

第 6 回 光学特性 3¹

π 共役系と蛍光分光法・りん光分光法を中心に

目次

π 共役と共鳴法	1
π 共役と自由粒子モデル	3
π 電子の分子軌道法	5
ヒュッケル分子軌道法	6
紫外-可視分光法と蛍光・りん光分光法	13
〔発展〕色素レーザーと“細胞レーザー”	20
Appendix	22
演習問題	31

今回のチェックリスト

- 単結合と二重結合の連結の繰り返しがある化学結合を π 共役とよぶ。このとき、単結合にも二重結合の π 電子が確率的にうつる（非局在化とよぶ）ようにふるまうことで結合長が変化する。共鳴法は、電子対が移動する局在化したと仮定する共鳴構造式を描きだし、それらで非局在化した状態を導き出す方法であり、 π 電子のふるまいを描写できる（しかし、理由を説明できない）。
- π 共役において π 電子が各原子上を制約なく動くと仮定すると、分子を箱型ポテンシャルとみなした自由粒子モデルで、シュレーディンガー方程式により波動関数とエネルギーを算出できる。 π 電子の非局在化を電子のエネルギーの安定化として理解できる（しかし、エネルギーは正の値となり、上限もないので、電子の描像からは遠い）。
- π 電子のみで π 共役の分子軌道を組み立てると、 π 電子の波動関数の概形（腹と節）を理解できるが、エネルギーを定量的に扱えない。ヒュッケル分子軌道法は、 π 共役における π 電子のエネルギーと波動関数の概形を導出できる近似法である。
- 平面をなす環状 π 共役化合物で π 電子が $4n+2$ 個もの (n は非負整数) は非局在化エネルギー² が著しく大きい（芳香族性とよばれる）。
- π 共役化合物には、光を照射すると励起状態となり、基底状態に戻る際に蛍光³ やりん光⁴ を示すものがある。これらのスペクトルを得るのがそれぞれ蛍光分光法、りん光分光法である。これらのスペクトルも紫外-可視吸収スペクトルと同じく幅広く、分子軌道のエネルギー差を示すのみならず、振動遷移等も含まれる。

π 共役と共鳴法

有機化合物において、主に炭素原子（他の原子を含んでよい）からなる単結合と二重結合の連結の繰り返しを含むものは、その原子間の距離がいずれも、単結合の結合長と二重結合のその間となることが分光法により見出されている。これは、当該の原子間における共有結合の結合次数が 1

¹ 第 6 回は、 π 共役という π 電子の特異な運動状態を学ぶ。次の 4 つの考え方を説明するが、いずれにも一長一短がある。

- (i) 共鳴法（古典論）
- (ii) 自由粒子モデル
- (iii) π 電子の分子軌道法（とウォルシュダイアグラム）
- (iv) ヒュッケル分子軌道法

² 非局在化エネルギー：

ヒュッケル分子軌道法で組み立てられた分子軌道での全 π 電子のエネルギーと、非局在化していない π 電子をエチレンの π 電子のエネルギーとみなしてその個数分の和をとって計算したエネルギーとの差。非局在化エネルギーが大きいほど、 π 電子の非局在化により分子全体が安定化している。

³ 蛍光：

光によって遷移された励起状態からエネルギーの低い基底状態に遷移する際の発光スペクトル。

⁴ りん光：

励起状態から基底状態に遷移する際の発光のうち、蛍光よりも長波長で、発光寿命が長いもの。

と2の間にあることを意味しており、電子が占めている分子軌道のうち、最もエネルギーが高い軌道を占めている電子が要因といえる。炭素原子からなる分子のうち二重結合をもち単純な構造である炭素(C₂)分子やエチレン(C₂H₄)分子の分子軌道⁵を考えると、該当する分子軌道はπ軌道であり、それを占めるπ電子がポイントとなるのがわかる。また、このπ軌道は、電子が占める他のσ軌道とは直交しており、互いに重なり合わない。このような単結合と二重結合の連結の繰り返しがある化学結合をπ共役とよぶ。

π共役をもつ化合物では、π電子は各々二重結合に局在しているのではなく、隣接する単結合にまで広がって存在していることになる(π電子の非局在化とよぶ)。π電子のこの特異的な運動状態を理解するための考え方を以下に説明してゆく。もっとも古典的で、かつ、容易に様々な化合物に適用できる考え方が共鳴法である。

共鳴法とは、「はじめにπ電子が局在化した共有結合を仮定して、そこから出発して、π共役化合物におけるπ電子の非局在化を導き出す方法」である。1,3-ブタジエンの例を示す(図6-1)。1,3-ブタジエンは、炭素原子1と炭素原子2および炭素原子3と炭素原子4の結合長が同じ0.134 nmである一方、炭素原子2と炭素原子3の結合長は0.147 nmであり、通常の有機化合物のC-C結合の結合長(約0.15 nm)とC=C結合のそれ(約0.13 nm)の間にある。そこで以下の手順により、π電子が局在化した共有結合を仮定した構造式(共鳴構造式とよぶ)を複数かいて、それらを「↔」⁶でつなぐことで、この現象に説明を与えよう。

手順1: 共鳴構造式をかくために、隣接した原子間で移動できる電子対(2個!)は、非共有電子対とπ電子のみである。電子対の移動先である共鳴受容原子には空の原子軌道がなければならない。また、+の形式電荷⁷を持つ原子も電子対の移動先となる。電子対の移動は巻き矢印「↻」で表す⁸。

手順2: 原子の位置は不変であること、価電子の総数は不変であること、オクテット則が優先されていること、電子対の移動する先の軌道は同一平面にあること、を全て満たす共鳴構造式を書き出す。

手順3: 以下の順位則によって共鳴構造式がπ共役に安定性をもたらすことから、π共役の安定性への寄与の小さい共鳴構造式を無視し、残った共鳴構造式を「↔」でつなぐ。

- ① オクテット則をみたす原子が多い
- ② 原子の形式電荷がその電気陰性度に対して妥当
- ③ 共有結合の数が多い
- ④ 電荷分離していない(形式電荷が隣接しあわない)
- ⑤ 不対電子が少ない

手順4: 全体を〔 〕で囲む。

上記の手順により1,3-ブタジエンの共鳴を表したのが図6-1である。これら共鳴構造式を平均した構造(共鳴混成体とよぶ)が1,3-ブタジエンのπ共役の本来の姿⁹である。

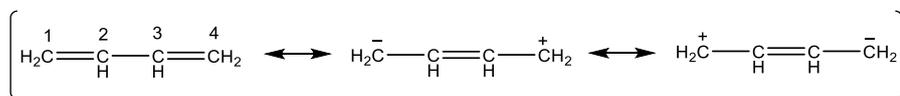
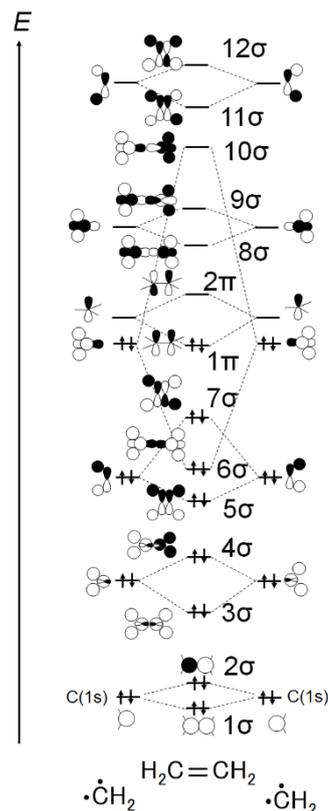


図6-1 1,3-ブタジエンのπ共役をあらわす共鳴。

⁵ エチレンのすべての分子軌道は以下の通り。



⁶ 「↔」(可逆反応を意味する)と書いてしまわないように注意。

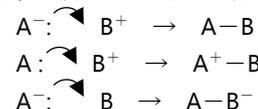
⁷ 形式電荷とはルイス構造式で用いられる。

[形式電荷]

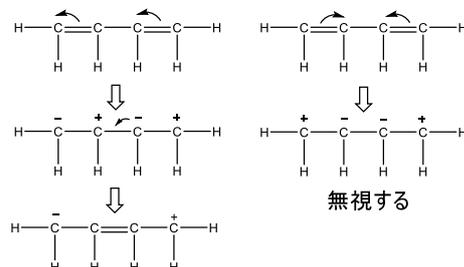
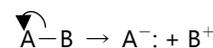
$$=[\text{遊離状態にある原子のもつ価電子の個数}] - \{[\text{原子の非共有電子対の電子数}] + 1/2[\text{共有電子数}]\}$$

⁸ σ電子の巻き矢印の例は以下の通り。

結合形成の場合は、原子の間に矢先を書くこと。電荷の過不足の変化に注意する。



結合切断の場合は、電子対が移動する先の原子まで矢先をのぼすこと。



これより、1,3-ブタジエンの炭素原子2と炭素原子3の結合は単結合よりも二重結合に近いものであると導くことができた。

炭素原子を含まない化合物でも、 π 電子の非局在化に関する共鳴の考え方で化合物の性質を説明することが可能である。例として、オゾン (O_3) 分子についての共鳴を図6-2に示す。

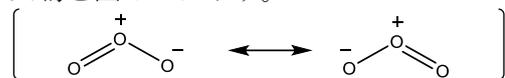


図6-2 オゾン (O_3) 分子についての共鳴。

O_3 分子は、全て酸素原子でできている等核三原子分子であるものの、第4回(図4-22)で紹介したように赤外活性である。その理由は、両末端の酸素原子に電子が偏っている屈曲構造で、双極子モーメントをもっているためである。図6-2の通り、非局在化した π 電子は両末端の酸素原子に偏り、中央の酸素原子は電子の存在確率が低く、その結果、 O_3 分子が双極子モーメントをもつことが理解できる。なお、二酸化炭素 (CO_2) 分子も π 電子をもっているが、 π 電子の運動状態を極限共鳴式であらわさない。 $C=O$ の π 電子の2つの軌道 ($2p_z$ 軌道を重ね合わせた π 軌道と $2p_y$ 軌道を重ね合わせた π 軌道) が互いに直交しており、 π 電子はそもそも非局在化しないからである。このように共鳴法は、分子軌道法に基づく分子軌道の裏付けがあって成り立つ考え方である。また、そもそもなぜ π 電子の非局在化が起きるのか、 π 電子の非局在化が分子の安定化にどう寄与するのか、というエネルギー面の考察には適していない。

π 共役と自由粒子モデル

π 共役の化合物では、 π 電子が占める π 軌道が他の分子軌道とは直交している点で、そのみで分子軌道のエネルギーを考えることができる。もっとも単純なモデルは、 π 電子の非局在化に着目し、 π 電子が分子中で自由に運動しているとするものである。

1,3-ブタジエンを例にとると、 0.42 nm (l とおく) の1次元空間で定められた箱型のポテンシャル ($x < 0, x > l$ では $V(x) = \infty$, $0 \leq x \leq l$ では $V(x) = 0$) で質量 m_e の自由粒子が運動している状態を π 電子の非局在化のモデルとする。この場合のシュレーディンガー方程式¹⁰によれば、この運動の波動関数 ψ_n とエネルギー E_n は、

$$\psi_n = \sqrt{\frac{2}{l}} \sin\left(\frac{n\pi}{l}\right)x \quad (6.1)$$

$$E_n = \frac{n^2 h^2}{8m_e l^2} \quad (6.2)$$

である(ただし、 $n = 1, 2, \dots$)。この軌道に対し、4個の電子を構成原理・パウリの排他律で配置すると、図6-3(a)の通りとなり、

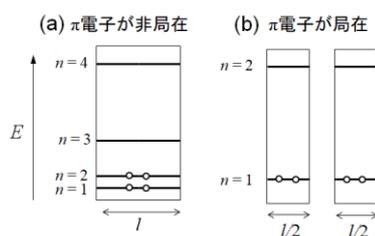
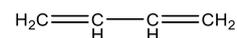
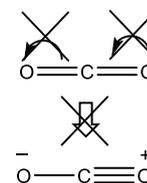
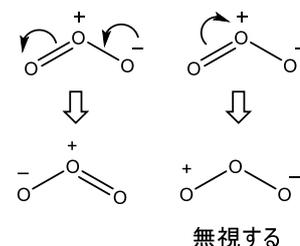
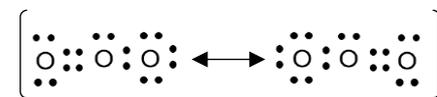


図6-3 1,3-ブタジエン分子における π 電子の自由粒子モデル¹¹

⁹ π 共役の安定性に寄与が最も大きい共鳴構造を主共鳴構造とよぶ。1,3-ブタジエンの主共鳴構造は、手順3の順位則より



である。



¹⁰ シュレーディンガー方程式の中で、自由粒子モデルも解析解が求まる数少ない例の一つ。方程式と式(6.1)(6.2)の導出は Appendix 6. Aを参照。

¹¹ 自由粒子は電荷もスピンも持っていないものとするので、ここでは単なるOで電子配置を示している。

全電子のエネルギー E_t は

$$E_t = 2E_1 + 2E_2 = \frac{5h^2}{4m_e l^2} \quad (6.3)$$

となる。これに対して、 π 電子が非局在化しない場合を想定する。簡単にするため、4 個の電子の運動状態を、長さ $l/2$ の 1 次元空間それぞれに 2 個の電子が運動しているものとする。すると、図 6-3(b)の通りの電子配置となり、4 個の電子のエネルギーの合計 E'_t は、

$$E'_t = 4E_1 = 4 \times \frac{1^2 h^2}{8m_e (l/2)^2} = \frac{2h^2}{m_e l^2} \quad (6.4)$$

と求まり、 $E'_t > E_t$ (いずれも正の値であることに注意) であることがわかる。つまり、 π 電子は分子全体を運動している状態、つまり、非局在化している方が、全 π 電子のエネルギーが低くなるといえる。

この自由粒子モデルは、環状の π 共役をもつ化合物にもあてはめることができる。ベンゼン分子は炭素原子間の結合長が 0.139 nm で正六角形構造となって安定化しており、共鳴法では 2 つの共鳴構造式であらわされる (図 6-4)。

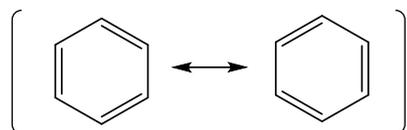


図 6-4 ベンゼン分子の π 共役をあらわす共鳴。

これより、ポテンシャルのない ($V(\theta) = 0$) 半径 0.139 nm (b とおく) の円形の空間で位置 θ で質量 m_e の自由粒子が円運動している状態を、ベンゼン分子の π 電子の非局在化のモデルとする¹²。この場合のシュレーディンガー方程式によれば、この運動の波動関数 Ψ_n とエネルギー E_n は、

$$\Psi_n = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} (\cos(n\theta) + \sin(n\theta)) \quad (6.5)$$

$$E_n = \frac{n^2 h^2}{8m_e b^2} \quad (6.6)$$

である (ただし、 $n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$)。この軌道に対し、6 個の電子を構成原理・パウリの排他律で配置すると、図 6-5(a)の通りとなり、

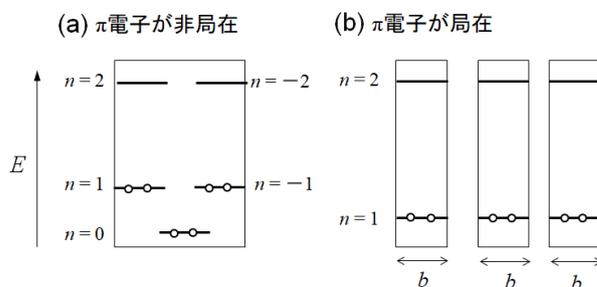


図 6-5 ベンゼン分子における π 電子の自由粒子モデル

全電子のエネルギー E_t は

$$E_t = 2E_0 + 2E_{+1} + 2E_{-1} = \frac{h^2}{2m_e b^2} \quad (6.7)$$

¹² 境界条件は $\Psi(\theta) = \Psi(\theta + 2\pi)$ である。導出は Appendix 6. B を参照。

である。これに対して、 π 電子が非局在化しない場合を想定する。簡単にするため、6 個の電子の運動状態を、長さ b の 1 次元空間それぞれに 2 個の電子が運動しているものとする。すると、図 6-5(b)にある電子配置となり、6 個の電子のエネルギーの合計 E'_t は、式(6.2)で l に b を代入して、

$$E'_t = 6E_1 = 6 \times \frac{1^2 h^2}{8m_e b^2} = \frac{3h^2}{4m_e b^2} \quad (6.8)$$

と求まり、 $E'_t > E_t$ (いずれも正であることに注意)、つまり、 π 電子が非局在化することでベンゼン分子は安定することがわかる。ベンゼンは、近紫外線の波長領域で 255 nm にピークがある吸収スペクトルを与えるという測定結果がある。これは、ベンゼン分子で最もエネルギーの大きい軌道 ($n = \pm 1$) を占める電子が、その光エネルギーを吸収し、空の軌道のうちエネルギーが最も小さい軌道 ($n = \pm 2$) に遷移することを示しており、そのエネルギー差は

$$E_{\pm 2} - E_{\pm 1} = \frac{(\pm 2)^2 h^2}{8m_e b^2} - \frac{(\pm 1)^2 h^2}{8m_e b^2} = \frac{3h^2}{8m_e b^2} = 9.34 \times 10^{-19} \text{ [J]}$$

