

問 1

$|\psi_s\rangle, |\psi_{px}\rangle, |\psi_{py}\rangle$ が規格直交化されているので $\langle\psi_i|\psi_j\rangle = \delta_{ij}$ ($i, j = s, px, py$) である.

よって

$$\begin{aligned}\langle\psi_a|\psi_a\rangle &= \left(\frac{1}{\sqrt{3}}\langle\psi_s| + \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{3}}\langle\psi_{px}|\right) \left(\frac{1}{\sqrt{3}}|\psi_s\rangle + \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{3}}|\psi_{px}\rangle\right) \\ &= \frac{1}{3}\langle\psi_s|\psi_s\rangle + \frac{\sqrt{2}}{3}\langle\psi_s|\psi_{px}\rangle + \frac{\sqrt{2}}{3}\langle\psi_{px}|\psi_s\rangle + \frac{2}{3}\langle\psi_{px}|\psi_{px}\rangle \\ &= \frac{1}{3} + 0 + 0 + \frac{2}{3} = 1\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\langle\psi_a|\psi_b\rangle &= \left(\frac{1}{\sqrt{3}}\langle\psi_s| + \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{3}}\langle\psi_{px}|\right) \left(\frac{1}{\sqrt{3}}|\psi_s\rangle - \frac{1}{\sqrt{6}}|\psi_{px}\rangle + \frac{1}{\sqrt{2}}|\psi_{py}\rangle\right) \\ &= \frac{1}{3}\langle\psi_s|\psi_s\rangle - \frac{1}{\sqrt{18}}\langle\psi_s|\psi_{px}\rangle + \frac{1}{\sqrt{6}}\langle\psi_s|\psi_{py}\rangle \\ &\quad + \frac{\sqrt{2}}{3}\langle\psi_{px}|\psi_s\rangle - \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{18}}\langle\psi_{px}|\psi_{px}\rangle + \frac{1}{\sqrt{3}}\langle\psi_{px}|\psi_{py}\rangle \\ &= \frac{1}{3} - 0 + 0 + 0 - \frac{1}{3} + 0 = 0\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\langle\psi_b|\psi_a\rangle &= \left(\frac{1}{\sqrt{3}}\langle\psi_s| - \frac{1}{\sqrt{6}}\langle\psi_{px}| + \frac{1}{\sqrt{2}}\langle\psi_{py}|\right) \left(\frac{1}{\sqrt{3}}|\psi_s\rangle + \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{3}}|\psi_{px}\rangle\right) \\ &= \frac{1}{3}\langle\psi_s|\psi_s\rangle + \frac{\sqrt{2}}{3}\langle\psi_s|\psi_{px}\rangle - \frac{1}{\sqrt{18}}\langle\psi_{px}|\psi_s\rangle \\ &\quad - \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{18}}\langle\psi_{px}|\psi_{px}\rangle + \frac{1}{\sqrt{6}}\langle\psi_{py}|\psi_s\rangle + \frac{1}{3}\langle\psi_{py}|\psi_{px}\rangle \\ &= \frac{1}{3} + 0 - 0 - \frac{1}{3} + 0 + 0 = 0\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\langle\psi_b|\psi_b\rangle &= \left(\frac{1}{\sqrt{3}}\langle\psi_s| - \frac{1}{\sqrt{6}}\langle\psi_{px}| + \frac{1}{\sqrt{2}}\langle\psi_{py}|\right) \left(\frac{1}{\sqrt{3}}|\psi_s\rangle - \frac{1}{\sqrt{6}}|\psi_{px}\rangle + \frac{1}{\sqrt{2}}|\psi_{py}\rangle\right) \\ &= \frac{1}{3}\langle\psi_s|\psi_s\rangle - \frac{1}{\sqrt{18}}\langle\psi_s|\psi_{px}\rangle + \frac{1}{\sqrt{6}}\langle\psi_s|\psi_{py}\rangle - \frac{1}{\sqrt{18}}\langle\psi_{px}|\psi_s\rangle + \frac{1}{6}\langle\psi_{px}|\psi_{px}\rangle - \frac{1}{\sqrt{12}}\langle\psi_{px}|\psi_{py}\rangle \\ &\quad + \frac{1}{\sqrt{6}}\langle\psi_{py}|\psi_s\rangle - \frac{1}{\sqrt{12}}\langle\psi_{py}|\psi_{px}\rangle + \frac{1}{2}\langle\psi_{py}|\psi_{py}\rangle \\ &= \frac{1}{3} - 0 + 0 - 0 + \frac{1}{6} - 0 + 0 - 0 + \frac{1}{2} = 1\end{aligned}$$

だから, $|\psi_a\rangle, |\psi_b\rangle$ は確かに規格直交化されている。 □

問 2

共有結合(C-N 間), 配位結合($\text{Fe}^{\text{II}}-\text{CN}^-$ 間), イオン結合($[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}-\text{K}^+$ 間) の 3 つの化学結合で成り立っている.

