章末問題

21.1　式(21.21)にある $E_{1s}^{(1)} = \left\langle 1s \middle| \hat{W} \middle| 1s \right\rangle = 0$ を導け

解答例　$\hat{W} = ez = er\cos\theta = \sqrt{\frac{4\pi}{3}} erY_{1,0}(\theta,\phi)$

$$\left| 1s \right\rangle = \sqrt{\frac{1}{\pi a_0^3}} e^{-r/a_0}$$

$$\left\langle 1s \middle| \hat{W} \middle| 1s \right\rangle = \left\langle 1s \middle| er\cos\theta \middle| 1s \right\rangle = \frac{e}{\pi a_0^3} \int_0^\infty e^{-2r/a_0} r^3 \mathrm{d}r \underbrace{\int_0^\pi \sin\theta\cos\theta \mathrm{d}\theta}_{=0} \int_0^{2\pi} \mathrm{d}\phi = 0$$

$$\sin\theta\cos\theta = \frac{e^{i\theta} - e^{-i\theta}}{2i} \frac{e^{i\theta} + e^{-i\theta}}{2} = \frac{e^{2i\theta} + 1 - 1 - e^{-2i\theta}}{4i} = \frac{1}{2}\sin 2\theta$$

21.2　式(21.24)の最初の 2 つの項を求めよ。

解答例

$$\left\langle nlm \middle| \hat{W} \middle| 1s \right\rangle = \sqrt{\frac{4}{3{a_0}^3}} e \int_0^\pi \sin\theta \mathrm{d}\theta \int_0^{2\pi} \mathrm{d}\phi Y_{l,m}^*(\theta,\phi) Y_{1,0}(\theta,\phi) \int_0^\infty \mathrm{d}r r^3 R_{nl}(r) e^{-r/a_0}$$

$$= \delta_{l,1}\delta_{m,0} \sqrt{\frac{4}{3{a_0}^3}} e \int_0^\infty \mathrm{d}r r^3 R_{n1}(r) e^{-r/a_0}$$

$n$=2, $l$=1, $m$=0 の 2p 軌道を考える

$$\left\langle 210 \middle| \hat{W} \middle| 1s \right\rangle = e\sqrt{\frac{4}{3a_0^3}} \int_0^\infty r^3 \sqrt{\frac{1}{6a_0^3}} \frac{r}{2a_0} e^{-\frac{r}{2a_0}} e^{-\frac{r}{a_0}} \mathrm{d}r = \frac{e}{a_0^4} \frac{1}{3\sqrt{2}} \int_0^\infty r^4 e^{-\frac{3r}{2a_0}} \mathrm{d}r$$

$$X = \frac{3r}{2a_0}, r = \frac{2a_0}{3} X, r^4 = \frac{2^4 a_0^4}{3^4} X^4, \mathrm{d}r = \frac{2a_0}{3} \mathrm{d}X$$

$$\left\langle 210 \middle| \hat{W} \middle| 1s \right\rangle = \frac{e}{a_0^4} \frac{1}{3\sqrt{2}} \frac{2^4 a_0^4}{3^4} \frac{2a_0}{3} \underbrace{\int_0^\infty X^4 e^{-X} \mathrm{d}X}_{=4\times3\times2\times1} = ea_0 \frac{2^5}{3^5} \frac{4\times3\times2\times1}{3\sqrt{2}} = \frac{128}{243}\sqrt{2} ea_0$$

$n$=3, $l$=1, $m$=0 の 2p 軌道を考える

$$\left\langle 310\middle|\hat{W}\middle|1s\right\rangle = e\sqrt{\frac{4}{3a_0^3}}\int_0^\infty r^3\frac{8}{9}\sqrt{\frac{1}{6a_0^3}}\frac{r}{3a_0}(1-\frac{r}{6a_0})e^{-\frac{r}{3a_0}}e^{-\frac{r}{a_0}}\mathrm{d}r = \frac{e}{a_0^3}\frac{8}{9}\frac{1}{3\sqrt{2}}\frac{2}{3a_0}\int_0^\infty r^4(1-\frac{r}{6a_0})e^{-\frac{4r}{3a_0}}\mathrm{d}r$$

$$=\frac{e}{a_0^4}\frac{2^4}{3^4\sqrt{2}}\left[\int_0^\infty r^4e^{-\frac{4r}{3a_0}}\mathrm{d}r-\frac{1}{6a_0}\int_0^\infty r^5e^{-\frac{4r}{3a_0}}\mathrm{d}r\right]$$

$$X=\frac{4r}{3a_0},r=\frac{3a_0}{4}X,r^4=\frac{3^4a_0^4}{4^4}X^4,\mathrm{d}r=\frac{3a_0}{4}\mathrm{d}X,Y=\frac{4r}{3a_0},r=\frac{3a_0}{4}Y,r^5=\frac{3^5a_0^5}{4^5}X^5,\mathrm{d}r=\frac{3a_0}{4}\mathrm{d}Y$$

$$\left\langle 210\middle|\hat{W}\middle|1s\right\rangle = \frac{e}{a_0^4}\frac{2^4}{3^4\sqrt{2}}\frac{3^4a_0^4}{4^4}\frac{3a_0}{4}\underbrace{\int_0^\infty X^4e^{-X}\mathrm{d}X}_{=4\times3\times2\times1}-\frac{1}{6a_0}\frac{e}{a_0^4}\frac{2^4}{3^4\sqrt{2}}\frac{3^5a_0^5}{4^5}\frac{3a_0}{4}\underbrace{\int_0^\infty Y^5e^{-Y}\mathrm{d}Y}_{=5\times4\times3\times2\times1}$$

$$=ea_0\left(\frac{72}{128}-\frac{45}{128}\right)\sqrt{2}=ea_0\frac{27}{128}\sqrt{2}$$

