

## 物性論

【問】以下の文章を読んで、設問に答えよ。

ベンゼン $C_6H_6$ 分子中では、計6個の $\pi$ 電子が非局在化している。この6個の電子の動きを、図1に示すような、一辺の長さ $a$ の正方形の断面をもち隣接C原子間距離を $l(=1.399 \times 10^{-10} \text{ m})$ とする全長 $6l$ の直方体中( $0 \leq x \leq 6l$ ,  $0 \leq y \leq a$ ,  $0 \leq z \leq a$ )の運動で近似する。 $l \gg a$ として、この直方体内を自由に動く電子の波動関数とエネルギー固有値を求めよ。

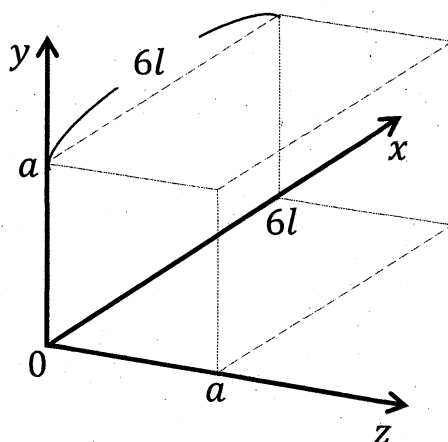


図1 電子の運動領域

電子の波動関数を $\varphi$ 、電子の質量を $m$ 、プランク定数を $h$ で表し、ポテンシャルを零とし、静止エネルギーを除く電子のエネルギーを $E$ とすると、Schrödinger 方程式は

$$\frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \varphi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \varphi}{\partial z^2} + \boxed{\text{ア}} E \varphi = 0 \quad (1)$$

となる。 $\varphi = X(x)Y(y)Z(z)$ とおいて、これを式(1)に代入し、全体を $\varphi$ で割ると

$$\frac{1}{X} \frac{\partial^2 X}{\partial x^2} + \frac{1}{Y} \frac{\partial^2 Y}{\partial y^2} + \frac{1}{Z} \frac{\partial^2 Z}{\partial z^2} = -\boxed{\text{ア}} E \quad (2)$$

となり

$$\frac{\partial^2 X}{\partial x^2} = \alpha X \quad (3)$$

$$\frac{\partial^2 Y}{\partial y^2} = \beta Y \quad (4)$$

$$\frac{\partial^2 Z}{\partial z^2} = \gamma Z \quad (5)$$

$$\alpha + \beta + \gamma = -\boxed{\text{ア}} E \quad (\text{ただし } \alpha, \beta, \gamma \text{ は定数}) \quad (6)$$

が得られる。これらを、境界条件  $X(0) = X(6l)$ ,  $Y(0) = Y(a) = 0$ ,  $Z(0) = Z(a) = 0$  の下で解く。

まず、 $x$ の関数 $X(x)$ について考える。有意な解は $\alpha \leq 0$ で得られ、 $X(0) = X(6l)$ を考慮すると、式(3)の解は

$$X = C_x e^{ik_x x} \quad (7)$$

$$(k_x = \boxed{\text{イ}} n_1, \text{ただし} n_1 = \boxed{\text{ウ}}) \quad (C_x \text{は定数})$$

となる。  $\alpha = -k_x^2$  であるから、エネルギー固有値  $E_x$  は

$$E_x = -(\boxed{\text{ア}})^{-1} \alpha = \boxed{\text{エ}} n_1^2 \quad (8)$$

である。

次に、  $y$  の関数  $Y(y)$  について考える。有意な解は  $\beta < 0$  で得られ、  $Y(0) = Y(a) = 0$  を考慮すると、式(4)の解は

$$Y = C_y \sin(k_y y) \quad (9)$$

$$(k_y = \boxed{\text{オ}} n_2, \text{ただし} n_2 = \boxed{\text{カ}}) \quad (C_y \text{は定数})$$

となる。  $\beta = -k_y^2$  であるから、エネルギー固有値  $E_y$  は

$$E_y = -(\boxed{\text{ア}})^{-1} \beta = \boxed{\text{キ}} n_2^2 \quad (10)$$

である。  $z$  の関数  $Z(z)$  についても同様の手順が適用され、式(5)の解は

$$Z = C_z \sin(k_z z) \quad (11)$$

$$(k_z = \boxed{\text{オ}} n_3, \text{ただし} n_3 = \boxed{\text{カ}}) \quad (C_z \text{は定数})$$

