



北京大学

# 物理化学实验报告

题目： 紫外可见吸收光谱仪的搭建与  
量子一维势阱方程的检验

姓 名：	王子宸
学 号：	2100011873
组 别：	周四 19 组 8 号
实验日期：	2023 年 10 月 26 日 2023 年 11 月 2 日
室 温：	20.6°C 21.7°C
大气压强：	100.95kPa 99.90kPa

**摘 要** 本实验利用实验室提供的部件搭建了紫外可见吸收光谱仪，利用氘灯对光谱仪进行了调试和标定；用光谱仪测定了同一物质不同浓度溶液的吸收光谱，拟合工作曲线，验证了 Lambert-Beer 定律，并对比了使用氘灯光源和卤钨灯光源的差异；测量了多个共轭分子的吸收光谱，计算了各分子的摩尔吸光系数  $\epsilon$ ；分别用一维势阱模型和 Gaussian 程序对各分子进行了模拟计算，比较了计算结果与实验结果的差别。

**关键词** 物理化学实验；紫外-可见吸收光谱仪；一维势阱模型；花菁染料；TDDFT

# 1 引言

## 1.1 实验目的与原理

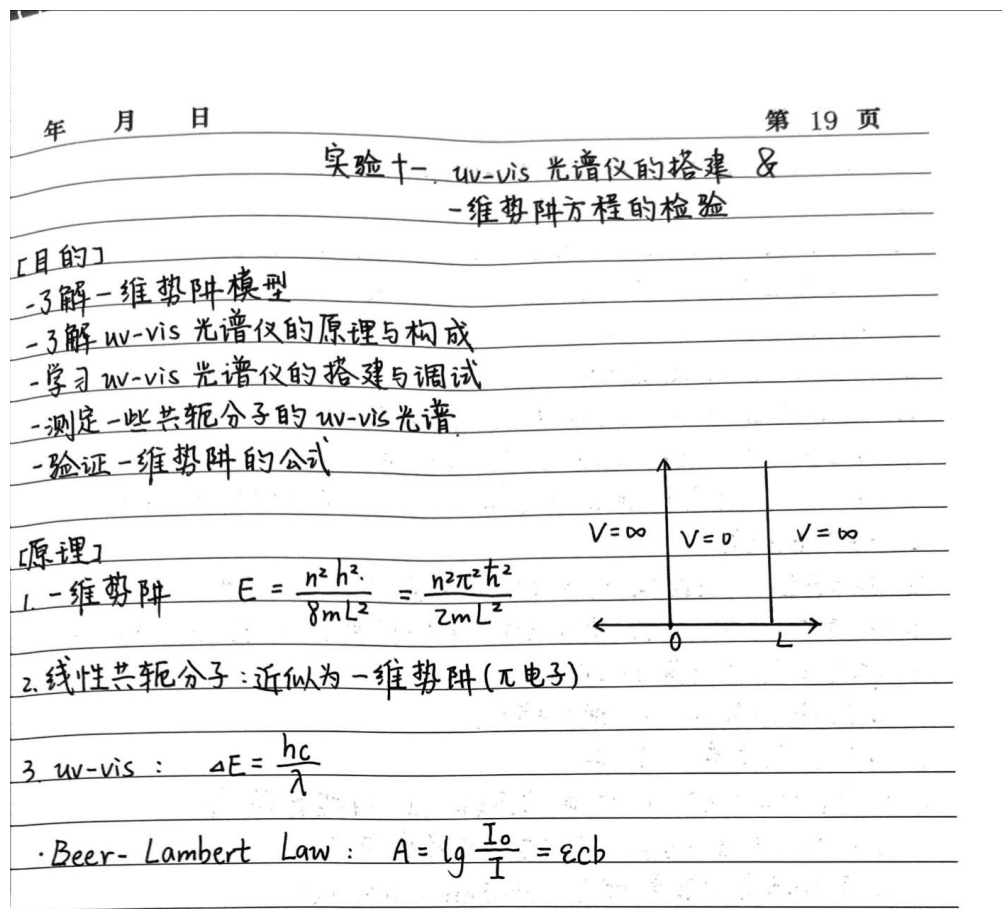


图 1 预习报告实验的目的与原理

Fig. 1 Preview Report: Purpose and Principle of the Experiment

## 2 实验内容<sup>(1)</sup>

### 2.1 仪器与药品

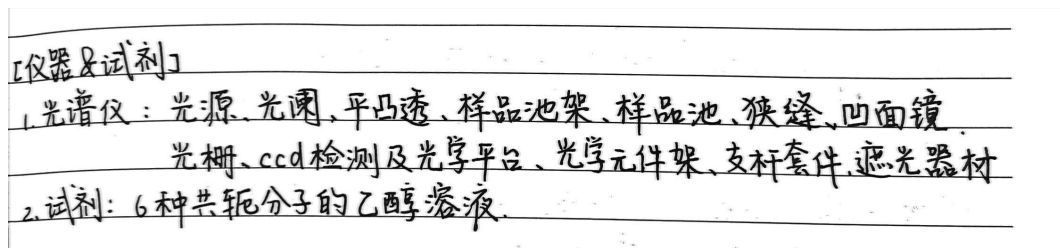
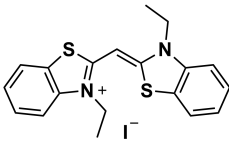
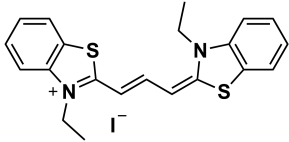
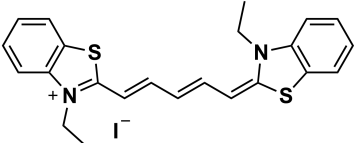
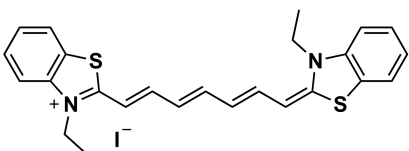
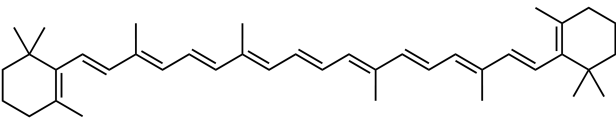
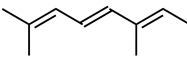


图 2 预习报告: 仪器与药品

Fig. 2 Preview Report: Instruments and Reagents

表 1 6 种共轭分子的代称、名称与结构

Table 1 Designations, Names, and Structures of Six Conjugated Molecules

代称	名称	浓度/ $\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	结构
A1	3,3-二乙基硫菁碘盐	10	
A2	3,3'-二乙基噻碳菁碘化物	5	
A3	3,3'-二乙基硫二炭花青碘	0.5,1,5,10,20,50	
A4	3,3'-二乙基硫杂三羧花青碘化物	3	
B1	$\beta$ -胡萝卜素	10	
B2	2,6-二甲基-2,4,6-辛三烯	30	

## 2.2 实验步骤与条件

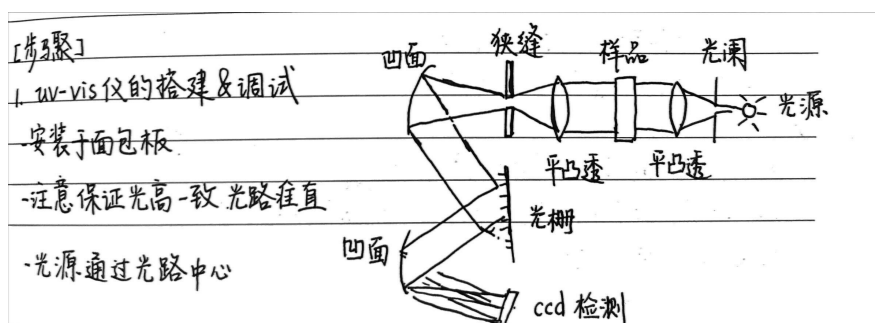


图 3 预习报告：实验步骤与条件 (1)

