

## 問題 7. 分子振動と赤外分光法

フッ化水素(HF)の分子振動について考える。HF を過剰量のアルゴン(Ar)で希釈したものを、12 K で冷却したヨウ化セシウム(CsI)基板上に吹き付けると、ガスは凝縮され基板上に薄膜を形成する。この薄膜は「Arマトリックス」と呼ばれる。このマトリックス中では、HFの回転は無視することができ、加えて Ar と HF 間の分子振動における相互作用も考えなくて良い。結果的に孤立した HF 1 分子の分子振動を、赤外分光法(IR)を用いて独立して測定することができる。またこれによって分子振動を定量的に計測できる。CsI は IR 領域の光を吸収しないので、Ar マトリックス膜内の HF のスペクトルは IR 分光法を用いて容易に測定することができる。スペクトルには  $3953.8 \text{ cm}^{-1}$  に強い IR 吸収ピークが出現した。

HF の分子振動の振動数  $\nu_{\text{HF}}$  は次のように与えられる：

$$\nu_{\text{HF}} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu_{\text{HF}}}}$$

ここで、 $k$  は H と F 間の化学結合のバネ定数を表し、結合次数が増えるにつれて増加する。また  $\mu_{\text{HF}}$  は換算質量であり、次のように定義される：

$$\mu_{\text{HF}} = \frac{m_{\text{H}}m_{\text{F}}}{m_{\text{H}} + m_{\text{F}}}$$

ここで、 $m_{\text{H}}$  と  $m_{\text{F}}$  はそれぞれ H と F の原子の質量である。

1. Ar マトリックス法を用いて測定したフッ化重水素(DF)の IR スペクトルにおける吸収ピークの波数を計算せよ。ただし、D-F 結合のバネ定数は H-F のものと等しいとする。また、F、H、及び D の原子量はそれぞれ 18.998、1.0079、及び 2.0141 とする。

分子振動の量子化されたエネルギー準位  $E_v$  は次のように定義される：

$$E_v = \left(v + \frac{1}{2}\right) h\nu \quad (v = 0, 1, 2, \dots)$$

ここで、 $v$  は振動についての量子数である。

分子振動のエネルギーは量子化されたエネルギー準位にわたって分布しているが、その分配比率は次の因子に比例する：

$$\exp\left(-\frac{E_v}{k_{\text{B}}T}\right)$$

この因子はボルツマン因子と呼ばれ、 $k_{\text{B}}$  はボルツマン定数、 $T$  は絶対温度である。ボルツマン因子は分配比率に比例しているものの、各準位を占める確率と等しいわけではない。よって全てのボルツマン因子を足し合わせても和は 1 にはならず、分配関数  $q_{\text{vib}}$  となる。各準位の正確な分配比率は、この分配関数を規格化定数として用いることで決定することができる。

2. 振動温度  $\theta$  を  $\theta = h\nu/k_{\text{B}}$  と定義する。この振動温度  $\theta$  を用いて、温度  $T$  における分配関数の式を等比級数の和として計算せよ。
3. HF の振動温度を計算せよ。

基板の温度が 26 K まで上昇すると Ar マトリックス内で HF 分子が動き始める。すると、水

素結合を介して 2 つの HF 分子が会合体(HF)<sub>2</sub>を生成するようになり、水素結合に特有のピークが IR スペクトルにおいて観測された。この水素結合は孤立電子対の電子の波動関数と水素原子の持つ電子の波動関数が重なりあうために生じる。水素を供与する分子を「ドナー」と言い、一方で孤立電子対に水素を受け取る分子を「アクセプター」と呼ぶ。2 つの HF 分子間の水素結合は、アクセプターの孤立電子対とドナーの H-F 結合が一直線に整列した状態が最も安定である。この状況では 1 つの水素原子が 2 つのフッ素原子によって共有されている。

4. 上記の説明に基づいて、分子会合体(HF)<sub>2</sub>の構造を描け。ただし、水素結合は点線で表し、またアクセプターのフッ素原子の孤立電子対を明示せよ。
5. IR スペクトルには水素結合を有するアクセプター分子に対応する新たな吸収ピークが出現した。この新たなピークは孤立 HF 分子の IR ピークに比べて低波数側、もしくは高波数側のどちらに現れるだろうか。正しい変化の方向を最も適切な理由とともに選べ。ただし、H-F の振動が F-H-F の振動となり見かけの質量が変化することや、2 つのフッ素原子によって 1 つの水素原子が共有されると H-F 結合の結合次数が減少することを考慮せよ。