であり、エネルギー固有値  $E_z$  は

$$E_z = -(\boxed{\text{ア}})^{-1} \gamma = \boxed{\text{キ}} n_3^2 \quad (12)$$

である。従って、  $\varphi$  を規格化した形の波動関数  $\varphi_{n_1, n_2, n_3}$  は

$$\varphi_{n_1, n_2, n_3} = \boxed{\text{ク}} e^{i(\boxed{\text{イ}}) n_1 x} \sin(\boxed{\text{オ}} n_2 y) \sin(\boxed{\text{オ}} n_3 z) \quad (13)$$

であり、そのエネルギー固有値  $E_{n_1, n_2, n_3}$  は

$$E_{n_1, n_2, n_3} = \boxed{\text{ケ}} \left( \frac{n_1^2}{\boxed{\text{コ}}} + \frac{n_2^2 + n_3^2}{\boxed{\text{サ}}} \right) \quad (14)$$

$$(n_1 = \boxed{\text{ウ}})$$

$$(n_2, n_3 = \boxed{\text{カ}})$$

である。基底状態は  $\varphi_{0,1,1}$  であり、そのエネルギーは  $E_{0,1,1} = \boxed{\text{シ}}$  である。パウリの原理

により、一つの波動関数で表される状態に収容可能な電子の数の上限は2個であること、および  $l^2 \gg a^2$  であることを考え合わせると、上述の6電子系としてのベンゼン分子の最低

エネルギー状態においては、  $\varphi_{0,1,1}$  に2個、  $\varphi_{\boxed{\text{ス}}}$  と  $\varphi_{\boxed{\text{セ}}}$  に各2個ずつ電子が存在するこ

とが分かる。これの次に低いエネルギーをもつ状態、即ち最低励起状態は、  $\varphi_{\boxed{\text{ス}}}$  または

$\varphi_{\text{セ}}$ にある電子が1個、 $\varphi_{\text{ソ}}$ または $\varphi_{\text{タ}}$ に移った形態をとる。この状態と最低エネルギー状態とのエネルギー差は  $\text{チ}$  である。これは波長  $\text{ツ}$  nmの光のエネルギーに相当する。図2にベンゼンの吸収スペクトルを示す。上述の波長値は同スペクトルの吸収帯内に位置しているものの、用いた近似の粗さゆえに観測値との定量的な一致には至っていない。

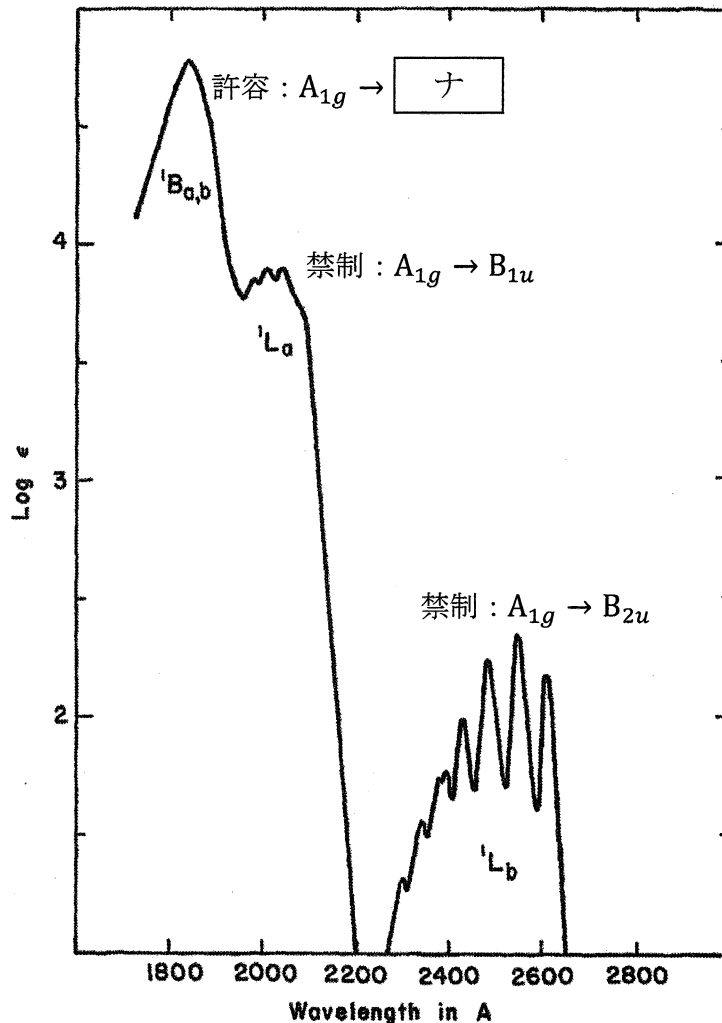


図2 ベンゼンの吸収スペクトル (縦軸の  $\epsilon$  は吸光係数を、横軸の  $\text{Å}$  はオングストローム ( $10^{-10}$  m) を意味する。)

