物理化学及び演習　Problem set Ⅲ

山下・牛山研究室 M1 水口

採点基準（成績ではありません。ミスは微減点です。）

Ⅲ-3	(a)それらしいものを描いている	2 点
	(b)　〃	1 点
Ⅲ-2	〃	2 点
Ⅱ-3	〃	2 点×4
Ⅲ-4	$(C_2H_2)_n$ と $(CH)_n$ の違い	1 点
	どちらが安定か	1 点

Ⅲ-1) ヒュッケル分子軌道を用いると n 炭素の環状ポリエンについて下記が得られる。

$$\psi_j = n^{-\frac{1}{2}}\sum_l^n \exp\left(\frac{2\pi i}{n} jl\right)\phi_l \ , \ x = \frac{\alpha - E}{\beta} = -2\cos\frac{2j\pi}{n} \ , \ j = 0,1,\ldots,n-1$$

(a) 上記の式に j=0-5 を適用し、ベンゼンの分子軌道とエネルギーを得よ。

(b) j=6 の式が j=0 の式と等しいことを示せ。

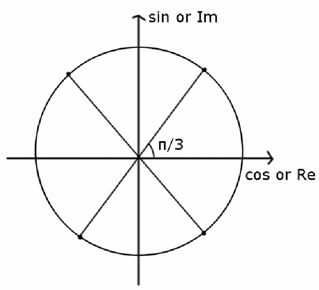
(c) ベンゼンでは、j=1 と j=-1 は異なる縮退した複素係数の分子軌道を与える。これらを導き、その線形結合で実係数の分子軌道を見出せ。その実係数の軌道を図示せよ。

(d) 実係数の分子軌道が直行していることを示せ。

(e) エネルギーを j の関数としてプロットせよ。(例えば、j=-4~-8 と j=0~3)

(f) それぞれのエネルギーの状態数をプロットせよ。

(a) 問題文だとΨの式にタイプミスがあります。
ベンゼンは 6 炭素なので n=6 です。なので l =1~6、j=0~5 を代入します。実平面または複素平面の単位円上でπ/3 ずつ動かしていけば良いかと思います。



$$E_0 = \alpha + 2\beta$$

$$\psi_0 = \frac{1}{\sqrt{6}}(\phi_1 + \phi_2 + \phi_3 + \phi_4 + \phi_5 + \phi_6)$$

$$E_1 = \alpha + \beta$$

$$\psi_1 = \frac{1}{\sqrt{6}}\left(\phi_1 + \exp\left(\frac{\pi i}{3}\right)\phi_2 + \exp\left(\frac{2\pi i}{3}\right)\phi_3 - \phi_4 - \exp\left(\frac{\pi i}{3}\right)\phi_5 - \exp\left(\frac{2\pi i}{3}\right)\phi_6\right)$$

$$E_2 = \alpha - \beta$$

$$\psi_2 = \frac{1}{\sqrt{6}}\left(\phi_1 + \exp\left(\frac{2\pi i}{3}\right)\phi_2 - \exp\left(\frac{\pi i}{3}\right)\phi_3 + \phi_4 + \exp\left(\frac{2\pi i}{3}\right)\phi_5 - \exp\left(\frac{\pi i}{3}\right)\phi_6\right)$$

$$E_3 = \alpha - 2\beta$$

$$\psi_3 = \frac{1}{\sqrt{6}}(\phi_1 - \phi_2 + \phi_3 - \phi_4 + \phi_5 - \phi_6)$$

$E_4 = \alpha - \beta$ $\psi_4 = \frac{1}{\sqrt{6}}\left(\phi_1 - \exp\left(\frac{\pi i}{3}\right)\phi_2 + \exp\left(\frac{2\pi i}{3}\right)\phi_3 + \phi_4 - \exp\left(\frac{\pi i}{3}\right)\phi_5 + \exp\left(\frac{2\pi i}{3}\right)\phi_6\right)$
$E_5 = \alpha + \beta$ $\psi_5 = \frac{1}{\sqrt{6}}\left(\phi_1 - \exp\left(\frac{2\pi i}{3}\right)\phi_2 - \exp\left(\frac{\pi i}{3}\right)\phi_3 - \phi_4 + \exp\left(\frac{2\pi i}{3}\right)\phi_5 + \exp\left(\frac{\pi i}{3}\right)\phi_6\right)$