1s, 2p, 3p 軌道のエネルギーは,

$$E_n=-\frac{me^4}{2(4\pi\varepsilon_0)^2\hbar^2}\frac{1}{n^2}=-\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\frac{1}{2a_0}\frac{1}{n^2}$$

$$E_{1s}=-\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\frac{1}{2a_0},E_{2p}=-\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\frac{1}{2a_0}\frac{1}{2^2},E_{3p}=-\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\frac{1}{2a_0}\frac{1}{3^2}$$

となるので,

$$\frac{\left|\left\langle 2p0\middle|\hat{W}\middle|1s\right\rangle\right|^2}{E_{1s}^{(0)}-E_{2p}^{(0)}}=-\left(\frac{128}{243}\sqrt{2}ea_0\right)^2\frac{4\pi\varepsilon_0}{e^2}2a_0\left(1-\frac{1}{2^2}\right)^{-1}=-\frac{128^2}{243^2}2^2\frac{4}{3}(4\pi\varepsilon_0)a_0^3=-1.4798(4\pi\varepsilon_0)a_0^3$$

$$\frac{\left|\left\langle 3p0\middle|\hat{W}\middle|1s\right\rangle\right|^2}{E_{1s}^{(0)}-E_{3p}^{(0)}}=-\left(\frac{27}{128}\sqrt{2}ea_0\right)^2\frac{4\pi\varepsilon_0}{e^2}2a_0\left(1-\frac{1}{3^2}\right)^{-1}=-\frac{27^2}{128^2}2^2\frac{9}{8}(4\pi\varepsilon_0)a_0^3=-0.2002(4\pi\varepsilon_0)a_0^3$$

$$E_{1s}=E_{1s}^{(0)}+E^2\sum_{n=2}\frac{\left|\left\langle np0\middle|\hat{W}\middle|1s\right\rangle\right|^2}{E_{1s}^{(0)}-E_{np}^{(0)}}=E_{1s}^{(0)}+(-1.4798-0.02002-...)(4\pi\varepsilon_0)a_0^3E^2=E_{1s}^{(0)}-\frac{9}{4}(4\pi\varepsilon_0)a_0^3E^2$$

21-3 電場によってどれだけ電子雲がひずんで双極子モーメント μ が誘起されたのかということについては, $z$ の期待値を 1 次の摂動で求めた波動関数で計算すれば良い。双極子モーメント μ は電場と分極率に比例することを示せ。

解答例

$$\left|\psi_{1s}\right\rangle=\left|1s\right\rangle+\sum_{n=2}\frac{\left\langle np0\right|\hat{H}_1\left|1s\right\rangle}{E_{1s}^{(0)}-E_{np}^{(0)}}\left|np0\right\rangle=\left|1s\right\rangle+E\sum_{n=2}\frac{\left\langle np0\right|\hat{W}\left|1s\right\rangle}{E_{1s}^{(0)}-E_{np}^{(0)}}\left|np0\right\rangle$$

$$<z>=\left\langle\psi_{1s}\right|z\left|\psi_{1s}\right\rangle=\underbrace{\left\langle 1s\right|z\left|1s\right\rangle}_{=0}+E\sum_{n=2}\left[\frac{\left\langle np0\right|\hat{W}\left|1s\right\rangle}{E_{1s}^{(0)}-E_{np}^{(0)}}\left\langle 1s\right|z\left|np0\right\rangle+\text{complex conjugate}\right]$$

$$+E^2\sum_{n=2}\sum_{n'=2}\frac{\left\langle np0\right|\hat{W}\left|1s\right\rangle}{E_{1s}^{(0)}-E_{np}^{(0)}}\frac{\left\langle n'p0\right|\hat{W}\left|1s\right\rangle}{E_{1s}^{(0)}-E_{n'p}^{(0)}}\underbrace{\left\langle n'p0\right|z\left|np0\right\rangle}_{=0}$$

$$<z>=2E\sum_{n=2}\frac{\left\langle np0\right|\hat{W}\left|1s\right\rangle}{E_{1s}^{(0)}-E_{np}^{(0)}}\left\langle 1s\right|z\left|np0\right\rangle=\frac{2}{e}E\sum_{n=2}\frac{\left\langle np0\right|\hat{W}\left|1s\right\rangle}{E_{1s}^{(0)}-E_{np}^{(0)}}\left\langle 1s\right|\hat{W}\left|np0\right\rangle=\frac{2}{e}E_{1s}^{(2)}E$$

$$=\frac{2}{e}\left(-\frac{1}{2}\alpha\right)E=-\frac{1}{e}\alpha E$$

$$\mu=-e<z>=\alpha E$$

21.4 スピン軌道相互作用と相対論の効果を考慮した水素原子のエネルギー準位は（微細構造）は以下のように与えられることを示せ。主量子数 $n=1$ から 4 までのエネルギー準位を表にせよ。前章で示した XPS の結果と比較せよ。

$$E_{nj}=-\frac{13.6\ \text{eV}}{n^2}\left[1+\frac{\alpha^2}{n^2}\left(\frac{n}{j+\frac{1}{2}}-\frac{3}{4}\right)\right]$$

