

北條教員 物性化学 試験解答例

2015 年度 (H27 年度)

文責：卜部学習 (Twitter:@bubuxuexi)

誤謬報告は上記まで。

問 1 フェナントレンは共役二重結合を分子内にもち、さらに環を持つ。そのため、フェナントレンには図 1 のように 5 つの極限構造が存在する。この場合、 π 結合次数はそれぞれの極限構造のどれか一つだけを選んで考えたのでは選び方によって値が異なり、一通りには定まらない。そこで、原子価結合法ではある結合に対して、 π 結合をつくる共有電子対の数を π 結合次数とするものの、共鳴混成体では、すべての極限構造に対してそれぞれ決まる π 結合次数の平均値をその結合の π 結合次数とする。したがって、フェナントレンの、ベンゼン環どうしが隣接する位置にある 2 つの結合に関しては、左上の極限構造から順に π 結合をつくる共有電子対の数が 1, 1, 0, 0, 0 または 1, 0, 0, 0, 1 となるので、どちらでも π 結合次数は 0.4 となる。(339 字)

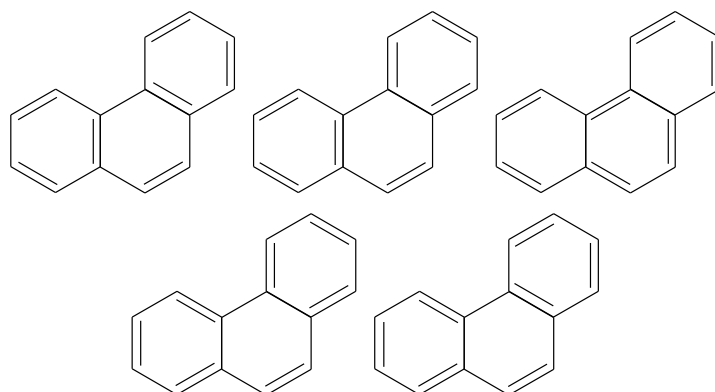


図 1 フェナントレンの 5 つの極限構造

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。

問 2 (1)

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

(2) Schrödinger 方程式 $H\mathbf{c} = \varepsilon\mathbf{c}$ より, E_4 を 4 次単位行列として,

$$(H - \varepsilon E_4)\mathbf{c} = \begin{bmatrix} \alpha - \varepsilon & \beta & 0 & 0 \\ \beta & \alpha - \varepsilon & \beta & 0 \\ 0 & \beta & \alpha - \varepsilon & \beta \\ 0 & 0 & \beta & \alpha - \varepsilon \end{bmatrix} \mathbf{c} = \mathbf{0} \quad (1)$$

を得る。この行列方程式が非自明な解をもつ条件は,

$$\det \begin{bmatrix} \alpha - \varepsilon & \beta & 0 & 0 \\ \beta & \alpha - \varepsilon & \beta & 0 \\ 0 & \beta & \alpha - \varepsilon & \beta \\ 0 & 0 & \beta & \alpha - \varepsilon \end{bmatrix} = 0$$

これを解いて,

$$\varepsilon = \alpha \pm \frac{1 + \sqrt{5}}{2}\beta, \alpha \pm \frac{1 - \sqrt{5}}{2}\beta$$

したがって, エネルギーが最小になる $\varepsilon = \alpha + \frac{1 + \sqrt{5}}{2}\beta$ のとき, $\gamma = \frac{1 + \sqrt{5}}{2}$ として, (1) 式は

$$\begin{bmatrix} -\gamma\beta & \beta & 0 & 0 \\ \beta & -\gamma\beta & \beta & 0 \\ 0 & \beta & -\gamma\beta & \beta \\ 0 & 0 & \beta & -\gamma\beta \end{bmatrix} \begin{bmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \\ c_4 \end{bmatrix} = \mathbf{0}$$

これを解いて, 解の一つとして

$$\begin{bmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \\ c_4 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 \\ \gamma \\ \gamma \\ 1 \end{bmatrix}$$

を得る。エネルギー準位が最も低いものを係数行列 C から読み取ると, それは第 1 列目であるので, 比較して $\gamma = \kappa$ である。 $\kappa = \frac{1 + \sqrt{5}}{2}$ 。

係数行列からエネルギー準位の高さを読み取る

弦の振動のときと同様, 節の数が多いほどエネルギー準位は高くなります。分子の場合には, σ 結合で繋がれた複数の原子間に節が存在する可能性があり, そのとき, 節がある両脇の原子部分の軌道の寄与は逆位相になります。つまり, LCAO 係数の符号は逆になるということです。まとめると, σ 結合が繋がれた順に原子の番号が振られているならば, 係数を順に見ていき, 次の原子 (が 0 であればそれを超えてさらに次) に進むときに, 正負が逆転すればそこには節があり, 逆転回数が多いほどエネルギー準位は高いと言えます。環状分子のときには, 最後にスタートの原子まで戻ってくることを忘れないでください。

行列式の余因子展開

線形代数の復習です。今回は行列式の計算に使う、余因子展開についてです。

$$\begin{aligned} \det A &= \sum_k \pm_{ik} a_{ik} \Gamma_{ik} \\ &= \sum_k \pm_{kj} a_{kj} \Gamma_{kj} \end{aligned}$$

