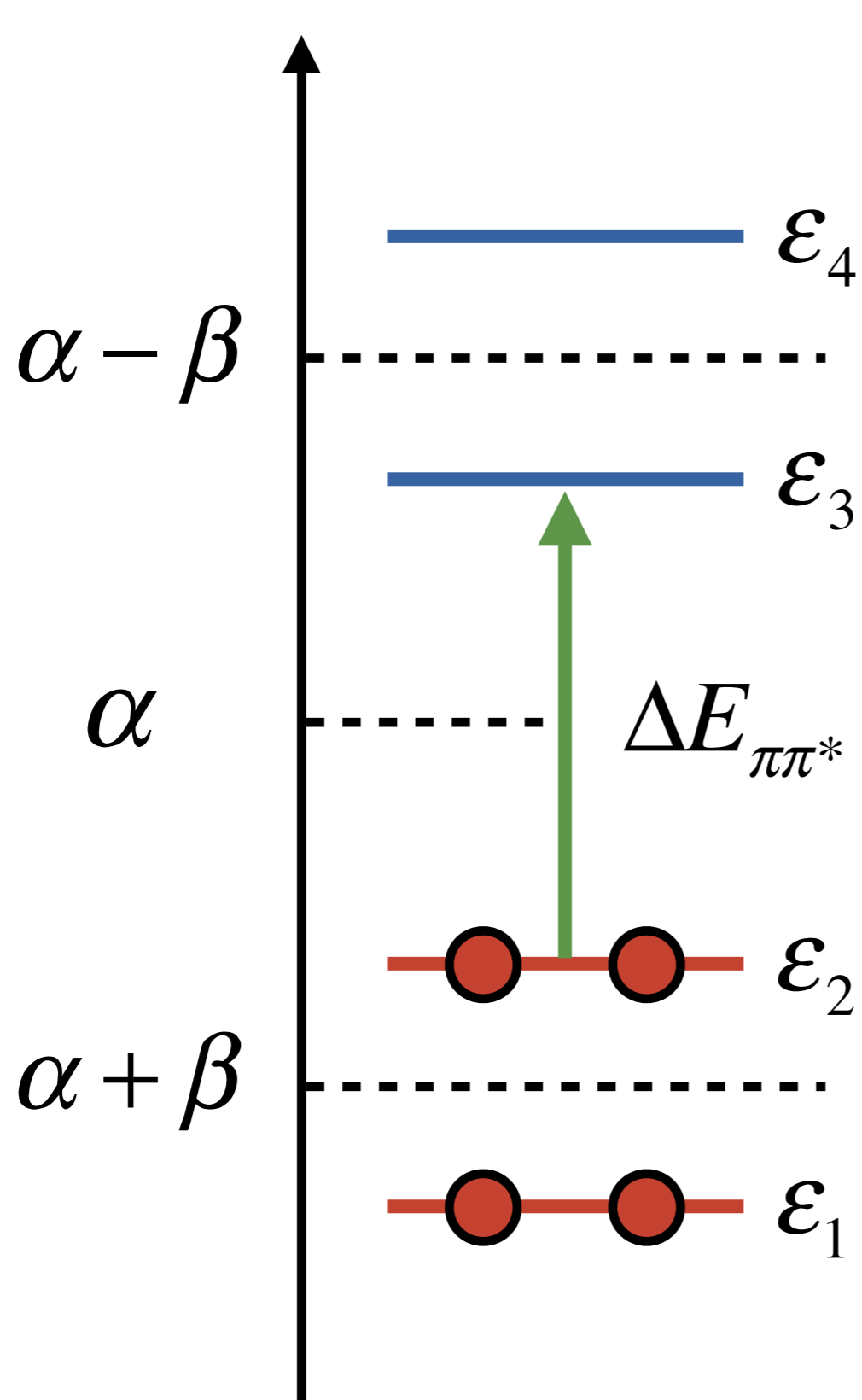
$$\Psi_1 = \underbrace{\hspace{1.5cm}}_{C_1} \underbrace{\hspace{1.5cm}}_{C_2} \underbrace{\hspace{1.5cm}}_{C_3} \underbrace{\hspace{1.5cm}}_{C_4} \text{演習 (8)}$$