解答例

$$E_{nj}=-\frac{13.6\ \text{eV}}{n^2}\left[1+\frac{\alpha^2}{n^2}\left(\frac{n}{j+\frac{1}{2}}-\frac{3}{4}\right)\right],\alpha=\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0\hbar c}\simeq\frac{1}{137.036}$$

$$E_{nj}=E_n+\frac{E_n^2}{2mc^2}\left(3-\frac{4n}{j+\frac{1}{2}}\right)=E_n\left[1+\frac{2E_n}{mc^2}\left(\frac{3}{4}-\frac{n}{j+\frac{1}{2}}\right)\right]$$

$$\alpha^2mc^2=\left(\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0\hbar c}\right)^2mc^2=\frac{me^4}{(4\pi\varepsilon_0)^2\hbar^2}=-2E_nn^2,\frac{2E_n}{mc^2}=-\frac{\alpha^2}{n^2}$$

$$E_{nj}=-\frac{13.6\ \text{eV}}{n^2}\left[1+\frac{\alpha^2}{n^2}\left(\frac{n}{j+\frac{1}{2}}-\frac{3}{4}\right)\right]$$

$\alpha^2 = 5.3251 \times 10^{-5}$

| $n$ | $l$ | $j$ | $E_{nj}$ / eV | $E_n$ / eV | $E_{nj}-E_n$ / eV | spitting energy / eV |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 0 | 0.5 | -13.60018105 | -13.6 | -0.00018105 | |
| 2 | 0 | 0.5 | -3.40005658 | -3.4 | -0.00005658 | |
| 2 | 1 | 0.5 | -3.40005658 | -3.4 | -0.00005658 | -0.00004526 |
| 2 | 1 | 1.5 | -3.40001132 | -3.4 | -0.00001132 | |
| 3 | 0 | 0.5 | -1.51113123 | -1.51111111 | -0.00002012 | |
| 3 | 1 | 0.5 | -1.51113123 | -1.51111111 | -0.00002012 | -0.00001341 |
| 3 | 1 | 1.5 | -1.51111782 | -1.51111111 | -0.00000671 | |
| 3 | 2 | 1.5 | -1.51111782 | -1.51111111 | -0.00000671 | -0.00000447 |
| 3 | 2 | 2.5 | -1.51111335 | -1.51111111 | -0.00000224 | |
| 4 | 0 | 0.5 | -0.85000919 | -0.85 | -0.00000919 | |
| 4 | 1 | 0.5 | -0.85000919 | -0.85 | -0.00000919 | -0.00000566 |
| 4 | 1 | 1.5 | -0.85000354 | -0.85 | -0.00000354 | |
| 4 | 2 | 1.5 | -0.85000354 | -0.85 | -0.00000354 | -0.00000189 |
| 4 | 2 | 2.5 | -0.85000165 | -0.85 | -0.00000165 | |
| 4 | 3 | 2.5 | -0.85000165 | -0.85 | -0.00000165 | -0.00000094 |
| 4 | 3 | 3.5 | -0.85000071 | -0.85 | -0.00000071 | |

微細構造の準位の分裂は，$n,j$ が大きくなるにつれ減少している。これは XPS の実験結果と一致している。

21.5　主量子数 $n$=2 をもつ 4 つの縮退した水素原子の準位が電場 $E$ におかれたときのエネルギー固有値は行列式(21.45)となることを示せ。また，この行列式を解いてエネルギー固有値を求め，そこからエネルギー固有関数を求めよ。

解答例

行列式の行列要素は以下のように書かれので，(21.45)となる。

$$
\begin{vmatrix}
\underbrace{\langle 200|\hat{H}_1|200\rangle}_{=0}-\varepsilon & \underbrace{\langle 200|\hat{H}_1|21-1\rangle}_{=0} & \underbrace{\langle 200|\hat{H}_1|210\rangle}_{=-3ea_0E} & \underbrace{\langle 200|\hat{H}_1|211\rangle}_{=0} \\
\langle 21-1|\hat{H}_1|200\rangle & \underbrace{\langle 21-1|\hat{H}_1|21-1\rangle}_{=0}-\varepsilon & \underbrace{\langle 21-1|\hat{H}_1|210\rangle}_{=0} & \underbrace{\langle 21-1|\hat{H}_1|211\rangle}_{=0} \\
\underbrace{\langle 210|\hat{H}_1|200\rangle}_{=-3ea_0E} & \langle 210|\hat{H}_1|21-1\rangle & \underbrace{\langle 210|\hat{H}_1|210\rangle}_{=0}-\varepsilon & \underbrace{\langle 210|\hat{H}_1|211\rangle}_{=0} \\
\langle 211|\hat{H}_1|200\rangle & \langle 211|\hat{H}_1|21-1\rangle & \langle 211|\hat{H}_1|210\rangle & \underbrace{\langle 211|\hat{H}_1|211\rangle}_{=0}-\varepsilon
\end{vmatrix}
$$

固有値を求める方法の詳解は,「WEB_Matrix」の例題 5 にある。
固有関数を求める方法の詳解は,「WEB_Matrix」の例題 12 にある。

21.6 式(21.56)を導入せよ

解答例

式(21.55)の分母を $f(c_1, c_2, c_3)$ として，両辺に $f(c_1, c_2, c_3)$ を乗じ，$c_1, c_2, c_3$ で偏微分する。

$$f(c_1,c_2,c_3)E_\psi(c_1,c_2,c_3)=c_1^2H_{11}+2c_1c_2H_{12}+2c_1c_3H_{13}+c_2^2H_{22}+2c_2c_3H_{23}+c_3^2H_{33}$$

$$f(c_1,c_2,c_3)=c_1^2S_{11}+2c_1c_2S_{12}+2c_1c_3S_{13}+c_2^2S_{22}+2c_2c_3S_{23}+c_3^2S_{33}$$

