

令和4年度 月曜日

基礎科学実験 B (化学実験)

レポート

実験題目

11. 紫外可視吸収スペクトルと 分子軌道 (略称 MO)

本日の座席番号	Chem Lab -21
---------	--------------

学年	学籍番号	クラス	出席番号
1	2210632	8	53
フリガナ 提出者氏名	宗村 千		

担当教員名	池田 佑美
-------	-------

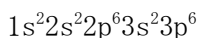
実験日: 令和4年 4月 25日 (月曜)

提出日: 令和4年 5月 1日

再提出: 年 月 日

0. 10分間テスト

0.1. アルゴン原子（原子番号18）の基底状態での電子配置を例にならって書け。（例 ホウ素原子 $1s^2 2s^2 2p^1$ ）



0.2. ナトリウムランプでは、放電によって励起したナトリウム原子において電子が遷移するときの発光を利用している。発光波長が589 nmであるとき光のエネルギーを求めよ。真空中の光の速度 $c_0 = 3.0 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$ ，プランク定数 $h = 6.6 \times 10^{-34} \text{ J s}$ とする。

$$\frac{hc_0}{\lambda} = \frac{6.6 \times 10^{-34} \cdot 3.0 \times 10^8}{589 \times 10^{-9}} = 3.4 \times 10^{-19} \text{ J}$$

1. 目的

量子計算ソフトウェアを用いて、原子軌道の基本的概念について学ぶ。また、シアニン色素の紫外可視吸収スペクトルを測定し、色素の色、吸収波長、分子構造における関係を調べる。シアニン色素のモデル分子の計算を行い、分子軌道と光吸収の関係を考察する。

2. 原理

原子の電子配置は主量子数、副量子数、磁気量子数の組合せで区別される原子軌道によって定まる。このとき、電子はエネルギーの低い軌道から順に入り、1つの軌道に最大2つ配置され、エネルギーの等しい軌道にはなるべく分散して配置される。

ある物質が光を吸収するとき、物質内の電子がエネルギーの低い状態から高い状態に遷移する。このとき吸収される光のエネルギーは、状態間のエネルギー差に一致する必要があるが、このエネルギーは物質によって異なるため、それぞれ固有の波長の光を吸収することになる。これを用いた分析法が紫外可視分光法であり、ここから物質の構造や電子状態に関する情報が得られる。

分子軌道 (MO) 法では、分子全体に分布する複数のMOを計算によって求める。MOのうち、電子に占有されている最も高エネルギーな原子軌道をHOMO（最高被占軌道），占有されていない最も低エネルギーな原子軌道をLUMO（最低空軌道）という。MOは、シュレーディンガー方程式 $\hat{H}\Psi = E\Psi$ を解くことによって得られる。ここで \hat{H} はハミルトン演算子、 Ψ は波動関数、 E はエネルギーである。

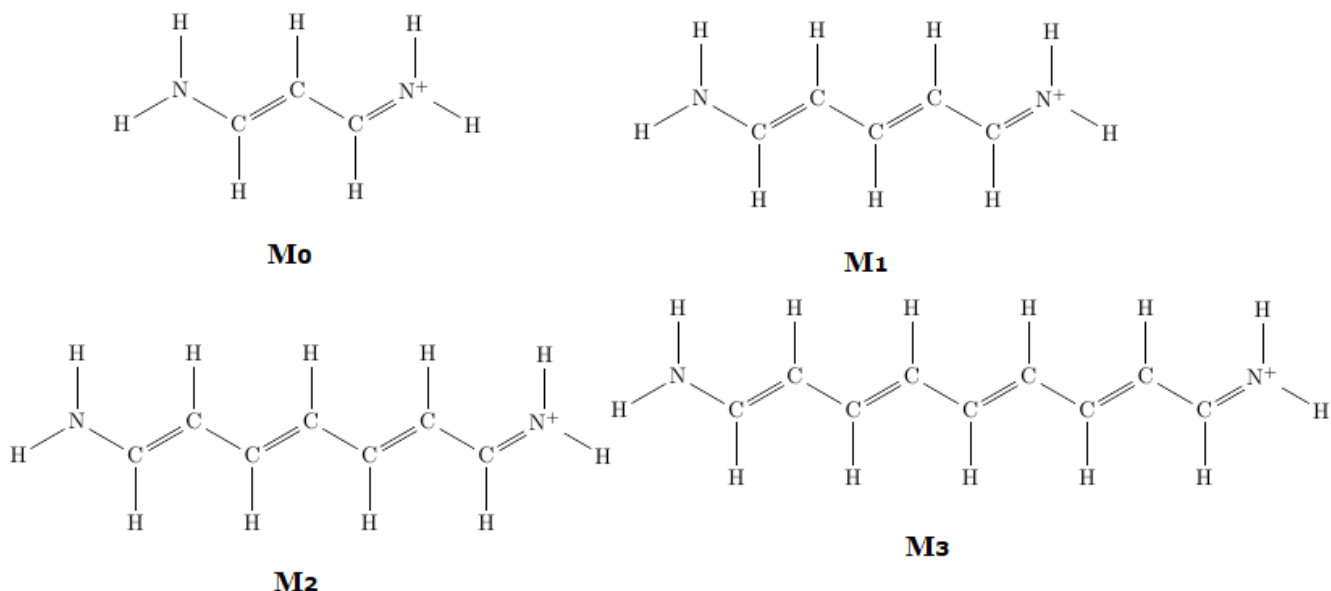
また、 $-\text{HC}=\text{CH}-\text{HC}=\text{CH}-\text{HC}=\text{CH}-$ のように単結合と二重結合が交互に連結した結合を共役二重結合といい、そのような結合を含む分子を共役分子という。共役二重結合上では二重結合を形成する π 軌道上の電子が別の二重結合の上にも動くことができ、電子の動く範囲が伸びる。

