

## 問 1

$|\psi_p\rangle, |\psi_{px}\rangle$  が規格直交化されているので

$$\langle\psi_p|\psi_p\rangle = \langle\psi_p|\psi_p\rangle = 1, \langle\psi_p|\psi_{px}\rangle = \langle\psi_{px}|\psi_p\rangle = 0 \text{ である.}$$

これを用いて計算すると

$$\begin{aligned} \langle\psi_{sp}^I|\psi_{sp}^I\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\langle\psi_s| + \langle\psi_{px}|) \frac{1}{\sqrt{2}} (|\psi_s\rangle + |\psi_{px}\rangle) \\ &= \frac{1}{2} (\langle\psi_s|\psi_s\rangle + \langle\psi_s|\psi_{px}\rangle + \langle\psi_{px}|\psi_s\rangle + \langle\psi_{px}|\psi_{px}\rangle) = \frac{1}{2} (1+0+0+1) = 1 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \langle\psi_{sp}^I|\psi_{sp}^{II}\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\langle\psi_s| + \langle\psi_{px}|) \frac{1}{\sqrt{2}} (|\psi_s\rangle - |\psi_{px}\rangle) \\ &= \frac{1}{2} (\langle\psi_s|\psi_s\rangle - \langle\psi_s|\psi_{px}\rangle + \langle\psi_{px}|\psi_s\rangle - \langle\psi_{px}|\psi_{px}\rangle) = \frac{1}{2} (1-0+0-1) = 0 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \langle\psi_{sp}^{II}|\psi_{sp}^I\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\langle\psi_s| - \langle\psi_{px}|) \frac{1}{\sqrt{2}} (|\psi_s\rangle + |\psi_{px}\rangle) \\ &= \frac{1}{2} (\langle\psi_s|\psi_s\rangle + \langle\psi_s|\psi_{px}\rangle - \langle\psi_{px}|\psi_s\rangle - \langle\psi_{px}|\psi_{px}\rangle) = \frac{1}{2} (1+0-0-1) = 0 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \langle\psi_{sp}^{II}|\psi_{sp}^{II}\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\langle\psi_s| - \langle\psi_{px}|) \frac{1}{\sqrt{2}} (|\psi_s\rangle - |\psi_{px}\rangle) \\ &= \frac{1}{2} (\langle\psi_s|\psi_s\rangle - \langle\psi_s|\psi_{px}\rangle - \langle\psi_{px}|\psi_s\rangle + \langle\psi_{px}|\psi_{px}\rangle) = \frac{1}{2} (1-0-0+1) = 1 \end{aligned}$$

であるから、確かに  $|\psi_{sp}^I\rangle, |\psi_{sp}^{II}\rangle$  の二つの状態は規格直交化されている。 □

## 問 2

(1)

分子の結合平面を  $xy$  平面にとる。原子価結合法では、C 原子は  $2s \cdot 2p_x \cdot 2p_y$  軌道の 3 つを使って 3 方向に等価な  $sp^2$  混成軌道をつくり、それを用いて隣の H 原子・C 原子と結合する ( $\sigma$  結合) と考える。そして残った  $2p_z$  軌道同士でも結合をつくり、これが  $\pi$  結合であると考え。一方分子軌道法では、3 つの C 原子の  $2p_z$  軌道が相互作用して分子全体にわたる  $\pi$  軌道を形成し、そこに電子が入って共有されることで  $\pi$  結合がつくられると考える。(209 字) □

(2)

分子の結合平面を  $xy$  平面にとり、各炭素原子の  $2p_z$  軌道を端の炭素原子から順に  $\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3$  とする(ただし各  $\varphi_i$  は実関数にとる)。実係数  $c_1, c_2, c_3$  を用いてヒュッケル分子軌道を  $\psi = c_1\varphi_1 + c_2\varphi_2 + c_3\varphi_3$  とするとそのエネルギーは

$$E = \frac{\int \psi \hat{H} \psi d\tau}{\int \psi \psi d\tau} = \frac{\int (c_1 \phi_1 + c_2 \phi_2 + c_3 \phi_3) \hat{H} (c_1 \phi_1 + c_2 \phi_2 + c_3 \phi_3) d\tau}{\int (c_1 \phi_1 + c_2 \phi_2 + c_3 \phi_3)^2 d\tau} = \frac{\alpha(c_1^2 + c_2^2 + c_3^2) + 2\beta(c_1 c_2 + c_2 c_3)}{c_1^2 + c_2^2 + c_3^2}$$

