

6月1日 第7回

11章 分子構造

11・5 異核二原子分子

(c) 変分原理

(d) 二つの簡単な場合

(1) 等核二原子分子.

(2) 異核二原子分子で重なり積分 $S=0$ のとき.

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

5月18日

(1) 変分原理とは何か, 簡単に説明せよ.

変分原理とは, LCAO-MOから分子オービタルを作るときの係数を求める方法. 任意の関数を使ってエネルギー計算すると, その計算値は真のエネルギーより決して小さくはない.

(2) 変分法の解法のうち, 直接法とはどんな方法か簡単に説明せよ.

適当なパラメータ(変分パラメータという)を含む試行関数を設定することにより変分問題を解く手法を直接法という.

(3) 直接法のうち, レーリー・リッツの方法について簡単に説明せよ.

試行関数を選ぶ際に, 何か適当な関数系 $\{\phi_j(x)\}$ を使って

$$y(x) = \sum_{j=0}^n c_j \phi_j(x)$$

とおく方法をリッツの方法という.

2

2012年度 授業内容

- | | |
|--------------------|-------------------|
| 1. 水素型原子の構造とスペクトル | 9. 等核二原子分子・変分法 |
| 2. 原子オービタルとそのエネルギー | 10. 多原子分子 |
| 3. スペクトル遷移と選択律 | 11. 混成オービタル |
| 4. 多電子原子の構造 | 12. 分子軌道法 |
| 5. 一重項状態と三重項状態 | 13. 変分原理 |
| 6. ボルン・オッペンハイマー近似 | 14. ヒュッケル分子軌道法(1) |
| 7. 原子価結合法 | 15. ヒュッケル分子軌道法(2) |
| 8. 水素分子 | |

3

11・5 異核二原子分子 (c) 変分原理

399

分子オービタルをLCAO-MOで表すときの係数を求める方法.

任意の関数を使ってエネルギー計算すると, その計算値は真のエネルギーより決して小さくはない.

これを, **変分原理** という.

多原子分子の場合には, シュレディンガー方程式を厳密に解いて真の波動関数を求めることができないので, パラメータ(変数)を含むもっともらしい試行関数 $\psi^{(1)}$ を用いてエネルギー $E^{(1)}$ を計算する. 変分原理により, $E^{(1)}$ は真のエネルギー $E^{(0)}$ よりも必ず高いことになる. $\psi^{(1)}$ のパラメータを変化させて $E^{(1)}$ を計算しても, 必ず $E^{(1)} \geq E^{(0)}$ である. そこで, $E^{(1)}$ が最小になるようにパラメータを決めたときの $E^{(1)}$ がもっとも真のエネルギー $E^{(0)}$ に近い値となる.

4

試行関数は何でも良いのであるが、実際には、

(1) 真の波動関数に近い形であること。

(2) ハミルトニアン の期待値

$$\langle E \rangle = \frac{\int \Psi^* \hat{H} \Psi d\tau}{\int \Psi^* \Psi d\tau}$$

を求める積分計算が容易に行えること。

が望ましい。

レーリー・リッツの変分法

試行関数を、パラメータ(変分パラメータという)を含む適当な関数系 $\{\phi_j\}$ を使って展開し、その係数を変分法で最適化する。

$$\Phi = c_1 \phi_1 + c_2 \phi_2 + c_3 \phi_3 + c_4 \phi_4 + \cdots + c_n \phi_n \quad (1)$$

エネルギー E の期待値を求めると、

$$E = \langle \hat{H} \rangle = \frac{\int \Phi^* \hat{H} \Phi d\tau}{\int \Phi^* \Phi d\tau} = \frac{\int (c_1 \phi_1 + \cdots)^* \hat{H} (c_1 \phi_1 + \cdots) d\tau}{\int (c_1 \phi_1 + \cdots)^* (c_1 \phi_1 + \cdots) d\tau}$$

$$= \frac{\sum_i \sum_j c_i^* H_{ij} c_j}{\sum_i \sum_j c_i^* S_{ij} c_j} \quad (2) \quad \text{ここで, } \begin{cases} H_{ij} = \int \phi_i^* \hat{H} \phi_j d\tau \\ S_{ij} = \int \phi_i^* \phi_j d\tau \end{cases}$$