Fig. 3 Preview Report: Experimental Procedures and Conditions (1)

第 20

年 月 日

① 固定元件 (戴手套, 避开受光面, 轻拿轻放防碰)

↓

② 光源固定, 开电源; 光源左 75 mm 放凸透, 使平行光

↳ 凸透后放样品架, 光源凸透中放光阑, 得合适光斑

↳ 样品后放凸二, 会聚光, 白板找焦点, 固缝于此

↳ 开灯, 光斑 min, 通缝, 完全开缝

③ 缝后顺光 100 mm (凹镜焦距) 固凹镜, 使入/反光形成夹角

↳ 沿反光位找位安光栅, 光照于栅正中

↳ 调入/反光夹角, 用白纸观察分光方向, 至其产生强一级衍射

↓ 彩色条纹

④ 在栅之一行上固凹二, 用白纸找焦点将 ccd 固于此

↓ ↳ 调栅与凹二距离, 使凹二与 ccd 接收全 uv-vis 光 (200~800 nm)

⑤ 遮光: 用遮光罩将狭缝后光路遮光

↳ 在狭缝前开一孔, 使光射入

↓ ↳ 用仪器罩整体罩好

⑥ 标定: 打开氘灯/Hg 灯, 电脑连好 ccd, 扫描光源谱

↳ 尝试在线调光路 (ccd 位置, 狭缝宽度)

↳ 待分辨率改善, 找各个特征峰 (save data)

↓

2. 分子 uv-vis 之测定 [A. 3rd; 二乙硫二碳花青碘]

① 配制 <sup>A 6rd</sup> 种碘盐的 EtOH 溶液, 使  $A \sim 0.05, 0.10, 0.5, 1.0, 2.0$

只打开卤钨灯, 测吸光谱

- 方法

- 稳定光源 0.5 h, 调积分时间以得足够信号强度
- 测样品与空白溶剂, 扣背景信号
- 保存数据 (I-pixel, 溶剂  $I_0$ )

- 比较  $A=?$  时谱图的准确性

↓

② 配 A 3rd 的 EtOH 溶液, 使  $A \sim 0.5$

A. 只开卤钨灯, 测光谱 B. 同时开氘灯 & 钨卤灯, 测

- 比较 A, B 谱图区别

图 4 预习报告: 实验步骤与条件 (2)

Fig. 4 Preview Report: Experimental Procedures and Conditions (2)

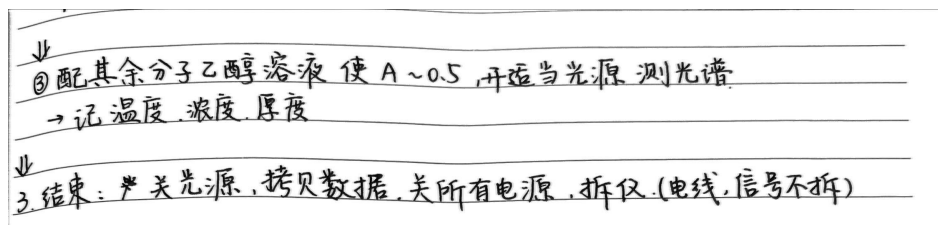


图 5 预习报告：实验步骤与条件 (3)

Fig. 5 Preview Report: Experimental Procedures and Conditions (3)

### 2.2.1 紫外可见光谱仪的搭建

将各个光学元件固定在元件架中，放回到光学支杆套杆上。打开氙灯电源，将凸透镜套组固定在光源左侧约 75mm 处，调整凸透镜高度，使透射光成为平行光；在凸透镜后适当位置固定样品池架，在光源和凸透镜之间安装光阑，使样品池获得合适的光斑；在样品池后适当位置安装第二个凸透镜套组，使光束形成会聚光，将可调狭缝固定于此处；打开卤钨灯，使得光斑最小且通过狭缝。

在狭缝后顺光方向约 100mm 处固定第一个凹面镜套组，使反射光与入射光成一尽量小的夹角，且反射光近似于平行光；沿反射光方向合适位置安装光栅套组，令光照在光栅的正中；反复调节光栅与入射光之间的夹角，用实验室提供的白纸板观察分光方向，直至得到较强的一级衍射。

在光栅的一级衍射方向上固定第二个凹面镜套组，用白纸板确定反射光焦点位置，将 ccd 固定在此处；调整光栅与第二个凹面镜的距离。调节两次光谱仪，第一次，使凹面镜和 ccd 尽量接收到全部可见光以及近红外的光谱范围（400 ~ 800nm）；第二次，使凹面镜和 ccd 尽量接收到紫外光与部分可见光的光谱范围（200 ~ 700nm）。

用实验室提供的纸板将狭缝及之后的光路仔细遮光，并在狭缝前的纸板上开一小孔，以便光线射入；再用纸板和遮光布将光谱仪罩好。

### 2.2.2 光谱仪的标定

打开氙灯光源，打开电脑，连接好 ccd，运行 ccd 控制软件，扫描光源谱图，在线调整光栅之后光路，对 ccd 的位置进行微调，观察分辨率的改善；观察到各特征峰足够明显时，彻底固定光栅之后光路和 ccd 的位置，找到氙灯各个特征峰。

对于可见-近红外光谱仪：利用氙灯 3 个特征峰对应的 ccd 像素值，作图拟合得到光谱仪的  $\lambda$ -pixel 关系，对光谱仪进行标定。对于紫外-可见光谱仪：利用氙灯前 2 个特征峰对应的 ccd 像素值，解方程得到光谱仪的  $\lambda$ -pixel 关系，对光谱仪进行标定。

### 2.2.3 不同吸光度溶液、不同光源下的吸收光谱

取不同浓度 A3 的乙醇溶液（浓度以此为  $0.5\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $1.0\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $5.0\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $10\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $20\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $50\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ ），以及 A1、A2、A3、A4 的乙醇溶液；只开卤钨灯，将卤钨灯光源

稳定半小时，调整狭缝，调整积分时间为 20ms；采集并扣除暗背景与空白溶剂的信号，保存各个样品的光谱数据并做图。

使用  $10\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  的 A3 乙醇溶液，同时打开卤钨灯和氙灯，调整狭缝，调整积分时间为 4ms；采集并扣除暗背景与空白溶剂的信号，与只开卤素灯时的谱图进行作图对比，比较两种光源所得谱图的区别。

取 A1、B1、B2 的乙醇溶液，只开氙灯，将氙灯光源稳定半小时，调整狭缝，调整积分时间为 4ms；采集并扣除暗背景与空白溶剂的信号，保存各个样品的光谱数据并做图。

