

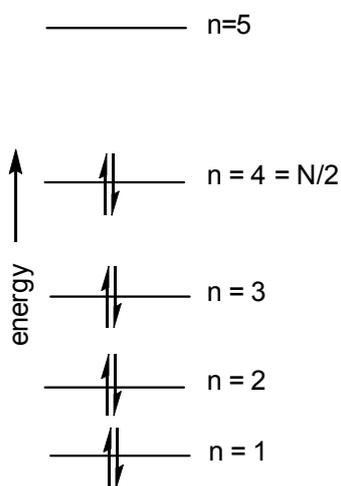
問題 22 箱の中の粒子：シアニン色素とポリエン

量子力学において、一次元の箱の中の粒子モデルは、距離 L だけ離れた二つの進入不可能な壁の間を動く粒子として描かれる。一次元の箱の中の粒子に許されるエネルギーは

$$E_n = \frac{n^2 h^2}{8mL^2} \quad \text{for } n = 1, 2, 3, \dots$$

となる。ここで、 h はプランク定数(6.6261×10^{-34} J/s)、 m は粒子の質量、 L は箱の長さである。

直鎖状の共役分子の電子遷移に関わる吸収スペクトルは一次元の箱の中の粒子モデルで考えることができる。非局在化した π 電子は自由電子として取り扱え、パウリの排他則に従い許容されるエネルギーレベルに分布する。分子が N 個の π 電子を含む場合、基底状態ではエネルギーレベル $n=1$ から $n=N/2$ までが占有される。下に示すのは $N=8$ の共役分子のエネルギーレベルである。



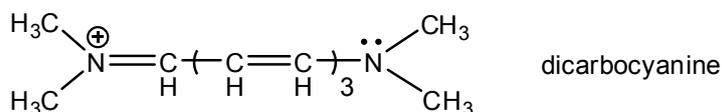
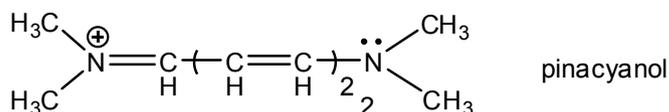
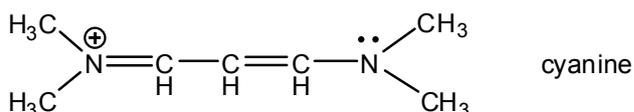
8つの自由電子を持つ系のエネルギーレベル

このような系の最低エネルギーの電子遷移はレベル $n=4$ (つまり $N/2$) から $n=5$ (つまり $N/2+1$) への1電子励起である。光吸収によりこの遷移が起こる場合、光の波長 λ は次のような値を取らなければならない。

$$\Delta E = \frac{hc}{\lambda}, \quad \Delta E = \frac{h^2}{8mL^2} \left[\left(\frac{N}{2} + 1\right)^2 - \left(\frac{N}{2}\right)^2 \right] = \frac{h^2}{8mL^2} (N + 1)$$

(訳注: c は光速で $2.9979 \times 10^8 \text{ m/s}$ 、 m は粒子の質量で電子の場合 $9.1094 \times 10^{-31} \text{ kg}$)

下に示すシアニン、ピナシアノールおよびジカーボシアニンは色素分子であり、二つの末端の間に共役炭素鎖を持つ。



- a) これら 3 つ分子の共鳴構造式を描け。
- b) 非局在化した電子は二つの末端の窒素原子の間にある分子中央の炭素鎖に沿って自由に動くことができるが、窒素原子の 1 結合長分先までしか動けない。箱の中の粒子モデルを使って、これらの非局在化した電子の量子化されたエネルギーレベルを考える。箱の長さは炭素-炭素結合に両端の窒素原子のうち片側だけ一結合分の距離を足した長さとして表される。それぞれの色素分子の非局在化した電子の数を求めよ。
- c) 実験では、これらの分子の電子吸収帯の最大 λ_{max} はシアニン、ピナシアノールおよびジカーボシアニンに対しそれぞれ、**525, 605, 705 nm** である。シアニン、ピナシアノールおよびジカーボシアニンの ΔE を計算せよ。
- d) これらの分子で電子が自由に動ける距離を予測せよ。



43rd International Chemistry Olympiad

Preparatory Problems

- e) ポリエンの炭素鎖に沿って共役 π 電子が自由に動けるが、分子から飛び出すことはできないとき、これらの電子は直鎖ポリエンの炭素鎖からなる一次元の箱の中の粒子としてみるることができる。単結合と二重結合が交互に続く炭化水素鎖の平均結合長は 140pm と近似できる。炭素鎖の長さ、つまり箱の長さは二重結合の数を j として、近似的に $L = 2j \times 140\text{ pm}$ となる。1,3-ブタジエンと 1,3,5-ヘキサトリエンの非局在化した電子の数 N と箱の長さ L を求めよ。
- f) 1,3-ブタジエンと 1,3,5-ヘキサトリエンの最低電子遷移の吸収波長と励起エネルギー(ΔE)を見積もれ。