(2) を整理すると、

$$E \sum_i \sum_j c_i^* S_{ij} c_j = \sum_i \sum_j c_i^* H_{ij} c_j \quad (3)$$

この E を最小にするためには、各変数 c_i について、

$$\frac{\partial E}{\partial c_i} = 0 \quad \text{または} \quad \frac{\partial E}{\partial c_i^*} = 0$$

まず c_i^* で偏微分すると、

$$\frac{\partial E}{\partial c_i^*} \sum_i \sum_j c_i^* S_{ij} c_j + E \sum_j S_{ij} c_j = \sum_j H_{ij} c_j \quad (3)$$

$$\frac{\partial E}{\partial c_i^*} = 0 \quad \text{であるから,} \quad \sum_j (H_{ij} - ES_{ij}) c_j = 0 \quad (4)$$

$$\sum_j (H_{ij} - ES_{ij}) c_j = 0 \quad (j = 1, 2, \dots, n) \quad (5)$$

(5) を **永年方程式** という。永年方程式を行列式の形で書くと、

$$\begin{vmatrix} H_{11} - ES_{11} & H_{12} - ES_{12} & \cdots & H_{1n} - ES_{1n} \\ H_{21} - ES_{21} & & \ddots & \\ & & & \ddots \\ H_{n1} - ES_{n1} & & & H_{nn} - ES_{nn} \end{vmatrix} = 0 \quad (6)$$

H_{ij} , S_{ij} の値が計算できればこの永年方程式を解くことができる。

$$\begin{cases} H_{ij} = \int \phi_i^* \hat{H} \phi_j d\tau \\ S_{ij} = \int \phi_i^* \phi_j d\tau \end{cases}$$

変分原理

$$E[\phi] \geq E_0$$

任意の関数 ϕ を用いてエネルギー期待値 $E[\phi]$ を計算すると、必ず基底状態エネルギー E_0 よりも、大きいか等しい。

したがって、パラメータを含む関数 ϕ を用いて、 $\langle \phi | \hat{H} | \phi \rangle$ を計算し、最小値をとる条件でパラメータを決めれば良い。試行関数として、積分の計算が解析的に行える関数 ϕ を用いるのが望ましい。

根拠 11・3 変分原理を異核二原子分子に当てはめること

二原子分子 AB の分子オービタルとして LCAO-MO を用いる。

$$\psi = c_A A + c_B B$$

ここで、A および B は、それぞれ原子 A および B の AO である。

この LCAO-MO を試行関数としてエネルギー E が最小となるように係数 c_A および c_B を選べば良い。ここで、 ψ は規格化されているが、AO である A と B も規格化されているとする。

この試行関数のエネルギーはハミルトニアン の期待値である。

$$\langle E \rangle = \frac{\int \Psi^* \hat{H} \Psi d\tau}{\int \Psi^* \Psi d\tau} = \frac{\int \Psi^* \hat{H} \Psi d\tau}{\int |\Psi|^2 d\tau}$$

$$\langle E \rangle = \frac{\int \Psi^* \hat{H} \Psi d\tau}{\int \Psi^* \Psi d\tau} = \frac{\int \Psi^* \hat{H} \Psi d\tau}{\int |\Psi|^2 d\tau}$$

$$\begin{aligned} \text{分母} &= \int (c_A A + c_B B)^2 d\tau \\ &= c_A^2 \int A^2 d\tau + c_B^2 \int B^2 d\tau + 2c_A c_B \int AB d\tau \\ &= c_A^2 + c_B^2 + 2c_A c_B S \end{aligned}$$

ここで、 $S = \int AB d\tau$ は **重なり積分** である。

分子

$$\begin{aligned} &= \int (c_A A + c_B B) \hat{H} (c_A A + c_B B) d\tau \\ &= c_A^2 \int A \hat{H} A d\tau + c_B^2 \int B \hat{H} B d\tau + c_A c_B \int A \hat{H} B d\tau + c_A c_B \int B \hat{H} A d\tau \\ &= c_A^2 \alpha_A + c_B^2 \alpha_B + 2c_A c_B \beta \end{aligned}$$

