

構造化学試験問題 2003/2/13 理 I-21,22 理 II,III-11,14 高塚和夫

注) 授業に使用したプリントを持ち込んでもよい。それ以外は、ノートを含めて不可。

解答する順序は、出題番号どおりでなくてもよいが、解答用紙には出題番号を記し、大きな問題単位 ([I] [II] [III]) で記す事。一枚の両面用紙で解答するように努めること。

解答には、必ず推論の過程を文章や図等を使って示せ。

[I] 次の問に答えよ。

- 1) 電子は狭い空間に閉じ込められるとエネルギーが高くなることを、井戸型ポテンシャルを使って説明せよ。(改めて解く必要は無い。解かれている結果を利用してよい。)
- 2) 井戸型ポテンシャルから得られる波動関数を利用して、「異なるエネルギー固有値に属する固有関数は互いに直交する」ことを示せ。
- 3) 上の問題(1)に書かれた事実と、Pauli の排他原理、結合性軌道、反結合性軌道、などの考え方を援用しながら、化学結合の強さが電子数に比例しないことを説明せよ。

[II] 二つの原子 A と B の上の原子軌道関数 χ_a と χ_b が相互作用して、二つの分子軌道を作るとする。それらのハミルトニアン行列の成分を、 $H_{AA}, H_{AB} = H_{BA}, H_{BB}$ とし、 $H_{BB} - H_{AA} > |H_{AB}|$ が成り立っているとする。このとき、新たにできる分子軌道のエネルギーは、近似的に

$$E_- \approx H_{AA} - \frac{H_{AB}^2}{H_{BB} - H_{AA}} \text{ と } E_+ \approx H_{BB} + \frac{H_{AB}^2}{H_{BB} - H_{AA}} \text{ で与えられる。以下の問いに答えよ。}$$

- 1) 分子軌道のエネルギー準位はどのようなでき方をするか、このエネルギー表式から読み取って、一般論として説明せよ。
- 2) このときに生成される二つの分子軌道を求めよ。(規格化はしなくても良い) さらに、それらを図示せよ。(χ_a と χ_b は $2s$ 関数だと仮定して描け。)
- 3) 酸素分子の分子軌道において、 $1\sigma_g$ と $1\sigma_g$ のエネルギー差は、 $2\sigma_g$ と $2\sigma_g$ のそれよりも圧倒的に小さいのはなぜか。
- 4) 酸素分子の $2\sigma_g$ 軌道は、主として二つの $2s$ 関数の線形結合の成分を持つ(混じる)。 $2p$ 軌道の成分(線形結合の係数)が、 $2s$ 関数のそれに比べて小さいのはなぜか。
- 5) 酸素分子の σ 軌道に、結合軸に垂直な方向に伸びた $2p$ 軌道が決して混じらないのは、 $2s$ 関数との間の共鳴積分が厳密にゼロだからである。このとき、重なり積分も同様にゼロである。何故これらがゼロになるのか、幾何学的に説明せよ。

[III] 炭素分子と酸素分子は、ともに二重結合を持つと言われる。分子軌道理論に基づいて電子配置を示しながら、二重結合とは何を意味しているのか、これらの分子について説明せよ。同じ二重結合でありながら、炭素分子と酸素分子は決定的に異なる磁性を持っている。それを説明せよ。

解答編

[I] 次の問に答えよ。

- 1) 電子は狭い空間に閉じ込められるとエネルギーが高くなることを、井戸型ポテンシャルを使って説明せよ。(改めて解く必要は無い。解かれている結果を利用してよい。)
- 2) 井戸型ポテンシャルから得られる波動関数を利用して、「異なるエネルギー固有値に属する固有関数は互いに直交する」ことを示せ。
- 3) 上の問題(1)に書かれた事実と、Pauli の排他原理、結合性軌道、反結合性軌道、などの考え方を援用しながら、化学結合の強さが電子数に比例しないことを説明せよ。

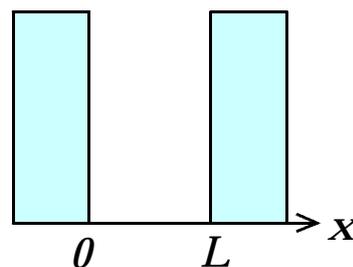
【解答例】

(1) 話を簡単にするためまず 1 次元で考える。

$$V(x) = \begin{cases} 0 & (0 \leq x \leq L) \\ +\infty & (x < 0, L < x) \end{cases}$$

