

問 質量 m の粒子に対する一次元の Schrödinger 方程式は

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 \psi(x)}{dx^2} + V(x)\psi(x) = E\psi(x) \quad (1)$$

である。ただし、 $V(x)$ はポテンシャルエネルギーである。この式に基づいて、直鎖状と環状ポリエンの π 電子の電子状態を考える。以下の問いに答えよ。

- (a) 直鎖状ポリエンの長さを L として、 π 電子に対して、図1のような一次元の井戸型ポテンシャルを考える。(1)式に対して適切な境界条件を設定して、エネルギー E を求めよ。ただし、 $V(x)=0$ のときの(1)式の一般解は、 $\psi(x) = A\cos kx + B\sin kx$ (A, B は定数)とせよ。
- (b) 環状ポリエンの π 電子が図2のような半径 a の円周上を動くとして、 x をこの円周上に沿う座標にとる。この円周上を π 電子が動くとき、そのポテンシャルエネルギーを $V(x)=0$ とし、(1)式を適切な境界条件によって解き、エネルギー E を求めよ。ただし、 $V(x)=0$ のときの(1)式の解は、 $\psi(x) = C e^{ikx}$, $C e^{-ikx}$ (C は定数)とせよ。

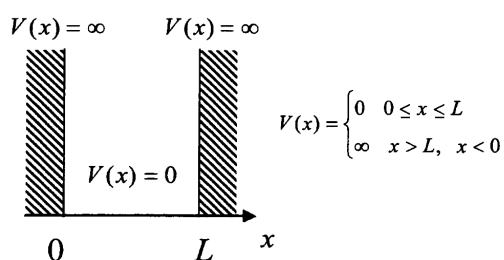


図1

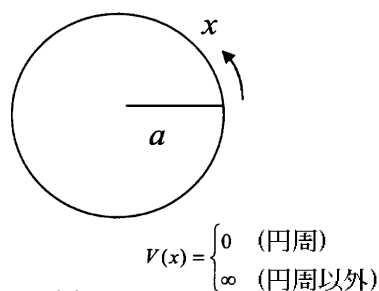


図2

ヒント

- (a) の答は、教科書 p.36 に載っています。教科書を参考にして誘導しなさい。『適切な境界条件』と伏せてあるところをお教えします。線分 $0 \sim L$ の外側には ψ は存在しないので、 ψ が連続関数という前提から、 $\psi(0) = 0$ かつ $\psi(L) = 0$ です（前者で \cos の解は捨てられる。後者で量子数 n が導入される）。
- (b) もちょっと難しいので、答をバラします： $E = m^2 \times h^2 / 8\pi^2 m_e a^2$ ($m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$)。(a) の手順を応用して、導いて下さい。『適切な境界条件』は、「周期的境界条件」： $\psi(x) = \psi(2\pi a + x)$ です。 ψ が一価関数という前提なので、一周したら同じ値を返すべき、となります。よく似た取扱いが教科書 p.44 中段にあります。ここでは \exp 表現が役立ちます。 $\exp(i\pi) = -1$ などが使えます。そうすると、 $a \times k =$ 整数 m 、ということが導かれるでしょう。(a) の場合と違って、この量子数は自然数ではないことに注意！式 (1) の一般解が \exp 関数表現となっていますが、要するに、 \sin と \cos なのです。不慣れな方は、 $\psi = C \sin(\pm kx + \theta)$ と考えてしまって結構です ($\theta = \pi/2$ なら \cos ですから、 \sin で代表させました)。波（全波）を整数個入れさえすれば、波をどこから書き始めても（初期位相）、右回りでも左回りでもよい（正負の符号）、というところが (a) と異なる点となります。
- (a) (b) とともに、それぞれの量子数に基づいてエネルギー準位図も書いてみて下さい。(b) は「縮重」（異なる量子数から同一のエネルギーが得られる）が認められるでしょう。電子の静止質量 m_e としました。

用語の解説

ポリエン：ここでは共役二重結合化合物のこと。形式的には二重結合と単結合が交互に並びます。

直鎖状ポリエンの例：1,3,5-ヘキサトリエン

環状ポリエンの例：ベンゼン



π 電子：ポリエンの二重結合電子。複数の原子にまたがって（上の例だと炭素6個分）運動できます。本設問では、電子が分子内を自由に ($V = 0$) ウロウロするが外には飛び出せないという描像を想定して下さい。これはさらに、実測値（紫外吸収スペクトルから）と計算値の一致度を検証していける恰好の題材を提供します。

[電気通信大学大学院入試問題（平成19年度入学者用）から一部改編]