となる。このエネルギーをもつ光の波長は、光速を $3.00 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$ として

$$\frac{6.626 \times 10^{-34} \times 3.00 \times 10^8}{9.34 \times 10^{-19}} = 212 \text{ [nm]}$$

となり、この自由粒子モデルが実験値に比較的妥当な説明を与えることがわかる。しかし、 $E_0 = 0$ となってしまう点や、エネルギー準位に上限がないなど、 π 電子が自由粒子として化合物中を運動するとする本モデルに限界があることは否めない。

π 電子の分子軌道法

そこで、 π 電子に関する分子軌道法を用いて、 π 電子の非局在化を考えよう。1,3-ブタジエン分子の π 軌道は、2 個のエチレン分子の π 軌道が重ね合わさったものとみなせる。 π 電子のみ分子軌道を組み立てると、

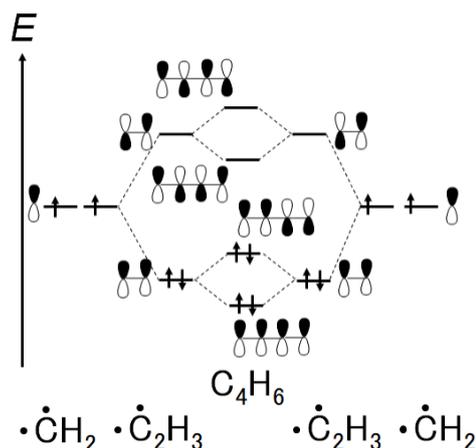
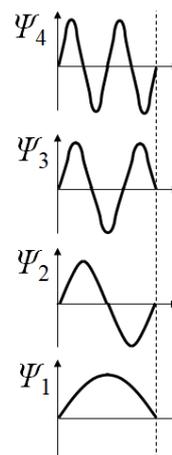


図 6-6 1,3-ブタジエンの π 電子の分子軌道の組み立て¹³

図 6-6 のようになる。そこへ 4 個の π 電子を配置すると、もっともエネルギーの小さい準位の分子軌道では、 π 電子が全ての炭素原子に存在するように定常波を形成することがわかる。また、その次に低いエネルギー準位の分子軌道は、炭素原子 2 と炭素原子 3 の間に節がある定常波である。これらの分子軌道を π 電子が占めることで、全電子のエネルギーが小さくな

¹³ 自由粒子モデルの波動関数の形は、分子軌道法で導かれる分子軌道の形（特に節の数）と相同している。



り、1,3-ブタジエン分子は安定に存在できる。そこでは 4 個の π 電子のうちの 2 個が非局在化することがわかった。

ベンゼン分子について扱う前に、アリルラジカル (C_3H_5) を考えよう。エチレン分子の炭素原子間の midpoint にメチン (CH) を差し込むことで、アリルラジカルの π 電子の分子軌道を組み立てると、図 6-7(a)の通りとなる。

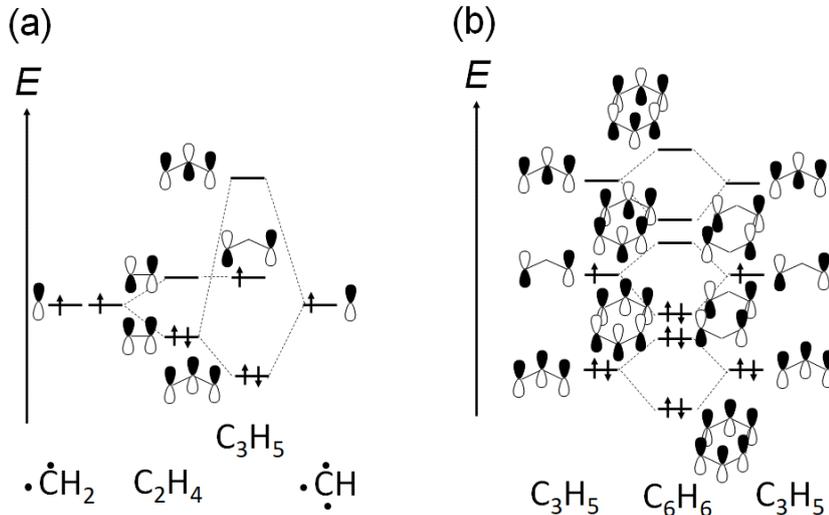


図 6-7 アリルラジカル(a)とベンゼン(b)の π 電子の分子軌道の組み立て

アリルラジカルの炭素原子の骨格をみると、二等辺三角形構造になっている。この理由は、両末端の炭素原子の $2p_z$ 軌道があらたに重ね合って強め合うことで、分子軌道がより一層安定化するためである¹⁴。また、エチレン分子の節のある不安定な分子軌道は、メチンの炭素原子の $2p_z$ 軌道とは直交するため、そのままアリルラジカルの分子軌道にのこる。その結果、その分子軌道では、中央の炭素原子は電子の存在確率がゼロとなるので、 π 電子のつくる定常波の節となる。このアリルラジカルの π 電子の分子軌道を用いて、ベンゼン分子の π 電子の分子軌道を組み立てたのが図 6-7(b)である。各分子軌道の相対的なエネルギーの高低を判断することはできないものの、分子軌道の特徴をみるができる。最も安定なエネルギー準位を占める 2 個の π 電子は 6 個全ての炭素原子にまたぐ定常波となり、残り 4 個の π 電子は、ベンゼン分子の環上において方位方向に節が 1 本存在する定常波となることがわかる¹⁵。

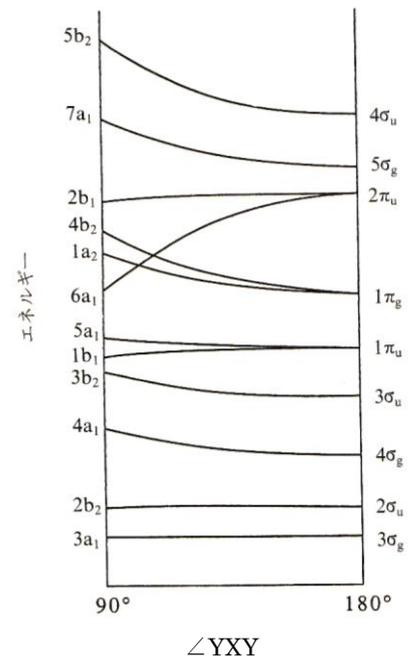
ヒュッケル分子軌道法

π 共役をもつ化合物の分子軌道の概形は上記のように考えられたが、各分子軌道のエネルギー準位の高低については情報が得られない。そこであらためてシュレーディンガー方程式に立ち返って、近似を多用しながらも、 π 電子の分子軌道の波動関数 Ψ とエネルギー E を以下に導く。この方法をヒュッケル分子軌道法とよぶ。

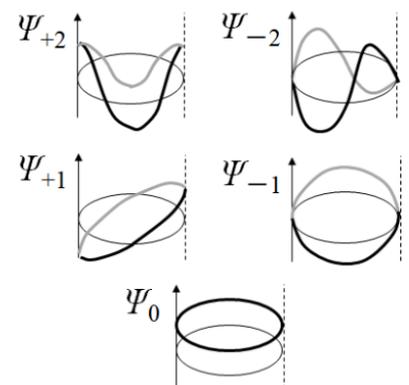
π 共役をもつ化合物も、シュレーディンガー方程式 (式(6.9)) を出発点としよう。

¹⁴ XY_2 型分子の価電子のウォルシュダイアグラムを用いて考えると、アリルラジカルでは骨格が折れ曲がることによって不安定化する π 電子の分子軌道 ($1\pi_g$) があり、電子 1 個が占めている。しかし、そのエネルギー不安定分を補えるほど安定化する分子軌道 ($1\pi_u$) を 2 個の電子が占めているので、アリルラジカルは二等辺三角形構造となる。

千原秀昭・江口太郎・齋藤一弥「マッカーリサイモン物理化学(上) 東京化学同人, p.437.



¹⁵ 自由粒子モデルの波動関数の形は、分子軌道法で導かれる分子軌道の形 (特に節の数) と相同している。



$$\left\{ \begin{array}{l} \text{さまざまな} \\ \text{電子の} \\ \text{運動エネルギー} \end{array} \right\} + \left\{ \begin{array}{l} \text{さまざまな} \\ \text{原子核の} \\ \text{運動エネルギー} \end{array} \right\} + \left\{ \begin{array}{l} \text{さまざまな} \\ \text{電子-原子核の} \\ \text{静電ポテンシャル} \end{array} \right\} \\ + \left\{ \begin{array}{l} \text{さまざまな} \\ \text{電子間の反発の} \\ \text{静電ポテンシャル} \end{array} \right\} + \left\{ \begin{array}{l} \text{さまざまな} \\ \text{原子核間の反発の} \\ \text{静電ポテンシャル} \end{array} \right\} \Psi = E\Psi \quad (6.9)$$

近似 1: 陽子の質量は電子のその 1840 倍大きいので、原子核は電子に対してほぼ静止していると近似する (ボルン-オッペンハイマー近似)。

近似 2: 各原子は σ 結合を形成し、 π 電子は σ 結合と独立に運動する。

近似 3: π 電子は全原子 (N 個とする) にわたって存在 (運動) しているため、 π 電子の分子軌道の波動関数 Ψ は、各原子 i の $2p_z$ 軌道の波動関数 ϕ_i のある割合 (定数 C_i を乗じる) をつなげたもの (線形結合) に等しい、と近似する。

これらの近似により、式(6.9)は

$$\hat{H} \sum_{i=1}^N C_i \phi_i = E \sum_{i=1}^N C_i \phi_i \quad (6.10)$$

となる。 \hat{H} は全ての π 電子の運動エネルギー、 π 電子と原子核との引力的静電ポテンシャル、 π 電子間および原子核間の静電ポテンシャルの演算子の総和である。すると、変分法¹⁶から、連立方程式

$$(H_{11} - ES_{11})C_1 + (H_{12} - ES_{12})C_2 + \dots + (H_{1N} - ES_{1N})C_N = 0 \quad (6.11)$$

$$(H_{21} - ES_{21})C_1 + (H_{22} - ES_{22})C_2 + \dots + (H_{2N} - ES_{2N})C_N = 0 \quad (6.12)$$

⋮

$$(H_{N1} - ES_{N1})C_1 + (H_{N2} - ES_{N2})C_2 + \dots + (H_{NN} - ES_{NN})C_N = 0 \quad (6.13)$$

が成り立つ C_N, E を求めればよいことになる。ここでさらに以下の近似をおこなう。

近似 4: クーロン積分はいずれの原子も等しい。 $H_{11} = H_{22} = \dots = H_{NN} = \alpha$ とする。

近似 5: 重なり積分は 0 とみなす。つまり、 $S_{ij} = 0 (i \neq j)$, $S_{ij} = 1 (i = j)$

近似 6: 共鳴積分は隣接する原子間のみを考える。原子 i と原子 j が隣接している場合は、 $H_{ij} = \beta (\neq 0)$ とし、そうでない場合は $H_{ij} = 0$ とする。

すると、式(6.11)~(6.13)は π 共役をもつ直線型の化合物では、

$$(\alpha - E)C_1 + \beta C_2 = 0 \quad (6.14)$$

$$\beta C_1 + (\alpha - E)C_2 + \beta C_3 = 0 \quad (6.15)$$

⋮

$$\beta C_{N-1} + (\alpha - E)C_N = 0 \quad (6.16)$$

となり、 π 共役をもつ環状の化合物では、

$$(\alpha - E)C_1 + \beta C_2 + \beta C_N = 0 \quad (6.17)$$

$$\beta C_1 + (\alpha - E)C_2 + \beta C_3 = 0 \quad (6.18)$$

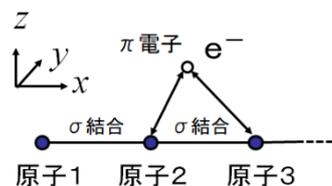
⋮

$$\beta C_1 + \beta C_{N-1} + (\alpha - E)C_N = 0 \quad (6.19)$$

となる¹⁷。これらの連立方程式に加え、波動関数 Ψ の規格化条件から

$$\int |\Psi|^2 d\tau = \sum_{i=1}^N C_i^2 = 1 \quad (6.20)$$

が成り立つので、これらより E および C_i を求める¹⁸。



¹⁶ 変分法と永年方程式の詳細は第 4 回の Appendix 4. C を参照。

¹⁷ 永年方程式を解くための $n \times n$ 行列の行列式の計算法(余因子展開)は Appendix 6. C の説明を参考にしよう。プログラム(正方行列の対角化)による数値解は第 4 回 Appendix 4. K を参照。

¹⁸ エチレンの場合、

$$(\alpha - E)C_1 + \beta C_2 = 0$$

$$\beta C_1 + (\alpha - E)C_2 = 0$$

$$C_1^2 + C_2^2 = 1$$

を解くと、

$$E = \alpha + \beta, \alpha - \beta$$

$E = \alpha + \beta$ のとき、

$$C_1 = C_2 = \pm \frac{1}{\sqrt{2}}$$

である。波動関数の形は係数の符号で変わらないので、

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_1 + \phi_2)$$

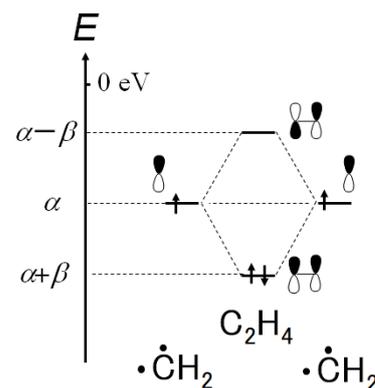
$E = \alpha - \beta$ のとき、同様にして

$$C_1 = \pm \frac{1}{\sqrt{2}}, C_2 = \mp \frac{1}{\sqrt{2}} \quad (\text{複号同順})$$

となるので、

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_1 - \phi_2)$$

したがって、エチレンの π 電子の分子軌道に 2 個の π 電子を配置すると次の通りである (α, β は負であることに注意)。



例えば, 1,3-ブタジエンの場合,

$$\lambda = \frac{E - \alpha}{\beta} \quad (6.21)$$

とにおいて, 式(6.14)~(6.16)について

$$(-\lambda)C_1 + C_2 = 0 \quad (6.22)$$

$$C_1 + (-\lambda)C_2 + C_3 = 0 \quad (6.23)$$

$$C_2 + (-\lambda)C_3 + C_4 = 0 \quad (6.24)$$

$$C_3 + (-\lambda)C_4 = 0 \quad (6.25)$$

さらに, 規格化条件より

$$C_1^2 + C_2^2 + C_3^2 + C_4^2 = 1 \quad (6.26)$$

となるため, これらを解くと, λ については

$$\lambda^4 - 3\lambda^2 + 1 = 0$$

$$\therefore \lambda = \sqrt{\frac{3 \pm \sqrt{5}}{2}}, -\sqrt{\frac{3 \pm \sqrt{5}}{2}} = 1.618, 0.618, -0.618, -1.618$$

となる。つまり,

$$E = \alpha + 1.618\beta, \alpha + 0.618\beta, \alpha - 0.618\beta, \alpha - 1.618\beta$$

である。 $\lambda = 1.618$ のとき, 式(6.22)~(6.26)に代入すれば,

$$C_2 = 1.618C_1 \quad (6.27)$$

$$C_3 = -C_1 + 1.618C_2 = (-1 + 1.618^2)C_1 = 1.618C_1 \quad (6.28)$$

$$C_4 = C_3/1.618 = C_1 \quad (6.29)$$

$$C_1^2 + (1.618C_1)^2 + (1.618C_1)^2 + C_1^2 = 1 \quad (6.30)$$

$$\therefore C_1 = \pm 0.372, C_2 = \pm 0.602, C_3 = \pm 0.602, C_4 = \pm 0.372 \quad (\text{複合同順})$$

波動関数の形は係数の符号で変わらないので, ここでは正を選び,

$$C_1 = 0.372, C_2 = 0.602, C_3 = 0.602, C_4 = 0.372$$

まとめると, $E = \alpha + 1.618\beta (= E_1)$ のとき,

$$\Psi_1 = 0.372\phi_1 + 0.602\phi_2 + 0.602\phi_3 + 0.372\phi_4 \quad (6.31)$$

同様にして,

$E = \alpha + 0.618\beta (= E_2)$ のとき,

$$\Psi_2 = 0.602\phi_1 + 0.372\phi_2 - 0.372\phi_3 - 0.602\phi_4 \quad (6.32)$$

$E = \alpha - 0.618\beta (= E_3)$ のとき,

$$\Psi_3 = 0.602\phi_1 - 0.372\phi_2 - 0.372\phi_3 + 0.602\phi_4 \quad (6.33)$$

$E = \alpha - 1.618\beta (= E_4)$ のとき,

$$\Psi_4 = 0.372\phi_1 - 0.602\phi_2 + 0.602\phi_3 - 0.372\phi_4 \quad (6.34)$$

したがって, 1,3-ブタジエンの π 電子の分子軌道に 4 個の π 電子を配置すると, 図 6-8 の通りである (α, β は負であることに注意。各原子軌道の係数を反映して, 軌道の概形の大きさを変えてある)。

