

# 應用化學系物理化學實驗 實驗 7.

## 顏色的起源- 絳青染料紫外/可見光譜的應用

### Origin of Color-Application of UV/Vis Spectroscopy on Cyanine dye

#### 實驗報告重點 預報項目

##### 現象與定義

1. 說明何謂共軛染料。共軛鍵與顏色有何關聯？
2. 繪製本實驗中六種有機染料的共振結構，並記錄共軛系統中 $\pi$ 電子數目及共軛鍵數。
3. 扼要整理量子理論中 particle in one dimensional box 的內含。
4. 說明以紫外/可見光光譜求出共軛系統長度的原理。需要用到哪一個公式。詳細定義公式中各參數的定義與數值。
5. 扼要敘述紫外光譜原理及 Beer's law 的意義。

##### 測量與操作

1. 說明絳青染料甲醇溶液之配製流程。
2. 以流程圖簡述紫外/可見光光譜儀開關機步驟及應注意事項（可參考本系 UV/VIS Spectrometer 標準操作程序但請自行摘要整理，切勿複製標準程序檔案）
3. 測量項目：絳青染料紫外/可見光光譜實驗。

##### 結報項目

1. 條列各溶液之配製過程。詳列算式計算各染料溶液之濃度。  
製表：配製各溶液時各成份實際使用之重量或體積之數值及實際濃度。所有樣品請遵循數據記錄中之樣品編號逐一記錄。
2. 絳青染料紫外/可見光光譜實驗結果。  
(i)整理呈現各染料之圖譜，圖上記錄染料編號、結構式（共軛鍵位置）、濃度及最大吸收波長。可將各光譜集合於一至兩張圖中以疊圖方式呈現  
(ii)根據 Beer's law 計算各染料之莫耳吸收係數( $\epsilon$ )。  
(iii)根據光譜圖中顯示之 $\lambda_{\max}$  求各染料之  $L_{\text{experiment}}$  值。  
(iv)以苯環共軛鍵長為基準，估計各染料共軛系統之長度  $L_{\text{estimate}}$ 。  
(v)作表計錄各染料之實驗結果與計算結果  
(vi)並與與實驗值比較，討論說明差異的原因。
3. 比較  $L_{\text{experiment}}$  與  $L_{\text{estimate}}$  之差異。討論差異的原因。
4. 作圖：[以  $L_{\text{experiment}}$  為橫座標，以  $\lambda_{\max}$  為縱座標作圖]。說明圖中趨勢與意義。

# 應用化學系物理化學實驗 實驗 7.

## 顏色的起源- 絳青染料紫外/可見光譜的應用

### Origin of Color-Application of UV/Vis Spectroscopy on Cyanine dye

#### 實驗內容

##### ● 實驗目的 ●

使用紫外/可見光光譜儀測量一系列絳青染料之光譜，根據光譜中之最高吸收長，以 particle in one-dimension box 量子化學理論模型估計染料分子中共軛鍵之長度。藉此瞭解有機染料呈色的原理。

##### ● 學習重點 ●

- 量子化學中 particle in one-dimension box 模型的基本內容。
- 紫外/可見光光譜儀使用流程、樣品準備及圖譜分析技術。
- 熟悉「絳青染料」之結構式及有機化合物共振結構繪製與表達法。
- 學習測量莫耳吸收係數實驗方法。
- 如何由紫外/可見光光譜求得共軛系統中 $\pi$ 電子可移動的長度。

##### ● 網路資源 ●

##### ●染料-顏色起源相關實驗

- <http://instruct.uwo.ca/chemistry/223b-98/colours.htm>
- <http://www.chemistry.nmsu.edu/studntres/chem435/Lab5/>
- 紫外光譜教學網站
- <http://www.uwplatt.edu/chemep/chem/chemscape/labdocs/catofp/measura/concentr/spec20/fspec202.htm>
- [http://www.chem.unl.edu/uic/uv\\_links.html](http://www.chem.unl.edu/uic/uv_links.html)
- 模擬紫外光譜動畫教學 [http://www.shsu.edu/%7Eechm\\_tgc/sounds/DB.mov](http://www.shsu.edu/%7Eechm_tgc/sounds/DB.mov)