$$\Psi_2 = \underbrace{\hspace{1.5cm}}_{C_1} \underbrace{\hspace{1.5cm}}_{C_2} \underbrace{\hspace{1.5cm}}_{C_3} \underbrace{\hspace{1.5cm}}_{C_4} \text{演習 (8)}$$

$$\Psi_3 = \underbrace{\hspace{1.5cm}}_{C_1} \underbrace{\hspace{1.5cm}}_{C_2} \underbrace{\hspace{1.5cm}}_{C_3} \underbrace{\hspace{1.5cm}}_{C_4} \text{演習 (8)}$$

$$\Psi_4 = \underbrace{\hspace{1.5cm}}_{C_1} \underbrace{\hspace{1.5cm}}_{C_2} \underbrace{\hspace{1.5cm}}_{C_3} \underbrace{\hspace{1.5cm}}_{C_4} \text{演習 (8)}$$

ブタジエンの π 電子状態をまとめると...



Q) 共役ポリマーの HOMO-LUMO エネルギー差は？

A) N個の炭素原子を持つポリエンのHOMO-LUMO エネルギー差を計算すると

N	ϵ_{HOMO}	ϵ_{LUMO}	$\Delta E_{\text{HOMO-LUMO}}$
2	$\alpha + \beta$	$\alpha - \beta$	-2.000β
4	$\alpha + 0.618\beta$	$\alpha - 0.618\beta$	-1.236β
6	演習 (8)		
8			
10			
12			

➡ エチレン

➡ ブタジエン

Q) 共役ポリマーの HOMO-LUMO エネルギー差は？

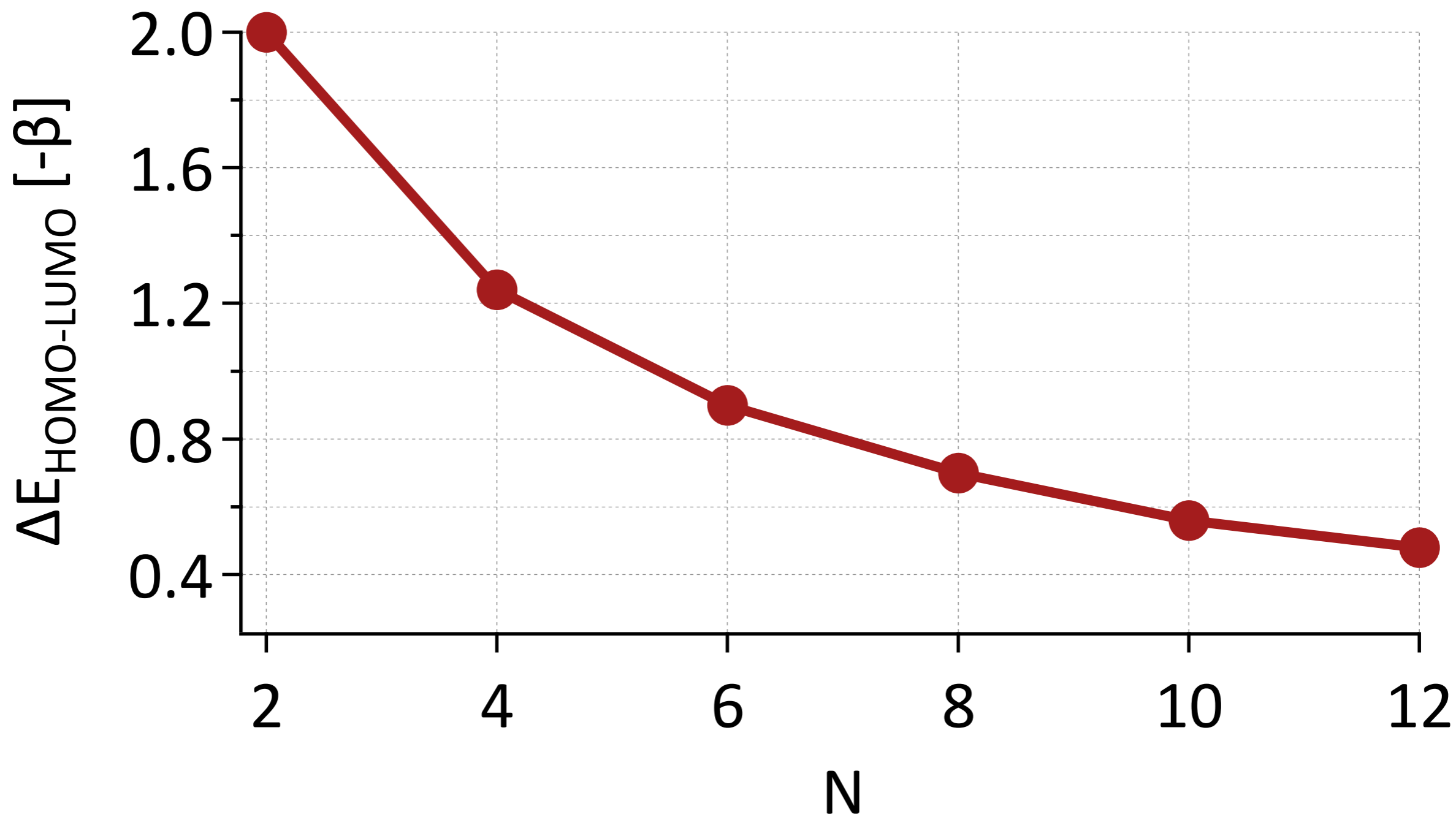
A) N個の炭素原子を持つポリエンのHOMO-LUMO エネルギー差を計算すると

