化学第二　第12回

東京工業大学大学院
電子物理工学専攻

真島豊

12-0　本日のメニュー

「フロンティア軌道」

12-1　π電子の非局在化
12-2　HOMOとLUMO
12-3　化学反応とフロンティア軌道
12-4　電子遷移と吸収スペクトル

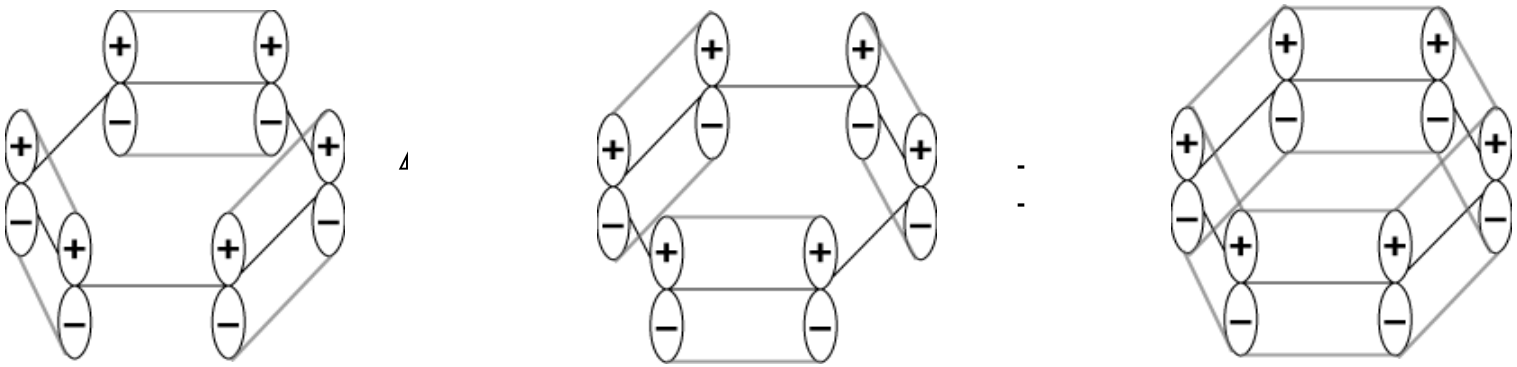
12-1　π電子の非局在化

ベンゼンのC-C間の結合距離は、C-C結合とC=C結合の２種類が存在する？

C-C結合 (C_2H_6)　1.535Å
C=C結合(C_2H_4)　1.339Å
C≡C結合(C_2H_2)　1.203Å

ベンゼンはC　C結合　1.399Åの正六角形

π電子雲が全体に広がる



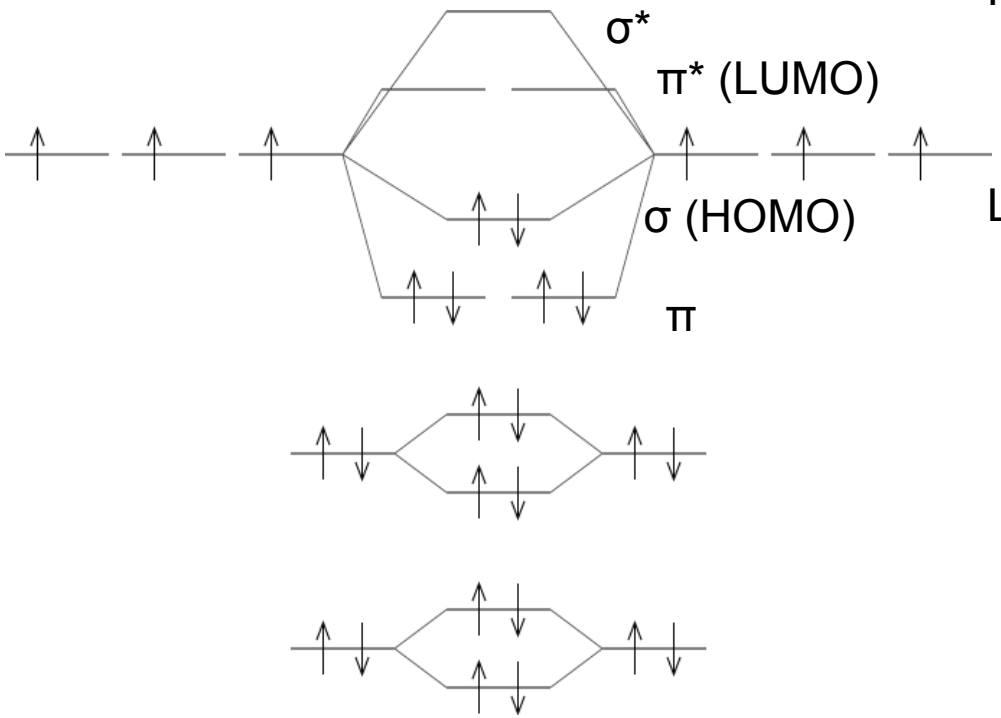
π電子の非局在化

π電子はπ電子雲上を自由に動ける

12-2 HOMOとLUMO

フロンティア軌道とは、
HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital)(最高被占軌道)と
LUMO（Lowest Unoccupied Molecular Orbital）(最低空軌道)
からなる

