

# Preparatory Problems IChO 2012

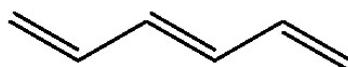
## Theoretical Problems



### 問18. 井戸型ポテンシャル問題と共役ポリエン

共役結合をもつ分子の $\pi$ -電子のエネルギー準位は計算により求めることができ、その正確さは用いた計算モデルの複雑さに依存する。最も洗練され、最も正確な方法は、多粒子シュレディンガー方程式を解く複雑な理論計算法である。これに対し、複数の $\pi$ 電子を独立して井戸型ポテンシャルで取り扱う方法は、簡易ではあるが、 $\pi$ -電子のエネルギー準位を計算する上で有効である。このモデルは、エチレンや共役二重結合を持つ分子の $\pi$ 電子のエネルギーや電子スペクトルを決定するのに使用することができる。この問題では、エチレンの $\pi$ 電子の状態を表わすのに井戸型ポテンシャルモデルを使用しなさい。また、直鎖状あるいは環状の共役分子についても同様に使用しなさい。

井戸型ポテンシャルモデルでは、 $\pi$ 電子が共役 $\pi$ 結合の全長にわたって自由に動けるものとしてそのエネルギー準位を得る。下に示す*trans*-1,3,5-ヘキサトリエンは、共役 $\pi$ 結合をもち、分枝構造のない炭化水素の一例である。



**trans-1,3,5-hexatriene**

波長 $\lambda = nL/2$ の波長をもつ電子の波動関数に対して許容される量子状態を考える。ここで、 $n$ は $n = 1$ で始まる整数であり、 $L$ はその分子の長さを表わす。エチレンの実効的な分子長は $L = 289$  pm ( $1$  pm =  $10^{-12}$  m と別表にて与えられている) で、*trans*-1,3,5-ヘキサトリエンは $L = 867$  pm である。これらの分子の $\pi$ 電子に許容されるエネルギー状態は式1 (Eq.1) で表わされる。

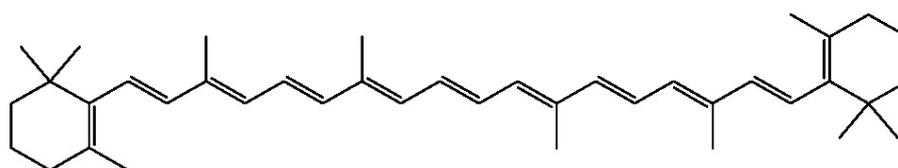
$$E_n = \frac{n^2 h^2}{8m_e L^2} \quad (\text{Eq. 1})$$

式1において、 $n$ はそのエネルギー状態の量子数を表わし、1から $\infty$ の整数をとる。 $h$ はJ·sの単位をもつプランク定数 (別表にてプランク定数 $h = 6.6261 \cdot 10^{-34}$  J·s と与えられている) で、 $m_e$ はキログラム単位における電子の質量 (別表にて $m_e = 9.10938215 \cdot 10^{-31}$  kg と与えられている)、 $L$ はメートル単位の井戸型ポテンシャルの辺の長さである。計算は、与えられた定数の最初の二桁を使って行いなさい。

- a) 井戸型ポテンシャルを使用して、以下のことを決定しなさい。

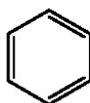
- i. エチレン中の $\pi$ 電子の最初の（より安定な）二つのエネルギー準位
- ii. 1,3,5-ヘキサトリエン中の $\pi$ 電子における最初の（より安定な）四つのエネルギー準位

- b) 電子対形成に関するパウリの排他則（訳者補足：どの軌道にも二つより多くの電子が入ることができず、もし二つの電子が一つの軌道を占める場合はそのスピンは対にならなければならない）を考慮して、各化合物のエネルギー準位を $\pi$ 電子で満たしたとき、電子が占有する最もエネルギーの高い準位の主量子数 $n$ を求めなさい。
- c) 各化合物において、一つ $\pi$ 電子を励起するのに必要な光の波長を求めなさい。なお、 $\pi$ 電子は最もエネルギーの高い占有状態から最もエネルギーの低い非占有状態へ遷移するものとし、計算の際はそれらのエネルギー準位を使用しなさい。（訳者注：光速 $c$ は準備問題集の前書きで与えられている。 $c=2.9979 \cdot 10^8$  m/s）
- d) ニンジンのオレンジ色は $\beta$ -カロチンによるものである。井戸型ポテンシャルモデルを用いて、最高占有状態と最低非占有状態間のエネルギー差を予測しなさい。このエネルギー差を用いて、 $\beta$ -カロチンによる光の吸収の最大波長を求めなさい。なお、 $\beta$ -カロチンの分子長は $L = 1850$  pmである。



*trans*- $\beta$ -carotene

いくつかの分子は環状の共役 $\pi$ 電子系を有している。ベンゼンとコロネンは代表例である。



benzene



coronene

環状に $\pi$ 電子が分布している分子に対しては、式2に示す量子化されたエネルギー状態が与えられる。

$$E_n = \frac{n^2 h^2}{8\pi^2 m_e R^2} \quad (\text{Eq. 2})$$

この場合、量子数 $n$ は0から $\pm\infty$ の間の整数をとり、 $R$ は環の半径(単位はm)である。直線状分子の井戸型ポテンシャルモデルと異なり、環状分子では時計回りおよび反時計回りに対応してそれぞれ正および負の整数をとることができる。また、環状分子では、 $n=0$ の量子状態も取り得る。この問題においてはベンゼンの環半径を139 pm、コロネンの環半径を368 pmと仮定しなさい。

- e) 環状井戸型ポテンシャルを使用して、ベンゼンの $\pi$ 電子系のエネルギー準位を説明しなさい。全ての占有エネルギー準位と最低非占有エネルギー準位をエネルギー準位図にして表わしなさい。エネルギー準位図を作成する際はパウリの排他則を考慮し、また、複数の状態が同じエネルギー準位を取り得ることに注意しなさい。なお、複数の状態が同じエネルギー準位を取り得ることは縮退状態と呼ばれる。解答の際は $\pi$ 電子の数が正しいことに確認しなさい。計算は、与えられた定数の最初の二桁を使って行いなさい。
- f) コロネンのエネルギー準位図を描き、すべての占有エネルギー準位と最低非占有エネルギー準位に対する量子化されたエネルギー値を計算しなさい。計算は、与えられた定数の最初の二桁を使って行いなさい。
- g) ベンゼンおよびコロネンにおける、最高占有準位および最低非占有準位間のエネルギー差をそれぞれ計算しなさい。
- h) ベンゼンまたはコロネンが着色するかどうかを予測しなさい。この問題では、それぞれの分子において占有最高エネルギー準位と非占有最低エネルギー準位間の電子遷移に基づく光の吸収の最長波長(nm)を(計算は、与えられた定数の最初の二桁を使って)求めるとよい。