

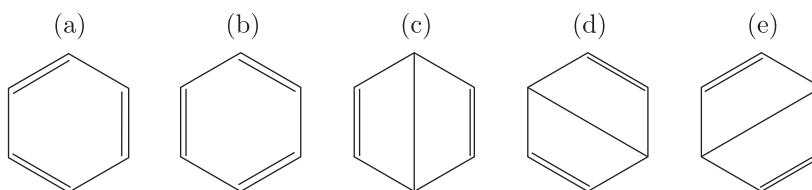
科目名	学年	番号	学籍番号	氏名
量子化学 第11回	3			

全問解答し、答え合わせ（自己採点）をして提出せよ。

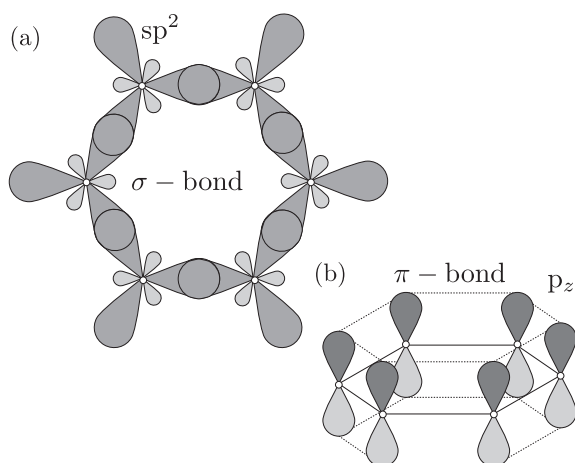
授業時間外の学習時間： _____ 時間 _____ 分

[1] 「詳解 量子化学の基礎」の18章の18.1節（279頁～287頁）を読みなさい。

[2] 以下に示したベンゼン C_6H_6 の構造式で、(a),(b) は (a) 人名 構造、(c),(d),(e) は (b) 人名 構造とよばれる。



[3] 下図にベンゼンの σ 結合を形成する原子軌道 (σ AO) と π 結合を形成する原子軌道 (π AO) を示した。



σ AO は分子面に対して対称であるのに対し、 π AO は (c) である。すなわち、 σ AO と π AO は分子軌道を形成する際に対称性が異なるため混じり合わない。よって、分子の π 電子系を考える場合には、 π AO だけを取り出して、これの線形結合で分子軌道を作ってよい。これを (d) 近似という。この近似により組み立てられる MO を (e) という。

[4] LCAO-MO 法を π 電子系に適用することを考える。ここで、 π 電子の数を n 個とする。 (f) が

テンソル $V(i)$ を用いると、ハミルトニアンは、

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^n \hat{h}(i) \quad \hat{h}(i) = -\frac{1}{2}\Delta_i + V_c(i) + V(i) \quad (1)$$

と書ける。ただし、 $V_c(i)$ は電子 i とすべての核との (g) ポテンシャル $-\sum_A^N Z_A/r_{iA}$ である。すると、多電子系の問題が 1 電子問題に還元され、

$$\hat{h}\varphi_i = E_i\varphi_i \quad (2)$$

を解けばよいことになる。

ここで、 π 電子系の (h) φ が m 個の AO $\chi_1, \chi_2, \dots, \chi_m$ から構成されるとしよう。すなわち、LCAO 近似を用いて、 φ を次のように書く。

$$\varphi = \sum_{\mu=1}^m c_{\mu}\chi_{\mu} \quad (3)$$

係数 c_{μ} は (i) 法により定める。すなわち、係数 c_{μ} を求めるには、次式を解けばよい。

$$\sum_{\nu=1}^m (h_{\mu\nu} - ES_{\mu\nu})c_{\nu} = 0 \quad \text{ただし } \mu = 1, 2, \dots, m \quad (4)$$

ここで、

$$h_{\mu\nu} = \int \text{input (j)} dv \quad (5)$$

$$S_{\mu\nu} = \int \text{input (k)} dv \quad (6)$$

である。

LCAO-MO 法を炭化水素の π 電子系に適用する際に、次のような近似を用いて問題を簡単化する。

- (ℓ) 積分: $h_{\mu\mu}$ はすべての炭素について同じ値をとると仮定する。

$$h_{\mu\mu} = \alpha \quad (7)$$

- (m) 積分: $h_{\mu\nu}$ は μ と ν が隣り合うときはすべて β とする。それ以外は 0 とする。

$$h_{\mu\nu} = \begin{cases} \beta & \mu \text{ と } \nu \text{ が結合しているとき} \\ 0 & \mu \text{ と } \nu \text{ が結合していないとき} \end{cases} \quad (8)$$

- (n) 積分: $S_{\mu\nu}$ はすべて無視する。

$$S_{\mu\nu} = \int \chi_\mu \chi_\nu dv = \delta_{\mu\nu} \quad (9)$$

以上を (o) 人名 近似という。この近似は、積分計算をできるだけ回避して分子軌道の形とエネルギー求めようとするものである。

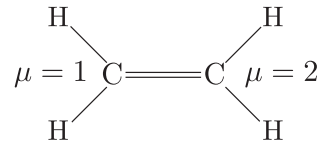
- [5] (o) 再出 近似を用いると、係数 c_μ を求める式は次のようになる。

$$\begin{aligned} & \sum_{\nu=1}^m (h_{\mu\nu} - ES_{\mu\nu}) c_\nu \\ &= \left(h_{(\text{p})} - ES_{(\text{q})} \right) c_\mu + \sum_{\nu \neq \mu}^m (h_{\mu\nu} - ES_{\mu\nu}) c_\nu \\ & \quad \nu = \mu \text{ の項だけ別にした} \\ &= (\alpha - E)c_\mu + \sum_{\nu(\mu \rightarrow \nu)} \beta c_\nu = 0 \\ & \xrightarrow{\lambda = (E - \alpha) / \beta \text{ とすると}} -\lambda c_\mu + \sum_{\nu(\mu \rightarrow \nu)} c_\nu = 0 \quad (10) \end{aligned}$$