### 2.2.4 测定各共轭分子的吸收光谱

配制其他各共轭分子的乙醇溶液，打开适当光源，测定各分子的紫外可见吸收光谱，样品池厚度为 10 mm。

## 3 实验结果

### 3.1 光谱仪的标定

#### 3.1.1 可见光谱仪的标定

用氙灯对可见光谱仪进行标定；调整积分时间为 10 ms，打开氙灯，在空白条件下扫描得到氙灯的发射谱图如图 6 所示。

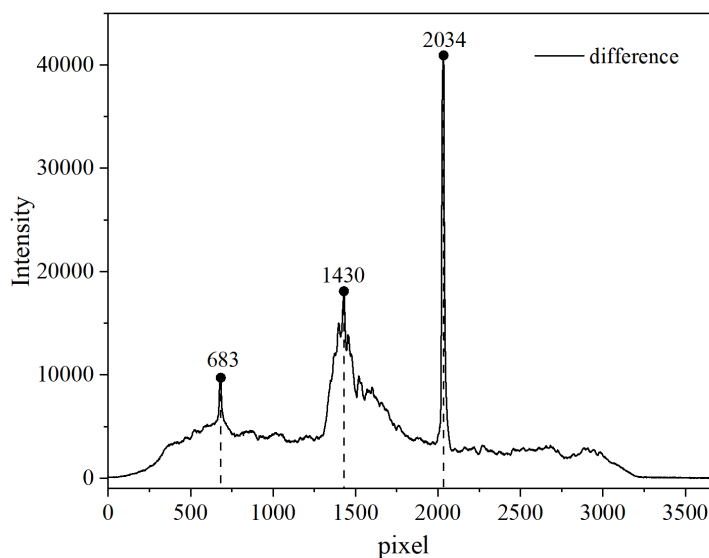


图 6 氙灯的光强-像素图：可见

Fig. 6 Deuterium Lamp Intensity-Pixel Map: Visible

取其中三个特征峰，将其与标准谱图的特征峰位置进行对比，得到表 2，对三组数据进行线性拟合得到图 7，线性拟合的关系式为：

$$\lambda_{\max} = (0.12609 \pm 0.00123) \times \text{pixel} + (400.13141 \pm 1.82574); \quad R^2 = 0.99981 \quad (1)$$

表 2 特征像素点与标准谱对应的波长：可见

Table 2 Characteristic Pixel Points and Corresponding Wavelengths of Standard Spectrum: Visible

编号	像素值	波长/ nm
1	683	485.82
2	1430	581.39
3	2034	656.06

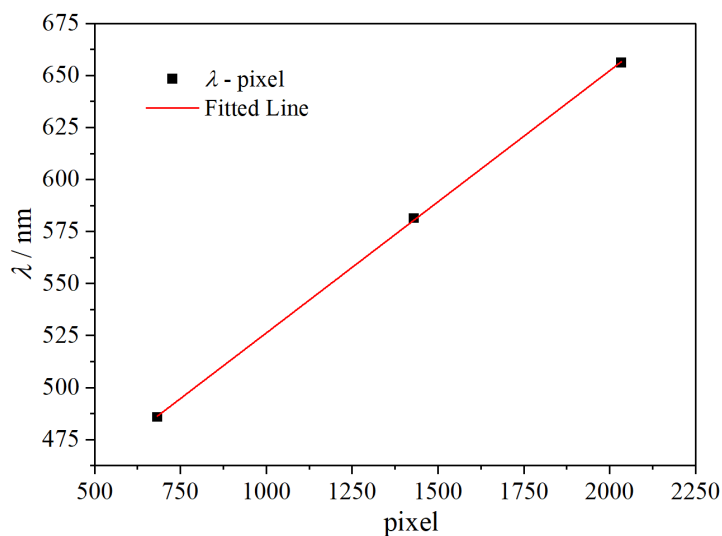


图 7 氘灯标定的标准波长-像素拟合直线：可见

Fig. 7 Standard Wavelength-Pixel Calibration Line for Deuterium Lamp: Visible

本实验中，所用的 CCD 像素点范围为 1 ~ 3648，由回归直线表达式 (1) 可得可测量的光谱范围为 400.1 ~ 860.2nm，能够用于测定 A 组分子的吸收光谱。

### 3.1.2 紫外-可见光谱仪的标定

用氘灯对可见光谱仪进行标定；调整积分时间为 4 ms，打开氘灯，在空白条件下扫描得到氘灯的发射谱图如图 8 所示。

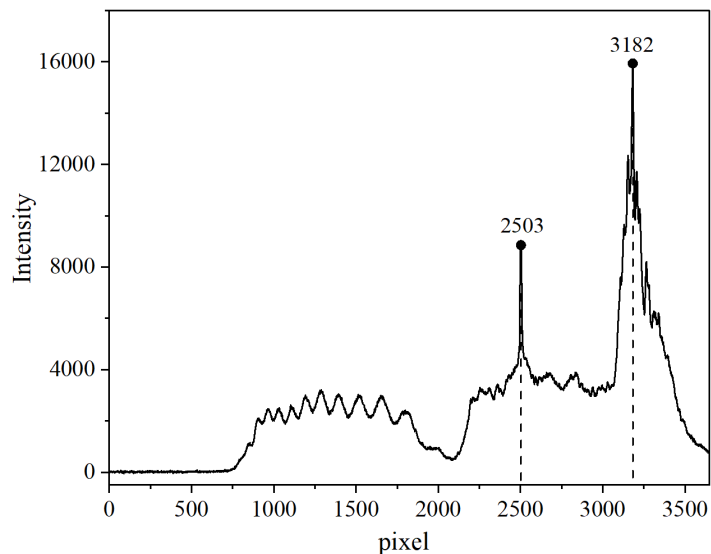


图 8 氘灯的光强-像素图：紫外-可见

**Fig. 8 Deuterium Lamp Intensity-Pixel Map: UV-vis**

取其中三个特征峰，将其与标准谱图的特征峰位置进行对比，得到表 3，对两组数据进行线性方程求解得到图 9，线性关系式为：

$$\lambda_{\max} = 0.14054 \times \text{pixel} + 133.19481 \quad (2)$$

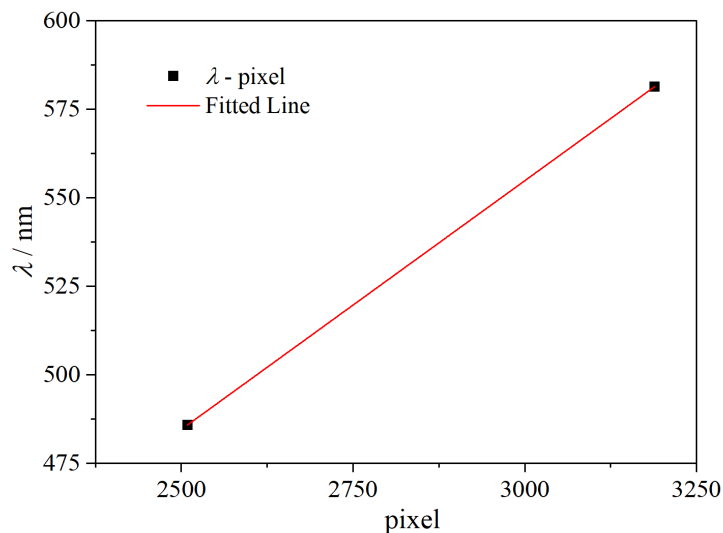


图 9 氘灯标定的标准波长-像素的线性关系：紫外-可见

**Fig. 9 Linear Relationship of Standard Wavelength-Pixel Calibration for Deuterium Lamp: UV-vis**



表 3 特征像素点与标准谱对应的波长：紫外-可见

Table 3 Characteristic Pixel Points and Corresponding Wavelengths of Standard Spectrum: UV-vis

编号	像素值	波长/ nm
1	2509	485.82
2	3189	581.39

本实验中，所用的 CCD 像素点范围为 1 ~ 3648，由直线表达式 (1) 可得可测量的光谱范围为 400.1 ~ 860.2nm，能够用于测定 A1 以及 B 组分子的吸收光谱。

