

分子分光学 (20260622) M: 以下は宮本のコメント

- 22S2015:** 基準振動とは普通の分子振動と何が違うのですか? M: “普通の分子振動”が何を表すのか、微妙ですが、一般の振動は、基準振動の重ね合わせで表現されます。// 任意のベクトルが単位ベクトルの重ね合わせ (線形結合) で表現できることと同じ。// 教科書 5 章と 13 章から 5.1-5.7, 13.5, 13.13.9-13.10 の各節を読めばいいのでは?
- 23S2022:** 直積の計算について疑問が浮かびました。大きな行列同士の計算だと感じましたが、具体的な計算方法は 2×2 の行列のかけ算と同じではないのですか? M: 直積行列の行列要素の求め方 (一般の行列要素) も示したのだが、伝わってなくて残念。また行列の計算も分かっていないようで、非常に残念。// 二つの行列の積 $\mathbf{AB} = \mathbf{C}$ を考えると、行列 \mathbf{C} の (i, j) 要素は
$$c_{ij} = \sum_{k=1}^N a_{ik} b_{kj}$$
 (ただし \mathbf{A} の列の数と \mathbf{B} の行の数は同じ N とする) になります。一方、二つの行列の直積 $\mathbf{A} \otimes \mathbf{B} = \mathbf{D}$ を考えると、行列 \mathbf{A} の (p, q) 要素と \mathbf{B} の (r, s) 要素を用いると \mathbf{C} の p, r 行 q, s 列の要素は $d_{pr;qs} = a_{pq} b_{rs}$ です (p, r 行は、 p と r の積ではないことを示すためにカンマで区切っている)。この様に、(普通の) 行列の “積” と “直積” は、全く違います。
- 23S2052:** 群論による選択律では禁制となる遷移が、振電相互作用によって観測される場合、選択律はどのような範囲まで有効だと考えればよいのですか? M: どの振動モードと結合して遷移許容となるかは、群論によりわかる。
- 24S2002:** 直積で作れない素数の次元数の軌道は他の軌道と比べて特別な意味を持ちますか M: 言語明瞭、意味不明瞭。// “素数次元の軌道”とは何のことか? // “直積で作れない…軌道”という事は、“直積で作れる軌道”もあることを暗示している。しかしこれらはどういう意味か? 直積でどうやって軌道を作るのか??
- 24S2009:** ベンゼンの $\pi\pi^*$ 遷移のエネルギーはヒュッケル法でどこまで説明ができ、ヒュッケル法だけで実験の吸収スペクトルは説明できるのですか? M: 群論ではエネルギーの大小については何も言っていない。// ヒュッケル法は、経験的なパラメータを用いている。“経験的なパラメータ”とは、実験値に合うように調整するパラメータのこと。詳細については、分子軌道法に詳しい書籍などを参照。// ヒュッケル法、ハートリー・フォック法、さらにそれを越えて関連エネルギーを求める方法 (配置間相互作用または摂動 (メラウ・プリセット法)) などは、マッカーリ・サイモンの教科書にも記載があるので、まずはそれらをよく読めばいいのでは? 他にももっと上級の本もあるし、自分で勉強すればいいのでは?
- 24S2012:** 振電相互作用の影響が大きいと分子の構造はどうなりますか M: 分子の構造との直接の関係はなさそうですが、私は詳しく知りません。調べて分かったら、教えてくださいネ ;-)
- 24S2036:** 同じ基質を用いても光反応と熱反応では異なる生成物が得られることがあるが、熱反応とは違う経路で反応を進めるには、光以外にどのようなものを用いればよいだろうか。M: 触媒を工夫する、とか。
- 24S2040:** 直積を計算して行列の次元を拡張すると、行列式の要素数が増えて処理する上で不便なように感じたのですが、実際どのようなメリットがあるのですか? M: 微妙に誤解の予感。必要な時に必要なことをすればいいだけでは? // 行列式を求めるためには、行列にある制限があります。通常の行列の積を計算するときにも、また別の制限があります。しかし直積には制限はありません。直積と行列式は、使用される場面や目的が全く違うのでは??
- 24S2054:** 聞きそびれてしまったのですが、ベンゼンの吸収スペクトルの 230~270nm に見える波長は振動構造で振電相互作用を表すということなのでしょうか? M: そうです。