- (1)  $k$  は小さくなり、 $\mu$  も小さくなる; ピークの変化を予測することは難しい。
- (2)  $k$  は小さくなり、 $\mu$  は大きくなる。この結果、低波数側に移動する。
- (3)  $k$  は大きくなり、 $\mu$  は小さくなる。この結果、高波数側に移動する。
- (4)  $k$  は大きくなり、 $\mu$  も大きくなる; ピークの変化を予測することは難しい。

IR 吸収において活性なものは振動エネルギー遷移のうち  $\Delta v = +1$  を満たすものである。この遷移は様々なエネルギー準位間で見られる。しかし、温度が低くなると  $v=1 \leftarrow v=0$  という遷移のみを考えるだけで良い。ここで、左方向への矢印は上の準位へのエネルギー遷移を表している。このような近似は  $v=1$  での占有数  $g_1$  が  $v=0$  での占有数  $g_0$  よりも非常に小さいために成り立つ。その結果、 $v=2 \leftarrow v=1$  といったより高いエネルギー準位からのエネルギー遷移は無視できる。

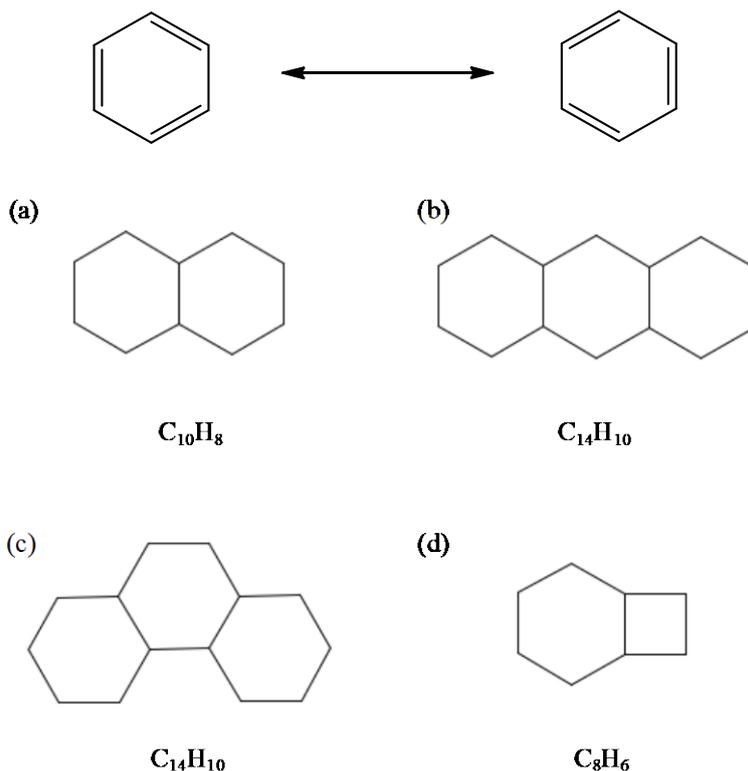
(訳注) IR 吸収において活性なものとは、IR スペクトルにおいてピークが観測されるものという意味である。

6. 吸収ピークを  $3953.8 \text{ cm}^{-1}$  として 12 K と 25 °C での占有数の比率  $g_1/g_0$  をそれぞれ計算せよ。ただし、ある準位の占有数はその準位での分配比率と比例する。

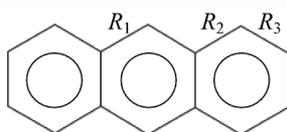
## 問題 8. 芳香族化合物の量子化学

$\pi$  電子の振る舞いは、芳香族化合物の反応性や光物理的性質を理解する上で最も重要な要素である。有機化学における電子論では、電子構造は複数の「共鳴する」電子状態の重ね合わせとして考えられる。

- 以下の例を参考に、その下の全ての化合物に関して可能な共鳴構造を全て描け。原子(核)の位置は動かないことに注意せよ。分子の骨格のみ描かれているので、化学式に合うように適切に結合を書き足すこと。電荷や不対電子が生じないようにすること。

