

北條教員 物性化学 試験解答例

2012 年度 (H24 年度)

文責：卜部学習 (Twitter:@bubuxuexi)

誤謬報告は上記まで。

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

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

これより, エネルギーの期待値 $\langle \Psi | H | \Psi \rangle$ は,

$$\begin{aligned}\langle \Psi | H | \Psi \rangle &= \frac{1}{4} \{ \langle \psi_s | - \langle \psi_{px} | - \langle \psi_{py} | + \langle \psi_{pz} | \} H \{ | \psi_s \rangle - | \psi_{px} \rangle - | \psi_{py} \rangle + | \psi_{pz} \rangle \} \\ &= \frac{1}{4} (E_s + E_{px} + E_{py} + E_{pz}) \\ &= \frac{1}{4} E_s + \frac{3}{4} E_p\end{aligned}$$

問 2 原子価結合法における電子は, 原子それぞれに固有なものとして捉えられる。原子価結合法では, 原子が結合するときにそれぞれの電子がとっていた電子軌道を捨てて新しい電子軌道に再分配されと考えられるが, 混成軌道はその分子内に新しくできる軌道のことを指す。一方で, 分子軌道法における電子は, 分子全体に広く分布するものとして捉えられる。分子軌道は, 複数の原子が集まり分子の状態となったときにとるエネルギー準位をもとに決められるものであり, 電子が見出される可能性が高い分子中の領域のことを指す。

問 3 (1)

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

(2) C は規格直交化されていて $C^{-1} = {}^t C$ であり, これを用いれば, 永年方程式より,

$$\begin{aligned}E &= C^{-1} H C \\ &= \begin{bmatrix} \alpha + 2\beta & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \alpha + \beta & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \alpha + \beta & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \alpha - \beta & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \alpha - \beta & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \alpha - 2\beta \end{bmatrix}\end{aligned}$$

と求まる。(行列の積をひたすら計算するだけです。計算の過程がわからない場合は、お近くの計算強者に協力を仰いでみてください。)

エネルギー準位のもう一つの求め方

今回は、軌道エネルギー準位を求めるために、永年方程式の両辺に左から C^{-1} を掛けて得る $E = C^{-1}HC$ と、 C が直交行列であることを用いました。「 C が直交行列である」とはつまり tCC が単位行列になることです。この解き方はもっと低次の行列の場合にも適用でき、普段使いが可能です。

ここで C が直交行列であることを確認しておきましょう。 tCC の (i, j) 成分は、「 tC の第 i 行ベクトルと C の第 j 列ベクトルの内積」と等しいです。そこから転置行列の性質を考えればすぐに、それは「 C の第 i 列ベクトルと C の第 j 列ベクトルの内積」と等しいと分かります。ところで、この種の問題では、 C の各列ベクトルは規格直交化されているため、この内積は δ_{ij} と書けます。したがって、 C は直交行列です。

- (a) 軌道エネルギー準位は低い順に $\alpha + 2\beta$, $\alpha + \beta$ (2 重縮退), $\alpha - \beta$ (2 重縮退), $\alpha - 2\beta$ であって、 π 電子数は二重結合 3 つ分で 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 1。

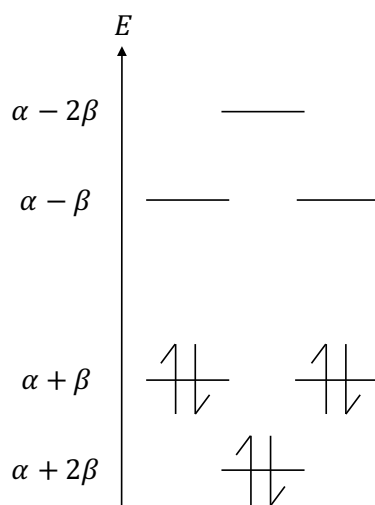


図 1 軌道エネルギー準位図

- (b) すべての分子軌道について係数行列を基に模式図を描く。答えの図は図 2。図中、環内部に記載の値はその模式図が表す分子軌道の軌道エネルギーを表している。また、二つの状態の縮退が見られる場合には、その二つを区別するために、エネルギーのほかに反結合性軌道なら (反) を、非結合性軌道なら (非) を記している。