## ● 定義與原理 ●

### 一、顏色與共軛染料

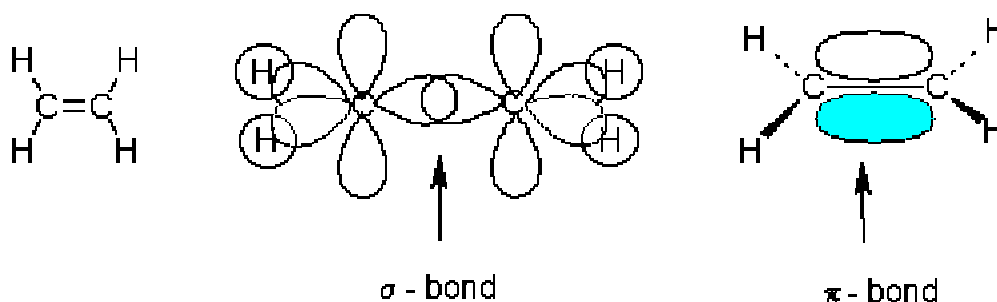
物質的顏色大都是物質組成的原子及分子與可見光相互作用的結果。自然界中各類顏色的起源主要是由於物質對光進行選擇性吸收(selective absorption)所造成的。特定的物質會吸收特定波長的光，人類視覺接收未被吸收的波長及就會感應到顏色。玻璃、樹葉、血液、紅蘿蔔等不同物質呈現不同的顏色即為物質吸收特定波長的結果。但是天空呈現湛藍色卻是由於不同波長的光散射(scattering)所致。

物質所以會吸收特定波長的光，是因為分子只吸收與其內部各能階能量差相等的光。公式(1)中當光子能量  $E_{\text{photon}} (=h\nu; \text{其中}\nu\text{為頻率 } h\text{ 為 Plank constant})$  等於分子內二能階之能量差時該波長的光就會被分子吸收。

$$E_{\text{photon}} = h\nu = \Delta E_{\text{molecule}} = E_{\text{upper state}} - E_{\text{lower state}} \quad (1)$$

因此要解釋物質的顏色就必需先了解該物質分子內各個能階分佈的狀況。這些能階與分子內量子化的轉動(rotation)、振動(vibration)以及電子能量(electronic energy)有關。當可見光光子被吸收後分子內的電子能階從基態(ground state; 最低能量狀態)躍升至較高能量的激發態(excited state)，因此電子能階間的躍遷(transitions)伴隨的能量變化是物質呈現顏色的主因。當然所吸收的光必需在可見光的範圍我們的視覺系統才能有顏色的感應。

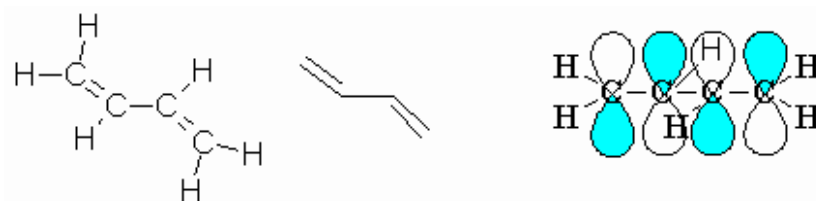
本實驗將探討一系列有機染料的顏色變化的起源。這些有機染料在結構上共同的特徵就是具有共軛鍵結系統(conjugated system)。了解共軛系統前先回顧兩個碳原子間雙鍵是如何形成的。以乙烯(ethylene;  $C_2H_4$ )為例，每個碳原子以  $sp^2$  混成軌域(hybrid orbital)與兩個氫原子的  $1s$  軌域以及另一碳原子  $sp^2$  軌域重疊。



圖一

圖一中軌域兩端相接形成 $\sigma$ 鍵，而相鄰碳上的  $p$ -軌域以側端重疊相連形成的是 $\pi$ 鍵。因此雙鍵包含一個 $\sigma$ 鍵以及一個 $\pi$ 鍵。有機分子中單鍵與雙鍵交互出現的結構稱為共軛(conjugation)。最簡單的共軛系統分子是 1,3-丁二烯英文名稱是 1,3-butadiene。

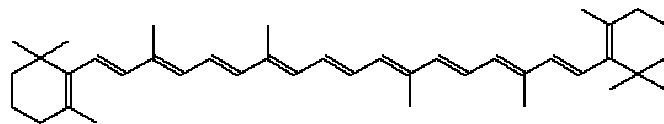
其結構如圖二。在此共軛系統中每個形成 $\pi$ 鍵的碳原子在對應的 p 軌域上都攜有一個電子。