[共有結合]

共有結合は 2 つの原子が互いの電子を共有することによって生じる結合である. このとき電子は 2 つの原子(の近傍)にわたって非局在化する. 電子の存在領域が広がり, より多くの(原子の)正電荷を感じることによるクーロン力のポテンシャルエネルギーの減少が共有結合の結合エネルギーの源である.

[配位結合]

配位結合は, 非共有電子対を持つ原子が空軌道を持つ原子に電子対を供与することによって生じる結合である. このとき共有結合と同様に 2 つの原子にわたって電子が非局在化し, それによるクーロンポテンシャルの減少が配位結合の結合エネルギーの源となっている. 共有結合では共有する電子を各原子が互いに提供しあうのに対し配位結合では一方の原子のみが結合電子を提供する.

[イオン結合]

イオン結合は正電荷をもつ陽イオンと負電荷をもつ陰イオンがクーロン力によってひきつけ合うことによって生じる結合である. □

問 3

(1)

シクロプロペニウムカチオンの結合面方向に xy 平面をとり, 各炭素原子の $2p_z$ 軌道(つまり π 電子が入っていた軌道)を $\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3$ とする. ただし各 φ_i は実関数とする.

π 電子分子軌道を $\psi = c_1\varphi_1 + c_2\varphi_2 + c_3\varphi_3$ ($c_1, c_2, c_3 \in \mathbb{R}$) とおくと,

そのエネルギー E は (ψ は実関数なので)

$$E = \frac{\int \psi \hat{H} \psi d\tau}{\int \psi \psi d\tau} = \frac{\int (c_1\varphi_1 + c_2\varphi_2 + c_3\varphi_3) \hat{H} (c_1\varphi_1 + c_2\varphi_2 + c_3\varphi_3) d\tau}{\int (c_1\varphi_1 + c_2\varphi_2 + c_3\varphi_3)^2 d\tau} = \frac{\alpha(c_1^2 + c_2^2 + c_3^2) + 2\beta(c_1c_2 + c_2c_3 + c_3c_1)}{c_1^2 + c_2^2 + c_3^2}$$

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 $\frac{\partial E}{\partial c_1} = \frac{\partial E}{\partial c_2} = \frac{\partial E}{\partial c_3} = 0$ となるように c_1, c_2, c_3 を定める.

$\frac{\partial E}{\partial c_1} = 0, \frac{\partial E}{\partial c_2} = 0, \frac{\partial E}{\partial c_3} = 0$ を計算すると

$$\begin{cases} (\alpha - E)c_1 + \beta c_2 + \beta c_3 = 0 \\ \beta c_1 + (\alpha - E)c_2 + \beta c_3 = 0 \\ \beta c_1 + \beta c_2 + (\alpha - E)c_3 = 0 \end{cases} \text{ となり, この連立方程式に } c_1 = c_2 = c_3 = 0 \text{ でない解が存在するためには}$$

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

この式を解くと, $E = \alpha + 2\beta, \alpha - \beta$ (二重根) となるから, ヒュッケル近似による π 電子分子軌道の

エネルギーは $E = \alpha + 2\beta, \alpha - \beta$ である。 □

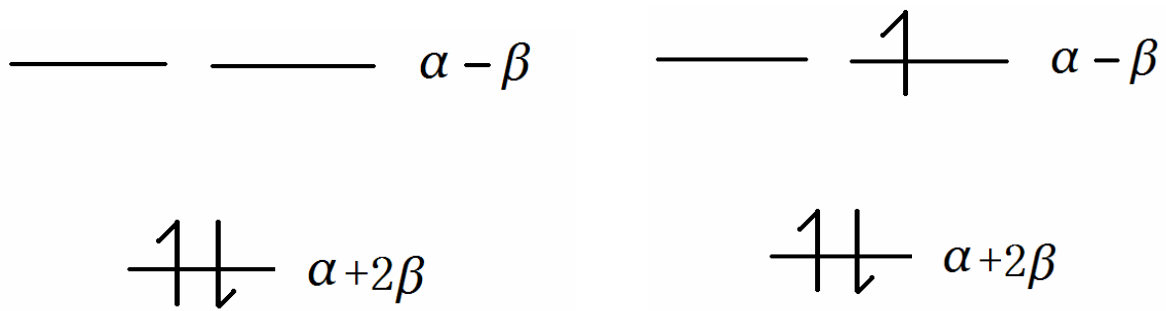
※ これは少々詳しくすぎる解答かもしれません。

(2)