例 N_2分子のフロンティア軌道



HOMO: 電子対によって占有された被占軌道の中で最もエネルギーの高いもの

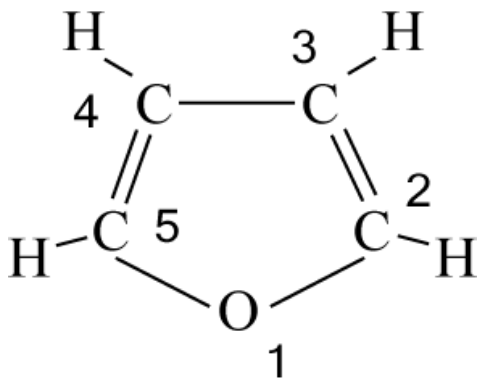
LUMO: 電子対によって占有されていない空軌道の中で最もエネルギーの低いもの

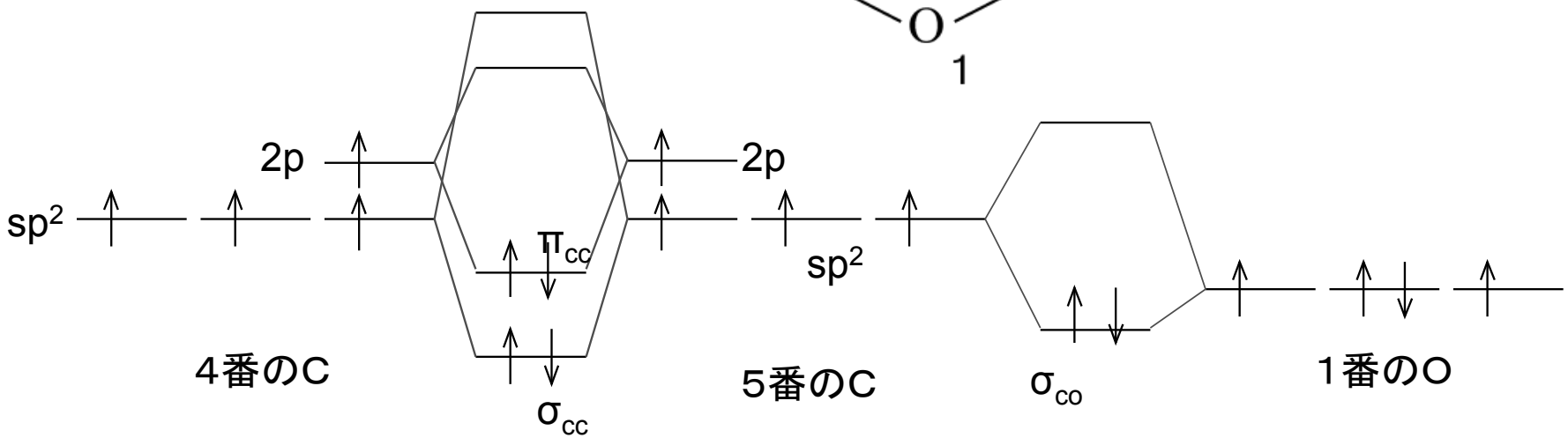
12-3　化学反応とフロンティア軌道

「化学反応はフロンティア軌道によって決定される」 福井謙一教授 (1981年ノーベル賞)

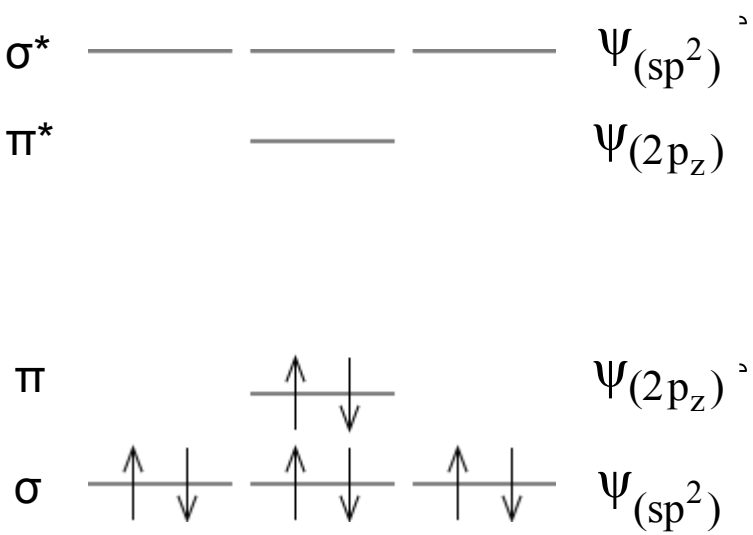
求電子置換反応(NO_2^+, Cl^- などによる)では、HOMOの係数の一番大きい原子と反応し、親核置換反応(アニオン NH_2^-, OH^-などによる)ではLUMOの係数の一番大きい原子と反応する

