

# 北條教員 物性化学 試験解答例

## 2011 年度 (H23 年度)

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

問 1 与えられた電子状態を基底のようにイメージして、基底を構成することができる他の電子状態を探す。

基底を見つける

覚えていればすぐ出てくるものだが、突然聞かれると出づらいことでしょう。しかし、ヒントは案外近くにあるもの。ここでは後の問 3(2) の係数行列  $C$  がヒントです。

$C$  の 4 つの列ベクトルは一次独立であることから、それぞれの固有状態の係数の符号を  $C$  のそれと同じように決めれば良いというわけです。なお、答えは他にも考えられますが、それらが基底をなすかどうかは下記と同様な方法で判別できるので割愛します。

$|\psi_c\rangle = \frac{1}{2} \{|\psi_s\rangle + |\psi_{px}\rangle - |\psi_{py}\rangle - |\psi_{pz}\rangle\}$ ,  $|\psi_d\rangle = \frac{1}{2} \{|\psi_s\rangle - |\psi_{px}\rangle + |\psi_{py}\rangle - |\psi_{pz}\rangle\}$  とすればよい。これが条件を満たしていることを確かめる。4 つのハミルトニアン固有状態と、4 つの電子状態については、次のような行列を用いた式で関係づけられる。

$$\begin{bmatrix} |\psi_a\rangle \\ |\psi_b\rangle \\ |\psi_c\rangle \\ |\psi_d\rangle \end{bmatrix} = \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 1 & 1 & 1 & 1 \\ 1 & -1 & -1 & 1 \\ 1 & 1 & -1 & -1 \\ 1 & -1 & -1 & -1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} |\psi_s\rangle \\ |\psi_{px}\rangle \\ |\psi_{py}\rangle \\ |\psi_{pz}\rangle \end{bmatrix}$$

ここで、係数だけを並べた行列の階数 (rank) は

$$\text{rank} \begin{bmatrix} 1 & 1 & 1 & 1 \\ 1 & -1 & -1 & 1 \\ 1 & 1 & -1 & -1 \\ 1 & -1 & -1 & -1 \end{bmatrix} = 4$$

である。このことから、固有状態の係数を横に並べた 4 つの行ベクトルは一次独立であり、互いに直交していることがわかる。これは、4 つの電子状態  $|\psi_a\rangle$ ,  $|\psi_b\rangle$ ,  $|\psi_c\rangle$ ,  $|\psi_d\rangle$  が直交することを示す。したがって、残り 2 つの電子状態として次が採れる。

$$|\psi_c\rangle = \frac{1}{2} \{|\psi_s\rangle + |\psi_{px}\rangle - |\psi_{py}\rangle - |\psi_{pz}\rangle\}$$
$$|\psi_d\rangle = \frac{1}{2} \{|\psi_s\rangle - |\psi_{px}\rangle + |\psi_{py}\rangle - |\psi_{pz}\rangle\}$$

(冗長になるため行基本変形または列基本変形をして階数を求めている計算過程を省略しましたが、実際に解くときには過程を記すのが解答としては適切だと思います。)

問 2 (1) 配位原子がもつ合計 6 個の非共有電子対が中心金属イオンに静電的な引力によって引きつけられることで、中心金属イオンの空軌道に電子が提供される。すると、中心金属イオンは 2 つの 3d 軌道、1 つの 4s 軌道、3 つの 4p 軌道の 6 つの電子軌道によって、新たに  $d^2sp^3$  混成軌道と呼ばれる電子軌道をつくり、そこに電子が再分配される。このとき、電子は 2 つずつ組になって中心金属イオンと配位原子との間に存在するようになり、これによって共有電子対がつくられ、結合が形成されたことになる。(231 字)

(2) 静電的な力によって中心金属イオンに引きつけられた配位子のもっていた非共有電子対のうち 4 個は 1 つの 4s 軌道、3 つの 4p 軌道の合計 4 つの空軌道を高いエネルギー準位に押しやるとともに自身はより安定化する。一般に、5 つの 3d 軌道の中に電子の空席がある場合には 3d 軌道の一部のエネルギー準位を高い方に押しやるとともに、他の配位子を安定化させることができるのだが、今回は先ほど関与しなかった残り 2 個の非共有電子対によってこれが行われる。こうして 5 つある 3d 軌道のうちの 2 つだけが、ほかの 3 つの 3d 軌道のエネルギー準位とは分裂して安定なエネルギー準位を得ることができる。(279 字)

問 3 (1)

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

(2) まずは、エネルギー準位を求めるため、 $E_4$  を 4 次単位行列として、永年方程式より派生する  $(H - \varepsilon E_4)\mathbf{c} = 0$  を考える。これに非自明な解が存在する条件は  $\det(H - \varepsilon E_4) = 0$  である。ここで、 $x := \frac{\alpha - \varepsilon}{\beta}$  とすれば、

$$\det(H - \varepsilon E_4) = \beta^4 \det \begin{bmatrix} x & 1 & 0 & 0 \\ 1 & x & 1 & 0 \\ 0 & 1 & x & 1 \\ 0 & 0 & 1 & x \end{bmatrix} = \beta^4 (x^2 + x - 1)(x^2 - x - 1)$$