ただし $\mu \rightarrow \nu$ で μ と ν が (r) していることを表すと約束する。また、 λ は次式を満たすように定める。

$$E = (\text{s}) \quad (11)$$

- [6] エチレンは、 π 電子系を有する分子でもっとも簡単な構造である。そこで、Hückel 法をエチレンの π 電子系に適用してみる。



上図に示したように、エチレンを構成する 2 つの炭素原子に番号 $\mu = 1, 2$ を振ると、係数決めの連立方程式: (10) 式は次のようになる。

$$\begin{aligned} -\lambda c_1 + c_2 &= 0 & \mu = 1 \text{ とした} \\ (\text{t}) &= 0 & \mu = 2 \text{ とした} \end{aligned} \quad (12)$$

これを次のように整理する。

$$\begin{aligned} -\lambda c_1 + c_2 &= 0 \\ c_1 - \lambda c_2 &= 0 \end{aligned} \quad (13)$$

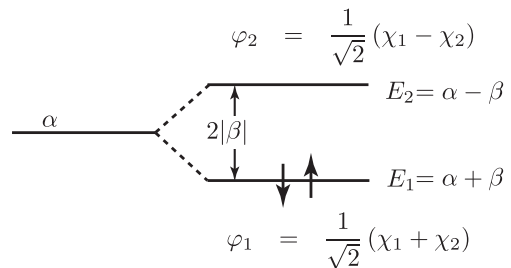
すると、永年方程式とその解は次のようになる。

$$\begin{aligned} & \begin{vmatrix} -\lambda & 1 \\ 1 & -\lambda \end{vmatrix} = 0 \\ & \xrightarrow{\text{展開すると}} (\text{u}) = 0 \\ & \xrightarrow{\text{これからただちに}} \lambda = \pm 1 \end{aligned} \quad (14)$$

$\lambda = \pm 1$ を (11) 式に代入すると、

$$E_1 = \alpha + \beta \quad E_2 = \alpha - \beta \quad (15)$$

を得る。



次に、波動関数を求める。 $\lambda = \pm 1$ を係数決めの連立方程式に代入すれば $c_1 = \pm c_2$ を得る。規格化条件を用いると波動関数は次のように定まる。

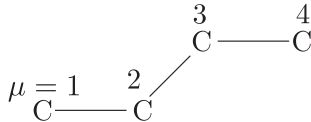
$$\begin{aligned} \varphi_1 &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\chi_1 + \chi_2) \\ \varphi_2 &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\chi_1 - \chi_2) \end{aligned} \quad (16)$$

一般に結合積分は負の値をとる ($\beta < 0$) ので $E_1 < E_2$ となり, E_1 に対応する φ_1 のほうが (v) 軌道, E_2 に対応する φ_2 が (w) 軌道となる。 (v) 再出 軌道に2つの電子が入ると π 電子系のエネルギーは,

$$E_\pi = 2(\alpha + \beta) \quad (17)$$

となる。これを (x) エネルギーもしくは, ^{ヒュッケル}Hückel エネルギーという。孤立した π AO のエネルギーが α であることを考えると, 2つの π AO が相互作用することによって 2β だけ安定になっている。

[7] ブタジエンの π 電子系に対して Hückel 法を適用し, 非局在化エネルギーを求める。



上図にブタジエンの構造を示した (二重結合は描いていない)。上図に示したように, ブタジエンを構成する4つの炭素原子に番号 $\mu = 1, 2, 3, 4$ を振ると, 係数 c を求める連立方程式と永年方程式は次のようになる。

$$\begin{array}{rcl} \boxed{(y)} & = & 0 \quad \mu = 1 \text{ とした} \\ c_1 - \lambda c_2 + c_3 & = & 0 \quad \mu = 2 \text{ とした} \\ c_2 - \lambda c_3 + c_4 & = & 0 \quad \mu = 3 \text{ とした} \\ \boxed{(z)} & = & 0 \quad \mu = 4 \text{ とした} \end{array} \quad (18)$$

$$\begin{vmatrix} -\lambda & 1 & 0 & 0 \\ 1 & -\lambda & 1 & 0 \\ 0 & 1 & -\lambda & 1 \\ 0 & 0 & 1 & -\lambda \end{vmatrix} = 0$$

展開すると, $\boxed{(a)} = 0$

λ^2 について解くと, $\lambda^2 = \frac{3 \pm \sqrt{5}}{2} \quad (19)$

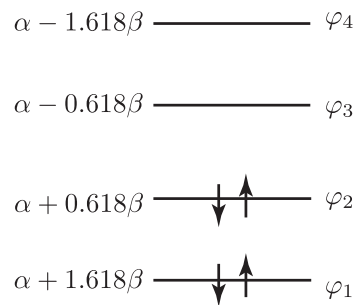
これらの平方根をとれば,

$$\lambda = \frac{-1 \pm \sqrt{5}}{2}, \quad \frac{1 \pm \sqrt{5}}{2} = \pm 1.618, \quad \pm 0.618 \quad (20)$$

を得る。すなわち, エネルギー準位として (エネルギーが低い順に) $E = \alpha + 1.618\beta, \alpha + 0.618\beta, \alpha - 0.618\beta, \alpha - 1.618\beta$ の4つが得られる。ブタジエンの π 電子系は4電子系であるから, π 電子は $E = \alpha + 1.618\beta$ と $E = \alpha + 0.618\beta$ の2準位を占める。すると, Hückel エネルギーは,

$$\begin{aligned} E_\pi &= 2(\alpha + 1.618\beta) + 2(\alpha + 0.618\beta) \\ &= 4\alpha + 4.472\beta \end{aligned} \quad (21)$$