3. 実験及び計算

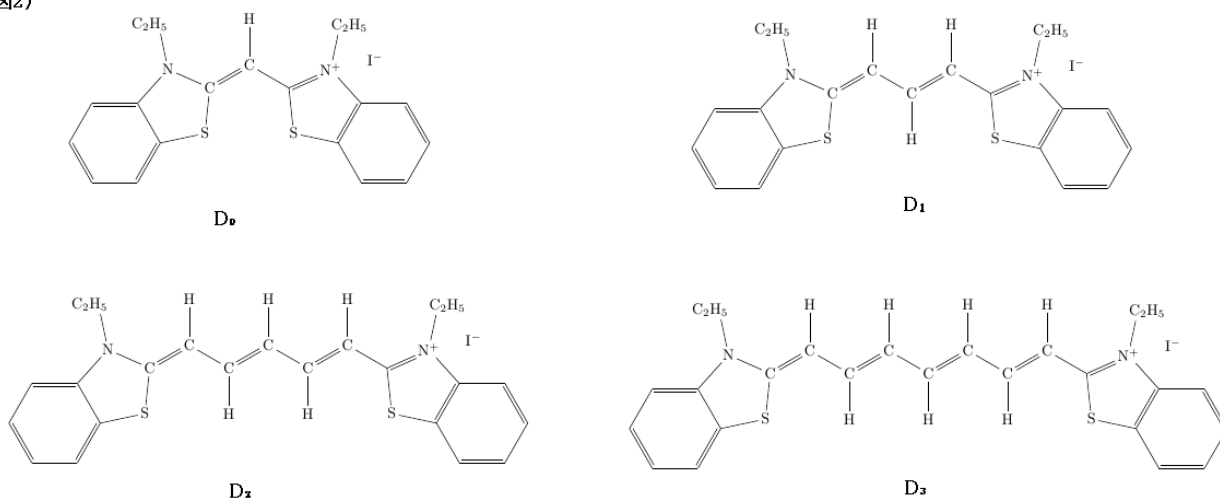
3.1. 計算

マニュアルに従い、アルゴン原子の原子軌道、図1に示す構造のモデル分子 $M_0 \sim M_3$ の窒素原子同士の距離、HOMOとLUMOそれぞれのエネルギーを計算した。また、シアニン色素の吸収極大から電子遷移エネルギーを求め、シュレーディンガー方程式から与えられた式を用いて1次元の箱に閉じ込められた電子のエネルギーを求めた。ここで、シアニン色素 $D_0 \sim D_3$ は図2に示す構造である。

(図1)



(図2)



3.2. シアニン色素の吸収スペクトル測定

実験器具：紫外可視分光光度計（日立ハイテック U5100型），石英セル，試料溶液

調整しておいた溶液をセルに入れた。このとき、光の通過する面である透明な面に触れず磨りガラスの面を持った。その後、セルを測定機器にセットしマニュアルに従い測定を行った。測定終了後は、試料液を所定の容器に回収してセルをエタノールで洗浄した上で、元の場所に戻した。

