

## Задачи на модель «частица в ящике»

1. Молекула  $H_2$  поглощает УФ свет. Максимальная длина волны поглощения составляет 110 нм. Оцените размер молекулы, считая что электроны в ней движутся как в ящике.

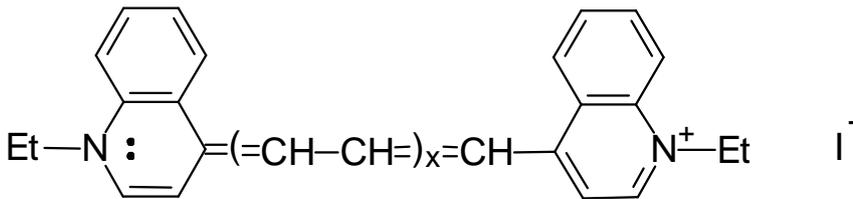
2. Молекула хлорофилла поглощает свет длиной волны 680 нм. Используя для этой молекулы модель «частица в квадратном ящике», оцените размер  $\pi$ -электронной системы хлорофилла. (Кетонную группу не включайте в сопряженную цепь)

3. Молекула бутадиена-1,3 имеет 4  $\pi$ -электрона, которые, согласно модели «частица в ящике», свободно движутся по линии, включающей три углерод-углеродные связи примерно одинаковой длины (0.140 нм) с добавлением отрезка 0.070 нм на каждом краю.

а) Рассчитайте наименьшую энергию электронного возбуждения системы (в кДж/моль) и соответствующую длину волны.

б) Энергия сопряжения в молекуле бутадиена составляет около 5% от полной энергии  $\pi$ -электронной системы. Это означает, что энергия  $\pi$ -электронов в гипотетической молекуле с изолированными двойными связями на 5% больше, чем в сопряженной системе связей бутадиена. Предположим, что все двойные связи описываются одинаковыми ящиками ширины  $W$ . Найдите  $W$ .

4. Молекулы полиметиновых красителей вида



содержат сопряженную систему двойных связей. Спектры поглощения этих веществ определяются переходами между различными уровнями энергии  $\pi$ -электронов. Для анализа спектров используют модель частицы в ящике, где длина ящика принимается равной расстоянию между атомами азота:

$$L = b \cdot l + \gamma,$$

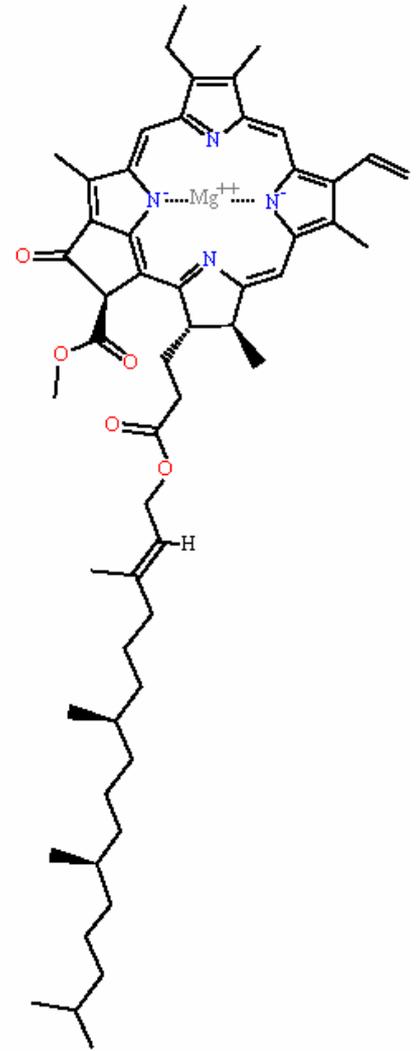
$b$  – число связей в цепи между атомами азота,  $l$  – средняя длина связи в сопряженной системе,  $\gamma$  – поправочный параметр, который учитывает распространение  $\pi$ -электронной системы за пределы концевых атомов азота. Предполагается, что  $l$  и  $\gamma$  одинаковы для всех молекул данного ряда.