の井戸型ポテンシャルを考えると、そのエネルギー E_n は

$$E_n = \frac{1}{2m} \left(\frac{n\pi\hbar}{L} \right)^2$$



となる。これより、電子が閉じこめられた空間が狭いほど、すなわち L が小さいほど、系のエネルギーが高くなることがわかる。

3次元空間の場合も、波動関数を各の軸の方向に分解すれば全エネルギーは

$$E = E_x + E_y + E_z = \frac{\pi\hbar^2}{2m} \left(\frac{n_x^2}{L_x^2} + \frac{n_y^2}{L_y^2} + \frac{n_z^2}{L_z^2} \right)$$

と書けるので、この場合も、電子が閉じこめられる空間が狭いほど系のエネルギーが高くなるといえる。

(2) 井戸型ポテンシャルから得られる波動関数は

$$\Phi_n = \begin{cases} \sqrt{\frac{2}{L}} \sin \frac{n\pi x}{L} & (0 \leq x \leq L) \\ 0 & (x < 0, L < x) \end{cases}$$

である。

$n \neq m$ のとき、 Φ_n と Φ_m はエネルギー準位が異なる。

ここで

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \Phi_n(x) \Phi_m(x) dx$$

を計算すると、

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{+\infty} \Phi_n(x) \Phi_m(x) dx &= \int_{-\infty}^0 0 dx + \int_0^L \sqrt{\frac{2}{L}} \sin \frac{n\pi x}{L} \cdot \sqrt{\frac{2}{L}} \sin \frac{m\pi x}{L} dx + \int_L^{+\infty} 0 dx \\ &= \int_0^L \frac{2}{L} \sin \frac{n\pi x}{L} \sin \frac{m\pi x}{L} dx \\ &= \frac{2}{L} \int_0^L \left(\cos \frac{(n-m)\pi x}{L} - \cos \frac{(n+m)\pi x}{L} \right) dx \\ &= \frac{2}{L} \left[\frac{L}{(n-m)\pi} \sin \frac{(n-m)\pi x}{L} + \frac{L}{(n+m)\pi} \sin \frac{(n+m)\pi x}{L} \right]_0^L \\ &= 0 \end{aligned}$$

これは、波動関数 Φ_n と Φ_m が直交していることを示している。

よって、異なるエネルギー固有値に属する波動関数は互いに直交する。

(3)

パウリの排他原理により、1つの軌道に電子をいくつも入れ続けることは不可能であり、電子は次々に新しい軌道に入っていかななくてはならない。化学結合は、結合性軌道原子核の間に入り込んだ電子により形成されるが、(1)の事実狭い空間に電子を押し込めるとエネルギーが高くなってしまい、不安定になる。そこで、反結合性軌道一部の電子は原子核よりも外側に移動し、結合を打ち消しながらも、分子全体の安定性に寄与することとなる。その結果、結合性軌道と反結合性軌道が形成され、化学結合の強さはこれらの作用の兼ね合いによって決まる。従って化学結合の強さは分子内の電子数に比例しない。

[II] 二つの原子 A と B の上の原子軌道関数 χ_a と χ_b が相互作用して、二つの分子軌道を作るとする。それらのハミルトニアン行列の成分を、 $H_{AA}, H_{AB} = H_{BA}, H_{BB}$ とし、 $H_{BB} - H_{AA} > |H_{AB}|$ が成り立っているとする。このとき、新たにできる分子軌道のエネルギーは、近似的に $E_- \approx H_{AA} - \frac{H_{AB}^2}{H_{BB} - H_{AA}}$ と $E_+ \approx H_{BB} + \frac{H_{AB}^2}{H_{BB} - H_{AA}}$

で与えられる。以下の問いに答えよ。

- 1) 分子軌道のエネルギー準位はどのようなでき方をするか、このエネルギー表式から読み取って、一般論として説明せよ。
- 2) このときに生成される二つの分子軌道を求めよ。(規格化はしなくても良い)さらに、それらを図示せよ。(χ_a と χ_b は $2s$ 関数だと仮定して描け。)
- 3) 酸素分子の分子軌道において、 $1\sigma_u$ と $1\sigma_g$ のエネルギー差は、 $2\sigma_u$ と $2\sigma_g$ のそれよりも圧倒的に小さいのはなぜか。