4. 実験結果と計算結果及びその整理

4.1. アルゴン原子の軌道

表1に計算結果を示す。また、各原子軌道の概形のスケッチを右図に示す。

表 1: 原子軌道のエネルギー

Surface	軌道名	E[eV]
LUMO+8 ~ +4	3d	33
LUMO+3 ~ +1	4p	19
LUMO	4s	16
HOMO±0 ~ -2	3p	-16
HOMO-3	3s	-34
HOMO-4 ~ -6	2p	-260
HOMO-7	2s	-335
HOMO-8	1s	-3227

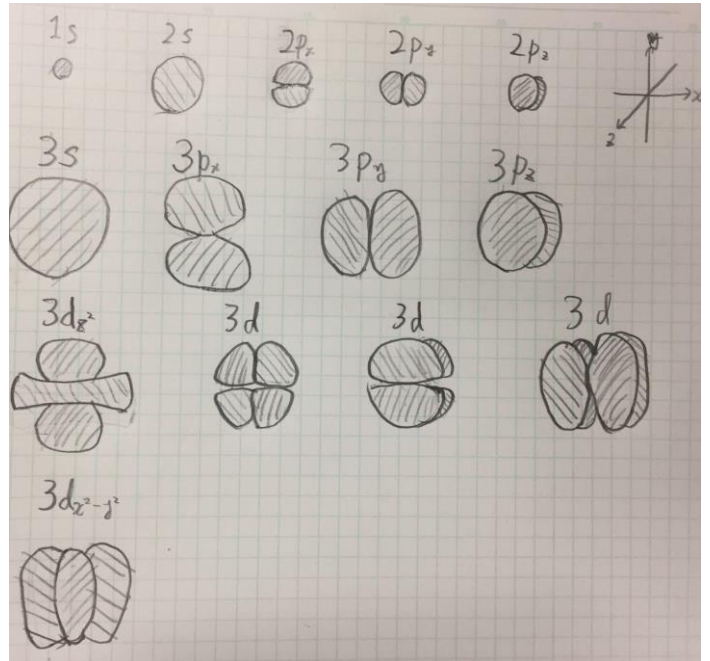


表1を見ると、確かに軌道エネルギーの高低が

$1s < 2s < 2p_x = 2p_y = 2p_z < 3s < 3p_x = 3p_y = 3p_z < \dots$ の序列に一致することが分かる。

4.2. 1次元の箱に閉じ込められた電子

$$\psi_n = \psi(x) = B \sin \frac{n\pi x}{a} \quad (n \in \mathbb{N}, B : \text{const.})$$

$$\frac{d\psi(x)}{dx} = \frac{Bn\pi}{a} \cos \frac{n\pi x}{a}$$

$$\frac{d^2\psi(x)}{dx^2} = -\frac{Bn^2\pi^2}{a^2} \sin \frac{n\pi x}{a}$$

$$\frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + \frac{8\pi^2 m_e}{h^2} (E - V)\psi(x) = 0$$

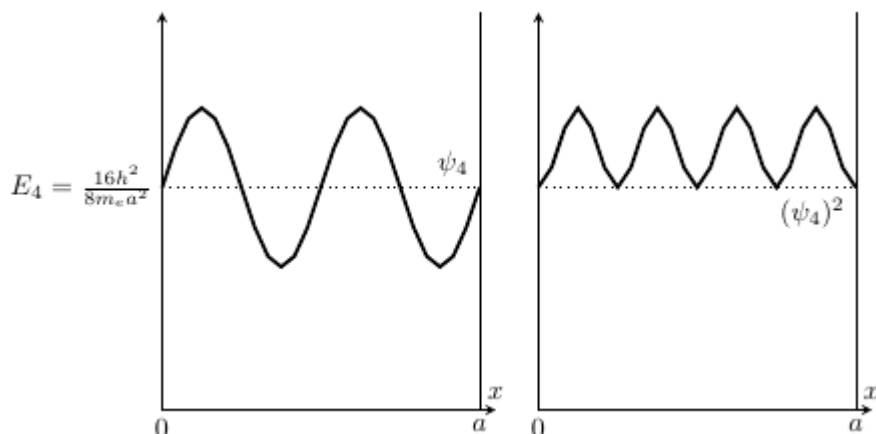
$$\frac{Bn^2\pi^2}{a^2} \sin \frac{n\pi x}{a} - \frac{8\pi^2 m_e}{h^2} (E_n - 0)B \sin \frac{n\pi x}{a} = 0 \quad (0 \leq x \leq a)$$

