

基礎物理化学(量子論) (担当教員: 林 重彦) レポート 三回目

簡単な解法の解説

ver. 1 (07/16/2019)

間違いを発見した人は、林(hayashig@kuchem.kyoto-u.ac.jp)にご連絡下さい。

[問題 1] 核間反発のクーロンエネルギーは

$$V = \frac{Z^2 e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

である。また、水素なので $Z = 1$ である。 $k_B T = V$ なので、

$$T = \frac{V}{k_B} \text{ である。}$$

[問題 2] 電子配置は以下の通り。

B_2 : $1\sigma^2, 2\sigma^{*2}, 1\pi^2$

C_2 : $1\sigma^2, 2\sigma^{*2}, 1\pi^4$

C_2 の方が結合性軌道を占めている電子の数が多く、また反結合性軌道を占めている電子の数は同じなので、 C_2 の方が結合が強く、解離エネルギーが大きい。

[問題 3] 電子配置は以下の通り。

XeF : $1\sigma^2, 2\sigma^{*2}, 3\sigma^2, 1\pi^4, 2\pi^{*4}, 4\sigma^*$

XeF^+ は、反結合軌道 $4\sigma^*$ を占めている電子を一つ取り除くので、結合が強く結合長が短い。

[問題 4] π 軌道を箱型ポテンシャルの波動関数で近似する。

ブタジエンの場合は、 π 電子の数が 4 個であるので、量子数が $n = 1, 2$ のエネルギー準位を電子が占める。従って、最低励起エネルギーは $n = 2 \rightarrow 3$ の電子の励起のエネルギーとなる。そのエネルギーは、箱型ポテンシャルのエネルギーを用いて

$$\Delta E = \frac{5h^2}{8mL^2}$$

となる。ここで、 $L = 4R$ とする。

オクタテトラエンの場合は、 π 電子の数が 8 個であるので、量子数が $n = 1, 2, 3, 4$ のエネルギー準位を電子が占め、最低励起エネルギーは $n = 4 \rightarrow 5$ の電子の励起のエネルギーとなる。HOMO(最高占有軌道)と LUMO(最低非占有軌道)の絵は、節の数が分かるような絵が描ければよい。

[問題 5] ベンゼンの双極子モーメントは 0、トルエンは 0.4 D であるので、メチル基の置換が一つあたり 0.4 D の双極子モーメントを与えられと考える。メチル基を二つ置換した場合には、双極子モーメントの合成を考える次式の近似により、双極子モーメントが計算できる。

$$\mu_{total} = \left(2\mu^2 (1 + \cos \theta) \right)^{1/2}$$

ここで、 μ はメチル基の置換一つあたりの双極子モーメント、 θ は置換されたメチル基の間の成す角度である。また、三種類のキシレンのうち、対称性により正確な双極子モーメントが得られるものがあることに注意せよ。

[問題 6] 点電荷と点双極子の間の相互作用エネルギーは、プリント No. 7 の p. 3 左下に与えられている。

$$V = -\frac{q\mu \cos \theta}{4\pi\epsilon_0 r^2}$$

安定な配置は、最もエネルギーが低いので、 $\theta = 0$ のときである。従って、向きを逆転した場合は、 $\theta = \pi$ となる。

[問題 7] 熱揺らぎをしている双極子間の平均的な相互作用は、プリント No. 7 の p. 3 左下に与えられている。

$$V = \frac{2\mu^4}{3(4\pi\epsilon_0)^2 k_b T r^6}$$

完全気体(単原子分子)の運動エネルギーは

$$K = \frac{3}{2} k_b T$$

である。完全気体の近似は、運動エネルギーに比較して相互作用エネルギーが無視できるほど小さい場合に妥当となる。従って、運動エネルギーと相互作用エネルギーの大きさを議論する。

[問題 8] プリント No. 9 の p. 5 左上の式を用いて計算される。

$$[A] = \frac{\epsilon_{B2}A_1 - \epsilon_{B1}A_2}{(\epsilon_{A1}\epsilon_{B2} - \epsilon_{A2}\epsilon_{B1})I}$$

$$[B] = \frac{\epsilon_{A1}A_2 - \epsilon_{A2}A_1}{(\epsilon_{A1}\epsilon_{B2} - \epsilon_{A2}\epsilon_{B1})I}$$