つづく

【備考】

出題の段階で重なり積分 S を無視しているようなので、解答例でも S は特に考えないことにしました。

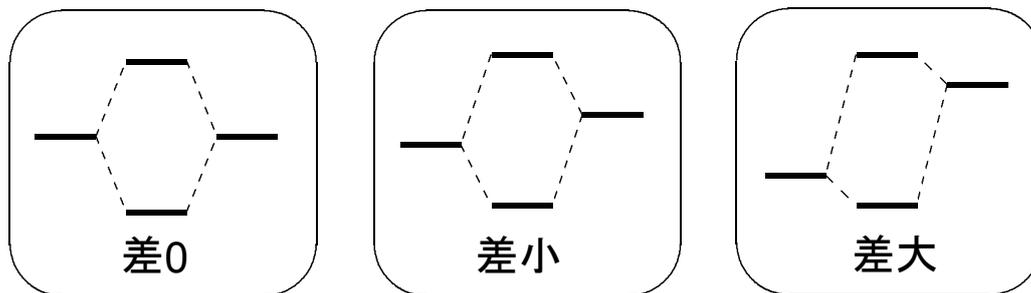
なお、 χ_a と χ_b とでは、 χ_b の方がエネルギーが高い。

また、 H_{AB} は一般に負なので、 $\frac{H_{AB}}{H_{BB} - H_{AA}}$ は負です。

【解答例】

- (1) 結合に関与する2つの軌道は、よりエネルギーが高い軌道と、よりエネルギーが低い軌道に分裂する。その分裂の程度は共鳴積分 H_{AB} の値が大きいほど大きく、また、元の軌道のエネルギーの差 $H_{BB} - H_{AA}$ が小さいほど大きい。

エネルギーの差のちがいによる別れ方のちがい (イメージ)



(2)

(この問題は、教科書 P77~P81 あたりの議論に基づいているので、その結果を用います。)

求める分子の波動関数 $\phi(\vec{r})$ を

$$\phi(\vec{r}) = C_a \chi_a + C_b \chi_b$$

とおくと、重なり積分を無視した永年方程式は

$$\begin{pmatrix} H_{AA} - E & H_{AB} \\ H_{BA} & H_{BB} - E \end{pmatrix} \begin{pmatrix} C_a \\ C_b \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \end{pmatrix} \quad (\text{P77 の 7-29 式より})$$

となる。これより、

$$(H_{AA} - E)C_a + H_{AB}C_b = 0 \quad \Leftrightarrow E = H_{AA} + \frac{C_b}{C_a}H_{AB} \quad \dots \textcircled{1}$$

$$H_{AB}C_a + (H_{BB} - E)C_b = 0 \quad \Leftrightarrow E = H_{BB} + \frac{C_a}{C_b}H_{AB} \quad \dots \textcircled{2}$$

の関係が成り立つ。

ここで、

[1] $E_- \approx (E)H_{AA} - \frac{H_{AB}^2}{H_{BB} - H_{AA}}$ に①を代入すると

$$H_{AA} - \frac{H_{AB}^2}{H_{BB} - H_{AA}} = H_{AA} + \frac{C_b}{C_a}H_{AB} \quad \Leftrightarrow \frac{C_b}{C_a} = -\frac{H_{AB}}{H_{BB} - H_{AA}}$$

を得る。従って

$$\begin{aligned} \phi_-(\vec{r}) &= C_a\chi_a + C_b\chi_b = C_a\left(\chi_a + \frac{C_b}{C_a}\chi_b\right) = C_a\left(\chi_a - \frac{H_{AB}}{H_{BB} - H_{AA}}\chi_b\right) \\ &= C_a\left(\chi_a + \frac{|H_{AB}|}{H_{BB} - H_{AA}}\chi_b\right) \quad \dots \text{(答)} \end{aligned}$$

となる。

また、

[2] $E_+ \approx (E)H_{BB} + \frac{H_{AB}^2}{H_{BB} - H_{AA}}$ に②を代入すると

$$H_{BB} + \frac{H_{AB}^2}{H_{BB} - H_{AA}} = H_{BB} + \frac{C_a}{C_b}H_{AB} \quad \Leftrightarrow \frac{C_a}{C_b} = \frac{H_{AB}}{H_{BB} - H_{AA}}$$

を得る。従って

$$\begin{aligned} \phi_+(\vec{r}) &= C_a\chi_a + C_b\chi_b = C_b\left(\frac{C_a}{C_b}\chi_a + \chi_b\right) = C_b\left(\frac{H_{AB}}{H_{BB} - H_{AA}}\chi_a + \chi_b\right) \\ &= C_b\left(-\frac{|H_{AB}|}{H_{BB} - H_{AA}}\chi_a + \chi_b\right) \quad \dots \text{(答)} \end{aligned}$$