$$B\pi^2 \left(\frac{n^2}{a^2} - \frac{8m_e}{h^2} E_n \right) \sin \frac{n\pi x}{a} = 0$$

$$\frac{n^2}{a^2} = \frac{8m_e}{h^2} E_n \quad (\because B\pi^2 \sin \frac{n\pi x}{a} \neq 0)$$

$$E_n = \frac{n^2 h^2}{8m_e a^2} \quad (n \in \mathbb{N}, 0 \leq x \leq a)$$

また、この場合における $n = 4$ の波動関数 ψ_n 及び電子存在確率 $(\psi_n)^2$ のグラフの概略を下図に示す。



$n = 5$ となる軌道がHOMOで $n = 6$ となる軌道がLUMOであり，電子の運動する範囲が $a = 1.0 \times 10^{-9}$ であるとき，光吸収によって1個の電子が $n = 5$ から $n = 6$ の軌道に遷移する場合，必要となる光の波長を以下の計算で求めた。

$$\Delta E = E_6 - E_5 = \frac{6^2 h^2}{8m_e a^2} - \frac{5^2 h^2}{8m_e a^2} = \frac{11h^2}{8m_e a^2}$$

$$\lambda = \frac{hc_0}{\Delta E} = \frac{8a^2 c_0 m_e}{11h} = 3.0 \times 10^{-7} = 300\text{nm}$$

λ の式の形から， a が大きくなると必要とする光の波長も長くなることが見て取れる。

4. 3. シアニン色素の吸収スペクトルとそのモデル分子の理論計算

表2にシアニン色素D₀~D₃について，吸収極大の波長とそのエネルギーを示す。また，電子遷移エネルギーは例えば，

$$\frac{1}{e} \cdot \frac{hc_0}{\lambda_{\max}} = \frac{6.6 \times 10^{-34} \cdot 3.0 \times 10^8}{420 \times 10^{-9} \cdot 1.6 \times 10^{-19}} = 2.9\text{eV}$$

