

問 1

$|\psi|^2$ が電子の存在確率密度なので, 半径 2 の球全体で $|\psi|^2$ を積分すれば $r \leq 2$ の球の内部に電子が存在する確率 p が求まる. 極座標で計算すると

$$p = \int_{r \leq 2} |\psi|^2 dV = \int_{r=0}^{r=2} \int_{\theta=0}^{\theta=\pi} \int_{\phi=0}^{\phi=2\pi} \left| \sqrt{\pi^{-1}} e^{-r} \right|^2 \cdot r^2 \sin \theta dr d\theta d\phi = \int_{r=0}^{r=2} \int_{\theta=0}^{\theta=\pi} \int_{\phi=0}^{\phi=2\pi} \frac{1}{\pi} e^{-2r} \cdot r^2 \sin \theta dr d\theta d\phi$$

$$= \frac{1}{\pi} \int_0^2 dr r^2 e^{-2r} \int_0^\pi d\theta \sin \theta \int_0^{2\pi} d\phi$$

であり,

$$\int_0^2 dr r^2 e^{-2r} = \frac{2!}{2^{2+1}} \left(1 - \left((2 \cdot 2)^0 + \frac{1}{1!} (2 \cdot 2)^1 + \frac{1}{2!} (2 \cdot 2)^2 \right) e^{-4} \right) = \frac{1}{4} (1 - 13e^{-4})$$

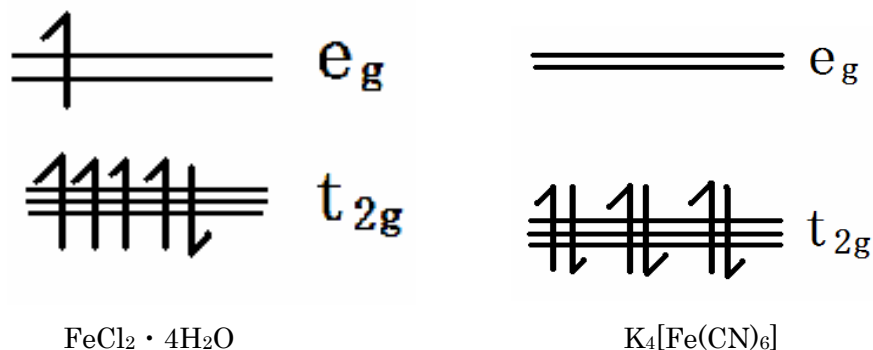
$$\int_0^\pi d\theta \sin \theta = 2, \quad \int_0^{2\pi} d\phi = 2\pi$$

だから結局

$$p = \frac{1}{\pi} \cdot \frac{1}{4} (1 - 13e^{-4}) \cdot 2 \cdot 2\pi = 1 - 13e^{-4} \quad (\approx 0.7612) \quad \text{となる.} \quad \square$$

問 2

Fe^{II} イオンの d 軌道は普段は 5 重縮退だが, 配位子によってその縮退がとける(配位子場分裂). 鉄の場合は t_{2g} 軌道(3 重縮退)と e_g 軌道(2 重縮退)に分裂する. $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ではこの配位子場分裂が小さく, Fe^{II} イオンの 6 個の d 電子はフントの規則に従ってスピンを揃えて 5 つの d 軌道に入る(下図参照). この結果スピン量子数が 0 でない値となって, $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ は磁性を持つ. 一方, 配位子場分裂が大きい $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ では t_{2g} 軌道だけで 6 個の電子を収容してスピン量子数が 0 になり(下図参照), $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ は磁性を持たない. \square



問 3

(1)

ホルムアルデヒドの結合面方向に xy 平面をとり，炭素原子の $2p_z$ 軌道を φ_C ，酸素原子の $2p_z$ 軌道を φ_O とする．ただし各 φ_i は実関数にとる．

実係数 c_1, c_2 を用いてホルムアルデヒドの π 電子分子軌道を $\psi = c_1\varphi_C + c_2\varphi_O$ とおくと，そのエネルギー E は (ψ は実関数なので)

$$E = \frac{\int \psi \hat{H} \psi d\tau}{\int \psi \psi d\tau} = \frac{\int (c_1\varphi_C + c_2\varphi_O) \hat{H} (c_1\varphi_C + c_2\varphi_O) d\tau}{\int (c_1\varphi_C + c_2\varphi_O)^2 d\tau} = \frac{c_1^2\alpha + 2c_1c_2 \cdot 1.6\beta + c_2^2 \cdot (\alpha + 0.8\beta)}{c_1^2 + c_2^2} \quad \text{である.}$$