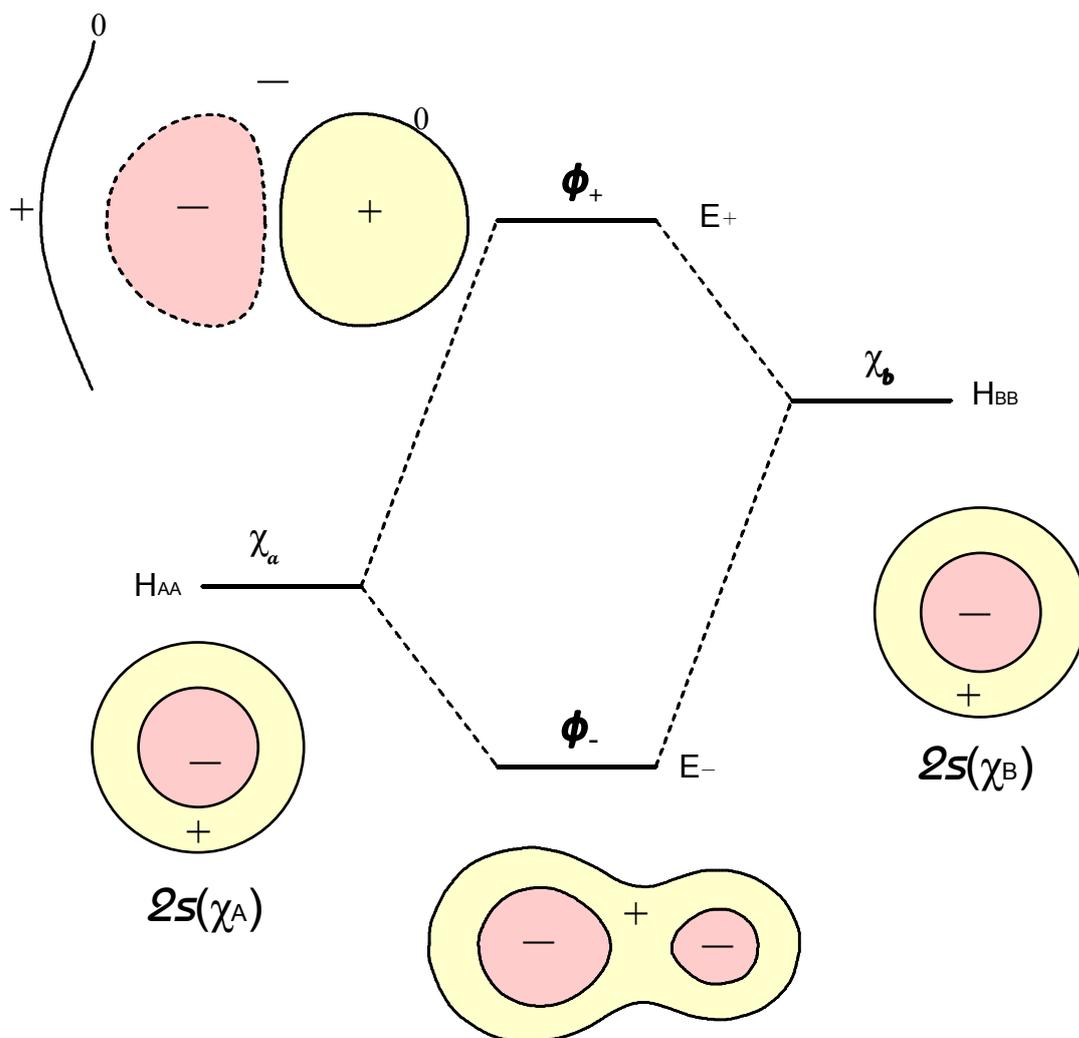
となる。

これらを図示すると、次のようになる。(略図)

ただし、 $\frac{|H_{AB}|}{H_{BB} - H_{AA}} = \frac{1}{2}$ として描いた。(問題の条件は $H_{BB} - H_{AA} > |H_{AB}|$ でした。)

符号の正負は、元の関数において、無限遠のときに正となるようにした。

…っっていうか2sですか？1sじゃなくて…。めんどくさ！(>_<)!

