

北條教員 物性化学 試験解答例

2017 年度 (H29 年度)

文責：卜部学習 (Twitter:@bubuxuexi)

誤謬報告は上記まで。

問 1 主量子数が 1 である電子状態しかとらない電子のみで構成される原子どうしの結合を考える場合、混成軌道を考える必要はない。しかし、主量子数が 2 以上になると、例えば炭素の 4 つの原子価標の対等性を軌道で説明しようとするときには、2s 軌道と 2p 軌道ではエネルギー準位が異なるなど対等ではないために、頓挫してしまう。そこで、原子価となる場合には 2s 軌道と 2p 軌道とで電子が新たに再分配されて混成軌道を形成すると考えると、4 つの原子価標の対等性を説明することができ、矛盾はなくなる。(233 字)

問 2 フェナントレンの極限構造は 5 つ存在するが、それらを全て図示したのが図 1 である。

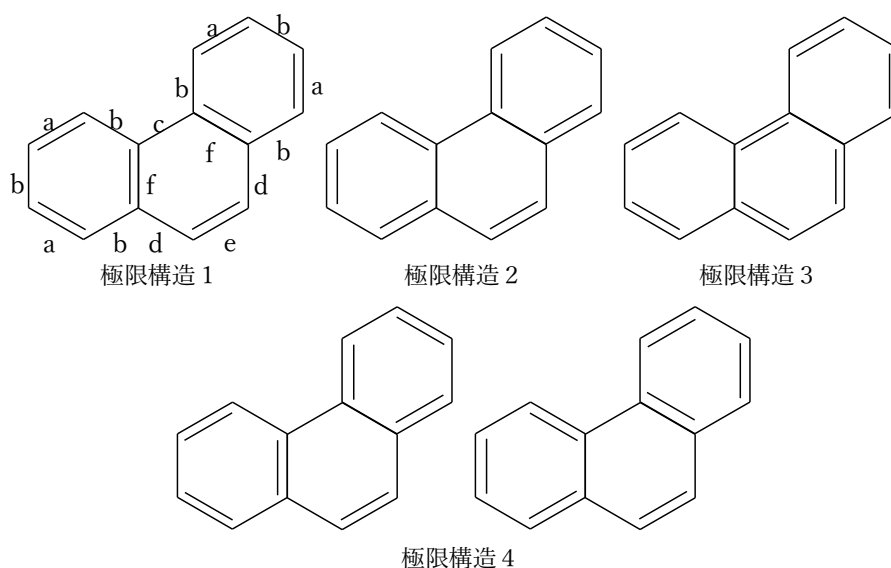


図 1 フェナントレンの 5 つの極限構造と結合位置の分類

次に各結合の結合次数を求める。図 1 に示すようにそれぞれの極限構造に番号をつける。ただし、記述の都合上、極限構造 4 は 2 つをまとめて 1 つにラベリングした。さらに、16 箇所ある結合を、対称性を考慮して極限構造 1 に具体的に示したように a から f まで 6 つに分類した。この分類ごとに結合次数を求めて表をつくる。このとき、例えば 2 箇所ある結合分類 f は、極限構造 4 では一方の結合次数が 2 のとき他方は 1 である。したがって、厳密に表を書き分ければ、「2,1」, 「1,2」の 2 つの並び方を記入する必要がある。しかし、これらについて、最終的な平均結合次数の値は変わらないため、表にはどちら

か一方のパターンを代表させて記入した。

	a	b	c	d	e	f
極限構造 1	2	1	1	1	2	2
極限構造 2	1	2	1	1	2	1
極限構造 3	2	1	2	2	1	1
極限構造 4-1	1	2	1	1	2	2
極限構造 4-2	2	1	1	1	2	1
平均結合次数	1.6	1.4	1.2	1.2	1.8	1.4

表 1 極限構造ごとに求めた 6 つに分類された結合に対する結合次数

極限構造の数

ベンゼン環を含む基本的な化合物の極限構造の数は、それぞれ、ベンゼン：2，ナフタレン：3，アントラセン：4，フェナントレン：5です。因みに、一般に n 個のベンゼン環によるアセンの極限構造は $n + 1$ 個存在します。

