2010 年度夏学期 物性化学(担当 北條) 試験対策の補足

作成者：uyan (09 入 S1-37)

解説に載せるのを忘れたことを中心に.

＜試験の傾向について＞

4 年分の問題が skydrive にあがっているので何となく分かると思いますが，試験問題には

・(計算機能だけの)電卓持込可
・大問が 4~5 問
・第 1 問は波動関数の規格化・直交化に関する問題(この 2 年はブラ･ケット記法)
・ヒュッケル法の問題が必ず 1 問はある
・ある物質の物性についてキーワードと字数を指定して論述，みたいな問題が 1･2 問
・π結合・分子間力・磁性・誘電率といったテーマがよく出てるっぽい

といった傾向があるようです. 授業で一応触れられた，多電子系の波動関数･分子軌道の形と化学反応・結晶とバンド理論，などのテーマはまだ出題されていないようです. だからといって特に出題する可能性が高いとも思われませんが.

＜ヒュッケル法について＞

試験解答では変分法を使う割と普通なヒュッケル法を用いましたが，授業ノートでは違う方法でやったようなのでそちらの方法も紹介しておきます. たまにはブラ･ケットで(入力が面倒なので好きではないんですが･･･).

着目する分子の各原子のπ電子原子軌道を $|\varphi_1\rangle, |\varphi_2\rangle, \cdots, |\varphi_n\rangle$ として，分子全体でのπ電子分子軌道を $|\psi\rangle = c_1|\varphi_1\rangle + c_2|\varphi_2\rangle + \cdots + c_n|\varphi_n\rangle$ とおく. $|\psi\rangle$ のエネルギー固有値を E, 分子全体のハミルトニアン演算子を $\hat{H}$ とすると，定義より $\hat{H}|\psi\rangle = E|\psi\rangle$ である. これに

$|\psi\rangle = c_1|\varphi_1\rangle + c_2|\varphi_2\rangle + \cdots + c_n|\varphi_n\rangle$ を代入すると

$c_1\hat{H}|\varphi_1\rangle + c_2\hat{H}|\varphi_2\rangle + \cdots + c_n\hat{H}|\varphi_n\rangle = c_1E|\varphi_1\rangle + c_2E|\varphi_2\rangle + \cdots + c_nE|\varphi_n\rangle$ を得るが,

この式の両辺に $\langle\varphi_i|$ を作用させると

$$c_1\langle\varphi_i|\hat{H}|\varphi_1\rangle + c_2\langle\varphi_i|\hat{H}|\varphi_2\rangle + \cdots + c_n\langle\varphi_i|\hat{H}|\varphi_n\rangle = c_1E\langle\varphi_i|\varphi_1\rangle + c_2E\langle\varphi_i|\varphi_2\rangle + \cdots + c_nE\langle\varphi_i|\varphi_n\rangle$$

となる. ここで

$\left\langle \varphi_i \middle| \hat{H} \middle| \varphi_j \right\rangle = H_{ij}$, $\left\langle \varphi_i | \varphi_j \right\rangle = S_{ij}$ とおき， $i=1$ から $i=n$ まで $\left\langle \varphi_i \right|$ を作用させてみると

$$\begin{cases} H_{11}c_1 + H_{12}c_2 + \cdots + H_{1n}c_n = ES_{11}c_1 + ES_{12}c_2 + \cdots + ES_{1n}c_n \\ H_{21}c_1 + H_{22}c_2 + \cdots + H_{2n}c_n = ES_{21}c_1 + ES_{22}c_2 + \cdots + ES_{2n}c_n \\ \vdots \\ H_{n1}c_1 + H_{n2}c_2 + \cdots + H_{nn}c_n = ES_{n1}c_1 + ES_{n2}c_2 + \cdots + ES_{nn}c_n \end{cases}$$

つまり

$$\begin{pmatrix} H_{11} - ES_{11} & H_{12} - ES_{12} & \cdots & H_{1n} - ES_{1n} \\ H_{21} - ES_{21} & H_{22} - ES_{22} & \cdots & H_{2n} - ES_{2n} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ H_{n1} - ES_{n1} & H_{n2} - ES_{n2} & \cdots & H_{nn} - ES_{nn} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ \vdots \\ c_n \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ \vdots \\ 0 \end{pmatrix} \qquad \cdots ①$$

という連立方程式が得られる．

ここで，ヒュッケル法では次の仮定をする．

I $\left\langle \varphi_i | \varphi_j \right\rangle = \delta_{ij} = \begin{cases} 1 & (i = j) \\ 0 & (i \neq j) \end{cases}$

II $\left\langle \varphi_i | \hat{H} | \varphi_j \right\rangle = \begin{cases} \alpha & (i = j) \\ \beta & (i \neq j,\ \text{原子}\, i \,\text{と原子}\, j \,\text{の間に結合があるとき}) \\ 0 & (i \neq j,\ \text{原子}\, i \,\text{と原子}\, j \,\text{の間に結合がないとき}) \end{cases}$

この仮定を用いると ①式は

$$\begin{pmatrix} \alpha - E & \beta & \cdots & * \\ \beta & \alpha - E & \cdots & * \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ * & * & \cdots & \alpha - E \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ \vdots \\ c_n \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ \vdots \\ 0 \end{pmatrix}$$

となり(＊は分子の形によって β だったり 0 だったりする)，この連立方程式に物理的に意味のある，非自明な解が存在するように $\begin{vmatrix} \alpha - E & \beta & \cdots & * \\ \beta & \alpha - E & \cdots & * \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ * & * & \cdots & \alpha - E \end{vmatrix} = 0$ を充たす E を求める．

※同じヒュッケル法ですから，得られる式は変分法を用いたものと結局同じになります．

＜出席表の問題で扱った題材＞

出席表でやった問題も結構重要なので時間がある人は確認しておくといいかもしれません．以下が題材のリストです．

4/8：水とアルコールの物性値－物性値を決める要因
4/15：状態を記述する方法－ブラ･ケット
4/22：sp^3 混成軌道の規格直交化性
5/6：金属錯体の磁性－d 軌道の電子配置
5/13：二電子系の波動関数とエネルギー固有値
5/20：ヒュッケル法－アリルラジカル
5/27：密度行列の計算
6/3：芳香族の安定性－共鳴安定化エネルギー
6/10：レチナール分子のπ電子分子軌道－cis-trans 異性化
6/17：分子の双極子モーメント・分極率の計算
6/24：van del Waals 球の体積と実際の分子体積
7/8：分子と物性を繋ぐもの－~~そして伝説へ~~