

[物理化学標準]

メタン分子 CH_4 の光電子スペクトルには、図 1 のように 2 つのピーク **P**, **Q** が観測される。スペクトルの形状を分子軌道法、原子価結合法に基づいた電子構造を使って解析する。以下の問 (1), (2) に答えよ。

(1) 〈分子軌道法〉

- (a) 4 つの水素原子の 1s 原子軌道関数 φ_j ($j = 1, 2, 3, 4$) の 1 次結合から作られるメタンの対称性を満たした基底関数を考える (図 2)。表 1 を使って、 a_1 対称の軌道が 1 つと、3 重に縮重した t_2 対称の軌道が得られることを示せ。ただし、対称操作によって不変に保たれる 1s 原子軌道関数の個数を数えることで、 φ_j ($j = 1, 2, 3, 4$) を用いたときの基底関数の可約表現の指標が

$$\chi(\hat{E}) = 4, \quad \chi(\hat{C}_3) = 1, \quad \chi(\hat{C}_2) = 0, \quad \chi(\hat{\sigma}_d) = 2, \quad \chi(\hat{S}_4) = 0$$

と求められることを使ってよい。ここで、

a_1 対称の基底関数は $\varphi_1 + \varphi_2 + \varphi_3 + \varphi_4$ に比例し、

t_2 対称の 3 個の基底関数はそれぞれ $\begin{Bmatrix} \varphi_1 + \varphi_2 - \varphi_3 - \varphi_4 \\ \varphi_1 - \varphi_2 + \varphi_3 - \varphi_4 \\ \varphi_1 - \varphi_2 - \varphi_3 + \varphi_4 \end{Bmatrix}$ に比例する。

- (b) 炭素原子の 2s, 2p 原子軌道関数を考える。これらはそれぞれ (a) で示された基底関数との 1 次結合を考えることで、メタンの分子軌道の構成要素となり得る。その理由を a_1 対称、 t_2 対称の基底関数のそれぞれの場合について述べよ。
- (c) 基底状態における価電子の電子配置を $(a_1)^{\boxed{7}}(t_2)^{\boxed{1}}$ と表すとき、 $\boxed{7}$, $\boxed{1}$ にあてはまる整数を答えよ。
- (d) 2 つのピーク **P**, **Q** のうち、一方が他方よりも強く観測される根拠を簡潔に述べよ。ただし、 a_1 対称、 t_2 対称の分子軌道から連続状態への光イオン化の遷移モーメントの大きさが等しいものとする。
- (e) 2 つのピーク **P**, **Q** を与える分子軌道の対称性をそれぞれ推定せよ。
- (f) a_1 対称、 t_2 対称の軌道に対して、軌道エネルギーの値をそれぞれ $\varepsilon(a_1)$, $\varepsilon(t_2)$ とするとき、その大小関係を簡潔な理由とともに答えよ。

(2) 〈原子価結合法〉

- (g) 炭素原子上に想定される混成軌道を何と呼ぶか。
- (h) 空間的に局在した C-H 結合を表す軌道関数から 1 電子を取り去ったメタンの 1 価カチオンの共鳴構造として、4 つの等価な構造を考えることができる (図 3)。 Φ_j ($j = 1, 2, 3, 4$) をカチオンの共鳴構造を記述するための基底関数とするとき、これらの 1 次結合によって記述される、カチオンの 4 つの電子状態を対称性によって分類せよ。
- (i) 上記の問 (h) の結果を使って、2 つのピーク **P**, **Q** のうち、一方が他方よりも強く観測される根拠を簡潔に述べよ。

表1 メタン分子の属する点群 T_d の指標表

	E	$8C_3$	$3C_2$	$6\sigma_d$	$6S_4$	
A_1	1	1	1	1	1	$x^2 + y^2 + z^2$
A_2	1	1	1	-1	-1	
E	2	-1	2	0	0	$(3z^2 - r^2, x^2 - y^2)$
T_1	3	0	-1	-1	1	(R_x, R_y, R_z)
T_2	3	0	-1	1	-1	$(x, y, z), (xy, xz, yz)$

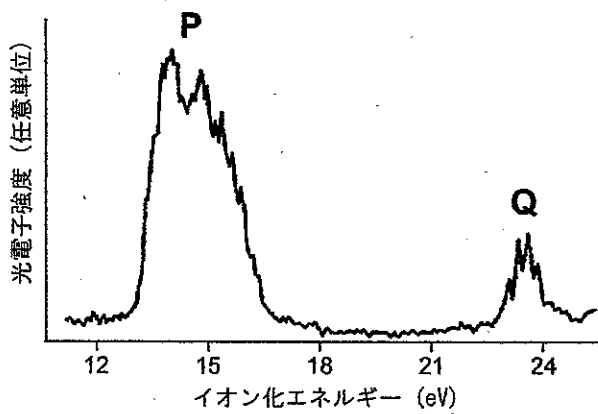


図1 メタン分子の光電子スペクトル

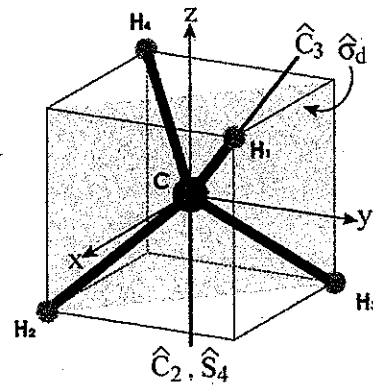


図2 メタン分子に対する対称操作の例と座標軸. j 番目の水素原子の $1s$ 原子軌道関数を φ_j とする.

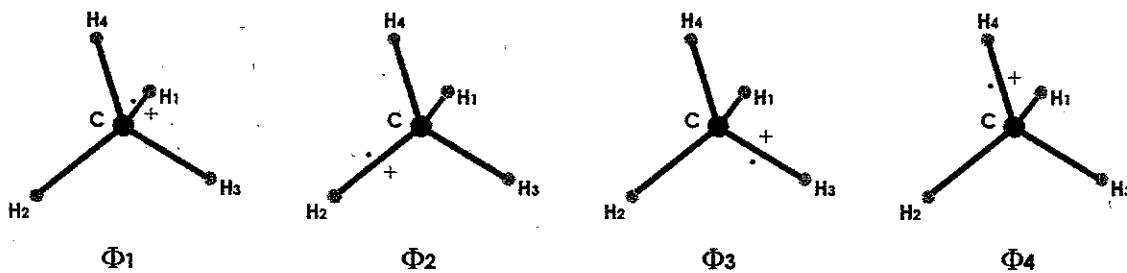


図3 メタン分子の1価カチオンに対する共鳴構造. それぞれの共鳴構造に対応する電子配置を Φ_j ($j = 1, 2, 3, 4$) としている.