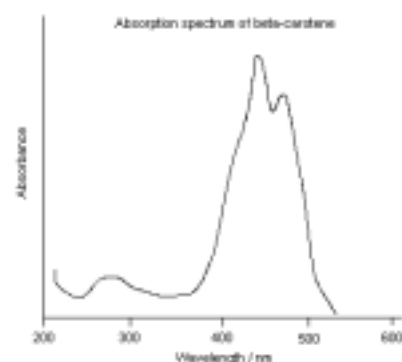
圖二

當一長鏈的碳原子以單鍵與雙鍵交錯連接就形成了所謂的 polyene。自然界中許多脂肪酸就屬於 polyene，而許多染料(dye)也包含 polyene 結構。 $\beta$ -carotene(  $\beta$ -胡蘿蔔素)以及 lycopene(茄紅素)就含有 polyene 的結構。二者在可見光譜中其最大吸收波長( $\lambda_{max}$ ) 出現在 450 ~ 460 nm 左右。 $\beta$ -胡蘿蔔素及茄紅素的結構及光譜可參閱圖三。分子中能吸收波長而使物質呈色的官能基稱為色團(chromophore)。 $\beta$ -胡蘿蔔素及茄紅素中的色團就是具有共軛雙鍵的 polyene。

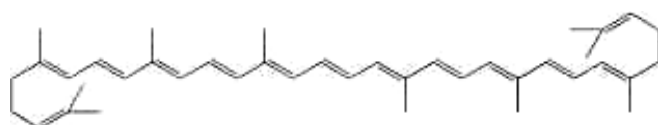
(a)



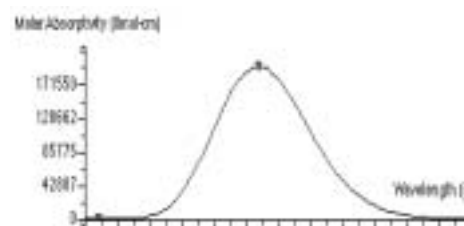
$\beta$ -carotene



(b)



lycopene

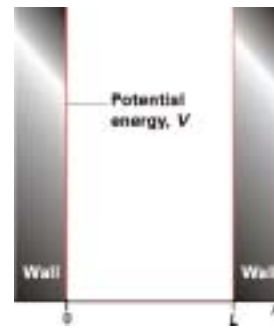


圖三

由於共軛雙鍵結構中每個碳原子在 p 軌域中均有一個電子，此 $\pi$ 鍵中的電子可視為在共軛系統中的碳鏈上自由移動。因此可以引用量子化學中“箱中粒子”(particle in a one-dimension box)的模型模擬染料分子中共軛系統之電子能階狀態。

## 二、Particle in a one-dimension box

在此模型中質量為  $m$  的粒子，在一維空間中移動( $x$ )，兩端有高牆阻擋(在此邊界上位能無限大)兩牆之間距離為  $L$ 。假設兩牆間各位置( $0 \leq x \leq L$ )的位能均相同。根據量子力學理論在  $0 \leq x \leq L$  範圍內的薛丁格方程式 (Schrödinger equation) 如公式(2)



圖四

$$\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi}{dx^2} + E\psi = 0 \quad (2)$$

其中  $\hbar = h/2\pi$ ， $h$  為 Plank constant ( $=6.626 \times 10^{-34}$ )。  $\psi$  為波函數，呈現量子化系統的狀態。  $m$  為粒子質量， $E$  為能量。公式 (2) 的解如下：

$$\psi_n = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin \frac{n\pi x}{L} \quad n=1, 2, 3 \dots \quad (3)$$

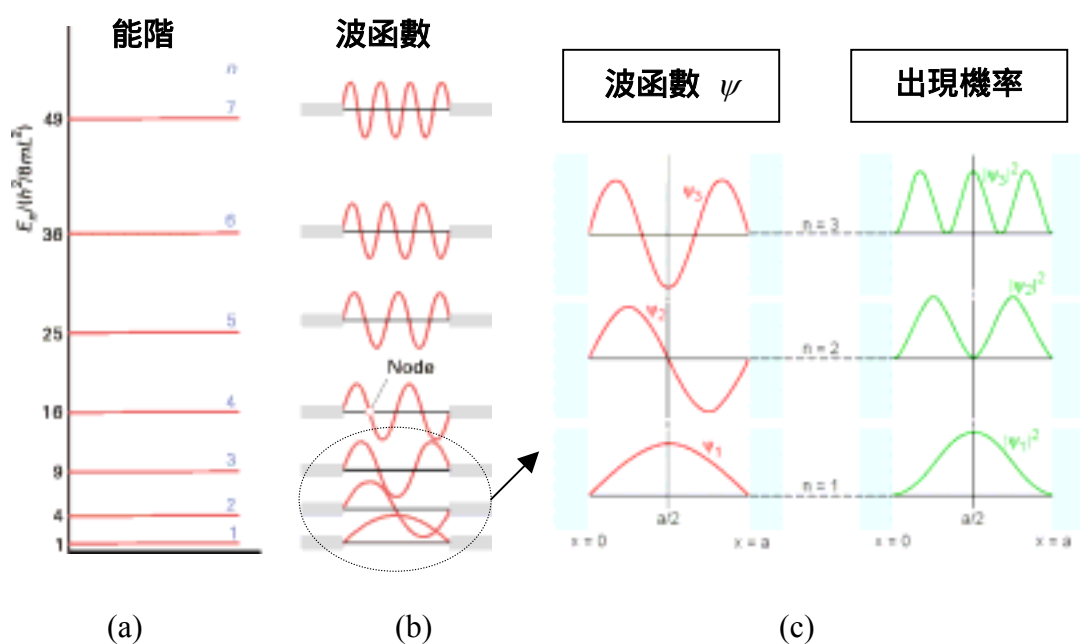
公式(3)中  $n$  為整數稱為量子數，代表系統僅以特定狀態存在而不是連續性的。這些狀態所對應的能量也是量子化的