### 3.2 测定样品的最大吸收波长与吸光度

#### 3.2.1 不同浓度 A3 的乙醇溶液的吸收光谱测定

使用可见光谱仪，根据线性关系 (1) 将像素坐标变换为波长，扣除暗背景，利用公式计算吸光度：

$$A = \ln \frac{I_0}{I}$$

其中， $I_0$  为空白溶剂乙醇的透射光强， $I$  为样品的透射光强，最终得到不同浓度 A3 的乙醇溶液的吸收光谱，如图 10。

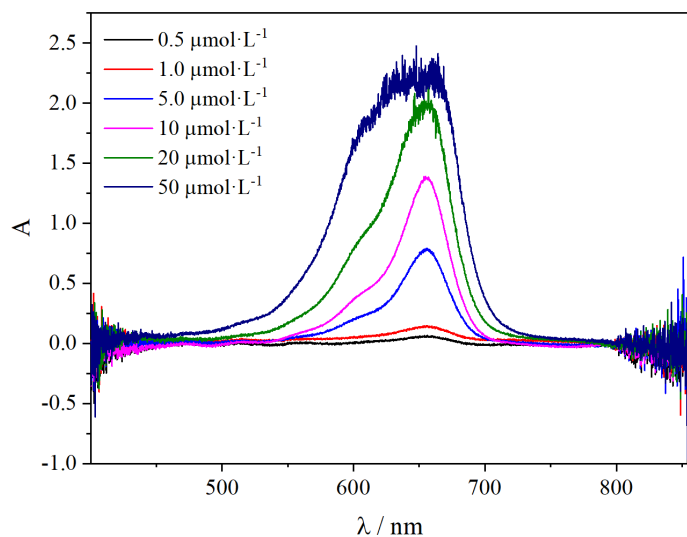


图 10 不同浓度 A3 的乙醇溶液的吸收光谱

Fig. 10 Absorption Spectrum of Ethanol Solutions of Different Concentrations A3

将图 10 中的曲线平滑化处理，得到图 11。

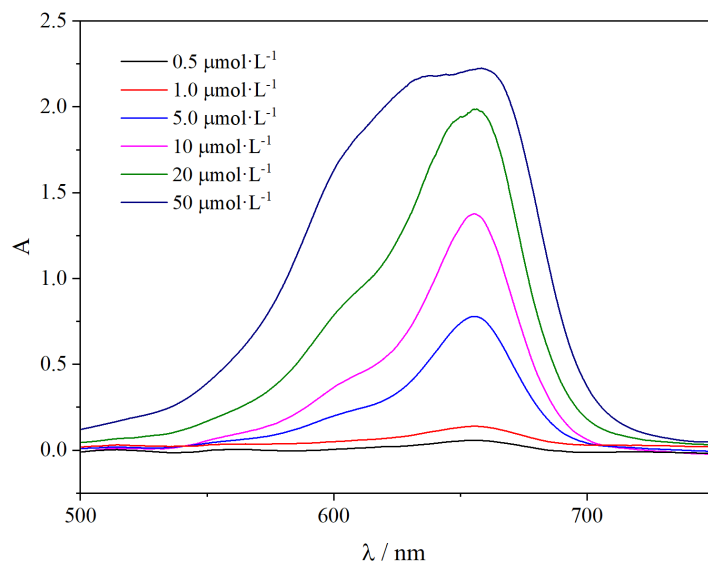


图 11 平滑化后不同浓度 A3 的乙醇溶液的吸收光谱

Fig. 11 Smoothed Absorption Spectrum of Ethanol Solutions of Different Concentrations A3

在图 11 中，确定不同浓度 A3 的乙醇溶液的最大吸收光波长与吸光度，得到表 (4)，做吸光度-浓度图，得到图 12。

表 4 不同浓度 A3 的乙醇溶液的吸收光波长与吸光度

Table 4 Absorption Wavelength and Absorbance of Ethanol Solutions of Various Concentrations A3

编号	浓度/ $\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	吸收光波长/nm	吸光度
1	0.5	657.1	0.0565
2	1.0	656.3	0.1388
3	5.0	655.6	0.7790
4	10	655.5	1.377
5	20	656.5	1.988
6	50	658.4	2.225

$$A = \varepsilon cb \quad (3)$$

根据图 12 可以发现，溶液浓度为  $20 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$  与  $50 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$  与低浓度时的吸光度相比，偏离了 Lambert-Beer 定律 (3) 所揭示的的线性关系，这主要有以下两方面原因：

1. Lambert-Beer 定律的吸光度-浓度线性关系仅在低浓度的稀溶液中适用，而在高浓度时，会自发地偏离线性。

2. 卤钨灯的光强有限, 在高浓度时, 几乎所有的透射光均被溶液所吸收, 在图 10 中, 可以发现  $50 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$  时的峰顶部出现了很强的噪声, 这正是由于透光率太低导致信噪比升高所导致的。

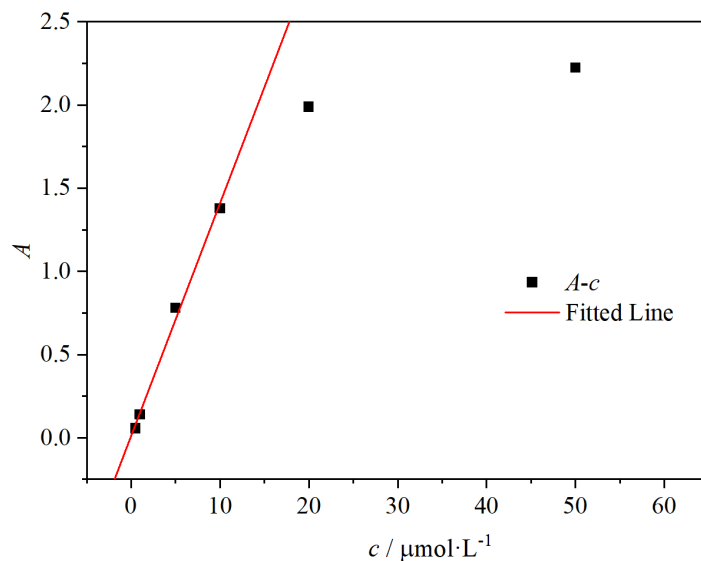


图 12 A3 的吸光度-浓度关系与拟合直线

Fig. 12 Absorbance-Concentration Relationship and Fitting Line of A3 Molecule

因此, 使用前四个浓度的 A3 乙醇溶液的吸光度-浓度进行线性拟合, 得到的拟合直线如图 12, 拟合直线的表达式如下:

$$A = (0.140 \pm 0.007)c/\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} + (0.011 \pm 0.04); \quad R^2 = 0.9943$$

最终, 可以求得 A3 的摩尔吸光系数为:

$$\varepsilon = (0.140 \pm 0.007)/1 = (0.140 \pm 0.007)\text{L} \cdot \mu\text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$$

表 5 A1-4 的乙醇溶液的  $\lambda_{\text{max}}$  与  $\varepsilon$

Table 5  $\lambda_{\text{max}}$  and  $\varepsilon$  of Ethanol Solutions A1-4

溶质	A1	A2	A3	A4
$\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$	430.0	555.9	655.6	767.1
$A$	0.533	0.669	0.779	0.769
$\varepsilon/\text{L} \cdot \mu\text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$	0.0553	0.134	0.195	0.256

### 3.2.2 A1-4 的吸收光谱

使用可见光谱仪测量 A1-4 乙醇溶液的吸收光谱, 如图 13; 对谱图进行平滑化得到图 14; 由图 14 可得 A1-4 的最大吸收光波长, 如表 5 所示。

