

# ヨウ素化合物の電子状態の計算

市川高校 2年  
橋本向貴



# ・ 目的

・ 次亜ヨウ素酸を化学大辞典にある製法で作った結果、色について疑問を持った。論理的にHIOのもつ極大吸収波長が450nmであることを示すため計算化学を使う。

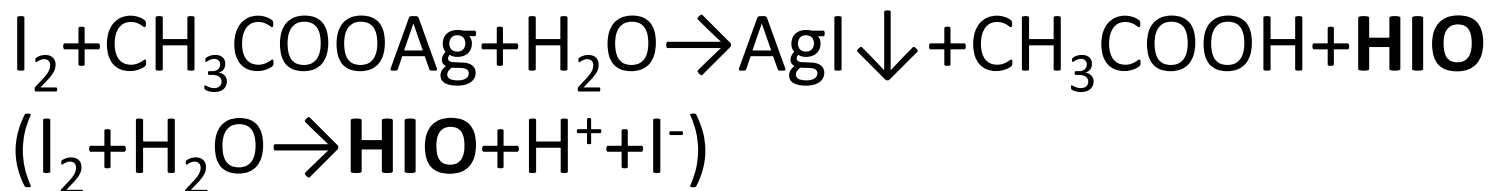
化学大辞典（次亜ヨウ素酸）より

「黄色ないし緑色のヨードホルム様臭気をもつ溶液」

（緑色：400nm付近と700nm付近を吸収）

# ・ 実験方法 1 色について

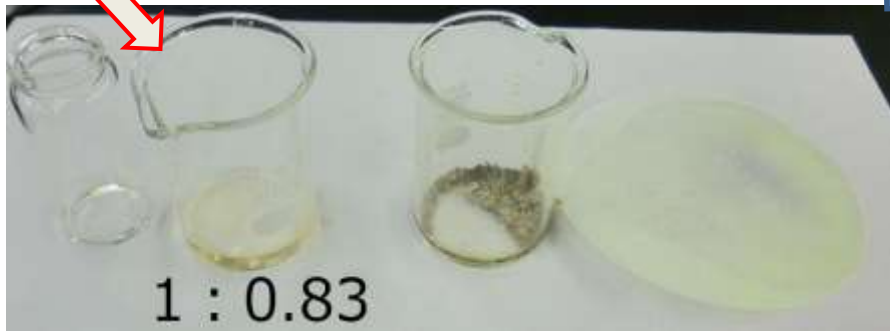
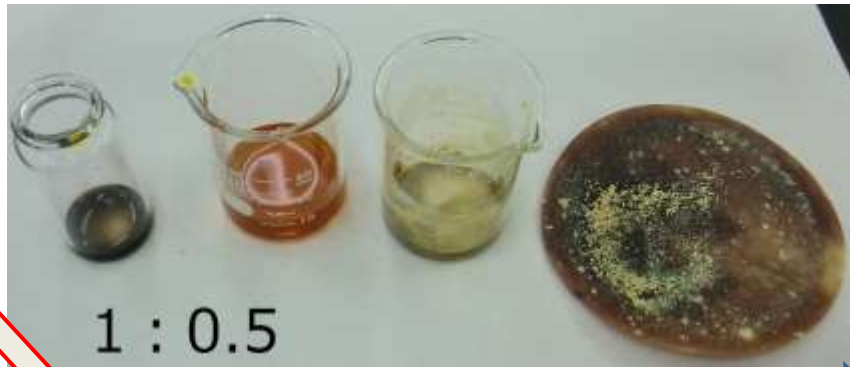
「化学大辞典」記載



$\text{I}_2 + \text{KI}$  ( $\text{I}_2$ :0.05 mol/L  $\text{KI}$ :0.1 mol/L)の溶液に  $\text{CH}_3\text{COOAg}$ を様々な量的関係で加えた後、ろ過したものの吸光度を測った。