$E = \alpha - \beta$ は二重根だったので対応する分子軌道は2つある。 $\beta < 0$ だからエネルギーが低いのは $E = \alpha + 2\beta$ の軌道の方で、1つの軌道に電子は2つまで入る事が出来るので、 π 電子は下図のように各軌道に入る。

よって全 π 電子エネルギーは $E_{tot} = 2(\alpha + 2\beta) = 2\alpha + 4\beta$ である。イオン化される前、つまりシクロプロペニウムラジカルのときの全 π 電子エネルギーは $E = (\alpha - \beta) + 2(\alpha + 2\beta) = 3\alpha + 3\beta$ だから、イオン化ポテンシャル(※)は $|(3\alpha + 3\beta) - (2\alpha + 4\beta)| = |\alpha - \beta| (= -\alpha + \beta)$ である。 □

※ 問題文のイオン化ポテンシャルって「ラジカルのイオン化ポテンシャル」のことですかね？その方が自然だから解答ではそう考えたんですが、愚直に問題文の記述を信じると「カチオンのイオン化ポテンシャル」を答えることになりまして、すると答は $-(\alpha + 2\beta)$ です。言葉の定義がよく分からない……。



シクロプロペニウムカチオンの π 電子

シクロプロペニウムラジカルの π 電子

(3)

二重結合が局在化しているときの全 π 電子エネルギーは $E_{lim} = 2\alpha + 2\beta$ だから、共鳴安定化エネルギーは $E_{lim} - E_{tot} = (2\alpha + 2\beta) - (2\alpha + 4\beta) = -2\beta$ である。 □

問 4.

(1)

ホルムアミドの C-N 間の π 結合次数は 0.53 である(密度行列の(2,3)成分より)。C-N 間が単結合の時 π 結合次数は 0 で、二重結合の時 π 結合次数は 1 だから、ホルムアミドの C-N 結合はいくらか二重結合性を帯びている。このように、N 原子の非共有電子対の非局在化と隣接する C=O 結合の π 電子の非局在化をうけて、一般にアミドの C-N 結合はいくらか二重結合性を帯びるので、完全に単結合であるアミンの C-N よりも回転しにくい。 □

(2)

ホルムアミドでの π 電子の分極でアミドの π 電子の分極を見積もる。

密度行列を見ると C 原子上の π 電子密度は 0.63 なので、電荷素量を e とすると C 原子は $(1 - 0.63)e = 0.37e$

だけ正に帯電しているとみなせる(C原子はもともと1個の π 電子を持っていたから)。同様に、O原子上の π 電子密度は1.57なのでO原子は $(1.57-1)=0.57e$ だけ負に帯電しているとみなせ、N原子上の π 電子密度は1.80であるからN原子は $(2-1.80)=0.20e$ だけ正に帯電しているとみなせる。ゆえにC=O結合の双極子モーメントの大きさは、正負電荷の大きさの平均をとって大雑把に見積もると

$$\text{C=O 結合: } \mu_{\text{C=O}} = \frac{0.37e + 0.57e}{2} \cdot 1\text{\AA} = 0.47e\text{\AA} = 2.3D$$

となる。C-N結合については、CとNは両方正電荷だからその差を平均して

$$\text{C-N 結合: } \mu_{\text{C-N}} = \frac{0.37e - 0.20e}{2} \cdot 1\text{\AA} = 0.085e\text{\AA} = 0.41D$$

と計算できる。□

※ C-N結合では両方正電荷なので双極子でも何でもないので、無理やり片方を負電荷だと思って計算しました。かなり怪しい……。

問5

水分子は永久双極子モーメントを持つ極性分子、ベンゼン分子はそれを持たない無極性分子である。水分子間には双極子同士の相互作用である配向力が働き、さらに水素結合も分子間力の源となる。一方ベンゼン分子間には配向力は働かず、瞬間的な電荷の偏りによる誘起双極子相互作用である分散力が働く。そして水分子とベンゼン分子のあいだには双極子-誘起双極子相互作用である誘起力が働く。液体の水とベンゼンの場合、この3つの分子間力の大きさが(配向力)+(水素結合による力)>(誘起力)、(分散力)>(誘起力)となっているので、水分子はベンゼン分子ではなく水分子により引きつけられ、ベンゼン分子もベンゼン分子により引き付けられる。ゆえに水とベンゼンは液層では混合しない。(320字) □

<解説>

問1

何だかブラ・ケット記法で厳めしく書いてありますが、要するに線型代数の問題です。問題を解くだけだったら以下の大雑把な知識だけで十分です。

I, 波動関数をベクトルとみて $|\psi\rangle$ と表す。

II, $|\psi\rangle$ の転置ベクトルを $\langle\psi|$ と表し、波動関数 $|\varphi\rangle, \langle\psi|$ の内積を $\langle\psi|\varphi\rangle$ と書く。

III, 波動関数の組 $|\varphi_1\rangle, \dots, |\varphi_n\rangle$ が規格直交化されている $\Leftrightarrow \langle\varphi_i|\varphi_j\rangle = \begin{cases} 1 & (i=j) \\ 0 & (i \neq j) \end{cases}$.