↑ 各分子の場合における永年方程式は次の通りである。

エチレン

$$\begin{vmatrix} -\lambda & 1 \\ 1 & -\lambda \end{vmatrix} = 0$$

$$\Leftrightarrow \lambda^2 - 1 = 0$$

1,3-ブタジエン

$$\begin{vmatrix} -\lambda & 1 & 0 & 0 \\ 1 & -\lambda & 1 & 0 \\ 0 & 1 & -\lambda & 1 \\ 0 & 0 & 1 & -\lambda \end{vmatrix} = 0$$

$$\Leftrightarrow \lambda^4 - 3\lambda^2 + 1 = 0$$

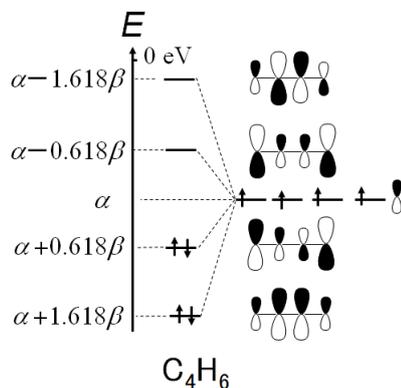


図 6-8 ヒュッケル分子軌道法で導いた
1,3-ブタジエンの π 電子の分子軌道

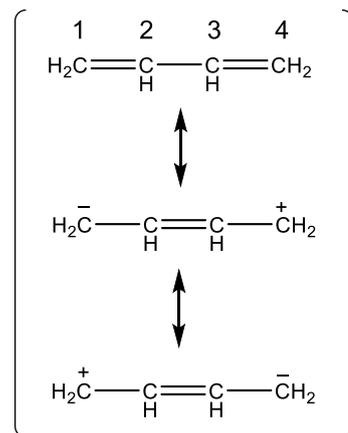


図 6-8 は、図 6-6 と比べて、 π 電子の分子軌道法で導かれた分子軌道の特徴（特に節の数）やそのエネルギー準位の上下関係が一致している。さらにヒュッケル分子軌道法は、そのエネルギー差を間接的に求めたり、各 $2p_z$ 軌道の係数から波動関数の概形を導けたりできる点で、自由粒子モデルよりも優れている。また、 π 電子密度、 π 結合次数を次のように定義して、共鳴法とも比較できる。

π 電子の分子軌道 Ψ_k において、原子 i 近傍で π 電子を見いだす確率 $p_{ii}^{(k)}$ は部分 π 電子密度とよばれ、

$$p_{ii}^{(k)} = C_{(k)i}^2 \quad (6.35)$$

と定義される。各分子軌道に電子が n_k 個占めているとき、原子 i の π 電子密度 P_{ii} は

$$P_{ii} = \sum_k n_k p_{ii}^{(k)} = \sum_k n_k C_{(k)i}^2 \quad (6.36)$$

と定義される。例えば、1,3-ブタジエンの炭素原子 1 の π 電子密度 P_{11} は、

$$P_{11} = 2 \times (0.372)^2 + 2 \times (0.602)^2 = 1$$

であり、これは炭素原子 2, 3, 4 でも $P_{22} = P_{33} = P_{44} = 1$ である。つまり、1,3-ブタジエンの π 電子は各炭素原子上に等しい確率で存在するといえる。

また、 π 電子の分子軌道 Ψ_k において、原子 i と原子 j の結合部分で π 電子を見いだす確率 $p_{ij}^{(k)}$ は部分 π 結合次数とよばれ、

$$p_{ij}^{(k)} = C_{(k)i} C_{(k)j} \quad (6.37)$$

と定義される。各分子軌道に電子が n_k 個占めているとき、原子 i と原子 j の π 結合次数 P_{ij} は

$$P_{ij} = \sum_k n_k p_{ij}^{(k)} = \sum_k n_k C_{(k)i} C_{(k)j} \quad (6.38)$$

と定義される。例えば、1,3-ブタジエンの炭素原子 1 と炭素原子 2 の π 結合次数 P_{12} は、

$$P_{12} = 2 \times 0.372 \times 0.602 + 2 \times 0.602 \times 0.372 = 0.89$$

(1 ではない)、炭素原子 2 と炭素原子 3 の π 結合次数 P_{23} は、

$$P_{23} = 2 \times 0.602 \times 0.602 + 2 \times 0.372 \times (-0.372) = 0.45$$

となる (0 ではない)。つまり、1,3-ブタジエンの両端における炭素原子間の結合では π 結合性が弱まり、中央の炭素原子間の結合は π 結合性をもつようになることがわかった。さらに、全 π 電子のエネルギー E_{π} は、

$$E_{h,t} = 2E_1 + 2E_2 = 4\alpha + 4.472\beta$$

である。一方で、2 個分のエチレンの π 電子のエネルギー $E_{e,t}$ は

$$E_{e,t} = 2 \times 2(\alpha + \beta) = 4\alpha + 4\beta$$

である。これらの差 ($E_{e,t} - E_{h,t}$) は、 π 電子の非局在化によって得られた安定化のエネルギーとみなすことができ、非局在化エネルギーとよばれる。実際、1,3-ブタジエンの非局在化エネルギーは -0.472β である。

アリルラジカルとベンゼン分子についても、ヒュッケル分子軌道法によって、 π 電子の分子軌道の波動関数とエネルギーを求めよう。アリルラジカルの π 電子の波動関数 Ψ を、各原子の $2p_z$ 軌道の波動関数 ϕ_1, ϕ_2, ϕ_3 の線形結合で表すとす。

$$\Psi = C_1\phi_1 + C_2\phi_2 + C_3\phi_3 \quad (6.39)$$

上記と同様にして、変分法と Ψ の規格化条件により、各原子の $2p_z$ 軌道の

クーロン積分と共鳴積分を α, β とし、 $\lambda = \frac{E-\alpha}{\beta}$ を用いると¹⁹,

$$(-\lambda)C_1 + C_2 = 0 \quad (6.40)$$

$$C_1 + (-\lambda)C_2 + C_3 = 0 \quad (6.41)$$

$$C_2 + (-\lambda)C_3 = 0 \quad (6.42)$$

$$C_1^2 + C_2^2 + C_3^2 = 1 \quad (6.43)$$

が成り立つ。これより、 $\lambda = 0, \pm\sqrt{2}$ すなわち、

$$E = \alpha + \sqrt{2}\beta, \alpha, \alpha - \sqrt{2}\beta$$

である。 $E = \alpha + \sqrt{2}\beta (= E_1)$ のとき、

$$\Psi_1 = \frac{1}{2}\phi_1 + \frac{1}{\sqrt{2}}\phi_2 + \frac{1}{2}\phi_3 \quad (6.44)$$

$E = \alpha (= E_2)$ のとき、

$$\Psi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}\phi_1 - \frac{1}{\sqrt{2}}\phi_3 \quad (6.45)$$

$E = \alpha - \sqrt{2}\beta (= E_3)$ のとき、

$$\Psi_3 = \frac{1}{2}\phi_1 - \frac{1}{\sqrt{2}}\phi_2 + \frac{1}{2}\phi_3 \quad (6.46)$$

したがって、アリルラジカルの π 電子の分子軌道に 3 個の π 電子を配置すると、図 6-9 の通りである (α, β は負であることに注意。各原子軌道の係数を反映して、軌道の概形の大きさを変えてある)²⁰

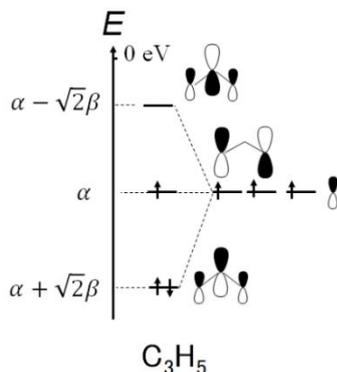


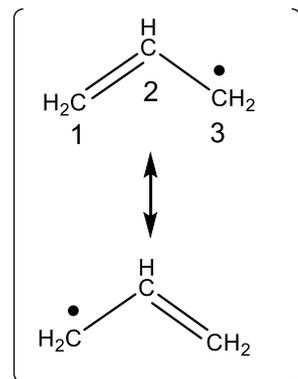
図 6-9 ヒュッケル分子軌道法で導いたアリルラジカルの π 電子の分子軌道

¹⁹ アリルラジカルにおける π 電子の分子軌道に関する永年方程式は次の通りである。

$$\begin{vmatrix} -\lambda & 1 & 0 \\ 1 & -\lambda & 1 \\ 0 & 1 & -\lambda \end{vmatrix} = 0$$

$$\Leftrightarrow \lambda^3 - 2\lambda = 0$$

²⁰ 式(6.45)より、 Ψ_2 において、 ϕ_2 の係数 $C_2 = 0$ となる。つまり、この波動関数においては、 π 電子の定常波は炭素原子 2 の近傍で節をもつことが示されている。図 6-7 で、重ね合わせて直交する場合は軌道を分子軌道に残す、という分子軌道の組み立ての規則の裏付けになっている。



また、炭素原子 1, 2, 3 の π 電子密度 P_{11}, P_{22}, P_{33} は

$$P_{11} = P_{33} = 2 \times \left(\frac{1}{2}\right)^2 + 1 \times \left(\frac{1}{\sqrt{2}}\right)^2 = 1$$

$$P_{22} = 2 \times \left(\frac{1}{\sqrt{2}}\right)^2 + 1 \times 0^2 = 1$$

であり、炭素原子 1 と 2 の間および炭素原子 2 と 3 の π 結合次数 P_{12}, P_{23} は、

$$P_{12} = P_{23} = 2 \times \frac{1}{2} \times \frac{1}{\sqrt{2}} + 1 \times \frac{1}{\sqrt{2}} \times 0 = 0.71$$

である。これらは共鳴法で考えるアリルラジカルの π 電子の運動状態を裏付けている。また、アリルラジカルの非局在化エネルギーは

$$\{2 \times (\alpha + \beta) + \alpha\} - \{2 \times (\alpha + \sqrt{2}\beta) + 1 \times \alpha\} = -0.828\beta$$

である。

ベンゼン分子の π 電子の波動関数 Ψ を、各原子の $2p_z$ 軌道の波動関数 $\phi_1, \phi_2, \phi_3, \phi_4, \phi_5, \phi_6$ の線形結合で表すとする。

$$\Psi = C_1\phi_1 + C_2\phi_2 + C_3\phi_3 + C_4\phi_4 + C_5\phi_5 + C_6\phi_6 \quad (6.40)$$

上記と同様にして、変分法と Ψ の規格化条件により、各原子の $2p_z$ 軌道の

クーロン積分と共鳴積分を α, β とし、 $\lambda = \frac{E-\alpha}{\beta}$ を用いると²¹,

$$(-\lambda)C_1 + C_2 + C_6 = 0 \quad (6.47)$$

$$C_1 + (-\lambda)C_2 + C_3 = 0 \quad (6.48)$$

$$C_2 + (-\lambda)C_3 + C_4 = 0 \quad (6.49)$$

$$C_3 + (-\lambda)C_4 + C_5 = 0 \quad (6.50)$$

$$C_4 + (-\lambda)C_5 + C_6 = 0 \quad (6.51)$$

$$C_1 + C_5 + (-\lambda)C_6 = 0 \quad (6.52)$$

$$C_1^2 + C_2^2 + C_3^2 + C_4^2 + C_5^2 + C_6^2 = 1 \quad (6.53)$$

が成り立つ。これより、 $\lambda = \pm 1$ (重解), ± 2 すなわち、

$$E = \alpha + 2\beta, \alpha + \beta \text{ (重解)}, \alpha - \beta \text{ (重解)}, \alpha - 2\beta$$

である。 $E = \alpha + 2\beta (= E_1)$ のとき、

$$\Psi_1 = \frac{1}{\sqrt{6}}\phi_1 + \frac{1}{\sqrt{6}}\phi_2 + \frac{1}{\sqrt{6}}\phi_3 + \frac{1}{\sqrt{6}}\phi_4 + \frac{1}{\sqrt{6}}\phi_5 + \frac{1}{\sqrt{6}}\phi_6 \quad (6.54)$$

$E = \alpha + \beta (= E_2, E_3)$ のとき²²,

$$\Psi_2 = \frac{1}{2}\phi_2 + \frac{1}{2}\phi_3 - \frac{1}{2}\phi_5 - \frac{1}{2}\phi_6 \quad (6.55)$$

$$\Psi_3 = \frac{1}{\sqrt{3}}\phi_1 + \frac{1}{2\sqrt{3}}\phi_2 - \frac{1}{2\sqrt{3}}\phi_3 - \frac{1}{\sqrt{3}}\phi_4 - \frac{1}{2\sqrt{3}}\phi_5 + \frac{1}{2\sqrt{3}}\phi_6 \quad (6.56)$$

$E = \alpha - \beta (= E_4, E_5)$ のとき、

$$\Psi_4 = \frac{1}{\sqrt{3}}\phi_1 - \frac{1}{2\sqrt{3}}\phi_2 - \frac{1}{2\sqrt{3}}\phi_3 + \frac{1}{\sqrt{3}}\phi_4 - \frac{1}{2\sqrt{3}}\phi_5 - \frac{1}{2\sqrt{3}}\phi_6 \quad (6.57)$$

$$\Psi_5 = -\frac{1}{2}\phi_2 + \frac{1}{2}\phi_3 - \frac{1}{2}\phi_5 + \frac{1}{2}\phi_6 \quad (6.58)$$

²¹ ベンゼン分子における π 電子の分子軌道に関する永年方程式は次の通りである。

$$\begin{vmatrix} -\lambda & 1 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 1 & -\lambda & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & -\lambda & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & -\lambda & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & -\lambda & 1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 1 & -\lambda \end{vmatrix} = 0$$

$$\Leftrightarrow (\lambda^2 - 4)(\lambda^2 - 1)^2 = 0$$

²² エネルギーが縮退している場合、展開係数を求めるための式の数が不足する。

この場合は仮定を増やす。つまり、 $E = \alpha + \beta$ の場合には、ベンゼン環上には 1 波長分の定常波と想定できるので、例えば C_1, C_2, C_3 と C_4, C_5, C_6 とはおのおの同符号の組となるという仮定をする。 $E = \alpha - \beta$ の場合には、ベンゼンは 2 波長分の定常波を仮定できる。ただし、それらの仮定のもとで導出された分子軌道が十分性 (規格化条件および直交条件) をもつことを示す必要がある。第 5 回 p.4~5 で説明した混成軌道も、 p_x 軌道、 p_y 軌道、 p_z 軌道の展開係数について実数であると仮定を増やして分子軌道を求め、十分性のチェックをしてある (第 5 回 Appendix 5.A も参照)。

なお、群論を用いると、仮定を増やさずに各原子軌道の係数を求めることができ、その結果エネルギー準位も算出できる。

佐藤『群論と結晶場』

<http://mukiken.eng.niigata-u.ac.jp>

/satokougi/daigakuin/gunron.pdf

(最終閲覧日 2023 年 2 月 16 日)

$E = \alpha - 2\beta (= E_6)$ のとき,

$$\Psi_1 = \frac{1}{\sqrt{6}}\phi_1 - \frac{1}{\sqrt{6}}\phi_2 + \frac{1}{\sqrt{6}}\phi_3 - \frac{1}{\sqrt{6}}\phi_4 + \frac{1}{\sqrt{6}}\phi_5 - \frac{1}{\sqrt{6}}\phi_6 \quad (6.59)$$

したがって、ベンゼン分子の π 電子の分子軌道に 6 個の π 電子を配置すると、図 6-10 の通りである (α, β は負であることに注意。各原子軌道の係数を反映して、軌道の概形の大きさを変えてある)。

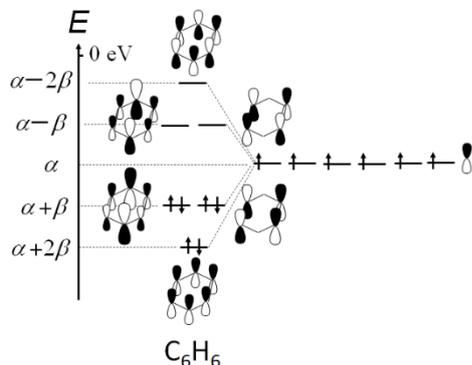


図 6-10 ヒュッケル分子軌道法で導いたベンゼンの π 電子の分子軌道

ベンゼン分子の π 電子の分子軌道について、分子軌道法のみでは特に、 Ψ_2, Ψ_3 のエネルギー準位の高低がわからなかったが、ヒュッケル分子軌道法により実は同じエネルギー準位であるとわかり、これは光電子分光法による実験データと合致する²³。また、炭素原子 1 の π 電子密度 P_{11} は

$$P_{11} = 2 \times \left(\frac{1}{\sqrt{6}}\right)^2 + 2 \times 0^2 + 2 \times \left(\frac{1}{\sqrt{3}}\right)^2 = 1$$

であり、同様の計算で、 $P_{22} = P_{33} = P_{44} = P_{55} = P_{66} = 1$ となる。また、炭素原子 1 と炭素原子 2 の結合の π 結合次数 P_{12} は

$$P_{12} = 2 \times \left(\frac{1}{\sqrt{6}}\right) \times \left(\frac{1}{\sqrt{6}}\right) + 2 \times 0 \times \frac{1}{2} + 2 \times \frac{1}{\sqrt{3}} \times \frac{1}{2\sqrt{3}} = 0.67$$

と求まる (同様に $P_{12} = P_{23} = P_{34} = P_{45} = P_{56} = P_{61} = 0.67$)²⁴。これらは共鳴法で考えるベンゼン分子の π 電子の運動状態を裏付けている。また、ベンゼン分子の非局在化エネルギーは

$$\{3 \times 2(\alpha + \beta)\} - \{2 \times (\alpha + 2\beta) + 4 \times (\alpha + \beta)\} = -2\beta$$

である。つまり、1,3,5-ヘキサトリエン (C_6H_6) 分子よりも -2β だけ安定といえる。このように、ヒュッケル分子軌道法は、近似を多用するものの、 π 電子の波動関数の概形やエネルギーの相対関係を調べるには、共鳴法、自由粒子モデル、分子軌道法 (とウォルシュダイアグラム) よりも優れている。また、環状の π 共役をもつ化合物については、平面構造であると仮定できれば²⁵、図 6-11 のような π 電子の電子配置をヒュッケル分子軌道法で導くことができる。

²³ ベンゼン分子の光電子分光法の研究により、 π 軌道からの電子に由来するピークは、2つのエネルギー帯 (9.29 ~ 9.58 eV と 12.13 ~ 12.63 eV) でのみ観測されており、ベンゼンには π 電子が 2 種類あることが確かめられている。

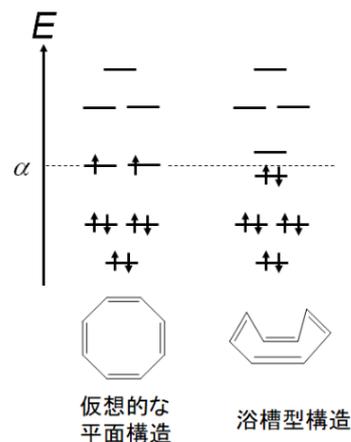
Liu et al., *J. Phys. Chem. A*, **115**, 2953 (2011).