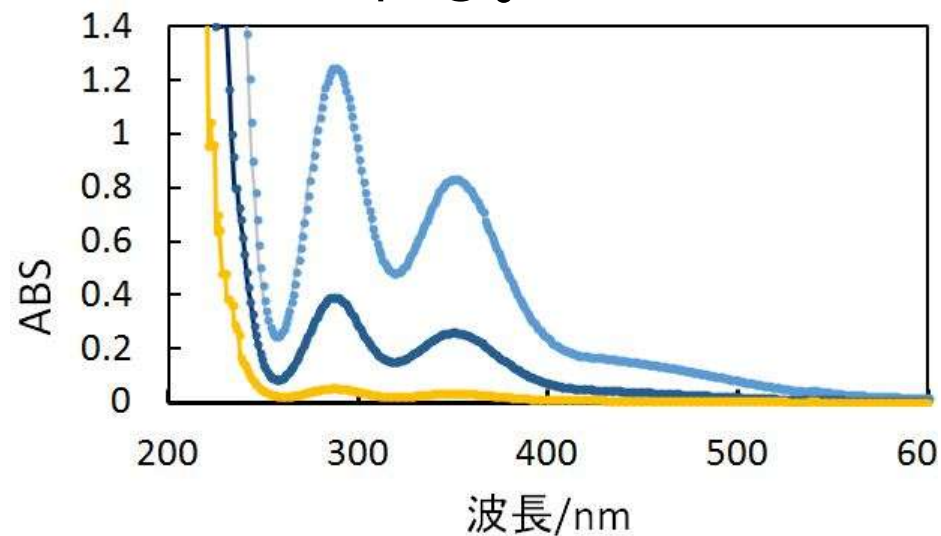
# 結果 1 - 1 ( $I_2 + KI : CH_3COOAg =$ )



写真は左から ろ液にデンプンを加えたもの、ろ液、沈殿物、ろ紙

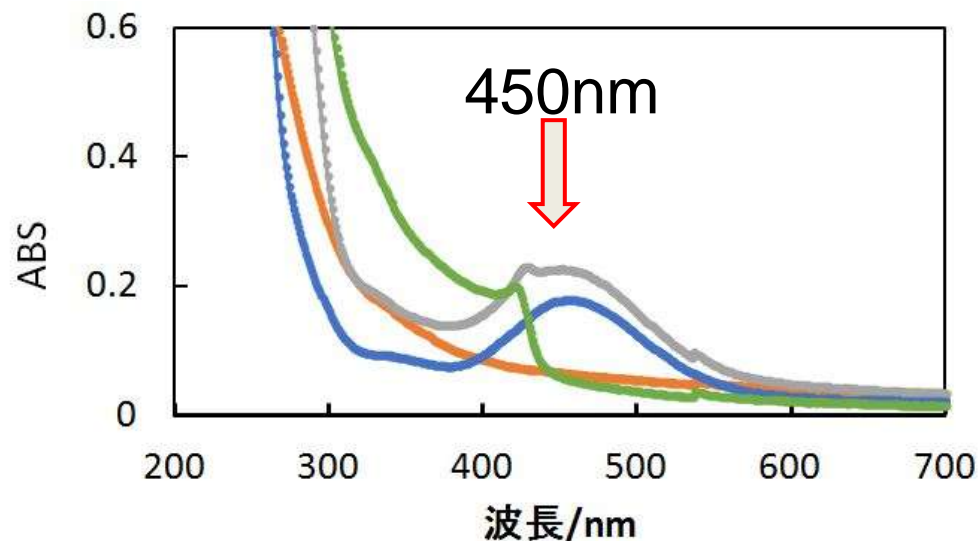
# 結果 1 - 2

CH<sub>3</sub>COOAgの量が増えるとともにI<sub>2</sub>と反応し、AgIの沈殿が分離され、HIOが生成される。



I<sub>2</sub>+KI:CH<sub>3</sub>COOAg ろ液の吸収スペクトル

● 1:0.5 (\*40倍希釈) — 1:0.6(\*40) — 1:0.65(\*40)

