

箱型ポテンシャル問題を直鎖ポリエンの $\pi$ 電子の励起エネルギーへ応用する

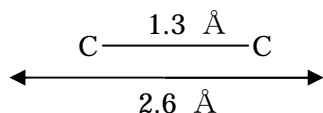
直鎖ポリエンの $\pi$ 電子は、細かい部分を無視して大雑把に見れば、1次元に拘束された粒子として扱うことができる。複雑な現象の主要な要因だけを取り出して扱うことを『モデル化』という。まず、直鎖ポリエンの鎖長と吸収波長の実験データを示そう。下表から解るように、直鎖ポリエンの吸収波長は紫外線領域であるが、炭素原子数  $n=16$  から可視光領域となるため僅かに色が付く。

表2. 吸収波長と分子長の関係 (観測値)

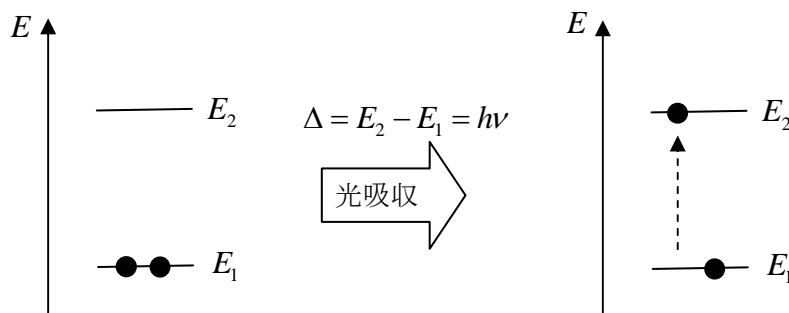
分子		吸収波長 (Å)
エチレン ( $n=2$ )	CH <sub>2</sub> =CH <sub>2</sub>	1620
ブタジエン ( $n=4$ )	CH <sub>2</sub> =CH-CH=CH <sub>2</sub>	2165
ヘキサトリエン ( $n=6$ )	CH <sub>2</sub> =CH-CH=CH-CH=CH <sub>2</sub>	2660
オクタテトラエン ( $n=8$ )	CH <sub>2</sub> =CH-CH=CH-CH=CH-CH=CH <sub>2</sub>	3034
デカペンタエン ( $n=10$ )	CH <sub>2</sub> =CH-CH=CH-CH=CH-CH=CH-CH=CH <sub>2</sub>	3340
( $n=16$ )	CH <sub>2</sub> =CH-CH=CH-CH=CH-CH=CH-CH=CH-CH=CH-CH=CH-CH=CH-CH=CH <sub>2</sub>	4100

直鎖ポリエンの $\pi$ 電子を1次元の箱型ポテンシャルに拘束された粒子と考えて本節の結果を適用する。

- (a) まずは鎖長の一番短いエチレン ( $n=2$ ) を考えよう。2個の炭素によって作られる1次元領域の長さを  $L = 2 \times 13 \text{ nm} = 2 \times 1.3 \times 10^{-10} \text{ m} = 2.6 \text{ \AA}$  としよう。1.3 Å は凡そ炭素-炭素2重結合距離である。下図参照。



エチレンは2個の $\pi$ 電子を持つ。従って、エチレンの最低励起エネルギーは、箱型ポテンシャル系の $E_1$ から $E_2$ の光吸収に対応する。以下にこの状況を図示する。



数値計算すると、

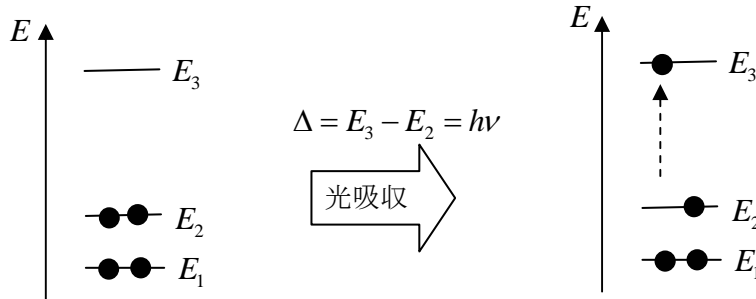
$$E_2 - E_1 = \frac{3\pi^2 \hbar^2}{2mL^2} = \frac{3 \times 3.14^2 \times (1.05 \times 10^{-34})^2}{2 \times 9.11 \times 10^{-31} \times (2 \times 1.3 \times 10^{-10})^2} = 0.264 \times 10^{-17} \text{ [J]}$$

