
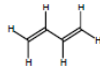
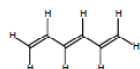
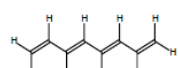
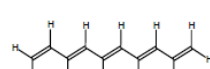
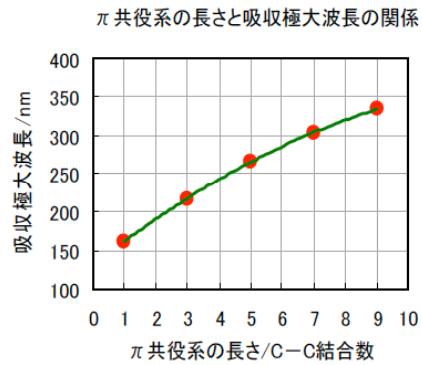
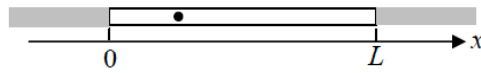


	π 共役系の長さ (C-C結合の数)	最大吸収波長 (実測値)
	エチレン 1	162nm
	1,3-ブタジエン 3	217nm
	1,3,5-ヘキサトリエン 5	266nm
	1,3,5,7-オクタテトラエン 7	304nm
	1,3,5,7,9-デカペンタエン 9	334nm



箱型のポテンシャルを持つ系

Schrödinger 方程式の最も簡単な応用例のひとつに箱型のポテンシャルを持つ系がある。細いチューブの中に粒子が閉じ込められていて前後 (x 方向) にしか動けない状況を考えればよい。



狭くて細長い領域に電子や陽子などが閉じ込められた場合は概ねこのモデルの範疇に属する。具体的な例として、直鎖ポリエンの π 軌道中の電子が挙げられる。

ポテンシャルが無限大の領域(上図では灰色の部分)へは粒子は侵入できないので波動関数はゼロである ($\Phi(x) = 0$)。ポテンシャルがゼロの領域での時間に依存しない Schrödinger 方程式は次式である。

$$E\Phi(x) = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \Phi(x)$$

上式では、 E 、 Φ は n ごとに決まるので、添字を付けて E_n 、 Φ_n と記した。 E_n は次式となる。

$$E_n = \frac{n^2 \pi^2 \hbar^2}{2mL^2} \quad (n = 1, 2, 3, \dots)$$

1次元箱中の粒子のエネルギーは、量子数 n で量子化されている、ことがわかる。

$2n$ 個の炭素鎖からなる直鎖ポリエンの π 電子は $2n$ 個であるゆえ $\pi \rightarrow \pi^*$ 励起エネルギーは $E_{n+1} - E_n$ である。 $L = 13 \times (2n) \text{ nm}$ 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。

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

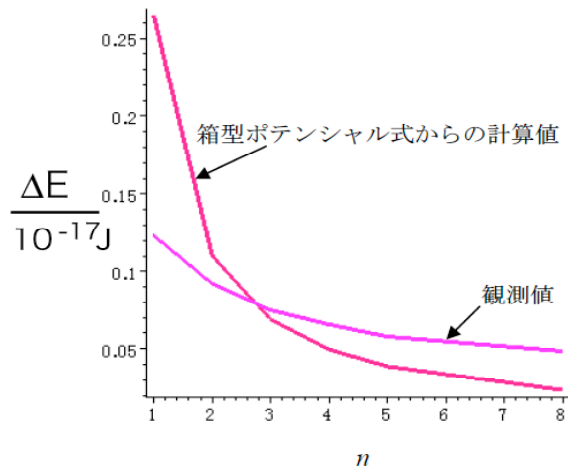


図. $\pi \rightarrow \pi^*$ 励起エネルギー。実験値 (Exptl.) と 1次元箱ポテンシャルから推測した値 (Calcd.) の比較。計算の仮定は前述してある。