IV, ある原子の原子軌道たちは(定義によって須らく)規格直交化されている。というか規格直交化したものを原子軌道と呼んでいる。

V, $a_1|\varphi_1\rangle + a_2|\varphi_2\rangle$ の転置ベクトルは $a_1\langle\varphi_1| + a_2\langle\varphi_2|$.

VI, 内積の計算は普通に分配法則やらに従う。つまり

$$(a_1\langle\varphi_1| + a_2\langle\varphi_2|)(b_1|\psi_1\rangle + b_2|\psi_2\rangle) = a_1b_1\langle\varphi_1|\psi_1\rangle + a_1b_2\langle\varphi_1|\psi_2\rangle + a_2b_1\langle\varphi_2|\psi_1\rangle + a_2b_2\langle\varphi_2|\psi_2\rangle.$$

これだけ知っていれば問 1 のタイプの問題はできるはずです。08 年に sp 混成軌道, 09 年に sp² 混成軌道が出題されているので今年(10 年)は sp³ 混成軌道かもしれません。

で、一応シケプリの役割も兼ねて詳しく書いておくと、ブラ・ケット記法では、波動関数 $\psi(x)$ を無限次元ベクトル空間(詳しく言うと Hilbert 空間)の元とみて $|\psi\rangle$ と表します。つまり

$$|\psi\rangle = \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ \vdots \\ c_i \\ \vdots \end{pmatrix} \text{ のようなイメージです。ベクトルの各成分は座標 } x \text{ における関数の値だと思えばいいです}$$

よう。そして $|\psi\rangle$ の共役転置ベクトルのようなものとして $\langle\psi|$ というものを導入し、 $\langle\psi|\psi\rangle$ で内積を

$$\text{表します。イメージ的には } |\psi\rangle = \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ \vdots \\ a_i \\ \vdots \end{pmatrix}, \quad \langle\psi| = (\bar{a}_1 \quad \bar{a}_2 \quad \cdots \quad \bar{a}_i \quad \cdots) \text{ と表せて}$$

$$\langle\psi|\psi\rangle = (\bar{a}_1 \quad \bar{a}_2 \quad \cdots \quad \bar{a}_i \quad \cdots) \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ \vdots \\ a_i \\ \vdots \end{pmatrix} = \bar{a}_1 a_1 + \bar{a}_2 a_2 + \cdots + \bar{a}_i a_i + \cdots \text{ みたいな感じです。}$$

この内積は波動関数 ψ でいうところの $\int \psi^* \psi d\tau$ に相当します(積分=無限和です)。よって、波動関

数 $|\psi\rangle$ が規格化されているとき $\langle\psi|\psi\rangle=1$, 波動関数 $|\varphi\rangle, |\psi\rangle$ が直交しているとき $\langle\varphi|\psi\rangle=0$

と自然に定義する事が出来ます。つまりある波動関数をそのまま ψ と表してもブラ・ケットで $|\psi\rangle$ と表しても(さしあたり)無撞着に議論を進める事が出来ます。

んで、さらに Hilbert 空間には各元に作用する作用素(operator)というものがあまして、それを例えば \hat{H} とすると \hat{H} が $|\psi\rangle$ に作用することをブラ・ケット記法では $\hat{H}|\psi\rangle$ と表し……みたいな話が延延と続くんですが要するに線型代数の拡張でしかないので省略します。つまり

$$\hat{H}|\psi\rangle \rightarrow \begin{pmatrix} h_{11} & \cdots & h_{1i} & \cdots \\ \vdots & \ddots & \vdots & \cdots \\ h_{i1} & \cdots & h_{ii} & \cdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ \vdots \\ c_i \\ \vdots \end{pmatrix} \text{ のように、作用素を行列としてみるだけです。}$$

問 2

解答の通りです。これ以外のメジャーな化学結合としては金属結合と水素結合があります。

・金属結合は専ら金属原子間でみられる結合で、多数の原子が規則正しく並び、その最外殻電子が多数の原子(陽イオン)間を非局在化することによって結合エネルギーが生じます。この動き回る電子を自由電子とよび、この自由電子の存在が金属に特徴的な高い電気・熱伝導性のもととなっています。