可以发现, 对于类似的共轭分子 A1-4, 随着共轭体系的延长, 分子的最大吸收波长  $\lambda_{\max}$  发生显著的红移, 吸收光波长变大。

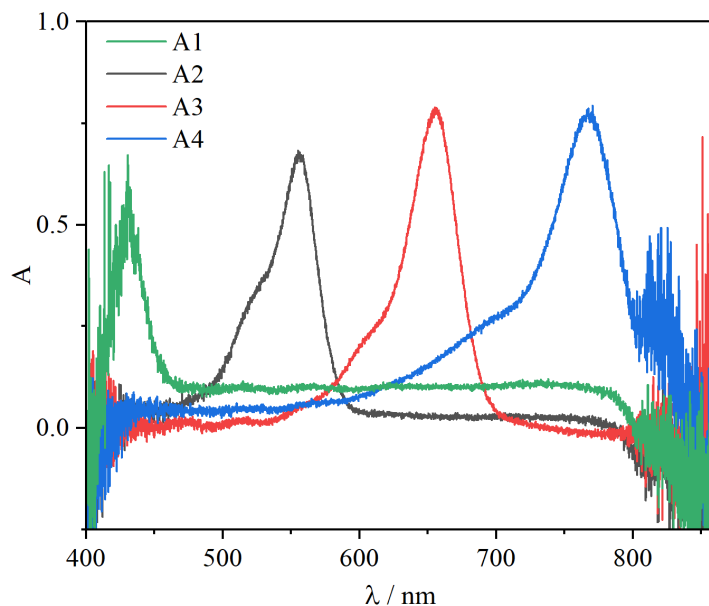


图 13 A1-4 乙醇溶液的吸收光谱

Fig. 13 Absorption Spectrum of Ethanol Solutions of Molecules A1-4

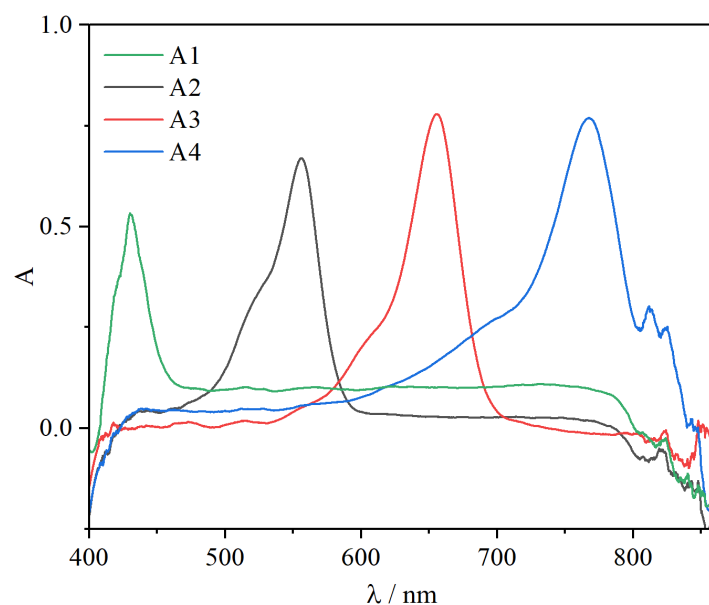


图 14 平滑化后 A1-4 乙醇溶液的吸收光谱

Fig. 14 Smoothed Absorption Spectrum of Ethanol Solutions of Molecules A1-4

### 3.2.3 B1-2 与 A1 的吸收光谱

由于卤钨灯的波长范围一般为 400~800 nm<sup>(1)</sup>，故为了准确测定 A1、B2 分子在紫外光区的吸收光谱，需要使用氘灯在紫外-可见光区测定光谱。

因此，将仪器进行调节至紫外-可见区，重新标定光谱仪，测定 B1-2 与 A1 乙醇溶液的吸收光谱，如图 15；对谱图进行平滑化得到图 16；由图 16 可得 A1-4 的最大吸收光波长，如表 6 所示。

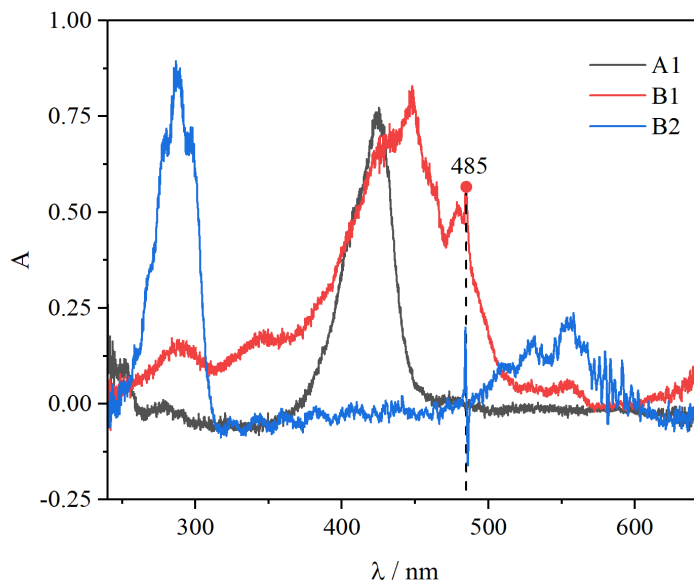


图 15 B1-2 与 A1 乙醇溶液的吸收光谱

Fig. 15 Absorption Spectrum of Ethanol Solutions of Molecules B1-2 and A1

在图 15 中，三个分子在  $\lambda_{\max} = 485 \text{ nm}$  处均有异常的吸收峰，这是因为如图 8，它对应着氘灯的第一个发射峰的波长，在发射光强度随波长变化较大时，光强极大时可能会有额外的吸收或损耗，并不能认为这就是分子 B1 的特征吸收峰。

表 6 A1 与 B1-2 的乙醇溶液的  $\lambda_{\max}$  与  $\varepsilon$   
Table 6  $\lambda_{\max}$  and  $\varepsilon$  Wavelength of Ethanol Solutions A1, B1-2

溶质	B1	B2	A1
$\lambda_{\max}/\text{nm}$	446.9	287.6	424.4
$A$	0.839	0.783	0.743
$\varepsilon/\text{L} \cdot \mu\text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$	0.0280	0.0783	0.149

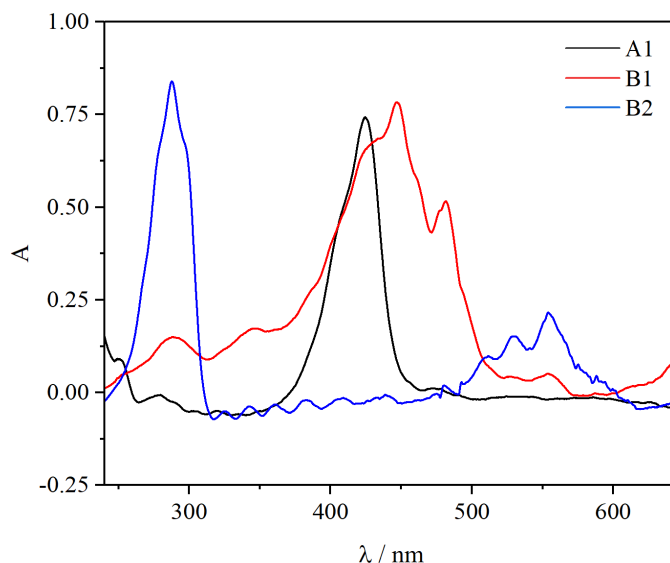


图 16 平滑化后 A1-4 乙醇溶液的吸收光谱

Fig. 16 Smoothed Absorption Spectrum of Ethanol Solutions of Molecules A1-4

不难发现，表 6 中使用氘灯在紫外-可见区测定的 A1 的最大吸收光波长比表 5 中使用卤钨灯在可见区测定的波长要小 5 nm，这是因为：根据式 (1)，本实验中搭建的可见光谱仪可以测定的最小光波长为 400 nm，而 A1 的最大吸收波长非常接近 400 nm，如图 13，在光波长接近仪器测定的上下限时，由于光强减弱，信噪比提升，因此无法准确地找出 A1 的最大吸收峰位置，因此，使用紫外-可见光谱仪能够更准确地测定 A1 的最大吸收光波长，故我们采纳表 6 中 A1 的吸收光波长数据，抛弃表 5 中的对应数据。

