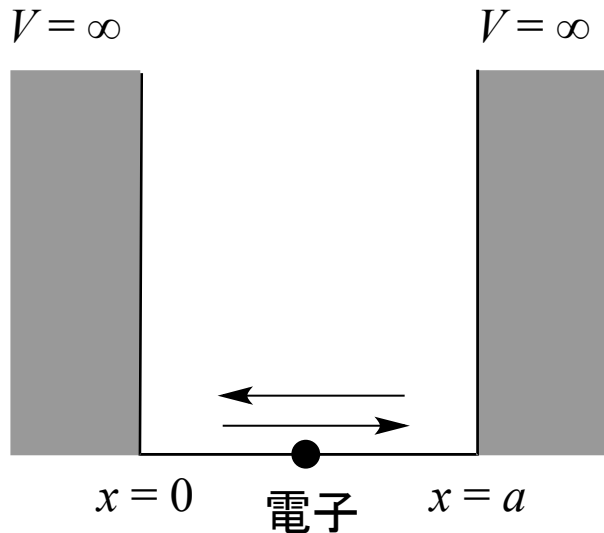


演習2. 1次元の箱に閉じ込められた電子

次に波動方程式と波動関数の簡単な例を扱います。図のように1個の電子が x 軸上 $0 \leq x \leq a$ の範囲に閉じ込められています。

電子は x 軸上 $0 \leq x \leq a$ の範囲で動くことができこの範囲ではポテンシャルエネルギー $V=0$ とします。

それ以外の範囲 $x < 0, a < x$ では $V = \infty$ で、これは電子が存在できないことを意味します。このような系を1次元の箱型あるいは井戸型ポテンシャルモデルとも呼びます。(化学概論第一の教科書例題3.6)



1次元の波動方程式

$$\frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + \frac{8\pi^2m_e}{h^2}(E - V)\psi(x) = 0 \quad \dots (i)$$

$\psi(x)$: 波動関数

m_e : 電子の質量

h : プランク定数

E : 電子のエネルギー

V : 電子に対するポテンシャルエネルギー

次のページに続く。

基礎科学実験B

演習2. 1次元の箱に閉じ込められた電子

1次元の波動方程式における波動関数として可能な例を式(ii)に示します。

$$\psi(x) = \psi_n = B \sin\left(\frac{n\pi x}{a}\right) \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (B: \text{定数}) \quad \dots \text{(ii)}$$

