

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  $\pi$  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、 $\pi$  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  $\pi$  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  $\pi$  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。

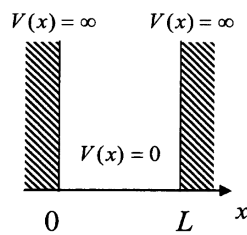
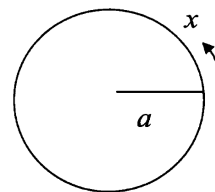


図 1

$$V(x) = \begin{cases} 0 & 0 \leq x \leq L \\ \infty & x > L, x < 0 \end{cases}$$



$$V(x) = \begin{cases} 0 & \text{(円周)} \\ \infty & \text{(円周以外)} \end{cases}$$

図 2

[本問は電気通信大学大学院入試問題（平成 19 年度入学者用）から一部改編したもの]

答え : (a)  $E = n^2\hbar^2/8mL^2$  ( $n = 1, 2, 3, \dots$ ); (b)  $E = m^2\hbar^2 / 8\pi^2 m_e a^2$  ( $m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$ )

**問題 9・8** いまブタジエン分子の 4 個の  $\pi$  電子を分子軸の方向に動きうる一次元ポテンシャル箱中の自由電子とみなす。そして平均の炭素-炭素間距離を 0.138 nm とし、 $\pi$  電子は両端で炭素間距離の半分の距離 (=0.069 nm) だけさらに動きうるものとみなす。このようなモデルにもとづく時、この  $\pi$  電子のエネルギー準位を求め、その分子の色についてのべよ。

**問題 9・13** ヘムタンパク質には 400 nm 付近に強い吸収帯がある。その発色団を半径 0.3 nm のループとみなし、電子を 18 個含むモデルで扱うことにする。このモデル系の吸収帯の波長は何 nm であるか。

上記 2 問について、前の問題の結果 (a)、(b) をそれぞれ利用してよい。

プランク定数  $h = 6.6 \times 10^{-34}$  Js、電子の静止質量  $m_e = 9.1 \times 10^{-31}$  kg

メモ：分子軌道という概念を暗黙に使っています。もし原子価結合の概念（不対電子を出し合って結合を作る説）にとらわれていると、題意が掴めないでしょう。

そしてまた、「 $\pi$  電子近似」も意識する必要があります。 $\pi$  電子系と  $\sigma$  電子系は直交しているゆえに、それぞれ独立に取り扱ってよいとする近似です。物質の性質（例えば色）は  $\pi$  電子によることがわかっている場合、 $\sigma$  電子軌道は完全に無視してしまいます。

(問題 9.8 と 9.13 は、犬塚功三著「量子化学問題の解き方」（第二版）第 9 章から（東京化学同人）

『材料科学の基礎』（東京化学同人）から：

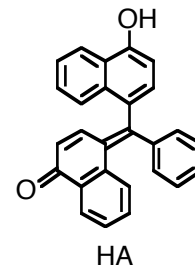
なにを使って調べてもよいが、参考にした書物があれば記して下さい。

p. 32～

2.1, 2.4, 2.8, 2.15, 2.21, 2.24

[問] フェノール性水酸基を有する pH 指示薬 (HA とする) は、ある pH 領域で黄色であるが、別の pH 領域で青色である。水中でその酸型 HA と共役塩基型  $A^-$  との間に酸解離平衡が成り立っている。

- (a) 溶液の着色は、白色光から特定の波長の光が吸収されたために起こる。黄色型は紫領域に、青色型は赤～橙領域に吸収帯を持つ。黄色型と青色型の可視光の吸収は、どちらがより高エネルギーか。
- (b) 一般に、電子がより非局在化した場合、可視光の吸収はより高エネルギー側で起こるか、より低エネルギー側で起こるか。また、その理由を簡潔に述べよ。
- (c) HA と  $A^-$  のどちらが黄色型でどちらが青色型と考えられるか。
- (d) 低い pH と高い pH では、それぞれどちらに着色しているか。理由とともに答えよ。  
なお、 $\text{pH} = -\log_{10}[\text{H}^+]$  (水中) である。



以上、提出期限：6月2日