「アセン (acene)」とは複数のベンゼン環が一直線に縮合した構造をとる炭化水素の仲間のことを指します。上に挙げた例で、フェナントレンはアセンではありません。

結合次数の算出

原子価結合法では、 σ 結合と π 結合の合計で考える単なる結合次数は、原子間にある共有電子対の数として与えることができます。したがって、共有電子対の数が n のときには、その結合は n 重結合となるため、単なる結合次数はその結合が何重結合かで求まります。

問 3 (1) 各分子軌道が規格直交化されていることは、 C の第 i 番目の列ベクトルと第 j 番目の列ベクトルの内積が δ_{ij} となることと同値であり、これはさらに tCC が単位行列であることと同値である。したがって、 tCC が単位行列であることを示せばよい。

$$\begin{aligned} {}^tCC &= \frac{1}{4} \begin{bmatrix} 1 & 1 & \sqrt{2} \\ \sqrt{2} & -\sqrt{2} & 0 \\ 1 & 1 & -\sqrt{2} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 & \sqrt{2} & 1 \\ 1 & -\sqrt{2} & 1 \\ \sqrt{2} & 0 & -\sqrt{2} \end{bmatrix} \\ &= \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \end{aligned}$$

これより、各分子軌道が規格直交化されていることが示された。

(2)

$$H = \begin{bmatrix} \alpha & 0 & \beta \\ 0 & \alpha & \beta \\ \beta & \beta & \alpha \end{bmatrix}$$

注意

この年は図中の各炭素原子の番号が左から順番には振られていません。(係数行列 C も図中の番号の振り方に合うように記されています。) もともと, Hamiltonian の表現行列は (i, j) 成分に i 番目の原子と j 番目の原子の寄与を記すものですから十分に注意したいところでした。

(3) Schrödinger 方程式 $Hc = \varepsilon c$ を考える。これが非自明な解 c をもつ条件は, E_3 を 3 次単位行列として,

$$\det(H - \varepsilon E_3) = 0$$

すなわち,

$$\det \begin{bmatrix} \alpha - \varepsilon & 0 & \beta \\ 0 & \alpha - \varepsilon & \beta \\ \beta & \beta & \alpha - \varepsilon \end{bmatrix} = 0$$
$$(\alpha - \varepsilon)(\alpha - \varepsilon - \sqrt{2}\beta)(\alpha - \varepsilon + \sqrt{2}\beta) = 0$$

したがって, $\varepsilon = \alpha, \alpha \pm \sqrt{2}\beta$ である。

エネルギー準位は低い順に $\alpha + \sqrt{2}\beta, \alpha, \alpha + \sqrt{2}\beta$ である。また, π 電子の数は, 分子内に二重結合が 1 つと単独電子が 1 つあるので合わせて 3 つである。したがって, 軌道エネルギー準位図は図 2 のようになる。

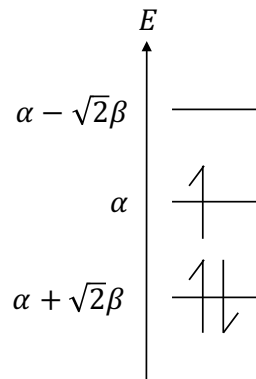


図 2 エネルギー準位図

- (4) 本来は σ 電子に対応する分子軌道も含めて全ての電子に基づく Hückel 法を実行しなければならない。しかし、 σ 電子や π 電子の分子軌道をそれぞれの原子の s 軌道や p 軌道の線形結合として表す場合、 σ 電子の分子軌道と π 電子の分子軌道は直交する。そのため、Hamiltonian を書けば、これら 2 種間の寄与に基づく成分は 0 となり、行列としてブロック化が適用できる。すると、行列式に関する条件は π 電子の分子軌道だけを考慮して計算した場合と同じになり、妥当性があるといえる。(227 字)

