

北條教員 物性化学 試験解答例

2013 年度 (H25 年度)

文責：卜部学習 (Twitter:@bubuxuexi)

誤謬報告は上記まで。

問 1 規格直交化条件とエネルギー固有値の条件から, $i, j \in \{s, px, py\}$, $E_{px} = E_{py} =: E_p$ として,

$$\begin{aligned}\langle \psi_i | \psi_j \rangle &= \delta_{ij} \\ \langle \psi_i | H | \psi_j \rangle &= \delta_{ij} E_i\end{aligned}$$

であることに注意する。このとき, エネルギーの期待値 $\langle \Psi | H | \Psi \rangle$ は,

$$\begin{aligned}\langle \Psi | H | \Psi \rangle &= \left\{ \frac{1}{\sqrt{3}} \langle \psi_s | - \frac{1}{\sqrt{6}} \langle \psi_{px} | + \frac{1}{\sqrt{2}} \langle \psi_{py} | \right\} H \left\{ \frac{1}{\sqrt{3}} | \psi_s \rangle - \frac{1}{\sqrt{6}} | \psi_{px} \rangle + \frac{1}{\sqrt{2}} | \psi_{py} \rangle \right\} \\ &= \frac{1}{3} \langle \psi_s | H | \psi_s \rangle + \frac{1}{6} \langle \psi_{px} | H | \psi_{px} \rangle + \frac{1}{2} \langle \psi_{py} | H | \psi_{py} \rangle \\ &= \frac{1}{3} E_s + \frac{2}{3} E_p\end{aligned}$$

問 2 4 つの極限構造を描いて, それぞれについて共有電子対の数を求め, 最後に平均をとる。

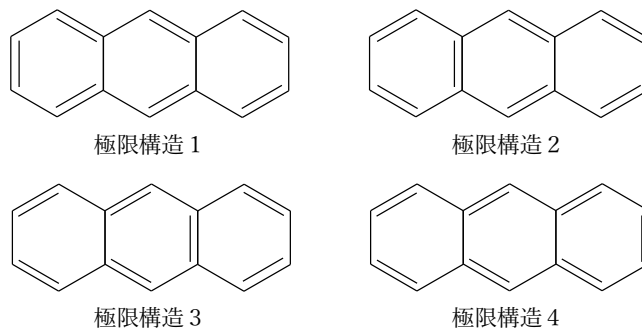


図 1 アントラセンの 4 つの極限構造

	結合 a	結合 b	結合 c
極限構造 1	2	1	1
極限構造 2	2	1	1
極限構造 3	2	1	2
極限構造 4	1	2	1
平均結合次数	1.75	1.25	1.25

アセン (acene) の極限構造の数

「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。ナフタレンやアントラセンなどが分類されます。一般に、 n 個のベンゼン環が縮合したアセンの極限構造は $n + 1$ 個存在します。

アントラセンの極限構造の図を 1 から順に見てください。左にある環から順に 1 つだけ、二重結合の位置が変わるように図が配置されています。一般のアセンでも同様にして、左側の環から 1 つずつ順に二重結合の位置を変えていくことで、すべての極限構造が得られます。よって、 n 個のベンゼン環によるアセンの極限構造の個数は $n + 1$ 個と分かります。

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) まずは、エネルギー準位を求めるため、永年方程式より E_5 を 5 次単位行列として、 $(H - \varepsilon E_5)\mathbf{c} = \mathbf{0}$ を考える。非自明な解が存在する条件は、

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

左辺について、 $x = \frac{\alpha - \varepsilon}{\beta}$ として、

$$\det \begin{bmatrix} x & 1 & 0 & 0 & 1 \\ 1 & x & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & x & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & x & 1 \\ 1 & 0 & 0 & 1 & x \end{bmatrix} = 0$$

$$(x + 2) \left(x - \frac{1 + \sqrt{5}}{2} \right)^2 \left(x - \frac{1 - \sqrt{5}}{2} \right)^2 = 0$$

したがって、 $\kappa := \frac{1 + \sqrt{5}}{2}$ として、エネルギー準位は、

$$\varepsilon = \alpha + 2\beta, \alpha + (\kappa - 1)\beta^{(2 \text{ 重})}, \alpha - \kappa\beta^{(2 \text{ 重})}$$

- (a) 軌道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) であって、 π 電子数は二重結合 2 つ分と単独存在 2 つの合わせて 6 つ。低いエネルギー準位から π 電子を 6 つ入れる。答えの図は図 2。
- (b) HOMO は $\varepsilon = \alpha + (\kappa - 1)\beta$ であり、2 つの軌道エネルギーが縮退している。どちらが HOMO かと聞かれれば、どちらも HOMO なので二つを描くべきか。係数行列 C の第 2 列目と第 3 列目を模式図に描けばよい。答えの図は図 3。