吸収光の波長の観測値 1620 Å を  $E = h\nu = hc / \lambda$  によってエネルギーに換算すると、

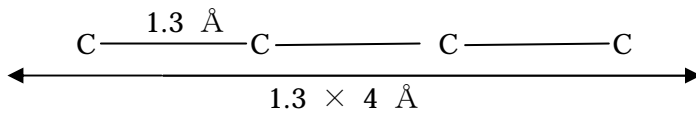
$$E = \frac{6.63 \times 10^{-34} \times 3 \times 10^8}{1620 \times 10^{-10}} = 0.123 \times 10^{-17} \text{ [J]}$$

複雑な分子中の電子の運動を『単純な一次元領域である』とする近似は粗いが、その割には計算と観測値はホドホドに良く一致している。1次元領域の長さ  $L$  を調節すればピッタリに合わすこともできるが、元々の近似が粗いのでそんなに凝っても意義は少ない。

- (b) 次にブタジエン ( $n=4$ ) で同じ基準を使って計算する。ブタジエンには  $\pi$  電子が 4 個ある。1つの軌道には 2 個の電子が入る。従って、観測される最低励起エネルギーは  $E_2$  から  $E_3$  の変化(電子励起)となる。



1次元領域の長さを、下図を考慮して、 $L = 13 \times 4 \text{ nm} = 5.2 \times 10^{-10} \text{ m}$  とした。



$E_2$  と  $E_3$  のエネルギー差を計算すると、

$$E_3 - E_2 = (3^2 - 2^2) \frac{\pi^2 \hbar^2}{2mL^2} = \frac{5 \times 3.14^2 \times (1.05 \times 10^{-34})^2}{2 \times 9.11 \times 10^{-31} \times (5.2 \times 10^{-10})^2} = 0.110 \times 10^{-17} \text{ [J]}$$

吸収波長の観測値  $1620 \text{ \AA}$  をエネルギーに換算すると以下の値となる。

$$E = \frac{6.63 \times 10^{-34} \times 3 \times 10^8}{2165 \times 10^{-10}} = 0.092 \times 10^{-17} \text{ [J]}$$

実測値と計算値の一致はホドホドに良い。また、ブタジエンの吸収光の波長がエチレンよりも長い (= 振動数が小さい = エネルギー差が小さい) ことも説明できる。

- (c) 一般的に考えてみよう。  $2n$  個の炭素鎖からなる直鎖ポリエンの  $\pi$  電子は  $2n$  個である。従って、光の吸収は  $E_n$  から  $E_{n+1}$  への電子の変化(電子励起)に対応する。  $L = 13 \times (2n) \text{ nm}$  と考えて式に箱形ポテンシャル系のエネルギー式に代入する。

$$\begin{aligned} E_{n+1} - E_n &= \left[ (n+1)^2 - n^2 \right] \frac{\pi^2 \hbar^2}{2mL^2} = (2n+1) \frac{\pi^2 \hbar^2}{2mL^2} \\ &= \frac{(2n+1)}{n^2} \frac{3.14^2 \times (1.05 \times 10^{-34})^2}{2 \times 9.11 \times 10^{-31} \times (2.6 \times 10^{-10})^2} \\ &= \frac{(2n+1)}{n^2} \times 0.0883 \times 10^{-17} \text{ [J]} \end{aligned}$$

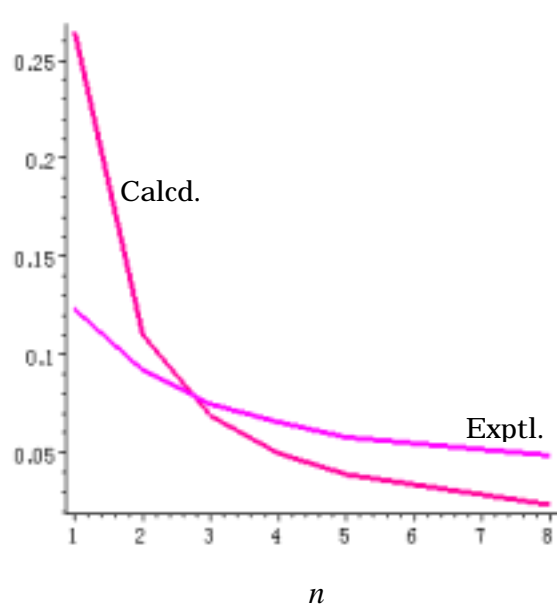


図. 炭素数  $2n$  個の鎖状ポリエンの励起エネルギー。実験値(Exptl.)と1次元箱ポテンシャルの計算から推測した値(Calcd.)の比較。