

令和 4 年度 木曜日

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	06
---------	----

学年	学籍番号	クラス	出席番号
1	2210437	5	37
フリガナ 提出者氏名	内 加 東 海	57ル 正	

担当教員名	池田 先生
-------	-------

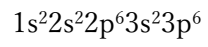
実験日： 22年 7月 21日 (木曜)

提出日： 22年 7月 27日

再提出： 年 月 日

10 分間テスト

アルゴン原子の基底状態での電子配置を書け



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時の発光を利用している．発光波長が 589nm であるときの光のエネルギーを求めよ

$c_0 = 3.0 \times 10^8 \text{ ms}^{-1}$, プランク定数 $h = 6.6 \times 10^{-34} \text{ Js}$ とする．

$$E = h\nu = h \frac{c_0}{\lambda} = 3.0 \times 10^8 \times \frac{6.6 \times 10^{-34}}{589} \approx 3.4 \times 10^{-19} [\text{J}]$$

1. 目的

量子化学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線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、分子軌道と光吸収との関係を考察する。

2. 概要

2.1. 原子軌道と電子配置

原子軌道は、個々の電子の存在する空間領域やエネルギー状態を示すものであり、主量子数 n 、副量子数（方位量子数） l 、磁気量子数 m の組み合わせで区別される。表 1 に示すように

(n, l, m) の組み合わせに対して軌道が対応する。1s や $2p_x$ の数字は主量子数（電子殻）を、s, p, d は軌道の形をそれぞれ表している。s 軌道（図 1）、p 軌道（図 2）は、それぞれ球型、垂鈴型の形状をしている。また、p 軌道は方向性の直行する 3 個の軌道で組をなしている。さらに、d 軌道（図 3）はスピン角運動量の自由度と合わせて最大で 10 個の電子が入る。

表 1 電子殻に属する軌道

電子殻	n	l	m	軌道名
K	1	0	0	1s
L	2	0	0	2s
	2	1	0	2p _z
	2	1	± 1	2p _x
	2	1		2p _y
M	3	0	0	3s
	3	1	0	3p _z
	3	1	± 1	3p _x
	3	1		3p _y
	3	2	0	3d _{z²}
	3	2	± 1	3d _{zx}
	3	2		3d _{yz}
	3	2	± 2	3d _{x²-y²}
	3	2		3d _{xy}
N	4	0	0	4s
	⋮	⋮	⋮	⋮
	⋮	⋮	⋮	⋮
	⋮	⋮	⋮	⋮

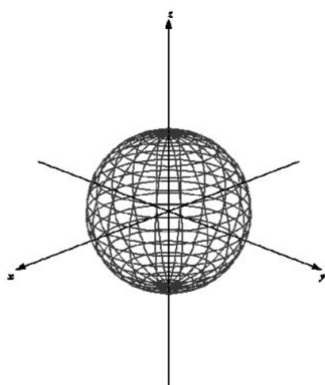


図 1 s 軌道の角度依存^[1]

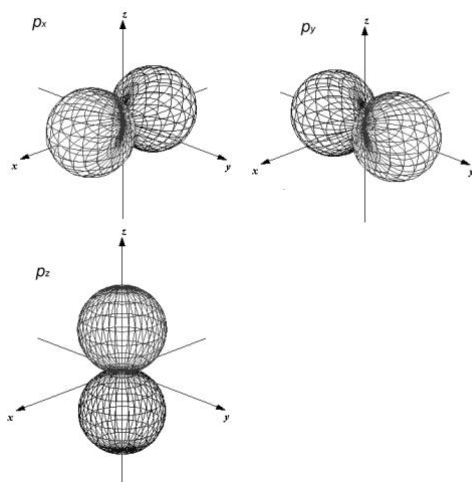


図 2 p 軌道の角度依存^[2]