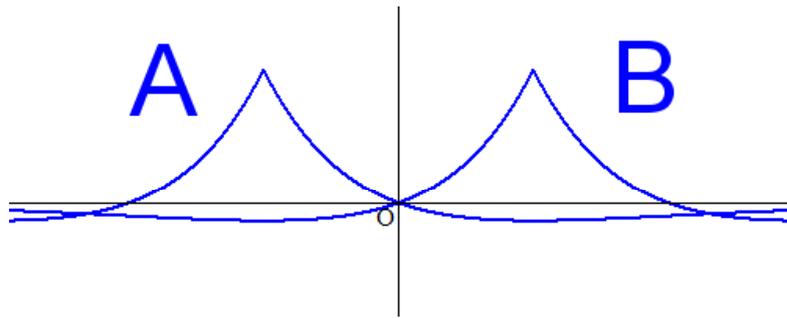


なお、

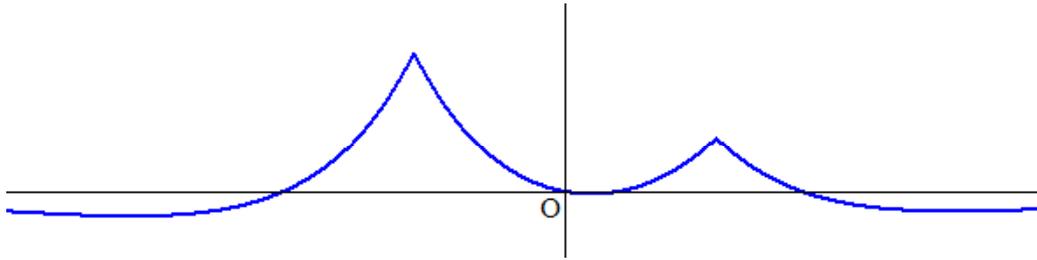
$$\chi_a = (1 - \sqrt{(x+1)^2 + y^2}) \exp[-\sqrt{(x+1)^2 + y^2}]$$

$$\chi_b = (1 - \sqrt{(x-1)^2 + y^2}) \exp[-\sqrt{(x-1)^2 + y^2}]$$

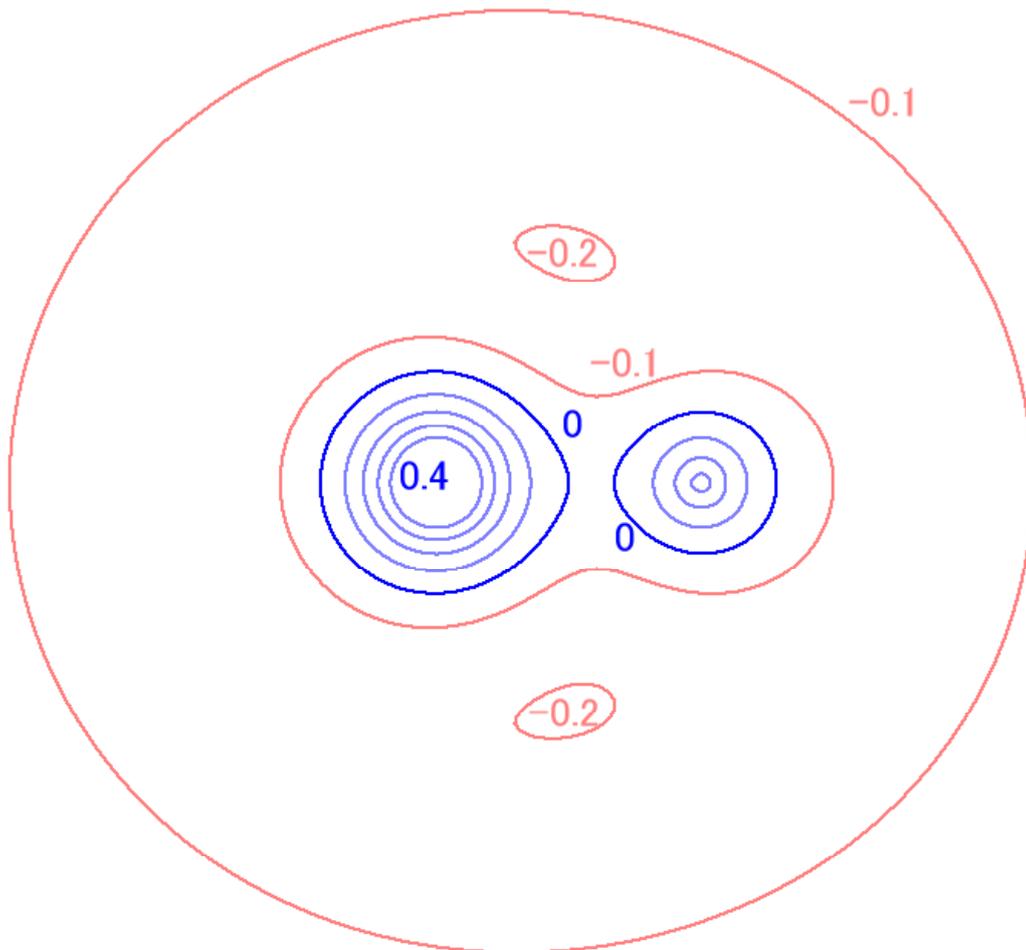
として $\phi_+(\vec{r})$ 、 $\phi_-(\vec{r})$ を描くと、次のようになる。(ただし規格化はしていない。)