$$E_n = \frac{n^2 h^2}{8mL^2} \quad n=1, 2, 3 \dots \quad (4)$$

由於量子數  $n$  不能為 0 因此最低能量狀態之能量為  $h^2 / 8 mL^2$ 。這個最低不能移除的能量稱為零點能量(zero-point energy)。根據公式(4)可推導相臨兩能階之能量差  $\Delta E$  為

$$\Delta E = E_{n+1} - E_n = (2n+1) \frac{h^2}{8mL^2} \quad (5)$$

公式 5 顯示當  $L$  增長時  $\Delta E$  將減小如果  $L$  趨向無限大的時候  $\Delta E$  也就趨近於 0。同樣的，當粒子質量增大時能階間的能量差也將減小。這就是為什麼在巨觀世界中這些量子化現象消失的原因。公式 3 所解出的各狀態顯示於圖五(b)，每一個狀態都對應於一個特定能階(如圖 a)，各能階由量子數  $n$  定義，各能階之能量可由公式(4)求得。需注意的是在古典力學中以運動軌跡呈現運動狀態，而量子力學中則呈現粒子出現的「機率」。圖五(c)中顯示前三能階的波函數及對應之機率。在一共軛系統中  $L$  代表共軛鍵之長度。每一個波函數  $\psi$  對應到一個分子軌域(molecular orbital)，而每一能階所對應的能量就是該分子之軌域能量(orbital energy)。需說明的是：共軛系統中每一能階至多只能容納兩個電子，因此同一能階上的兩個電子必須以相反的自旋方向存在。