ここで、 \pm_{ij} は $\pm_{11} = +$ として、 i または j が 1 つ増えるごとに符号を反転させて定義し、 Γ_{ij} は、 A の i 行と j 列を除いてできる小行列式とする。

$$\pm_{ij} := \begin{bmatrix} + & - & + & \cdots \\ - & + & - & \cdots \\ + & - & + & \cdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{bmatrix}, \Gamma_{ij} := \det \left[\begin{array}{ccc|ccc} a_{11} & \cdots & a_{1,j-1} & a_{1,j+1} & \cdots & a_{1n} \\ \vdots & \ddots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ a_{i-1,1} & \cdots & a_{i-1,j-1} & a_{i-1,j+1} & \cdots & a_{i-1,n} \\ \hline a_{i+1,1} & \cdots & a_{i+1,j-1} & a_{i+1,j+1} & \cdots & a_{i+1,n} \\ \vdots & \ddots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ a_{n1} & \cdots & a_{n,j-1} & a_{n,j+1} & \cdots & a_{nn} \end{array} \right]$$

- (3) 行列 C が第 1 列から第 4 列へとエネルギー準位が高くなるように並んでいるので、それに対応させ、対角成分を左上から右下へと、エネルギー準位が高くなるように並べれば良い。

$$E = \begin{bmatrix} \alpha + \kappa\beta & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \alpha + (\kappa - 1)\beta & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \alpha - (\kappa - 1)\beta & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \alpha - \kappa\beta \end{bmatrix}$$

- (4) 軌道エネルギー準位は $\alpha + \kappa\beta$, $\alpha + (\kappa - 1)\beta$, $\alpha - (\kappa - 1)\beta$, $\alpha - \kappa\beta$ であって、 π 電子数は二重結合 2 つ分で 4 つ。低いエネルギー準位から電子を 4 つ入れる。軌道エネルギー準位図と基底状態の電子配置を図 2 に示す。

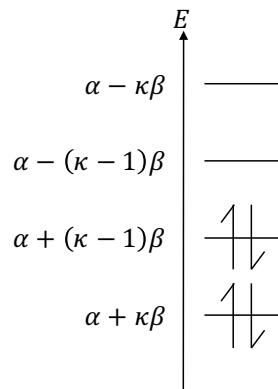


図 2 軌道エネルギー準位図と基底状態の電子配置図

(5) 係数行列 C を参考に π 分子軌道の模式図を示すと、図 3 のようになる。

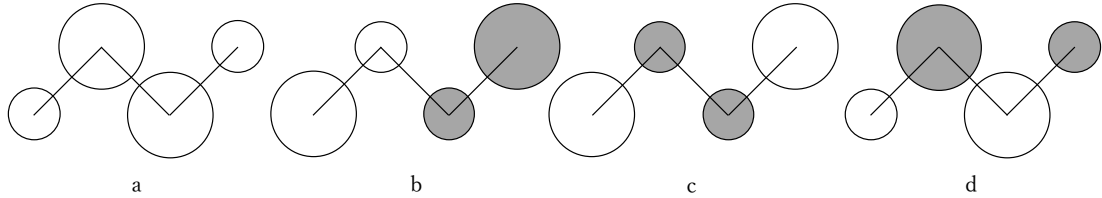


図 3 π 分子軌道の模式図

エネルギー準位の低い順に a, b, c, d と名付けると、対称なものは b と d, 反対称なものは a と c。

(6) 分子軌道法で、 π 結合次数は密度行列 P を計算すれば求まる。

$$\begin{aligned}
 P &= CN^tC \\
 &= \frac{1}{2(1+\kappa^2)} \begin{bmatrix} 1 & \kappa & \kappa & 1 \\ \kappa & 1 & -1 & -\kappa \\ \kappa & -1 & -1 & \kappa \\ 1 & -\kappa & \kappa & -1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 2 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 & \kappa & \kappa & 1 \\ \kappa & 1 & -1 & -\kappa \\ \kappa & -1 & -1 & \kappa \\ 1 & -\kappa & \kappa & -1 \end{bmatrix} \\
 &= \frac{1}{(\kappa^2+1)} \begin{bmatrix} \kappa^2+1 & 2\kappa & 0 & -(\kappa^2-1) \\ 2\kappa & \kappa^2+1 & \kappa^2-1 & 0 \\ 0 & \kappa^2-1 & \kappa^2+1 & 2\kappa \\ -(\kappa^2-1) & 0 & 2\kappa & \kappa^2+1 \end{bmatrix}
 \end{aligned}$$

よって、C2 と C3 間の π 結合次数は (2,3) 成分あるいは (3,2) 成分をとって、 $\frac{\kappa^2-1}{\kappa^2+1} = \frac{\sqrt{5}}{5}$ 。

問 3 (1) 双極子モーメント μ は単位を D として、

$$\begin{aligned}
 \mu &= \sqrt{(1.3 \cos 60^\circ \times 2 - 0.20 + 2.3 \cos 60^\circ - 0.40 \cos 60^\circ)^2 + (0.40 \sin 60^\circ + 2.3 \sin 60^\circ)^2} \\
 &= 3.10
 \end{aligned}$$

よって、3.1D。

(2) クラウジウス-モソッティの式から求まる双極子モーメントの値は、結合モーメントから求めた場合の値に比べて半分ほどになった。クラウジウス-モソッティの式では、分子全体に関する値を用いて双極子モーメントを計算する。したがって、多量体を形成する物質に関する見かけの分子量の変化を考慮に入れることはできない。今回の場合、一部のホルムアミドが分子間の水素結合によって二量体を形成している。それにより、見かけの分子量が実際の分子量よりも大きくなり、クラウジウス-モソッティの式による双極子モーメントの計算結果が、結合モーメントを用いて計算した場合よりも大きくなったと考えられる。(282 字)