

北條教員 物性化学 試験解答例

2014 年度 (H26 年度)

文責：卜部学習 (Twitter:@bubuxuexi)
誤謬報告は上記まで。

問 1 前提条件として, $i = 1, 2, j = a, b$ に対して,

$$H_i |\psi_j\rangle = \varepsilon_j |\psi_j\rangle$$

がある。このとき,

$$\begin{aligned} H (|\psi_a(1)\rangle \otimes |\psi_b(2)\rangle) &= (H_1 + H_2) (|\psi_a(1)\rangle \otimes |\psi_b(2)\rangle) \\ &= (H_1 |\psi_a(1)\rangle) \otimes |\psi_b(2)\rangle + |\psi_a(1)\rangle \otimes (H_2 |\psi_b(2)\rangle) \\ &= (\varepsilon_a |\psi_a(1)\rangle) \otimes |\psi_b(2)\rangle + |\psi_a(1)\rangle \otimes (\varepsilon_b |\psi_b(2)\rangle) \\ &= (\varepsilon_a + \varepsilon_b) (|\psi_a(1)\rangle \otimes |\psi_b(2)\rangle) \end{aligned}$$

したがって, エネルギー固有値は確かに $\varepsilon_a + \varepsilon_b$ である。

問 2 原子価結合法では, π 結合次数は原子間にある π 結合に関与する共有電子対の数として定義される。ただし, ナフタレンのように, 共鳴混成体であるために構造が複数考えられるような場合, それぞれの極限構造について共有電子対の数を求めて, それらの平均値を π 結合次数とする。分子全体に着目するのではなく, その結合の近傍だけに着目しているといえる。分子軌道法では, π 結合次数は, ある π 電子が「その結合の両端にある原子の軌道に跨がる確率とそのエネルギー準位にある電子の個数との積」と「重なり積分」の比で与えられる。この場合は, 分子全体で共有されている π 電子がある結合の位置に存在する確率のような値として π 結合次数が考えられているといえる。(308 字)

問 3 (1)

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

(2) Schrödinger 方程式 $H\mathbf{c} = \varepsilon\mathbf{c}$ より, E_3 を 3 次単位行列として,

$$(H - \varepsilon E_3)\mathbf{c} = \begin{bmatrix} \alpha - \varepsilon & \beta & 0 \\ \beta & \alpha - \varepsilon & \beta \\ 0 & \beta & \alpha - \varepsilon \end{bmatrix} \mathbf{c} = \mathbf{0} \quad (1)$$

この方程式が非自明な解を持つ条件は,

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

これを解いて、 $\varepsilon = \alpha$, $\alpha \pm \sqrt{2}\beta$ である。

したがって、 $\varepsilon = \alpha + \sqrt{2}\beta$, α , $\alpha - \sqrt{2}\beta$ の場合に方程式 (1) から c をそれぞれ計算する。

エネルギー準位が低いものから順に振動の様子が基準振動、2倍振動、3倍振動となることに注意して図を描けば、次の図1のようになる。

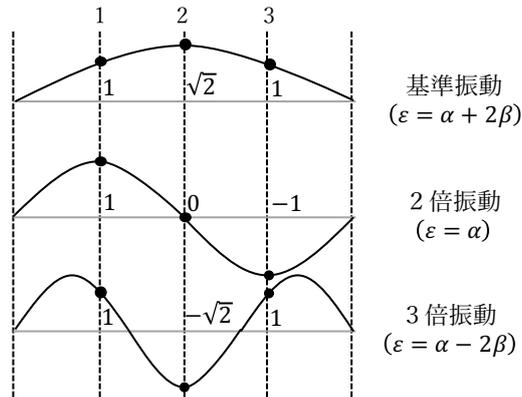


図1 基準振動および倍振動の図示

この図1から、それぞれの原子での LCAO 係数の比を読み取ると、

$$c_1 = \begin{bmatrix} 1 \\ \sqrt{2} \\ 1 \end{bmatrix}, c_2 = \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \\ -1 \end{bmatrix}, c_3 = \begin{bmatrix} 1 \\ -\sqrt{2} \\ 1 \end{bmatrix}$$

規格化を行ってから C を与えると、

$$C = \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 1 & \sqrt{2} & 1 \\ \sqrt{2} & 0 & -\sqrt{2} \\ 1 & -\sqrt{2} & 1 \end{bmatrix}$$

図を用いて係数行列を求める

他年度では、LCAO 係数は永年方程式に戻って求めました。今回の場合もちろん同じように解くことができます。しかし、毎回同じではつまらないので、今回は趣向を変えて、1A セメスター「振動・波動論」の講義でも扱われるように、(受講しなかった方はごめんなさい。) 図を用いて各原子の LCAO 係数を求めました。ここで簡単にモデルを置き換えられる理由を説明します。もっと具体的かつ理論的な話は振動波動論の教科書などを参照してください。ちなみに、この手法は万能ではありませんし、わざわざ新しく覚える必要もありません。