²⁴ 図 6-4 の共鳴構造式 (ケクレ構造とよぶ) によるベンゼン分子の π 共役の考え方では、混成共鳴体の π 結合次数が 0.5 となり、ヒュッケル分子軌道法で定義されて算出された値 (0.67) と異なる。このことは、ベンゼン分子の共鳴構造式のうち、分子の安定性への寄与が小さいとして無視した共鳴構造式 (デュワー構造など) も、ベンゼン分子における π 電子の本来の姿には必要であることを示唆している。

Schaad & Hess, *Chem. Rev.*, **101**, 1465 (2001).

²⁵ 単結合と二重結合の連結の繰り返しを含む環状の有機化合物は、全てが平面構造ではない。例えば、シクロオクタエンは、浴槽型構造とよばれる歪んだ構造である (シクロヘキサンの舟型とは異なるよび方であることに注意 (第 5 回))。平面正八角形構造は、浴槽型構造よりも、71 kJ mol⁻¹ だけ不安定である。それは、平面構造の場合は、非結合性軌道を 2 個の π 電子が開殻状態で占める一方で、浴槽型構造の場合は、全ての π 電子が結合性軌道を閉殻状態で占めるように配置され、非局在化エネルギーが増大するためである。

中川正澄「構造有機化学」裳華房, p.109-110.



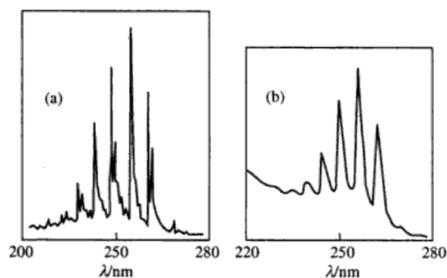
	β	分子を構成する炭素原子の数							
		3	4	5	6	7	8	9	10
反結合性	2.0		—		—		—		—
	1.5			—		—		—	
非結合性	1.0	↑							
	0.5					↑			
結合性	0.0		↑	↑			↑	↑	
	0.5			↑	↑			↑	↑
反結合性	1.0				↑	↑			↑
	1.5					↑	↑		↑
結合性	2.0	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑
π 電子数		$4n+3$	$4n$	$4n+1$	$4n+2$	$4n+3$	$4n$	$4n+1$	$4n+2$
n		0	1	1	1	1	2	2	2

 図 6-11 平面構造としたときの各環状有機分子の π 共役系の電子配置

中でも、非局在化エネルギーが著しく大きい化合物は、 π 電子数が 4 で割って 2 余る整数 ($4n+2$ (n は非負整数)) であることがわかる (ヒュッケル則とよぶ)。このような π 共役の化合物を「芳香族性をもつ」という。なお、このままのヒュッケル分子軌道法では、例えば結合角や立体構造に関しては詳細に調べることができない等の限界が指摘されており、さらに改良されたモデルも提案されている。現在はコンピュータの計算能力向上とともに、より多くの分子構造情報を理論的に導く方法が提案されて、計算機化学の発展は顕著となっている。

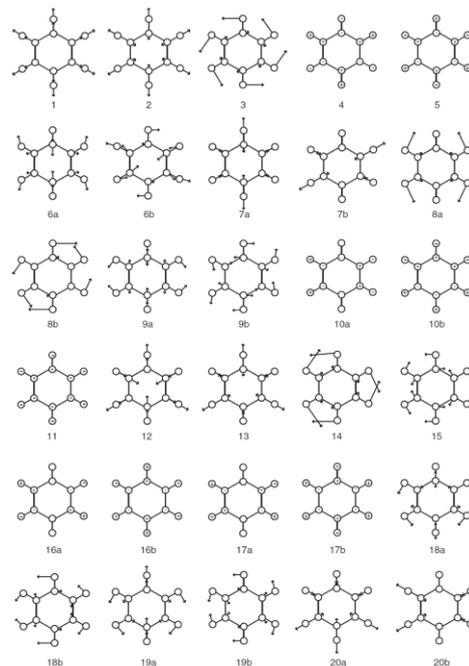
紫外-可視分光法と蛍光・りん光分光法

こうした理論モデルの妥当性は、実験データと常に隣り合わせで検証される。ベンゼンの紫外-可視吸収スペクトルを図 6-12 に示した。極大吸収波長は 255 nm であるが、第 4 回で説明したように、近紫外線から可視光線までの領域のエネルギーの吸収により、分子中の電子の運動状態が励起 (Ψ_2, Ψ_3 から Ψ_4, Ψ_5 への遷移であり、 $\pi \rightarrow \pi^*$ 遷移とよぶ) されるのみならず、ベンゼン分子の振動運動²⁶ も励起されることで、幅広いスペクトルもしくは鋭いピークの束が観測される。特に溶液中であると、溶媒分子との衝突によって振動・回転・並進運動の遷移も起こるために、幅広いスペクトルになりやすい。高分解能の検出器を用いて気相で測定すると、回転運動の遷移も含めた鋭いピークの束のスペクトルが得られる。


 図 6-12 ベンゼンの紫外-可視吸収スペクトル (a)気相, (b)エタノール溶液)²⁷

²⁶ ベンゼン分子の振動運動は、基底状態であっても 30 モードほどが考えられている。

Gardner et al., *J. Chem. Phys.*, **135**, 114305 (2011).



幅広いスペクトルとは、波長 (もしくは波数) で細かい刻みで吸収がおこることを意味する。これは、エネルギー差でいえば、電子遷移 > 振動遷移 > 回転遷移の順で吸収がみられ、さらに並進の運動エネルギーがより細かい刻みで吸収スペクトルを与えるためである。また、溶媒分子との衝突により、遠心歪み定数や非調和定数の値が分子ごとに变化しうるので、それが内在する分布として吸収帯にずれが生じてスペクトルに同時に現れることも、幅広いスペクトルとなる要因となる。

²⁷ 図 6-12 の出典

Jag Mohan, *Organic Spectroscopy: Principles and Applications*, CRC Press, 2004, p.167

共役ポリエンとよばれる π 共役をもつ化合物群も、近紫外線から可視光線の波長領域で光を吸収する (図 6-13)。これらも、振電遷移により、幅広いスペクトルを与える。中でも、可視光線の波長領域で幅広く光を吸収する化合物は、私たちの眼には色づいて見えるようになる。これは補色とよばれ、光源 (太陽光や蛍光灯等) が白色光であるために、化合物が可視光線領域のある波長帯で光吸収すると、それ以外の波長の可視光線が我々の眼に入ること、我々の脳が色を判断している現象である。

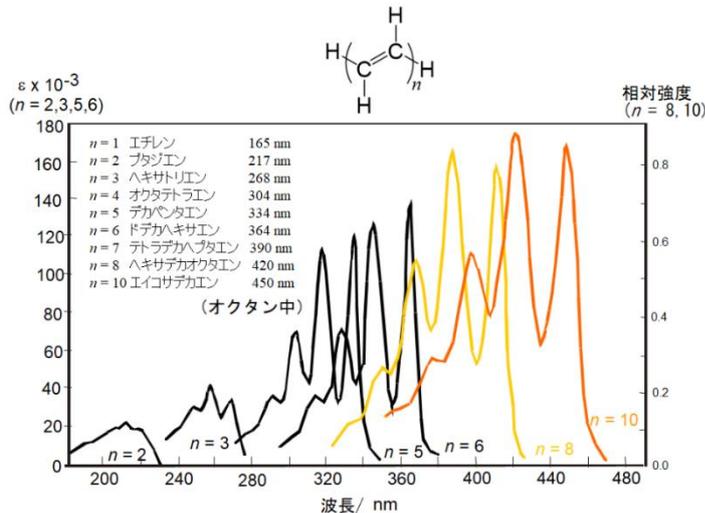


図 6-13 共役ポリエンの紫外-可視吸収スペクトルの例。中でも、ヘキサデカオクタエンとヘイコサデカエンの溶液はそれぞれ黄色 (青色の補色)、橙色 (緑色の補色) を呈する。

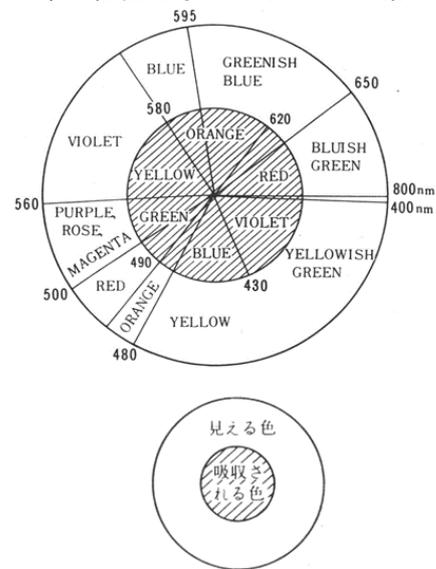
図 6-13 より、共役ポリエンの n の数が大きくなるほど、波長の長い (すなわち低エネルギー) の光が吸収されることがわかる。電子が占める分子軌道のうち最もエネルギーが高い軌道 (Highest Occupied Molecular Orbital: HOMO とよぶ) の π 電子が、空の分子軌道のうち最もエネルギーが低い軌道 (Lowest Unoccupied Molecular Orbital: LUMO とよぶ) に励起されるとききの光吸収なので、HOMO のエネルギー準位と LUMO のエネルギー準位との差に注目しよう。自由粒子モデルならば、式(6.2)より

$$E_{n+1} - E_n = \frac{(n+1)^2 h^2}{8m_e l^2} - \frac{n^2 h^2}{8m_e l^2} = \frac{(2n+1)h^2}{8m_e l^2} \quad (6.60)$$

であり、エネルギー差は π 電子が非局在化した空間長さの 2 乗 (l^2) に反比例することが明らかである。つまり、非局在化する領域が大きくなるほど、エネルギー差は小さくなり、より長い波長の光が分子に吸収されることが説明される。ヒュッケル分子軌道法でも同様の結論が精度高く導かれる²⁸。

可視光線の波長領域での光エネルギーの吸収で補色を我々が判断できる化合物は、 π 電子がより広く非局在化しており、染色の色素として利用されるものが多い。また、化学反応の結果、電子の運動状態が変化して、吸収スペクトルが変化する化合物は呈色指示薬としても利用される²⁹。

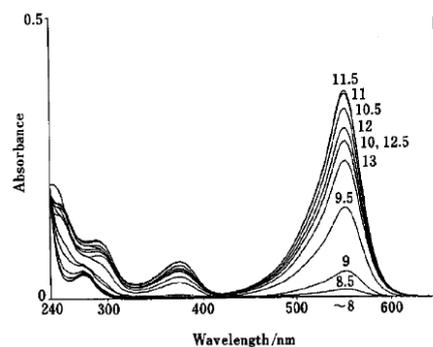
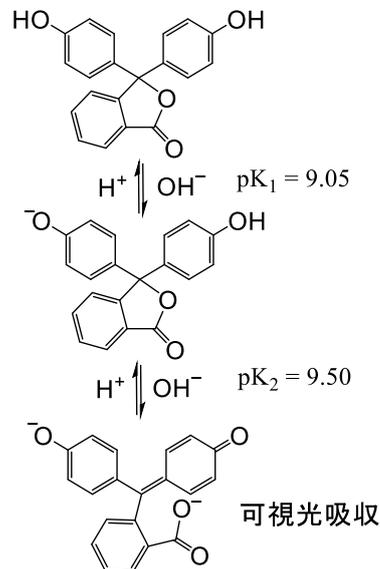
近紫外線からマイクロ波までの波長領域の光エネルギーを吸収した後、励起状態にある分子は一般に、光化学反応の結果として、エネルギーを熱として放出して基底状態に戻る。つまり、光エネルギーは、自身や周囲の分子の並進運動のエネルギーに変換される (無放射遷移とよぶ)。一方で、化合物によっては、光化学反応として、励起状態から発光して基底状態に遷移するものも知られている。 π 共役をもつ化合物もその一例である。図



²⁸ ヒュッケル分子軌道法による、 π 共役の化合物の吸収最大波長と π 電子が非局在化している原子の数との関係は Appendix 6.D を参照。

²⁹ pH 指示薬として有名なフェノールフタレイン (合成経路は Appendix 6.E) も、この性質が利用されている。塩基性の水溶液中で赤紫色 (黄緑色の補色) を呈する。

Tamura et al., *Anal. Sci.*, **12**, 927 (1996).



(図中の数値は溶液の pH を表す)

6-14 は光励起されたベンゼンの発光スペクトルである。発光強度が最大となる波長は最大吸収波長 (255 nm) より長波長側で、幅広い発光スペクトルも紫外-可視吸収スペクトルより長波長側にあらわれる³⁰。

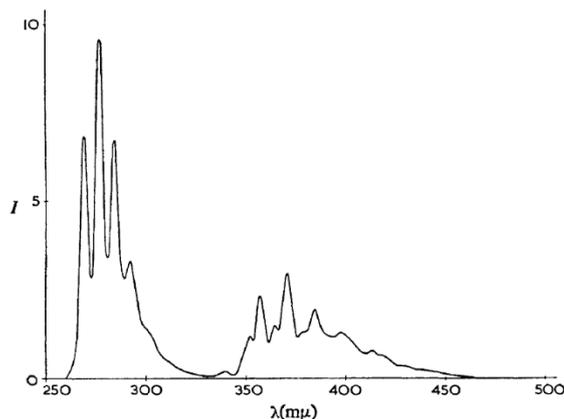


図 6-14 ベンゼンの発光スペクトル
(励起光波長 240 nm, 77 K, 混合系有機溶媒)

アントラセン³¹のシクロヘキサン溶液は、より興味深い吸収スペクトルと光励起の発光スペクトルを与えることが知られている (図 6-15)。

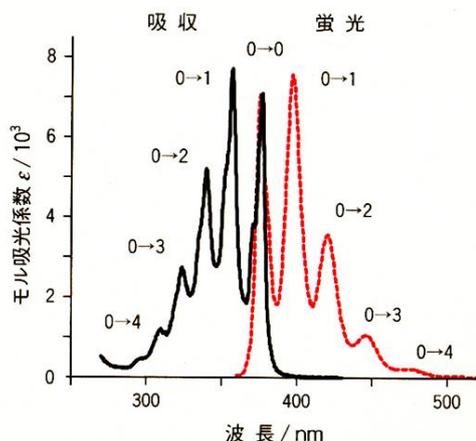


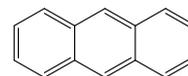
図 6-15 アントラセンの紫外-可視吸収スペクトルと発光 (蛍光) スペクトル。(励起光波長 350 nm, 室温, 溶媒:シクロヘキサン)³²。

振電遷移があるアントラセンは、振動運動が基底状態での $v=0$ から励起状態での $v=0$ に光励起で遷移し、同じエネルギーで発光して基底状態へ戻る。これは、アントラセンでは基底状態と励起状態の構造がほぼ同一で、励起状態でも原子核の配置がほとんど変化していないためである。さらに、基底状態の $v=0$ から励起状態の $v=0, 1, 2, 3, \dots$ の振動遷移を反映したエネルギーの分布と、長波長側で励起状態の $v=0$ から基底状態の $v=0, 1, 2, 3, \dots$ として発光のエネルギーの分布とは、鏡像関係の形となつてあらわれる。これは、分子が異なる電子状態間で光の吸収や発光を伴って遷移する場合、遷移の前後で原子核の配置が変化しない (Franck-Condon 原理とよぶ) ため³³、図 6-16 のように表される。励起状態の $v=1, 2, 3, \dots$ の振動状態が同じ励起状態の $v=0$ へ無放射遷移する過程および、基底状態の $v=1, 2, 3, \dots$ の振動状態が同じ基底状態の $v=0$ へ無放射遷移する過程は振動緩和、励起状態での $v=0$ の振動状態から基底状態へ遷移する過程の発光は蛍光³⁴、と各々よばれる。

³⁰ 低温にすることで、励起状態から基底状態への無放射遷移の確率を下げることができる。250 nm ~ 340 nm の領域の発光はベンゼンの蛍光、350 nm 以上の長波長領域での発光はベンゼンのりん光に由来する。

Lumb et al., *Trans. Faraday Soc.*, **65**, 1992 (1969).

