



問題 3. 井の中の蛙

1次元の箱の中の電子のエネルギー準位は次式で与えられる:

$$E_n = n^2 \frac{h^2}{8mL^2} \quad n: 1, 2, 3 \dots$$

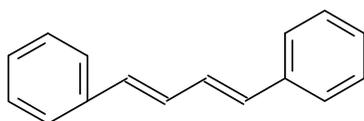
h はプランク定数、 m は電子の質量、 L は箱の長さである。

1. 直鎖状に共役した中性分子の π 電子を、1次元の箱の中の独立した粒子として扱う。合計 N 個の π 電子が分子長にわたって非局在化し、また電子配置は量子力学の原理にしたがっているものと仮定せよ。

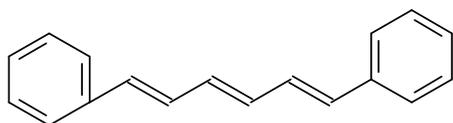
1.1 電子がHOMOからLUMOに励起されるときエネルギー差 $\Delta E_{\text{LUMO-HOMO}}$ を表す一般式を求めよ。

1.2 HOMOからLUMOへの励起にともなう吸収波長 λ を求めよ。

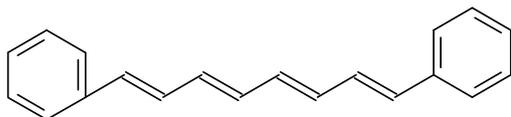
2. 1次元の箱の中の π 電子モデルを、以下の構造を持つ3種類の色素分子に当てはめよ(以下の構造式を参照)。 π 電子は2つのフェニル基の間の空間に非局在化していると仮定せよ。なお、この空間の長さは近似的に $(2k+1)(0.140)$ nmであるとする。 k は二重結合の数である。



a) 1,4-ジフェニル-1,3-ブタジエン
(**BD**と表す)



b) 1,6-ジフェニル-1,3,5-ヘキサトリエン
(**HT**と表す)



c) 1,8-ジフェニル-1,3,5,7-オクタテトラエン
(**OT**と表す)



- 2.1** 各色素分子について、箱の長さ L (Å)を計算せよ。
- 2.2** 各色素分子の吸収波長 λ (nm)を求めよ。
- 3.** 2つのフェニル基の間を直線的に結ぶ直鎖状共役系に π 電子が非局在化していると仮定して、箱の長さ L (Å)を再計算せよ。C-C-C結合角は120度であり、C-C結合の平均長さは0.140 nmである。
- 4.** 吸収波長 λ の実験値を下に示す。

Substance	BD	HT	OT
λ (nm)	328.5	350.9	586.1

- 4.1** 3つの色素分子について、直鎖状共役系の箱の長さ L (Å)を求めよ。
- 4.2** 以上3種類の方法(それぞれ方法1, 方法2, 方法3と表す)で求めた箱の長さ L の値を表にまとめよ。実験データと最もよく一致する計算方法を選べ。