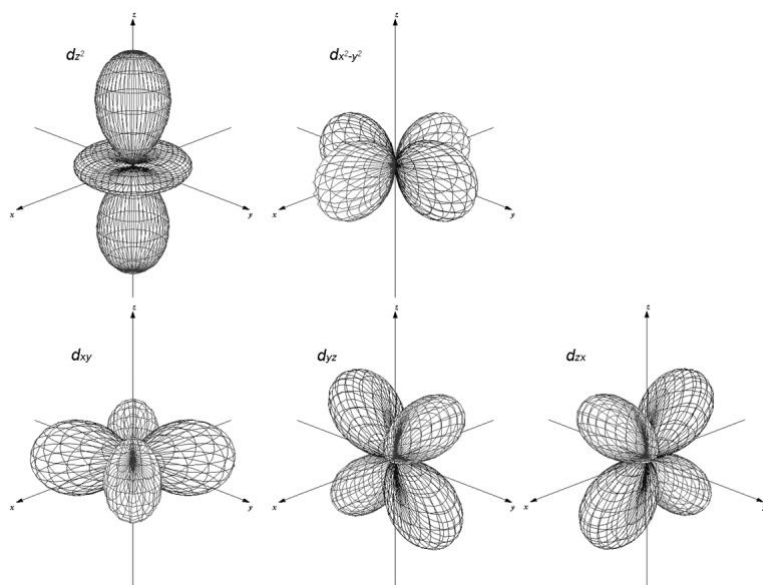


図 3 d 軌道の角度依存^[3]

2.2. 電子論と軌道論

原子は次のような軌道区に従って原子軌道に配置される。

(1) 構成原理

電子はエネルギーの低い軌道から入っていく。

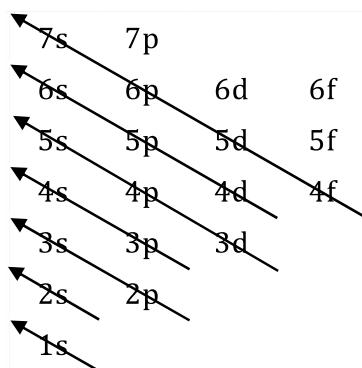


図 4 軌道のエネルギー

(2) パウリの排他原理

1 個の軌道に電子は最大で 2 個配置される。

(3) フントの規則

エネルギーの等しい軌道には、電子はなるべく分散して配置される。

2.3. 紫外可視吸収スペクトル

可視光はおおよそ波長 400nm から 800nm の電磁波であり、波長の短いものは紫、長いものは赤と感じる。白色光は可視光の領域の光が全部混じったものである。白色光のうち、一部の波長領域の光と残りの光は補色の関係にある。

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 $E = h\nu$ (h はプランク定数, ν は光の振動数) は、状態間のエネルギー差に一致する必要がある。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。

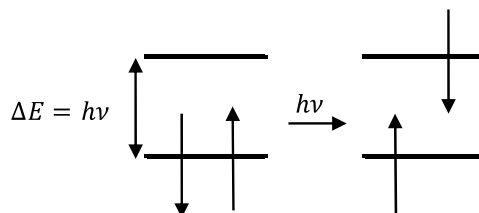


図 5 光による電子遷移

このような電子遷移の原理による分析法が紫外可視分光法であり、得られる情報は吸収スペクトルとして表示される。この手法は物質の確認や定量分析にも広範囲で用いられており、汎用性の高い分析方法である。今回の実験では、可視領域に吸収を示すシアニン染料を用いて、吸収スペクトルと色の関係、分子軌道法と電子遷移エネルギーの関係を確かめる。

2.4. 分子軌道 (MO) 法

MO 法は、物質の電子状態を理解し、その性質は反応性を解明し、予測することのできる重要な理論である。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。分子に含まれている電子は、エネルギーの低い MO から順に 2 個ずつ配置される。このうち電子に占有されていて最もエネルギーの高い軌道を HOMO (最高被占軌道)、電子に占有されていない最もエネルギーの低い軌道を LUMO (最低空軌道) という。

