

物理化学及び演習 Problem set I

山下・牛山研究室 M1 水口・渡部

採点基準 (成績ではありません。ミスは微減点です。)

I-1,2	解いてあれば加点	
I-3	π 軌道、 π 電子エネルギー	2 点 × 2
I-4	π 電子エネルギー	2 点
	フントの規則に何かしら触れている	1 点
	エチレンと比較	1 点
I-5	π 電子エネルギー	2 点
	エチレンと比較	1 点
I-6	エネルギー準位、 π 電子エネルギー	2 点 × 2

I-1) 次の手順 a)-d)に従い、エチレンの π 軌道を導出せよ。

- a) 分子軌道を炭素原子 $2p_z$ 軌道の線形結合で近似し (LCAO 近似)、一電子ハミルトニアン h を用いて全エネルギー ε を導け。
 b) 重なり積分 S 、クーロン積分 α 、共鳴積分 β を用いてエネルギーを書き直せ。原子軌道が規格化されていることに注意。
 c) 変分法 (変分原理) に基づき、軌道エネルギーを決定する永年方程式を導け。
 d) 永年方程式を解き、 π 軌道と π 電子エネルギーを得よ。

- a) 分子軌道を ψ 、炭素 i の $2p_z$ 軌道を ϕ_i とすると

$$\psi = c_1\phi_1 + c_2\phi_2$$

シュレディンガー方程式より

$$h\psi = \varepsilon\psi$$

左側から ψ^* をかけて全空間で積分すると

$$\int \psi^* h\psi d\tau = \varepsilon \int \psi^* \psi d\tau$$

$$\Leftrightarrow \varepsilon = \frac{\int \psi^* h\psi d\tau}{\int \psi^* \psi d\tau}$$

- b) $\int \phi_i^* \phi_i = 1$ $\int \phi_i^* \phi_j = S$ $\int \phi_i^* h\phi_i = \alpha$ $\int \phi_i^* h\phi_j = \int \phi_j^* h\phi_i = \beta$ を用いて

$$\varepsilon = \frac{\int \psi^* h\psi d\tau}{\int \psi^* \psi d\tau} = \frac{\int (c_1^* \phi_1^* + c_2^* \phi_2^*) h (c_1 \phi_1 + c_2 \phi_2) d\tau}{\int (c_1^* \phi_1^* + c_2^* \phi_2^*) (c_1 \phi_1 + c_2 \phi_2) d\tau} = \frac{(c_1^2 + c_2^2)\alpha + 2c_1 c_2 \beta}{c_1^2 + c_2^2 + 2c_1 c_2 S}$$

- c) 変分原理によれば、真のエネルギーは常に近似関数によるエネルギーより小さい。従ってこの近似関数を最良とするためには、 ε を最小化すればよい。

$$\varepsilon(c_1^2 + c_2^2 + 2c_1 c_2 S) = (c_1^2 + c_2^2)\alpha + 2c_1 c_2 \beta$$

これを c_1 について偏微分し $\delta \varepsilon / \delta c_1 = 0$ とすれば c_1 について ε を最小に出来る。

$$(2c_1 + 2c_2 S)\varepsilon + \frac{\delta \varepsilon}{\delta c_1} (c_1^2 + c_2^2 + 2c_1 c_2 S) = 2c_1 \alpha + 2c_2 \beta$$

$$\Rightarrow c_1(\alpha - \varepsilon) + c_2(\beta - \varepsilon S) = 0$$

c_2 についても同様に最小化すると

$$c_1(\beta - \varepsilon S) + c_2(\alpha - \varepsilon) = 0$$

ここで得られた2式を行列表示すると

$$\begin{pmatrix} \alpha - \varepsilon & \beta - \varepsilon S \\ \beta - \varepsilon S & \alpha - \varepsilon \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix} = 0$$

これが自明でない解を持つ条件より、下記の永年方程式を得る。

$$\begin{vmatrix} \alpha - \varepsilon & \beta - \varepsilon S \\ \beta - \varepsilon S & \alpha - \varepsilon \end{vmatrix} = 0$$

d) 永年方程式より

$$(\alpha - \varepsilon)^2 - (\beta - \varepsilon S)^2 = 0 \Leftrightarrow \alpha - \varepsilon = \pm(\beta - \varepsilon S) \Leftrightarrow \varepsilon = \frac{\alpha \pm \beta}{1 \pm S}$$