波動関数(ii)を波動方程式(i)に当てはめて計算するとエネルギー E_n の式が得られます。

また下図は ψ_n 及び $(\psi_n)^2$ の模式図の一部です。 $(\psi_n)^2$ は x 軸上における電子の存在する確率を示しています。

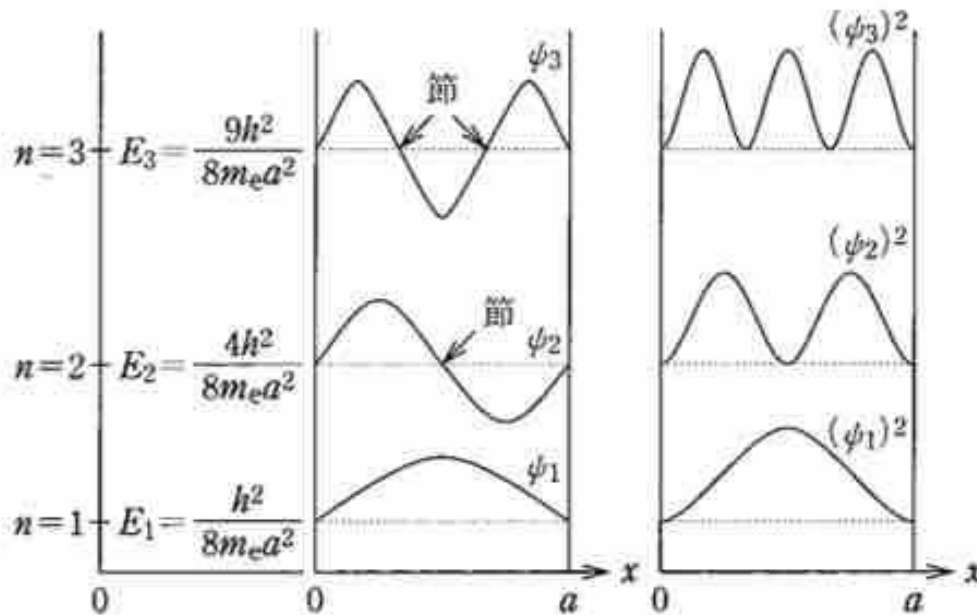


図3.18 1次元の箱に閉じ込められた電子の $n=1, 2, 3$ に対する量子化されたエネルギー E_n 波動関数 ψ_n 及び $(\psi_n)^2$

(波動関数が0を横切る点を節という。両端 $x=0, a$ の位置は節ではない。)

「理工系学生のための化学基礎」野村浩康ら 学術図書出版社 p.62

基礎科学実験B

演習2. 1次元の箱に閉じ込められた電子

1次元の箱型モデルについて以下の設問に答えなさい。

- 1) 波動方程式 (i) に波動関数の式 (ii) を当てはめて微分を行いエネルギー E_n の式を導きなさい。電子の存在する範囲ではポテンシャルエネルギー $V=0$ とすることに注意すること。前ページの図を参考にすること。また導出過程も示すこと。
- 2) 前ページの図3.18にならって $n=4$ の波動関数 ψ 及び電子存在確率 $(\psi_n)^2$ のグラフの概略を描きなさい。
- 3) 電子が存在し最もエネルギーの高い軌道をHOMO (最高被占軌道), その上の電子のない軌道をLUMO (最低空軌道) という。右図のように電子が $n=5$ の軌道まで配置されているとする。光吸収によって1個の電子が $n=5$ から $n=6$ の軌道に遷移する場合, 必要となる光の波長を求めなさい。ただし電子の運動する範囲 $a = 1.0 \times 10^{-9}$ mとする。また a が大きくなると光の波長はどうなるか。

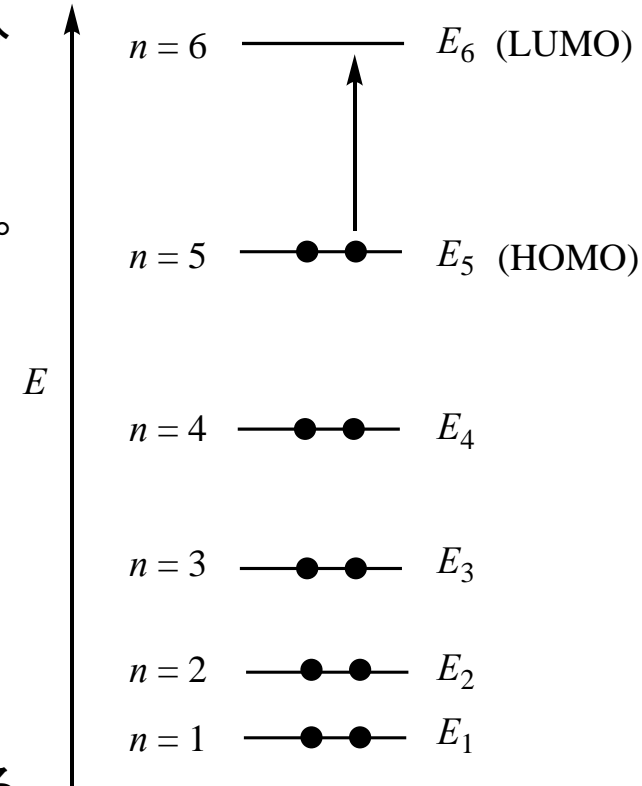
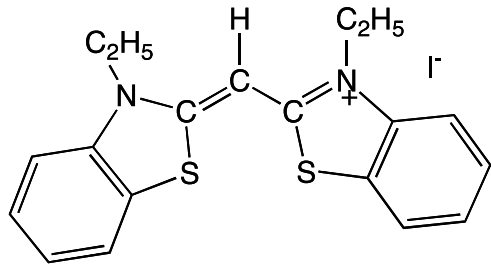