と計算され, 安定化エネルギーは (b) と評価される。

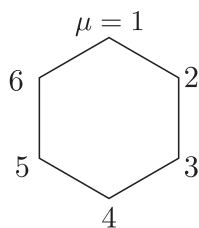


ところで, ブタジエンは二重結合の位置が局在化しないが, 仮に二重結合がブタジエンの両端に局在すると仮定すれば, 安定化エネルギーはエチレン2個分のはずだから $2\beta \times 2 = 4\beta$ と計算される。上で得た結果は二重結合が局在化していると仮定したわけではないから, この差分,

$$\begin{aligned} E_{\text{deloc}} &= 4.472\beta - 4\beta \\ &= 0.472\beta \end{aligned} \quad (22)$$

が電子が局在化しないことによるエネルギーの安定化, すなわち (c) エネルギーであると考えられる。

[8] ベンゼンの π 電子系に対して Hückel 法を適用する。



上図にベンゼンの構造式を示した（二重結合は描いていない）。慣例に従い，炭素原子と水素原子は省略した。屈曲点（六角形の角）に炭素原子が位置する。ここで，ベンゼンを構成する 6 つの炭素原子に番号 $\mu = 1, 2, \dots, 6$ を振ると， c_μ を決める式とそれから定まる永年方程式，そして，その解は次のようになる。

$$\begin{array}{r}
 \boxed{\hspace{10em}} \quad (\delta) \\
 c_1 - \lambda c_2 + c_3 \\
 c_2 - \lambda c_3 + c_4 \\
 c_3 - \lambda c_4 + c_5 \\
 c_4 - \lambda c_5 + c_6 \\
 \boxed{\hspace{10em}} \quad (\epsilon) \\
 \hline
 \end{array} = 0$$

$$\begin{array}{r}
 = 0 \\
 = 0 \\
 = 0 \\
 = 0 \\
 = 0 \\
 = 0 \\
 \hline
 \end{array}$$

$$(23)$$

$$\begin{vmatrix}
 -\lambda & 1 & 0 & 0 & 0 & 1 \\
 1 & -\lambda & 1 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 1 & -\lambda & 1 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 1 & -\lambda & 1 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 1 & -\lambda & 1 \\
 1 & 0 & 0 & 0 & 1 & -\lambda
 \end{vmatrix} = 0$$

展開すると $(\lambda^2 - 1)^2 (\lambda^2 - 4) = 0$

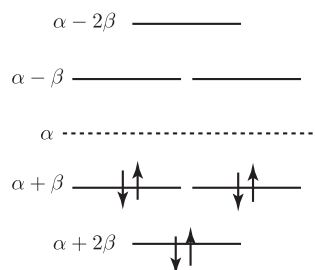
ただちに $\lambda = \pm 1$ (重根), ± 2

(24)

エチレンでやったように， λ の値を (11) 式に代入すればエネルギーが求められ，(10) 式に代入すれば波動関数の係数の比が求まる。さらに，規格化条件より係数の絶対値を得る。 $\lambda = \pm 1$ は重根であるから，これらに対応するエネルギー準位は $\boxed{\hspace{2em}} \quad (\zeta)$ す

る。下から順に 6 つの電子を詰めた場合の Hückel エネルギーは，

$$\begin{aligned}
 E_\pi &= 2(\alpha + 2\beta) + 4(\alpha + \beta) \\
 &= 6\alpha + 8\beta
 \end{aligned} \quad (25)$$



となる。ここで，二重結合が局在した場合，すなわちベンゼンが 1 つの Kekulé 構造に固定した場合を考えると，ベンゼンの Hückel エネルギーはエチレンの Hückel エネルギーの $\boxed{\hspace{2em}} \quad (\eta)$ 倍と考えてよいので，

$$E'_\pi = 3(2\alpha + 2\beta) \quad (26)$$

となる。 E_π と E'_π の差はベンゼンの中で π 電子が局在化しないことによる安定化エネルギー，すなわち

$\boxed{\hspace{2em}} \quad (\gamma)$ 再出 エネルギーであり，

$$\begin{aligned}
 E_{\text{deloc}} &= E_\pi - E'_\pi \\
 &= (6\alpha + 8\beta) - 3(2\alpha + 2\beta) \\
 &= 2\beta
 \end{aligned} \quad (27)$$

と見積もられる。

この結果を実験値と比較してみよう。ベンゼンを原子（気体）に分ける $\text{C}_6\text{H}_6 \rightarrow 6\text{C}(\text{g}) + 6\text{H}(\text{g})$ ために必要なエネルギーは 5525 kJ である。一方，ベンゼン（Kekulé 構造とする）の生成熱を C-C, C=C, C-H の平均結合エネルギー¹の和として計算すると，

$$\begin{aligned}
 3E_{\text{C-C}} + 3E_{\text{C=C}} + 6E_{\text{C-H}} \\
 &= (3 \times 346 + 3 \times 602 + 6 \times 412) \\
 &= \boxed{\hspace{2em}} \quad (\theta) \quad [\text{kJ}] \quad (28)
 \end{aligned}$$

となる。したがって，両者の差 $209 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ が非局在化エネルギー 2β に相当する。ほかの炭化水素