³¹ アントラセンの合成経路は Appendix 6.F を参照。



³² 図を見やすくするため、蛍光スペクトルの強度は吸収スペクトルの形にあうよう改変されている。蛍光強度の単位もモル吸光係数ではないことに注意。

他の分子でも、希薄溶液で、励起状態と基底状態の基準振動の原子核間距離や振動準位間隔がほぼ同じである場合には、吸収スペクトルと蛍光スペクトルが鏡像関係になる (アントラセンはベンゼン環が縮環して炭素原子が比較的振動しにくい)。分子どうしが近づきやすい (濃度が高いなど) 状況だと分子間に引力や斥力がはたらき、基準振動の原子核間距離や振動運動の準位が基底状態と励起状態で大きく変化する分子では、このようなスペクトルの鏡像関係は得られない。

村田滋「光化学」東京化学同人, p.71.

³³ 原子核は電子に比べると著しく重いのので、電子の動きに原子核は追従できないとみなされる (詳細は Appendix 6.G)。

³⁴ 発光生物の一つであるホタルは、発光器という組織で、ホタルルシフェリンとよばれる化合物の化学反応で発光する。光励起による発光 (蛍光) ではないので注意しよう。

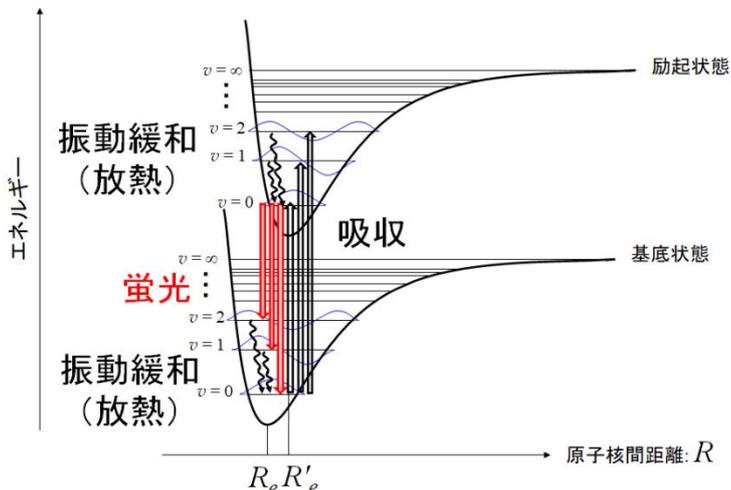


図 6-16 振電遷移とその後の振動緩和と蛍光の関係

化合物の蛍光を発光スペクトルとして測定する方法を蛍光分光法とよぶ。この装置の特色は、紫外-可視分光法のそれと比較すると、蛍光の強度が著しく小さいため、検出に工夫を要する点である (図 6-17)。測定試料を四面透明セルに入れ、励起光に対して直角方向からの発光を計測する (平行方向に検出器を置くと、透過光の干渉が強いため、強度の小さい蛍光の測定が困難³⁵⁾)。また、励起する化合物の蛍光強度がさらに弱い場合には、放電管よりも光強度の高いレーザーを用いることがある³⁶⁾。レーザーは単色性が強い光源という長所もあるが、波長を順次選んで蛍光スペクトルを得るにはレーザーごとと換える必要があるという短所もある。

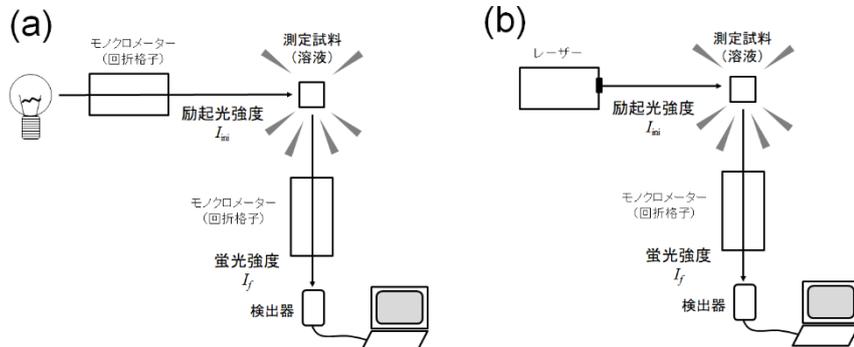


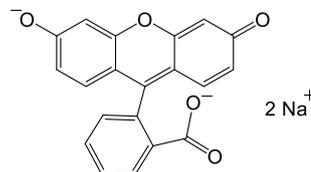
図 6-17 蛍光分光法の装置 (蛍光分光光度計) の一例 (光源が重水素放電管や水銀放電管のもの(a)と、ガスレーザーや半導体レーザーのもの(b)がある)

蛍光を発する化合物のうち、可視光線の波長領域に蛍光を発するものは、色味を変調する色素として利用されることがある。例えば、市販の入浴剤にはフルオレセインのナトリウム塩が色素として含まれている³⁷⁾。これは水に溶解すると緑色を呈し、蛍光灯のもとで水面をよくみると黄緑色に光っているのがわかる。赤紫色に呈色するフェノールフタレインの構造とは、酸素原子によるベンゼン環の架橋のみが異なる。光励起されたフェノールフタレインでは、 π 電子が結合性軌道から反結合性軌道に移動するため、 π 共役での π 結合次数が下がることで二重結合性が弱くなり、分子として平面構造を維持できなくなり、振動や分子内回転が容易になる。その結果、周囲の分子へ熱としてエネルギーを移す無放射遷移の確率が高くなる。しかし、フルオレセインの π 共役は酸素原子で架橋されているた

³⁵⁾ 昼間の晴天の空に、恒星の光をみるのができない理由と同じ。太陽光が空気で散乱され空が明るいために、夜間なら肉眼でも見える恒星の光をみることは極めて困難である。

³⁶⁾ 化合物の蛍光スペクトルを得るのに適した励起光波長を選択する必要がある。これは一般に、吸収極大波長とずれることが知られている。そのため、検出器側のモノクロメーターで検出波長を固定し、励起光の波長を変えて発光スペクトルを得る。これを励起スペクトルとよぶ。蛍光分光光度計では、励起スペクトルと蛍光スペクトルを交互に測定して適切な蛍光スペクトルを得る。

³⁷⁾ フルオレセインナトリウム：黄色 202 号。合成経路は Appendix 6.H。



紫外-可視吸収スペクトルでは 400 nm ~ 500 nm に幅広いピークがあらわれ、蛍光スペクトルでは 500 nm ~ 600 nm に幅広いピークがあらわれる (励起光波長 425 nm)。浴槽の地の色に関わらず、入浴剤入りの風呂水であることがわかりやすい

め、無放射遷移の確率は低くなり、励起状態から基底状態へ蛍光を発しやすくなる。

別の例として、市販の洗濯用洗剤に含まれる蛍光増白剤を挙げよう³⁸。蛍光増白剤は、太陽光の近紫外線を吸収し青紫色の波長領域で蛍光を発する。コットンやポリエステルなど洋服の生地は、エステルやアミドなどが近紫外線や青紫色の可視光線を吸収することから、太陽光の反射による生地の色は淡黄色である。洗濯の際に汚れを落としつつも、蛍光増白剤で生地を染色することで、洋服は白みが際立った状態で維持される（色柄の洋服は、白っぽく変色することもあるので注意する）。

生命科学において、微量な試料の検出に蛍光分子はよく用いられる。臭化エチジウム³⁹は DNA の検出に用いられる分子で、それ自身が溶液中に溶けているときは蛍光を発しないが、2重らせんの DNA が溶液中に共存すると、DNA の核酸塩基対の間に臭化エチジウムが入り込んで蛍光を発する。この理由は、核酸塩基対の間に入り込むことで、同じく光励起された核酸塩基からエネルギーを受け取ることができ、さらに、自身の振動や分子内回転で無放射遷移する確率が低くなり、励起状態から基底状態へ蛍光を発する確率が高まるためである。

緑色蛍光タンパク質 (GFP) は、遺伝子工学の発展に伴って、生命科学の最前線で重要なツールとなっている。GFP は 460 nm 付近の可視光を吸収し、508 nm の蛍光を発するタンパク質である。1960 年代に下村脩博士により、発光生物の一種であるオワンクラゲから抽出された (2008 年ノーベル化学賞受賞)⁴⁰。GFP は、βシートの 2 次構造が折りたたまれて樽のような 3 次構造 (βバレルとよぶ) を形成したタンパク質の一つであり、その内側に向き合ったアミノ酸残基が化学反応して結合することで蛍光部位が形成されている (図 6-18)。蛍光部位のアミノ酸のほか、周囲のアミノ酸も遺伝子工学によって変えることで、様々な蛍光色のタンパク質が開発されている。

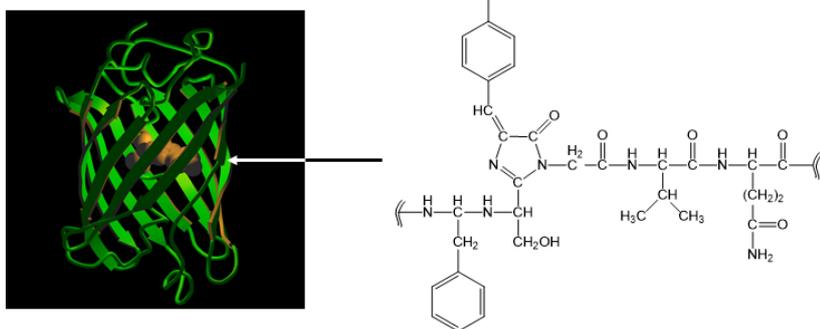
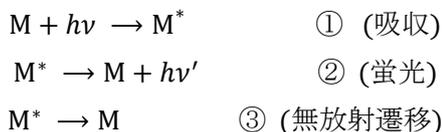
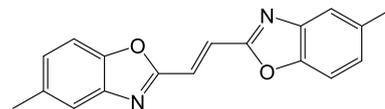


図 6-18 緑色蛍光タンパク質 (GFP) の構造と蛍光部位の構造式。

光化学反応の一つである蛍光の反応速度は極めて高いことが知られている。この反応速度の測定には、瞬間的に分子 M を励起できる光源 (レーザー) と、励起後に 10^{-9} 秒程度の時間尺度で蛍光強度を測定できる検出器が必要である (閃光光分解とよぶ)。



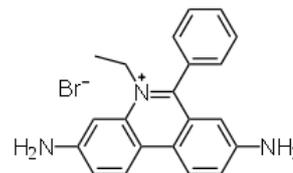
³⁸ 蛍光増白剤の一例。



吸収最大波長が近紫外線領域にあり、蛍光最大波長は可視光線の青紫色の領域にある。合成経路は Appendix 6. I を参照。繊維の表面や繊維中の高分子が絡み合った空間に色素分子が吸着する過程が染色である。

³⁹ 臭化エチジウム :

合成経路は Appendix 6. J.



紫外-可視吸収スペクトルでは 300 nm ~ 500 nm に幅広いピークがあらわれ、蛍光スペクトルでは 600 nm ~ 700 nm に幅広いピークがあらわれる (励起光波長 473 nm)。DNA は負電荷をもつ高分子電解質であるため、正電荷をもち核酸塩基対の間に入り込んだ臭化エチジウムは DNA が分解されない限り DNA から脱離しない。発がん性物質 (実験での取り扱いには十分注意)。

⁴⁰ オワンクラゲは太陽光の届かない海底でも発光する。これは、オワンクラゲがカルシウムイオンを介した化学反応で発光するタンパク質 (イクオリンとよぶ) もっており、このタンパク質の発光のエネルギー (青色の波長領域) が GFP に移り、それによって GFP が発光するためである。実際、オワンクラゲの発光色は青みを帯びた緑色である。

反応①の反応速度 v は、単位時間あたりに分子 M が吸収した光子の数に比例する（光化学反応の第 1 法則と第 2 法則）。ランベルト・ベールの法則（第 5 回）が成り立つならば、吸収した光の強度 I_{abs} は、

$$I_{\text{abs}} = I_{\text{ini}}(1 - 10^{-\epsilon[M]l}) \quad (6.61)$$

となる。 I_{ini} は照射光の強度、 ϵ はモル吸光係数、 l は測定セルの光路長、 $[M]$ は分子 M の濃度である。ここで、 $\epsilon \ln 10 [M] l$ が十分に小さい場合、テイラー展開した後近似することで⁴¹、

$$I_{\text{abs}} \sim I_{\text{ini}} \epsilon \ln 10 [M] l \quad (6.62)$$

となる。したがって、反応速度 v は

$$v \propto I_{\text{ini}} \epsilon \ln 10 [M] l \quad (6.63)$$

とかける。

反応②の反応速度 v' は⁴²、 $[M^*]$ を時刻 t での励起状態の分子 M の濃度、 $[M^*]_0$ を励起直後の $[M^*]$ とおくと、

$$v' = -\frac{d[M^*]}{dt} = k_f [M^*] \quad (6.64)$$

とかける (k_f は速度定数)。この微分方程式を解くと、

$$[M^*] = [M^*]_0 \exp(-k_f t) \quad (6.65)$$

と求まる。蛍光の強度 I_f は励起状態の分子 M の濃度に比例するので、時刻 t で

$$I_f = I_{f0} \exp(-k_f t) \quad (6.65)$$

となる。ただし、 I_{f0} は $t=0$ での蛍光強度である。よって、反応速度の決定には、蛍光強度の時間変化を測定して、緩和時間 τ_s

$$\tau_s = \frac{1}{k_f} \quad (6.66)$$

を求めればよい（図 6-19）。この緩和時間は蛍光寿命とよばれ、一般に 10^{-9} 秒 $\sim 10^{-6}$ 秒程度である。なお、反応③も同様に、無放射遷移の反応速度 v'' は

$$v'' = -\frac{d[M^*]}{dt} = k_d [M^*] \quad (6.67)$$

とかける (k_d は速度定数)。

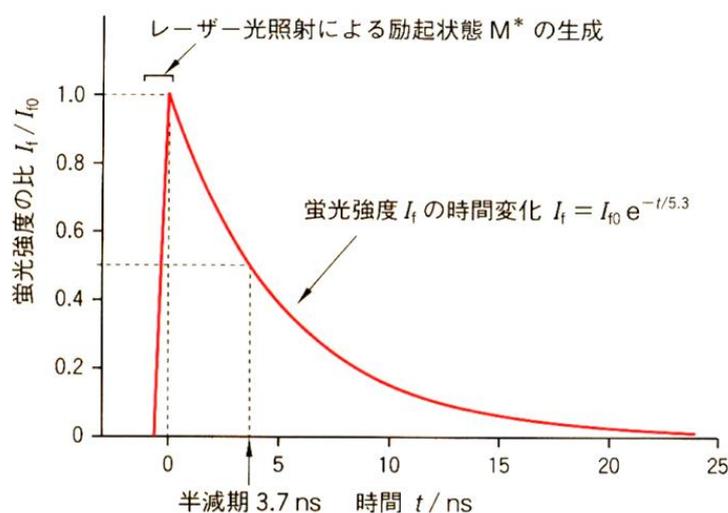


図 6-19 閃光光分解による寿命測定の例^{43,44}

⁴¹ 式(6.62)の式変形は以下の通り。

$$1 - 10^{-\epsilon[M]l} = 1 - \exp(-\epsilon \ln 10 [M] l)$$

$$= \epsilon \ln 10 [M] l - \frac{(\epsilon \ln 10 [M] l)^2}{2} - \dots$$

$$\sim \epsilon \ln 10 [M] l$$

ここで $\epsilon \ln 10$ をモル吸光係数（モル吸光係数ではない）とよぶことがあるので注意。

⁴² 後述するが、光励起された分子は、蛍光と無放射遷移の他に、項間交差や化学反応を起こす。

⁴³ 図 6-19 の出典：

村田滋「光化学」東京化学同人, p.74.