・水素結合は、 $N \cdot O \cdot F \cdot S$ など電気陰性度の大きな原子と結合した水素原子が、他の原子の非共有電子対と相互作用して生じる結合です。水素原子の分極正電荷と他の原子の非共有電子対の負電荷の間におけるクーロン力が寄与しているとも考えられますし、 AH という分子と $B:$ という分子の軌道同士が相互作用して生じるとも考えられます。水素結合は明確な方向性を持っていて、その強さは分子間力の中では強い方です(共有結合よりは弱いですが)。

問 3

[ヒュッケル法について]

ヒュッケル法は毎年出題されているようですが、やることはいつも同じです。

I, π 電子を収容している軌道(2pz 軌道)を $\varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_n$ (全て実関数にとる)とおき、分子全体の π 電子分子軌道とその \mathbb{R} 線型結合で $\psi = c_1\varphi_1 + \dots + c_n\varphi_n$ ($c_1, \dots, c_n \in \mathbb{R}$) のように表す。

II, ψ のエネルギーを $E = \frac{\int \psi \hat{H} \psi d\tau}{\int \psi \psi d\tau}$ で計算する。このときヒュッケル近似を使う。

III, E が極小となる条件, $\frac{\partial E}{\partial c_1} = \dots = \frac{\partial E}{\partial c_n} = 0$ を計算する。すると c_1, \dots, c_n に関する連立一次方程式が得られる。

IV, その連立方程式が自明でない解を持つように、つまり(係数行列の行列式)=0 を満たすように、 E を定める。この E がヒュッケル法によって求められた π 分子軌道のエネルギーである。

V, もし問題文で要求されていれば、各 E に対応する軌道の係数 c_1, \dots, c_n を求める。

つまり、とりあえず原子軌道のテキトーな重ね合わせで π 分子軌道をつくり、(エネルギーが小さい方が安定ですから)その分子軌道のエネルギーが極小になるような重ね合わせを実際の分子軌道の近似的な軌道として採用するのです。

そしてヒュッケル法の仮定は次の 2 つです。

i, $\int \varphi_i^* \varphi_j d\tau = \begin{cases} 1 & (i = j) \\ 0 & (i \neq j) \end{cases}$. つまり異なる 2pz 軌道同士の重なりは無視。

ii, $\int \varphi_i^* \hat{H} \varphi_j d\tau = \int \varphi_j^* \hat{H} \varphi_i d\tau = \begin{cases} \alpha & (i = j) \\ \beta & (i \neq j, i \text{ と } j \text{ の間に結合があるとき}) \\ 0 & (i \neq j, i \text{ と } j \text{ の間に結合がないとき}) \end{cases}$.

つまり全ての π 原子軌道のエネルギーは等しく α であり、原子軌道同士の相互作用はその軌道を持つ原子間に結合があるときだけ考慮する(一定値 β とする)。

本当は N とか O とかヘテロ原子($C \cdot H$ 以外の原子)を考慮するときはこの仮定は少し修正されますがそれは 07 年の解答に詳しく書いてありますので割愛です。

さて、 Π について、 $E = \frac{\int \psi \hat{H} \psi d\tau}{\int \psi \psi d\tau}$ という式はエネルギー固有値 E の定義式 $\hat{H}\psi = E\psi$ に左から

ψ^* (今の場合は ψ が実関数なので $\psi = \psi^*$) を掛けて全空間で積分した

$\int \psi^* \hat{H} \psi d\tau = \int \psi^* E \psi d\tau = E \int \psi^* \psi d\tau$ に由来します。そしてこの E の計算ですが、各原子軌道が規格化されていることとヒュッケル法の仮定 (i) より分母は

$$\begin{aligned} \int \psi \psi d\tau &= \int (c_1 \phi_1 + \dots + c_n \phi_n)^2 d\tau = c_1^2 \int \phi_1^2 d\tau + \dots + c_n^2 \int \phi_n^2 d\tau + 2c_1 c_2 \int \phi_1 \phi_2 d\tau + \dots + 2c_{n-1} c_n \int \phi_{n-1} \phi_n d\tau \\ &= c_1^2 \cdot 1 + \dots + c_n^2 \cdot 1 + 0 + \dots + 0 = c_1^2 + \dots + c_n^2 \end{aligned}$$

となります。分子も同様にヒュッケル法の仮定 (ii) より

$$\begin{aligned} \int \psi \hat{H} \psi d\tau &= \int (c_1 \phi_1 + \dots + c_n \phi_n) \hat{H} (c_1 \phi_1 + \dots + c_n \phi_n) d\tau \\ &= c_1^2 \int \phi_1 \hat{H} \phi_1 d\tau + \dots + c_n^2 \int \phi_n \hat{H} \phi_n d\tau + 2c_1 c_2 \int \phi_1 \hat{H} \phi_2 d\tau + \dots + 2c_{n-1} c_n \int \phi_{n-1} \hat{H} \phi_n d\tau \\ &= c_1^2 \cdot \alpha + \dots + c_n^2 \cdot \alpha + \sum_{\text{some } i,j} 2c_i c_j \cdot \beta + 0 + \dots + 0 \\ &= \alpha(c_1^2 + \dots + c_n^2) + 2\beta \sum_{\text{some } i,j} c_i c_j \end{aligned}$$