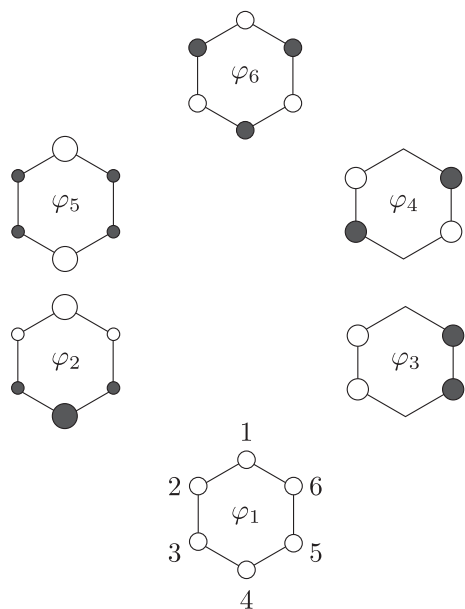
¹種々の分子から求めた結合エネルギーの平均値を平均結合エネルギーとした。

の非局在化エネルギーを評価する際も、ベンゼンを基準にとると仮定すれば、

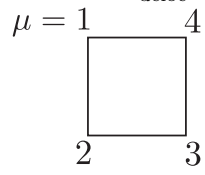
$$\beta = \boxed{(l)} \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (29)$$

を用いればよい。これはかなりいい値である。たとえば、[6] で示したように、ブタジエンの非局在化エネルギーは 0.472β であった。これに $\beta = \boxed{(l) \text{ 再出}} \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ を代入すれば $\boxed{(\kappa)} \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ を得る。実測値は $-43 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ であるから、かなりよい評価になっている。

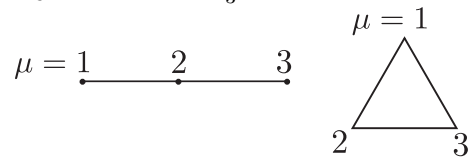
下図にベンゼンの π 軌道への AO の寄与を模式的に表した。



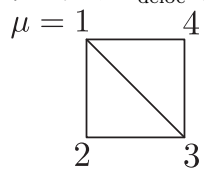
[9] シクロブタジエンの E_{deloc} を求めよ。



[11] H_3^+ が存在すると仮定する (π 電子は 2 個)。直線形と三角形では、どちらの構造が安定か。また、 H_3 (3 電子) と H_3^- (4 電子) ではどうか。



[10] ビシクロブタジエンの E_{deloc} を求めよ。



解答

- [1] なし
- [2] (a) : Kekulé (ケクレ) (b) : Dewar (デュワー)
- [3] (c) : 反対称 (d) : π 電子 (e) : π MO
- [4] (f) : 有効 (g) : Coulomb 相互作用 (h) : 一電子波動関数 (i) : 変分
 (j) : $\chi_\mu \hat{h} \chi_\nu$ (k) : $\chi_\mu \chi_\nu$ (ℓ) : Coulomb (クーロン) (m) : 結合 (n) : 重なり
 (o) : Hückel (ヒュッケル)
- [5] (p) : $\mu\mu$ (q) : $\mu\mu$ (r) : 直接結合 (s) : $\alpha + \lambda\beta$
- [6] (t) : $-\lambda c_2 + c_1$ (u) : $\lambda^2 - 1$ (v) : 結合性 (w) : 反結合性 (x) : 全 π 電子
- [7] (y) : $-\lambda c_1 + c_2$ (z) : $c_3 - \lambda c_4$ (α) : $\lambda^4 - 3\lambda^2 + 1$ (β) : 4.472β (γ) : 非局在化
- [8] (δ) : $-\lambda c_1 + c_2 + c_6$ (ϵ) : $c_1 + c_5 - \lambda c_6$ (ζ) : 縮退 (η) : 3 (θ) : 5316 (ι) : -104.5
 (κ) : -49

[9]

$$\begin{vmatrix} -\lambda & 1 & 0 & 1 \\ 1 & -\lambda & 1 & 0 \\ 0 & 1 & -\lambda & 1 \\ 1 & 0 & 1 & -\lambda \end{vmatrix} = 0$$

展開すると $\lambda^4 - 4\lambda^2 = 0$
 ただちに $\lambda = \pm 2, 0$ (重解) (30)

$$E = \alpha + 2\beta, \alpha \text{ (縮退)}, \alpha - 2\beta$$

$$E_\pi = 2(\alpha + 2\beta) + 2\alpha = 4\alpha + 4\beta$$

$$E_{\text{deloc}} = 0 \quad (31)$$

[10]

$$\begin{vmatrix} -\lambda & 1 & 1 & 1 \\ 1 & -\lambda & 1 & 0 \\ 1 & 1 & -\lambda & 1 \\ 1 & 0 & 1 & -\lambda \end{vmatrix} = 0$$

展開すると $\lambda^4 - 5\lambda^2 - 4\lambda = 0$
 因数分解すると $\lambda(\lambda + 1)(\lambda^2 - \lambda - 4) = 0$
 ただちに $\lambda = 0, -1, \frac{1 \pm \sqrt{17}}{2}$ (32)

$$E = \alpha + \frac{1 + \sqrt{17}}{2}\beta, \alpha, \alpha - \beta, \alpha + \frac{1 - \sqrt{17}}{2}\beta$$

$$E_\pi = 2\left(\alpha + \frac{1 + \sqrt{17}}{2}\beta\right) + 2\alpha = 4\alpha + (1 + \sqrt{17})\beta$$

$$E_{\text{deloc}} = (1 + \sqrt{17} - 4)\beta = 1.1\beta \quad (33)$$

[11] 直線形

$$\begin{vmatrix} -\lambda & 1 & 0 \\ 1 & -\lambda & 1 \\ 0 & 1 & -\lambda \end{vmatrix} = 0$$