$$\frac{\partial f(c_1,c_2,c_3)}{\partial c_1}E_\psi(c_1,c_2,c_3)+f(c_1,c_2,c_3)\underbrace{\frac{\partial E(c_1,c_2,c_3)}{\partial c_1}}_{=0}=2c_1H_{11}+2c_2H_{12}+2c_3H_{13}$$

$$\left(2c_1S_{11}+2c_2S_{12}+2c_3S_{13}\right)E=2c_1H_{11}+2c_2H_{12}+2c_3H_{13}$$

$$\left(H_{11}-ES_{11}\right)c_1+(H_{12}-ES_{12})c_2+\left(H_{13}-ES_{13}\right)c_3=0$$

$$\frac{\partial f(c_1,c_2,c_3)}{\partial c_2}E_\psi(c_1,c_2,c_3)+f(c_1,c_2,c_3)\underbrace{\frac{\partial E(c_1,c_2,c_3)}{\partial c_2}}_{=0}=2c_1H_{12}+2c_2H_{22}+2c_3H_{23}$$

$$\left(2c_1S_{12}+2c_2S_{22}+2c_3S_{23}\right)E=2c_1H_{12}+2c_2H_{22}+2c_3H_{23}$$

$$\left(H_{12}-ES_{12}\right)c_1+(H_{22}-ES_{22})c_2+\left(H_{23}-ES_{23}\right)c_3=0$$

$$\frac{\partial f(c_1,c_2,c_3)}{\partial c_3}E_\psi(c_1,c_2,c_3)+f(c_1,c_2,c_3)\underbrace{\frac{\partial E(c_1,c_2,c_3)}{\partial c_3}}_{=0}=2c_1H_{13}+2c_2H_{23}+2c_3H_{33}$$

$$\left(2c_1S_{13}+2c_2S_{23}+2c_3S_{33}\right)E=2c_1H_{13}+2c_2H_{23}+2c_3H_{33}$$

$$\left(H_{13}-ES_{13}\right)c_1+(H_{23}-ES_{23})c_2+\left(H_{33}-ES_{33}\right)c_3=0$$

$$\begin{pmatrix} H_{11}-ES_{11} & H_{12}-ES_{12} & H_{13}-ES_{13} \\ H_{12}-ES_{12} & H_{22}-ES_{22} & H_{23}-ES_{23} \\ H_{13}-ES_{13} & H_{23}-ES_{23} & H_{33}-ES_{33} \end{pmatrix}\begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \end{pmatrix}=0$$

21.7　水素分子カチオンの重なり積分 $S$ に対して式(21-62)を導け
解答例　WEBH2cation をみよ。完全な解法が書いてある。

21.8　水素分子カチオンのクーロン積分 $J$ に対して式(21-64)を導け
解答例　WEBH2cation をみよ。完全な解法が書いてある。

21.9 水素分子カチオンの交換積分 $K$ に対して式(21-65)を導け
解答例　WEBH2cation をみよ。完全な解法が書いてある。

21.10 水素分子カチオンの結合性軌道および反結合性軌道の固有値の HH 玄関距離の依存性を式(21.62)，式(21.64)，式(21.65)，式(21.67)を使ってグラフに

せよ。結合性軌道に 1 電子入るとすると，結合性軌道の固有値が一番エネルギーの低いところが安定となる。グラフよりその時の HH 原子間距離とエネルギーを求めよ。
解答例：図 21.8，図 21.9 をみよ。$R = 2.49$ au(1.32 Å)で $E = -0.06483$ au (−1,76 eV)となる。

21.11　式(21.71)～(21.75)を導け・
解答例：(21.72)～(21-75)をみよ。

21.12 式(21.77)の $sp^3$ 混成軌道が正規直交基底であることを示せ。
解答例

$$\langle 2s|2s\rangle = 1, \langle 2s|2p_{x,y,z}\rangle = 0, \langle 2p_i|2p_j\rangle = \delta_{ij}(i,j = x,y,z)$$

$$\langle sp^3,i|sp^3,i\rangle = \frac{1}{4}\left[\langle 2s|2s\rangle + \langle 2p_x|2p_x\rangle + \langle 2p_y|2p_y\rangle + \langle 2p_z|2p_z\rangle\right] = 1$$

$$\langle sp^3,1|sp^3,2\rangle = \frac{1}{4}\left[\langle 2s|2s\rangle - \langle 2p_x|2p_x\rangle - \langle 2p_y|2p_y\rangle + \langle 2p_z|2p_z\rangle\right] = 0$$

$$\langle sp^3,1|sp^3,3\rangle = \frac{1}{4}\left[\langle 2s|2s\rangle + \langle 2p_x|2p_x\rangle - \langle 2p_y|2p_y\rangle - \langle 2p_z|2p_z\rangle\right] = 0$$

$$\langle sp^3,1|sp^3,4\rangle = \frac{1}{4}\left[\langle 2s|2s\rangle - \langle 2p_x|2p_x\rangle + \langle 2p_y|2p_y\rangle - \langle 2p_z|2p_z\rangle\right] = 0$$

$$\langle sp^3,2|sp^3,3\rangle = \frac{1}{4}\left[\langle 2s|2s\rangle - \langle 2p_x|2p_x\rangle + \langle 2p_y|2p_y\rangle - \langle 2p_z|2p_z\rangle\right] = 0$$

$$\langle sp^3,2|sp^3,4\rangle = \frac{1}{4}\left[\langle 2s|2s\rangle + \langle 2p_x|2p_x\rangle - \langle 2p_y|2p_y\rangle - \langle 2p_z|2p_z\rangle\right] = 0$$

$$\langle sp^3,3|sp^3,4\rangle = \frac{1}{4}\left[\langle 2s|2s\rangle - \langle 2p_x|2p_x\rangle - \langle 2p_y|2p_y\rangle + \langle 2p_z|2p_z\rangle\right] = 0$$