ここで、

$$\left\{ \begin{array}{ll} \alpha_A = \int A \hat{H} A d\tau, & \text{クーロン積分} \\ \alpha_B = \int B \hat{H} B d\tau, & \text{クーロン積分} \\ \beta = \int A \hat{H} B d\tau = \int B \hat{H} A d\tau & \text{共鳴積分} \end{array} \right.$$

($S = \int AB d\tau$ 重なり積分)

したがって、エネルギー期待値 E は、

$$E = \frac{c_A^2 \alpha_A + c_B^2 \alpha_B + 2c_A c_B \beta}{c_A^2 + c_B^2 + 2c_A c_B S} \quad (11 \cdot 28)$$

エネルギー E の極小値は、**係数 c_A および c_B で微分した導関数=0**から求められる。

$$\frac{\partial E}{\partial c_A} = 0, \quad \frac{\partial E}{\partial c_B} = 0$$

(27)式を書き直すと、

$$E(c_A^2 + c_B^2 + 2c_A c_B S) = c_A^2 \alpha_A + c_B^2 \alpha_B + 2c_A c_B \beta \quad \textcircled{1}$$

①式を c_A で偏微分し、 $\frac{\partial E}{\partial c_A}$ をゼロとする。

$$\frac{\partial E}{\partial c_A} (c_A^2 + c_B^2 + 2c_A c_B S) + E(2c_A + 2c_B S) = 2c_A \alpha_A + 2c_B \beta$$

$$E(c_A + c_B S) = c_A \alpha_A + c_B \beta$$

$$c_A(\alpha_A - E) + c_B(\beta - ES) = 0$$

①式を c_B で偏微分し、 $\frac{\partial E}{\partial c_B}$ をゼロとする。

$$\frac{\partial E}{\partial c_B} (c_A^2 + c_B^2 + 2c_A c_B S) + E(2c_B + 2c_A S) = 2c_B \alpha_B + 2c_A \beta$$

$$E(c_B + c_A S) = c_B \alpha_B + c_A \beta$$

$$c_B(\alpha_B - E) + c_A(\beta - ES) = 0$$

したがって、次の連立方程式(永年方程式)を解けばよい。

$$\begin{cases} c_A(\alpha_A - E) + c_B(\beta - ES) = 0 \\ c_B(\alpha_B - E) + c_A(\beta - ES) = 0 \end{cases} \quad (11 \cdot 25)$$

行列の形に書くと、

$$\begin{pmatrix} \alpha_A - E & \beta - ES \\ \beta - ES & \alpha_B - E \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_A \\ c_B \end{pmatrix} = 0 \quad \text{永年方程式 (secular equation)}$$

この方程式が意味のある解を持つためには、係数である行列式=0でなければならない($c_A=c_B=0$ は $\psi=0$ となるので無意味である)。

$$\begin{vmatrix} \alpha_A - E & \beta - ES \\ \beta - ES & \alpha_B - E \end{vmatrix} = 0 \quad (11 \cdot 29)$$

展開すると、

$$(\alpha_A - E)(\alpha_B - E) - (\beta - ES)^2 = 0$$

数値例11・2 変分原理の応用(1)

式(11・29)を解くことにより、等核二原子分子の結合オービタルと反結合オービタルのエネルギー E を求めることができる。等核二原子分子であるので、 $\alpha_A = \alpha_B = \alpha$ と書くことができる。

$$\begin{vmatrix} \alpha - E & \beta - ES \\ \beta - ES & \alpha - E \end{vmatrix} = (\alpha - E)^2 - (\beta - ES)^2 = 0$$

$$(\alpha - E)(\alpha - E) - (\beta - ES)^2 = 0$$

$$\alpha^2 - 2\alpha E + E^2 - \beta^2 - E^2 S^2 = 0$$

$$(1 - S^2)E^2 - 2(\alpha - \beta S)E + \alpha^2 - \beta^2 = 0$$

$$E_{\pm} = \frac{\alpha - \beta S \pm \sqrt{(\alpha - \beta S)^2 - (1 - S^2)(\alpha^2 - \beta^2)}}{1 - S^2}$$