⁴⁴ 蛍光寿命は、初期濃度の $1/e$ (e は自然対数の底) に濃度が減少するまでの時間であり、濃度ゼロになるまでの時間ではない。また、半減期とも異なるので注意。

この寿命測定実験を行ってみると、蛍光分子のうち、蛍光の波長よりも長波長側に、寿命が蛍光よりも長く (10^{-6} 秒 \sim 10^{-3} 秒程度)、強度がより一層小さい発光を示す分子も存在することがわかる (図 6-20)。この発光はりん光とよばれ、その発光スペクトルを計測する方法をりん光分光法という。

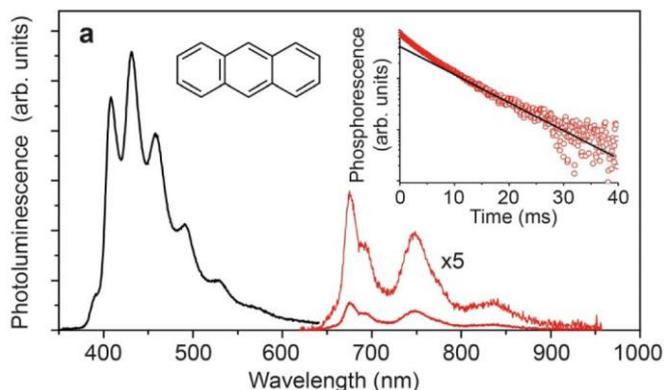
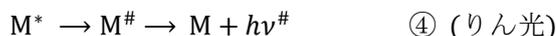


図 6-20 アントラセンの発光スペクトル (赤い領域がりん光スペクトルで、縦軸を 5 倍に拡大したスペクトルも掲載されている)⁵²。励起光波長 365 nm (レーザー)、室温。右上の挿入図は、りん光寿命 (~ 8 ms) 算出のための閃光光分解の実験データ。

りん光は、光励起された分子のスピン-軌道相互作用⁴⁶に由来する現象と理解されている。光照射時に励起された π 電子のスピンは α スピンと β スピンの 2 通りがある。 π 電子が占める分子軌道の角運動量がゼロでないことから、 π 電子の (公転) 運動と自転のスピンとの組み合わせでできる磁場で分子全体のエネルギーが 2 通りになる。蛍光を放出する励起状態の分子 (図 6-21 の S_1 もしくは S_2) では、励起される 1 個の π 電子は基底状態でのスピンの向きを変えないことから、短寿命で基底状態に戻る。一方、りん光を放出する励起状態の分子 $M^\#$ では、その π 電子は基底状態でのスピンの向きを反転させていることから (図 6-21 の T_1)、なかなか基底状態に戻らず⁴⁷、その結果、りん光寿命は蛍光寿命よりも長くなる。また、スピンの反転により、フントの規則と同様の効果で、分子の励起状態はやや安定する。つまり、基底状態とのエネルギー差は縮まり、その発光の波長は蛍光よりも長波長となる。光励起状態の分子が π 電子のスピンを反転させる現象を項間交差とよぶ。りん光を経た M^* から M への変化



について、速度定数 k_{isc} を項間交差の速度定数とすると、反応速度 $v^\#$ は

$$v^\# = -\frac{d[M^*]}{dt} = k_{isc}[M^*] \quad (6.68)$$

となる。

⁴⁵ 図 6-20 の出典

Reineke et al., *Sci. Rep.*, **4**, 3797 (2014).

⁴⁶ 原子におけるスピン-軌道相互作用は、第 4 回 P.3 の Na 原子の発光スペクトルで説明した。

⁴⁷ 励起状態でスピンの向きが反転すると、分子はその状態から基底状態には (再度スピンを反転させて) 戻ることはできない (スピン禁制遷移とよぶ)。しかし、電子のスピンが原子核から受ける磁場の影響で、スピンを反転して基底状態に戻ることが、極めて低い確率で起こる。この確率の低さが、項間交差した励起状態にいる分子の割合が高い状態が長い時間保持されることの要因となる。

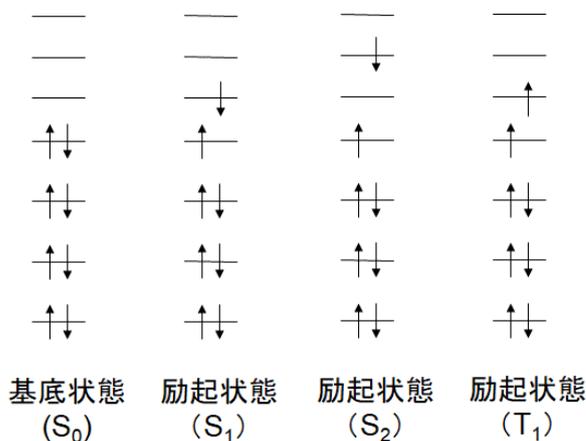


図 6-21 分子の基底状態と励起状態の電子配置の模式図

(S は singlet, T は triplet の略⁴⁸)。

以上から、励起された分子 M* は、化学反応しない場合、無放射遷移、蛍光、項間交差のいずれかの過程で基底状態に戻る。光化学反応の第 1 法則と第 2 法則から、量子収率を

$$\phi_f^0 = \frac{\text{[発光・項間交差・反応など特定の過程をたどる励起分子の数]}}{\text{[吸収された光子の数]}}$$

と定義すると、蛍光の量子収率 ϕ_f^0 は

$$\phi_f^0 = \frac{k_f[M^*]}{k_d[M^*] + k_f[M^*] + k_{isc}[M^*]} = \frac{k_f}{k_d + k_f + k_{isc}} \quad (6.69)$$

となる。蛍光の量子収率は、蛍光を発する物質の指標⁴⁹となっている。また、振動準位までを含めて光励起に関連する遷移過程をまとめた図を Jablonski ダイアグラムとよぶ (図 6-22)。

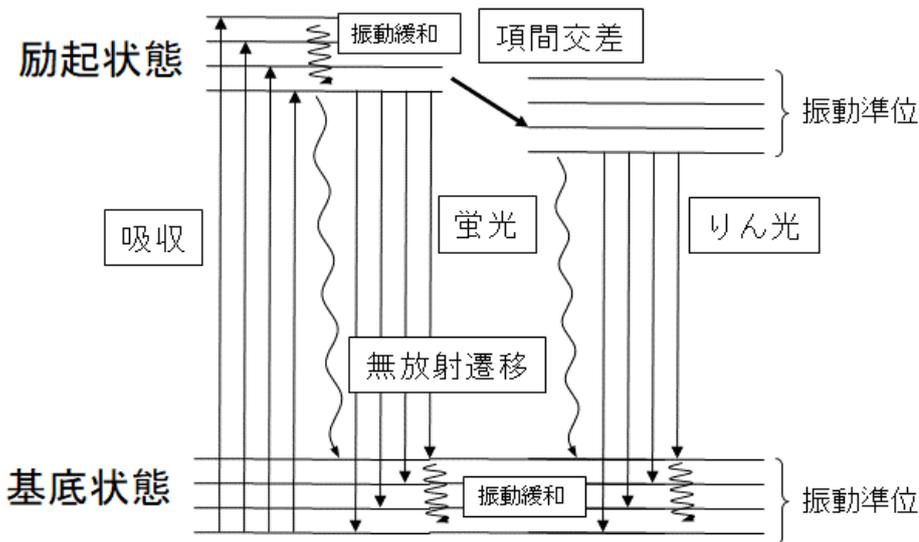


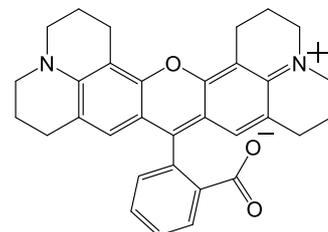
図 6-22 ヤブロンスキーダイアグラム

【発展】色素レーザーと“細胞レーザー”

レーザーとは装置名ではなく現象名であり、Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation (放射の誘導放出⁵⁰による光増幅)の頭文字をとって作られた造語 LASER である。媒体によってガスレーザ

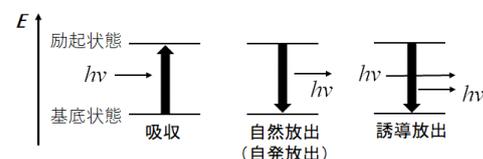
⁴⁸ 電子スピンの向きのよび方。詳細は第 11 回で後述する。

⁴⁹ 蛍光の量子収率は、個々の反応速度定数を測定する他に、量子収率 1 である標準試料 (例えばローダミン 101。合成経路は Appendix 6.K を参照) を同じ条件・装置で測定することで相対的に算出することができる。



⁵⁰ 放射の誘導放出:

基底状態にある原子・分子や電子が入射光によって励起状態に遷移する (吸収とよぶ) と、時間経過によって光を放出して元の基底状態に戻る (自然放出または自発放出とよぶ) 過程と、入射光によって基底状態に戻る過程がある (誘導放出とよぶ)。後者の過程において、キルヒホッフの放射の法則 (第 4 回 P.2 欄外) が成立する系では、放出される光の振動数や進行方向が入射光のそれと同じになる。



一、色素レーザー、半導体レーザーなどがあるが、いずれも高エネルギー状態にある原子・分子や電子がエネルギーを失って基底状態になる際に、ボルツマン分布（第 4 回 P.3）に逆らって高エネルギー状態にある原子・分子や電子の数を基底状態のそれらよりも多くしておく（反転分布とよぶ）と誘導放出が増幅される。これを反射鏡（片側には、スリットを設けたり、一部の光が透過する材質を用いたりする）で挟んだ空間（光共振器とよぶ）に実装することで、光共振器内の反射を繰り返す光子によって系がさらに誘導放出を増幅し、片側の反射鏡を抜けた大量の光子が、同一波長（単色）、同方向（直進的）、同位相（位相が異なる光は光共振器内で反射を繰り返すうちに打ち消される）、同偏光状態となって直進する。

たとえば He と Ne を混合して密閉した光共振器内に高電圧で放電すると、高エネルギーの電子と衝突した He 原子が基底状態 $(1s)^2$ から励起状態 $(1s)^1(2s)^1$ や $(1s)^1(3s)^1$ となり、瞬時に基底状態に戻らずに Ne 原子と衝突すると、自身は基底状態に戻るが、Ne 原子は基底状態 $(1s)^2(2s)^2(2p)^6$ から励起状態 $(1s)^2(2s)^2(2p)^5(4s)^1$ （ $(1s)^1(2s)^1$ 励起状態の He 原子とエネルギー準位がほぼ同じ）もしくは $(1s)^2(2s)^2(2p)^5(5s)^1$ （ $(1s)^1(3s)^1$ 励起状態の He 原子とエネルギー準位がほぼ同じ）へ励起され反転分布となり、それぞれの励起状態から $(1s)^2(2s)^2(2p)^5(3p)^1$ 励起状態へ遷移する際にレーザーとなる（前者が赤外線領域、後者は可視光線領域の波長のレーザーとなる）⁵¹。

色素レーザーは、蛍光分子の溶液を満たした光共振器に、高エネルギーの（短波長の）レーザーを照射すると、その光共振器から蛍光がレーザーとなって放出される現象である。ガスレーザーや半導体レーザーは反転分布を構成する成分において設計自由度が低いが、蛍光分子は π 共役系を設計し合成することで蛍光の波長を比較的細やかに制御できるメリットがある（励起された蛍光分子の分解反応も進行するので、ガスや半導体よりも消耗が早いというデメリットもある）。また色素レーザーの光共振器の形は、全反射⁵²を活用した液滴型とすることもできる。近年、GFP を発現した細胞からもレーザーが可能であることが報告された。

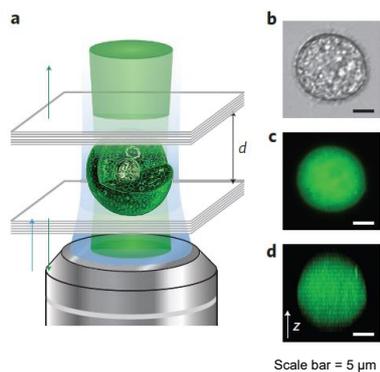
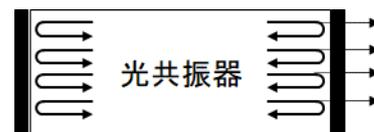


図 6-23 光共振器型プレパラートに入れた GFP（実際には eGFP という変異した蛍光タンパク質）発現細胞からのレーザーの模式図と顕微鏡像⁵³



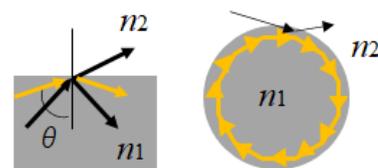
⁵¹ 遷移則（第 4 回 Appendix 4. A）に従うため、4s 軌道や 5s 軌道を占める電子がエネルギーを失って直接 3s 軌道へ遷移することはなく、まず 3p 軌道へ遷移し、さらにエネルギーを失い 3s 軌道に遷移する。 $(1s)^2(2s)^2(2p)^5(3s)^1$ の Ne 原子はその後に並進運動や容器壁面との衝突でエネルギーを失い、基底状態に戻る。

⁵² 全反射：

全内部反射ともよぶ。媒質 1（屈折率 n_1 ）から媒質 2（屈折率 n_2 ）に光が入るとき、透過する光が得られる入射角の臨界角は

$$\theta = \arcsin\left(\frac{n_2}{n_1}\right)$$

となる。臨界角を超える入射角で入射した光からは反射光のみが得られる。液滴にレーザー光を照射すると、全反射によって光を閉じ込めることができる。



⁵³ 出典：

M. C. Gather, S. H. Yun, *Nature Photonics*, **5**, 406-410 (2011).

Appendix 6. A 箱型ポテンシャル (1次元空間) での自由粒子の波動関数とエネルギー

距離 l の 1 次元空間で定められた箱型のポテンシャル ($x < 0, x > l$ では $V(x) = \infty$, $0 \leq x \leq l$ では $V(x) = 0$) で質量 m_e の自由粒子が運動している状態についてシュレーディンガー方程式は

$$-\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m_e} \frac{d^2 \Psi(x)}{dx^2} = E \Psi(x)$$

である。この微分方程式で $\Psi(x) = \exp(\alpha x)$ とおくと⁵⁴,

$$\left(-\frac{\alpha^2 \hbar^2}{8\pi^2 m_e} - E\right) \exp(\alpha x) = 0 \quad \therefore \alpha = \pm \sqrt{\frac{8\pi^2 m_e E}{\hbar^2}} i$$

そこで一般解は、 C_1, C_2 を定数として、

$$\Psi(x) = C_1 \exp\left(\sqrt{\frac{8\pi^2 m_e E}{\hbar^2}} i x\right) + C_2 \exp\left(-\sqrt{\frac{8\pi^2 m_e E}{\hbar^2}} i x\right)$$

とかける。オイラーの公式⁵⁵より、 $A = C_1 + C_2, B = iC_1 - iC_2, k = \sqrt{\frac{8\pi^2 m_e E}{\hbar^2}}$

とおくと、

$$\Psi(x) = A \cos kx + B \sin kx$$

と表せる。境界条件は $\Psi(0) = \Psi(l) = 0$ だから、

$$\Psi(0) = A = 0 \quad \text{かつ} \quad \Psi(l) = B \sin lk = 0$$

$$\therefore lk = n\pi \quad (n = 1, 2, \dots) \Leftrightarrow k = \frac{n\pi}{l}$$

よって、エネルギー E は添え字 n をあらためて付して

$$k = \frac{n\pi}{l} = \sqrt{\frac{8\pi^2 m_e E}{\hbar^2}} \quad \therefore E_n = \frac{n^2 \hbar^2}{8m_e l^2} \quad (n = 1, 2, \dots)$$

となる ($n = 0$ だと $\Psi(x) = 0$ なので波動関数として意味がなくなることに注意する)。定数 B は、波動関数の規格化条件により、

$$\int_0^l |\Psi(x)|^2 dx = 1$$

$$B^2 \int_0^l \sin^2\left(\frac{n\pi}{l} x\right) dx = 1$$

$$B^2 \int_0^l \left(1 - \cos\left(\frac{2n\pi}{l} x\right)\right) dx = 1$$

$$B^2 \left[x - \frac{l}{2n\pi} \sin\left(\frac{2n\pi}{l} x\right) \right]_0^l = 1 \quad \therefore B = \sqrt{\frac{2}{l}}$$

(B の符号は正負どちらでも波動関数の形は変わらないので正を選択した) と求まる。以上より波動関数は、

$$\Psi_n = \sqrt{\frac{2}{l}} \sin\left(\frac{n\pi}{l} x\right) \quad (n = 1, 2, \dots)$$

⁵⁴ 一般解をまず求める。

⁵⁵ オイラーの公式：

$$e^{i\theta} = \cos\theta + i \sin\theta$$

Appendix 6.B 周期境界条件をもつ 1 次元空間での自由粒子の波動関数とエネルギー

自由粒子 (質量 m_e) のシュレーディンガー方程式は, θ を円形 (半径 b) の 1 次元空間での位置を表す角度として, 波動関数 $\Psi(\theta)$ と E の間には

$$-\frac{\hbar^2}{8\pi^2 I} \frac{d^2 \Psi(\theta)}{d\theta^2} = E \Psi(\theta)$$