のようにして求めた。

表3にシアニン色素のモデル分子についてHOMOとLUMOそれぞれのエネルギーとその差 ΔE とモデル分子の長さを示す。

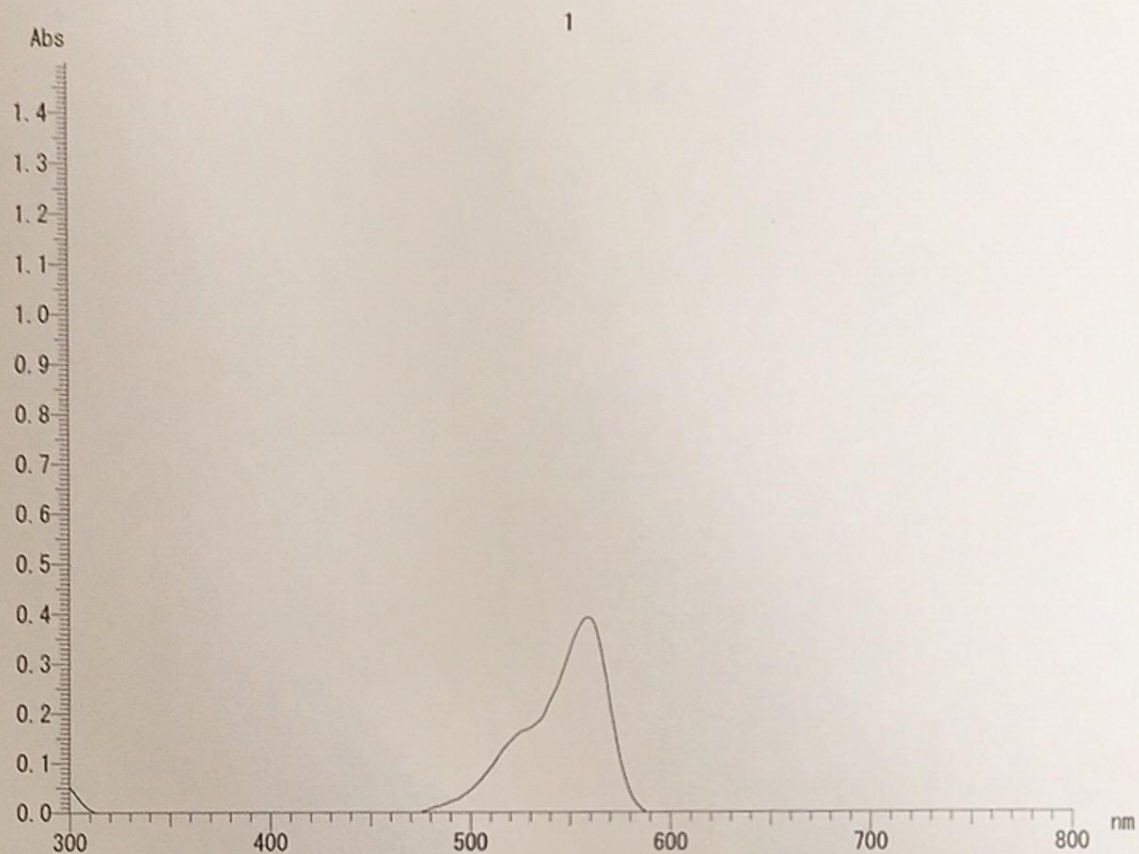
表 3: モデル分子の長さとお軌道エネルギー

モデル	$d[\text{\AA}]$	$E_{\text{HOMO}}[\text{eV}]$	$E_{\text{LUMO}}[\text{eV}]$	$\Delta E[\text{eV}]$
M ₀	4.776	-13.89	-2.21	11.68
M ₁	7.321	-12.01	-2.50	9.51
M ₂	9.680	-10.86	-2.62	8.24
M ₃	12.12	-10.08	-2.69	7.39

¹ d : 窒素-窒素原子間距離, E_{HOMO} : HOMO のエネルギー, E_{LUMO} : LUMO のエネルギー, $\Delta E = E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}}$

また，次ページに試料溶液の吸収スペクトルを紫外可視分光光度計で測定した際の出力を載せる。

レポート: 13:44:04, 04/25/2022



サンプル: 1
ファイル名:
オペレータ: Kagakujikken
コメント:

ピーク検出
検出方法: Rectangular
感度: 1
しきい値: 0.0100

D₁ ?

ピーク	ピーク No.	ピーク (nm)	高さ (Abs)
1	1	559.0	0.392

5. 考察

結果の整理及び原理の節で述べたことから、共役二重結合の部分が長いほど吸収する光の波長も長くなることが分かる。このことを参考にして、表2、表3を比較して定性的な考察をする。

5.1. 表3の内容の検討と1次元モデルとの比較

まず表3を見ると、 d が大きくなるにつれて ΔE が小さくなることが分かり、ここから分子が吸収する光の波長も長くなることが分かる。ここで注目すべきは、 d が大きくなると E_{HOMO} は大きくなり、 E_{LUMO} は小さくなるが E_{HOMO} の変化よりも E_{LUMO} の変化のほうが小さいことである。これは、先に計算した E_n の式からは説明が出来ないことである。このような現象が起こる理由はHOMOには電子があるのに対し、LUMOには電子は存在しないという違いがあるからではなかろうか。加えて、先の計算においては電子の数は1個であったが、この場合においては複数個存在していることも理由として考えられる。それによって、HOMOでは電子同士の反発によって軌道エネルギーが増大し、LUMOでは空席が陽電荷のような働きをして軌道エネルギーが減少したと思われる。そして d が大きくなるにつれて変化が小さくなる理由は、電子の動ける範囲が伸びたことで電子同士の反発が小さくなったからだと推測される。さらに、 d が大きくなるにつれて軌道エネルギーや ΔE の変化が小さくなることも分かるが、これは先の計算から説明することが出来る。

5.2. 表2の内容の検討と表3との違い

次に表2を見ると、図2に見て取れるように分子の共役部分が伸びるほど吸収極大は大きくなり、電子遷移エネルギーは小さくなる。これは、計算で求めた式の形から説明することができる。ただ、低波長の領域でわずかに光の吸収が見られるが、これはHOMOからLUMOへの遷移ではなくLUMO+1の軌道への遷移が起こったからだと推測される。その根拠は短波長側のグラフの形が吸収極大を中心とするグラフの山の右端と形が似ているからである。また、表3と比べて表2での E の値はかなり小さいが、これはシアニン色素に存在する2つのベンゼン環が共役結合を持ち、そのうちの1つに分子中央の共役二重結合が繋がっているために電子の動ける範囲がモデル分子よりも広がっているからであると推測される。

6. 感想

今回の実験では理論計算を主に扱い、計算ソフトであるSpartanの使い方に触れることができた。個々のPC操作は問題なく行えたため授業終了時刻までかなりの余裕をもって全ての実験手順を終わらせることが出来た。また、紫外可視分光光度計や石英セルの取り扱いも特に問題なくこなすことが出来たと思う。