

1P121

ヤコビ多項式を応用したポリエンの鎖長と吸収波長との関係

(東海大学・理) 石川 滋

ポリエンの鎖長が長くなるほど、 π 電子による光吸収がより長波長側に移動することはよく知られている。この現象を理解するための最も単純なモデルは、 π 電子を無限に深い1次元井戸型ポテンシャル中に閉じ込められた粒子として取り扱うことである。このモデルをもちいて、測定された吸収波長から井戸の幅を計算すると、ポリエンの鎖長が長くなるにつれ、井戸の幅は鎖長より短くなっていく。このずれを補正するため、本研究では、井戸型ポテンシャルを内包する、より柔軟なポテンシャル関数をもちいて、鎖長と吸収波長との関係を調べた。

区間 $0 < x < a$ で定義されたポテンシャル関数

$$V(x) = V_0 \left(p \tan \frac{\pi x}{2a} - q \cot \frac{\pi x}{2a} \right)^2 \quad (1)$$

を考える。ここで p と q は 0 より大きい実数である。このポテンシャル中を運動する粒子のシュレディンガー方程式の固有値と固有関数はそれぞれ、

$$E_n = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2ma^2} \left[n^2 + (\mu_0 + \nu_0)n + \frac{1}{4} \lambda_0 \right], \quad n = 0, 1, 2, \dots \quad (2)$$

$$\psi_n(x) = A_n G_n(\mu_0, \nu_0, x) \left(\sin \frac{\pi x}{2a} \right)^{\mu_0} \left(\cos \frac{\pi x}{2a} \right)^{\nu_0}, \quad n = 0, 1, 2, \dots \quad (3)$$

である。ここで G_n はヤコビの多項式、 A_n は規格化定数である。 μ_0 と ν_0 が等しいとき、ポテンシャル関数は $x=a/2$ の軸に関して対称である。このときエネルギー固有値は、

$$E_n = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2ma^2} (n^2 + 2\mu_0 n + \mu_0), \quad n = 0, 1, 2, \dots \quad (4)$$

となる。 $\mu_0=1$ のとき、(4)式は井戸型ポテンシャルの固有値を与える。

$$E_n = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2ma^2} (n+1)^2, \quad n = 0, 1, 2, \dots \quad (5)$$

μ_0/a^2 の比を一定に保って、 $\mu_0 \rightarrow \infty$ とすると、(4)式は調和振動子のエネルギー固有値を与える。

$$E_n = \hbar\omega\left(n + \frac{1}{2}\right), \quad n = 0, 1, 2, \dots \quad (6)$$

ここで、

$$\omega = \frac{\pi^2 \hbar}{ma^2} \mu_0. \quad (7)$$

いま $2n+2$ 個の π 電子をもつ共役系を考える。 π 電子は(1)式のポテンシャル中を運動する相互作用のない粒子として取り扱う。HOMO から LUMO への励起エネルギーは

$$\Delta E = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2ma^2} [2(n + \mu_0) + 1] \quad (8)$$

エチレンから β - カロテンまでのポリエンについて、それらの吸収波長と炭素原子間の結合長から求めた鎖長をもちいて、 μ_0 の値を求めた。末端の炭素の大きさを考慮して、エチレンの μ_0 の値が 1.0 になるように、各鎖長に 2.54 \AA を加えた。結果を表 1 に示す。 μ_0 の値は量子数 n より大きく、鎖長が増加するにつれ急激に増加する。 μ_0 が大きいほど波動関数はより局在化される。鎖長が大きいポリエンでは、フロンティア軌道は、その鎖長よりも広がり小さくなる傾向が観察された。

表 1. ポリエンの吸収波長 λ と鎖長 a から算出した μ_0 の値

	n	λ/nm	$a/\text{\AA}$	μ_0
エチレン	0	165	3.9	1.0
ブタジエン	1	217	6.7	1.9
ヘキサトリエン	2	258	9.5	3.2
ジメチルオクタテトラエン	3	296	12.2	4.9
デカペンタエン	4	335	15.0	6.6
β - カロテン	10	440	31.8	27.3