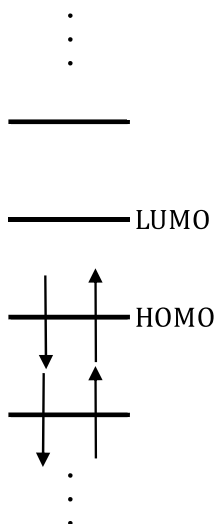


図 6 HOMO と LUMO の関係

ある分子に対して特定のエネルギーをもった光を照射すると、光を吸収し電子遷移が起こる。たとえば HOMO にある電子が LUMO へ遷移する。

MO はシュレディンガーの波動方程式 $H\Psi = E\Psi$ を用いて求められる。(H はハミルトン演算子、 Ψ は波動関数、 E はエネルギー) ある分子についてこの方程式をたてて、解くことにより Ψ と E が得られ、これらから MO に関する情報が得られることになる。

$$\text{波動方程式} \quad -\frac{h^2}{8\pi^2 m_e} \frac{d^2 \Psi}{dx^2} = E \Psi \quad h \text{ はプランク定数, } m_e \text{ は電子の質量}$$

$$\text{波動関数} \quad \Psi = B \sin\left(\frac{n\pi x}{a}\right) \quad n = 1, 2, 3, \dots, B \text{ は定数}$$

$$\text{エネルギー} \quad E = \frac{n^2 h^2}{8m_e a^2}$$

n を主量子数とよび、 n の値に対して波動関数 Ψ と電子のエネルギー E が 1 個ずつ定まる。電子はいろいろな状態があり、それぞれ固有の Ψ と E を持っている。電子の存在する確率の高さは $|\Psi|^2$ によって計算される。エネルギー E は不連続的であり、その値が低いほど電子は安定な状態である。

この考えを共役型に応用する。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よび、そのような結合を含む分子を共役分子と呼ぶ。この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（ π 電子）が別の二重結合の上にも動くことができ、擬似的に 1 次元の箱形モデルとみなすことができる。一般的に共役の長さが伸びるほど、電子遷移エネルギーは小さくなり、必要とする光の波長は長くなる。

そこで、この実験では共役分子の例として図 7～図 10 のシアニン色素の吸収スペクトルを測定し、共役の長さや吸収波長、電子遷移エネルギーの関係と調べ、さらに分子軌道計算を行い理論値との比較を行う。

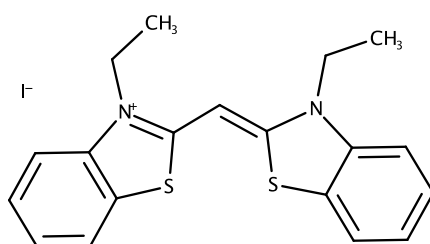


図 7 シアニン色素:D₀
(3,3'-diethylthiacyanine iodide)

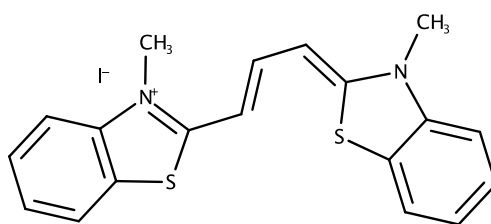


図 8 シアニン色素:D₁
(3,3'-diethylthiacarbocyanine iodide)

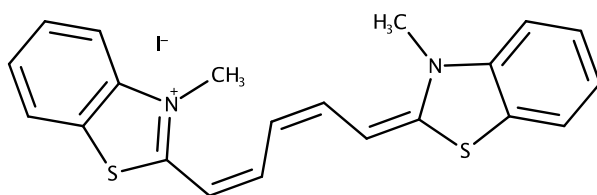


図 9 シアニン色素 : D₂
(3,3'-diethylthiadibocyanine iodide)

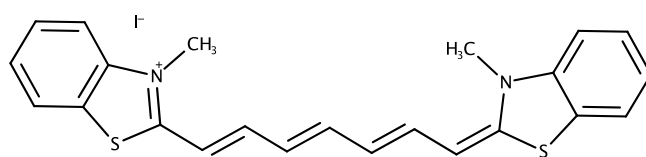


図 10 シアニン色素:D₃
(3,3'-diethylthiatricarbocyanine iodide)

3. 実験方法

3.1. アルゴン原子の原子軌道の計算

1. HF/6-31G(d)計算により，アルゴン原子の原子軌道を計算した.
2. 原子軌道のエネルギーを書き出し，図示した.
3. 各原子軌道の形状をスケッチする．このとき方向性があるものは，それらの違いを区別した.

3.2. シアニン色素の吸収スペクトル測定

1. 調整しておいた試料溶液を希釈させて使った.
2. 紫外可視分光光度計を用いて吸収スペクトルを測定した.
3. それぞれの色素の吸収極大の波長を電子遷移のエネルギーに変換した.