である。ただしここで  $\int \sim d\tau$  は全空間での積分であり、Hückel 近似を用いた。

これが極小となるように、つまり  $\frac{\partial E}{\partial c_1} = \frac{\partial E}{\partial c_2} = \frac{\partial E}{\partial c_3} = 0$  となるように、 $c_1, c_2, c_3$  を定める。

$\frac{\partial E}{\partial c_1} = 0, \frac{\partial E}{\partial c_2} = 0, \frac{\partial E}{\partial c_3} = 0$  を計算すると

$$\begin{cases} (\alpha - E)c_1 + \beta c_2 + 0 = 0 \\ \beta c_1 + (\alpha - E)c_2 + \beta c_3 = 0 \\ 0 + \beta c_2 + (\alpha - E)c_3 = 0 \end{cases} \text{ となり, この連立方程式に } c_1 = c_2 = c_3 = 0 \text{ でない解が存在するためには}$$

行列式  $\begin{vmatrix} \alpha - E & \beta & 0 \\ \beta & \alpha - E & \beta \\ 0 & \beta & \alpha - E \end{vmatrix} = 0$  であることが必要充分である。

この式を解くと  $E = \alpha + \sqrt{2}\beta, \alpha, \alpha - \sqrt{2}\beta$  であり、各  $E$  に対応する係数を規格化条件

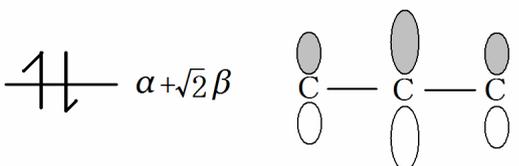
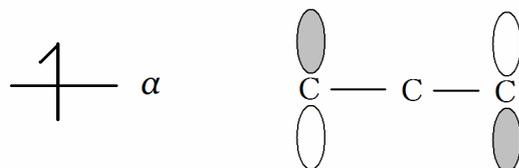
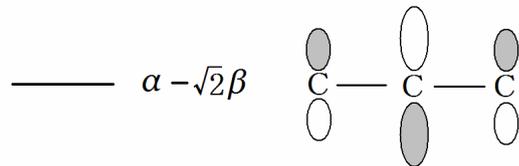
$\int |\psi|^2 d\tau = c_1^2 + c_2^2 + c_3^2 = 1$  を使って求めると

$$E_1 = \alpha + \sqrt{2}\beta, \quad \psi_1 = \frac{1}{2}\phi_1 + \frac{\sqrt{2}}{2}\phi_2 + \frac{1}{2}\phi_3$$

$$E_2 = \alpha, \quad \psi_2 = \frac{\sqrt{2}}{2}\phi_1 - \frac{\sqrt{2}}{2}\phi_3$$

$$E_3 = \alpha - \sqrt{2}\beta, \quad \psi_3 = \frac{1}{2}\phi_1 - \frac{\sqrt{2}}{2}\phi_2 + \frac{1}{2}\phi_3$$

となるから、軌道エネルギー準位図と各軌道の模式図は次のようになる。



□

### 問 3

(1)

ベンゼンには 6 個の  $\pi$  電子が存在し、 $\pi$  電子はエネルギーの低い分子軌道から順に 2 個ずつ各軌道に収容される。  $\beta < 0$  ゆえに各軌道のエネルギーは低い方から

$E = \alpha + 2\beta, \alpha + \beta$  (二重縮退),  $\alpha - \beta$  (二重縮退),  $\alpha - 2\beta$  となり、  $E = \alpha + 2\beta$  の軌道に 2 個、