ただしここで $\int \sim d\tau$ は全空間での積分であり，*Hückel* 近似を用いた．

これが極小となるように，つまり $\frac{\partial E}{\partial c_1} = \frac{\partial E}{\partial c_2} = 0$ となるように， c_1, c_2 を定める．

$\frac{\partial E}{\partial c_1} = 0, \frac{\partial E}{\partial c_2} = 0$ を計算すると

$$\begin{cases} (\alpha - E)c_1 + 1.6\beta c_2 = 0 \\ 1.6\beta c_1 + (\alpha + 0.8\beta - E)c_2 = 0 \end{cases} \quad \text{となり，この連立方程式に } c_1 = c_2 = 0 \text{ でない解が存在するためには}$$

行列式 $\begin{vmatrix} \alpha - E & 1.6\beta \\ 1.6\beta & \alpha + 0.8\beta - E \end{vmatrix} = 0$ であることが必要充分である．

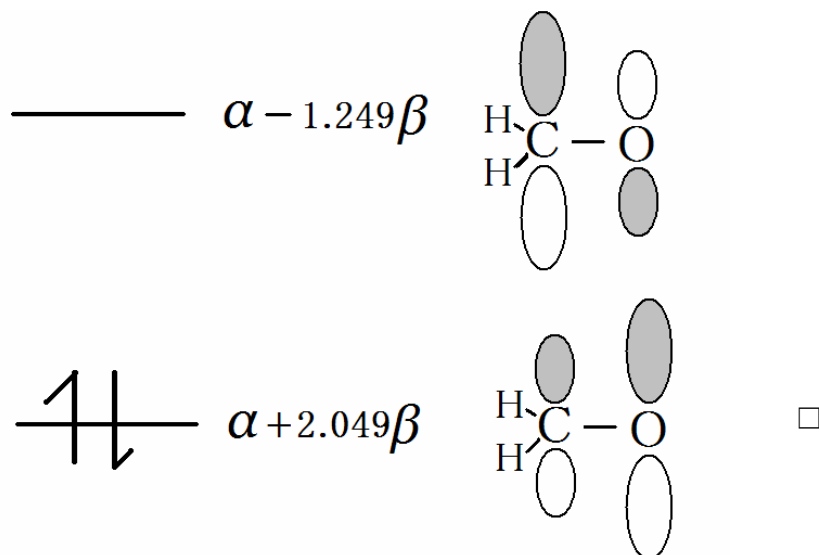
この式を解くと， $E = \alpha + \frac{2(1+\sqrt{17})}{5}\beta, \alpha + \frac{2(1-\sqrt{17})}{5}\beta = \alpha + 2.049\beta, \alpha - 1.249\beta$ となる．各 E

について，規格化条件 $\int |\psi|^2 d\tau = c_1^2 + c_2^2 = 1$ を用いて係数を求めると分子軌道は

$$E_1 = \alpha + \frac{2(1+\sqrt{17})}{5}\beta = \alpha + 2.049\beta, \quad \psi_1 = \frac{\sqrt{17}-1}{\sqrt{34-2\sqrt{17}}}\varphi_C + \frac{4}{\sqrt{34-2\sqrt{17}}}\varphi_O = 0.6154\varphi_C + 0.7882\varphi_O$$

$$E_2 = \alpha + \frac{2(1-\sqrt{17})}{5}\beta = \alpha - 1.249\beta, \quad \psi_2 = \frac{\sqrt{17}+1}{\sqrt{34+2\sqrt{17}}}\varphi_C - \frac{4}{\sqrt{34+2\sqrt{17}}}\varphi_O = 0.7882\varphi_C - 0.6154\varphi_O$$

となるから，軌道エネルギー準位と分子軌道の模式図は次のようである．



(2)

ホルムアミドの C 原子上・O 原子上の π 電子密度は(1)の計算結果を用いて

$$\text{C 原子上: } 2 \times (0.6154)^2 = 0.7574, \quad \text{O 原子上: } 2 \times (0.7882)^2 = 1.2426$$

となる. よって電荷素量を e とすると C 原子は $(1 - 0.7574) = 0.2426 e$ だけ正に帯電し, O 原子は $(1.2426 - 1) = 0.2426 e$ だけ負に帯電しているとみなせる. 結合距離は 0.12 nm だから, ホルムアミド