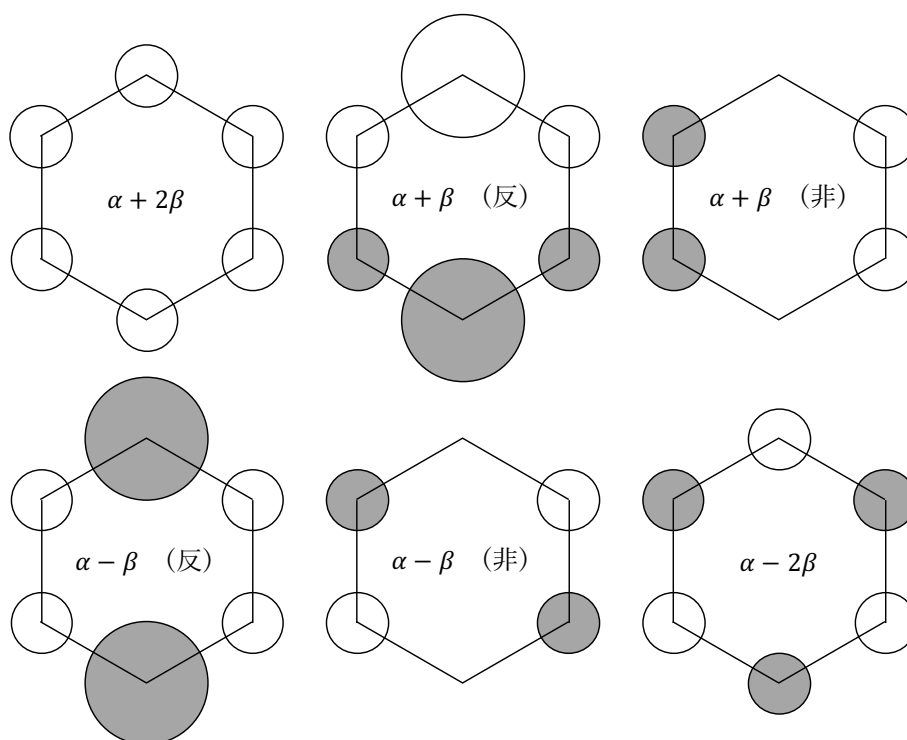


図2 6つの分子軌道の模式図

- (3) π 電子が局在化していると考えたときのエネルギー E_{loc} はエチレンが3分子あるとして考える。
エチレン分子の π 電子はすべて $\alpha + \beta$ の軌道に入るため、

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

π 電子が非局在化していると考えたときのエネルギー E_{deloc} は、前問の結果から、

$$E_{\text{deloc}} = 2(\alpha + 2\beta) + 4(\alpha + \beta) = 6\alpha + 8\beta$$

よって安定化エネルギー E_{res} は、

$$E_{\text{res}} = E_{\text{loc}} - E_{\text{deloc}} = (6\alpha + 6\beta) - (6\alpha + 8\beta) = -2\beta$$

問4 ベンゼンのような無極性分子では、分子内に電荷の偏りはないために永久双極子モーメントは生じず、原子内で生じる誘起分極のみが現れる。そのため、ベンゼン分子どうしの引力を考えると、誘起分極どうしの間で作用する分散力が主に生じることになる。一方、エタノールのような極性分子では、分子内の電荷の偏りによって永久双極子モーメントが生じ、分子自体に配向分極が現れる。そのため、エタノール分子どうしの引力を考えると、分散力のほかにも、配向分極どうしの間で作用する配向力が生じることになる。エタノールでは極性が大きいため、永久双極子モーメントも大きいと考えられ、したがって、主には配向力がはたらいているといえる。(297字)