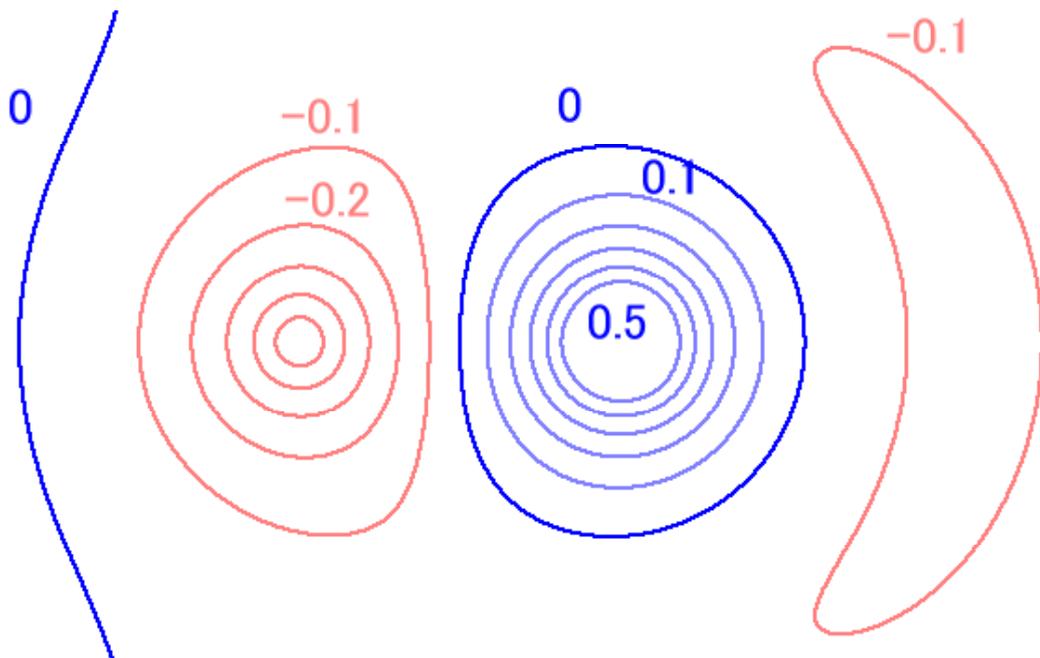
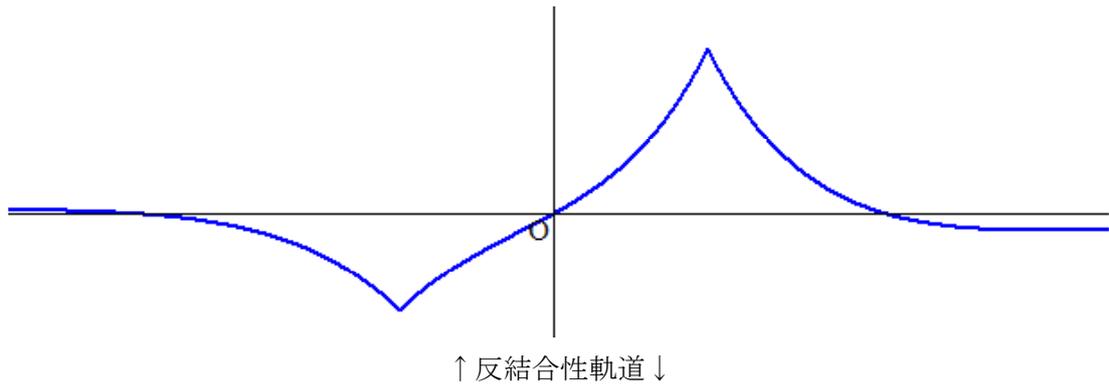


↑もとの軌道の断面図



↑結合性軌道↓





なお、この問題では、 ϕ_+ と ϕ_- 、および E_+ と E_- の設定がふつうとは逆になっているので、混乱しないよう注意が必要です。

(3)

1s 軌道はエネルギーが低いので、2s 軌道どうしの相互作用にはほとんど関与しない。また、酸素分子が形成されたとき、1s 軌道はかなり内側にあるので、軌道動詞の相互作用も小さい。その結果、結合性軌道 $1\sigma_g$ と反結合性軌道 $1\sigma_u^*$ のエネルギーの差はほとんどゼロになる一方、結合性軌道 $2\sigma_g$ と反結合性軌道 $2\sigma_u^*$ のエネルギーの差は大きくなる。

[III] つづき

4) 酸素分子の $2\sigma_g$ 軌道は、主として二つの $2s$ 関数の線形結合の成分を持つ (混じる)。 $2p$ 軌道の成分 (線形結合の係数) が、 $2s$ 関数のそれに比べて小さいのはなぜか。

5) 酸素分子の σ 軌道に、結合軸に垂直な方向に伸びた $2p$ 軌道が決して混じらないのは、 $2s$ 関数との間の共鳴積分が厳密にゼロだからである。このとき、重なり積分も同様にゼロである。何故これらがゼロになるのか、幾何学的に説明せよ。