21.13 式(21.78)の sp2 混成軌道が正規直交基底であることを示せ。
解答例

$$\langle 2s|2s\rangle = 1, \langle 2s|2p_z\rangle = 0, \langle 2p_z|2p_z\rangle = 1$$

$$\langle sp,1|sp,1\rangle = \frac{1}{2}\langle 2s|2s\rangle + \frac{1}{2}\langle 2p_z|2p_z\rangle = 1$$

$$\langle sp,2|sp,2\rangle = \frac{1}{2}\langle 2s|2s\rangle + \frac{1}{2}\langle 2p_z|2p_z\rangle = 1$$

$$\langle sp,1|sp,2\rangle = \frac{1}{2}\langle 2s|2s\rangle - \frac{1}{2}\langle 2p_z|2p_z\rangle = 0$$

$$\langle 2s|2s\rangle = 1, \langle 2s|2p_{x,y,z}\rangle = 0, \langle 2p_i|2p_j\rangle = \delta_{ij}(i, j = x, y, z)$$

$$\langle sp^2,1|sp^2,1\rangle = \frac{1}{3}\langle 2s|2s\rangle + \frac{2}{3}\langle 2p_z|2p_z\rangle = 1$$

$$\langle sp^2,2|sp^2,2\rangle = \frac{1}{3}\langle 2s|2s\rangle + \frac{1}{6}\langle 2p_z|2p_z\rangle + \frac{1}{2}\langle 2p_x|2p_x\rangle = 1$$

$$\langle sp^2,3|sp^2,3\rangle = \frac{1}{3}\langle 2s|2s\rangle + \frac{1}{6}\langle 2p_z|2p_z\rangle + \frac{1}{2}\langle 2p_x|2p_x\rangle = 1$$

$$\langle sp^2,1|sp^2,2\rangle = \frac{1}{3}\langle 2s|2s\rangle - \sqrt{\frac{2}{18}}\langle 2p_z|2p_z\rangle = 0$$

$$\langle sp^2,1|sp^2,3\rangle = \frac{1}{3}\langle 2s|2s\rangle - \sqrt{\frac{2}{18}}\langle 2p_z|2p_z\rangle = 0$$

$$\langle sp^2,2|sp^2,3\rangle = \frac{1}{3}\langle 2s|2s\rangle - \sqrt{\frac{2}{18}}\langle 2p_z|2p_z\rangle = 0$$

21.14 式(21.79)の sp 混成軌道が正規直交基底であることを示せ。

解答例

$$\langle 2s|2s\rangle = 1, \langle 2s|2p_z\rangle = 0, \langle 2p_z|2p_z\rangle = 1$$

$$\langle sp,1|sp,1\rangle = \frac{1}{2}\langle 2s|2s\rangle + \frac{1}{2}\langle 2p_z|2p_z\rangle = 1$$

$$\langle sp,2|sp,2\rangle = \frac{1}{2}\langle 2s|2s\rangle + \frac{1}{2}\langle 2p_z|2p_z\rangle = 1$$

$$\langle sp,1|sp,2\rangle = \frac{1}{2}\langle 2s|2s\rangle - \frac{1}{2}\langle 2p_z|2p_z\rangle = 0$$

21.15 エチレンの π 電子系に対してヒュッケル近似をおこない永年方程式を求め，固有値と固有ベクトルを求めよ。

解答 「WEB 行列」の例題 1 と例題 9 に詳解がある

21.16 エチレンの各炭素状の$\pi$電子の電荷を式(21.83)を使って求めよ。また，式(21.84)によりπ結合次数および全結合次数を求めよ。
解答

$$Q_1 = \sum_{n=1}^{2} \omega_n c_{n,1}{}^2 = 2c_{1,1}{}^2 + 0c_{2,1}{}^2 = 2\frac{1}{2} = 1$$

$$Q_2 = \sum_{n=1}^{2} \omega_n c_{n,2}{}^2 = 2c_{1,2}{}^2 + 0c_{2,2}{}^2 = 2\frac{1}{2} = 1$$

$$P_{12}^{\pi} = \omega_1 c_{1,1} c_{1,2} + \omega_2 c_{2,1} c_{2,2} = 2\frac{1}{\sqrt{2}}\frac{1}{\sqrt{2}} + 0\frac{1}{\sqrt{2}}\frac{-1}{\sqrt{2}} = 1$$

$\sigma$結合で結合次数はもともと 1 あるので，

$$P_{12}^{\mathrm{tot}} = 1 + P_{12}^{\pi} = 2$$

二重結合となる。

21.17 プロピレンのπ電子系に対してヒュッケル近似を行い永年方程式を求め，固有値と固有ベクトルを求めよ。
解答 「WEB 行列」の例題 2 と例題 10 に詳解がある

21.18　プロピレンの各炭素状の$\pi$電子の電荷を，式(21.83)を使って求めよ。式(21.84)によりπ結合次数および全結合次数を求めよ。
解答

$$Q_1 = \sum_{n=1}^{3} \omega_n c_{n,1}{}^2 = 2c_{1,1}{}^2 + 1c_{2,1}{}^2 + 0c_{3,1}{}^2 = 2\frac{1}{4} + 1\frac{1}{2} + 0\frac{1}{4} = 1$$

$$Q_2 = \sum_{n=1}^{3} \omega_n c_{n,2}{}^2 = 2c_{1,2}{}^2 + 1c_{2,2}{}^2 + 0c_{3,2}{}^2 = 2\frac{1}{2} + 1\times 0 + 0\frac{1}{2} = 1$$

$$Q_3 = \sum_{n=1}^{3} \omega_n c_{n,3}{}^2 = 2c_{1,3}{}^2 + 1c_{2,3}{}^2 + 0c_{3,3}{}^2 = 2\frac{1}{4} + 1\frac{1}{2} + 0\frac{1}{4} = 1$$