3.3. シアニン色素モデル分子の分子軌道計算

1. AM1 計算によりシアニン色素 $D_0 \sim D_3$ に対応するモデル分子 $M_0 \sim M_3$ (図 11～図 14) の構造を最適化し，それぞれの分子について共役系の長さを見積もった.
2. HOMO, LUMO のエネルギーの値 (eV) を調べた.

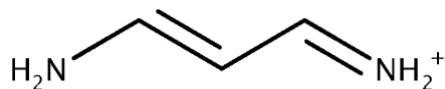


図 11 シアニン色素モデル分子: M_0

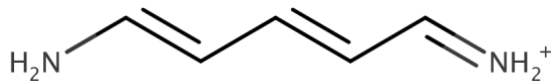


図 12 シアニン色素分子モデル: M_1

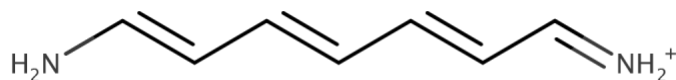


図 13 シアニン色素分子モデル: M_2

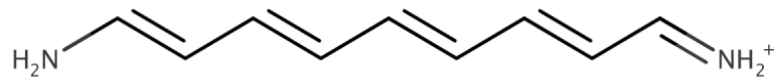


図 14 シアニン色素分子モデル: M_3

4. 結果

4.1. アルゴン原子の原子軌道の計算

HF/6-31G(d)計算により，アルゴン原子の原子軌道を計算すると表 2 のようになった．

表 2 原子軌道のエネルギー

MO	Surface	軌道名	$E(\text{eV})$
18	LUMO{+}8	3d	33
17	LUMO{+}7	3d	33
16	LUMO{+}6	3d	33
15	LUMO{+}5	3d	33
14	LUMO{+}4	3d	33
13	LUMO{+}3	4p	19
12	LUMO{+}2	4p	19
11	LUMO{+}1	4p	19
10	LUMO	4s	16
9	HOMO	3p	-16
8	HOMO{-}1	3p	-16
7	HOMO{-}2	3p	-16
6	HOMO{-}3	3s	-34
5	HOMO{-}4	2p	-260
4	HOMO{-}5	2p	-260
3	HOMO{-}6	2p	-260
2	HOMO{-}7	2s	-335
1	HOMO{-}8	1s	-3227

また、このとき示された K, L, M 殻に属する原子軌道の概形のスケッチをそれぞれ図 15, 図 16, 図 17 に示す.

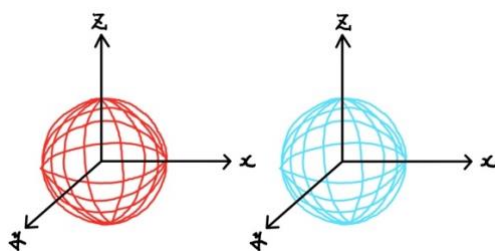


図 15 K 殻に属する原子軌道の概形

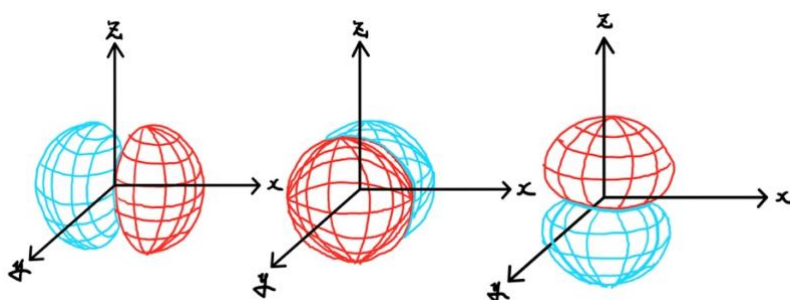


図 16 L 殻に属する原子軌道の概形

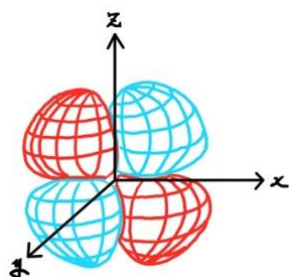


図 17 M 殻に属する原子軌道の概形

4.2. シアニン色素の吸収スペクトル測定

シアニン色素D₀~D₃について，吸収極大の波長 $\lambda_{\max}(\text{nm})$ から電子遷移に必要なエネルギー $E(\text{eV})$ を求めると，表 3 のようになった．