(b)　問題文に明記してませんがベンゼンの続きで n=6 です。

j=6 を代入すると

$$\cos\frac{2j\pi}{n} = \cos\frac{12\pi}{6} = 1 \quad , \quad \exp\left(\frac{2\pi i}{n} jl\right) = \exp\left(\frac{12\pi}{6} il\right) = \exp(2\pi il) = 1$$

j=0 を代入すると

$$\cos\frac{2j\pi}{n} = \cos\frac{0\pi}{6} = 1 \quad , \quad \exp\left(\frac{2\pi i}{n} jl\right) = \exp\left(\frac{0\pi}{6} il\right) = \exp(0\pi il) = 1$$

となり同じです。環状分子なので。

(c)　j=1,j=-1 を代入すると

$$\psi_1 = \frac{1}{\sqrt{6}}\sum_l^6 \exp\left(\frac{\pi}{3} il\right) = \frac{1}{\sqrt{6}}\sum_l^6 \left\{\cos\left(\frac{\pi}{3} l\right) + i\sin\left(\frac{\pi}{3} l\right)\right\}$$

$$\psi_{-1} = \frac{1}{\sqrt{6}}\sum_l^6 \exp\left(-\frac{\pi}{3} il\right) = \frac{1}{\sqrt{6}}\sum_l^6 \left\{\cos\left(\frac{\pi}{3} l\right) - i\sin\left(\frac{\pi}{3} l\right)\right\}$$

となります。なので係数を実にするのは

$$\psi_+ = \psi_1 + \psi_{-1} = \frac{1}{\sqrt{6}}(2\phi_1 + \phi_2 - \phi_3 - 2\phi_4 - \phi_5 + \phi_6)$$

$$\psi_- = \frac{\psi_1 - \psi_{-1}}{i} = \frac{1}{\sqrt{6}}(\phi_2 + \phi_3 - \phi_5 - \phi_6)$$

直交の条件は、内積が 0、つまり 2 軌道の積の全空間積分が 0 になれば OK です。ここでヒュッケル近似では重なり積分は同じ軌道同士で 1、違う軌道同士では 0 と仮定しているので

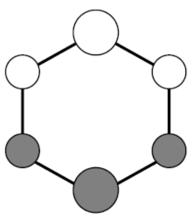
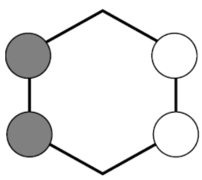
$$\int \phi_i \phi_j = \delta_{ij}$$

です。これを用いて積を計算してみると、上述の 2 軌道の積は

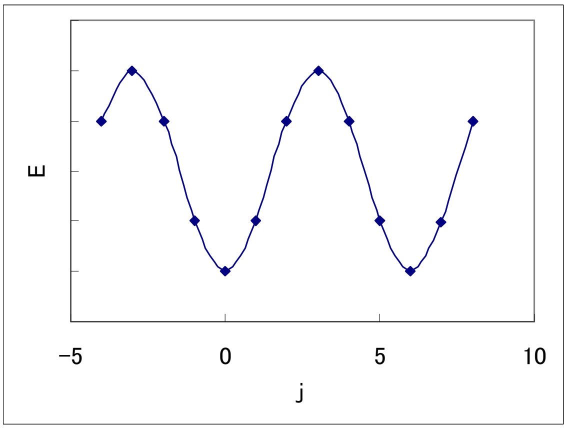
$$\int \psi_+ \psi_- d\tau = \frac{1}{6}\int (2\phi_1 + \phi_2 - \phi_3 - 2\phi_4 - \phi_5 + \phi_6)(\phi_2 + \phi_3 - \phi_5 - \phi_6) d\tau$$

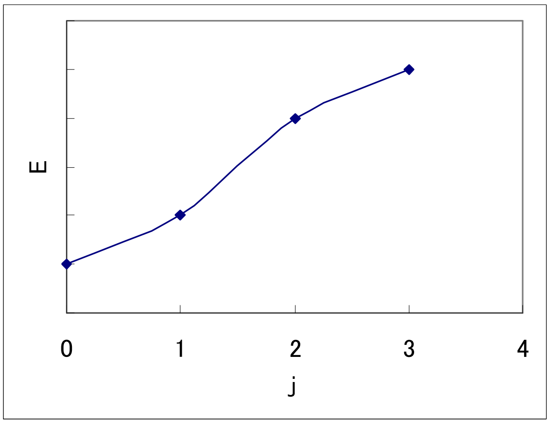
$$= \frac{1}{6}(0 + 1 - 1 - 0 + 1 - 1) = 0$$