1) Для заданного  $x$  определите число  $\pi$ -электронов в сопряженной системе связей между атомами азота, общее число связей  $b$  и число занятых орбиталей  $N$  в основном состоянии молекулы.

2) Максимальной длине волны  $\lambda_{\max}$  в спектре (минимальной энергии перехода) соответствует переход электрона с высшей занятой орбитали основного состояния на низшую вакантную орбиталь. Получите общее выражение для  $\lambda_{\max}$  при заданном  $x$ .

3) Определите среднюю длину связи в сопряженных системах и значение поправочного параметра  $\gamma$ , если для первых двух молекул данного ряда  $\lambda_{\max} = 592.2$  нм и 706.0 нм.

4) Определите формулу красителя, для которого одна из линий в видимой части спектра соответствует длине волны  $\lambda = 440.9$  нм.



## Ответы и решения.

1. 0.316 нм.
2. Сопряженная цепь включает 26  $\pi$  электронов (11 двойных связей и 2 неподеленные пары атомов азота). Длине волны 680 нм соответствует переход  $(4,2) \rightarrow (4,3)$ . Размер ящика: 1.02 нм.
3. а) 579 кДж/моль, 207 нм.  
б) 0.346 нм.

### 4. Решение

- 1) Число  $\pi$ -электронов:  $2x + 10$ .  
Общее число связей:  $b = 2x + 8$ .  
Число занятых орбиталей:  $N = x + 5$

- 2) Электроны движутся в ящике шириной  $bl + \lambda$ . Уровни энергии:

$$E_n = \frac{h^2 n^2}{8m(l(2x+8) + \gamma)^2}$$

Наибольшая длина волны соответствует электронному переходу  $N \rightarrow N + 1$ . Энергия перехода:

$$\Delta E = E_{N+1} - E_N = \frac{h^2}{8m(l(2x+8) + \gamma)^2} ((N+1)^2 - N^2) = \frac{h^2(2x+11)}{8m(l(2x+8) + \gamma)^2}$$

Длина волны, соответствующая переходу:

$$\lambda_{\max} = \frac{hc}{\Delta E} = \frac{8m(l(2x+8) + \gamma)^2 c}{h(2x+11)}$$

- 3) Подставим в выражение для  $\lambda_{\max}$  значения фундаментальных констант в системе СИ:

$$\lambda_{\max} = \frac{8 \cdot 9.11 \cdot 10^{-31} \cdot 3.00 \cdot 10^8 \cdot (l(2x+8) + \gamma)^2}{6.63 \cdot 10^{-34} \cdot (2x+11)} \cdot \frac{(l(2x+8) + \gamma)^2}{2x+11} \cdot 3.298 \cdot 10^{12} \text{ (м)}$$

Если длину волны, а также параметры  $l$  и  $\gamma$  выразить в нанометрах, получим:

$$\lambda_{\max} = \frac{(l(2x+8) + \gamma)^2}{2x+11} \cdot 3.298 \cdot 10^3 \text{ (нм)}$$

Двум первым красителям соответствуют значения  $x = 0$  и  $x = 1$ .

$$\frac{(8l + \gamma)^2}{11} \cdot 3.298 \cdot 10^3 = 592.2$$

$$\frac{(10l + \gamma)^2}{13} \cdot 3.298 \cdot 10^3 = 706.0$$

Решая систему, находим:  $l = 0.1314$  нм,  $\gamma = 0.3543$  нм.

- 4) Из условия понятно, что длина волны 440.9 нм не может соответствовать переходу  $N \rightarrow N + 1$ , так как с увеличением цепи сопряжения (то есть, ростом  $x$ ) длина волны  $\lambda_{\max}$  увеличивается. Попробуем переход  $N \rightarrow N + 2$ :

$$\frac{(0.1314(2x+8) + 0.3543)^2}{4x+24} \cdot 3.298 \cdot 10^3 = 440.9$$

Решение этого уравнения:  $x = 3$  – четвертый член ряда.