例　テトラヒドロフラン　THF





12-4　電子遷移と吸収スペクトル



エネルギー準位間の遷移
π電子が光照射により
π*に遷移することをπ-π*遷移
という

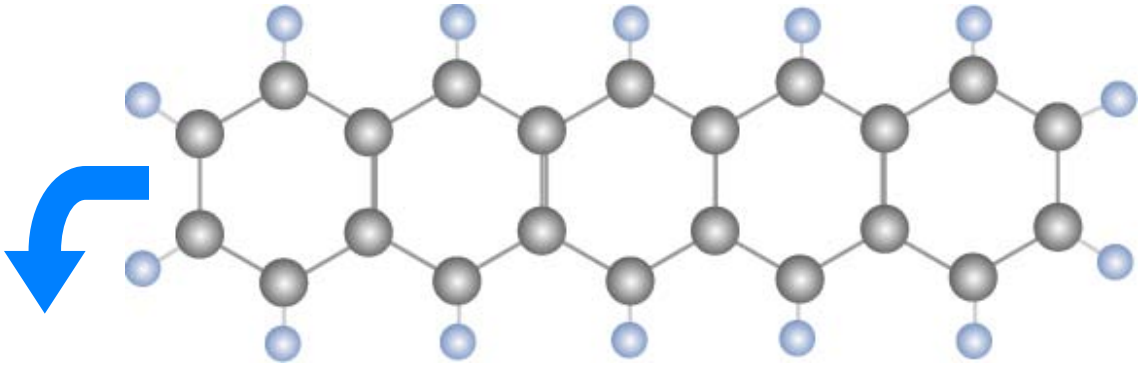
ベンゼンではπ-π*遷移の方が
σ-σ*遷移よりも小さいエネルギー
で起こる

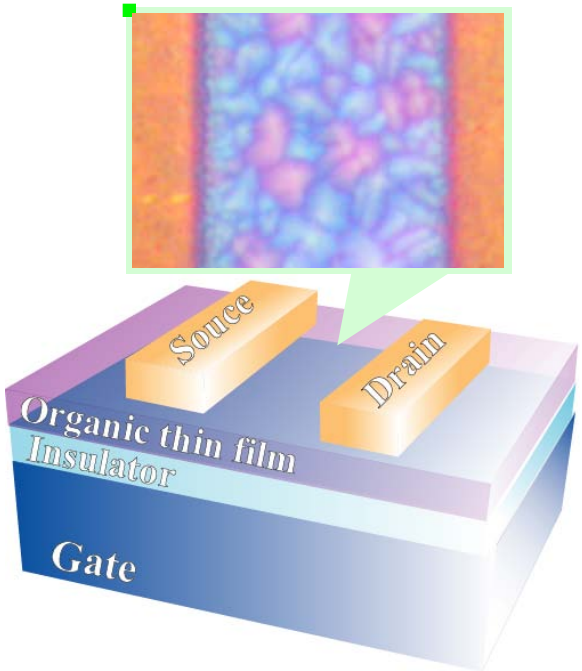
光照射によりπ-π*遷移が起こる　」π-π*遷移が起こる波長の光だけを吸収
」　発色

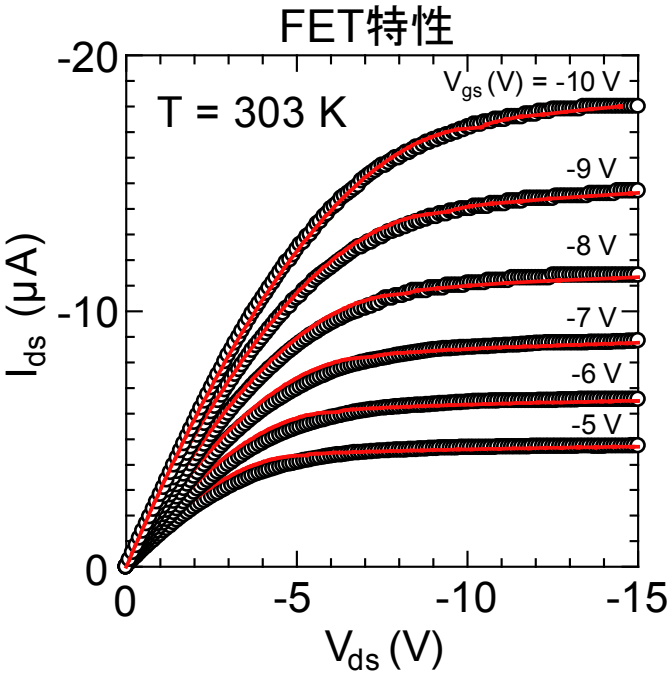
ベンゼンでは250nmの光を吸収してπ-π*遷移が起こる
(紫外光の吸収なので、色は透明)

ペンタセン電界効果型トランジスタ

有機半導体ペンタセン







π電子雲が分子上に広がるペンタセンを半導体として使った電界効果型トランジスタ(FET)は、アモルファスシリコンと同等の移動度を示す。