圖五

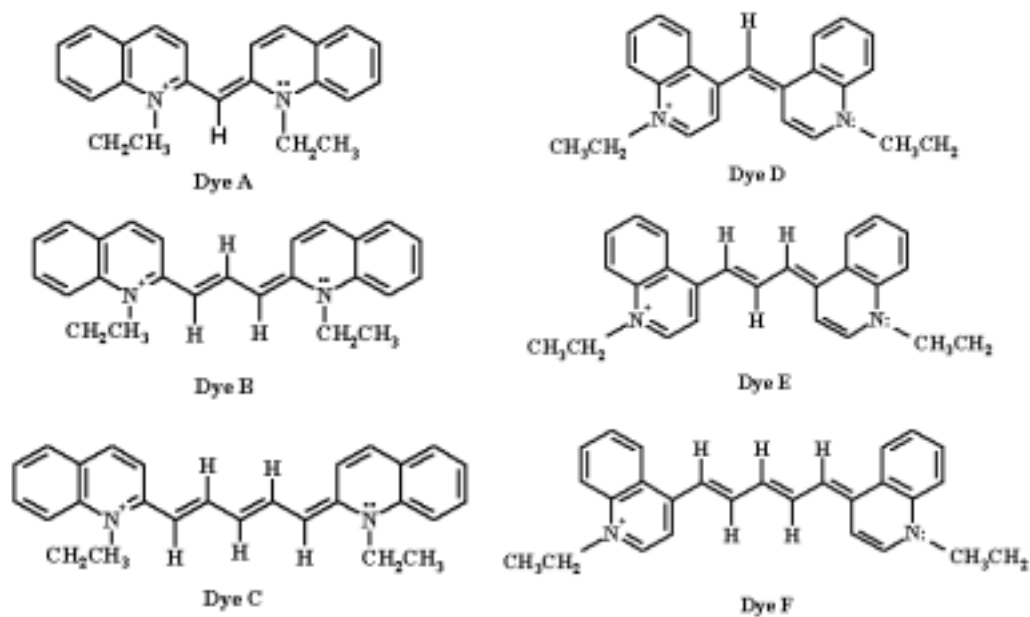
### 三、花青染料的共軛鍵系統與一維箱中粒子

本實驗將以系列花青(Cyanine)染料為測試樣品 (表一)。

表一、本實驗所使用染料名稱

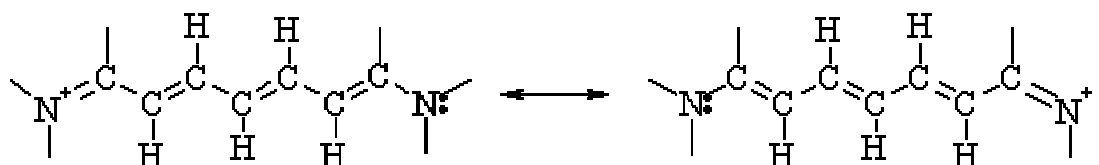
<b>Dye A</b>	1,1'-Diethyl-2,2'-cyanine iodide	<b>Dye B</b>	1,1'-Diethyl-2,2'-carbocyanine iodide
<b>Dye C</b>	1,1'-Diethyl-2,2'-dicarbocyanine iodide	<b>Dye D</b>	1,1'-Diethyl-4,4'-cyanine iodide
<b>Dye E</b>	1,1'-Diethyl-4,4'-carbocyanine iodide	<b>Dye F</b>	1,1'-Diethyl-4,4'-dicarbocyanine iodide

表一中各染料之結構如圖六所示



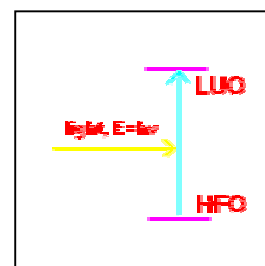
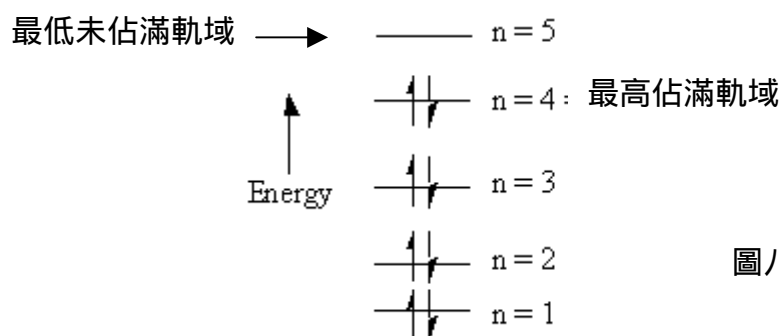
圖六

圖六中各染料結構中均包含不同長度的共軛系統。結構中的氮原子(N)則可視為共軛系統之阻斷處。在「一維箱中粒子」模型中共軛系統相當於粒子進行一維運動的空間 ( box )，而兩個氮原子就相當於位能趨近無限大的兩端(walls)。需特別注意的是雖然在圖六結構中共軛系統雖然以單鍵與雙鍵交錯的方式呈現。但事實上該共軛系統中的每一個鍵都是相同的。這是因為每一共軛結構都可以另一完全對等的結構存在。以 Dye C 為例，其共軛鍵可同時以圖七的兩種結構存在。這種現象稱為共振 (resonance)。每一個結構就稱為共振結構。



圖七

在共軛系統中每一個鍵結都可視為包含一個  $\sigma$ -鍵 加上半個  $\pi$ -鍵。軌域中的電子就在此一共軛系統中移動。以 Dye B 為例在其共軛系統中共有 8 個  $\pi$  電子 (每一個碳原子提供一個電子，一端的氮提供兩個電子而另一端  $N^+$  則提供一個電子)。這 8 個電子以電子對的方式填入公式 (3) 所得之能階上。各能階的能量可由公式 (4) 求得。Dye B  $\pi$  電子之電子組態如圖八。圖中  $n=4$  為最高佔滿軌域(highest filled orbital),  $n=5$  為最低未佔滿軌域(lowest unfilled orbital)。



圖八、Dye B  $\pi$  電子能階圖

在此能階系統中最低能量的電子躍遷是從  $n=4$  躍升至  $n=5$  能階，也就是從最高佔滿軌域躍升至最低未佔滿軌域。在此躍升中電子需要吸收的能量可根據公式 (5) 計算。

$$\Delta E = E_{LUO} - E_{HFO} = \frac{h^2}{8mL^2} (n_{LUO}^2 - n_{HFO}^2) \quad (6)$$

