

問題 18. 箱の中の粒子: 自由電子モデル

一次元の箱の中の粒子モデルは、共役系を持つ分子の粗い近似として用いることができる。このモデルでは、共役系を形成する炭素骨格上を π 電子が自由に動くのみなされる。したがって、このモデルは自由電子モデル(FEM)とも呼ばれている。さて、この近似モデルにおいて箱の長さを L 、共役系の炭素数を n_c とすると、 $L = n_c \times 1.40 \text{ \AA}$ と近似できるとしよう。加えて、エネルギー準位を電子が満たしていくとき、パウリの排他原理が成り立つ。また、一般に一次元の箱の中の粒子のエネルギーは下のように表すことができる:

$$E_n = \frac{n^2 h^2}{8mL^2}$$

ここで m は粒子の質量、 h はプランク定数、 n は正の整数である。

1,3,5,7-オクタテトラエンに対し、FEMが成り立つとして以下の間に答えよ:

18.1. エネルギーダイアグラムを描き、電子を充填せよ。加えて、分子軌道エネルギーも求めよ。

18.2. すべての π 電子のエネルギーの合計を求めよ。

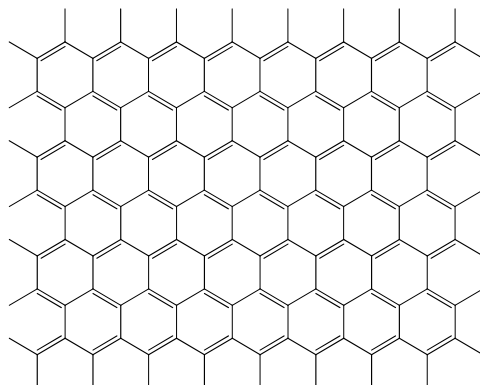
18.3. 最高被占分子軌道(HOMO)から最低空分子軌道(LUMO)へ電子が励起する際に必要となる光の波長を求めよ。ただし、単位はnmとする。

二次元の共役系に対しては、二次元の箱の中の粒子モデルを使うことができるだろう。この場合、エネルギー固有値は下記のように表すことができる:

$$E_{n_1, n_2} = \frac{h^2}{8m} \left(\frac{n_1^2}{L_1^2} + \frac{n_2^2}{L_2^2} \right)$$

ここで、 L_1 と L_2 はそれぞれ箱の各方向の長さであり、 n_1 と n_2 はそれぞれ第一次元の量子数と第二次元の量子数である。

グラフェンは炭素原子からなるシート状の物質で、各炭素原子を頂点とする二次元の六角形格子構造を形成している。



各方向の長さが $L_1 = L_2 = 11 \text{ \AA}$ である正方形のグラフェンシートについて考えよう:

18.4. 6つの炭素からなる六角形の格子において、隣接する2つの炭素原子間の距離は約 1.4 \AA である。 $11 \text{ \AA} \times 11 \text{ \AA}$ のグラフェンシートにはいくつの電子が存在するか計算せよ。ただし、枠から外れた端の電子は無視してよい。(一辺が L の正六角形の面積は $\frac{3\sqrt{3}}{2} L^2$ である。)

18.5. HOMO のエネルギーを計算せよ。

18.6. LUMO のエネルギーを計算せよ。

18.7. LUMO と HOMO 間のエネルギー差をバンドギャップ (E_g) と呼ぶ。このバンドギャップを計算せよ。

一次元や二次元の箱の中の粒子モデルは、三次元の直方体へ拡張することができる。直方体の各方向の長さを L_1 、 L_2 、 L_3 とすると、エネルギー準位は下記のように表すことができる。

$$E_{n_1, n_2, n_3} = \frac{h^2}{8m} \left(\frac{n_1^2}{L_1^2} + \frac{n_2^2}{L_2^2} + \frac{n_3^2}{L_3^2} \right),$$

ここで n_1 、 n_2 、 n_3 はそれぞれ第一、第二、第三次元の量子数である。

一辺の長さが L の立方体の中の粒子について考えよう:

18.8. 取りうるエネルギーのうち、最も低いものから5つの異なるエネルギーの値を表せ。

18.9. その5つのエネルギー準位について、各準位の縮退度も示しながら、エネルギーダイアグラムを描け。