となり直交しています。図示すると以下の通りです。

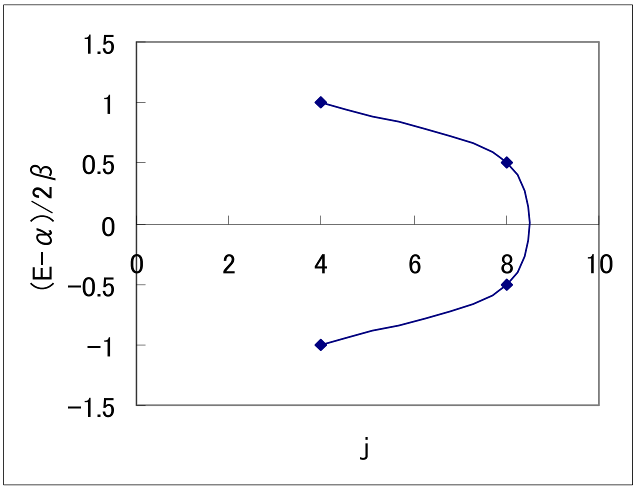
$\Psi_+ =$ 　　$\Psi_- =$ 

(d)　　これもベンゼンの続きで n=6 です。cos なので下図のようになります。





(ア)上図で同じ高さにあるのが同じエネルギーです。その数をプロットすればよいので下図のようになります。簡単のため縦軸を(E-α)/2β=cos(2jπ/n)としています。

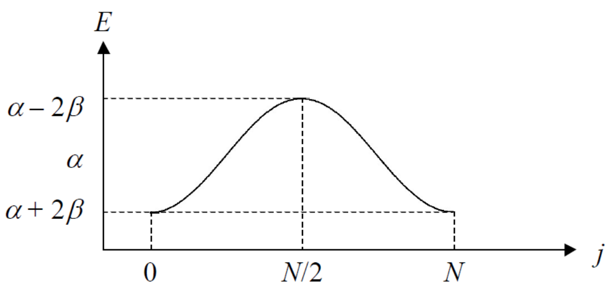


Ⅲ-3)　非常に大きな数 N 個の炭素で構成された環状ポリエンについて
(a)　　ヒュッケル近似でのエネルギー曲線の概形を描け。
(b)　　DOS 図曲線の概形を描け。（DOS=dN/dE）

(a)　　Ⅱ-1 に示されているように、ヒュッケル近似でのエネルギーは

$$E = \alpha + 2\beta\cos\frac{2j\pi}{N}$$

です。したがって、エネルギー曲線は cos カーブになります。



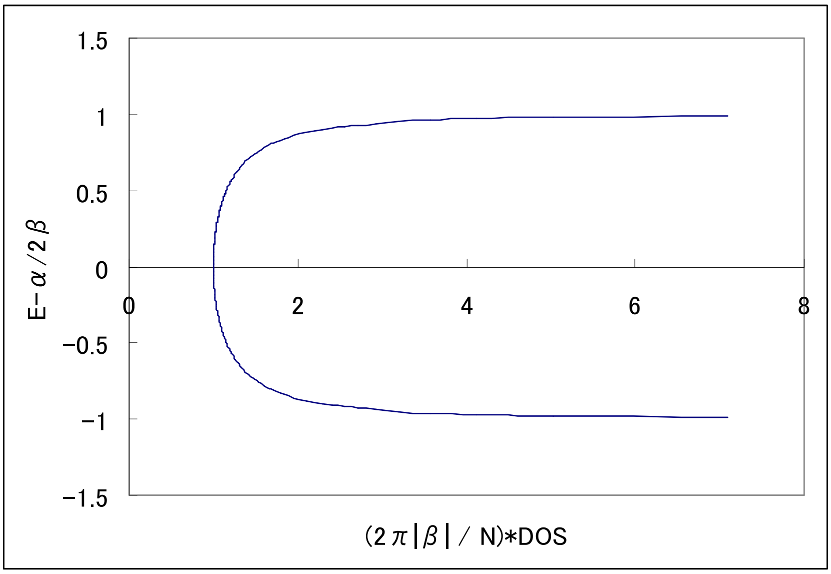
(b)　　DOS=Density Of States=状態密度=エネルギーE~E+dE にどれくらいの密度（≒頻度）で軌道があるかです。上図より、E=α周辺では j 増加の傾きが寝ていて状態密度が少なく、E=α±2β付近では j 増加の傾きが立っていて状態密度が多い