が成り立つ (I は慣性モーメントで $I = m_e b^2$)。この微分方程式で $\Psi(\theta) = \exp(\alpha\theta)$ とおくと⁵⁶,

$$\left(-\frac{\alpha^2 \hbar^2}{8\pi^2 I} - E\right) \exp(\alpha\theta) = 0$$

すなわち,

$$\alpha = \pm \sqrt{\frac{8\pi^2 I E}{\hbar^2}} i$$

そこで一般解は, C_1, C_2 を定数として,

$$\Psi(\theta) = C_1 \exp\left(\sqrt{\frac{8\pi^2 I E}{\hbar^2}} i \theta\right) + C_2 \exp\left(-\sqrt{\frac{8\pi^2 I E}{\hbar^2}} i \theta\right)$$

とかける。オイラーの公式より, $A = C_1 + C_2, B = iC_1 - iC_2, k = \sqrt{\frac{8\pi^2 I E}{\hbar^2}}$ とおくと,

$$\Psi(\theta) = A \cos k \theta + B \sin k \theta$$

と表せる。周期境界条件 ($\Psi(\theta) = \Psi(\theta + 2\pi)$) から,

$$\begin{aligned} A\{\cos k(\theta + 2\pi) - \cos k\theta\} + B\{\sin k(\theta + 2\pi) - \sin k\theta\} &= 0 \\ -2A \sin k(\theta + \pi) \sin \pi k + 2B \cos k(\theta + \pi) \sin \pi k &= 0 \\ 2 \sin \pi k \{-A \sin k(\theta + \pi) + B \cos k(\theta + \pi)\} &= 0 \end{aligned}$$

これが任意の θ で成り立つには,

$$\sin \pi k = 0 \quad \Leftrightarrow \quad k \text{ は整数 } (n \text{ とおく})$$

ゆえに

$$E_n = \frac{n^2 \hbar^2}{8\pi^2 I} = \frac{n^2 \hbar^2}{8\pi^2 m_e b^2} \quad (n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots)$$

次に, $\Psi(\theta)$ の規格化条件を考える。

$n \neq 0$ の場合,

$$\int |\Psi(\theta)|^2 d\tau = 1$$

$$\int_0^{2\pi} (A^2 \cos^2 n\theta + B^2 \sin^2 n\theta + 2AB \cos n\theta \sin n\theta) d\theta = 1$$

$$\int_0^{2\pi} \left(\frac{A^2}{2} \left(1 + \frac{\cos 2n\theta}{2}\right) + \frac{B^2}{2} \left(1 - \frac{\cos 2n\theta}{2}\right) + AB \sin 2n\theta \right) d\theta = 1$$

$$\frac{A^2 + B^2}{2} \times 2\pi + \left(\frac{A^2 - B^2}{2}\right) \left[\frac{\sin 2n\theta}{n}\right]_0^{2\pi} - \frac{AB}{2n} [\cos 2n\theta]_0^{2\pi} = 1$$

$$\therefore \pi(A^2 + B^2) = 1 \quad \textcircled{1}$$

⁵⁶ 一般解をまず求める。

$n = 0$ の場合,

$$\int |\Psi(\theta)|^2 d\tau = 1$$

$$\therefore 2\pi A^2 = 1 \quad \text{②}$$

式①と②から,

$$A = \pm \frac{1}{\sqrt{2\pi}}, \quad B = \pm \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \quad (\text{複合任意})$$

よって, 波動関数は

$$\Psi_n(\theta) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} (\cos(n\theta) + \sin(n\theta)) \quad (n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots)$$

となる (どの符号としても波動関数の形は変わらないので, A, Bともに正とした)。

Appendix 6.C 余因子展開

$$A = \begin{pmatrix} a_{11} & \cdots & a_{1j} & \cdots & a_{1n} \\ a_{21} & & a_{2j} & & a_{2n} \\ \vdots & & \vdots & & \vdots \\ a_{n1} & \cdots & a_{nj} & \cdots & a_{nn} \end{pmatrix}$$

に対して, 1行と j 列を取り除いた行列の行列式

$$\tilde{a}_{1j} = (-1)^{1+j} \begin{vmatrix} a_{21} & \cdots & a_{2j-1} & a_{2j+1} & \cdots & a_{2n} \\ a_{31} & & a_{3j-1} & a_{3j+1} & & a_{3n} \\ \vdots & & \vdots & \vdots & & \vdots \\ a_{n1} & \cdots & a_{nj-1} & a_{nj+1} & \cdots & a_{nn} \end{vmatrix}$$

を A の $(1, j)$ 余因子と定義する。このとき, $n \times n$ 行列 A について

$$\begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} & \cdots & a_{1n} \\ a_{21} & a_{22} & & a_{2n} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ a_{n1} & a_{n2} & \cdots & a_{nn} \end{vmatrix} = a_{11}\tilde{a}_{11} + a_{12}\tilde{a}_{12} + \cdots + a_{1n}\tilde{a}_{1n}$$

が成り立つ。以下に証明する⁵⁷。

$$\begin{aligned} & \begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} & \cdots & a_{1n} \\ a_{21} & a_{22} & & a_{2n} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ a_{n1} & a_{n2} & \cdots & a_{nn} \end{vmatrix} \\ &= \begin{vmatrix} a_{11} & 0 & \cdots & 0 \\ a_{21} & a_{22} & & a_{2n} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ a_{n1} & a_{n2} & \cdots & a_{nn} \end{vmatrix} + \begin{vmatrix} 0 & a_{12} & \cdots & 0 \\ a_{21} & a_{22} & & a_{2n} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ a_{n1} & a_{n2} & \cdots & a_{nn} \end{vmatrix} + \cdots + \begin{vmatrix} 0 & 0 & \cdots & a_{1n} \\ a_{21} & a_{22} & & a_{2n} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ a_{n1} & a_{n2} & \cdots & a_{nn} \end{vmatrix} \\ &= \begin{vmatrix} a_{11} & 0 & \cdots & 0 \\ a_{21} & a_{22} & & a_{2n} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ a_{n1} & a_{n2} & \cdots & a_{nn} \end{vmatrix} + (-1) \begin{vmatrix} a_{12} & 0 & \cdots & 0 \\ a_{22} & a_{21} & & a_{2n} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ a_{n2} & a_{n1} & \cdots & a_{nn} \end{vmatrix} + \cdots \\ & \qquad \qquad \qquad + (-1)^{n-1} \begin{vmatrix} 0 & 0 & \cdots & a_{1n-1} \\ a_{2n} & a_{21} & & a_{2n-1} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ a_{nn} & a_{n2} & \cdots & a_{nn-1} \end{vmatrix} \\ &= a_{11} \begin{vmatrix} a_{22} & \cdots & a_{2n} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ a_{n2} & \cdots & a_{nn} \end{vmatrix} + a_{12}(-1) \begin{vmatrix} a_{21} & \cdots & a_{2n} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ a_{n1} & \cdots & a_{nn} \end{vmatrix} + \cdots \\ & \qquad \qquad \qquad + a_{1n}(-1)^{n-1} \begin{vmatrix} a_{21} & \cdots & a_{2n-1} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ a_{n1} & \cdots & a_{nn-1} \end{vmatrix} \end{aligned}$$

⁵⁷ まず行に関する線形性を, 次に列に関する交代性を利用する。

$$\begin{aligned}
 &= a_{11}(-1)^2 \begin{vmatrix} a_{22} & \cdots & a_{2n} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ a_{n2} & \cdots & a_{nn} \end{vmatrix} + a_{12}(-1)^3 \begin{vmatrix} a_{21} & \cdots & a_{2n} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ a_{n1} & \cdots & a_{nn} \end{vmatrix} + \cdots \\
 &\qquad\qquad\qquad + a_{1n}(-1)^{n+1} \begin{vmatrix} a_{21} & \cdots & a_{2\ n-1} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ a_{n1} & \cdots & a_{n\ n-1} \end{vmatrix} \\
 &= a_{11}\tilde{a}_{11} + a_{12}\tilde{a}_{12} + \cdots + a_{1n}\tilde{a}_{1n}
 \end{aligned}$$

 (証明終わり) ⁵⁸
⁵⁸ 最後の式変形は、全項に $(-1)^2$ を乗じただけである。

Appendix 6.D ヒュッケル分子軌道法による共役ポリエンの吸収波長と原子数との関係の説明

シュレーディンガー方程式 ($\hat{H}\Psi = E\Psi$) で直線状の共役ポリエンの分子軌道 Ψ を、 N 個の炭素原子の $2p_z$ 軌道 ϕ_j ($j = 1, 2, \dots, N$)の線形結合で表す (展開係数を C_j ($j = 1, 2, \dots, N$)とおく)。

$$\hat{H} \sum_{j=1}^N C_j \phi_j = E \sum_{j=1}^N C_j \phi_j$$

ヒュッケル分子軌道法におけるクーロン積分と共鳴積分をそれぞれ α, β と

して、 $\lambda = \frac{E-\alpha}{\beta}$ とおくと、変分法により、

$$\begin{aligned}
 -\lambda C_1 + C_2 &= 0 \\
 C_1 - \lambda C_2 + C_3 &= 0 \\
 &\vdots \\
 C_{N-2} - \lambda C_{N-1} + C_N &= 0 \\
 C_{N-1} - \lambda C_N &= 0
 \end{aligned}$$

という連立方程式ができる。ここで、

$$C_j = A \sin(j\theta)$$

と仮定して⁵⁹、 θ と A を求めよう。まず、連立方程式にこれを代入すると

$$\begin{aligned}
 \lambda &= \frac{C_1}{C_2} = \frac{\sin 2\theta}{\sin \theta} = 2 \cos \theta \\
 \lambda &= \frac{C_1 + C_3}{C_2} = \frac{\sin \theta + \sin 3\theta}{\sin \theta} = 2 \cos \theta \\
 &\vdots \\
 \lambda &= \frac{C_{N-2} + C_N}{C_{N-1}} = \frac{\sin(N-2)\theta + \sin N\theta}{\sin(N-1)\theta} = 2 \cos \theta
 \end{aligned}$$

となるので、最後の式に代入して

$$\lambda = 2 \cos \theta = \frac{\sin(N-1)\theta}{\sin N\theta} \Leftrightarrow 2 \cos \theta \sin N\theta = \sin(N-1)\theta$$

が成り立つ。オイラーの公式⁶⁰から、 $\sin \theta = \frac{e^{i\theta} - e^{-i\theta}}{2i}$, $\cos \theta = \frac{e^{i\theta} + e^{-i\theta}}{2}$ であ

るので、上式に代入すると

⁵⁹

$$C_j = A \sin(j\theta)$$

と仮定した理由は、(i) 最も低いエネルギー準位の波動関数は、中央に腹があり、両端に向かうほど振幅はゼロに近しいはず、(ii) 最も高いエネルギー準位の波動関数は、各原子間に節があるはず、という必要条件。最後に十分性の確認を行う。

⁶⁰ オイラーの公式：

$$e^{i\theta} = \cos \theta + i \sin \theta$$

$$2 \left\{ \frac{e^{i\theta} + e^{-i\theta}}{2} \right\} \left\{ \frac{e^{iN\theta} - e^{-iN\theta}}{2i} \right\} = \frac{e^{i(N-1)\theta} - e^{-i(N-1)\theta}}{2i}$$

$$\therefore e^{2(N+1)i\theta} = 1$$

したがって (複素平面を考えれば),

$$2(N+1)\theta = 2\pi k \quad \text{つまり} \quad \theta = \frac{\pi k}{N+1} \quad (k = 1, 2, \dots, N)$$

次に, A を求める。分子軌道の規格化条件 $\int |\Psi|^2 d\tau = 1$ (全空間で積分) については,

$$\sum_{j=1}^N C_j^2 = 1$$

となる。ここで⁶¹,

$$\begin{aligned} \sum_{j=1}^N (A \sin j\theta)^2 &= A^2 (\sin^2 \theta + \sin^2 2\theta + \sin^2 3\theta + \dots + \sin^2 N\theta) \\ &= A^2 \left(\frac{1 - \cos 2\theta}{2} + \frac{1 - \cos 4\theta}{2} + \frac{1 - \cos 6\theta}{2} + \dots + \frac{1 - \cos 2N\theta}{2} \right) \\ &= A^2 \left(\frac{N}{2} - \frac{1}{2} \sum_{j=1}^N \cos 2j\theta \right) = \frac{NA^2}{2} - \frac{A^2}{2} \sum_{j=1}^N \frac{e^{2ji\theta} + e^{-2ji\theta}}{2} \\ &= \frac{NA^2}{2} - \frac{A^2}{4} \left(\sum_{j=1}^N e^{2ji\theta} + \sum_{j=1}^N e^{-2ji\theta} \right) \\ &= \frac{NA^2}{2} - \frac{A^2}{4} \left(\frac{e^{2i\theta}(1 - e^{2iN\theta})}{1 - e^{2i\theta}} + \frac{e^{-2i\theta}(1 - e^{-2iN\theta})}{1 - e^{-2i\theta}} \right) \\ &= \frac{NA^2}{2} - \frac{A^2}{4} \frac{2 \cos 2\theta - 2 \cos 2(N+1)\theta + 2 \cos 2N\theta - 2}{2 - 2 \cos 2\theta} \\ &= \frac{NA^2}{2} + \frac{A^2 \sin^2 \theta - \sin^2(N+1)\theta + \sin^2 N\theta}{4 \sin^2 \theta} \\ &= \frac{NA^2}{2} + \frac{A^2}{4} \left\{ 1 - \left(\frac{\sin(N+1)\theta}{\sin \theta} \right)^2 \right. \\ &\quad \left. + \left(\frac{\sin(N+1)\theta \cos \theta - \cos(N+1)\theta \sin \theta}{\sin \theta} \right)^2 \right\} \\ &= \frac{NA^2}{2} + \frac{A^2}{4} \{ 1 + (-\cos \pi k)^2 \} \\ &= \frac{NA^2}{2} + \frac{A^2}{2} \\ &= 1 \end{aligned}$$

が成り立つ。したがって,

$$A = \sqrt{\frac{2}{N+1}}$$

⁶¹ 式変形の説明は次の通り。まず, 倍角の公式を用いる。次に, オイラーの公式を用いる。その後, 等比級数の和の公式を適用して, さらに半角の公式を利用する。そして

$$\sin N\theta = \sin \{(N+1)\theta - \theta\}$$

として加法定理をつかい, 最後に $\theta = \pi k / (N+1)$ および $\sin(N+1)\theta = 0$ $\cos \pi k = \pm 1$ ($k = 1, 2, \dots, N$) を用いる。

以上より,

$$\Psi_k = \sqrt{\frac{2}{N+1}} \sum_{j=1}^N \sin\left(\frac{\pi}{N+1}kj\right) \phi_j$$

$$E_k = \alpha + \beta\lambda = \alpha + 2\beta \cos\left(\frac{\pi}{N+1}k\right)$$

$$(k = 1, 2, \dots, N)$$

波動関数 Ψ_{k_1} と Ψ_{k_2} ($k_1 \neq k_2$)とは直交条件を満たす(十分性の確認として必要がある)⁶²。

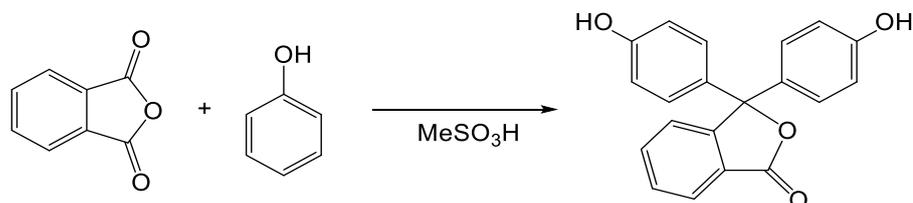
N が偶数であるとき, 共役ポリエンの基底状態にある電子配置で HOMO は, エネルギーの低い方から $N/2$ 番目の π 電子の分子軌道であり, LUMO は $(N/2)+1$ 番目の分子軌道である。よってそれらのエネルギー差 ΔE は

⁶² 計算は省略しておいた。

$$\begin{aligned} \Delta E &= E_{\frac{N}{2}+1} - E_{\frac{N}{2}} \\ &= \left\{ \alpha + 2\beta \cos\left(\frac{\pi}{N+1}\left(\frac{N}{2}+1\right)\right) \right\} - \left\{ \alpha + 2\beta \cos\left(\frac{\pi}{N+1}\left(\frac{N}{2}\right)\right) \right\} \\ &= 2\beta \left\{ \cos\left(\frac{\pi}{N+1}\left(\frac{N}{2}+1\right)\right) - \cos\left(\frac{\pi}{N+1}\left(\frac{N}{2}\right)\right) \right\} \\ &= -4\beta \sin\frac{\pi}{2(N+1)} \end{aligned}$$

したがって, N が大きくなるほど, $\sin\frac{\pi}{2(N+1)}$ が小さくなり, その結果, ΔE が小さくなって波長が長くなる (β は負の値であることに注意)。