N	ϵ_{HOMO}	ϵ_{LUMO}	$\Delta E_{\text{HOMO-LUMO}}$
2	$\alpha + \beta$	$\alpha - \beta$	-2.000β
4	$\alpha + 0.618\beta$	$\alpha - 0.618\beta$	-1.236β
6	演習 (8)		
8			
10			
12			

➡ エチレン

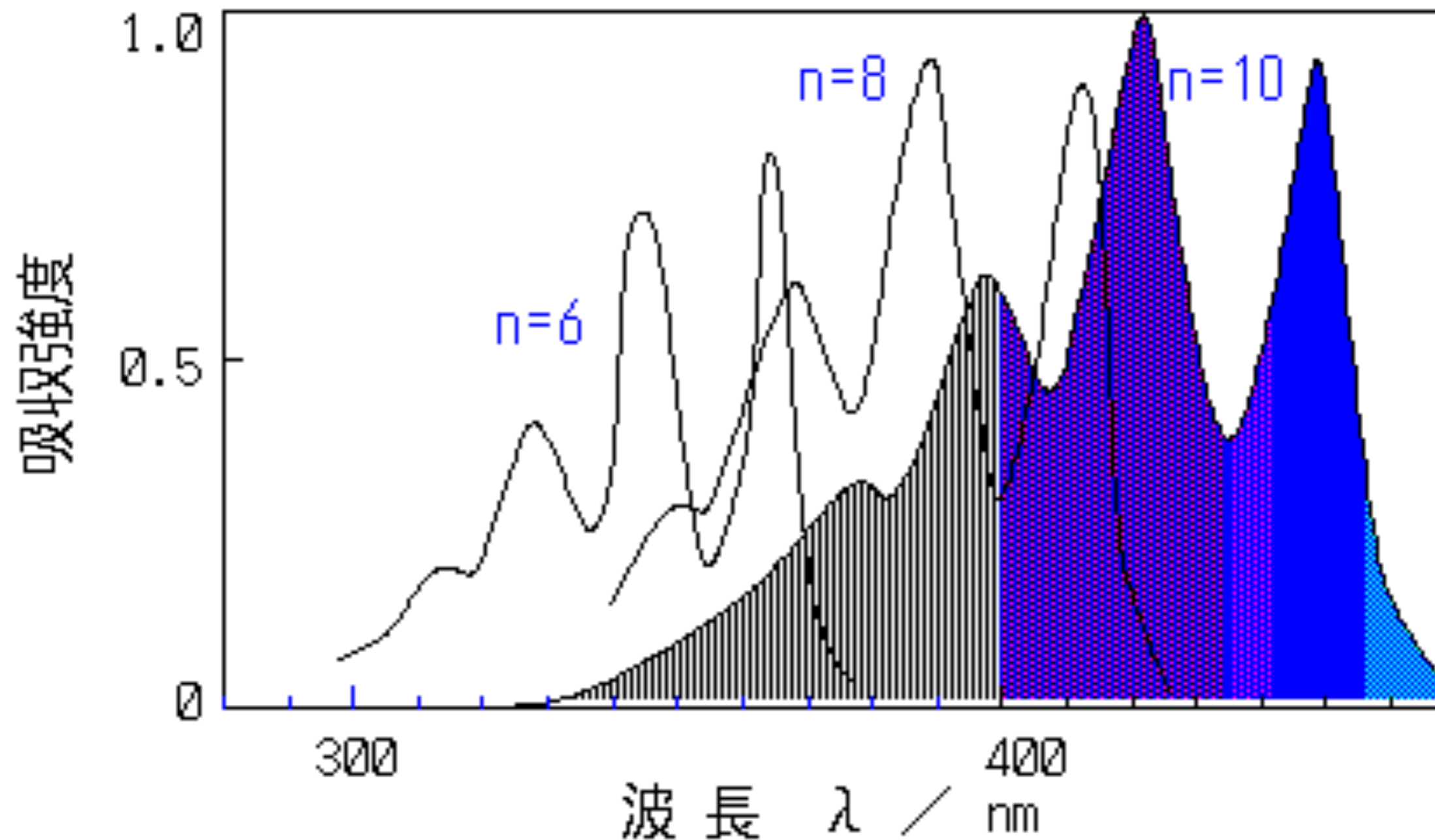
➡ ブタジエン

Q) 共役ポリマーの $\pi \pi^*$ 遷移エネルギーは？



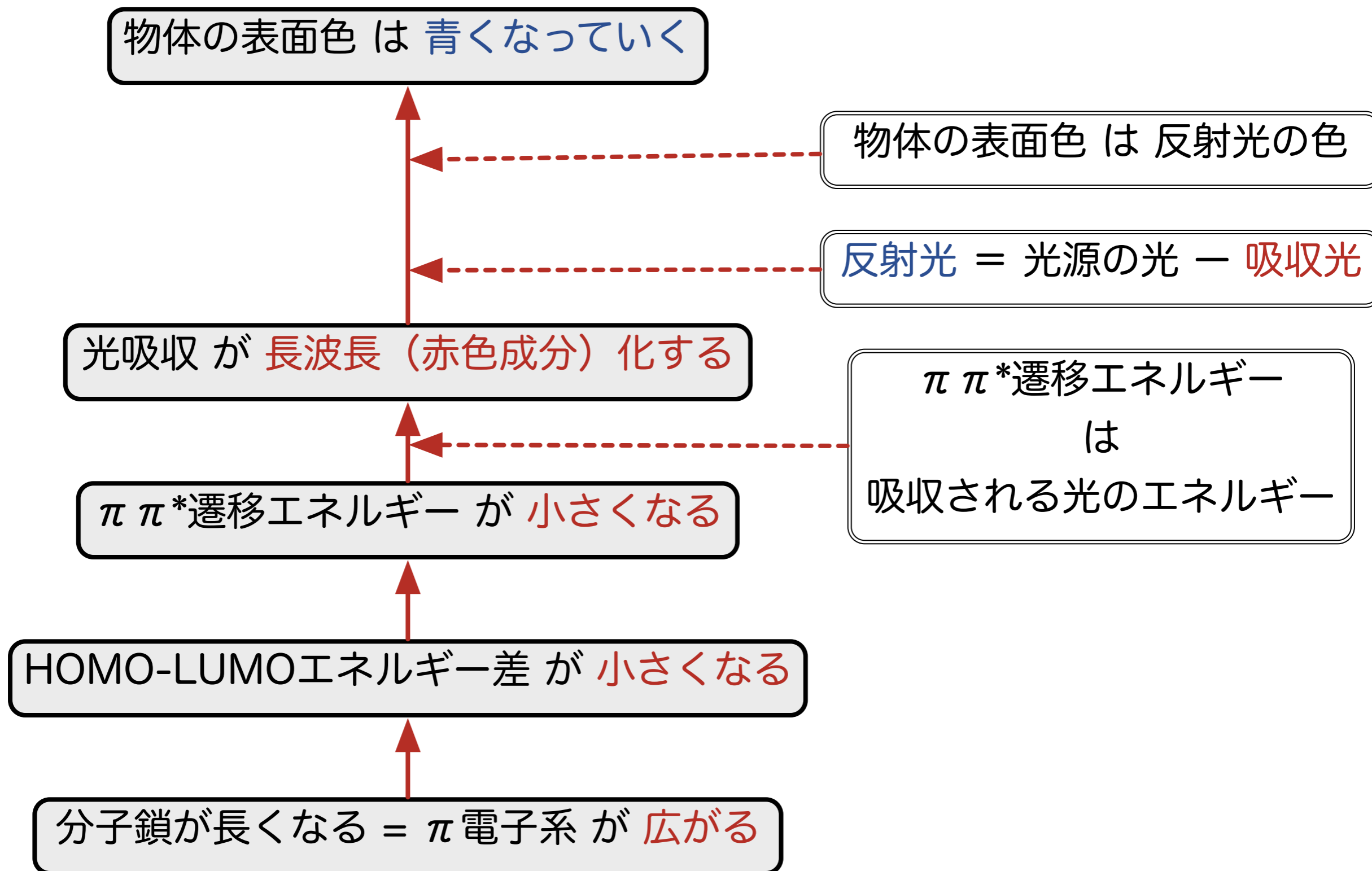
Q) ポリエンの光吸収の特徴は？

A) 分子鎖が長くなると光吸収が長波長化する



ポリエン $\text{H}-(\text{CH}=\text{CH})_n-\text{H}$ の電子吸収スペクトル

Q) 有機化合物の光吸収の特徴は？



Q) コンピュータを使わずに，紙と鉛筆の手計算で
ブタジエンの波動関数を求めることはできるの？

A) できる！！ちょっと面倒だけどね…



x_i と x_i^2 の値を思い出すと…

$$\left\{ \begin{array}{ll} x_1 = -\frac{\sqrt{5}+1}{2}, & x_1^2 = \frac{3+\sqrt{5}}{2} \quad \rightarrow \Psi_1 \\ x_2 = -\frac{\sqrt{5}-1}{2}, & x_2^2 = \frac{3-\sqrt{5}}{2} \quad \rightarrow \Psi_2 \\ x_3 = +\frac{\sqrt{5}-1}{2}, & x_3^2 = \frac{3-\sqrt{5}}{2} \quad \rightarrow \Psi_3 \\ x_4 = +\frac{\sqrt{5}+1}{2}, & x_4^2 = \frac{3+\sqrt{5}}{2} \quad \rightarrow \Psi_4 \end{array} \right.$$

引き続き，求めた x_i と x_i^2 の値から軌道エネルギーや波動関数の値を求める

永年方程式を展開すると

$$\begin{bmatrix} x & 1 & 0 & 0 \\ 1 & x & 1 & 0 \\ 0 & 1 & x & 1 \\ 0 & 0 & 1 & x \end{bmatrix} \begin{bmatrix} C_1 \\ C_2 \\ C_3 \\ C_4 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix}$$

$$\left\{ \begin{array}{l} xC_1 + C_2 = 0 \quad \dots \textcircled{1} \\ C_1 + xC_2 + C_3 = 0 \quad \dots \textcircled{2} \\ C_2 + xC_3 + C_4 = 0 \quad \dots \textcircled{3} \\ C_3 + xC_4 = 0 \quad \dots \textcircled{4} \end{array} \right.$$

①から $C_2 = -xC_1$

②から

$$C_1 + x \underbrace{C_2}_{-xC_1} + C_3 = 0$$

$$\therefore C_3 = (x^2 - 1)C_1$$

$$C_1(1 - x^2) + C_3 = 0$$

④から

$$\underbrace{C_3}_{(x^2 - 1)C_1} + xC_4 = 0$$

$$\therefore C_4 = -\frac{x^2 - 1}{x}C_1$$

以上から、展開係数 $\{C_p\}$ の関係が明らかになる

$$C_2 = -xC_1, \quad C_3 = (x^2 - 1)C_1, \quad C_4 = -\frac{x^2 - 1}{x}C_1$$

先ほど求めた展開係数の関係から，波動関数は

$$\begin{aligned}\Psi_i &= \sum_{p=1}^n C_p^{(i)} \varphi_p \\ &= C_1 \left(\varphi_1 - x_i \varphi_2 + (x_i^2 - 1) \varphi_3 - \frac{x_i^2 - 1}{x_i} \varphi_4 \right)\end{aligned}$$