と言えます。なのでグラフの概形はそのようになります。
より詳細には、状態数 j を E で微分することによって求められます。また、1 つの軌道にはアップスピンとダウンスピンの 2 つの電子状態があります。従って、

$$DOS = 2\times\frac{dj}{dE} = 2\left(\frac{dE}{dj}\right)^{-1} = 2\times\left\{2\beta\left(-\frac{2\pi}{N}\right)\sin\frac{2j\pi}{N}\right\}^{-1} = -\frac{N}{2\pi\beta}\frac{1}{\sin\left(\frac{2j\pi}{N}\right)}$$

$$= -\frac{N}{2\pi\beta}\frac{1}{\sqrt{1-\cos^2\left(\frac{2j\pi}{N}\right)}} = -\frac{N}{2\pi\beta}\frac{1}{\sqrt{1-\left(\frac{E-\alpha}{2\beta}\right)^2}}$$

となり、下図のようになります。



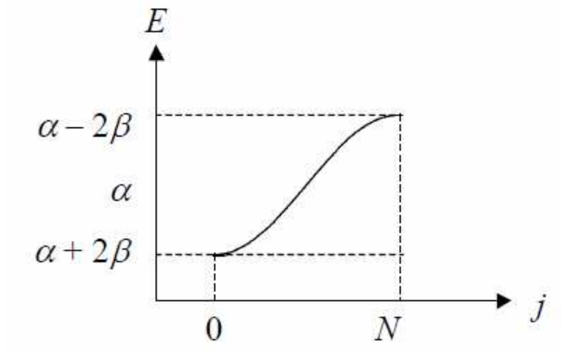
!!このグラフを縦軸と横軸逆に書いていた人を、間違いと採点したかもしれません！その場合は加点しますので、水口までご連絡ください(研究室の HP にメアドが載ってます)。!!

Ⅲ-2) 非常に大きな数 N 個の炭素で構成された鎖状ポリエンについて
(a) ヒュッケル近似でのエネルギー曲線の概形を描け。
(b) DOS 図曲線の概形を描け。

(a) 前回のプリントでやりましたが、鎖状ポリエンの一般式は

$$E = \alpha + 2\beta\cos\frac{j\pi}{N+1}$$

です。従ってやはりエネルギーは cos カーブになりますが、範囲はπまでです。



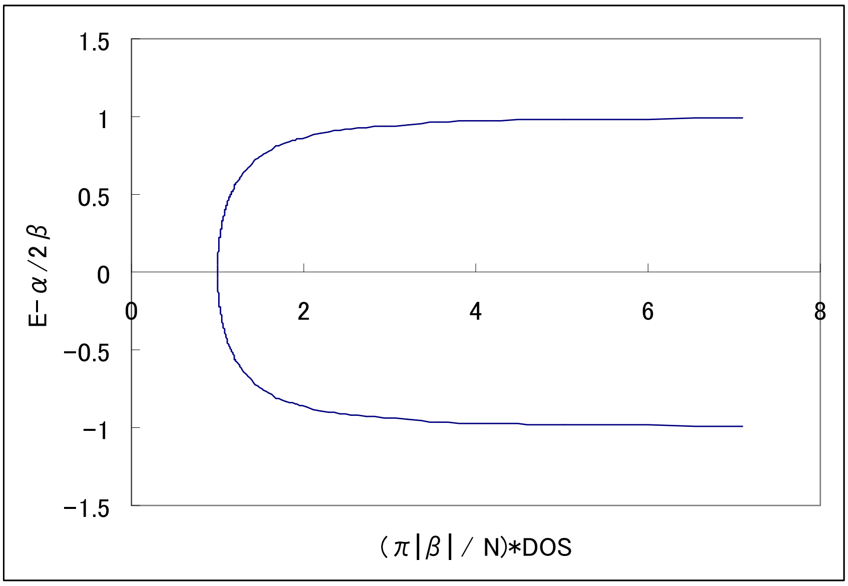
(b)　環状と同様に、E=α周辺ではｊ増加の傾きが寝ていて状態密度が少なく、E=$\alpha\pm2\beta$付近ではｊ増加の傾きが立っていて状態密度が多いと言えます。また

$$E=\alpha+2\beta\cos\frac{j\pi}{N+1}=\alpha+2\beta\cos\theta$$

を用いてⅢ-3 と同様に微分すれば

$$DOS=2\times\frac{dj}{dE}=\frac{N}{\pi\beta}\frac{1}{\sin\left(\frac{j\pi}{N}\right)}=-\frac{N}{\pi\beta}\frac{1}{\sqrt{1-\cos^2\left(\frac{j\pi}{N}\right)}}$$

