問題 28. π共役系

井戸型ポテンシャル（訳注：原文では Particle in a box）とヒュッケル分子軌道（HMO）理論はπ共役系のπ電子を説明する簡単なモデルである。

直鎖状のポリエン中のπ電子は一次元の箱（井戸型ポテンシャル）の中を動く粒子と見ることができる。直鎖状のポリエン分子は $2k$ 個の C 原子を持ち、すべての C=C 二重結合と C-C 単結合の長さは d で、一次元の箱の長さ l は$(2k + 1)d$ であり、一次元の箱の中の電子のエネルギー準位は、電子の質量 m とプランク定数 h を用いて $E_n = \dfrac{n^2h^2}{8ml^2}$ $(n = 1, 2, \ldots)$と表される。

28-1 (a) 1, 3-ブタジエン、(b)1, 3, 5-ヘキサトリエン、(c)1, 3, 5, 7-オクタテトラエンについて、最低空軌道（LUMO）と最高被占軌道（HOMO）のエネルギー差、$\Delta E = E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}}$ を<u>求めよ</u>。

28-2 前問 28-1 の 3 つの分子それぞれの ΔE に対応する極大吸収波長$\lambda_{\text{a, max}}$, $\lambda_{\text{b, max}}$, $\lambda_{\text{c, max}}$ を昇順に<u>並べよ</u>。

一次元井戸型ポテンシャルのモデルで求まるλ_{max} は実験値と比較して無視できないほど大きな誤差を持っている。このため、（訳注：より実験値に近い値を得るには）ΔE を以下の式で補正すべきである。

$$\Delta E' = E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}} + 3.25\times10^{-19}\left(1-\frac{1}{2k}\right)\text{J}.$$

28-3 1, 3, 5-ヘキサトリエンのλ_{max} が 268 nm であるとする。このとき d を<u>求めよ</u>。

アントラセン中の π 電子は長さ a , 幅 b の二次元の箱（井戸型ポテンシャル）の中を動く粒子と見ることができる。二次元の箱の中の電子のエネルギー準位は以下の式で与えら

れる。

$$E_{n_x,n_y}=\frac{h^2}{8m}\left(\frac{n_x^2}{a^2}+\frac{n_y^2}{b^2}\right)$$

(n_x = 1, 2, …; n_y = 1, 2, …;).

28-4 アントラセンのλ_{max}は 357 nm である。$a = 3b$ と仮定するとき、b を**求めよ**。

直鎖状のポリエンをヒュッケル分子軌道（HMO）理論で扱うと、π 電子のエネルギー準位は $E_n = \alpha + 2\beta\cos\frac{n\pi}{2k+1}$ (n =1, 2, …2k) で与えられる。ただしα, βは負の実数であり、αは孤立した 2p_z 軌道中の電子のエネルギー、βは隣り合う 2p_z 軌道の相互作用エネルギーを表す。

28-5 1, 3, 5-ヘキサトリエンのすべての占有軌道のエネルギー準位と HOMO のエネルギー準位を、HMO 理論の結果を用いて**求めよ**。

N 個のベンゼン環が直線状に縮合したポリアセンの π 分子軌道のエネルギー準位のうち 2 つは $E=\alpha+\beta$ と $E=\alpha-\beta$ で与えられ､残り 4N個のエネルギー準位は以下で与えられる。

$$E=\alpha\pm\frac{\beta}{2}\left[1\pm\sqrt{9+8\cos\left(\frac{p\pi}{N+1}\right)}\right](p=1,2,3,...,N)$$

28-6 吸収極大波長λ_{max}が 357 nm であるとき、βを**求めよ**。