$$= \frac{\alpha - \beta S \pm (\beta - \alpha S)}{1 - S^2} = \frac{\alpha(1 \mp S) \pm \beta(1 \mp S)}{(1 - S)(1 + S)} = \frac{\alpha \pm \beta}{1 \pm S}$$

$$E_{\pm} = \frac{\alpha \pm \beta}{1 \pm S}$$

ふつう、 $\beta < 0$ であるから、 $E_+ < E_-$ である。

[別解1]

$$\begin{aligned}
 (\alpha - E)^2 - (\beta - ES)^2 &= 0 \\
 (\alpha - E) &= \pm(\beta - ES) \\
 E - \alpha \pm (\beta - ES) &= 0 \\
 E(1 \mp S) &= \alpha \mp \beta \\
 E_{\pm} &= \frac{\alpha \pm \beta}{1 \pm S}
 \end{aligned}$$

[別解2]

$$\begin{aligned}
 \begin{vmatrix} \alpha - E & \beta - ES \\ \beta - ES & \alpha - E \end{vmatrix} &= 0 \\
 \text{各要素を } \beta - ES \text{ で割り } \frac{\alpha - E}{\beta - ES} &\equiv x \text{ とおく.} \\
 \begin{vmatrix} x & 1 \\ 1 & x \end{vmatrix} = x^2 - 1 &= 0 \\
 \therefore x = \pm 1 & \\
 \frac{\alpha - E}{\beta - ES} = \pm 1 & \\
 \alpha - E = \pm \beta \mp ES & \\
 E \mp ES = \alpha \mp \beta & \\
 \therefore E_{\pm} = \frac{\alpha \pm \beta}{1 \pm S} &
 \end{aligned}$$

永年方程式を解いてエネルギー E_{\pm} が求まったら、次のステップは波動関数 ψ_{\pm} 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2つのエネルギー E_{\pm} を用いて永年方程式を解く。

低い方のエネルギー E_- → 結合分子オービタルの係数 C_i

高い方のエネルギー E_+ → 反結合オービタルの係数 C_i^*

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、

$$\int \Psi^2 d\tau = c_A^2 + c_B^2 + 2c_A c_B S = 1$$

が成り立たなければならない、ということである。

[別解3] ([別解1]とよく似ている)

$$\begin{aligned}
 (\alpha - E)^2 - (\beta - ES)^2 &= 0 \\
 \{(\alpha - E) + (\beta - ES)\} \{(\alpha - E) - (\beta - ES)\} &= 0
 \end{aligned}$$

$$\alpha^2 - b^2 = (\alpha + b)(\alpha - b)$$

第1項がゼロであるとする、

$$(1) (\alpha - E) + (\beta - ES) = 0$$

$$E(1 + S) = \alpha + \beta$$

$$E_+ = \frac{\alpha + \beta}{1 + S}$$

第2項がゼロであるとする、

$$(2) (\alpha - E) - (\beta - ES) = 0$$

$$E(1 - S) = \alpha - \beta$$

$$E_- = \frac{\alpha - \beta}{1 - S}$$

$$\therefore E_{\pm} = \frac{\alpha \pm \beta}{1 \pm S}$$

数値例11・3 変分原理の応用(2)

等核二原子分子ならば $\alpha_A = \alpha_B = \alpha$ とすると、

$$(\alpha - E)(\alpha - E) - (\beta - ES)^2 = 0$$

$$\alpha^2 - 2\alpha E + E^2 - \beta^2 - E^2 S^2 = 0$$

$$(1 - S^2)E^2 - 2(\alpha - \beta S)E + \alpha^2 - \beta^2 = 0$$

$$\therefore E = \frac{\alpha - \beta S \pm \sqrt{(\alpha - \beta S)^2 - (1 - S^2)(\alpha^2 - \beta^2)}}{1 - S^2}$$

