

## 問題 8 : ポリエンの電子状態

直鎖状不飽和炭化水素鎖（直鎖ポリエン、 $\cdots\text{-CH=CH-CH=CH-CH=CH}\cdots$ ）は分子中で可視光の吸収に寄与している。ここでは直鎖ポリエンの  $\pi$  電子の振る舞いについて考える。

まず、単純のためヒュッケル近似を用いて 4 つの炭素を持つ 1,3-ブタジエンの  $\pi$  電子を取り扱う。z 軸を炭素鎖が作る平面に垂直にとり、各炭素原子の原子軌道 ( $2p_z$  軌道) を  $\phi_i$  ( $i = 1, 2, 3, 4$ ) と定義する。分子軌道  $\psi_k$  はこれらの原子軌道の線形結合で次の式の様に表される。

$$\psi_k = \sum_i c_i \phi_i \quad (1)$$

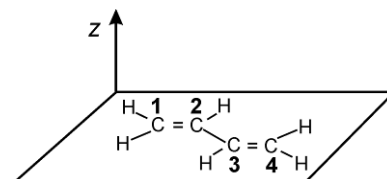


図 1 : 1,3-ブタジエンの構造と各炭素の番号

クーロン積分を  $\alpha$ 、隣接する原子間の共鳴積分を  $\beta$  と定義する。ここで、 $\alpha$  は孤立した炭素原子の  $2p_z$  軌道のエネルギーであり、 $\beta$  は隣接する  $2p_z$  軌道の重なりから求められる。固有エネルギー  $\varepsilon_k$  とそれに対応する分子軌道は変分法により求められる。その結果を以下に示す。

$$\varepsilon_1 = \alpha - 1.62\beta \quad \psi_1 = 0.37\phi_1 - 0.60\phi_2 + 0.60\phi_3 - 0.37\phi_4 \quad (2)$$

$$\varepsilon_2 = \alpha - 0.62\beta \quad \psi_2 = 0.60\phi_1 - 0.37\phi_2 - 0.37\phi_3 + 0.60\phi_4 \quad (3)$$

$$\varepsilon_3 = \alpha + 0.62\beta \quad \psi_3 = 0.60\phi_1 + 0.37\phi_2 - 0.37\phi_3 - 0.60\phi_4 \quad (4)$$

$$\varepsilon_4 = \alpha + 1.62\beta \quad \psi_4 = 0.37\phi_1 + 0.60\phi_2 + 0.60\phi_3 + 0.37\phi_4 \quad (5)$$

- a) 分子軌道のエネルギー準位図を描け。また、基底状態の  $\pi$  電子のスピンの向きを矢印を使って示せ。
- b)  $\alpha$  及び  $\beta$  を使って 1,3-ブタジエンを基底状態から第一励起状態へ励起するために必要な光子のエネルギーを計算せよ。
- c) 1,3-ブタジエンの最高被占軌道 (HOMO) 及び最低空軌道 (LUMO) を描け。図 2 のエチレンの例を参考に、4 つの  $2p_z$  軌道を水平線に垂直に描き、各軌道の符号を黒と白を使って示せ。さらに、節点を黒丸で示せ。なお、各  $2p_z$  軌道の分子軌道への寄与の差は考慮する必要は無い。

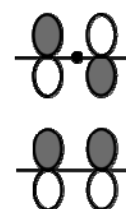


図 2 : エチレンの  $\pi$  分子軌道。黒丸は節点を示す。

次に、炭素原子がとても多い系（例えばポリアセチレン）の  $\pi$  電子の振る舞いについて考える。 $N$ 個の  $2p_z$  軌道がある 1 次元の炭素鎖を考える。 $2p_z$  軌道は炭素鎖に垂直で間隔は  $a$  とする。炭素鎖に沿って長さ  $Na$  の周期境界条件を仮定すると、 $\pi$  電子のエネルギー準位は次の式で書くことができる。

$$E_k = \alpha + 2\beta \cos ka \quad k = \frac{2\pi p}{Na}, p = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \quad \left( -\frac{\pi}{a} \leq k < \frac{\pi}{a} \right) \quad (6)$$

d) 最大と最小の  $\pi$  電子エネルギー準位の差を求めよ。

e) 1 次元の炭素鎖のエネルギー準位間隔はと

ても小さいことから、エネルギー準位は連続状態をなす。したがって、HOMO から LUMO への熱励起は室温で容易に起こる。

そのような熱励起電子は炭素鎖中を移動し電子伝導に寄与出来るが、純粋なポリアセチレンは弱い電気伝導性しか持たない。これはポリアセチレン中の炭素原子が  $a$  の周期ではなく、 $2a$  の周期で配列していることによる。ポリアセチレンでは単結合と二重結合が交互に並んでいるからである。周期  $a$  と  $2a$  の 1 次元炭素鎖の HOMO 及び LUMO をそれぞれ図 3(a)及び(b)のように仮定すると、周期が  $a$  から  $2a$  に変化した場合、HOMO と LUMO のエネルギー準位はどのように変化するか？正しい答えを下記から選べ。

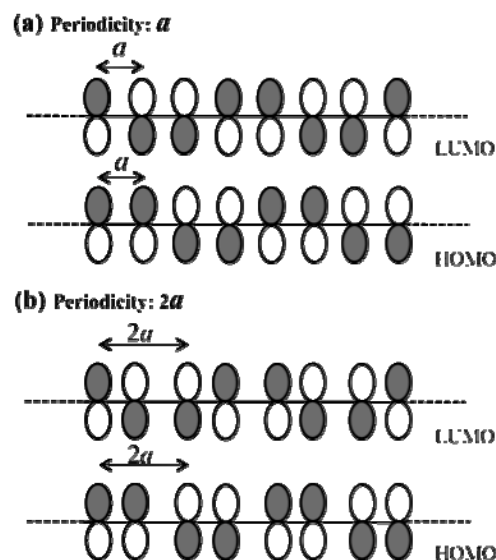


図 3 : 周期  $a$ (上) と  $2a$ (下) の 1 次元炭素鎖の LUMO と HOMO の例図

- (a) HOMO は不安定化し、LUMO は安定化する。
- (b) HOMO は安定化し、LUMO は不安定化する。
- (c) HOMO も LUMO も安定化する。
- (d) HOMO も LUMO も不安定化する。



- f) 図 4 に示すように、周期  $2a$  の 1 次元炭素鎖は連続状態間にギャップを持ち、その結果、電子で満たされた価電子帯と、満たされていない伝導帯が形成される。価電子帯は電子で満たされており、非占有状態には電子は存在せず電気伝導に使えないため、ポリアセチレンは絶縁体である。ポリアセチレンにある化学物質を添加すると、価電子が動けるようになる。この化学物質はあるハロゲン化アルカリ水溶液の酸化によって得られ、その構成原子の内殻電子の数はアルゴンのそれと等しい。この化学物質の化学式を書け。

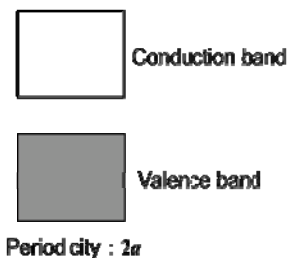


図 4: 周期  $2a$  の 1 次元差の連続電子状態の例図。