となり、Ⅲ-3 とほとんど同じグラフになります。（横軸の値が倍ですが）



Ⅲ-4) 環状でない１次元の系の固有関数は以下の形を持つ。

$$\psi_k = \exp(ikx)U_k(x), \quad -\frac{\pi}{a} < k < \frac{\pi}{a}$$

これを、以下のブロッホ和の形に近似できる。

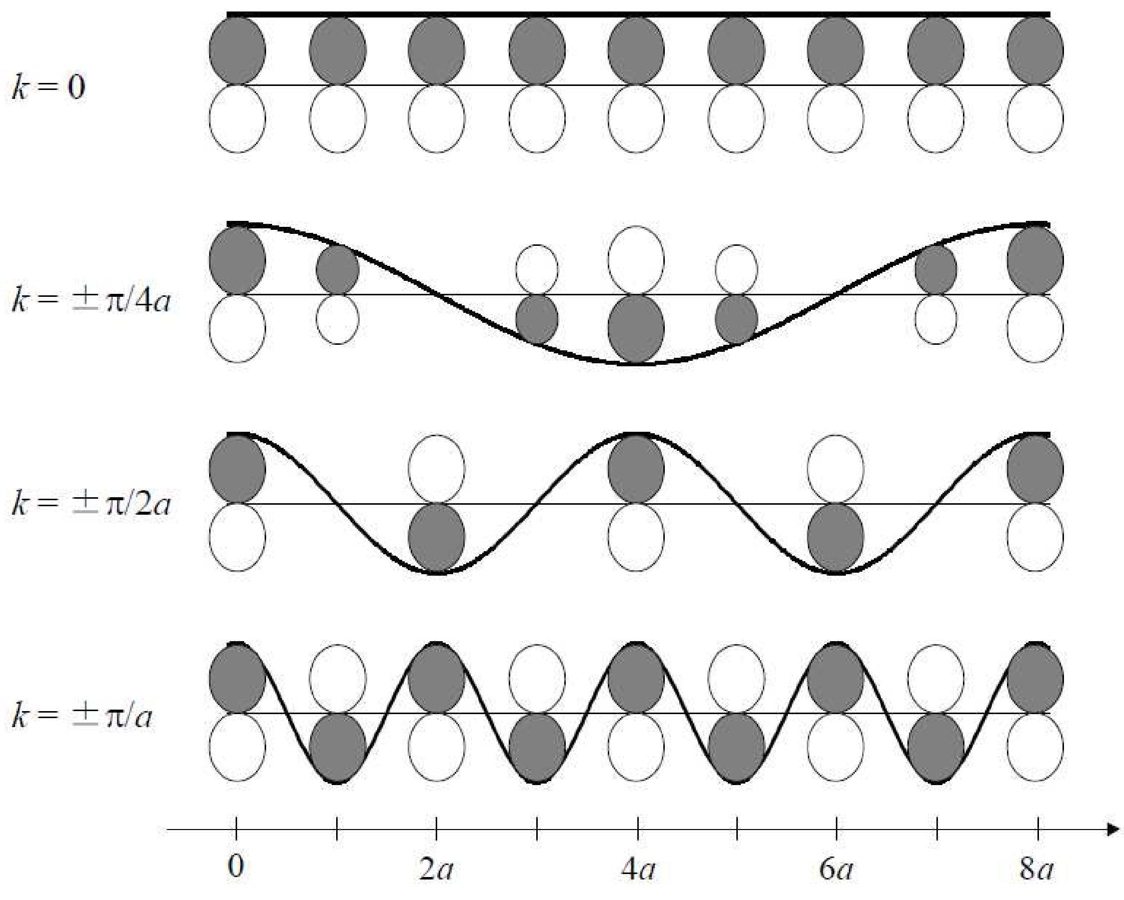
$$\psi_k = \exp(iksa)U_k(sa), \quad -\frac{\pi}{a} < k < \frac{\pi}{a}$$

ここで、U(sa)は周期境界の基底関数系である。全てトランスなポリアセチレンについて、以下の波数におけるブロッホ和の実部と虚部の概形を描け。a は C-C 間結合の長さである。