對 Dye B 而言此一電子躍升所需吸收的能量如下：

$$\Delta E = E_5 - E_4 = \frac{h^2}{8mL^2} (5^2 - 4^2)$$

因為能量  $E=h\nu=h(\lambda/c)$ ，且當  $n_{LUO}$  與  $n_{HFO}$  是相鄰能階時， $[(n+1)^2-n^2]=2n+1$ 。公式(6)可以改寫為

$$\lambda = \frac{8mcL^2}{(2n+1)h} \quad (7)$$

公式 7 中各參數定義如下

$m$  為電子質量。  $m = 9.11 \times 10^{-31}$  kg

$c$  為光速。  $c = 2.998 \times 10^8$  m s<sup>-1</sup>

$h$  為 Plank 常數。  $h = 6.626 \times 10^{-34}$  J s

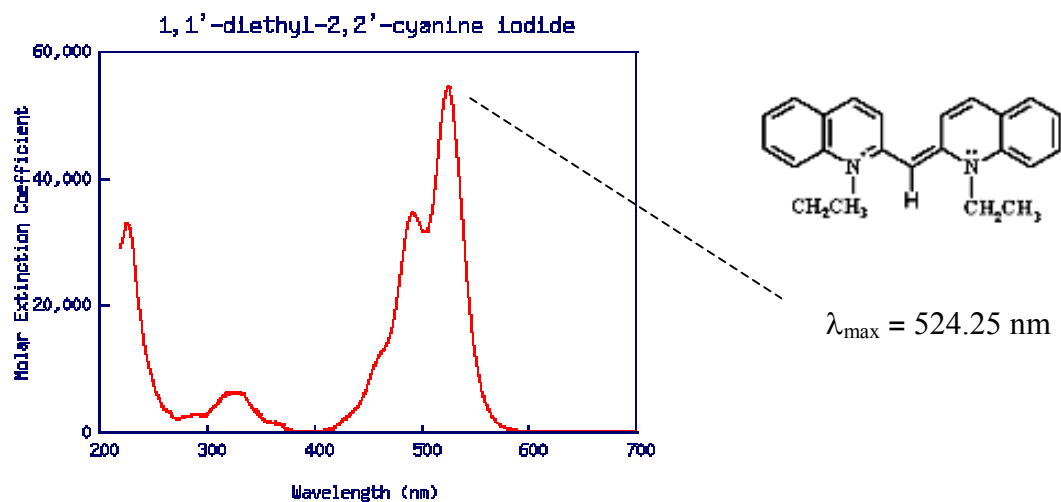
$n$  為最高佔滿能階對應之量子數。

$\lambda$  為共軛系統中的  $\pi$  電子自最高佔滿軌域躍升至最低未佔滿軌域需吸收能量所對應的波長。

$L$  為共軛系統長度。本實驗所使用的有機染料中共軛鍵包含兩個氮原子間的

公式7中最高吸收波長(即 $\lambda_{\max}$ )可以使用紫外/螢光光譜儀測量得到。由於電子質量  $m$ 、光速  $c$ 、Plank 常數  $h$  均為常數，特定之染料其最高佔滿軌域所對應之量子數  $n$  也為特定值，因此將 $\lambda_{\max}$  代入公式(7)後就可以求出系列 cyanine iodide 染料的共軛鍵長度( $L$ )。

參考範例：以 Dye A 為例。



Dye A 共軛系統中共有 6 個  $\pi$  電子。

$$L = \sqrt{\frac{(n_{LUO}^2 - n_{HFO}^2) h \lambda_{\max}}{8mc}} = \sqrt{\frac{(4^2 - 3^2)(6.626 \times 10^{-34} \text{ Js})(524.25 \times 10^{-9} \text{ m})}{8(9.11 \times 10^{-31} \text{ kg})(2.998 \times 10^8 \text{ m/s})}}$$

$$= 1.05 \times 10^{-9} \text{ m} = 1.05 \text{ nm}$$



根據苯環中單一共軛鍵長 ( $1.39\text{\AA}$ ) 可估計 Dye A 包含 6 個共軛鍵，電子可移動的長度為  $(0.139\text{ nm}) \times 6 = 8.3 \times 10^{-10}\text{ m}$ 。顯示兩者所得之結果十分接近。實驗結果較估計值稍大，是因為在兩端的氮原子並不像模型中所假設的「位能無限大」。因此電子可移動的距離也就比估計的要來得長一些。