規格化の条件から

$$\begin{aligned}\langle \Psi | \Psi \rangle &= C_1^2 + C_2^2 + C_3^2 + C_4^2 \\ &= C_1^2 (x^2 + x^2 + 1) = 1\end{aligned} \quad \therefore C_1 = \frac{1}{\sqrt{2(x^2 + 1)}}$$

$$\therefore \Psi_i = \frac{1}{\sqrt{2(x_i^2 + 1)}} \left(\varphi_1 - x_i \varphi_2 + (x_i^2 - 1) \varphi_3 - \frac{x_i^2 - 1}{x_i} \varphi_4 \right)$$

波動関数に関して整理して x_i の項を計算すると

$$\Psi_i = \frac{1}{\sqrt{2(x_i^2 + 1)}} \left(\varphi_1 - x_i \varphi_2 + (x_i^2 - 1) \varphi_3 - \frac{x_i^2 - 1}{x_i} \varphi_4 \right)$$

	x_i	x_i^2	$2(x_i^2 + 1)$	$x_i^2 - 1$	$\frac{x_i^2 - 1}{x_i}$
$i = 1$	$-\frac{\sqrt{5} + 1}{2}$	$\frac{3 + \sqrt{5}}{2}$	$5 + \sqrt{5}$	$+\frac{\sqrt{5} + 1}{2}$	-1
$i = 2$	$-\frac{\sqrt{5} - 1}{2}$	$\frac{3 - \sqrt{5}}{2}$	$5 - \sqrt{5}$	$-\frac{\sqrt{5} - 1}{2}$	$+1$
$i = 3$	$+\frac{\sqrt{5} - 1}{2}$	$\frac{3 - \sqrt{5}}{2}$	$5 - \sqrt{5}$	$-\frac{\sqrt{5} - 1}{2}$	-1
$i = 4$	$+\frac{\sqrt{5} + 1}{2}$	$\frac{3 + \sqrt{5}}{2}$	$5 + \sqrt{5}$	$+\frac{\sqrt{5} + 1}{2}$	$+1$

x_i の値を Ψ_i の関係式に代入すると

1) if $x_1 = -\frac{\sqrt{5}+1}{2}$ then

$$\begin{aligned}\Psi_1 &= \frac{1}{\sqrt{5}+\sqrt{5}} \left(\varphi_1 + \frac{\sqrt{5}+1}{2} \varphi_2 + \frac{\sqrt{5}+1}{2} \varphi_3 + \varphi_4 \right) \\ &= 0.3717 \varphi_1 + 0.6015 \varphi_2 + 0.6015 \varphi_3 + 0.3717 \varphi_4\end{aligned}$$

2) if $x_2 = -\frac{\sqrt{5}-1}{2}$ then

$$\begin{aligned}\Psi_1 &= \frac{1}{\sqrt{5}-\sqrt{5}} \left(\varphi_1 + \frac{\sqrt{5}-1}{2} \varphi_2 - \frac{\sqrt{5}-1}{2} \varphi_3 - \varphi_4 \right) \\ &= 0.6015 \varphi_1 + 0.3717 \varphi_2 - 0.3717 \varphi_3 - 0.6015 \varphi_4\end{aligned}$$

3) if $x_3 = \frac{\sqrt{5}-1}{2}$ then

$$\begin{aligned}\Psi_3 &= \frac{1}{\sqrt{5}-\sqrt{5}} \left(\varphi_1 - \frac{\sqrt{5}-1}{2} \varphi_2 - \frac{\sqrt{5}-1}{2} \varphi_3 + \varphi_4 \right) \\ &= 0.6015 \varphi_1 - 0.3717 \varphi_2 - 0.3717 \varphi_3 + 0.6015 \varphi_4\end{aligned}$$

4) if $x_4 = +\frac{\sqrt{5}+1}{2}$ then

$$\begin{aligned}\Psi_1 &= \frac{1}{\sqrt{5}+\sqrt{5}} \left(\varphi_1 - \frac{\sqrt{5}+1}{2} \varphi_2 + \frac{\sqrt{5}+1}{2} \varphi_3 - \varphi_4 \right) \\ &= 0.3717 \varphi_1 - 0.6015 \varphi_2 + 0.6015 \varphi_3 - 0.3717 \varphi_4\end{aligned}$$