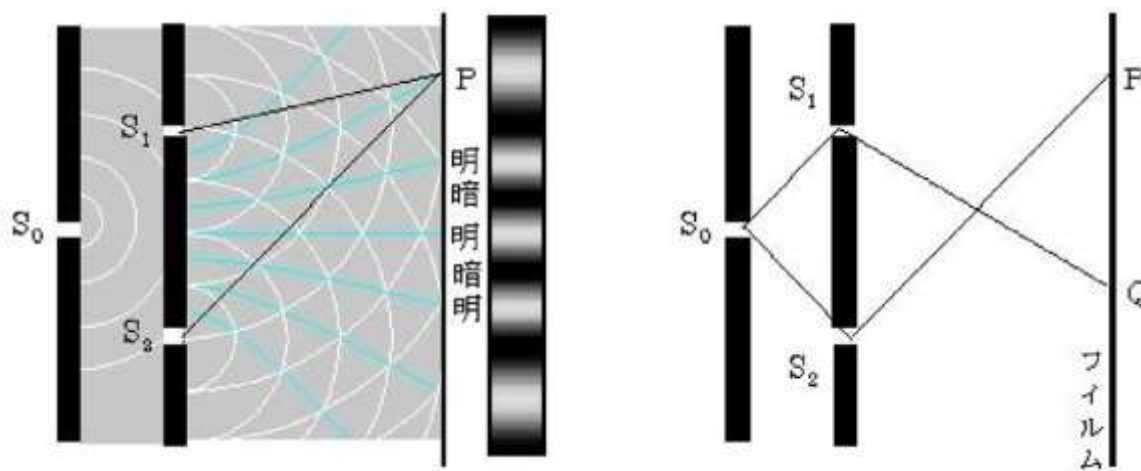


I<sub>2</sub>+KI:CH<sub>3</sub>COOAgのろ液の吸収スペクトル

— 1:0.67 — 1:0.7 — 1:0.83 — 1:1

# 計算化学とは

- 原子や分子に含まれる電子軌道の状態を計算している。
- 電子は波動-粒子の二重性を帯びていることから量子力学の波動方程式（シュレーディンガーの方程式）を使う。





# 波動方程式

$$H\Psi = E\Psi$$

古典力学で習う定常状態下の運動方程式を2回微分することによって、次の式が得られる(1次元の波動方程式)。

$$\frac{d^2\Psi}{dx^2} + \frac{4\pi^2\nu}{\lambda^2}\Psi = 0$$

この式にド・ブロイの物質波の関係式  $\nu = \frac{h}{p}$  と

質量 $m$ の粒子のエネルギー関係式  $E - V = \frac{p^2}{2m}$  を代入することで、

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

つまり

$E\Psi = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2\Psi}{dx^2} + V\Psi$  が求められる。(1次元のシュレーディンガー方程式)

$E\Psi(\mathbf{r}) = \frac{-\hbar^2}{2m}\nabla^2\Psi(\mathbf{r}) + V(\mathbf{r})\Psi(\mathbf{r})$  (3次元に拡張した方程式)

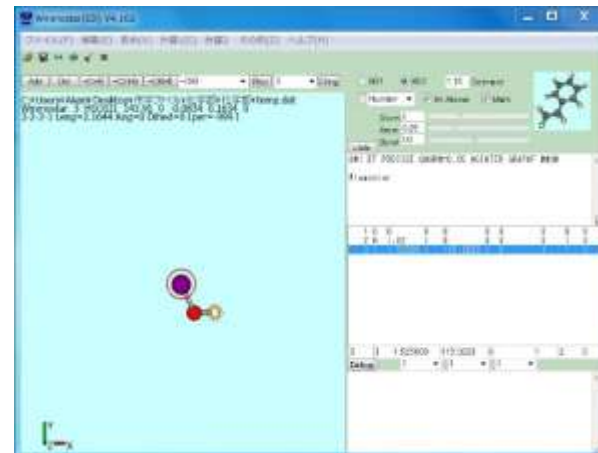
# 実験方法 3

- 波動方程式を用いて電子状態を計算する。Winmostarというソフトにて分子軌道計算したのち、エネルギーギャップ(=E[eV])を求めた。

$$E=h\nu=hc/\lambda$$

$\lambda$ =波長

- 具体的な極大吸収波長の求め方は次のスライドにのせた。



| Level | Energy [eV] |
|-------|-------------|
| 9     | 4.3851      |
| 8     | -0.6480     |
| 7     | -9.1111     |
| 6     | -9.9471     |
| 5     | -13.3043    |
| 4     | -14.4044    |
| 3     | -15.5168    |
| 2     | -17.0715    |
| 1     | -34.8401    |



