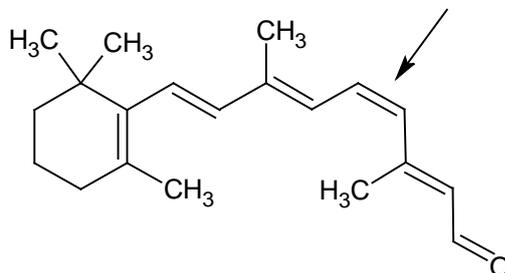


Задача 4. Квантовая химия зрения

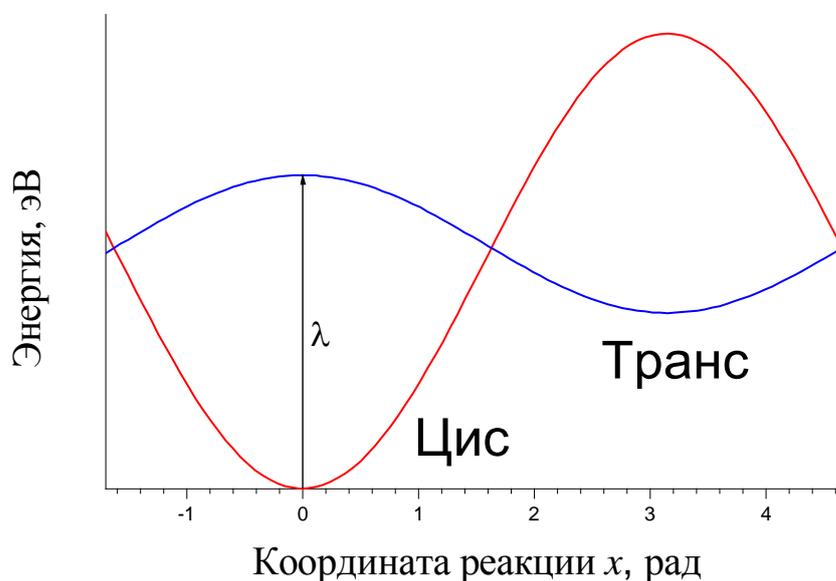
Решение

1. Реакция происходит за счет поворота части молекулы вокруг связи C₁₁-C₁₂:



Координата реакции – угол поворота вокруг этой связи.

2.



Тепловой эффект определяется разностью минимальных значений энергии:

$$Q = E_{\text{транс}}(\pi) - E_{\text{цис}}(0) = 1.40 - 0 = 1.40 \text{ эВ} = 135 \text{ кДж/моль.}$$

Переходное состояние соответствует области пересечения кривых:

$$\begin{aligned} 1.79 \cdot (1 - \cos(x)) &= 1.94 + 0.54 \cdot \cos(x), \\ x &= 1.635 = 0.52\pi = 94^\circ. \end{aligned}$$

Энергия активации равна разности энергий переходного состояния и реагента:

$$E_A = E_{\text{цис}}(1.63) - E_{\text{цис}}(0) = 1.91 \text{ эВ} = 184 \text{ кДж/моль.}$$

Это – слишком высокий энергетический барьер для термического воздействия. Однако, под действием света реакция становится безбарьерной.

3. Минимальная длина волны поглощаемого света соответствует разности энергий *транс-* и *цис*-ретинала при $x = 0$:

$$\frac{hc}{\lambda} = E_{\text{транс}}(0) - E_{\text{цис}}(0) = 2.48 - 0 = 2.48 \text{ эВ} = 3.97 \cdot 10^{-19} \text{ Дж.}$$

$$\lambda = \frac{hc}{\Delta E} = \frac{6.63 \cdot 10^{-34} \cdot 3 \cdot 10^8}{3.97 \cdot 10^{-19}} = 5.01 \cdot 10^{-7} \text{ м} = 501 \text{ нм.}$$

4. Сопряженная система цис-ретинала содержит 6 двойных связей, то есть 12 π -электронов, которые занимают первые 6 энергетических уровней. Поглощение света приводит к переходу с высшего заполненного на низший вакантный уровень:

$$\frac{hc}{\lambda} = E_7 - E_6 = \frac{h^2}{8ml^2}(7^2 - 6^2) = \frac{13h^2}{8ml^2},$$

где $m = 9.1 \cdot 10^{-31}$ кг – масса электрона. Отсюда

$$l = \sqrt{\frac{13h^2}{8m\Delta E}} = 6.63 \cdot 10^{-34} \cdot \sqrt{\frac{13}{8 \cdot 9.1 \cdot 10^{-31} \cdot 3.97 \cdot 10^{-19}}} = 1.4 \cdot 10^{-9} \text{ м} = 1.4 \text{ нм.}$$

Это значение хорошо коррелирует с длиной цепи сопряженных связей (6 двойных связей и 5 одинарных).