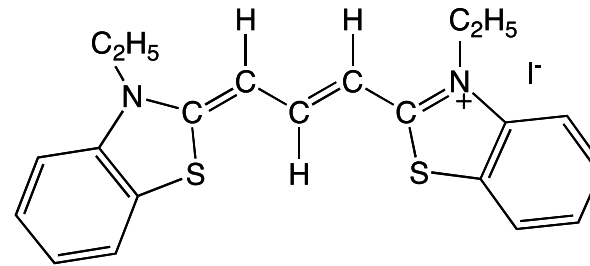
図 電子の遷移

演習3. シアニン色素の吸収スペクトル



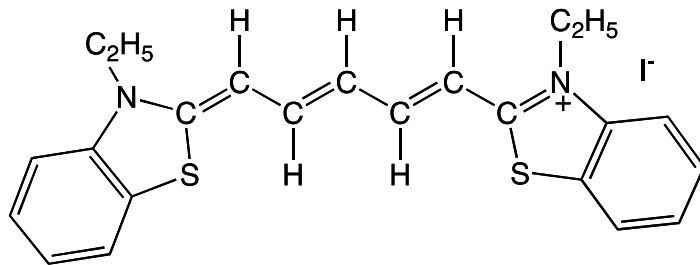
D₀

(3,3'-diethylthiacyanine iodide)



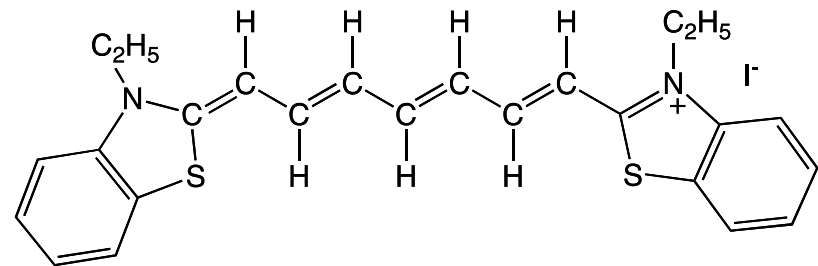
D₁

(3,3'-diethylthiacarboyanine iodide)



D₂

(3,3'-diethylthiadicyanine iodide)



D₃

(3,3'-diethylthiatricyanine iodide)

1次元の箱型モデルの考え方をもとに次の演習では共役分子の例としてシアニン色素の吸収スペクトルを扱います。モデル分子の分子軌道計算の結果より共役系の長さ電子遷移エネルギー吸収波長の関係を調べます。

シアニン色素の吸収スペクトルの測定



D₀

D₁

D₂

D₃



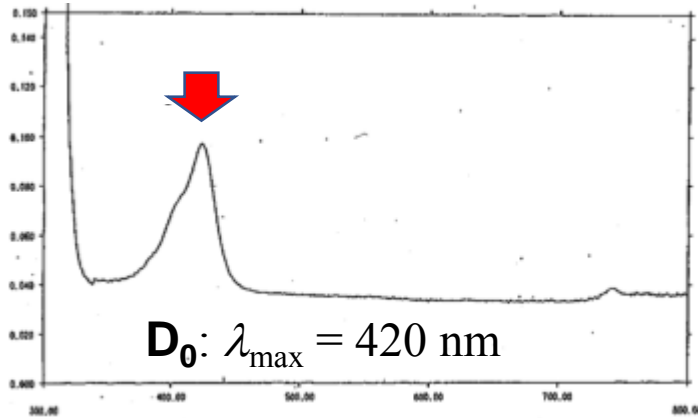
U-5100型分光光度計

D₀~D₃の色素をエタノール溶液にして左上の写真のようにガラスセルに入れます。これを紫外可視分光光度計（日立ハイテック製 U-5100型）で測定します。次のページにそれぞれのスペクトルを示します。