すべての分子軌道に対する Hamiltonian

σ 電子を考慮した場合に本来解くべき Hamiltonian の表現行列は次のものです。ただし、スペースの都合上、1s, 2s, 2px, 2py, 2pz をそれぞれ 1, 2, x, y, z とし添字をつけています。

$$H = \begin{array}{c} \left[\begin{array}{cccc|cccc|cccc|cccc|cccc} \alpha_2 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \beta_2^2 & \beta_x^2 & 0 & 0 & \beta_2^1 & \beta_x^1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \alpha_x & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \beta_x^2 & \beta_x^2 & 0 & 0 & \beta_x^1 & \beta_x^1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \alpha_y & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \beta_y^2 & 0 & \beta_y^1 & -\beta_y^1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \alpha_z & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \beta_z^2 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \hline 0 & 0 & 0 & 0 & \alpha_2 & 0 & 0 & 0 & \beta_2^2 & \beta_x^2 & 0 & 0 & 0 & 0 & \beta_2^1 & \beta_x^1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \alpha_x & 0 & 0 & \beta_x^2 & \beta_x^2 & 0 & 0 & 0 & 0 & \beta_x^1 & \beta_x^1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \alpha_y & 0 & 0 & 0 & \beta_y^2 & 0 & 0 & 0 & \beta_y^1 & -\beta_y^1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \alpha_z & 0 & 0 & 0 & \beta_z^2 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \hline \beta_2^2 & \beta_x^2 & 0 & 0 & \beta_2^2 & \beta_x^2 & 0 & 0 & \alpha_2 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \beta_2^1 \\ \beta_x^2 & \beta_x^2 & 0 & 0 & \beta_x^2 & \beta_x^2 & 0 & 0 & 0 & \alpha_x & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \beta_x^1 \\ 0 & 0 & \beta_y^2 & 0 & 0 & 0 & \beta_y^2 & 0 & 0 & 0 & \alpha_y & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \beta_y^1 \\ 0 & 0 & 0 & \beta_z^2 & 0 & 0 & 0 & \beta_z^2 & 0 & 0 & 0 & \alpha_z & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \hline \beta_2^1 & \beta_x^1 & \beta_y^1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \alpha_1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \beta_2^1 & \beta_x^1 & -\beta_y^1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \alpha_1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \beta_2^1 & \beta_x^1 & \beta_y^1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \alpha_1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \beta_2^1 & \beta_x^1 & -\beta_y^1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \alpha_1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \beta_2^1 & \beta_x^1 & \beta_y^1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \alpha_1 \end{array} \right] \end{array}$$

灰色の背景をつけた行および列が π 電子に関わる寄与の成分です。この部分は、確かに σ 電子との寄与がすべて 0 になっているために、適切な行の交換や列の交換で、ブロック化されることが分かります。その際に、交換の回数によって行列式の符号が変化しますが、結局のところ「行列式=0」の条件を計算するため、これに関する議論は本質的ではありません。

問 4 (1) van der Waals 体積は 1 分子そのものの体積として与えられる量である。一方で、密度から求めた 1 分子の占有体積は分子全体の体積を考え、それを分子数で割って 1 分子に割り当てた量といえる。これら 2 つの量を比べると、分子どうしの間にはたらく斥力によって分子間に隙間が生じてしまうと、密度から求まる 1 分子の占有体積は、van der Waals 体積よりも、排除体積による分だけ大きく算出されてしまうことが考えられる。(204 字)

(2) 一般に、Lorentz-Lorenz の式より、分子の誘起分極率が大きいほど、また、1 分子あたりの占有体積が小さいほど、屈折率が大きくなることが示される。ベンゼンについては、分子内に π 結合を 3 つと比較的多くもっているために、分子の誘起分極率は比較的大きい値であると考えられる。更には、平面的な形をしているベンゼンは、杉の目構造をとることで空間充填率が高くなると考えられ、したがって、1 分子あたりの占有体積も小さくなっていると考えられる。(216 字)