

08s3002: 今回,  $\pi$  電子系について考えました. では, 炭素が 6 コ, 二重結合が 3 コのベンゼンと 1,3,5-hex-tri-en [構造式  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$  併記] の違いはどのように表わすのですか? M: 炭素間の隣接関係, トポロジー的接続関係が異なっていますけど, わかってますよね? 隣接原子間の行列要素を  $\beta$  とするわけですから, 永年方程式は異なります. 各自の演習問題としてもいいんですけど, こんな感じですね.

$$\begin{array}{c} \text{ベンゼン} \\ \left| \begin{array}{cccccc} x & 1 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 1 & x & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & x & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & x & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & x & 1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 1 & x \end{array} \right| = 0 \end{array} \quad \begin{array}{c} \text{ヘキサトリエン} \\ \left| \begin{array}{cccccc} x & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & x & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & x & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & x & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & x & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & x \end{array} \right| = 0 \end{array}$$

08s3011: 核分裂がおこる時, 電子はどのような挙動をとるのですか? M: 核反応に関与するレベルのエネルギーと電子の持つエネルギーとは, 桁違いだと思います.

08s3017: 身近で, 化学反応系にほとんど影響しない  $\text{N}_2$  ですが,  $\text{N}_2$  の結合エネルギーが大きいからということだけで用いられるのですか? 他に理由はあるのでしょうか? M: 質問の意味がわかりません. 何に用いられるという話なのでしょうか?

08s3021: Hückel 法ではブタジエンの cis-trans 異性体を考慮しなくても良いということですが, それでは, cis-trans のエネルギー差を求めることはできないのですか? M: 今回の Hückel 法では隣接・結合しているかどうかというトポロジーだけが意味を持ちましたので, 幾何異性体によって行列要素 (分子積分) が異なるような手法を用いれば, 求めることはできるでしょう. まあ, 拡張ヒュッケル以上のレベルということでしょうか.

08s3028: エチレンのところ,  $E = \alpha \pm \beta$  で定量的な値が欲しければ, 実験データから考察して  $\alpha = 0$  (エネルギーの原点),  $\beta = -75 \text{ kJ mol}^{-1}$  ( $< 0$ ) と決まっているが, どのような実験から決めたのか? M: 比較したい物理量に応じて  $\beta$  を決めるようです. 各種の参考書を調べてみてください. // しかし, 共役系に対する 電子理論においては, の値そのものにはあまり重要性はありません. いくつかの書籍から拾ってみると, 状況に応じて結構ばらばらですね.

- 炭化水素の非局在化エネルギー: ベンゼンの値が合うように,  $= -104.5 \text{ kJ/mol}$  (原田, 量子化学 上, p.368)

- ベンゼン系炭化水素の非局在化エネルギーと共鳴エネルギー:  $= -(15 \sim 18) \text{ kcal/mol} = -(62.8 \sim 75.3) \text{ kJ/mol}$  (中島, 現代量子化学の基礎, p.210)
- 芳香族炭化水素のイオン化ポテンシャルと電子親和力:  $= -7.06 \text{ eV} = -681 \text{ kJ/mol}$ ,  $= -2.49 \text{ eV} = -240 \text{ kJ/mol}$  (米澤, 量子化学入門 上, p.150)
- ポリアセンの最低遷移の吸収波長: ナフタレンの波長に合うように,  $= -3.65 \text{ eV} = -352 \text{ kJ/mol}$  (米澤, 量子化学入門 上, p.160)

08s3032: ブタジエン分子の 4 個の分子オービタルの非局在化によるエネルギー安定化は  $E_{\text{ブタジエン}} - E_{\text{エチレン}} = 0.472\beta < 0$  (10.25) でしたが, 無限個の分子オービタルの非局在化によるエネルギー安定化に限りはあるのでしょうか. それともある値に収束するのでしょうか. M: 質問の論理が変. 普通は「それとも」と言えば, 逆説あるいは並列・対立だと思うのですが, 「安定化に限りがある」と「ある値に収束」は共に有限の値という同じことを言っていますね. んで, 無限級数の和が発散するか収束するかは, 級数の性質によりますよネ. 共役鎖や共役環については一般解が得られているようなので, 調べてみてはいかがでしょうか.

08s3040: 折れ線形である水分子を直線形にするなど, 分子の形を変えることは可能なのでしょうか? もしできるとしたら, どのような方法で, どのような力を加えることになるのでしょうか? M: 手で持って引っ張るわけにはいきませんからね :-P 例えば視物質といわれるレチナルの挙動が, どうやって生物の視覚となるのか, 調べてみてはいかがでしょうか?

08s3043: 光子や電子は体積を持ちますか? M: 仮に光子が体積を持っていたとしても, ボース粒子ですから, 複数の粒子が同一の状態をとることができますね. すなわち, 体積に意味があるのでしょうか? また電子については, フェルミ粒子ですし, そもそも電子間でのクーロン反発エネルギーは指数関数的に大きくなるわけで, 体積に意味があるのかなあ……っと.

08s3049: d オービタルの  $d_{z^2}$  の三次元プロットがなぜ図 6.7 [絵は省略] のようになるのか? M: いろんな表現方法があることが, 教科書 p.231 あたりから書かれていますね. 例えば図 6.6 (f) の網掛け部分を中心を通る縦軸の周りに回転させてできる形状 ( $d_0$  は角度  $\phi$  に依存しない) を考えてみてください.

07s3032: 分子の持つ「におい」は分子軌道計算で求めることができますか? M: 神託が欲しいのですか? 私が yes/no を言うことに, どんな意味がありますか? // 「におい」は, 分子軌道計算に限らず, 何らかの定量的な計算で求まるような種類の物理量でしょうか?