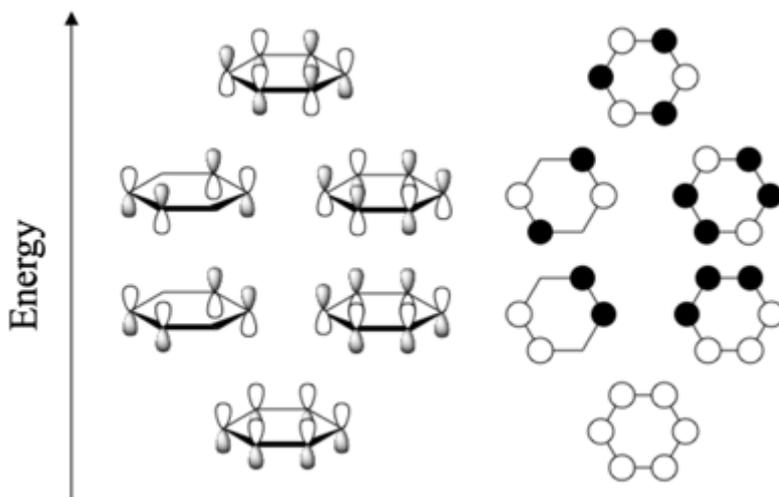


- 現実のベンゼンでは、全ての炭素-炭素結合の長さが  $1.399 \text{ \AA}$  で等しい。このことは、2つのシクロヘキサトリエン共鳴構造は極限的なものであり、それらの重ね合わせが実際の分子の状態であることを意味する。この点を考慮に入れた上で、下図のアントラセン内の結合長  $R_1, R_2, R_3$  を考える。 $R_S$  を典型的な炭素-炭素単結合の長さ  $1.53 \text{ \AA}$  とし、 $R_D$  を C=C 二重結合の長さ  $1.34 \text{ \AA}$  としたとき、 $R_S, R_D, R_1, R_2, R_3$  を長さの短い順に並べよ。



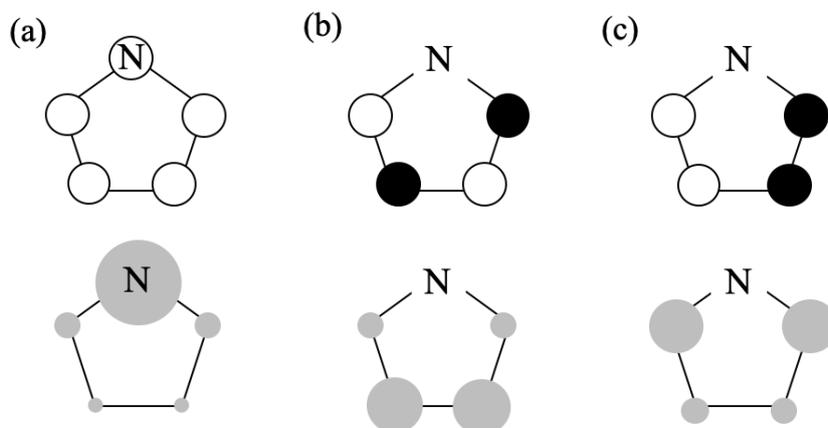
(以下は無理に解く必要はない)

分子の性質は、波動関数によって記述される。共鳴構造はさまざまな物理的性質を議論するのに役立つものの、反応性の予測に用いることは難しい。対して、福井謙一らによって提唱されたフロンティア軌道理論は、分子軌道に基づき反応性の議論を行うのに適している。以下の図には、ベンゼンの6つの分子軌道が例示されている。



上図の左側に示したように、 $\pi$ 軌道は各原子の持つ、分子面に垂直な p 軌道からなる。図中の白と黒は波動関数の符号の正負に対応する。右側には同様の情報がよりシンプルに記してある。

3. ベンゼン、ナフタレン、ピロールにおいて、 $\pi$  電子が占有する分子軌道の個数を求めよ。
4. 以下の事実に基づき、ピロールの HOMO (highest occupied molecular orbital, 最高被占軌道) を描いた図として正しいものを (a) から (c) のうちより選べ。上段には波動関数の正負が白黒で示されている。下段には、電子密度に比例した大きさの円が、原子上に描かれている。
  - 反応は、HOMO において最も電子密度の大きい箇所で行いやすい。
  - ピロールの求電子置換反応は、3位よりも2位で進行しやすい。



5. これらの軌道を、エネルギーの低い順に並べよ。ベンゼンの図を参考にして良い。