の双極子モーメントは $\mu = 0.2426 e \cdot 0.12 \text{ nm} = 4.6579 \times 10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m} = 1.4 D$ である. \square

(3)

ホルムアミドは 4 つの π 電子を持つので, その全 π 電子エネルギーは

$E_{\text{tot}} = 2(\alpha + 2.40\beta) + 2(\alpha + 1.39\beta) = 4\alpha + 7.58\beta$ である. C=O と N の π 電子が局在化しているとする

と, C=O の部分のエネルギーは(1)で計算したように $E_1 = 2(\alpha + 2.049\beta) = 2\alpha + 4.098\beta$ であり,

N 上の 2 つの π 電子のエネルギーは窒素原子上のクーロン積分の値 $\alpha + 1.6\beta$ を用いて

$E_2 = 2(\alpha + 1.6\beta) = 4\alpha + 3.2\beta$ と表せるから, 分子全体での π 電子エネルギーは

$E_{\text{lim}} = E_1 + E_2 = (2\alpha + 4.098\beta) + (2\alpha + 3.2\beta) = 4\alpha + 7.298\beta$ となる.

よって共鳴安定化エネルギーは

$$\Delta E = E_{\text{lim}} - E_{\text{tot}} = (4\alpha + 7.298\beta) - (4\alpha + 7.58\beta) = -0.282\beta = 28 \text{ kJmol}^{-1}$$

である. \square

問 4

(1)

ホルムアミドの分極率を各原子と結合の分極率の和として求めると

$$\alpha = \alpha_C + \alpha_N + \alpha_O + 3\alpha_H + \alpha_\pi = (0.98 + 0.87 + 0.68 + 3 \times 0.40 + 0.69) \times 4\pi\epsilon_0 = 4.42 \times 4\pi\epsilon_0 \quad \text{となる.}$$

Lorentz-Lorenz の式に与えられた値と分極率を代入して n を求めると

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{\rho} = \frac{N_A}{3\epsilon_0} \cdot \alpha \Leftrightarrow n = \sqrt{\frac{1 + 2 \cdot \frac{N_A \rho}{3\epsilon_0 M} \cdot \alpha}{1 - \frac{N_A \rho}{3\epsilon_0 M} \cdot \alpha}} = 1.477 \quad \text{である.} \quad \square$$

(2)

ホルムアミドは全体として極性をもつため, 電場によって配向分極を起こし, 分子の向きが揃う. その向きが水素結合を形成できる方向と近いと, ホルムアミド分子は会合して 2 量体やより大きな会合体を形成する. その結果ホルムアミドの見かけの分子量が大きくなり, デバイの式において左辺はより大きな分子量 M で計算されるべきになる. そのため, ホルムアミド単独の分子量で計算した左辺が小さくなったと考えられる. \square

※答がよく分からない問題 orz ちなみにデバイの式の表式が問題文では間違っていて, 正しくは

$$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \cdot \frac{M}{\rho} = \frac{N_A}{3\epsilon_0} \cdot \left(\frac{\mu^2}{3kT} + \alpha_{el} \right) \quad \text{です.}$$

<解説>

問 1

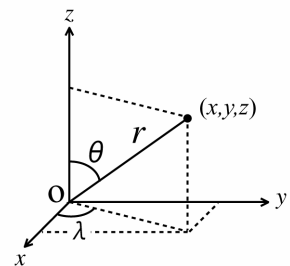
電子の波動関数 ψ は、その大きさの二乗 $|\psi|^2$ が電子の発見確率密度なので、全空間で積分すると

$\int |\psi|^2 d\tau = 1$ を満たさなければなりません。つまり全空間のどこかには必ず電子が存在する(確率 $p=1$) ということです。まあこの問題ではそれよりも全空間で積分するときの球座標での計算の方が難しい訳ですが……。

[球座標について]

球座標とは、3次元空間において直角座標と次の関係式で結ばれている座標系のことです。(下図参照)

$$\begin{cases} x = r \sin \theta \cos \varphi \\ y = r \sin \theta \sin \varphi \quad (0 \leq r, 0 \leq \theta \leq \pi, 0 \leq \varphi < 2\pi) \\ z = r \cos \theta \end{cases}$$