表 3 色素の吸収極大 λ_{\max} と電子遷移エネルギー E

色素	$\lambda_{\max}(\text{nm})$	$E(\text{eV})$
D ₀	420	2.94
D ₁	560	2.20
D ₂	655	1.89
D ₃	762	1.62

なお，電子遷移エネルギーは式(1)のようにして求めた．

$$E = h\nu = h \frac{c_0}{\lambda} = 6.6 \times 10^{-34} [\text{J} \cdot \text{s}] \frac{3.0 \times 10^8 [\text{m/s}]}{762} \doteq 1.62 \quad (1)$$

4.3. シアニン色素モデル分子の分子軌道計算

シアニン色素のモデル分子M₀~M₃について HOMO と LUMO それぞれのエネルギーの差 ΔE を求めると，表 4 のようになった．

表 4 モデル分子の長さとお道エネルギー

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	7.232	-12.01	-2.50	9.51
M ₂	9.081	-10.86	-2.62	8.24
M ₃	12.123	-10.08	-2.69	7.39

d :窒素-酸素原子間距離， E_{HOMO} :HOMO のエネルギー， E_{LUMO} :LUMO のエネルギー

$$\Delta E = E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}}$$

図 18 軌道エネルギーと原子番号の関係^[4]

5.2. 波動方程式から求める電子のエネルギーについて

1次元の波動方程式は式(2)で表される.

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

$\psi(x)$:波動関数, m_e :電子の質量, h :プランク定数, E :電子のエネルギー

V :電子に対するポテンシャルエネルギー

また, 1次元の波動関数の式は式(3)で表される.

$$\psi(x) = \psi_n = B \sin\left(\frac{n\pi x}{a}\right) \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (B: \text{定数}) \quad (3)$$

いま, 式(3)を2回微分すると式(4)のようになる.

$$\frac{d^2\psi(x)}{dx^2} = -B \left(\frac{n\pi}{a}\right)^2 \sin\left(\frac{n\pi x}{a}\right) \quad (4)$$

式(4)を式(2)に代入すると, 式(5)のようになる.

$$-B \left(\frac{n\pi}{a}\right)^2 \sin\left(\frac{n\pi x}{a}\right) + \frac{8\pi^2m_e}{h^2}(E_n - V)B \sin\left(\frac{n\pi x}{a}\right) = 0 \quad (5)$$

式(5)を整理すると式(6)となり, 電子のエネルギー E_n が導出される.

$$E_n = \frac{n^2 h^2}{8m_e a^2} \quad (6)$$

5.3. n=4 における波動関数及び電子存在確率について

n=4 の波動関数 ψ_n と電子存在確率 $|\psi_n|^2$ のグラフはそれぞれ図 19, 図 20 のようになる。
ただし, これらの図は横軸を $1/a$ 倍, 縦軸を $1/B$ 倍してある。