$E = \alpha + \beta$  の 2 つの軌道にそれぞれ 2 個ずつ電子が収容されるので、ベンゼンの全  $\pi$  電子エネルギーは  $E_{tot} = 2(\alpha + 2\beta) + 4(\alpha + \beta) = 6\alpha + 8\beta$  である。

一方ケクレ構造での全  $\pi$  電子エネルギーは  $E_{lim} = 6\alpha + 6\beta$  であるから、共鳴安定化エネルギーは

$$\underline{E_{lim} - E_{tot} = (6\alpha + 6\beta) - (6\alpha + 8\beta) = -2\beta}$$
 である。 □

(2)

共鳴安定化エネルギーが 1.6eV なので(1)の結果より  $-2\beta = 1.6\text{eV} \Leftrightarrow \beta = -0.8\text{eV}$  である。

ベンゼンの HOMO-LUMO 間のエネルギー差が励起エネルギーであり、 $\pi$  分子軌道の HOMO のエネルギーは  $\alpha + \beta$ 、LUMO のエネルギーは  $\alpha - \beta$  だから答は

$$\underline{\Delta E = (\alpha - \beta) - (\alpha + \beta) = -2\beta = 1.6\text{eV}}$$
 である。 □

※たぶん本当は (共鳴安定化エネルギー) = 1.6 eV mol<sup>-1</sup> です。

### 問 4

エタノールの分子間力は専ら配向力によるものである。則ち、エタノール分子は-OH 基が電気陰性度の違いによって分極していることにより永久双極子モーメントを持っていて、これらの相互作用である配向力が分子間力に大きく寄与している。一方、ベンゼンの分子間力は分散力によるもので、配向力は寄与しない。なぜならベンゼンは部分部分では分極しているものの全体としてはそれが打ち消しあって無極性であり、永久双極子モーメントを持たないからである。このためベンゼンでは、瞬間的な電荷の揺らぎによる誘起双極子同士の相互作用である分散力が分子間力の大部分を占める。(268 字) □

※なんか字数制限が多い気が・・・分散エネルギーの表式も使いませんでしたし。

### 問 5

・誘電率について

水分子の誘電率は小さくなると思われる。なぜなら、もし水分子が直線だとすると、分子が対称形になって O-H 結合の分極が打ち消しあい全体が無極性となり、双極子モーメントが 0 になる。現実の水分子は双極子モーメントを持つから、水分子が直線だとデバイの式の右辺が小さくなる。ここで

$$\varphi := \frac{\rho}{M} \cdot \frac{N_A}{3\epsilon_0} \cdot \left( \frac{\mu^2}{3kT} + \alpha_{el} \right) \text{ とおくとデバイの式より}$$

$$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \cdot \frac{M}{\rho} = \frac{N_A}{3\epsilon_0} \cdot \left( \frac{\mu^2}{3kT} + \alpha_{el} \right) \Leftrightarrow \epsilon = \frac{1 + 2\varphi}{1 - \varphi} = -2 + \frac{3}{1 - \varphi}$$

であるが、水分子が直線するとき  $\varphi$  が小さくなるので、 $\epsilon$  も小さくなる。(176 字)

・屈折率について

光学領域では、電場の振動数が大きすぎて分子の回転がそれに追従できないため、双極子モーメントによる分極は無視できる。そして光学領域では屈折率  $n$  と誘電率  $\epsilon$  の間に  $\epsilon = n^2$  の関係があるから、デバイの式は次の形に書き換えられる。

$$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \cdot \frac{M}{\rho} = \frac{N_A}{3\epsilon_0} \cdot \left( \frac{\mu^2}{3kT} + \alpha_{el} \right) \rightarrow \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{\rho} = \frac{N_A}{3\epsilon_0} \cdot \alpha_{el} \quad (\text{Lorentz-Lorenz の式})$$

これには双極子モーメントが含まれず、水分子が直線になったとしても分極率  $\alpha_{el}$  は変わらないから、屈折率  $n$  も変わらない。(178字) □