展開すると $\lambda^3 - 2\lambda = 0$
 ただちに $\lambda = \pm\sqrt{2}, 0$ (34)

$$E = \alpha + \sqrt{2}\beta, \alpha, \alpha - \sqrt{2}\beta$$

$$E_\pi = 2(\alpha + \sqrt{2}\beta) = 2\alpha + 2\sqrt{2}\beta$$

三角形

$$\begin{vmatrix} -\lambda & 1 & 1 \\ 1 & -\lambda & 1 \\ 1 & 1 & -\lambda \end{vmatrix} = 0$$

展開すると $\lambda^3 - 3\lambda - 2 = 0$
 因数分解すると $(\lambda + 1)^2(\lambda - 2) = 0$
 ただちに $\lambda = 2, -1$ (重解) (35)

$$E = \alpha + 2\beta, \alpha - \beta \text{ (縮退)}$$

$$E_\pi = 2(\alpha + 2\beta) = 2\alpha + 4\beta \quad (36)$$

以上より, $E_{\pi}(\text{直線形}) > E_{\pi}(\text{三角形})$ と言えるから, 三角形の方が安定であると結論できる。なお, 右表にそれぞれの電子数で安定な方を枠で囲った。

	H_3^+	H_3	H_3^-
直線形	$2\alpha + 2\sqrt{2}\beta$	$3\alpha + 2\sqrt{2}\beta$	$4\alpha + 2\sqrt{2}\beta$
三角形	$2\alpha + 4\beta$	$3\alpha + 3\beta$	$4\alpha + 2\beta$

1 補足 (行列式の展開)

[4](v) では, 行列式を展開しなければならない。この例から分かるように, Hückel 法では行列式を展開する作業が必須となる。ここでは, 念のために行列式の展開法を記す。詳しくは適当な「線形代数」の教科書を参照せよ。

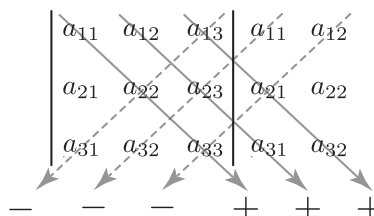
1.1 Sarrus の方法

2×2 行列, 3×3 行列は サラス ほうほう Sarrus の方法で展開できる。

$$\begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} \\ a_{21} & a_{22} \end{vmatrix} = a_{11}a_{22} - a_{12}a_{21}$$

(37)

$$\begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} \end{vmatrix} = a_{11}a_{22}a_{33} + a_{12}a_{23}a_{31} + a_{13}a_{21}a_{32} - a_{13}a_{22}a_{31} - a_{11}a_{23}a_{32} - a_{12}a_{21}a_{33}$$



1.2 余因子展開

3×3 行列の行列式は, Sarrus の方法にたよらず よいんしてんかい 余因子展開してもよい。

$$\begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} \end{vmatrix} = a_{11} \begin{vmatrix} a_{22} & a_{23} \\ a_{32} & a_{33} \end{vmatrix} - a_{12} \begin{vmatrix} a_{21} & a_{23} \\ a_{31} & a_{33} \end{vmatrix} + a_{13} \begin{vmatrix} a_{21} & a_{22} \\ a_{31} & a_{32} \end{vmatrix} \quad \text{第 1 行による余因子展開}$$
(39)

$$= a_{11} \begin{vmatrix} a_{22} & a_{23} \\ a_{32} & a_{33} \end{vmatrix} - a_{21} \begin{vmatrix} a_{12} & a_{13} \\ a_{32} & a_{33} \end{vmatrix} + a_{31} \begin{vmatrix} a_{12} & a_{13} \\ a_{22} & a_{23} \end{vmatrix} \quad \text{第 1 列による余因子展開}$$
(40)

4 × 4 以上の大きい行列式は余因子展開を用いて小さい行列式の和にくだかなくてははいけない。

$$\begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} & a_{14} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} & a_{24} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} & a_{34} \\ a_{41} & a_{42} & a_{43} & a_{44} \end{vmatrix} = a_{11} \begin{vmatrix} a_{22} & a_{23} & a_{24} \\ a_{32} & a_{33} & a_{34} \\ a_{42} & a_{43} & a_{44} \end{vmatrix} - a_{12} \begin{vmatrix} a_{21} & a_{23} & a_{24} \\ a_{31} & a_{33} & a_{34} \\ a_{41} & a_{43} & a_{44} \end{vmatrix} + a_{13} \begin{vmatrix} a_{21} & a_{22} & a_{24} \\ a_{31} & a_{32} & a_{34} \\ a_{41} & a_{42} & a_{44} \end{vmatrix} - a_{14} \begin{vmatrix} a_{21} & a_{22} & a_{23} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} \\ a_{41} & a_{42} & a_{43} \end{vmatrix}$$

$\begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} & a_{14} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} & a_{24} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} & a_{34} \\ a_{41} & a_{42} & a_{43} & a_{44} \end{vmatrix}$

$\begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} & a_{14} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} & a_{24} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} & a_{34} \\ a_{41} & a_{42} & a_{43} & a_{44} \end{vmatrix}$

$\begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} & a_{14} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} & a_{24} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} & a_{34} \\ a_{41} & a_{42} & a_{43} & a_{44} \end{vmatrix}$

$\begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} & a_{14} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} & a_{24} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} & a_{34} \\ a_{41} & a_{42} & a_{43} & a_{44} \end{vmatrix}$

(41)

つまり、4 × 4 以上の大きな行列式は、まず余因子展開で 3 × 3 行列まで小さくでき、その後は Sarrus の方法で展開するのがよい。あらかじめ、掃き出し法を用いて行列式の要素のいくつかを 0 にしておく^{はだほう}と余因子展開は楽になる。