基礎科学実験B

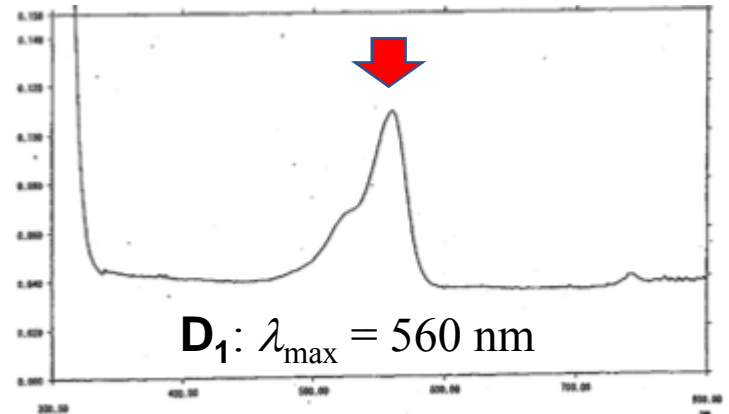
シアニン色素の吸収スペクトル

吸光度



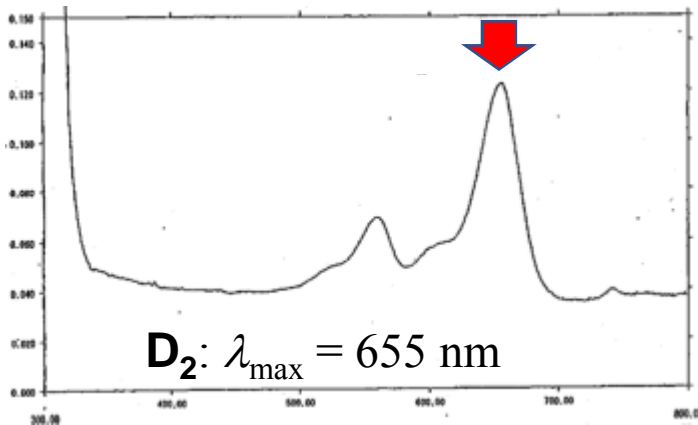
波長

吸光度



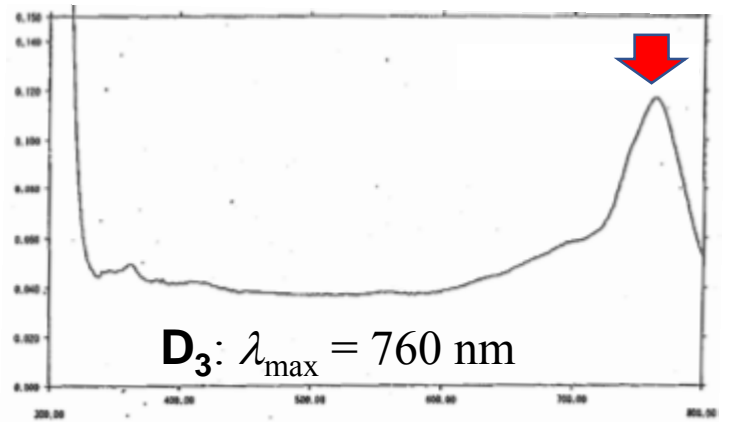
波長

吸光度



波長

吸光度



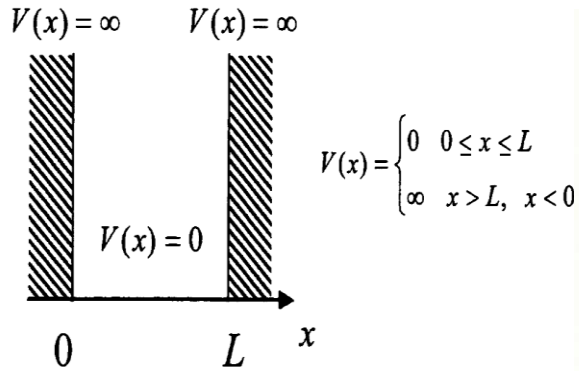
波長

測定波長は300-800 nm

ピークトップ（赤い矢印）を吸収極大（λ_{max}）という。

基礎科学実験B

ヘキサトリエンのケーススタディ



井戸型ポテンシャルでは井戸内のポテンシャルは $V=0$ と置くことができるので、波動方程式は ($\hbar = h/2\pi$)

$$\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\phi}{dx^2} + E\phi = 0 \quad (1)$$