# 計算化学

- 軌道の持つエネルギーを求めた後、最高被占有分子軌道(HOMO)と最低未占有分子軌道(LUMO)をみつけ二つのエネルギーの差、「エネルギーギャップ(=E[eV])」を求める。

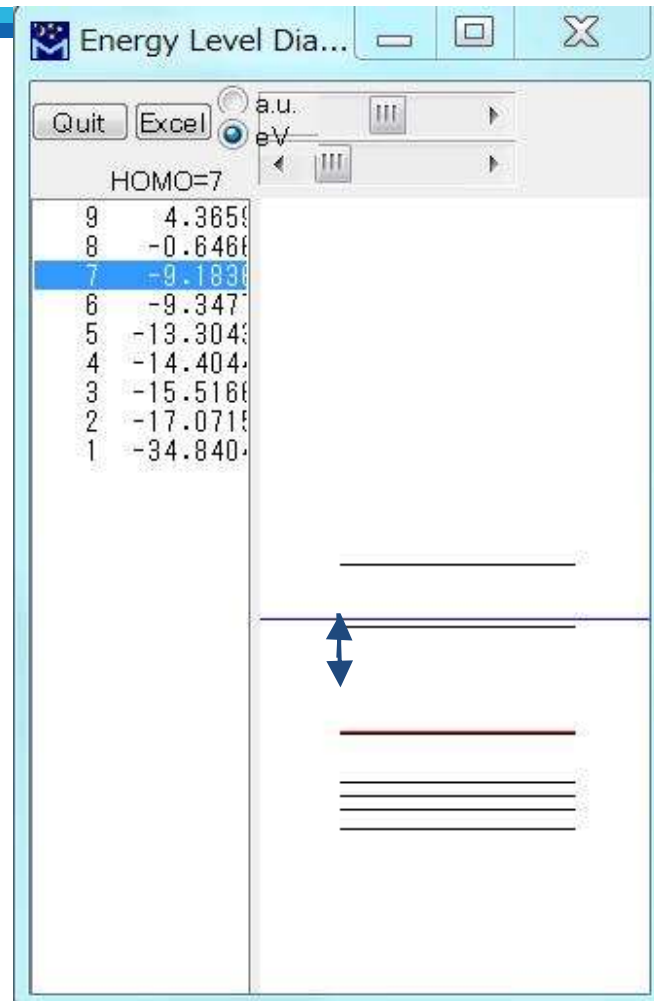
右図だとHOMOは-9.18363eV

LUMOは-0.64690eVとすると、その差は

$-0.64690 - (-9.18363) = 8.53673 \text{ eV}$ である。

8.53673eVより、波長は

$\lambda = 1240 / 8.54 = 145 \text{ nm}$ である。



# ヨウ素化合物

実際の計算では以下のものを計算した。

|          |   |             |
|----------|---|-------------|
| $I_2$    | ⇒ | 紫色          |
| $I_3^-$  | ⇒ | 褐色(350nm)   |
| $I_5^-$  | ⇒ |             |
| $HIO$    | ⇒ | 金色? (450nm) |
| $IO^-$   | ⇒ | 無色          |
| $HIO_2$  | ⇒ |             |
| $IO_2^-$ | ⇒ |             |
| $HIO_3$  | ⇒ | 無色          |
| $IO_3^-$ | ⇒ | 無色          |

# Winmostar操作

① Winmostarで分子を置き、半経験的な手法であるPM3をつかって計算した。⇒いくつか計算できず。

(上段)