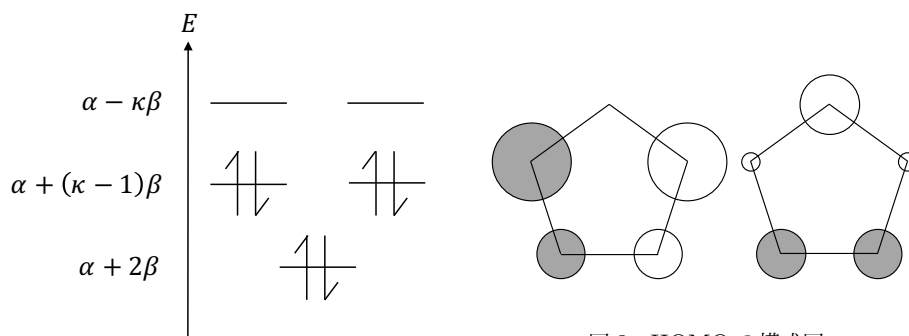


図3 HOMO の模式図

図2 軌道エネルギー準位図

行列式の余因子展開

線形代数の復習です。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。

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

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 結合がで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。今回は環状分子ですので、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。

- (3) 局在化した構造では、2 つの単独電子とエチレン 2 分子が存在しているとして、エネルギー E_{loc} を求めればよい。エチレン分子の電子はすべてエネルギー準位が $\alpha + \beta$ の結合性軌道に入るため、

$$E_{\text{loc}} = 2\alpha + 4(\alpha + \beta) = 6\alpha + 4\beta$$

非局在化した構造では、問 2(a) のように電子が各エネルギー準位に入っているとして、エネルギー E_{deloc} を求めればよい。

$$E_{\text{deloc}} = 2(\alpha + 2\beta) + 4\{\alpha + (\kappa - 1)\beta\} = 6\alpha + 4\kappa\beta$$

したがって、安定化エネルギー E_{res} は、

$$E_{\text{res}} = E_{\text{loc}} - E_{\text{deloc}} = (6\alpha + 4\beta) - (6\alpha + 4\kappa\beta) = 2(1 - \sqrt{5})\beta$$

問 4 水分子どうしの場合、水分子とベンゼン分子の場合、ベンゼン分子どうしの場合について、分子間にはたらく引力のポテンシャルエネルギーを評価する。問題には掲載されていないが、ここでは次の 3 式を用いることにする。更に、2 分子間の距離は組み合わせによらずに一定とする。これらの条件は講義プリントに基づいている。ただし、式中の単位については、双極子モーメントは $\mu[\text{D}]$ ，分極率は $\alpha[4\pi\epsilon_0 \times 10^{-24}\text{cm}^3]$ とする。配向力ポテンシャル $E_{\text{ori}}[\text{kJ/mol}]$ ，誘起力ポテンシャル $E_{\text{ind}}[\text{kJ/mol}]$ ，分散力ポテンシャル $E_{\text{dis}}[\text{kJ/mol}]$ はそれぞれ、

$$E_{\text{ori}} = -\frac{4.88 \times 10^2}{r^6}(\mu_1\mu_2)^2$$

$$E_{\text{ind}} = -\frac{60.2}{r^6}(\mu_1^2\alpha_2 + \mu_2^2\alpha_1)$$

$$E_{\text{dis}} = -\frac{75.0}{r^6}\alpha_1\alpha_2$$

である。（ここまでは完全に他の人の手助けを借りてます。ちなみにこのあともです。）それぞれの分子の組み合わせについて、三引力のポテンシャル： $E_{\text{ori}}, E_{\text{ind}}, E_{\text{dis}}$ を計算すると、次の表を得る。

$E[\times r^{-6}\text{kJ/mol}]$	水-水	水-ベ	ベ-ベ
E_{ori}	-5716	0	0
E_{ind}	-4265	-2132	0
E_{dis}	-164.3	-1149	-8034
合計	-10145.3	-3281	-8034

このことから、分子間引力を考えると、水とベンゼンについては、同じ分子どうしでまとまって存在している場合のほうが、水とベンゼンが混ざりあって存在している場合よりもポテンシャルが小さいことがわかる。つまりは水とベンゼンは互いに混じり合うことないでいたほうがエネルギー的に安定なので、混じり合わない。

(できる気がしない。)