※字数制限厳しいお…内容について詳しいことは解説で。

### <解説>

#### 問 1

sp 混成軌道の規格直交性を確かめる問題。詳しくは 09 年問 1 の解説参照。

#### 問 2

(1) 解答の通り。原子価結合法では各原子に電子が局在化した状態を考えてそれらの共鳴で現実を説明しようとしています。分子軌道法では 3 つの C 原子にわたる  $\pi$  分子軌道を考え、そこに電子が入ることで結合が形成されると考えます。

(2) ヒュッケル法の計算については 09 年の解答の解説を参照してください。分子軌道の概形ですが、原子軌道の係数の正負が入れ替わる部分で位相が反転し、節となることに注意してください。

#### 問 3

(1) (共鳴安定化エネルギー) = (極限構造のエネルギー) - (実際の分子のエネルギー) です。極限構造のエネルギーは大抵の場合次のように計算できます。

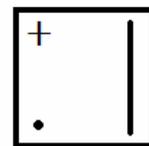
$$(\text{極限構造のエネルギー}) = (\pi \text{ 電子の数}) \times \alpha + (2 \text{ 重結合の数}) \times 2\beta$$

これは問題としている分子がエチレン分子何個分に相当するかを考えてみれば分かります。

しかしこの式は炭素原子が偶数個の環状ポリエンのカチオン・アニオンには適用できなくて、例えばシクロブタジエンのカチオン(右図)の極限構造でのエネルギーは  $3\alpha + 2\beta$  ではなく  $3\alpha + 3\beta$  です。これは分子の左側が半二重結合のようにになっているからです。

つまり、カチオンの左側をエチレン分子の軌道 ( $E = \alpha + \beta$ ) に一つしか電子が入っていない状態、と考えれば左下のラジカル電子のエネルギーは  $\alpha + \beta$  であり、右側はエチレン分子と同じでエネルギーは  $2(\alpha + \beta)$  ですから全  $\pi$  電子エネルギーが

$$E = \alpha + \beta + 2(\alpha + \beta) = 3\alpha + 3\beta \quad \text{となるのです。}$$

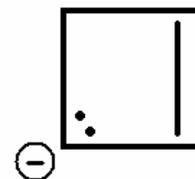


同様に、シクロブタジエンのアニオン(右図)の極限構造でのエネルギーは、

左側がエチレンの分子軌道に 3 つの電子が入っていてエネルギーが

$$2(\alpha + \beta) + (\alpha - \beta) = 3\alpha + \beta \quad \text{となっていると考えられることから、分子全体で}$$

$$E = (3\alpha + \beta) + 2(\alpha + \beta) = 5\alpha + 3\beta \quad \text{となります。}$$



(2) HOMO-LUMO のエネルギー差が電子の励起エネルギーですから簡単です.

#### 問 4

配向力・分散力については 09 年の解答を参照してください. 何故分散エネルギーの表式が与えられているのかはよく分かりませんでした.

#### 問 5

水分子が直線だとすると, O-H 結合の分極が相殺しあって全体として無極性分子になります. すると水分子の永久双極子モーメントがなくなる(現実には 1.84D 程度の双極子モーメントを持つ)ので, 電場に対する応答を表す誘電率にも影響が出ます. 解答ではデバイの式を誘電率  $\epsilon$  について解き, 双極子モーメントが無くなる事による影響を分かりやすくするため  $\varphi := \frac{\rho}{M} \cdot \frac{N_A}{3\epsilon_0} \cdot \left( \frac{\mu^2}{3kT} + \alpha_{el} \right)$  とおきました.

普通の物質では  $\epsilon > 0, \varphi > 0$  ですから,  $\epsilon = \frac{1+2\varphi}{1-\varphi}$  より  $0 < \varphi < 1$  が分かります. そして

$\epsilon = \frac{1+2\varphi}{1-\varphi} = -2 + \frac{3}{1-\varphi}$  ですから, 水分子の双極子モーメントが 0 になって  $\varphi$  が小さくなると,  $\epsilon$

は小さくなる事が分かります.

そして屈折率の変化ですが, 解答では Lorentz-Lorenz の式  $\frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot \frac{M}{\rho} = \frac{N_A}{3\epsilon_0} \cdot \alpha_{el}$  を導いて議論しま

した.  $\epsilon = n^2$  だけ覚えていると出来ないという罫.