※ヨウ素の大きさが影響している。

② ヨウ素との結合の制限が緩和した。GEO-OKという条件を追加。⇒計算できた。(実測結果とは程遠い。)(下段)

| $I_2$ | $I_3^-$ | $I_5^-$ | HIO | $IO^-$ | $HIO_2$ | $IO_2^-$ | $HIO_3$ | $IO_3^-$ |
|-------|---------|---------|-----|--------|---------|----------|---------|----------|
| ×     | 203     | 216     | 145 | ×      | 152     | 131      | 155     | 130      |
| ×     | 203     | 216     | 145 | 115    | 152     | 131      | 155     | 130      |

# Winmostar操作 2

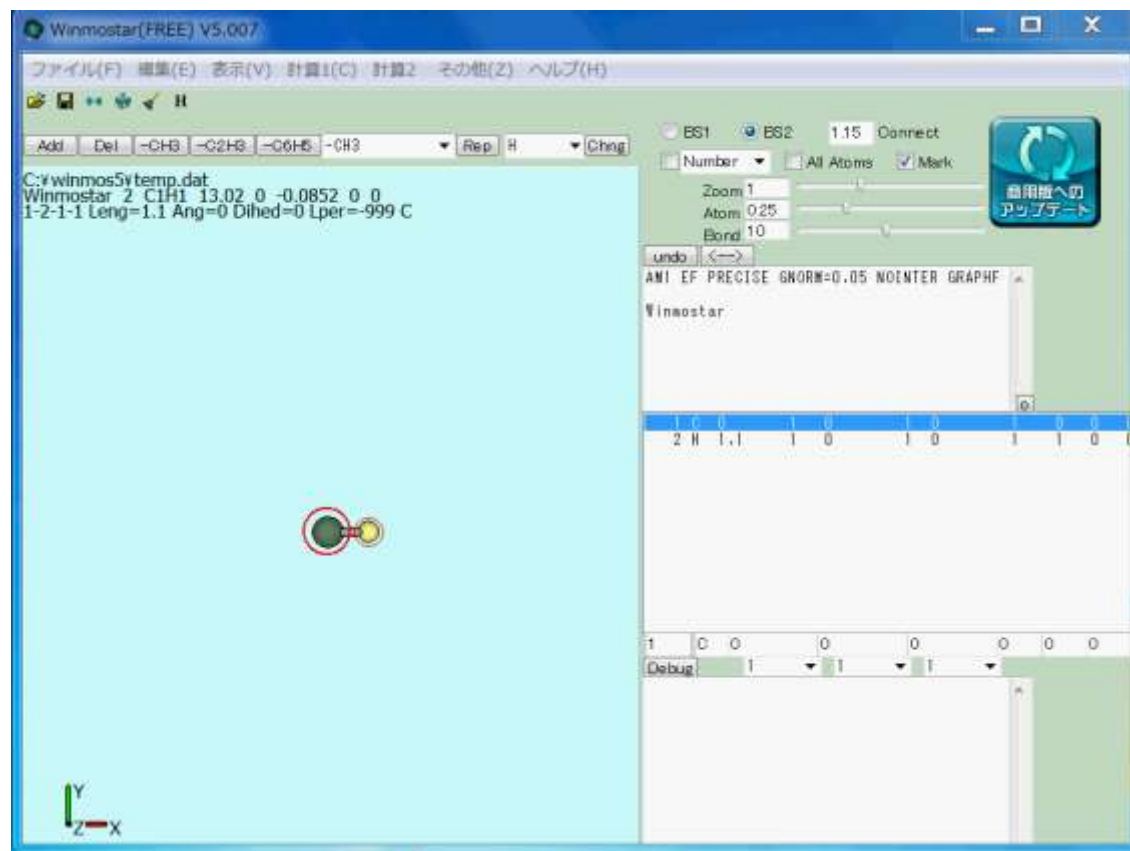
③原子の配置を正すためEF法で分子配置を安定させ、計算させたがこの場合でも結果の数値は似ていた。（上段）

④吸収エネルギーをより正確に見積もるため、  
配置  
間相互作用が考慮されたMECI法を用いて計算した。  
(MECI=2) (下段)

| $I_2$ | $I_3^-$ | $I_5^-$ | HIO        | $IO^-$ | $HIO_2$ | $IO_2^-$ | $HIO_3$ | $IO_3^-$ |
|-------|---------|---------|------------|--------|---------|----------|---------|----------|
| 217   | 94      | ×       | <b>241</b> | 130    | 165     | 131      | 109     | 102      |
| 495   | 410     | 229     | <b>514</b> | 186    | 262     | 215      | 242     | 210      |