(a)k=0　(b)k=±π/4a　(c) k=±π/2a　(d) k=±π/a

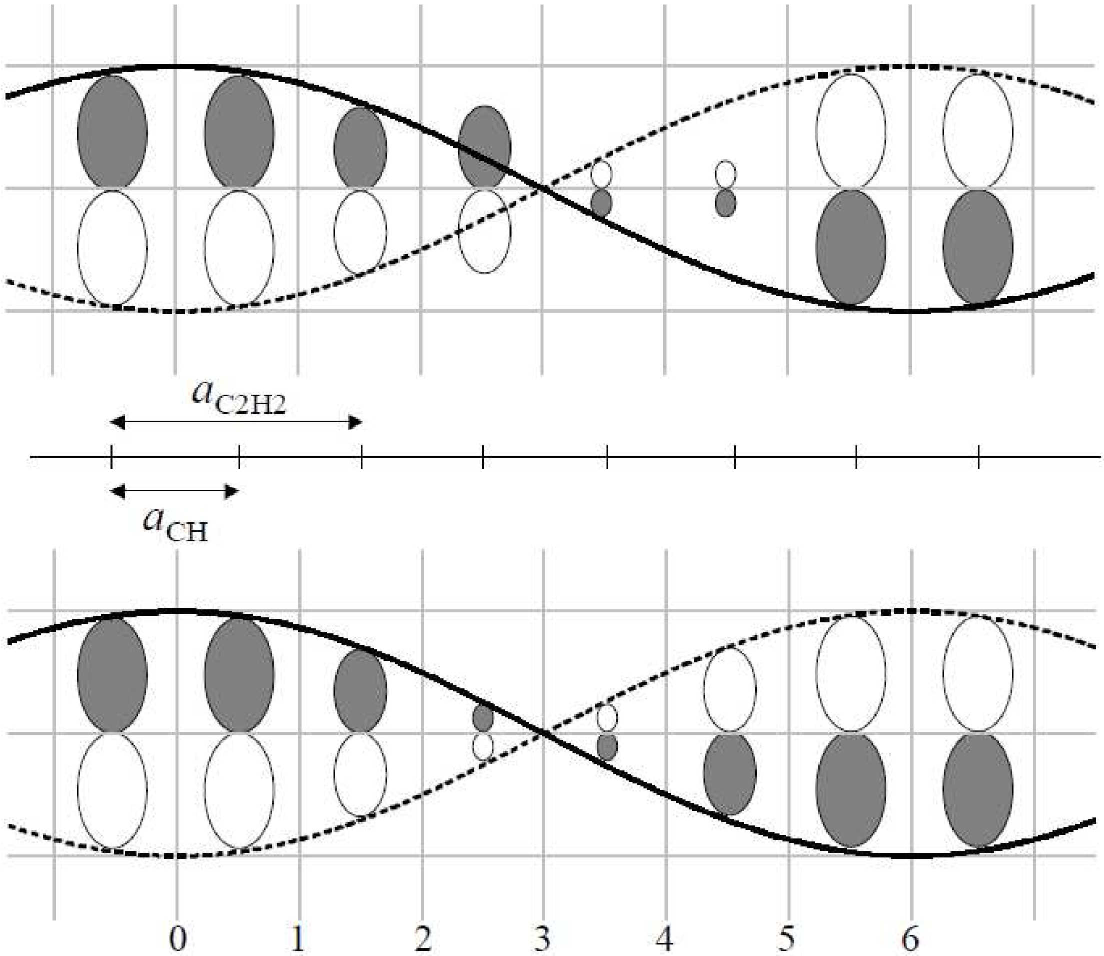
ブロッホ和において周期境界の基底関数系は、格子（この場合炭素鎖）と同じ周期性を持ちます。授業中にお話がありましたが、U は原子の p 軌道関数のようです。

オイラーの公式 exp(iksa)=cos(ksa)+isin(ksa)を用い、実部は cos なので以下のようになります。虚部は sinθ=cos(θ-π/2)よりこれから位相をπ/2(つまり k=π/4a なら図で 2a 分)ずらしたものなので割愛します。また、±に関しても、互いに位相が逆転するというだけです。



Ⅲ-5)　概略図を用い、$|k| = \pi/3a$ の$(C_2H_2)_n$のブロッホ和が、$|k| = \pi/6a$ の$(CH)_{2n}$のブロッホ和と異なることを示せ。どちらがエネルギー的に安定だろうか？

それぞれの波動関数は下記のようになる。このとき、C_2H_2は繰り返し単位が２原子なので軌道の変化は２原子ずつでなくてはならない。従って$(CH)_{2n}$の方が正しい波動関数に合い易く、エネルギーが低い。



上が$(C_2H_2)_n$，下が$(CH)_{2n}$