$P_{12}^{\mathrm{tot}} = 1 + 2\,(1/2)(\sqrt{2}/2) + 1(1/\sqrt{2})(0) = 1 + \sqrt{2}/2 = 1.71$, $P_{23}^{\mathrm{tot}} = 1 + 2(\sqrt{2}/2)\,(1/2) + 1(0)(1/\sqrt{2}) = 1 + \sqrt{2}/2 = 1.71$ となりどちらの結合も 1.71 重結合となる。

21.19 シクロプロピレンの π 電子系に対してヒュッケル近似を行い永年方程式を求め，固有値と固有ベクトルを求めよ。
解答 「WEB 行列」の例題 3 と例題 11 に詳解がある

21.20　シクロプロピレンの各炭素状の $\pi$ 電子の電荷を式(21.83)を使って求めよ。式(21.84)により $\pi$ 結合次数および全結合次数を求めよ。
解答　炭素に存在する $\pi$ 電子の電荷はそれぞれ(7/6, 2/3,7/6) ($E_2$ を 1 電子が占める場合)または(5/6, 4/3, 5/6) ($E_3$ を 1 電子が占める場合)となる。これらの二つを平均すると(1,1,1)となる。

$$Q_1=\sum_{n=1}^{3}\omega_n c_{n,1}{}^2=2c_{1,1}{}^2+1c_{2,1}{}^2+0c_{3,1}{}^2=2\frac{1}{3}+1\frac{1}{2}+0\frac{1}{6}=\frac{7}{6}$$

$$Q_2=\sum_{n=1}^{3}\omega_n c_{n,2}{}^2=2c_{1,2}{}^2+1c_{2,2}{}^2+0c_{3,2}{}^2=2\frac{1}{3}+1\times 0+0\frac{4}{6}=\frac{2}{3}$$

$$Q_3=\sum_{n=1}^{3}\omega_n c_{n,3}{}^2=2c_{1,3}{}^2+1c_{2,3}{}^2+0c_{3,3}{}^2=2\frac{1}{3}+1\frac{1}{2}+0\frac{1}{6}=\frac{7}{6}$$

$$Q_1=\sum_{n=1}^{3}\omega_n c_{n,1}{}^2=2c_{1,1}{}^2+0c_{2,1}{}^2+1c_{3,1}{}^2=2\frac{1}{3}+0\frac{1}{2}+1\frac{1}{6}=\frac{5}{6}$$

$$Q_2=\sum_{n=1}^{3}\omega_n c_{n,2}{}^2=2c_{1,2}{}^2+0c_{2,2}{}^2+1c_{3,2}{}^2=2\frac{1}{3}+0\times 0+1\frac{4}{6}=\frac{4}{3}$$

$$Q_3=\sum_{n=1}^{3}\omega_n c_{n,3}{}^2=2c_{1,3}{}^2+0c_{2,3}{}^2+1c_{3,3}{}^2=2\frac{1}{3}+0\frac{1}{2}+1\frac{1}{6}=\frac{5}{6}$$

結合次数は，$P_{12}{}^{\mathrm{tot}}=1+2\,(1/\sqrt{3})(1/\sqrt{3})+1(1/\sqrt{2}\,)(0)=1+2/3=1.67$ または　$P_{12}{}^{\mathrm{tot}}=1+2\,(1/\sqrt{3})(1/\sqrt{3})+1(1/\sqrt{6}\,)(-2/\sqrt{6})=1+2/3-1/3=1.33$($E_3$ を 1 電子が占める場合)，$P_{23}{}^{\mathrm{tot}}=1+2\,(1/\sqrt{3})(1/\sqrt{3})+1(0)(-1/\sqrt{2})=1.67$, $P_{23}{}^{\mathrm{tot}}=2\,(1/\sqrt{3})(1/\sqrt{3})+(-2/\sqrt{6})(1/\sqrt{6}\,)=1+2/3-1/3=1.33$($E_3$ を 1 電子が占める場合), $P_{31}{}^{\mathrm{tot}}=1+2\,(1/\sqrt{3})(1/\sqrt{3})+1(-1/\sqrt{2}\,)\,(1/\sqrt{2}\,)=1+2/3-1/2=1.17$ または $P_{31}{}^{\mathrm{tot}}=1+2\,(1/\sqrt{3})(1/\sqrt{3})+1(1/\sqrt{6}\,)(1/\sqrt{6}\,)=1+2/3+1/6=1.83$ となる。$E_2$ と $E_3$ での結合次数を平均すると，$P_{12}{}^{\mathrm{tot}}=P_{23}{}^{\mathrm{tot}}=P_{31}{}^{\mathrm{tot}}=1.5$ となる。

21.21 1,3-ブタジエンの $\pi$ 電子系に対してヒュッケル近似をおこない永年方程式をもとめ，固有値と固有ベクトルを求めよ。
解答　「WEB 行列」の例題 6 と例題 13 に詳解がある