と計算できます。 i, j は各原子が結合しているか否かでいろいろ変わるので微妙な Σ 記号を使いました。

そももって $\frac{\partial E}{\partial c_1} = \dots = \frac{\partial E}{\partial c_n} = 0$ の計算ですが、そのままやるとちょっと複雑になるので

$$E = \frac{\int \psi \hat{H} \psi d\tau}{\int \psi \psi d\tau} \Leftrightarrow E = \frac{\alpha(c_1^2 + \dots + c_n^2) + 2\beta \sum_{\text{some } i,j} c_i c_j}{c_1^2 + \dots + c_n^2} \Leftrightarrow (c_1^2 + \dots + c_n^2)E = \alpha(c_1^2 + \dots + c_n^2) + 2\beta \sum_{\text{some } i,j} c_i c_j$$

と変形してから両辺を微分してみます(そのまま E を微分してもそれほど変わりませんが)。

例えば c_k で両辺を微分すると

$$2c_k E + (c_1^2 + \dots + c_n^2) \frac{\partial E}{\partial c_k} = 2c_k \alpha + 2\beta \sum_{\text{some } i} c_i \quad \text{となりますが, } \frac{\partial E}{\partial c_k} = 0 \text{ を使って整理すると結局}$$

$c_k(\alpha - E) + \beta \sum_{\text{some } i} c_i = 0$ という式を得ます。そして $k=1 \sim n$ で計算して各方程式を行列の形で書くと

$$\begin{pmatrix} \alpha - E & * & * & * \\ * & \alpha - E & * & * \\ * & * & \ddots & * \\ * & * & * & \alpha - E \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ \vdots \\ c_n \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ \vdots \\ 0 \end{pmatrix} \quad \text{となります。ただし*は分子の形によって}\beta\text{だったり}0\text{だ}$$

ったりします。この連立方程式が $c_1 = \dots = c_n = 0$ ($\Leftrightarrow \psi \equiv 0$) ではない解、つまり物理的に意味の

ある解を持つためには、線型代数の定理にもあるように、行列式

$$\begin{vmatrix} \alpha - E & * & * & * \\ * & \alpha - E & * & * \\ * & * & \ddots & * \\ * & * & * & \alpha - E \end{vmatrix} = 0$$

が必

要充分です。ここから E が求まります。

実際の計算では $\frac{\alpha - E}{\beta} = x$ とおくと少しは楽に行列式が計算できると思います。まあ、試験の手計算でやるのは高々4次ぐらいまででしょうから根性で計算することも出来ますが……。

なお、ヒュッケル法では $\alpha, \beta < 0$ であるので、分子軌道のエネルギー準位を考えるときには大小関係に注意してください。

[全 π 電子エネルギーとか]

全 π 電子のエネルギーは、(軌道のエネルギー) \times (その軌道に入っている電子の数) を全ての軌道について考えて足し合わせることによって得られます。例えば $E = \alpha + \beta$ の軌道に電子が2個入っていたらその π 電子エネルギーは $2(\alpha + \beta) = 2\alpha + 2\beta$ です。今回の問題ではラジカルとカチオンの全 π 電子エネルギーの差からイオン化ポテンシャルを求めました。極限構造でのエネルギーは08年の解説に詳しく書きました。

問4

[密度行列について]

密度行列とは、対角成分に π 電子密度が、非対角成分に π 結合次数が並んだものです。今回の問題でいえば例えば (1, 1) 成分は O 原子上の π 電子密度、(1, 2) 成分は C=O 間の π 結合次数を表します。

・ π 結合次数

π 結合次数とはその名の通り π 結合の度合いを表すもので、 π 結合次数が1のとき完全な二重結合、0のとき完全な単結合で、0.5のときは1.5重結合と考えます。ちなみに出席表の問題では単に結合次数と呼んでいました。ヒュッケル分子軌道を $\psi_k = c_{k1}\phi_1 + c_{k2}\phi_2 + \dots = \sum_i c_{ki}\phi_i$ と表し、 ψ_k に入っている

電子の数を n_k とすると、原子 $i-j$ 間の π 結合次数 p_{ij} は $p_{ij} := \sum_k n_k c_{ki} c_{kj}$ と定義されます。た

