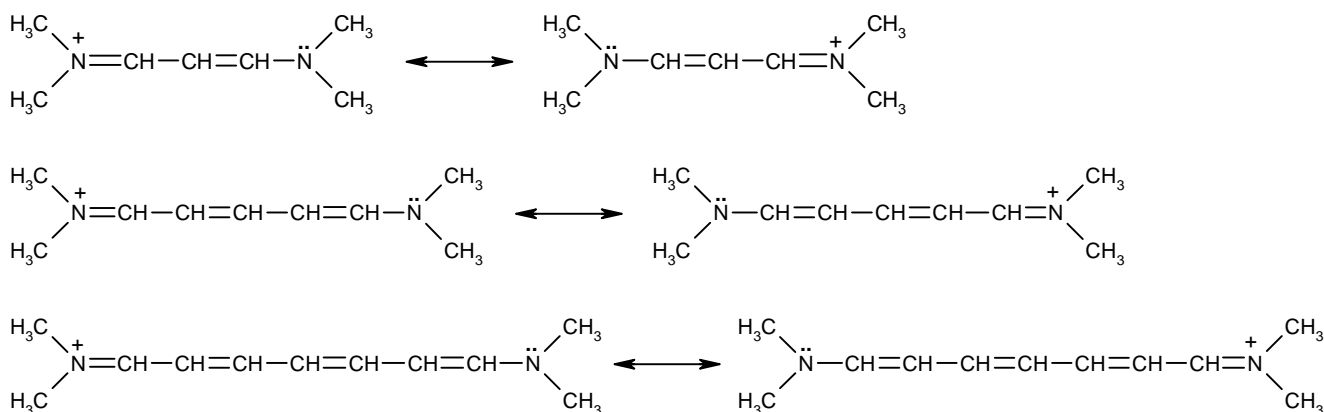


Problema 22 Particle in a box: cyanine dyes and polyenes

a) Le forme limite di risonanza di cianina, pinacianolo e dicarbocianina sono:



b) Il numero di elettroni delocalizzati è:
 cianina = 6, pinacianolo = 8, dicarbocianina = 10
 (cioè si conta anche il doppietto dell'azoto)

c) Si applica la relazione $\Delta E = h \frac{c}{I_{\max}}$

cianina :
$$\Delta E = 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J s} \frac{2,998 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1}}{525 \cdot 10^{-9} \text{ m}} = 3,784 \cdot 10^{-19} \text{ J}$$

pinacianolo :
$$\Delta E = 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J s} \frac{2,998 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1}}{605 \cdot 10^{-9} \text{ m}} = 3,283 \cdot 10^{-19} \text{ J}$$

dicarbocianina :
$$\Delta E = 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J s} \frac{2,998 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1}}{705 \cdot 10^{-9} \text{ m}} = 2,818 \cdot 10^{-19} \text{ J}$$

d) Si applica le relazione data nel testo del problema utilizzando gli N trovati al punto b) e i ΔE trovati al punto c) :

$$\Delta E = \frac{h^2}{8mL^2} (N+1) \quad \Rightarrow \quad L = \sqrt{\frac{h^2}{8m\Delta E} (N+1)}$$

Per la cianina:

$$L = \sqrt{\frac{(6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J s})^2}{8 \cdot 9,109 \cdot 10^{-31} \text{ kg} \cdot 3,784 \cdot 10^{-19} \text{ J}}} \cdot 7 = 1,056 \cdot 10^{-9} \text{ m} = 1056 \text{ pm}$$

Analogamente si trova per pinacianolo $L = 1133 \text{ pm}$ e per dicarbocianina $L = 1223 \text{ pm}$

e) Nel 1,3-butadiene e nel 1,3,5-esatriene ci sono rispettivamente 2 e 3 doppi legami coniugati, quindi applicando la formula si trova che L vale:

$$\begin{aligned}L_{1,3\text{-butadiene}} &= 560 \text{ pm} \\L_{1,3,5\text{-esatriene}} &= 840 \text{ pm}\end{aligned}$$

f) Si calcola ΔE applicando nuovamente la formula $\Delta E = \frac{h^2}{8mL^2}(N+1)$ con i valori di L calcolati al punto precedente e con N che vale 4 per il butadiene e 6 per l'esatriene. Da questo posso calcolare la lunghezza d'onda di assorbimento (e quindi la frequenza) utilizzando la formula $\lambda = \frac{hc}{\Delta E}$.

I valori risultanti sono:

1,3-butadiene :	$\Delta E = 9,61 \cdot 10^{-19} \text{ J}$	$\lambda = 208 \text{ nm}$	$\nu = 1,44 \cdot 10^{15} \text{ Hz}$
1,3,5-esatriene :	$\Delta E = 5,98 \cdot 10^{-19} \text{ J}$	$\lambda = 332 \text{ nm}$	$\nu = 9,03 \cdot 10^{14} \text{ Hz}$

Soluzione proposta da
Andrea Magro
Ex allievo dell' ITIS Natta – Padova