## ● 器材與藥品 ●

### 儀器

紫外/可見光譜儀，紫外/可見光譜儀用樣品槽（光徑 1 cm）



### 器材

紫外/可見光光譜儀專用樣品槽(cuvette; 光徑為 1 cm；塑膠或石英材質均可)

### 藥品

1,1'-Diethyl-2,2'-cyanine iodide;

1,1'-Diethyl-2,2'-carbocyanine iodide;

1,1'-Diethyl-4,4'-cyanine iodide;

1,1'-Diethyl-2,2'-dicarbocyanine iodide;

1,1'-Diethyl-4,4'-carbocyanine iodide; 1,1'-Diethyl-4,4'-dicarbocyanine iodide;

甲醇 (methanol; HPLC 級)

## ● 實驗步驟 ●

### 一、染料溶液之配製：

1. 記錄 Dye A ~ Dye F 等六種染料之原始標準液濃度(由助教提供，各染料溶液濃度約在  $10^4\text{ M}$  左右)。
2. 以甲醇稀釋各染料溶液，使其濃度降至  $10^5\text{ M}$  範圍。詳細記錄稀釋過程中所使用之標準液體積以及稀釋所使用的甲醇體積。
3. 準確計算各染料稀釋後的實際濃度，並記錄其結果。

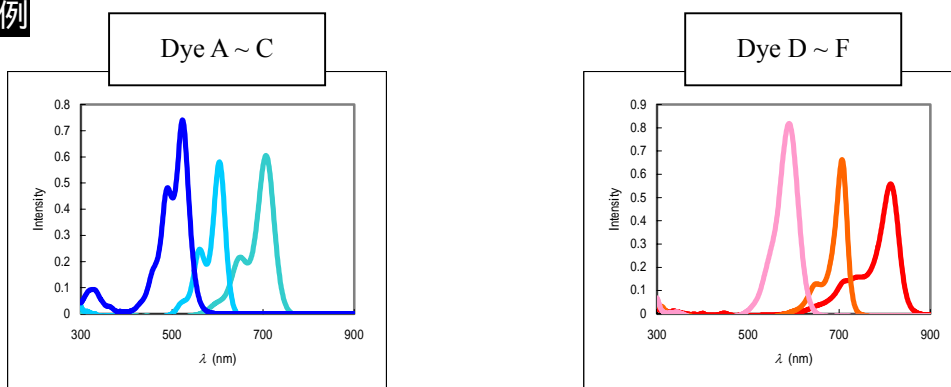
### 二、綻青染料紫外/可見光光譜實驗：

1. 分別汲取 Dye A ~ Dye F 六種綻青染料溶液 1 mL 至紫外/可見光譜儀專用樣品槽中。
2. 測量六種染料之紫外/可見光光譜。光譜範圍設定在 300 nm 至 900 nm。
3. 若所測的最大吸收值 (maximum absorbance) 超過 1，則需繼續稀釋該溶液直到其最大吸收值低於 1 為止。詳細記錄稀釋過程中使用溶劑體積。
4. 根據所測得之圖譜，標示並記錄各染料最大吸收波長( $\lambda_{\text{max}}$ )。

## 數據分析

- 一、計算 Dye A ~ Dye F 各染料之濃度。於結報中詳列各濃度之計算。
- 二、綻青染料紫外/可見光光譜整理：
  1. 將原始光譜資料以 Excel 軟體轉檔。
  2. 整理呈現實驗光譜圖，於圖上標示各染料結構式（共軛鍵位置）濃度與最高吸收波長( $\lambda_{\max}$ )。可將各光譜集合於一至兩張圖中，以疊圖方式呈現。
- 三、計算與作圖
  3. 根據 Beer's law 計算各染料之莫耳吸收係數( $\epsilon$ )。
  4. 根據紫外光譜圖中顯示之 $\lambda_{\max}$  代入公式7 求各染料之  $L_{\text{experiment}}$  值(box 長度，也就是共軛系統 $\pi$ 電子可移動的距離)。
  5. 以苯環共軛鍵長  $1.39 \text{ \AA}$  ( $0.139 \text{ nm}$ ) 為基準，計算各染料共軛系統之長度  $L_{\text{estimate}}$ 。與實驗值比較，並於討論中說明差異可能的原因。
  6. 以上述計算求得之染料共軛鍵長度,  $L_{\text{experiment}}$ , 為橫座標，以染料圖譜中最大吸收波長,  $\lambda_{\max}$ , 為縱座標作圖。說明所觀察到共軛鍵長度與最大吸收波長的關聯與趨勢。