だし和は全てのヒュッケル分子軌道についてとるものとします。

例えばエチレン分子だったら $\psi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}\phi_1 + \frac{1}{\sqrt{2}}\phi_2$, $\psi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}\phi_1 - \frac{1}{\sqrt{2}}\phi_2$, $n_1 = 2, n_2 = 0$ ですから炭

素原子1-2間の π 結合次数は $p_{12} = \sum_k n_k c_{k1} c_{k2} = 2 \cdot \frac{1}{\sqrt{2}} \cdot \frac{1}{\sqrt{2}} + 0 \cdot \frac{1}{\sqrt{2}} \cdot \left(-\frac{1}{\sqrt{2}}\right) = 1$ となります。エチ

レンは完全な2重結合でしょうから当然といえば当然です。

・ π 電子密度

π 電子密度とは、その原子のそばに π 電子が何個存在するのかわかる指標です。よって、(2)でやったように、(π 電子密度)−(その原子がもともと持っていた π 電子の数)を計算することでその原子の分極度合いを見積もる事が出来ます。正確にいうと π 電子密度とは(密度という名が付いていますが) π 電子が存在する個数の期待値を表していて、次のように定義されます。

「 π 結合次数を定義したときと同じ記号の下で、原子 i の π 電子密度 p_{ii} を $p_{ii} := \sum_k n_k c_{ki} c_{ki}$ と表す。」

…ただ単に π 結合次数の定義で $i=j$ としただけですが。

・ 密度行列

最初にも述べたように密度行列とは対角成分に π 電子密度が並び非対角成分に π 電子結合次数が並んだ行列ですが、これは次のように求める事が出来ます。

まず、ある分子のヒュッケル分子軌道の全てを上から順番に書き並べ、その係数の行列 \mathbf{C} を次のように定義します。

$$\begin{pmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \\ \vdots \\ \psi_n \end{pmatrix} = (\varphi_1 \quad \varphi_2 \quad \cdots \quad \varphi_n) \begin{pmatrix} c_{11} & c_{12} & \cdots & c_{1n} \\ c_{21} & c_{22} & \cdots & c_{2n} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ c_{n1} & c_{n2} & \cdots & c_{nn} \end{pmatrix} = (\varphi_1 \quad \varphi_2 \quad \cdots \quad \varphi_n) \mathbf{C}.$$

こう定義すると、 \mathbf{C} の各成分 c_{ij} は π 結合次数や π 電子密度を定義したときの係数

$\psi_k = c_{k1}\varphi_1 + c_{k2}\varphi_2 + \cdots = \sum_i c_{ki}\varphi_i$ と一致します(というか、一致するように定義しました)。

そして 分子軌道 ψ_k に入っている電子の数 n_k を使った対角行列 $\mathbf{N} = \begin{pmatrix} n_1 & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & n_2 & \cdots & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & \cdots & n_n \end{pmatrix}$ を導入す

ると、密度行列 \mathbf{P} は $\mathbf{P} = \mathbf{C}^t \mathbf{N} \mathbf{C}$ と表せます。 \mathbf{P} の各成分 p_{ij} が π 結合次数・ π 電子密度を表す事は

$$p_{ij} = (\mathbf{C}^t \mathbf{N} \mathbf{C})_{ij} = \sum_{k=1}^n (\mathbf{C}^t)_{ik} (\mathbf{N} \mathbf{C})_{kj} = \sum_{k=1}^n c_{ki} \left(\sum_{l=1}^n n_{kl} c_{lj} \right) = \sum_{k=1}^n c_{ki} n_{kk} c_{kj} \quad \text{から分かります。}$$

[双極子モーメントについて]

電気双極子は、「等しい正負の電荷 $\pm q$ が微小な距離 l だけ離れているもの」と定義されます。この電気双極子の強さの目安として双極子モーメント d というものが考えられ、定義は $d = ql$ です。

今回の問 4.(2)では、各原子の分極具合を π 電子密度から見積もり (σ 結合の分極を無視しているのでこのような事が許されます)、さらに結合距離から双極子モーメントを求めます。

…ところがどっこい、この問題では $\text{C}=\text{O}$ や $\text{C}-\text{N}$ の正電荷と負電荷の量が等しくなくて定義どおりに

は計算できません。ま、問題文に「推算せよ」とあるので解答ではラフに平均をとって計算してみました。ただ、C-Nの結合双極子モーメントの計算は本当に胡散臭いのですが・・・二つの近接した正電荷が作る電場をちゃんと計算してみました。どうみても点電荷がつくる電場の式と同じ形です本当にあ(ry ※ちなみに、文献値(どの本だったかメモしてくるのを忘れるという失態)では C=O 結合の結合双極子モーメントは 2.3D, C-N 結合の結合双極子モーメントは 0.22D でした。

問5

解答では色々のごたごた書いてありますが、要するに

(水分子同士が引き合う力) > (水分子とベンゼン分子が引き合う力)