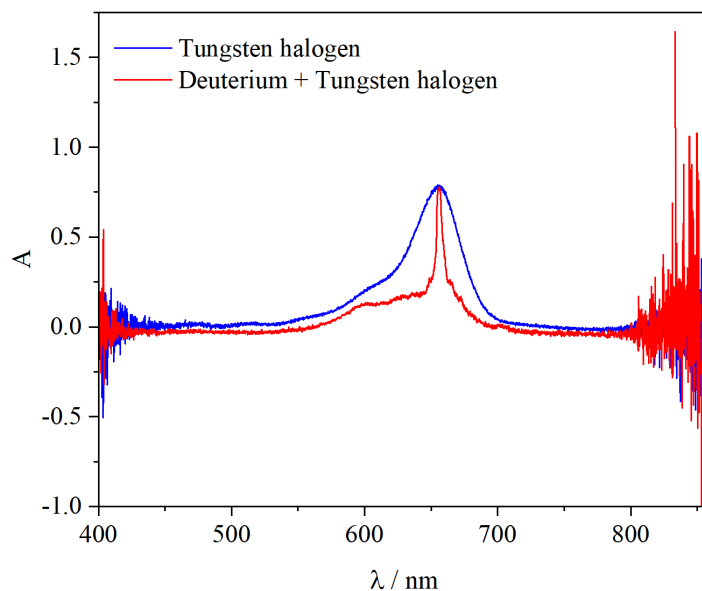


图 17 不同光源下 A3 乙醇溶液的吸收光谱

Fig. 17 Absorption Spectrum of A3 Ethanol Solution under Different Light Sources

### 3.2.4 不同光源下 A3 的吸收光谱

使用可见光谱仪测量 A3 乙醇溶液的吸收光谱，分别使用卤钨灯、氙灯 + 卤钨灯测定，得到的结果如图 17。

如图 17 可以发现，只开卤钨灯与氙灯 + 卤钨灯所测得的最大吸光波长与吸光率均完全一致，但是氙灯 + 卤钨灯能获得更窄的吸收峰，这可能是由于，如表 2，氙灯在  $\lambda_{\max} = 656 \text{ nm}$  处恰有一个吸收峰所导致的，而且结合图 16，可以得出结论：氙灯虽然有着更强的光强、更大的波长范围，但是，其光强分布较为不均匀，存在着几个尖锐的发射峰，这会导致信噪比的不均匀，在发射光强的波长处信噪比低、在发射光弱的波长处信噪比高，为了使得得到的谱图更为规则均匀，在条件允许的前提下，有限只使用卤钨灯进行测定，例如测定 A1-4 的吸收光谱；而当待测物吸收光波长超出卤钨灯发射光波长范围或其他情况（光强不够透光率太低）时，则会使用氙灯进行测定；氙灯 + 卤钨灯的混合光源并没有使用的必要性。

## 3.3 Gaussian 理论计算

本次实验中，使用 Gaussian16 软件进行 *ab. initio* 的量子化学计算。

### 3.3.1 分子结构的优化

首先，在 Chemdraw 中画出 A1-4/B1-2 六个分子的结构，并使用 Chem3D 中 mm2 方法简单地初步优化分子结构；然后，使用 6-31g\* 基组，b3lyp 泛函，考虑 SMD 溶剂模型中的乙醇溶剂，对 A1-4/B1-2 六个分子进行量子化学计算，优化结构，输入文件的格式为：

```
1 \ %chk=path/name.chk
2 \ %nproc=36
3 \ %mem=128GB
4 # opt freq b3lyp/6-31g* scrf(smd, solvent=ethanol)
```

最终得到优化后的 A1-4/B1-2 六个分子结构。

### 3.3.2 激发态光谱的计算

以优化后的结构为输入，改变计算的泛函/基组，取前 150 个激发态，考虑 SMD 溶剂模型中的乙醇溶剂，进行 TTDFT 计算，探究不同泛函/基组计算得到最大吸收波长的不同，试图寻找最接近于实验值的泛函/基组选择，以及不同泛函/基组的计算结果与真实值的偏移规律。输入文件的格式为：

```
1 \ %nproc=36
2 \ %mem=128GB
3 # td=(nstates=150) functionals/basis_set scrf(smd, solvent=
   ethanol)
```

选取的泛函/基组及其对应的输入格式如表 7，最终计算结果与实验值的对比如表 8。

表 7 选取的泛函/基组及其对应的 Gaussian 输入

Table 7 Selected functionals/basis sets and their Gaussian inputs

编号	泛函/基组	Gaussian 输入
1	B3LYP/6-311+G*	b3lyp/6-311+g*
2	B3LYP/6-311+G(2d,p)	b3lyp/6-311+g(2d,p)
3	B3LYP/def2-TZVP	b3lyp/def2TZVP
4	CAM-B3LYP/def2-TZVP	CAM-b3lyp/def2TZVP
5	M06-2X/def2-TZVP	M062X/def2TZVP
6	PBE0/def2-TZVP	PBE1PBE/def2TZVP
7	PBE38/def2-TZVP	PBEPBE/def2-TZVP IOp(3/76=1000003750) IOp(3/77=0625006250) IOp(3/78=1000010000)
8	$\omega$ B97XD/def2-TZVP	wB97XD/def2TZVP

表 8 理论计算结果与实验值最大吸收波长的对比

Table 8 Comparison of Theoretical Calculation with Experiments for Max Absorption Wavelength

$\lambda_{\max}/\text{nm}$	1	2	3	4	5	6	7	8	实验
A1	392.34	394.89	393.81	373.16	376.22	385.91	372.28	371.49	424.4
相对偏差	-7.55%	-6.95%	-7.21%	-12.07%	-11.35%	-9.07%	-12.28%	-12.47%	
A2	479.01	482.67	480.46	465.30	471.4	472.47	459.21	464.19	555.9
相对偏差	-13.83%	-13.17%	-13.57%	-16.30%	-15.20%	-15.01%	-17.39%	-16.50%	
A3	548.55	552.32	549.85	540.94	549.35	542.42	530.21	541.54	655.6
相对偏差	-16.33%	-15.75%	-16.13%	-17.49%	-16.21%	-17.26%	-19.13%	-17.40%	
A4	613.75	617.75	615.17	612.71	623.38	608.21	596.99	615.44	767.1
相对偏差	-19.99%	-19.47%	-19.81%	-20.13%	-18.74%	-20.71%	-22.18%	-19.77%	
平均偏差	-14.43%	-13.84%	-14.18%	-16.50%	-15.37%	-15.51%	-17.74%	-16.53%	
B1	642.61	645.35	643.92	538.46	539.05	622.32	577.47	525.66	446.9
相对偏差	43.79%	44.41%	44.09%	20.49%	20.62%	39.25%	29.22%	17.62%	
B2	294.77	296.29	294.77	279.3011	277.08	289.95	281.78	279.01	287.6
相对偏差	2.49%	3.02%	2.49%	-2.89%	-3.66%	0.82%	-2.02%	-2.99%	