$\varepsilon = (\alpha + \beta)/(1 + S)$ をもとの方程式に代入すると、独立な式として

$$c_1 \left(\frac{\alpha S - \beta}{1 + S} \right) + c_2 \left(\frac{\beta - \alpha S}{1 + S} \right) = 0 \Leftrightarrow c_1 = c_2$$

だけが得られる。規格化条件より

$$\int \psi^* \psi d\tau = c_1^2 (1 + 2S + 1) = 1$$

であるからこれと併せて c_1 、 c_2 を求める。 $\varepsilon = (\alpha - \beta)/(1 - S)$ も代入して同様に解き、

$$\psi_+ = \frac{1}{2\sqrt{1+S}} (\phi_1 + \phi_2)$$

$$\psi_- = \frac{1}{2\sqrt{1-S}} (\phi_1 - \phi_2)$$

π 電子は2つなので、 π 電子エネルギーは

$$E_\pi = \frac{2(\alpha + \beta)}{1 + S}$$

I-2) ヒュッケル分子軌道法を用いて、 H_3^+ がより安定なのは直線状態と三角形状態のどちらであるか決定せよ。 H_3 、 H_3^- ではどうか。

$x = (\alpha - E)/\beta$ とおくと、直線状態、三角形状態の軌道エネルギーは

$$\begin{array}{l} \text{直線状態} \\ \left| \begin{array}{ccc} x & 1 & 0 \\ 1 & x & 1 \\ 0 & 1 & x \end{array} \right| = x^3 - 2x = 0 \end{array} \quad \therefore \begin{array}{l} E_1 = \alpha + \sqrt{2}\beta \\ E_2 = \alpha - \beta \\ E_3 = \alpha - \sqrt{2}\beta \end{array}$$

$$\begin{array}{l} \text{三角形状態} \\ \left| \begin{array}{ccc} x & 1 & 1 \\ 1 & x & 1 \\ 1 & 1 & x \end{array} \right| = x^3 - 3x + 2 = 0 \end{array} \quad \therefore \begin{array}{l} E_1 = \alpha + 2\beta \\ E_2 = \alpha - \beta \quad E_3 = \alpha - \beta \end{array}$$

H_3^+ 、 H_3 、 H_3^- の電子は2個、3個、4個。これらを下の軌道から詰めていって全エネルギーを求める。

安定な方に○をつけてまとめると (β が負であることに注意)

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

I-3) ヒュッケル法を用いて、ブタジエンの π 軌道と π 電子エネルギーを計算せよ。

永年方程式より、

$$\begin{vmatrix} x & 1 & 0 & 0 \\ 1 & x & 1 & 0 \\ 0 & 1 & x & 1 \\ 0 & 0 & 1 & x \end{vmatrix} = x^4 - 3x^2 + 1 = 0 \quad \therefore \begin{aligned} E_1 &= \alpha + 1.618\beta \\ E_2 &= \alpha + 0.618\beta \\ E_3 &= \alpha - 0.618\beta \\ E_4 &= \alpha - 1.618\beta \end{aligned}$$

$$\begin{pmatrix} x & 1 & 0 & 0 \\ 1 & x & 1 & 0 \\ 0 & 1 & x & 1 \\ 0 & 0 & 1 & x \end{pmatrix} \begin{pmatrix} C_1 \\ C_2 \\ C_3 \\ C_4 \end{pmatrix} = 0 \quad \text{を解いて、}$$

$$\psi_1 = 0.3717 \cdot 2p_{z1} + 0.6015 \cdot 2p_{z2} + 0.6015 \cdot 2p_{z3} + 0.3717 \cdot 2p_{z4}$$

$$\psi_2 = 0.6015 \cdot 2p_{z1} + 0.3717 \cdot 2p_{z2} - 0.3717 \cdot 2p_{z3} - 0.6015 \cdot 2p_{z4}$$

$$\psi_3 = 0.6015 \cdot 2p_{z1} - 0.3717 \cdot 2p_{z2} + 0.3717 \cdot 2p_{z3} + 0.6015 \cdot 2p_{z4}$$