(ベンゼン分子同士が引き合う力) > (水分子とベンゼン分子が引き合う力)

であることを述べればいい問題だと思います。なんでこうなるかはちゃんと計算すれば分かるんですが、少なくとも今回の問題では「ベンゼンと水が混合しにくい」という事実からこう類推しておけばいいと思います。

↑一応ちゃんと計算してみました。分子間距離 $r=0.31$ nm, 水分子の双極子モーメント $\mu=1.84D$,

水分子のイオン化エネルギー13.6 eV, ベンゼン分子の分極率 $\alpha=8.28\times 10^{-30}\times 4\pi\epsilon_0$ m³, 温度 290K

と見積もって各分子間力のエネルギーを求めると 水分子-水分子間の配向力=12.9 kJ/mol, 水分子-ベンゼン分子間の誘起力=7.58 kJ/mol, ベンゼン分子-ベンゼン分子間の分散力=70.4 kJ/mol を得ます。かなり分子間距離が近いので値が大きくなっていますが、確かに誘起力は最小である事が分かります(水素結合のエネルギーは数十 kJ/mol)。

[分子間力について]

分子間力には配向力・誘起力・分散力・電荷移動力・交換斥力などがあります。

・配向力

分子全体では中性でも、分子内に電荷の偏りがある極性分子は双極子モーメントを持ちます。このような極性分子間には、双極子-双極子相互作用によって引力が働きます。これを配向力と呼び、そのエネルギーの大きさは分子間距離 r の(-6)乗に比例します。

・誘起力

全体として分子内に電荷の偏りがない無極性分子は双極子モーメントを持ちません。しかし近くに極性分子があると、その極性分子の双極子がつくる電場によって無極性分子にも電荷の偏りが生じ、双極子モーメントを持つようになります。これを誘起双極子モーメントと呼びます。(対して、極性分子の双極子モーメントはしばしば永久双極子モーメントと呼ばれます。) この誘起双極子は極性分子の双極子と相互作用して引力を生じます。これが極性分子-無極性分子間に働く分子間力、誘起力です。誘起力のエネルギーの大きさもまた、分子間距離 r の(-6)乗に比例します。

・分散力

無極性分子は双極子モーメントを持ちませんが、実は無極性分子の間にも双極子相互作用による引力が働きます。これは、無極性分子においても分子内電荷の瞬間的な・量子力学的な揺らぎによって一時的な双極子が生じ、その双極子が他の分子に双極子を誘起するからです。この相互作用による引力を分散力と呼び、そのエネルギーの大きさはやはり分子間距離 r の(-6)乗に比例します。

なお、アトキンス物理化学(下) 第6版の P721 に「分散相互作用は、一般に水素結合以外の分子間の

すべての相互作用を凌駕する」とあるように、たいていの分子の場合分散力が一番大きい分子間力です。水素結合があったり、大きさの割に双極子モーメントが大きい分子は別ですが・・・。

・電荷移動力

講義ノートに書かなかったみたいですし過去の出題もないので省略しますが、大まかに言うと、分子Aと分子Bが近づいたときに $AB \leftrightarrow A^+B^-$ という共鳴状態を生じることによって得られる安定化エネルギーのことです。

・交換斥力

2つの原子が近づきすぎると電子雲やともすれば原子核が重なって反発力を生じますが、交換斥力とはその反発力のことだと考えておいて差しつかえないと思います。本当はもっといろいろ理由があるみたいですが・・・。ちなみに物理的根拠はありませんが反発力のエネルギーは分子間距離 r の(-12)乗に比例するとされています。

配向力・誘起力・分散力についてまとめると下のようになります。

	相互作用の種類	現実の分子では	エネルギー
配向力	双極子-双極子	極性分子 -極性分子間のみ	r^{-6} に比例※
誘起力	双極子 -誘起双極子	極性分子 -無極性分子間のみ	r^{-6} に比例
分散力	誘起双極子 -誘起双極子	あらゆる分子間で	r^{-6} に比例

※固体など固い媒質中では双極子が自由に回転できないため、 r^{-3} に比例することもあります。

最後に

今年(10年)の講義ではブラ・ケット記法を用いていたようですが、このシケプリでは専ら波動関数の形で書いてあります。今回の範囲に関してはただ単に ψ を $|\psi\rangle$ に、 $\int \phi^* \psi d\tau$ を $\langle \phi | \psi \rangle$ に読み替

えればブラ・ケットでの表記になります。例えば $E = \frac{\int \psi \hat{H} \psi d\tau}{\int \psi \psi d\tau}$ は $E = \frac{\langle \psi | H | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle}$ に相当します。

※完成版(2010/07/26, 01:40)