この式の解として

$$\phi = A \sin(\alpha x) \quad (2)$$

と置き、(2) 式を (1) 式に代入することにより次式を得る.

$$E = \frac{\hbar^2}{2m} \alpha^2 \quad (3)$$

いま $x=0$ のとき $\phi=0$, および $x=L$ のとき $\phi=0$ なる条件より

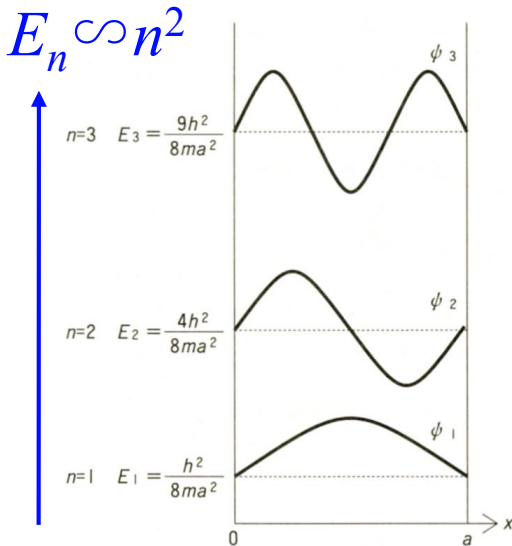
$$\alpha L = n\pi$$

となる. すなわち

$$\alpha = \frac{n\pi}{L} \quad (4)$$

したがって

$$E_n = \frac{\hbar^2}{2m} \times \left(\frac{n\pi}{L}\right)^2 = \frac{h^2 n^2}{8mL^2} \quad (5)$$



教科書「理工系学生のための化学基礎」 p.61-62、例題3.6と図3.18

松林玄悦著「化学結合の基礎」(三共出版) p.34

犬塚功三著「量子化学問題の解き方」(第二版)(東京化学同人) p.100

ヘキサトリエンのケーススタディ

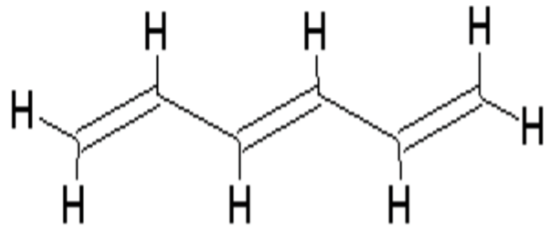


図 2: ヘキサトリエンの構造式

C-C 間距離: 140pm(1.4Å)

C-C 間結合角: 120°

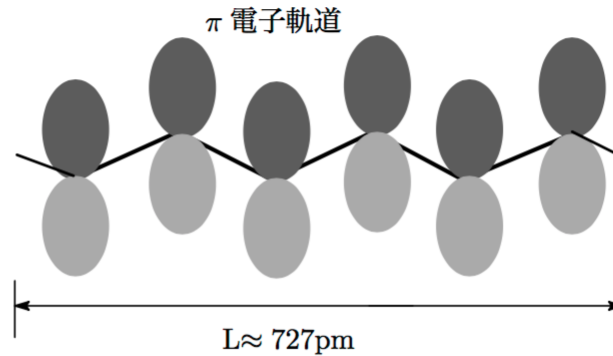


図 3: ヘキサトリエンのπ電子雲

宿題:

(1) 前ページ、式(3, 4, 5)を導出しなさい。

(2) ヘキサトリエンの $L = 727 \text{ pm}$ (7.27 \AA) である(上図)。

この系は、 π 電子が6つあり、「分子軌道」には下から2個ずつ詰めていくと、もっとも幅の小さい遷移は $n = 3$ と $n = 4$ の間で起こると考えられる(右図)。

この遷移の波長は何 nm になるか。

なお実測は 247 nm である。