今日の講義やこの宿題でわからないことがあれば、お伝えください。また、講義にたいする要望があればお書きください。感想などでも結構です。もちろん、成績等には一切関係ありません。

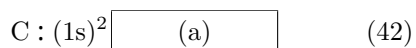
📝 記述欄

科目名	学年	番号	学籍番号	氏名
量子化学 第11回 (おまけ)	3			

これ以降は、提出しなくてよい。

[1] 「詳解 量子化学の基礎」の17章(265頁~278頁)を読みなさい。

[2] 混成軌道は原子価についての説明を与える。炭素原子が4価であり、3次元的な結合を形成することは、自然界に存在する有機分子に多様性をもたらしている。しかし、炭素原子の基底状態における電子配置は、

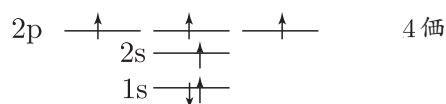


である。つまり、基底状態の炭素原子は明らかに $\boxed{\text{(b)}}$ 価である。これは、われわれの知っている「炭素は4価であり、4つの結合はすべて等価である」という事実と反している。この重大な不一致を説明しようとするのが sp^3 混成軌道の考え方である。

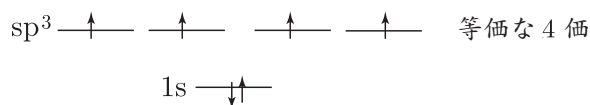
混成軌道の考え方では、まずはじめに、 $2s$ 軌道にある電子を1つ $2p$ 軌道に上げる(右上図参照)。これを $\boxed{\text{(c)}}$ という。この過程に必要なエネルギーは、新たな結合の生成によって受ける安定化で補償される(と考える)。しかし、これでは炭素は4価であることを説明できるだけで、4本の結合が等価とはいえない。そこで、次に $2s$ 軌道と $\boxed{\text{(d)}}$ 軌道を混成し、等価な4つの軌道を作ると考える。以上のようにして、炭素原子が4本の等価な結合を作ることの説明しようというのが、混成軌道の考え方である。



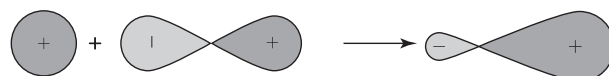
↓ $\boxed{\text{(c) 再出}}$



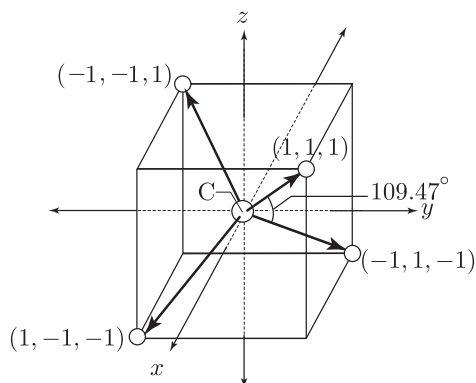
↓ 混成



[3] 下図に示したように、 s 軌道と p 軌道が混成して新たな軌道をつくると、位相が同じ方向では強め合い、位相が逆の方向では弱め合うため、位相のそろった方向へ広がりを増した軌道が作られる。このように、混成軌道では $\boxed{\text{(e)}}$ が強まった方向の電子密度が高くなるので、その方向から近づく相手に対して自身の原子を強く結びつけようとする効果が生じる。



- [4] 演習問題 30 下図に 4 本の矢印で示したような原点 $(0, 0, 0)$ から $(1, 1, 1)$, $(-1, -1, 1)$, $(-1, 1, -1)$, $(1, -1, -1)$ へ向かうベクトルの方向は sp^3 混成軌道
 の方向へ一致する。4 本の等価な sp^3 混成軌道が各々 109.47° の角度をなすこと²を幾何学的に示しなさい。



- [5] 左図に示した sp^3 混成軌道は、以下の式で表される。
 空欄には 1 もしくは -1 が係数として入る。空欄を埋めよ。

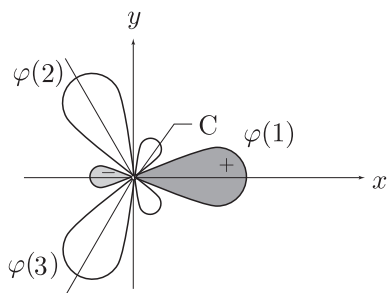
$$\begin{cases} \varphi(1, 1, 1) &= \frac{1}{2} (s + p_x + p_y + p_z) \\ \varphi(1, -1, -1) &= \frac{1}{2} (s + p_x - p_y \boxed{\text{(f)}} p_z) \\ \varphi(-1, 1, -1) &= \frac{1}{2} (s - p_x \boxed{\text{(g)}} p_y - p_z) \\ \varphi(-1, -1, 1) &= \frac{1}{2} (s \boxed{\text{(h)}} p_x - p_y + p_z) \end{cases} \quad (43)$$

²この問題は、「正四面体の中心から各頂点に引いた直線がなす角を求めよ」といっても良い。つまりは、 sp^3 混成という化学の知識を全く必要としない。

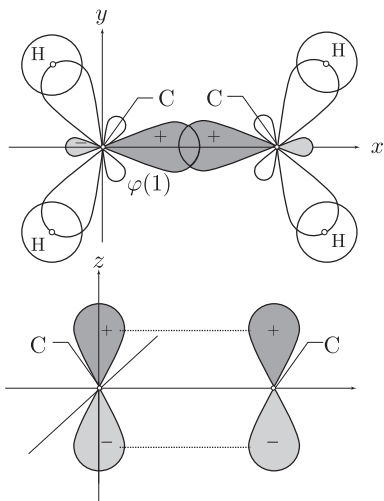
[6] 下図に示した sp^2 混成軌道は、以下の式で表される。
空欄を埋めよ。

$$\begin{cases} \varphi(1) = \frac{1}{\sqrt{3}}s + \sqrt{\frac{2}{3}}p_x \\ \varphi(2) = \frac{1}{\sqrt{3}}s - \frac{1}{\sqrt{6}}p_x + \frac{1}{\sqrt{2}}p_y \\ \varphi(3) = \frac{1}{\sqrt{3}}s \text{ (i) } p_x \text{ (j) } p_y \end{cases} \quad (44)$$