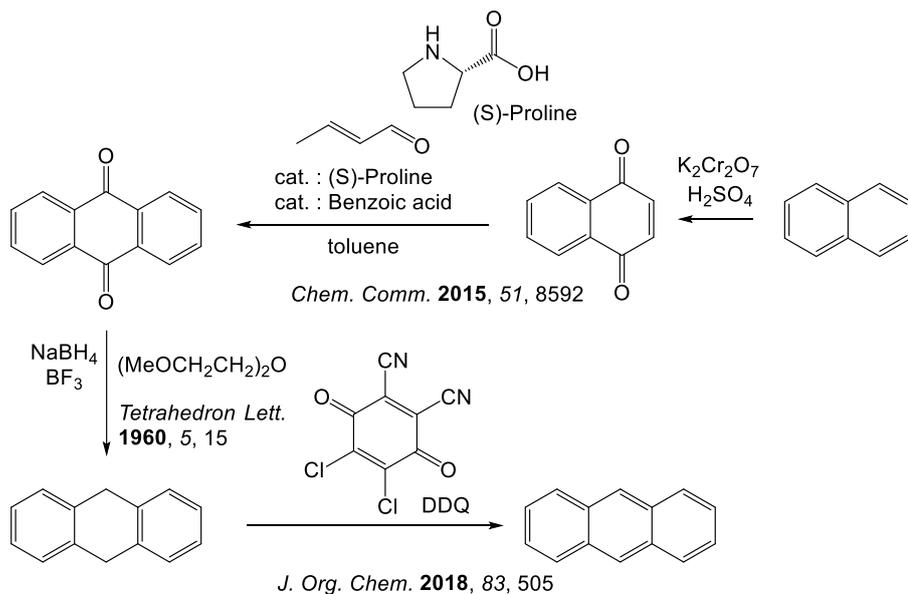
Appendix 6.E フェノールフタレインの合成経路⁶³



Tetrahedron Lett. **2009**, *50*, 6261

⁶³ 合成経路の表記は, 化学反応式と異なり, 化学量論係数や副生成物は省略される。以降同様。

Appendix 6.F アントラセンの合成経路


 Appendix 6.G 分子の発光と吸光における電子遷移⁶⁴

原子の発光や吸光においては選択律があり, 第4回 Appendix 4.A (P.27) で説明したように, 遷移双極子モーメントで理解される。光の照射によって, 原子における電子は, 振動数 ν の電場で高速に繰り返し揺さぶられる。原子軌道 Ψ_i から Ψ_f へ状態遷移をしている間だけ, 原子でわずかに電荷の空間的な偏り(遷移双極子モーメント)が生じる。この遷移双極子モーメント μ_{fi} は, 電気双極子モーメント演算子 $\hat{\mu}$ を用いて(r : 電子の座標),

$$\mu_{fi} = \int \Psi_f^* \hat{\mu} \Psi_i dr$$

とかける。 $\mu_{fi} = 0$ で禁制であり, $\mu_{fi} \neq 0$ で許容である。

分子についても, 光の照射によって, 原子も電子も電場で高速に繰り返し揺さぶられる。分子全体の波動関数が ψ_i から ψ_f へ状態遷移をしている間だけ, 分子全体で遷移双極子モーメントが生じると考える。ボルン-オープンハイマー近似(第4回 P.5)を適用できると, 電子軌道の波動関数 $\psi_{i,el}$ と分子振動の波動関数 $\psi_{i,v}$ により, 分子全体の波動関数 ψ_i は

$$\psi_i = \psi_{i,el} \psi_{i,v}$$

とかける。 ψ_f についても同様に電子軌道の波動関数 $\psi_{f,el}$ と分子振動の波動関数 $\psi_{f,v}$ により,

$$\psi_f = \psi_{f,el} \psi_{f,v}$$

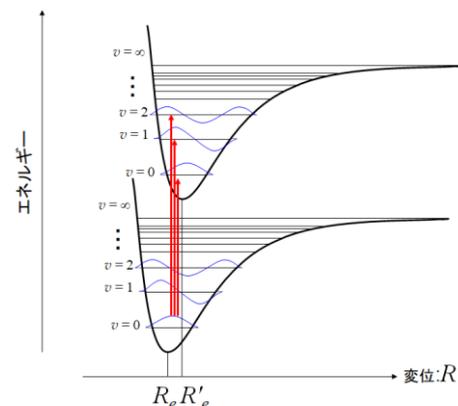
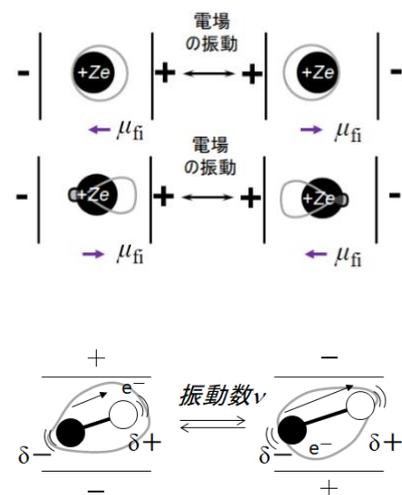
であり, 遷移双極子モーメントは, r と R をそれぞれ電子と原子核の座標として

$$\begin{aligned} \mu_{fi} &= \int \psi_f^* \hat{\mu} \psi_i d\tau = \int \psi_{f,el}^* \psi_{f,v}^* \hat{\mu} \psi_{i,el} \psi_{i,v} d\tau \\ &= \int \psi_{f,el}^* \hat{\mu} \psi_{i,el} dr \int \psi_{f,v}^* \psi_{i,v} dR \end{aligned}$$

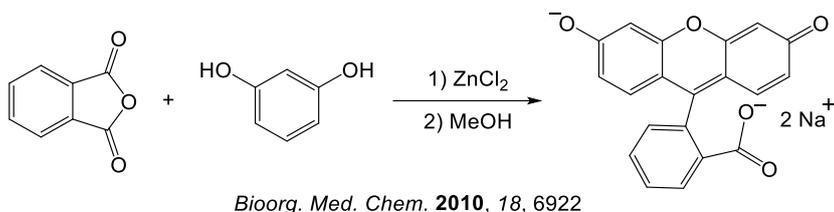
となる。 $\mu_{fi} \neq 0$ で許容であることから, 電子遷移スペクトルの強度は分子振動に関わる重なり積分 $\int \psi_{f,v}^* \psi_{i,v} dR$ に強く依存することがわかる($|\int \psi_{f,v}^* \psi_{i,v} dR|^2$ をフランク-コンドン因子とよぶ)。

64 引用文献:

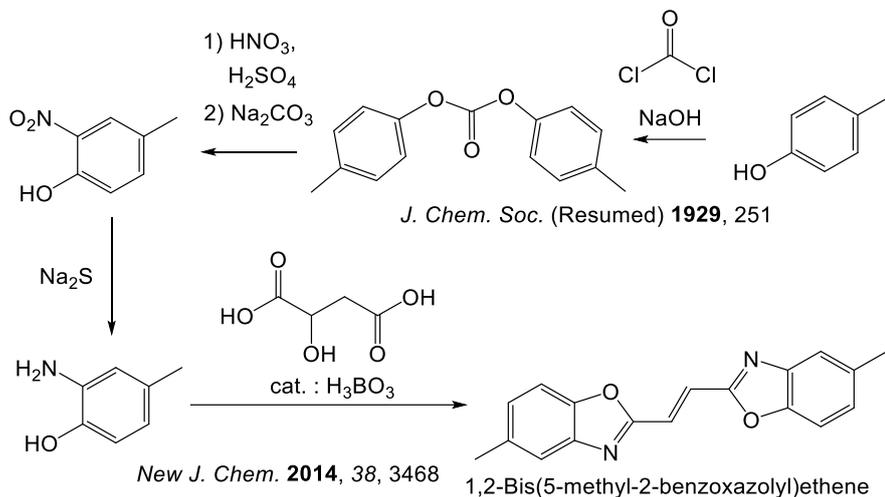
寺嶋, 馬場, 松本, 『現代物理化学』(化学同人), p.189 (2015)



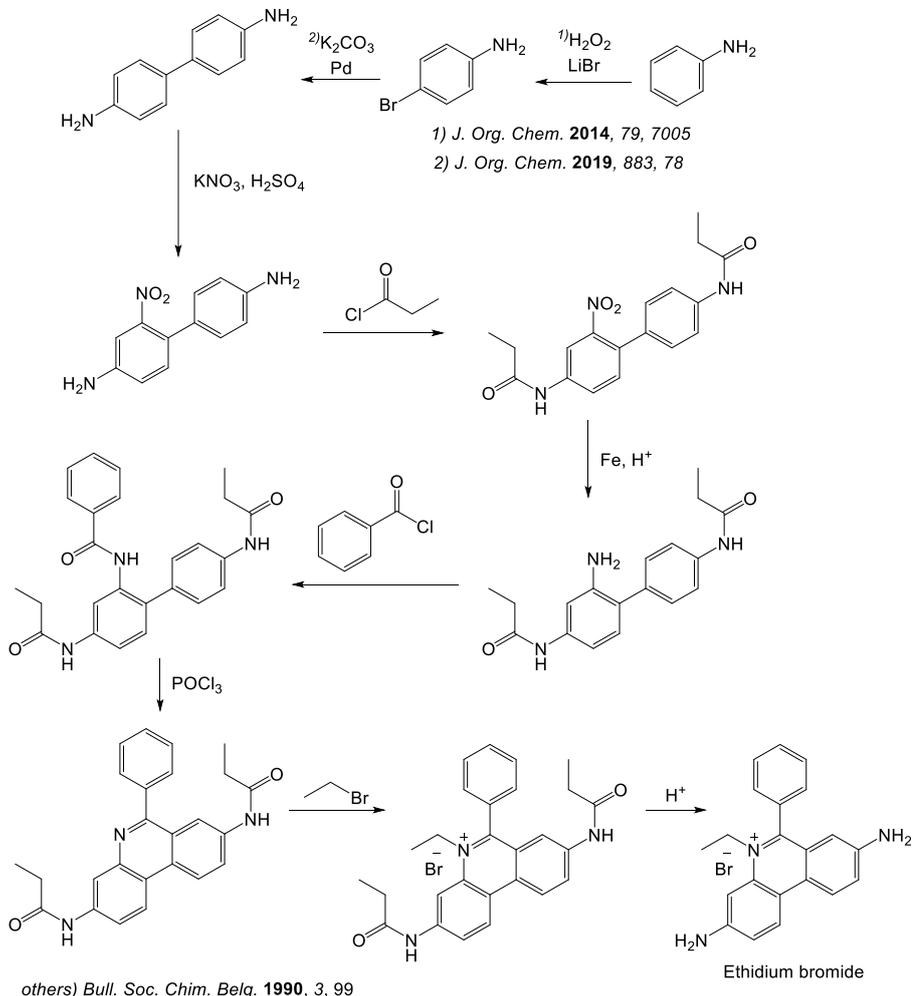
Appendix 6. H フルオレセインナトリウムの合成経路



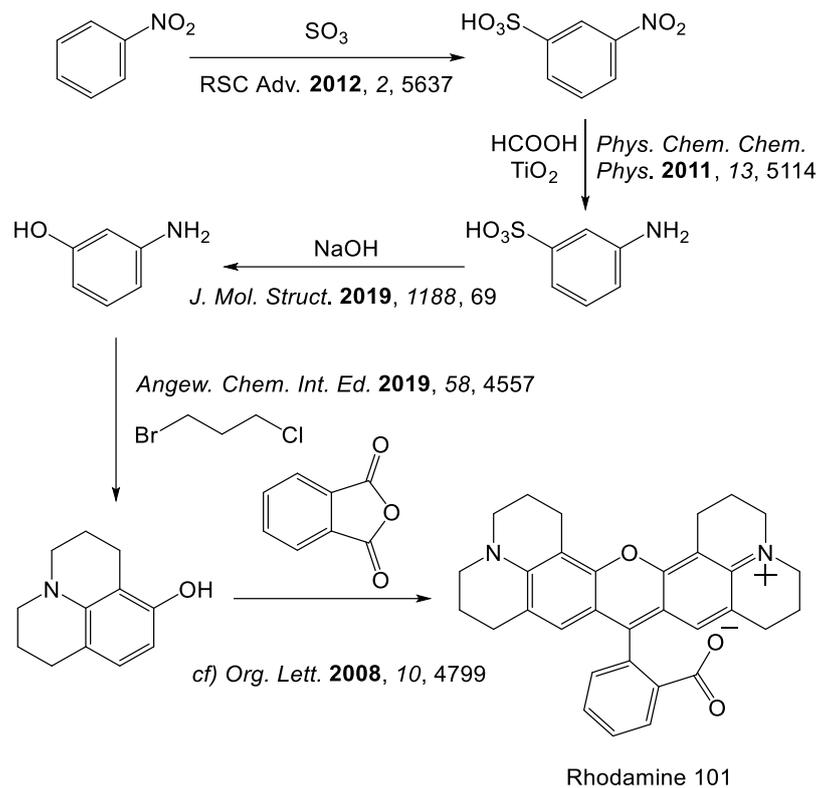
Appendix 6. I 蛍光増泊剤の一例の合成経路



Appendix 6. J 臭化エチジウムの合成経路



Appendix 6. K ローダミン 101 の合成経路

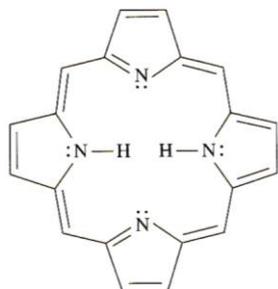


演習問題

光速 $c = 3.00 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$, プランク定数 $h = 6.63 \times 10^{-34} \text{ kg m}^2 \text{ s}^{-1}$, アボガドロ数 $N_A = 6.02 \times 10^{23}$, ボルツマン定数 $k_B = 1.38 \times 10^{-23} \text{ m}^2 \text{ kg s}^{-2} \text{ K}^{-1}$, 気体定数 $R = 8.31 \text{ m}^2 \text{ kg s}^{-2} \text{ K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ を用いよ。

[6-1]

多くのタンパク質はポルフィリン分子を含んでいる。ポルフィリン分子の一般的な構造式は次の通りである。



この分子は平面構造であるので、 π 電子が正方形の中という 2 次元空間に制限された自由粒子だと近似する。この正方形の一辺が 1.00 nm として、 π 電子数が 26 個であるとしたとき、ポルフィリン分子の最低のエネルギー吸収（最低空軌道と最高被占軌道のエネルギー差）を計算せよ。単位は波長とすること（実験値は約 590 nm である）。電子の質量は $9.11 \times 10^{-31} \text{ kg}$ としてよい。

[6-2]

ヒュッケル分子軌道法により、シクロプロペニルカチオン C_3H_3^+ における π 電子の分子軌道の波動関数およびエネルギー準位を求め、基底状態における全 π 電子エネルギーを算出せよ。この分子軌道に寄与する各炭素原子の $2p$ 軌道のクーロン積分と共鳴積分を各々 α , β とすること。また、共鳴法に基づいて、このイオンが安定に存在できる理由を説明せよ。

[6-3]

溶液中の溶質分子 X を、瞬間的にレーザー光を照射して、基底状態から励起一重項状態へ励起した。励起分子 X^* は蛍光またはりん光を放出して基底状態へ戻るものとする。蛍光およびりん光の放射速度の速度定数をそれぞれ k_F, k_P , 励起一重項状態から励起三重項状態への項間交差の速度定数を k_{ISC} とする。量子収率とは、吸収した光子あたり考えている過程が起こる割合を表し、蛍光およびりん光の量子収率をそれぞれ Φ_F, Φ_P とする。

$\Phi_F + \Phi_P = 1$ であるとき、励起直後の励起一重項状態にある励起分子の濃度 $[\text{X}^*]_0$, 時刻 t , 上記の反応速度定数を用いて、励起三重項状態にある X の濃度を表せ。微分方程式 $f'(u) + f(u) = g(u)$ を u について解く際、 $f'(u) + f(u) = 0$ として定数 C を用いて $f(u)$ を求めてから、 C を u の関数 $C(u)$ とみなして、 $f(u)$ を元の微分方程式に代入し $C(u)$ を求めてよい（定数変化法）。

[6-1]の略解：

$$6.6 \times 10^2 \text{ nm}$$

[6-2]の略解：

各炭素原子の $2p$ 軌道を ϕ_1, ϕ_2, ϕ_3 とすると、 π 電子の分子軌道の波動関数は

$$\Psi_1 = \frac{1}{\sqrt{3}}\phi_1 + \frac{1}{\sqrt{3}}\phi_2 + \frac{1}{\sqrt{3}}\phi_3$$

$$\Psi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}\phi_1 - \frac{1}{\sqrt{2}}\phi_2$$

$$\Psi_3 = \frac{1}{\sqrt{6}}\phi_1 + \frac{1}{\sqrt{6}}\phi_2 - \frac{2}{\sqrt{6}}\phi_3$$

基底状態の全 π 電子エネルギーは $2\alpha + 4\beta$ C_3H_3^+ が芳香族性をもつため。

[6-3]の略解：

$$\frac{k_{ISC}[\text{X}^*]_0[\exp(-k_P t) - \exp(-(k_{ISC} + k_F)t)]}{k_{ISC} + k_F - k_P}$$