(J. Petruska, *J. Chem. Phys.* 34, 1120 (1961)中の図を改変)

ここで、同スペクトル中に認められる電子遷移の遷移モーメントを考える (ただし、振動状態やスピン状態を考慮せず、純粋な電子状態間での遷移だけを対象とする)。ベンゼンが属する点群  $D_{6h}$  の単純指標表の一部を表1に示す。同表には、いくつかの規約表現の直積の指標も合わせて示す。基底状態の対称種を  $A_{1g}$  としてよいこと、および考察すべき励起状態の対称種が  $B_{1u}, B_{2u}, E_{1u}$  の3種であることが分かっている。始状態と終状態の電子波動関数を各々  $\varphi_{el}^i, \varphi_{el}^f$  とすると、 $\langle \varphi_{el}^f | x | \varphi_{el}^i \rangle, \langle \varphi_{el}^f | y | \varphi_{el}^i \rangle, \langle \varphi_{el}^f | z | \varphi_{el}^i \rangle$  のいずれかが0でないときに、

光吸収による $\varphi_{el}^i$ から $\varphi_{el}^f$ への電子遷移が起きる。(点群 $D_{6h}$ では $x, y$ は $E_{1u}$ に属し,  $z$ は $A_{2u}$ に属する。)また, 「 $\langle a|b|c \rangle \neq 0$ 」は, 「 $a, b, c$ の規約表現の直積が全対称の規約表現(点群 $D_{6h}$ では  )を含むこと」を意味する。検討すべき6種の直積を表1に示す。このうち, 全対称  を含むのは $A_{1g} \otimes E_{1u} \otimes E_{1u}$ だけである ( $\otimes$  は直積を表す記号である)。つまり, この6通りの過程のうち, 「 の $x$ 偏光,  $y$ 偏光の吸収による $A_{1g}$ の基底状態から  の励起状態への遷移」だけが許容である。従って, 上述の三つの励起状態への遷移の中で, 吸収スペクトル中に現れうるのは,  $A_{1g}$ から  への励起のみであることが分かる。この遷移は, 図2中に「 ${}^1B_{a,b}$ 」で示された吸収帯に相当する。

表1 点群 $D_{6h}$ の単純指標表の一部と遷移モーメント計算のための規約表現の直積

$D_{6h}$	$E$	$2C_6$	$2C_3$	$C_2$	$3C'_2$	$3C''_2$	$i$	$2S_3$	$2S_6$	$\sigma_h$	$3\sigma_d$	$3\sigma_v$
$A_{1g}$	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
$A_{2u}$	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	1	1
$B_{1u}$	1	-1	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	-1	1
$B_{2u}$	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	-1	1	1	-1
$E_{1u}$	2	1	-1	-2	0	0	-2	-1	1	2	0	0
$A_{1g} \otimes B_{1u} \otimes E_{1u}$	2	-1	-1	2	0	0	2	-1	-1	2	0	0
$A_{1g} \otimes B_{1u} \otimes A_{2u}$	1	-1	1	-1	-1	1	1	-1	1	-1	-1	1
$A_{1g} \otimes B_{2u} \otimes E_{1u}$	2	-1	-1	2	0	0	2	-1	-1	2	0	0
$A_{1g} \otimes B_{2u} \otimes A_{2u}$	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1
$A_{1g} \otimes E_{1u} \otimes E_{1u}$	4	1	1	4	0	0	4	1	1	4	0	0
$A_{1g} \otimes E_{1u} \otimes A_{2u}$	ニ											

- 1)  ~  に入る適切な文字式または数を書け。なお  の値を算出する際には, 次の数値を用いてよい。  
 電子の質量( $m$ ) :  $9.109 \times 10^{-31}$  kg, プランク定数( $h$ ) :  $6.626 \times 10^{-34}$  J·s,  
 光速 :  $2.99792458 \times 10^8$  m·s<sup>-1</sup> (厳密に定義された値)
- 2) 式(4)の解としての $Y(y)$ を求める際, 「 $\beta \geq 0$ 」なる条件をとるべきでない理由を, 数式を用いて説明せよ。
- 3)  ~  に入る適切な対称種を書け。
- 4) 表1中の  に当てはまる12個の指標を, 同表中の対称操作の順に書け。
- 5) 「 $A_{1g} \otimes E_{1u} \otimes E_{1u}$ が全対称の既約表現を含む」ことを, そこに含まれる「全対称の既約表

現（対称種）」の係数の計算過程と共に示せ。

- 6) 図2中の ${}^1L_a$ と ${}^1L_b$ は、各々 $B_{1u}$ と $B_{2u}$ への遷移に相当する。この二つの遷移は、上述の議論に基づけば禁制であるが、実際には（同図中に現れている通り）吸収帯として観測される。この理由を述べよ。