

問 題

大学院 平成 17 量子・物質工学専攻
(博士前期課程) 一般選抜

受験番号					
------	--	--	--	--	--

専門科目 B

問題の番号

2

(続き)

問2 エチレン(C_2H_4) と 1,3-ブタジエン(C_4H_6) にたいして Hückel 分子軌道法で求められた π 電子のエネルギー準位 (E_i) と波動関数 (ψ_i) は以下ようになる。ここで、 ϕ_i ($i=1\sim 4$) は i 番目の C 原子の $2p_z$ 軌道を表す。以下の問いに答えよ。

エチレン

$$E_1 = \alpha + \beta, \quad \psi_1 = a\phi_1 + b\phi_2$$

$$E_2 = \alpha - \beta, \quad \psi_2 = a\phi_1 - b\phi_2$$

1,3-ブタジエン

$$E_1 = \alpha + 1.618\beta, \quad \psi_1 = c\phi_1 + d\phi_2 + d\phi_3 + c\phi_4$$

$$E_2 = \alpha + 0.618\beta, \quad \psi_2 = d\phi_1 + c\phi_2 - c\phi_3 - d\phi_4$$

$$E_3 = \alpha - 0.618\beta, \quad \psi_3 = d\phi_1 - c\phi_2 - c\phi_3 + d\phi_4$$

$$E_4 = \alpha - 1.618\beta, \quad \psi_4 = c\phi_1 - d\phi_2 + d\phi_3 - c\phi_4$$

ただし、 $a, b, c, d > 0$ であり、 α はクーロン積分、 β は隣接炭素原子間の共鳴積分である。

- 1,3-ブタジエンに対する永年方程式を $x = (\alpha - E)/\beta$ を用いて表せ。
- 1,3-ブタジエンの ψ_i が規格化されているとき、係数 c, d の間に成り立つ関係式を示せ。
- 1,3-ブタジエンの非局在化エネルギー ΔE_π を求めよ。ただし、非局在化エネルギーは π 電子が非局在化している場合と局在化している場合の π 電子エネルギーの差と定義する。
- 1,3-ブタジエンの炭素 1~4 の π 電子密度 $\rho_1 \sim \rho_4$ が 1 になることを示せ。
- 1,3-ブタジエンの炭素 1-2 間、炭素 2-3 間の π 結合次数 p_{12}, p_{23} を係数 c, d を使って表せ。
- 1,3-ブタジエンとエチレンからシクロヘキセンが生成する反応において、どのようなかたちの HOMO-LUMO 相互作用がおこるか、分子軌道の絵を書いて説明せよ。