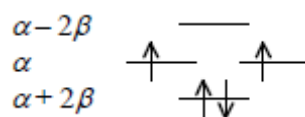
$$\psi_4 = 0.3717 \cdot 2p_{z1} - 0.6015 \cdot 2p_{z2} + 0.6015 \cdot 2p_{z3} - 0.3717 \cdot 2p_{z4}$$

I-4) シクロブタジエンの π 電子エネルギーをヒュッケル法によって計算せよ。シクロブタジエンの基底状態について、フントの規則を適用せよ。シクロブタジエンの安定性を 2 個の孤立エチレン分子の安定性と比較せよ。

永年方程式より、

$$\begin{vmatrix} x & 1 & 0 & 1 \\ 1 & x & 1 & 0 \\ 0 & 1 & x & 1 \\ 1 & 0 & 1 & x \end{vmatrix} = x^4 - 4x^2 = 0 \quad \therefore \begin{aligned} E_1 &= \alpha + 2\beta \\ E_2 &= \alpha \\ E_3 &= \alpha \\ E_4 &= \alpha - 2\beta \end{aligned}$$

シクロブタジエンには 4 個の π 電子が存在する。フントの規則より、最も安定な E_1 に 2 個、 $E_2 \cdot E_3$ に 1 個ずつ電子が配置され、 $E_2 \cdot E_3$ のエネルギー準位に入った電子は、同じスピンを持つ。



以上より、 π 電子エネルギーは、

$$E_{\pi}(\text{cyclobutadiene}) = 2(\alpha + 2\beta) + \alpha + \alpha = 4\alpha + 4\beta$$

エチレンの π 電子エネルギーは、 $2\alpha + 2\beta$ なので、シクロブタジエンと2個のエチレン分子とのエネルギー差は、

$$E = E_{\pi}(\text{cyclobutadiene}) - 2E_{\pi}(\text{ethylene}) = 0$$

よって、シクロブタジエンと2個の孤立エチレン分子のエネルギーは等しい。

I-5) トリメチレンメタンの π 電子エネルギーをヒュッケル法によって計算せよ。トリメチレンメタンの π 電子エネルギーを2個の孤立エチレン分子のエネルギーと比較せよ。

永年方程式より、

$$\begin{array}{l}
 \left| \begin{array}{cccc}
 x & 0 & 0 & 1 \\
 0 & x & 0 & 1 \\
 0 & 0 & x & 1 \\
 1 & 1 & 1 & x
 \end{array} \right| = x^4 - 3x^2 = 0 \\
 \therefore \\
 \begin{array}{l}
 E_1 = \alpha + \sqrt{3}\beta = \alpha + 1.732\beta \\
 E_2 = \alpha \\
 E_3 = \alpha \\
 E_4 = \alpha - \sqrt{3}\beta = \alpha - 1.732\beta
 \end{array}
 \end{array}$$

トリメチレンメタンは4個の π 電子があるため、 π 電子エネルギーは、

$$E_{\pi}(\text{trimethylenemethane}) = 2(\alpha + \sqrt{3}\beta) + \alpha + \alpha = 4\alpha + 3.464\beta$$

2個の孤立エチレン分子とのエネルギー差は、

$$E = E_{\pi}(\text{cyclobutadiene}) - E_{\pi}(\text{ethylene}) = (2\sqrt{3} - 4)\beta = -0.5359\beta$$

I-6) ビシクロブタジエンの π 電子エネルギー準位と π 電子エネルギーを計算せよ

永年方程式より、

$$\begin{array}{l}
 \left| \begin{array}{cccc}
 x & 1 & 1 & 1 \\
 1 & x & 0 & 1 \\
 1 & 0 & x & 1 \\
 1 & 1 & 1 & x
 \end{array} \right| = x^3 - 5x + 4 = 0 \\
 \therefore \\
 \begin{array}{l}
 E_1 = \alpha + \frac{1}{2}(\sqrt{17} + 1)\beta = \alpha + 2.562\beta \\
 E_2 = \alpha \\
 E_3 = \alpha - \beta \\
 E_4 = \alpha - \frac{1}{2}(\sqrt{17} - 1)\beta = \alpha - 1.562\beta
 \end{array}
 \end{array}$$

ビシクロブタンは4個の π 電子があるため、 π 電子エネルギーは、

$$E_{\pi} = 2\left\{\alpha + \frac{1}{2}(\sqrt{17} + 1)\beta\right\} + 2\alpha + \alpha = 4\alpha + 5.124\beta$$