これらは同一面内でたがいに (k) 角度 ずつ ずれた方向を向く。



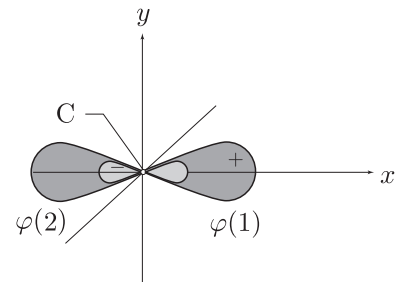
下図のように、2 つの炭素原子が sp^2 混成軌道で化学結合し、お互いの炭素原子に残った p 軌道でもう 1 つ化学結合をつくることを考える。軌道の対称性より、前者は (l) 結合、後者は (m) 結合である。また、炭素原子間に 2 つの共有結合が形成されるから、炭素原子間の結合は (n) 結合となる。また、(m) 再出 結合を最も安定化するためには、各炭素の p_z 軌道の重なりを最大にするとよい。その結果、エタン分子 $H_2C=CH_2$ の水素原子は全て (o) におさまる。



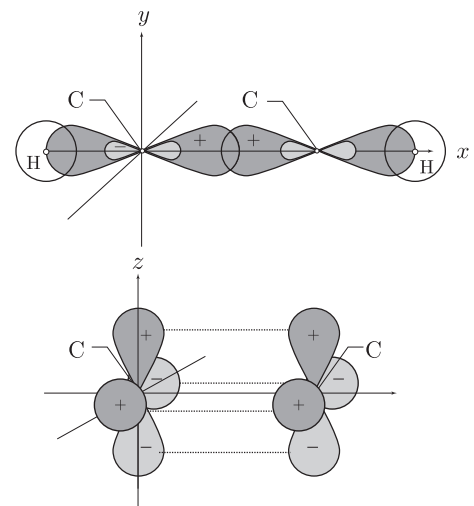
[7] 下図に示した sp 混成軌道は、以下の式で表される。
空欄を埋めよ。

$$\begin{cases} \varphi(1) = \frac{1}{\sqrt{2}}(s + p_x) \\ \varphi(2) = \frac{1}{\sqrt{2}}(s \text{ (p) } p_x) \end{cases} \quad (45)$$

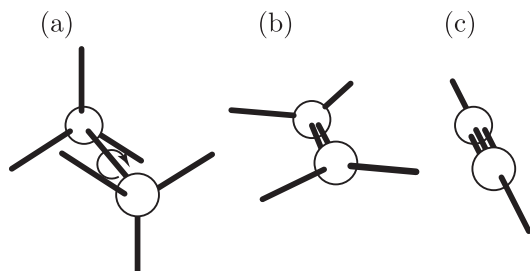
2 つの sp 混成軌道は (q) の方向を向く。



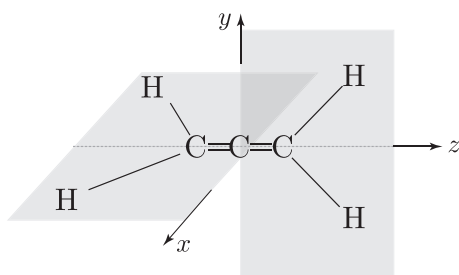
下図のように、2 つの炭素原子が sp 混成軌道で化学結合し、お互いの炭素原子に 2 つずつ残った p 軌道でさらに 2 つの化学結合をつくることを考える。軌道の対称性より、前者は (r) 結合、後者は (s) 結合である。また、炭素原子間に 3 つの共有結合が形成されるから、炭素原子間の結合は (t) 結合となる。このような結合を炭素原子間を持つエチレン分子 $HC \equiv CH$ は、(u) 形分子となる。



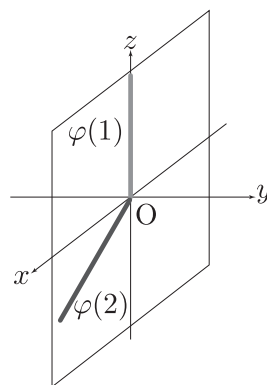
[8] 炭素原子は sp^3 混成軌道, sp^2 混成軌道, sp 混成軌道の 3 種類を利用して分子を形づくる。これらの混成軌道は, 分子に特徴的な形をもたらす。 sp^3 混成軌道は分子に (v) 次元の広がりをもたらすのに対し, sp^2 混成軌道は分子を (w) におさめ, sp 混成軌道は分子に (x) 的構造を与える。また, sp^3 混成軌道は (y) という特徴がある。



[9] アレン C_3H_4 の両端の HCH 面は直交する。理由を述べよ。



[10] ここで, もう一度 sp^3 混成軌道について考える。ただし, 下図に示したように, 問題 [4], [5] で考えたのとは異なる方向へ軌道を組み立てる。すなわち, $\varphi(1)$ を z 方向へ, $\varphi(2)$ を xz 平面 (x 正領域) へ分布するように考える。 $\varphi(3)$ と $\varphi(4)$ は下図を参照せよ。