そして、球座標系での体積要素 $dr d\theta d\varphi$ は 直角座標系の体積要素 $dx dy dz$ と

$$dx dy dz = \left| \frac{\partial(x, y, z)}{\partial(r, \theta, \varphi)} \right| dr d\theta d\varphi = r^2 \sin \theta dr d\theta d\varphi \text{ のような関係にあるので、球座標で空間の体積積分を}$$

するときは $\int_{r \leq 2} |\psi|^2 dx dy dz = \int_{r=0}^{r=2} \int_{\theta=0}^{\theta=\pi} \int_{\varphi=0}^{\varphi=2\pi} \left| \sqrt{\pi^{-1}} e^{-r} \right|^2 \cdot r^2 \sin \theta dr d\theta d\varphi$ のように $r^2 \sin \theta$ が入ってくる

ことに注意が必要です。

※ちなみに今回の結果より、水素原子の 1s 軌道にある電子が原子核を中心とした半径 $2a_r$ (a_r はボーア半径) の球の中に発見される確率はおおよそ 76%ということになります。

問 2

200 字じゃ足りない……最初に書いたかなり字数が多い解答を解説とします。

鉄は 3d 軌道を原子価軌道として結合に用いる。3d 軌道は 5 種類あり、 Fe^{II} イオンが単独で存在しているときはその 5 つが一つのエネルギー準位に縮退しているが、配位結合によって H_2O や $(\text{CN})^-$ などの配位子が Fe^{II} イオンの周りに存在するとき縮退がとける。これを配位子場分裂と呼び、鉄のように正八面体型の配位形態をとる原子では 3 つの t_{2g} と呼ばれる軌道と 2 つの e_g と呼ばれる軌道に分裂する。この配位子場分裂の程度が小さいと Fe^{II} イオンの 6 個の d 電子はフントの規則に従ってスピンを揃えながら 5 つの d 軌道に順番に入っていく。この結果電子のスピンの打ち消し合わずにスピン(磁気)量子数が 0 でない値($4/2=2$)となるため、 $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ は磁性を持つ。配位子場分裂が大きいと t_{2g} 軌道と e_g 軌道が別エネルギーの軌道のように振る舞い t_{2g} 軌道だけで 6 個の電子を収容してしまうためスピンの打ち消しあってスピン量子数が 0 になり(下図参照)、 $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ は磁性を持たない。

なお、錯体を形成する主な金属の d 電子の数は以下のようになっています。

$\text{Cr}^{3+} \cdots 3$ 個、 $\text{Fe}^{2+} \cdots 6$ 個、 $\text{Fe}^{3+} \cdots 5$ 個、 $\text{Co}^{2+} \cdots 7$ 個、 $\text{Ni}^{2+} \cdots 8$ 個、 $\text{Pt}^{4+} \cdots 6$ 個、 $\text{Cu}^{2+} \cdots 9$ 個、 $\text{Ag}^{+} \cdots 10$ 個

問 3

(1) ヒュッケル法については 09 年の解答に詳しい解説がありますが、今回は N や O などの原子が入った分子なので少し計算が変わります。とはいえ、やっていることは基本的に同じで、O 原子上のクーロン積分や C 原子-O 原子間の共鳴積分の値が少し修正を受けるだけです。つまり、

$\int \phi_o \hat{H} \phi_o d\tau = \alpha + 0.8\beta$, $\int \phi_c \hat{H} \phi_o d\tau = 1.6\beta$ として計算します。エネルギー固有値の式を解くのが少し面倒になります。

(2) 双極子モーメントについては 09 年の問 4(2)の解答に書いてあるので詳しくはそちらを。

(3) 極限構造でのエネルギーですが、C=O の部分については (1) で計算した通りで、N 原子上にある 2 つの π 電子のエネルギーは N 原子上のクーロン積分で代用します。

問 4

(1) 計算するだけ。実験値と結構一致していますね。

(2) よく分からなかった問題です。とりあえずホルムアミドが二量体などの会合体を形成してそれによって見かけの分子量が大きくなる、というのは一つの理由にはなりえます。ただそれだけじゃ右辺と左辺がおおよそ 7.75 倍も異なる理由が説明できなさそうな気がします。

実は、そもそもデバイの式は極性液体ではあまり成り立たない式です。デバイの式を導くときに用いた近似(局所電場が分極に比例する)が単純すぎて、液体ではうまく成り立たないのです(局所電場の過剰見積り)。

※問 4(2)はあきらめて、これで完成版とします。(2010/07/26, 0:20)