【解答】

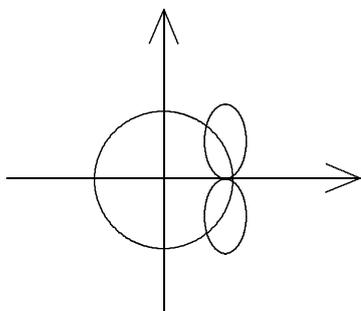
(4)

$2s$ 軌道と $2p$ 軌道のエネルギーには差があるが、 $2s$ 軌道どうしのエネルギーは等しい。軌道間の相互作用はエネルギーが近いほど大きくなるので、この場合は後者が前者を大きく上回る事となる。従って、酸素分子の $2\sigma_g$ 軌道において、 $2p$ 軌道の成分は $2s$ 関数のそれに比べて小さくなる。

(5)

共鳴積分とは $\int \chi_A \hat{H} \chi_B d\tau$ 、重なり積分とは $\int \chi_A \chi_B d\tau$ のことを指す。

まず、重なり積分について：



左図のように $2s$ と $2p_y$ を例にとって考える。

($2s$ の波動関数を χ_A 、 $2p_y$ の波動関数を χ_B とする。)

さて、 χ_A も χ_B も xz 平面に関して対称であるが、軸から同じ距離 y だけ上下に移動した地点での符号は、 χ_A では同じだが、 χ_B では逆転する。

すなわち

$$\chi_A(x, -y, z) = \chi_A(x, y, z)$$

$$\chi_B(x, -y, z) = -\chi_B(x, y, z)$$

である。

従って、

$$\begin{aligned} \int \chi_A \chi_B d\tau &= \int_{y<0} \chi_A \chi_B d\tau + \int_{0<y} \chi_A \chi_B d\tau = \int_{y<0} \chi_A \chi_B d\tau + \int_{y<0} (-\chi_A \chi_B) d\tau \\ &= \int_{y<0} \chi_A \chi_B d\tau - \int_{y<0} \chi_A \chi_B d\tau \\ &= 0 \end{aligned}$$

となる。

同様に共鳴積分 $\int \chi_A \hat{H} \chi_B d\tau$ についても、 $\hat{H}(-\chi_B) = \hat{H}\chi_B$ に注意すると、

$$\begin{aligned}\int \chi_A \hat{H} \chi_B d\tau &= \int_{y<0} \chi_A \hat{H} \chi_B d\tau + \int_{0<y} \chi_A \hat{H} \chi_B d\tau \\ &= \int_{y<0} \chi_A \hat{H} \chi_B d\tau + \int_{y<0} \chi_A \hat{H} (-\chi_B) d\tau \\ &= \int_{y<0} \chi_A \hat{H} \chi_B d\tau - \int_{y<0} \chi_A \hat{H} \chi_B d\tau \\ &= 0\end{aligned}$$

となる。

よって、 $2s$ 軌道と、それに垂直な方向に伸びた $2p$ 軌道とでは重なり積分と共鳴積分が 0 である。

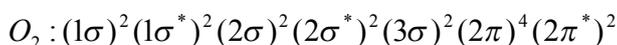
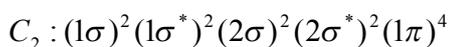
(証明終)

※あまり幾何学的な証明ではないかもしれませんが。

[III] 炭素分子と酸素分子は、ともに二重結合を持つと言われる。分子軌道理論に基づいて電子配置を示しながら、二重結合とは何を意味しているのか、これらの分子について説明せよ。同じ二重結合でありながら、炭素分子と酸素分子は決定的に異なる磁性を持っている。それを説明せよ。

【解答】

それぞれの分子の電子配置は次の通り。(後の図を参照)



二重結合とは、結合次数、すなわち

$$\left[\frac{(\text{結合性軌道に入っている電子の個数}) - (\text{反結合性軌道に入っている電子の個数})}{2} \right]$$