$$= \frac{\alpha - \beta S \pm (\beta - \alpha S)}{1 - S^2}$$

$$E_{\pm} = \frac{\alpha \pm \beta}{1 \pm S}$$

ふつう、 $\beta < 0$ であるから、 $E_+ < E_-$ である。

(1) 結合性オービタル(E_+)では,

永年方程式 402

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

$$E_+ = \frac{\alpha + \beta}{1 + S}$$

$$c_A \left(\alpha - \frac{\alpha + \beta}{1 + S} \right) + c_B \left(\beta - \frac{\alpha + \beta}{1 + S} \cdot S \right) = 0$$

$$\frac{c_A \alpha (1 + S) - c_A (\alpha + \beta) + c_B \beta (1 + S) - c_B (\alpha + \beta) S}{1 + S} = 0$$

$$c_A \alpha (1 + S) - c_A (\alpha + \beta) + c_B \beta (1 + S) - c_B (\alpha + \beta) S = 0$$

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

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

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

21

(2) 反結合性オービタル(E_-)では,

永年方程式 402

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

$$E_- = \frac{\alpha - \beta}{1 - S}$$

$$c_A \left(\alpha - \frac{\alpha - \beta}{1 - S} \right) + c_B \left(\beta - \frac{\alpha - \beta}{1 - S} \cdot S \right) = 0$$

$$\frac{c_A \alpha (1 - S) - c_A (\alpha - \beta) + c_B \beta (1 - S) - c_B (\alpha - \beta) S}{1 - S} = 0$$

$$c_A \alpha (1 - S) - c_A (\alpha - \beta) + c_B \beta (1 - S) - c_B (\alpha - \beta) S = 0$$

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

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

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

22

$$\begin{cases} \Psi_+ = c_A(A+B), & E_+ = \frac{\alpha + \beta}{1 + S} \\ \Psi_- = c_A(A-B), & E_- = \frac{\alpha - \beta}{1 - S} \end{cases}$$

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

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

$$= 1$$

$$\therefore c_A = \frac{1}{\sqrt{2(1+S)}}$$

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

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

$$= 1$$

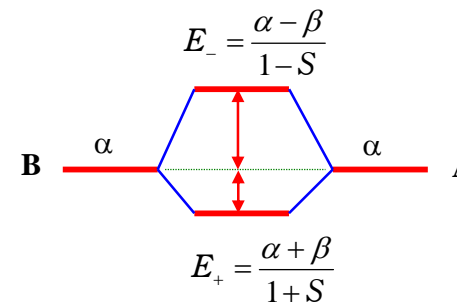
$$\therefore c_A = \frac{1}{\sqrt{2(1-S)}}$$

402

23

したがって,

$$\begin{cases} \Psi_+ = \frac{A+B}{\sqrt{2(1+S)}}, & E_+ = \frac{\alpha + \beta}{1 + S} \\ \Psi_- = \frac{A-B}{\sqrt{2(1-S)}}, & E_- = \frac{\alpha - \beta}{1 - S} \end{cases}$$



402

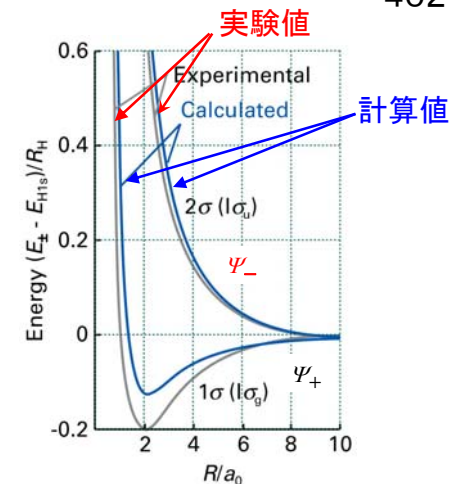


Figure 11-16
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

図11-16 水素分子イオンの分子ポテンシャルエネルギー曲線の計算結果と実験結果

24

(d) 二つの簡単な場合

(1) 等核二原子分子の場合, 数値例11・3に示したとおりである。

(2) 異核二原子分子の場合,

402

永年方程式

$$\begin{vmatrix} \alpha_A - E & \beta - ES \\ \beta - ES & \alpha_B - E \end{vmatrix} = (\alpha_A - E)(\alpha_B - E) - (\beta - ES)^2 = 0$$