编号 1~8 对应着表 7 中各编号对应的计算泛函/基组



根据表 8 不难发现：

1. 对于 A1-4：

- 所有的理论计算结果均低估了最大吸收波长，即计算得到的激发态能量与实验值相比，发生了较大的蓝移，而且蓝移会随着烷基链的增加而增大；
- 所有结果均发生相同的偏移，说明对于 A1-4 而言，泛函/基组的选择并不是造成理论值与实验值偏差的主要原因，造成偏差的原因可能有
  - SMD 隐式溶剂模型并不适用于 A1-4 的乙醇溶液体系，可能存在更复杂的溶剂化作用；
  - A1-4 在乙醇溶液中的实际结构与计算得到的结构存在根本性的区别，导致理论计算基于错误的结构，自然难以得到正确结果；
  - 随着烯烃链的增长，A1-4 的分子柔性增加，各个构象转化的活化能降低，在光照下可能会改变构象，使得理论计算的输入结构与实际的吸光物种间有很大的区别，这一定程度上能够解释误差随着烯烃链增加而扩大的原因。
- 对于 A1-4 而言，最接近实验结果的泛函/基组组合为 B3LYP/6-311+G(2d,p)，这可能是该泛函充分考虑了极化'(2d,p)' 与非氢原子的弥散'+ 所致，不过其计算误差仍然较大，B3LYP/6-311+G(2d,p) 对于 A1-4 的计算结果优于其他组合的显著性仍有待商榷：由于计算近似的主要误差未知，无法预知充分优化误差后的计算值。因此，无法确定对于 A1-4 而言，何种泛函/基组组合最为适用。

2. 对于 B1 分子：

- 与 A1-4 计算结果发生蓝移所截然不同，B1 分子的计算结果均发生了大幅的红移，其原因可能与 A1-4 发生蓝移的原因类似：
  - B1 分子在乙醇溶液中的实际结构与计算结构存在区别，导致理论计算基于错误的结构；
  - B1 分子的烯烃链具有较强的柔性，在光照下会改变构象，使得计算结构与实际的吸光物种间有很大的区别。
- 对于 B1 分子而言，最接近实际的泛函/基组组合为  $\omega$ B97XD/def2-TZVP，次之的是 AM-B3LYP/def2-TZVP、M06-2X/def2-TZVP，而使用 B3LYP 泛函的组合 1-3 则产生了极大的偏差。

3. 对于 B2 分子：

- 由于 B2 分子的分子量小、不带电荷、结构刚性等，所有计算结果均取得了非常理想的结果，其中，获得最优结果的是 PBE0/def2-TZVP。

3.4 一维势阱模型的验证

根据一维势阱模型，长度为  $L$  的势阱中，量子数为  $n$  的电子能量为

$$E = \frac{n^2h^2}{8m_eL^2}$$

吸收光子从  $n$  态跃迁到  $n + 1$  态，光子能量等于能级差，有

$$\Delta E = \frac{(2n + 1)h^2}{8m_eL^2} = \frac{hc}{\lambda}$$

故预测吸收光波长

$$\lambda = \frac{8m_e c L^2}{(2n + 1)h}$$

最大吸收波长对应的一维势阱长度为：

$$L = \sqrt{\frac{(2n + 1)h\lambda_{\max}}{8m_e c}} \tag{4}$$

根据优化后的结构，使用 Chemcraft 软件将所有分子的键长标注在分子上，得到表 9、表 10。

表 9 B1-2 分子结构优化后的键长  
Table 9 Bond Lengths of B1-2 Molecules after Structural Optimization

代称	结构
B1	
B2	

**Table 10 Bond Lengths of A1-4 Molecules after Structural Optimization**

代称

结构

### 3.4.1 A 组分子的一维势阱模型的验证

对于 A 组分子的结构通式，如图 18，考虑多种 p 电子的共轭方式（双键、芳环），可以将吸收光子的基态表示为  $n = x + i$ ，其中  $i$  为额外考虑的 p 电子的共轭对基态能级的影响，结合键长的 Gaussian 计算结果 10，可得一维势阱的理论长度，而根据实验测定的最大吸收光波长，由式 (4) 可得一维势阱的实验长度。具体地，考虑  $i$  所对应的共轭效应，及不同  $i$  所对应的理论和实验值的计算结果、相对偏差，得到表 11。

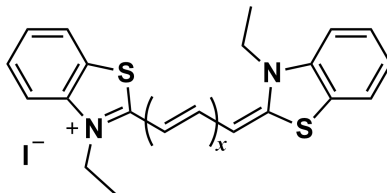


图 18 A 组离子的结构通式

Fig. 18 General Structure of Group A Ions

由表 11，根据一维势阱的长度的偏差，发现 A1-4 的最有可能的  $i = 5$ ，对应着共轭方式： $x + 1$  个 C=C 双键的共轭 + C-N 单双键的共轭 + 2 个苯环各 1 个双键共轭。

另外的，根据表 11，还可以发现：

1.  $i = 9/11$  均产生了很大的正偏差，这是因为考虑整个苯环的共轭时，体系早已偏离一维势阱模型，需要额外地考虑二维的因素，故这样的计算结果并没有参考意义；
2. 除去  $i = 9/11$  的情况，在同一  $i$  下，A1 到 A4 的偏差会随着双键链的长度  $x$  的增大而增大（绝对值减小），这可能是由于：随着  $x$  的增大，体系由刚性的 A1 转化为具有一定柔性的 A4，刚性体系有利于共轭效应，而柔性体系会由于构象的熵效应，阻碍体系的共轭。也就是说，对于一维势阱长度的低估值也会逐渐减小。

表 11 A 组离子一维势阱模型的验证

Table 11 Validation of the One-Dimensional Potential Well Model for Group A Ions

<i>i</i>	考虑的共轭效应	一维势阱的长度 (Å) 与相对偏差				
		编号	A1	A2	A3	A4
1	$x + 1$ 个 C=C 双键的共轭	理论	1.401	4.174	6.980	9.771
		实验	6.214	9.181	11.798	14.470
		偏差	-77.45%	-54.54%	-40.84%	-32.48%
2	1 + C=N 双键的共轭	理论	4.167	6.930	9.748	12.539
		实验	8.022	10.864	13.377	15.997
		偏差	-48.06%	-36.21%	-27.13%	-21.62%
3	2 + C-N 单键的共轭	理论	5.532	8.286	11.113	13.905
		实验	9.492	12.318	14.789	17.391
		偏差	-41.72%	-32.73%	-24.86%	-20.05%
5	3 + 2 个苯环各 1 个双键共轭	理论	11.144	13.884	16.730	19.675
		实验	11.899	14.805	17.270	19.887
		偏差	-6.35%	-6.22%	-3.13%	-1.07%
9	3 + 2 个苯环共轭	理论	22.296	25.002	27.882	30.673
		实验	15.638	18.816	21.385	24.117
		偏差	42.57%	32.87%	30.38%	27.18%
11	9 + 2 个硫原子共轭	理论	25.816	28.472	31.400	34.191
		实验	17.206	20.530	23.170	25.975
		偏差	50.04%	38.68%	35.52%	31.63%

“考虑的共轭效应”一栏中，加粗的数字为已经考虑的共轭效应所对应的  $i$  值

第三过渡周期的硫原子的半径较大，难以与第二过渡周期的碳、氮共轭，故最后考虑

### 3.4.2 B 组分子的一维势阱模型的验证

由表 1 中 B 组分子的结构，与 A 组离子不同的是，B 组分子的共轭体系相对固定，B1 的  $n = 11$ 、B2 的  $n = 3$ 。根据表 10 中使用 Gaussian 计算得到的结构计算一维势阱的实际长度，根据实验结果与式 (4) 可得理论长度，如表 12。

表 12 B 组分子一维势阱模型的验证

Table 12 Validation of the One-Dimensional Potential Well Model for Group B Molecules

