

1. 2重結合と単結合が交互に存在する直鎖ポリエン分子の π -軌道の軌道エネルギーは

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

と近似される。ここで n は1,2...の整数で量子化された軌道のエネルギーを表す。 L は π -電子の動くことのできる長さで、ポリエン中のC-C結合の数を m とすると、 $1.4(m+1) \times 10^{-10}$ mで近似する(両端は、CC結合長の半分分ずつ余分に伸びているとする)。 m_e は電子の質量である。

以下の問に答えよ。

- (1) エチレン 2個 全部で16電子、うち価電子は12個、 σ 結合5個
すなわち σ 結合に10個の電子が使われる。

ブタジエン 4個 全部で30電子、価電子22個、 σ 結合9個

- (2) 一つの軌道に2個まで。よってエチレンは1番目まで、ブタジエンは2番目まで。

(3) エチレン
$$\frac{(6.6 \times 10^{-34})^2}{8 \times 9.1 \times 10^{-31} \times (2.8 \times 10^{-10})^2} (2^2 - 1^2) = 2.3 \times 10^{-18} \text{ J}$$

ブタジエン
$$\frac{(6.6 \times 10^{-34})^2}{8 \times 9.1 \times 10^{-31} \times (5.6 \times 10^{-10})^2} (3^2 - 2^2) = 9.5 \times 10^{-19} \text{ J}$$

- (4) $E = h\nu$ $\nu = c/\lambda$ より $\lambda = hc/E$

数値を代入して、

エチレン	86 nm	165 nm (実測)
ブタジエン	210 nm	217 nm (実測)

2. CO分子の振動を考える。CO分子については、換算質量 $\mu = 11.4 \times 10^{-27}$ kg、結合距離 $r = 1.13 \times 10^{-10}$ m、結合の力の定数 $k = 18.7 \times 10^2$ N/mが知られている。 $v=0$ と $v=1$ の二つの状態の間のエネルギー差をJ単位で求めよ。

また、この間の遷移で吸収する光の波長を求めよ。

$$E = h\nu\left(v + \frac{1}{2}\right), \quad \nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \text{ に数値を代入すると、}$$

$$\nu = 6.45 \times 10^{13} \text{ Hz} \quad E = h\nu(1.5 - 0.5) = 4.3 \times 10^{-20} \text{ J}$$

$$\lambda = c/\nu = 4.65 \times 10^{-6} \text{ m} = 4.65 \text{ } \mu\text{m}$$

これまでの配付資料のpdfが以下のリンクに置いてある。

<http://bunshi.c.u-tokyo.ac.jp/~endolab/index.html>

トップページから講義をたどり、前期課程の講義の所にある。