等質量の3個のおもりをばねによって一直線 (x 方向) に連結します。このとき、両端のおもりもばねで壁などに連結しておきます。この状態で真ん中のおもりを y 方向に微小振動させると、3つのおもりはちょうど両端に弦を張って弾いたときと同じように振動することが知られています。そのため、おもりの振幅を位置的に対応する弦の振幅として得ることができるのです。今回はおもりの問題ではありませんが、実は Hückel 法のモデルがこれと同じになるため、同様の手法で解くことが可能になっています。

- (3) (a) 軌道エネルギー準位は低い順に $\alpha + \sqrt{2}\beta$, α , $\alpha - \sqrt{2}\beta$ であって, π 電子数は二重結合 1 つ分と単独存在の 1 つの合わせて 3 つ。低いエネルギー準位から電子を 3 つ入れる。答えの図は図 2。
- (b) HOMO(Highest Occupied Molecular Orbital : 最高被占軌道) は $\varepsilon = \alpha$ の軌道であり, 係数は c_2 に対応する。答えの図は図 3。

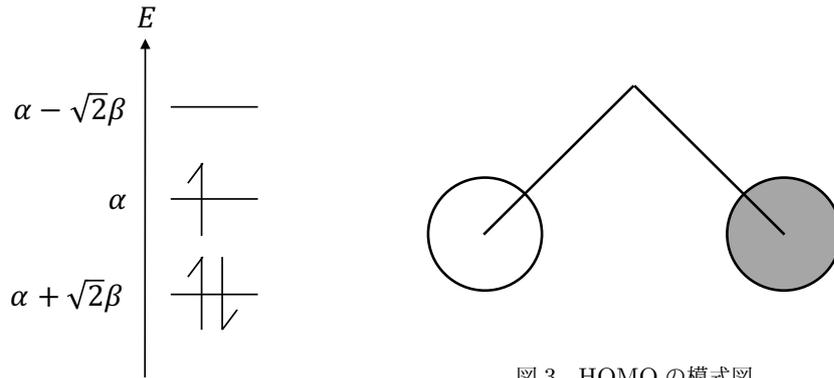


図 2 軌道エネルギー準位図

図 3 HOMO の模式図

- (4) 局在化している状態を, 1 つの単独電子とエチレン 1 分子として考える。エチレン 1 分子の電子 2 つはともにエネルギー準位が $\alpha + \beta$ の結合性軌道に入るため, 3 つの電子のエネルギーの和 E_{loc} は,

$$E_{\text{loc}} = 1 \times \alpha + 2 \times (\alpha + \beta) = 3\alpha + 2\beta$$

非局在化したときは前問の図 2 でみたように軌道に入るため, このときのエネルギー E_{deloc} は,

$$E_{\text{deloc}} = 2 \times (\alpha + \sqrt{2}\beta) + 1 \times \alpha = 3\alpha + 2\sqrt{2}\beta$$

になる。したがって, 非局在化による安定化エネルギー E_{res} は,

$$E_{\text{res}} = E_{\text{loc}} - E_{\text{deloc}} = (3\alpha + 2\beta) - (3\alpha + 2\sqrt{2}\beta) = 2(1 - \sqrt{2})\beta$$

問 4 Lorentz-Lorenz の式を変形して,

$$n^2 = \frac{3}{1 - \frac{4}{3}\pi N_A \frac{\alpha}{4\pi\varepsilon_0} \frac{\rho}{M}} - 2 \quad (2)$$

である。ここで, ベンゼンの分子式は C_6H_6 で, 分子内に π 結合は 3 つ。よって, 分極率 $\alpha/4\pi\varepsilon_0$ は,

$$\alpha/4\pi\varepsilon_0 = 6\alpha_H + 6\alpha_C + 3\alpha_\pi = 10.35 \times 10^{-24} \text{cm}^3$$

である。よって、各種値を (2) 式に代入して、

$$\begin{aligned}
 n^2 &= \frac{3}{1 - \frac{4}{3}\pi N_A \frac{\alpha}{4\pi\epsilon_0} \frac{\rho}{M}} - 2 \\
 &= \frac{3}{1 - \frac{4}{3} \times 3.14 \times (6.022 \times 10^{23}/\text{mol}) \times (10.35 \times 10^{-24}\text{cm}^3) \times \frac{0.88\text{g}/\text{cm}^3}{78\text{g}/\text{mol}}} - 2 \\
 &= 2.25
 \end{aligned}$$

したがって、 $n = 1.50$ となり、屈折率は 1.5 と推定される。

問 5 挙げられた 3 つの力はいずれも分子間にはたらく引力のなかまである。配向力は配向分極している分子どうしの中に、誘起力は配向分極している分子と誘起分極している分子との間に、分散力は誘起分極している分子どうしの中に、それぞれはたらく引力を指す。これらの分極の起源を説明する。分子として電荷を帯びておらずとも、外部から電場が加わると、分子や原子が分極することがある。永久双極子モーメントを持つ分子では、外部電場から力を受けて、その向きが外部電場の向きに傾き、全体として電場方向に分極が起きる。これが配向分極である。また、永久双極子モーメントを持たずとも、外部電場から力を受けて、原子核の周りを運動する電子の重心位置が原子核の位置に対してずれて分極が生じる。これが誘起分極である。(334 字)