### 範例



染料	濃度(M)	$\lambda_{\max}$ (nm)	吸收度 A(nm)	莫耳吸收係數
DyeA	$1.0 \times 10^{-5}$	522.97	0.7412	74120
DyeB	$3.3 \times 10^{-6}$	604.01	0.5808	176000
DyeC	$5.0 \times 10^{-6}$	706.42	0.6051	121020
DyeD	$1.0 \times 10^{-5}$	589.73	0.8184	81840
DyeE	$2.5 \times 10^{-6}$	706.18	0.6631	265240
DyeF	$5.0 \times 10^{-6}$	812.75	0.5588	111760

1. 各染料之最大吸收波長及吸收度可直接由光譜中測得
2. 莫耳吸收係數 則跟據 Beer's law 計算求得，以 Dye A 為例”：

$$0.7412 = \epsilon(1 \text{ cm})(1.0 \times 10^{-5} \text{ M}) \Rightarrow \epsilon = 74120 \text{ cm}^{-1} \text{ M}^{-1}$$

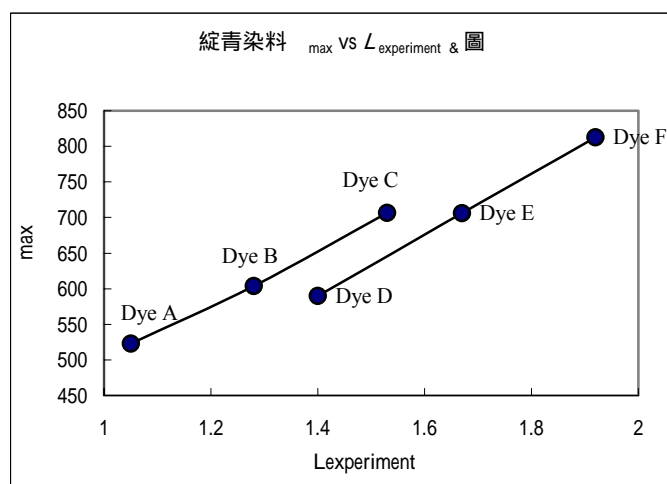
3. 
$$L_{\text{experiment}, A} = \sqrt{\frac{(n_{LUO}^2 - n_{HFO}^2) h \lambda_{\max}}{8mc}} = \sqrt{\frac{(4^2 - 3^2)(6.626 \times 10^{-34} \text{ Js})(522.97 \times 10^{-9} \text{ m})}{8(9.11 \times 10^{-31} \text{ kg})(2.998 \times 10^8 \text{ m/s})}}$$

$$= 1.05 \text{ nm}$$

4. 各染料最大吸收波長與計算所得之 共軛鍵長列於下表

Dye	$L_{\text{experiment}}$	波長 $\lambda_{\text{max}}$
DyeA	1.05 nm	522.97 nm
DyeB	1.28 nm	604.01 nm
DyeC	1.53 nm	706.42 nm
DyeD	1.4 nm	589.73 nm
DyeE	1.67 nm	706.18 nm
DyeF	1.92 nm	812.75 nm

其關係如下圖。圖中 Dye A~C 為相同系列之染料而 Dye D~F 為另一系列之染料。隨著共軛鍵長度之增加 $\lambda_{\text{max}}$  數值越大，顯示激發共軛鍵中 $\pi$ 電子所需要的能量也就越低。



(本實驗數據由林彥伶及林宛靜同學所提供)

### ● 參考資料 ●

1. R. A. Potts, Journal of Chemical Education, 51, 539, 1974.
2. B. D, Anderson, "Alternative Compounds for the Particle in a Box Experiment", Journal of Chemical Education, 74 (8), 985, 1997.
3. G. Nibler, and Shoemaker; "Experiments in Physical Chemistry 7<sup>th</sup> editon", McGrawHill, 2003, p.380-385.

## 實驗 7. 數據紀錄

實驗日期：\_\_\_\_\_； 溫度：\_\_\_\_\_； 壓力：\_\_\_\_\_ mmHg

### 1. 染料溶液之配製

染料	原始濃度 (M)	稀釋用溶劑體積(mL)	樣品濃度 (M)
Dye A			
Dye B			
Dye C			
Dye D			
Dye E			
Dye F			

計算過程：

### 2. 紫外光譜實驗數據

染料	$\lambda_{\max}$ (nm)	顏色	濃度 (M)	莫耳吸收係數 $\epsilon$	$L$ 實驗值(nm)	$L$ 估計值(nm)
Dye A						
Dye B						
Dye C						
Dye D						
Dye E						
Dye F						

計算過程：

3. 紫外光譜圖浮貼於此頁

助教簽核：

日期：