重なり積分 $S=0$ とすると, (等核二原子分子のときは $\alpha_A=\alpha_B=\alpha$ とした)

$$\begin{vmatrix} \alpha_A - E & \beta \\ \beta & \alpha_B - E \end{vmatrix} = (\alpha_A - E)(\alpha_B - E) - \beta^2 \\ = E^2 - (\alpha_A + \alpha_B)E + \alpha_A\alpha_B - \beta^2 \\ = 0$$

25

403

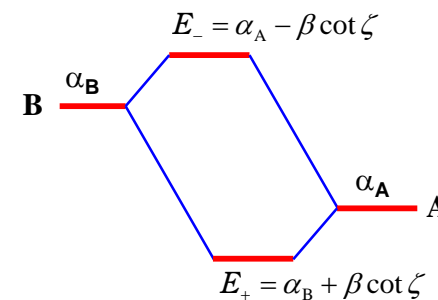
$$\begin{cases} \Psi_- = -A \sin \zeta + B \cos \zeta, & E_- = \alpha_A - \beta \cot \zeta & (11 \cdot 34a) \\ \Psi_+ = A \cos \zeta + B \sin \zeta, & E_+ = \alpha_B + \beta \cot \zeta & (11 \cdot 34b) \end{cases}$$

ここで,

$$\zeta = \frac{1}{2} \arctan \frac{2|\beta|}{\alpha_B - \alpha_A}$$

$$2\zeta = \arctan \frac{2|\beta|}{\alpha_B - \alpha_A}$$

$$\tan(2\zeta) = \frac{2|\beta|}{\alpha_B - \alpha_A}$$



参考書: 大岩正芳, 初等量子化学(第2版), 化学同人(1988) p173-175

26

403

$|\alpha_B - \alpha_A| \gg 2|\beta|$, すなわち2つのオービタルのエネルギー差が非常に大きいとき,

$$\tan(2\zeta) = \frac{2|\beta|}{\alpha_B - \alpha_A} \ll 1$$

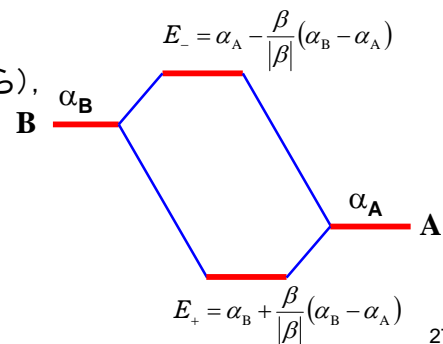
$x \ll 1$ のとき, $\tan x \approx x$ であることを使うと,

$$\zeta \approx \frac{|\beta|}{\alpha_B - \alpha_A}$$

と書ける。したがって($\tan x \approx x$ であるから),

$$\tan \zeta \approx \frac{|\beta|}{\alpha_B - \alpha_A}$$

$$\therefore \cot \zeta = \frac{1}{\tan \zeta} \approx \frac{\alpha_B - \alpha_A}{|\beta|}$$

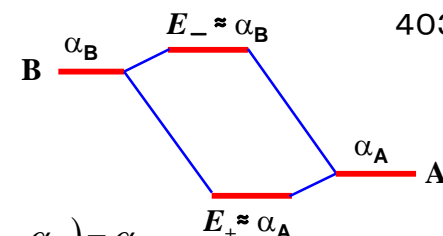


27

根拠11・4 結合性と反結合性の効果

ふつう $\beta < 0$ であるから, $\frac{\beta}{|\beta|} = -1$
したがって,

$$\begin{cases} E_+ = \alpha_B + \frac{\beta}{|\beta|}(\alpha_B - \alpha_A) \approx \alpha_B - (\alpha_B - \alpha_A) = \alpha_A \\ E_- = \alpha_A - \frac{\beta}{|\beta|}(\alpha_B - \alpha_A) \approx \alpha_A + (\alpha_B - \alpha_A) = \alpha_B \end{cases}$$