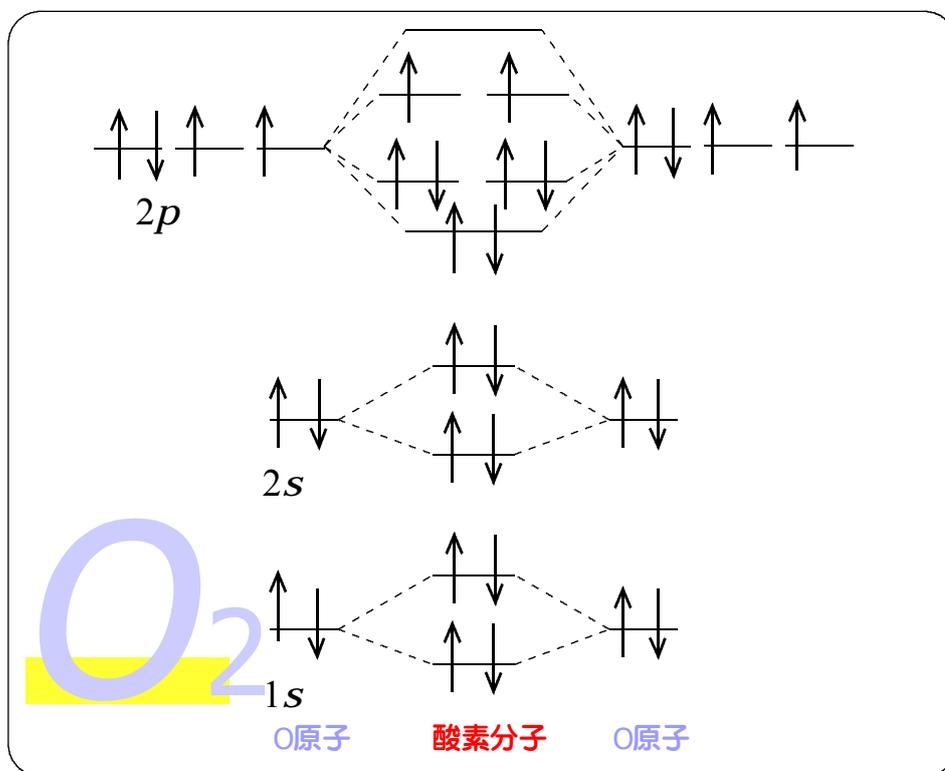
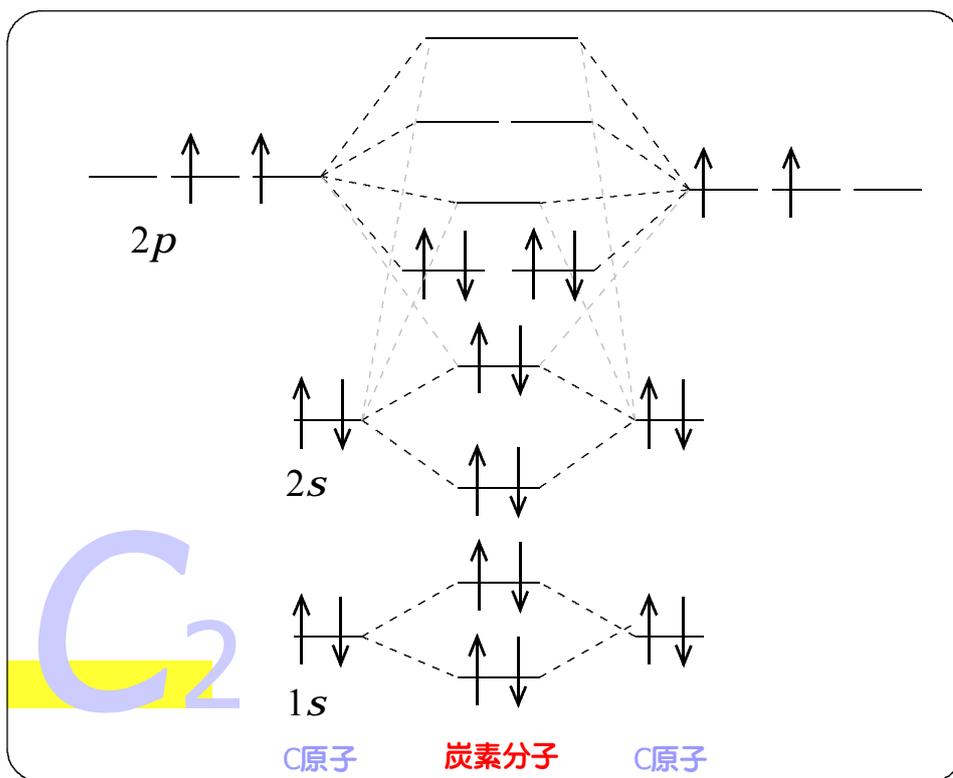
の値が 2 であるということである。実際、

$$C_2 \text{ の場合は } \frac{(2+2+4) - (2+2)}{2} = 2$$

$$O_2 \text{ の場合は } \frac{(2+4+4) - (2+2+2)}{2} = 2$$

なので、確かにどちらも二重結合になっている。

また、それぞれの分子について、原子軌道と分子軌道の関係および電子配置図を描くと、次のようになり、酸素分子では不対電子が余っていることがわかる。よって、酸素分子だけ磁性を持つ。



作成: トミー、のぼ、はる (@2004理23-15)

改訂: はる (")

協力: RANI、化 (@2005-理1-28)

※先着順