そもそも, デバイの式は

$\frac{\epsilon-1}{\epsilon+2} \cdot \frac{M}{\rho} = \frac{N_A}{3\epsilon_0} \cdot \alpha$  ( $\alpha$  は分極率) という形で表されるもので, 分極率  $\alpha$  は三つの成分の寄与

$\alpha = \alpha_{el} + \alpha_{ion} + \alpha_p$  ( $\alpha_{el}$  は電子分極率,  $\alpha_{ion}$  はイオン分極率,  $\alpha_p$  は配向分極率) で求められます.

・電子分極率とは電場による電子の変位で生じる原子の分極で, 授業でやった分極率はこれに相当します.

・イオン分極とは電場によるイオン粒子の変位で生じる分極で, 誘電体中にイオンはありませんから誘電体の話をするときは無視されます( $\alpha_{ion} = 0$ ).

・配向分極は, 分子が双極子モーメントを持っているときに生じるもので, 電場の影響で双極子の向きが揃うことによって巨視的な分極が発生します. この大きさは, 電場の振動数が小さくて双極子が向き

を変えられる時間が十分あるという状況の下で,  $\alpha_p = \frac{2\mu^2}{3kT}$  と表せます( $k$  はボルツマン定数・ $T$  は温

度・ $\mu$  は分子の双極子モーメント). 下線を引いた部分の仮定が非常に重要で, 双極子の種類によって様々ですがせいぜいマイクロ波程度までの低周波数でないとその仮定は成立しません. 可視光領域では周波数がそれよりずっと大きいので分子の向きが揃うことはなく, 配向分極は無視できます(向きをそろえる間もなく電場の向きが変わってしまう).

まとめると、物質に加えられる電場の振動数が小さい場合はデバイの式

$$\frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+2} \cdot \frac{M}{\rho} = \frac{N_A}{3\varepsilon_0} \cdot \left( \frac{\mu^2}{3kT} + \alpha_{el} \right)$$
 がよく成り立ちますが、電場の振動数が大きくなるとだんだん配向分

極の項が小さくなってきて、 $\frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+2} \cdot \frac{M}{\rho} = \frac{N_A}{3\varepsilon_0} \cdot \alpha_{el}$  が正しい式になります。そして、後述しますが電場

の振動数が大きくなって可視光程度になると誘電率  $\varepsilon$  は屈折率  $n$  の二乗にほぼ等しくなりますから、高周波数領域での公式、 $\frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot \frac{M}{\rho} = \frac{N_A}{3\varepsilon_0} \cdot \alpha_{el}$  (Lorentz-Lorenz の式) が導かれます。

※ということは低振動数の電場に対する屈折率は小さくなる可能性があるかもしれないのですが、詳しく計算していないので何ともいえません。問題ではそこまで考慮することを求められていないとも思いますし。

#### [誘電率・屈折率]

これまでの話よりお気づきかもしれませんが、誘電率  $\varepsilon$  は物質に印加される電場の周波数によって変わります(分散)。そこらへんの事情については電磁気学の本や固体物理学の本に詳しく書いてありますので気になる人は参照してください。実は電流回路のときと同じ発想で、誘電率は一般に複素数で定義されます。複素数にすると諸々の関係式を綺麗に表せるからで、実際の測定にかかるのは実部だと解釈します。さらに屈折率  $n$ ・波数  $k$  も同様に複素数で定義されて、複素誘電率  $\tilde{\varepsilon}$  と複素屈折率  $\tilde{n}$  の間には  $\tilde{\varepsilon} = \tilde{n}^2$  の関係が常に成り立ちます。電場の周波数が大きくなると  $\tilde{\varepsilon}$  と  $\tilde{n}$  は実数で定義された(これまで勉強してきた)誘電率  $\varepsilon$  と屈折率  $n$  に近づき、したがって  $\varepsilon \approx n^2$  となります。

※完成版！(2010/07/26, 01:20)