このように, sp^3 混成軌道の方向を定めた場合, それぞれの軌道は s 軌道と p 軌道より下記のように組み立てられる。

$$\begin{cases} \varphi(1) = \frac{1}{2}s & + \frac{\sqrt{3}}{2}p_z \\ \varphi(2) = \frac{1}{2}s + \sqrt{\frac{2}{3}}p_x & - \frac{1}{2\sqrt{3}}p_z \\ \varphi(3) = \frac{1}{2}s - \frac{1}{\sqrt{6}}p_x + \frac{1}{\sqrt{2}}p_y - \frac{1}{2\sqrt{3}}p_z \\ \varphi(4) = \frac{1}{2}s - \frac{1}{\sqrt{6}}p_x - \frac{1}{\sqrt{2}}p_y - \frac{1}{2\sqrt{3}}p_z \end{cases} \quad (46)$$

すると, $\varphi(1)$ は s 軌道と p_z 軌道だけで組み立てられ, (z) 軌道と (α) 軌道の寄与は全くない。また, $\varphi(2)$ には (β) 軌道の寄与はない。これからわかるように, sp^3 混成軌道は s 軌道 1 つと p 軌道 3 つから組み立てられるものではない。 $\varphi(3)$ と $\varphi(4)$ は s 軌道 1 つと p 軌道 3 つから組み立てられているが, $\varphi(1)$ は s 軌道 1 つと p 軌道 1 つ, $\varphi(2)$ は s 軌道 1 つと p 軌道 2 つから組み立てられるから (くり返しになるが) sp^3 混成軌道は s 軌道 1 つと p 軌道 3 つから組み立てられるものではない。では「 sp^3 」は何を意味しているのかというと, 混成軌道を組み立てる際の「重みの比」である。軌道を組み立てる際の AO の係数の二乗が「重み」となるから, $\varphi(1)$ では,

$$\begin{aligned} s : p &= \left(\frac{1}{2}\right)^2 : \left(\frac{\sqrt{3}}{2}\right)^2 \\ &= \frac{1}{4} : \frac{3}{4} = 1 : 3 \end{aligned} \quad (47)$$

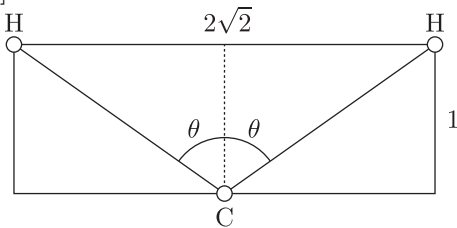
と確かに重みの比が 1:3 となっている。φ(3) で同じ計算をしてみると、

$$\begin{aligned}
 s:p &= \left(\frac{1}{2}\right)^2 : \left(-\frac{1}{\sqrt{6}}\right)^2 + \left(\frac{1}{\sqrt{2}}\right)^2 + \left(-\frac{1}{2\sqrt{3}}\right)^2 \\
 &= \frac{1}{4} : \frac{1}{6} + \frac{1}{2} + \frac{1}{12} \\
 &= \frac{1}{4} : \frac{2+6+1}{12} = \frac{3}{12} : \frac{9}{12} = 1:3 \quad (48)
 \end{aligned}$$

と確かに重みの比が 1:3 となっている

解答

- [1] なし
 [2] (a) : (2s)²(2p)² (b) : 2 (c) : 昇位 (d) : 2p
 [3] (e) : 指向性
 [4]



上図に sp³ 混成軌道により形成されるメタン CH₄ の中心炭素原子と 2 つの水素原子を含む長方形を描いた。これは、問題の図で中心炭素原子と (1, 1, 1) 位置の水素原子, (-1, -1, 1) 位置の水素原子を含む面を抜き出したものと考えればよい。問題の図に描かれた立方体の 1 辺の長さは 2 であるから, 上図の長方形の短辺の長さは 1, 長辺の長さは 2√2 である。sp³ 軌道にはさまれる角度を 2θ とすると, これは, tan θ = √2/1 から求められる。関数電卓でこれを求めれば, θ = 54.7356... を得るから, sp³ 混成軌道のなす角は 109.47° という結論を得る (逆三角関数 θ = tan⁻¹ √2 を用いる)。

- [5] (f) : -1 (g) : +1 (h) : -1
 [6] (i) : -1/√6 (j) : -1/√2 (k) : 120° (l) : σ (m) : π (n) : 二重 (o) : 平面内 (2 次元)
 [7] (p) : -1 (q) : 真逆 (正反対) (r) : σ (s) : π (t) : 三重 (u) : 直線
 [8] (v) : 3 (w) : 平面内 (2 次元) (x) : 直線 (1 次元) (y) : 自由に回転する

[9] 問題文の図では, 左端の HCH を水平において描かれている。アレンの分子軸を z 軸として, 水平面を xz 面としよう。すなわち, 鉛直方向を y 軸とする。もっとも左の炭素原子は sp² 混成軌道を形成し, 2 つの H 原子と 1 つの炭素原子 (アレンの中心炭素原子) と σ 結合を形成している。左端の炭素原子の p 軌道のうち, 混成軌道に関与しない p_y 軌道と中心炭素原子の p_y 軌道が π 結合を形成して二重結合を形成する。すると, 中心炭素原子は右端の炭素原子との二重結合を形成するのに p_y 軌道を使わず, 必然的に p_x 軌道で二重結合を形成することになる。中心炭素原子の残りの p 軌道である p_z 軌道は s 軌道と混成して両端の炭素原子との σ 結合を形成する。右端の炭素原子に注目すると, 中心炭素原子と二重結合しているのは p_x 軌道であるから, 残りの p_y 軌道と p_z 軌道が s 軌道と混成して yz 面に sp² 混成軌道を形成する。この yz 面は鉛直面であるから, 右端の HCH は左端の HCH と直交することになる。

- [10] (z) : p_x (α) : p_y (β) : p_y