これより、 $\varphi := \frac{1 + \sqrt{5}}{2}$  として、 $\varepsilon = \alpha \pm \varphi\beta$ ,  $\alpha \pm (\varphi - 1)\beta$ 。軌道エネルギーが求まった。これをもとに軌道エネルギー準位図を描く。軌道エネルギー準位は低い順に  $\alpha + \varphi\beta$ ,  $\alpha + (\varphi - 1)\beta$ ,  $\alpha - (\varphi - 1)\beta$ ,  $\alpha - \varphi\beta$  であって、 $\pi$  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  $\pi$  電子を 4 つ入れればよい。答えの図は図 1。

また、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。節の数が多いほどエネルギーが高くなるので、それに注意して、どの分子軌道がどのエネルギー準位に対応しているかを描くとなお良いだろう。答えの図は図 2。

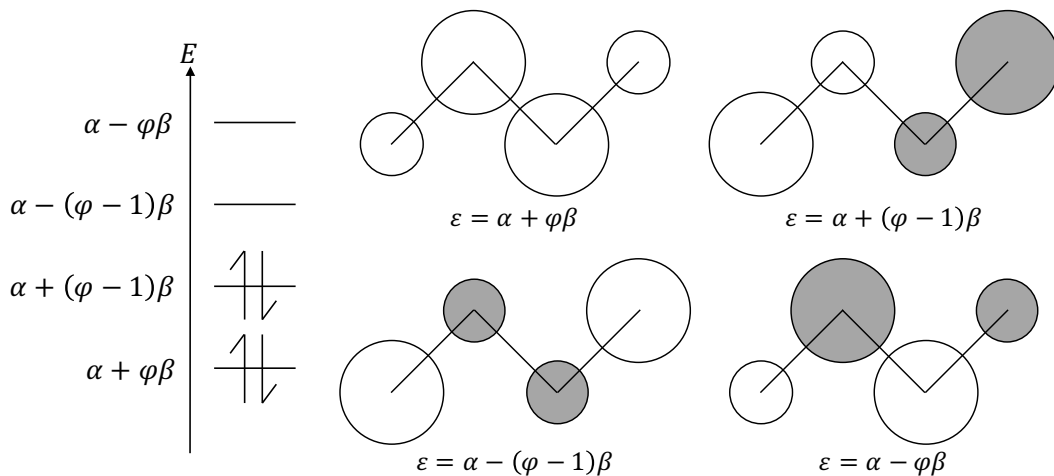


図1 軌道エネルギー準位図

図2 分子軌道の模式図

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、 $\Gamma_{ij}$  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、 $\sigma$  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、 $\sigma$  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。

- (3) 密度行列  $P$  を求めることで、 $\pi$  結合次数が分かる。それに  $\sigma$  結合の分 (=1) を加えれば、単なる結合次数を得る。

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

炭素原子 1-2 間の  $\pi$  結合次数は密度行列の (1,2) または (2,1) 成分を読んで、 $\frac{2\varphi}{1+\varphi^2} = \frac{2\sqrt{5}}{5}$  である。よって、炭素 1-2 間の単なる結合次数は、

$$\frac{2\sqrt{5}}{5} + 1 = \frac{5+2\sqrt{5}}{5}$$

- 問 4 (1) 空間充填率は、1 分子の占める体積  $V_d$  中の van der Waals 体積  $V_{vdw}$  の割合と考える。まず、1 分子の占める体積  $V_d$  は、

$$V_d = \frac{M}{N_A \rho} = \frac{18 \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}}{6.0 \times 10^{23} \text{mol}^{-1} \times 1.00 \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}} = 3.0 \times 10^{-23} \text{cm}^3$$

である。したがって、空間充填率  $r$  は、

$$r = \frac{V_{vdw}}{V_d} \times 100\% = \frac{1.4 \times 10^{-23} \text{cm}^3}{3.0 \times 10^{-23} \text{cm}^3} \times 100\% = 46.6\%$$

よって、空間充填率は  $4.7 \times 10^1\%$

- (2) 蒸発エンタルピーは周囲の水分子との相互作用で生じる分子間力のエネルギーに相当する。平均 2.3 個の隣接する水分子との間にはたらくエネルギーが  $40 \text{kJ/mol}$  ということだから、2 個の分子間では、

$$40 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \times \frac{2}{2.3} = 34.7 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

より、 $3.5 \times 10^1 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  である。

- (3) (2) で求めた値が、 $|E_{or}|$  であると考えて、 $r = 3.5 \text{\AA}$  および与えられた式：

$$E_{or} = -488 \times \frac{\mu^4}{r^6}$$

から、水分子の永久双極子モーメント  $\mu$  を求めれば良い。

$$\mu = \sqrt[4]{\frac{r^6}{488} |E_{or}|} = \sqrt[4]{\frac{(3.5 \text{\AA})^6}{488} \times 34.7 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}} = 3.37 \text{D}$$

よって、水分子の永久双極子モーメントは、 $3.4 \text{D}$  となる。