21.22　1,3-ブタジエンの各炭素状の $\pi$ 電子の電荷を式(21.83)を使って求めよ。式(21.84)により $\pi$ 結合次数および全結合次数を求めよ。
解答

$$Q_1=\sum_{n=1}^{4}\omega_n c_{n,1}{}^2=2c_{1,1}{}^2+2c_{2,1}{}^2+0c_{3,1}{}^2+0c_{4,1}{}^2=2(0.3717)^2+2(0.6015)^2=1$$

$$Q_2=\sum_{n=1}^{4}\omega_n c_{n,2}{}^2=2c_{1,2}{}^2+2c_{2,2}{}^2+0c_{3,2}{}^2+0c_{4,2}{}^2=2(0.6015)^2+2(0.3717)^2=1$$

$$Q_3=\sum_{n=1}^{4}\omega_n c_{n,3}{}^2=2c_{1,3}{}^2+2c_{2,3}{}^2+0c_{3,3}{}^2+0c_{4,3}{}^2=2(0.6015)^2+2(-0.3717)^2=1$$

$$Q_4=\sum_{n=1}^{4}\omega_n c_{n,4}{}^2=2c_{1,4}{}^2+2c_{2,4}{}^2+0c_{3,4}{}^2+0c_{4,4}{}^2=2(0.3717)^2+2(-0.6015)^2=1$$

結合次数は，$P_{12}^{\mathrm{tot}}$ = 1+ 2(0.3717)(0.6015)+2(0.6015)(0.3717)= 1.894, $P_{23}^{\mathrm{tot}}$ = 1+ 2(0.6015)(0.6015)+2(0.3717)(–0.3717)= 1.447, $P_{34}^{\mathrm{tot}}$ = 1+ 2(0.6015) (0.3717)+2(–0.3717) (–0.6015)= 1.894 となる。12 と 34 が 23 よりも結合次数は大きくなる。

21.23 シクロブタジエンの π 電子系に対してヒュッケル近似をおこない永年方程式をもとめ，固有値と固有ベクトルを求めよ。

解答 「WEB 行列」の例題 7 と例題 14 に詳解がある

21.24 シクロブタジエンの各炭素状の $\pi$ 電子の電荷を，式(21.83)を使って求めよ。また，式(21.84)により π 結合次数および全結合次数を求めよ。

解答

電子配置は，($E_1$, $E_2$, $E_3$, $E_4$)へ 4 電子をばらまく方は，(2,2,0,0), (2,1,1,0), (2,0,2,0)の 3 通りがある。

(2,2,0,0)

$$Q_1=\sum_{n=1}^{4}\omega_n c_{n,1}{}^2=2c_{1,1}{}^2+2c_{2,1}{}^2+0c_{3,1}{}^2+0c_{4,1}{}^2=2\times\frac{1}{4}+2\times\frac{1}{2}=\frac{3}{2}$$

$$Q_2=\sum_{n=1}^{4}\omega_n c_{n,2}{}^2=2c_{1,2}{}^2+2c_{2,2}{}^2+0c_{3,2}{}^2+0c_{4,2}{}^2=2\times\frac{1}{4}+2\times 0^2=\frac{1}{2}$$

$$Q_3=\sum_{n=1}^{4}\omega_n c_{n,3}{}^2=2c_{1,3}{}^2+2c_{2,3}{}^2+0c_{3,3}{}^2+0c_{4,3}{}^2=2\times\frac{1}{4}+2\times\frac{1}{2}=\frac{3}{2}$$

$$Q_4=\sum_{n=1}^{4}\omega_n c_{n,4}{}^2=2c_{1,4}{}^2+2c_{2,4}{}^2+0c_{3,4}{}^2+0c_{4,4}{}^2=2\times\frac{1}{4}+2\times 0^2=\frac{1}{2}$$

(2,1,1,0)

$$Q_1=\sum_{n=1}^{4}\omega_n c_{n,1}{}^2=2c_{1,1}{}^2+1c_{2,1}{}^2+1c_{3,1}{}^2+0c_{4,1}{}^2=2\times\frac{1}{4}+1\times\frac{1}{2}+1\times 0^2=1$$

$$Q_2=\sum_{n=1}^{4}\omega_n c_{n,2}{}^2=2c_{1,2}{}^2+1c_{2,2}{}^2+1c_{3,2}{}^2+0c_{4,2}{}^2=2\times\frac{1}{4}+1\times 0^2+1\times\frac{1}{2}=1$$

$$Q_3=\sum_{n=1}^{4}\omega_n c_{n,3}{}^2=2c_{1,3}{}^2+1c_{2,3}{}^2+1c_{3,3}{}^2+0c_{4,3}{}^2=2\times\frac{1}{4}+1\times\frac{1}{2}+1\times 0^2=1$$

$$Q_4=\sum_{n=1}^{4}\omega_n c_{n,4}{}^2=2c_{1,4}{}^2+1c_{2,4}{}^2+1c_{3,4}{}^2+0c_{4,4}{}^2=2\times\frac{1}{4}+1\times 0^2+1\times\frac{1}{2}=1$$

(2,0,0,2)

$$Q_1=\sum_{n=1}^{4}\omega_n c_{n,1}{}^2=2c_{1,1}{}^2+0c_{2,1}{}^2+2c_{3,1}{}^2+0c_{4,1}{}^2=2\times\frac{1}{4}+2\times 0^2=\frac{1}{2}$$

$$Q_2=\sum_{n=1}^{4}\omega_n c_{n,2}{}^2=2c_{1,2}{}^2+0c_{2,2}{}^2+2c_{3,2}{}^2+0c_{4,2}{}^2=2\times\frac{1}{4}+2\times\frac{1}{2}=\frac{3}{2}$$

$$Q_3=\sum_{n=1}^{4}\omega_n c_{n,3}{}^2=2c_{1,3}{}^2+0c_{2,3}{}^2+2c_{3,3}{}^2+0c_{4,3}{}^2=2\times\frac{1}{4}+2\times 0^2=\frac{1}{2}$$

$$Q_4=\sum_{n=1}^{4}\omega_n c_{n,4}{}^2=2c_{1,4}{}^2+0c_{2,4}{}^2+2c_{3,4}{}^2+0c_{4,4}{}^2=2\times\frac{1}{4}+2\times\frac{1}{2}=\frac{3}{2}$$