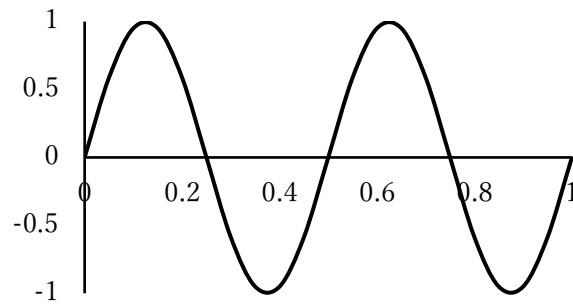


図 19 波動関数 ψ_n のグラフ

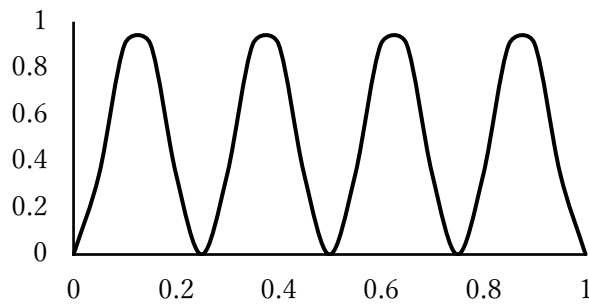


図 20 電子存在確率 $|\psi_n|^2$ のグラフ

5.4. n=5 から n=6 の軌道に電子が遷移する際に必要な光の波長について

n=5 から n=6 の軌道に電子が遷移する際に必要な光の波長は式(1)と式(6)を用いて式(7)のように表される。ただし, $m_e = 9.1 \times 10^{-31}[kg]$, $a = 1.0 \times 10^{-9}[m]$ とした。

$$\lambda = \frac{hc_0}{\Delta E} = \frac{hc_0}{\frac{6^2 h^2}{8m_e a^2} - \frac{5^2 h^2}{8m_e a^2}} = \frac{8c_0 m_e a^2}{11h} = 3.0 \times 10^{-6}[m] \quad (7)$$

また, 式(7)より λ は a^2 に比例するので, a が大きくなると光の波長は a^2 に比例して長くなることがわかる。

5.5. HOMO, LUMO のエネルギーと窒素-窒素原子間距離の関係について

表 4 より、モデル分子の窒素-窒素原子間距離が短いほど、HOMO と LUMO のエネルギー差が大きくなっていることがわかる。このことについて考察する。

分子が互いに近づくと、分子軌道は互いに重なり、相互作用するようになる。2つの軌道が相互作用すると、両者よりエネルギーの低い軌道と高い軌道に生まれ変わることが知られている。エネルギーの低い軌道は同位相で重なり、重なる領域で同じ符号の値を持ち、重なる領域で電子密度を高める。反対に、エネルギーの高い軌道では相互作用する軌道は逆位相で重なり、重なる領域で電子密度を下げる。その結果、電子が2個入っている軌道と空の軌道が相互作用すると、2電子は共に安定化する軌道に入るので安定化が起こる。この安定化は相互作用する軌道のエネルギー差が小さいほど大きくなることが知られている。

いま、軌道エネルギーを考えると、式(6)よりエネルギーと軌道の番号は比例するので、確かに窒素-窒素間原子距離が短いと HOMO, LUMO のエネルギー差は大きくなることがわかる。

6. 感想

今回の実験では主にパソコンを使ってデータを収集した。そのため今までの実験器具を用いておこなってきた実験とは異なるものであった。

また、軌道のエネルギーについて踏み込んだ内容も多く、考察を書くのが非常に難しかった。これから化学概論のテストもあるのでしっかりと軌道論を身につけていきたい。

参考文献

- [1] s 軌道図, Azu, Wikipedia, 2008
(https://ja.wikipedia.org/wiki/S_軌道#/media/ファイル:S_orbit.png)
- [2] p 軌道図, Azu, Wikipedia, 2008
(https://ja.wikipedia.org/wiki/P_軌道#/media/ファイル:P_orbit.png)
- [3] d 軌道図, Azu, Wikipedia, 2008
(https://ja.wikipedia.org/wiki/D_軌道#/media/ファイル:DorbitL.png)
- [4] Schwarz, W. H. E. "The Full Story of the Electronic Configurations of the Transition Metals" J. Chem. Educ. 2010, 87, 444. DOI: 10.1021/ed8001286
- [5] 「フロンティア軌道理論と化学反応」 稲垣都士・池田博隆, J-stage, 2019
(https://www.jstage.jst.go.jp/article/kakyoshi/67/1/67_28/_pdf)
- [6] Frontier Orbitals and Reaction Paths, K. Fukui, H. Fujimoto, Eds.,
World Scientific, Singapore, 1997.
- [7] フロンティア軌道論で化学を考える, 友田修司, 講談社サイエンティフィク, 2007