

北條教員 物性化学 試験解答例

2016 年度 (H28 年度)

文責：卜部学習 (Twitter:@bubuxuexi)

誤謬報告は上記まで。

問 1 Pauli の排他原理とは、2つの電子が同時に同じ状態をとることはできないと主張するもの。これは二電子系の状態ベクトルを考えたときに、もし2つの電子が同じ状態をとると仮定すると、 $|\Psi(1,2)\rangle = 0$ となり、棄却されることから正当性が示される。

すなわち、2つの電子が同じ固有状態 $|\psi_A\rangle$ をとると仮定： $|\psi_B\rangle = |\psi_A\rangle$ として、

$$\begin{aligned} |\Psi(1,2)\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} \{ |\psi_A(1)\rangle \otimes |\psi_B(2)\rangle - |\psi_A(2)\rangle \otimes |\psi_B(1)\rangle \} \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} \{ |\psi_A(1)\rangle \otimes |\psi_A(2)\rangle - |\psi_A(2)\rangle \otimes |\psi_A(1)\rangle \} \\ &= 0 \end{aligned}$$

問 2 ● 原子価結合法

原子価結合法の観点では、各炭素原子がいずれも3つの原子と結合するナフタレンは、1つのs軌道と2つのp軌道の合わせて3つの電子軌道が新たに sp^2 という混成軌道をつくって、それぞれ3つの原子と σ 結合をする。残ったもう1つのp軌道は、 σ 結合のつくる平面と直交する向きに存在するが、これが隣の炭素原子の、同じく sp^2 混成軌道を作らないp軌道との間に重なりをつくる。これに伴い、隣り合う炭素原子の間には電子密度が濃い部分が存在することになり、この重なりが π 結合として見なされる。(234字)

● 分子軌道法

分子軌道法の観点では、まず σ 結合だけを考慮して分子全体の形に原子核を配置して骨格をつくり、その後軌道エネルギーを考えることで、分子内の π 電子の軌道を決定する。ナフタレンでは σ 結合だけで骨格をつくり、残りの10個の π 電子の軌道を考えると、 π 結合をつくる場合のエネルギーと開裂する場合のエネルギーとを比べれば、前者のほうが低い。そのため、 π 電子はより安定する π 結合の道を選んでこれが作られる、と解釈する。(199字)

問 3 (1)

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

- (2) エネルギー準位は低い順に $\alpha + 2\beta$, $\alpha + (\kappa - 1)\beta$ (2重縮退), $\alpha - \kappa\beta$ (2重縮退) であり, π 電子の数は二重結合 2 つ分と単独存在の 1 つで, 合わせて 5 つ。したがって, 軌道エネルギー準位図および基底状態の電子配置は図 1 のようになる。

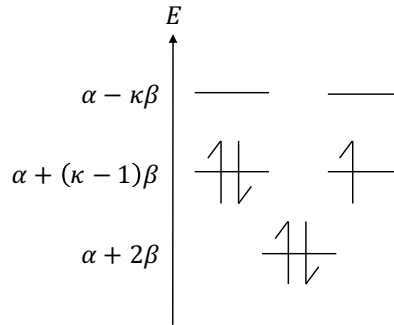


図 1 軌道エネルギー準位図および基底状態の電子配置

- (3) Schrödinger 方程式は,

$$Hc = \varepsilon c$$

である。ここで, 今は $\varepsilon = \alpha + 2\beta$ である。式を整理すると, E_5 を 5 次単位行列として,

$$(H - \varepsilon E_5)c = \begin{bmatrix} \alpha - \varepsilon & \beta & 0 & 0 & \beta \\ \beta & \alpha - \varepsilon & \beta & 0 & 0 \\ 0 & \beta & \alpha - \varepsilon & \beta & 0 \\ 0 & 0 & \beta & \alpha - \varepsilon & \beta \\ \beta & 0 & 0 & \beta & \alpha - \varepsilon \end{bmatrix} \begin{bmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \\ c_4 \\ c_5 \end{bmatrix} = \mathbf{0} \quad (1)$$

を得るので, これを解けば良い。

LCAO 係数を求める (1) 行列による解法

ここでは, 線形代数の行基本変形を使って行列方程式 (1) を解くことを考えます。 ε の値を代入すると解くべき方程式は,

$$\beta \begin{bmatrix} -2 & 1 & 0 & 0 & 1 \\ 1 & -2 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & -2 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & -2 & 1 \\ 1 & 0 & 0 & 1 & -2 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \\ c_4 \\ c_5 \end{bmatrix} = \mathbf{0} \quad (2)$$