炭素に存在するπ電子の電荷は，$E_2$ を 2 電子が占めている場合それぞれ(1.5, 0.5, 1.5, 0.5)， $E_2$ を 1 電子 $E_3$ を 1 電子占めている場合それぞれ(1,1,1,1), $E_3$ を 2 電子占めている場合それぞれ (0.5, 1.5, 0.5, 1.5)となる。これら三つを平均すると，(1, 1, 1, 1)となる。

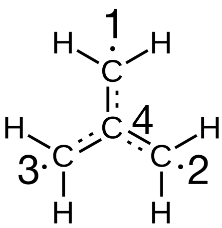
結合次数は， $P_{12}^{\mathrm{tot}}$ = 1+2(1/2)(1/2)=1.5, $P_{23}^{\mathrm{tot}}$ = 1+2(1/2)(1/2)=1.5, $P_{34}^{\mathrm{tot}}$=1+2(1/2)(1/2)=1.5, $P_{41}^{\mathrm{tot}}$=1+2(1/2)(1/2)=1.5 となる。これは $E_2$ と $E_3$ どちらを占めていても同じである。

21.25 ベンゼンの π 電子系に対してヒュッケル近似をおこない永年方程式をも

とめ，固有値と固有ベクトルを求めよ。
解答 「WEB 行列」の例題 8 と例題 15 に詳解がある

21.26 ベンゼンの各炭素状の $\pi$ 電子の電荷を式(21.83)を使って求めよ。また，(21.84)式により $\pi$ 結合次数および全結合次数を求めよ。
解答
炭素に存在する $\pi$ 電子の電荷は，それぞれ(1, 1, 1, 1, 1, 1)となる。結合次数は，
$P_{12}^{tot}$ = 1+2/6+2/6 =1.67, $P_{23}^{tot}$ = 1+2(1/6)+2(1/4)-2/12=1.67, $P_{34}^{tot}$=1+2/6+2/6=1.67, $P_{45}^{tot}$=1+2/6+2/6=1.67, $P_{56}^{tot}$=1+2/6+2/4-2/12=1.67, $P_{61}^{tot}$=1+2/6+2/6=1.67 となる。

21-27 トリメチレンメタン（図 21.23(f)）のヒュッケル法による固有値，固有



関数を求めよ。

解答 中心の炭素を 4 とし上の炭素を 1，右下を 2，左下を 3 とする。
$(\alpha - E)/\beta = x$ とすると，永年方程式は，

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

となり，$x^4 - 3x^2 = 0$ を解くと

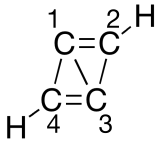
$$E_1 = \alpha + \sqrt{3}\beta, E_{2,3} = \alpha, E_4 = \alpha - \sqrt{3}\beta$$

となる。固有ベクトルは，

$$\psi_1 : \begin{pmatrix} 1/\sqrt{6} \\ 1/\sqrt{6} \\ 1/\sqrt{6} \\ 1/\sqrt{2} \end{pmatrix}, \psi_2 : \begin{pmatrix} 1/\sqrt{2} \\ 0 \\ -1/\sqrt{2} \\ 0 \end{pmatrix}, \psi_3 : \begin{pmatrix} -1/\sqrt{2} \\ 0 \\ 1/\sqrt{2} \\ 0 \end{pmatrix}, \psi_4 : \begin{pmatrix} -1/\sqrt{6} \\ -1/\sqrt{6} \\ -1/\sqrt{6} \\ 1/\sqrt{2} \end{pmatrix}$$

となる。

21-28 問題 プロパレン（図 21.23(g)）のヒュッケル法における固有値，固有関数を求めよ。



上の図のように炭素に番号をつける。$(\alpha - E)/\beta = x$ とすると，永年方程式は，

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

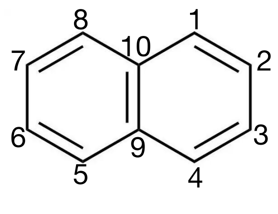
となる。$x^4 - 5x^2 + 4x = 0$ を解くと，

$$E_1 = \alpha + \frac{1+\sqrt{17}}{2}\beta = \alpha + 2.562\beta, E_2 = \alpha, E_3 = \alpha - \beta, E_4 = \alpha + \frac{1-\sqrt{17}}{2}\beta = \alpha - 1.562\beta$$

となる。固有値は以下のようになる。

$$\psi_1 : \begin{pmatrix} 0.5573 \\ 0.4352 \\ 0.5573 \\ 0.4352 \end{pmatrix}, \psi_2 : \begin{pmatrix} 0 \\ 1/\sqrt{2} \\ 0 \\ -1/\sqrt{2} \end{pmatrix}, \psi_3 : \begin{pmatrix} 1/\sqrt{2} \\ 0 \\ -1/\sqrt{2} \\ 0 \end{pmatrix}, \psi_4 : \begin{pmatrix} 0.4352 \\ -0.5573 \\ 0.4352 \\ -0.5573 \end{pmatrix}$$

21-29 ナフタレン（図 21.23(i)）のヒュッケル法による永年方程式を求めよ。



上の図のように炭素に番号をつける。$(\alpha - E)/\beta = x$ とすると，永年方程式は，

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

となる。