编号	n	实际波长/nm	理论波长/nm	相对偏差
B1	11	29.489	17.656	55.69%
B2	3	6.97	7.814	12.11%

由表 12 可以发现，B2 分子理论与实际的偏差尚且在可接受的范围内，而 B1 分子理论

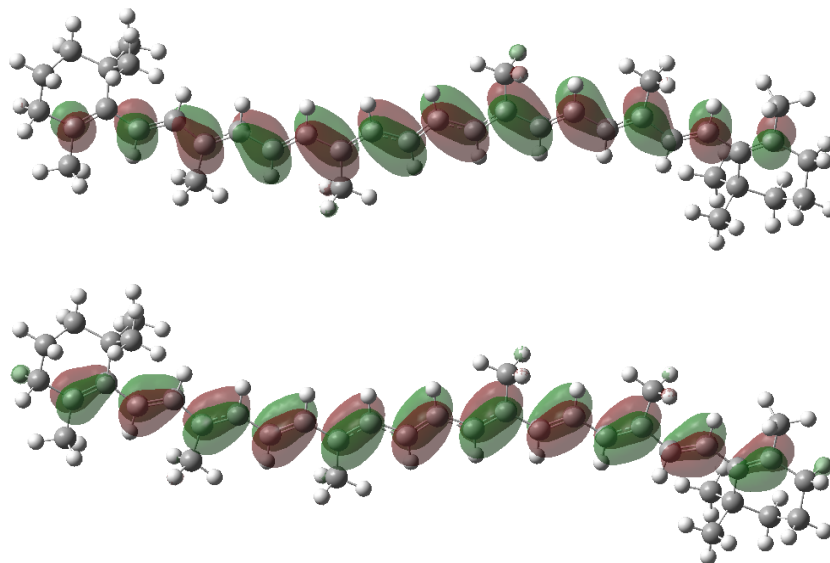


图 19 B1 分子的 HOMO 和 LUMO 轨道

Fig. 19 HOMO and LUMO Orbital of Molecule B1

与实际的偏差极大，为此，不妨怀疑：是否是 B1 分子的 HOMO 和 LUMO 中并未完全共轭？为此，使用 GaussianView 6 软件画出 B1 分子的前线轨道，如图 19。

由图 19 可以发现，B1 的前线轨道中，所有双键均参与了共轭。所以，造成 B1 分子不符合一维势箱模型的主要原因应当为：B1 分子柔性大，在光照条件下会发生构象的转变，从而使得体系大大偏离一维势箱模型。

## 4 结果与讨论

### 4.1 误差分析

#### 4.1.1 实验操作误差

本次实验中，实验操作误差主要来自于：

- 比色皿没有严格垂直放置，光程长度无法保证一致性，造成误差；
- 对于透光率极低时（例如图 10、图 13），会产生极大的信噪比，无法准确测定；
- 光源的强度难以保证不变，可能随时间、环境温度等因素变化，带来误差；
- 光路的位置有可能发生微小的变动，造成误差

#### 4.1.2 吸光度的选择

根据 Lambert-Beer 定律, 有:

$$A = -\lg T = \lg \frac{I_0}{I} = \epsilon bc$$

考虑测量  $A$  的相对误差  $E_r$ :

$$E_r = \frac{dA}{A}$$

对 Lambert-Beer 定律两端微分, 得:

$$dA = -\lg e \frac{dT}{T} \Rightarrow E_r = \frac{dA}{A} = 0.434 \frac{dT}{T \lg T} \quad (5)$$

由公式 (5), 取  $dT = \pm 0.01$ , 可以求得在  $T = 36.8\%$ ,  $A = 0.434$  时, 相对误差最小。

#### 4.1.3 Gaussian 计算误差

对于 A3、A4 与 B1 这样的柔性分子, 其会有诸多构象, 不同构象对应的吸收光谱也不一样。计算吸收光谱时, 如果用的构象不是能量最低的构象, 这会造成和实验光谱产生很大的偏差。如果多个构象能量相差不太大, 而且彼此间在实验温度下足矣越过势垒能够相互转化, 那么必须计算各自的波尔兹曼分布对光谱做权重平均, 绘制权重平均的光谱<sup>(2,3)</sup>。

### 4.2 思考题

#### 4.2.1 为何使用光栅的一级衍射

在紫外可见吸收光谱的测定中, 使用光栅的一级衍射是出于以下原因:

1. 分辨率: 一级衍射光栅提供较好的分辨率。在衍射光栅中, 分辨率随衍射级数的增加而提高, 但是一级衍射已经能提供足够的分辨率, 同时保持光强较高。
2. 光强: 在一级衍射中, 绝大部分的光强度都集中在这一级。更高级数的衍射虽然分辨率更高, 但是它们会大幅度降低通过的光强度, 这对于吸收光谱的灵敏度和准确度是不利的。
3. 能量效率: 高阶衍射会减少通过特定波长的光量, 这对检测系统的能量效率是不利的。一级衍射允许光谱设备使用较低的光源强度, 这样就可以减少仪器的能耗, 并且提高仪器的灵敏度。
4. 色散特性: 光栅的色散特性依赖于衍射级数和入射光的波长。在一级衍射中, 色散与波长的关系通常是线性的, 这使得光谱的标定和解释更为直接和简单。

5. 干扰降低：使用一级衍射可以有效降低高阶衍射可能导致的干扰信号，这对于保证光谱纯度是重要的。

#### 4.2.2 A 组离子 $\lambda_{\max}$ 与 $\varepsilon$ 的变化

A 组离子的  $\lambda_{\max}$  与  $\varepsilon$  均会随着共轭体系的增长而显著增大。这是由于随着共轭体系的增长，能级间能量差减小，吸收光波长发生红移；同时，电子跃迁的概率（振子强度）也会随着共轭体系的增长而增加，较高的振子强度意味着体系对光的吸收更强，因此吸光系数会增加。

#### 4.2.3 如何取一维势阱长度

- 对于 A 组分子而言，一维势阱长度取  $x + 1$  个 C=C 双键的共轭 + C-N 单双键的共轭 + 2 个苯环各 1 个双键共轭；
- 对于 B1 而言，没有探索到合适的一维势阱长度取值方法；
- 对于 B2 而言，取完整的共轭体系长度即可。

#### 4.2.4 二维势阱与三维势阱近似计算的体系，二维势阱的解

- 二维势阱：量子点，f-色心等；
- 三维势阱：石墨烯。
- 二维势阱的解：

$$E_{n,m} = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m_e} \left( \frac{n^2}{a^2} + \frac{m^2}{b^2} \right)$$

其中， $E_{n,m}$  为能级能量， $n, m$  为  $x, y$  两个方向的量子数。

#### 4.2.5 有限深势阱能解释哪些物理现象与应用

- 量子点：量子点是纳米级半导体粒子，其电子表现出有限深势阱模型的特性。量子点在特定条件下可以限制电子和空穴在三个空间维度中的运动，从而使其具有量子性质。这种现象被用于发光二极管 (LEDs) 和量子点太阳能电池中。
- 半导体器件：在半导体物理学中，电子和空穴的运动可以通过有限深势阱来模拟。这对于设计和理解晶体管、激光器和其他电子元件的工作原理至关重要。
- 核物理：在核物理中，有限深势阱模型可以用来描述原子核内的中子和质子，尤其是在考虑它们可能通过量子隧穿逃逸原子核时。
- 化学键：分子中的化学键可以看作是电子在两个或更多原子核所形成的有限深势阱中的束缚状态。



- 超冷原子气体：在超冷原子的物理学中，有限深势阱可用于对超低温下原子的束缚状态进行建模。

## 参考文献

- [1] 北京大学化学学院物理化学实验教学组 物理化学实验, 4th ed.; 北京大学出版社: 北京, 2002; p 5.
- [2] SOBEREVA 乱谈激发态的计算方法. 2014; <http://sobereva.com/265>.
- [3] SOBEREVA Gaussian 中用 TDDFT 计算激发态和吸收、荧光、磷光光谱的方法. 2015; <http://sobereva.com/314>.
- [4] Haynes, W. M.; Lide, D. R.; Bruno, T. J. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*; CRC Press, 2016.