です。 β は 0 でないので, 結局は 5×5 行列の部分だけを扱えば良いとわかります。この種の方程式は, 行列の基本変形によって解くことができるので, 今回もそれに則る, というのがここでの方針です。詳しい計算過程は線形代数の範疇なのでここでは控えますが, この解き方は「物性化学履修者」というよりも「線形代数履修者」という意味で, 是非とも出来てほしいものです。しかし, 今回はこの解き方をする必要はありません。(次の (2) へ続く。)

LCAO 係数を求める (2) 連立方程式による解法

ここでは、得られた行列方程式 (1) を連立方程式に直して解くことを考えます。私の経験上、この方が早く解が出ます。解くべき方程式は、「LCAO 係数を求める (1)」にある式 (2) ともちろん同じですが、式 (3) として再掲します。

$$\beta \begin{bmatrix} -2 & 1 & 0 & 0 & 1 \\ 1 & -2 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & -2 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & -2 & 1 \\ 1 & 0 & 0 & 1 & -2 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \\ c_4 \\ c_5 \end{bmatrix} = \mathbf{0} \quad (3)$$

β が 0 でないことを考えると、 5×5 行列の部分だけを考えれば大丈夫です。ここで、この行列方程式を中学校以来の連立方程式の形に書き換えます。

$$\begin{cases} -2c_1 + c_2 + c_5 = 0 \\ c_1 - 2c_2 + c_3 = 0 \\ c_2 - 2c_3 + c_4 = 0 \\ c_3 - 2c_4 + c_5 = 0 \\ c_1 + c_4 - 2c_5 = 0 \end{cases}$$

この連立方程式には非零の定数項がありません。したがって、ある $\mathbf{c} = [c_1, c_2, c_3, c_4, c_5]$ が解であれば、定数 λ に対して $\lambda \mathbf{c}$ も解になります。そこで、計算を簡単にするために、特に $c_1 = 1$ とします。そもそも比さえ分かれば模式図は描けますから、これで構わないのです。すると、解くべきは、

$$\begin{cases} c_2 + c_5 = 2 \\ -2c_2 + c_3 = -1 \\ c_2 - 2c_3 + c_4 = 0 \\ c_3 - 2c_4 + c_5 = 0 \\ c_4 - 2c_5 = -1 \end{cases}$$

であり、これを解く分には (1) の解法より時間がかからないでしょう。

解として、 $c_1 : c_2 : c_3 : c_4 : c_5 = 1 : 1 : 1 : 1 : 1$ を得る。これを模式図に表すと、図 2 のようになる。

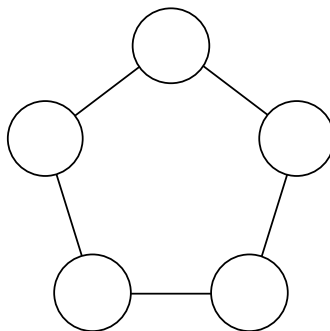


図 2 軌道エネルギー $\alpha + 2\beta$ の分子軌道の模式図

(4) イオン化ポテンシャルは HOMO(Highest Occupied Molecular Orbital : 最高被占軌道) にある電子を距離 $+\infty$ まで持って行くのに必要なエネルギーであり, $-\alpha - (\kappa - 1)\beta$ 。

電子親和力は最も低いエネルギー準位にある電子の空席に距離 $+\infty$ から電子を 1 つ持って来るときに放出するエネルギーであり, $-\alpha - (\kappa - 1)\beta$ 。

問 4 (1) ● C 原子に比べて, O 原子や N 原子は有効核電荷が大きく, Coulomb 積分の絶対値が C 原子のそれより大きくなる。そのため C 原子, N 原子, O 原子で Coulomb 積分の値をそれぞれ, α , $\alpha + 1.5\beta$, $\alpha + \beta$ とするのは妥当といえる。

● C=O 結合と C-C 結合は同じくらいの長さだが, C-N 結合はこれらより少しだけ長い。したがって, 各係数を β , β , 0.8β とするのは妥当といえる。

(2) ● N 原子は π 電子数が 2 から 1.833 になり, 電荷が正に偏っており, O 原子は π 電子数が 1 から 1.576 になり, 電荷が負に偏っている。このことから, 分子内極性があると考えられる。

(3) ● 配向力

[起源] 分子の永久双極子モーメントどうしの相互作用によりはたらく引力。

[特徴] r^6 に反比例。

● 誘起力

[起源] 分子の永久双極子モーメントと分子の構成原子の誘起双極子との相互作用によりはたらく引力。

[特徴] r^6 に反比例。

● 分散力

[起源] 分子の構成原子の誘起双極子どうしの相互作用によりはたらく引力。

[特徴] r^6 に反比例。

● 交換斥力

[起源] 電子どうしの反発。

[特徴] r^n に反比例する。ただし, n は 6 以上の数。

● 水素結合

[起源] 電氣的に陰性な原子が水素を引き付ける。

[特徴] 交換斥力がはたらきにくい。