403

このように, エネルギー差が大きいときには, 分子オービタルは原子オービタルと少ししか変わらない。したがって, 結合効果や反結合効果はいずれも小さいと考えてよい。

つまり, 結合と反結合の効果が最大になるのは, 寄与する2つのオービタルが非常に似たエネルギーを持つときである。

28

エネルギー差が大きいとき、

$$\cos \zeta \approx 1, \quad \sin \zeta \approx 0$$

であるから(11・34)式は次のように書ける。
分子オービタルはそれぞれの原子オービタルとほとんど同じである。

$$\begin{cases} \Psi_+ = A, & E_+ = \alpha_A \\ \Psi_- = B, & E_- = \alpha_B \end{cases}$$

エネルギー差が大きいとき、HFの場合、近似的に次のように表わせる。

$$\begin{cases} \Psi_+ \approx \Psi(F_{2p}), & E_+ \approx E(F_{2p}) \\ \Psi_- \approx \Psi(H_{1s}), & E_- \approx E(H_{1s}) \end{cases}$$

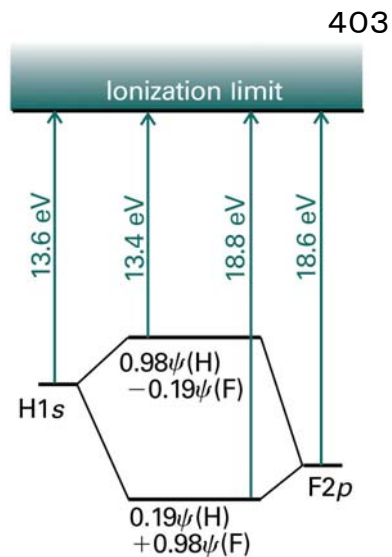


Figure 11-36
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

図11・36 HFの分子
オービタル

例題11・3 HFの分子オービタル

$\alpha_H = -13.6\text{eV}$, $\alpha_{F_{2p}} = -17.4\text{eV}$ とすると,
 $\beta = -1.0\text{eV}$ のとき

$$\tan(2\zeta) = \frac{2|\beta|}{\alpha_F - \alpha_H} = \frac{2.0}{-17.4 + 13.6} = 0.53$$

したがって、 $2\zeta = \tan^{-1} 0.53 = 27.9^\circ$

(34)式に代入すると

$$\begin{cases} E_+ = -17.6\text{eV}, & \Psi_+ = 0.24\chi_H + 0.97\chi_F \\ E_- = -13.4\text{eV}, & \Psi_- = 0.97\chi_H - 0.24\chi_F \end{cases}$$

(第8版では $\alpha_{F_{2p}}$ の値が図11・36と違っている。第9版は同じ) Figure 11-36
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

結合オービタルにある2個の電子はほとんど $\psi(F_{2p})$ に見いだされる。
つまり、H-Fの結合は、ほぼイオン結合 ($H^+ : F^-$) と考えて良い。

6月1日, 番号, 氏名

(1) 自習問題11・6 Clのイオン化エネルギーは13.1eVである。HCl分子における σ オービタルのエネルギーを求めよ。

[ヒント] $S=0$ とするのは例題11・3と同じ。次のような解になることを示せ。

問題文から $\alpha_{Cl} = -13.1\text{eV}$, 例題11・3 から $\alpha_H = -13.6\text{eV}$, $\beta = -1.0\text{eV}$ とすると, $\tan^{-1} 4.0 = 76.0^\circ$ であり,

$\zeta = 38.0^\circ$, $\cos \zeta = 0.79$, $\sin \zeta = 0.62$, $\cot \zeta = 1.28$ となる。

したがって,

$$E_- = -12.3\text{eV}, \quad \psi_- = -0.62\psi_H + 0.79\psi_{Cl}$$

$$E_+ = -14.4\text{eV}, \quad \psi_+ = 0.79\psi_H + 0.62\psi_{Cl}$$

(これは第6版の解答である。第8版の解答は誤りと思われる。第9版ではEは求めている。))

(2) 質問, 感想, 意見など。