# Winmostar操作（動画）

時間の余裕があれば、紹介したい  
と思います。



# Winmostar操作 3

するとHIOについて514nmという数値が求まった。  
半経験的手法のPM3を使って計算すると実際の  
極大吸収波長よりも少し高めの数値が出ること  
が知られているので、実験で作った物質がHIOで  
あるといっても良いだろう。



# Winmostar操作4

計算に時間がかかるが、理論的な正確さのより高い非経験的手法であるDFT/B3LYP/3-21G\*をGAMESSにより計算を行ってみた結果、

- $I_2$ は545nm
- HIOは330nm

と言う結果が得られた。

より精度の高い結果でも実測結果（450nm）に近い値が得られた。

# 考察

化学大辞典の、

- 「性質 黄色ないし**緑色**のヨードホルム様臭気をもつ溶液」

という記述と一致せず、間違いである可能性が高まった。

計算化学が実験値とほぼ一致したことから有効であることが確認できた。

# 以上で発表を終わります

## —謝辞—

計算化学は全面的に千葉大学の松本祥治準教授に指導をして頂きました。

メンター制度を利用して研究をできるようにしていただいた日本科学協会の皆様と、丁寧なご指導いただいた松本祥治準教授に感謝申し上げます。

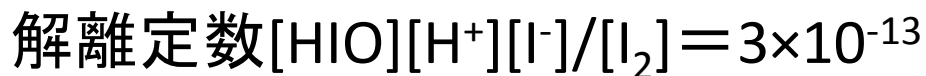
## —参考文献—

- 化学大辞典編集委員会編、化学大事典4、共立出版株式会社(1964)
- 神田慶也訳、マレル量子化学、廣川書店(1967)

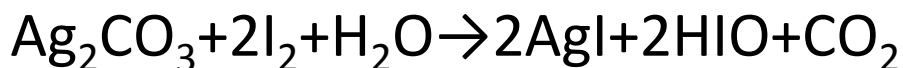
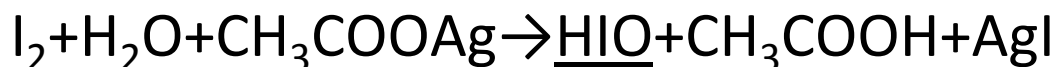
# 予備 1 化学大辞典 HIO①

<じあようそさん 次亜沃素酸>化学大辞典 4 (共立出版) p.43-44

水溶液としてのみ存在するきわめて弱い酸. ヨウ素の水溶液中に微量存在する:



製法 ヨウ素の水溶液を酸化銀、酢酸銀、酸化水銀(Ⅱ)の水溶液または炭酸銀と混合し、不溶の銀あるいは水銀塩を口過する



## 予備2 化学大辞典HIO②

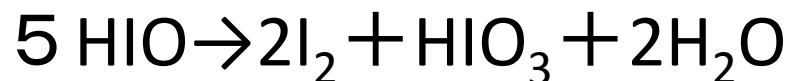
性質 黄色ないし緑色のヨードホルム様臭気をもつ溶液. きわめて弱い酸で解離定数

$$[H^+][IO^-]/[HIO]=4.5 \times 10^{-13}.$$

両性物質でIOHとも書きうる。

I<sup>+</sup>の存在はIpy OH とI(py)<sub>2</sub>OHなる仮定的塩基の一連の塩の存在により正しいとされている。

きわめて不安定で直ちに分解する：



# 予備3化学大辞典HIO③

アルカリ性においては酸性および中性よりも少し安定. また希薄なほど安定である.  
還元されて、ヨウ化水素になる傾向もある:



次亜塩素酸および次亜臭素酸よりも強い酸化剤で、過酸化水素と反応して酸素を発生し、ヨウ素を遊離する。有機化合物に対して強い酸化およびヨウ素化作用をもつ。

(近藤幸夫)



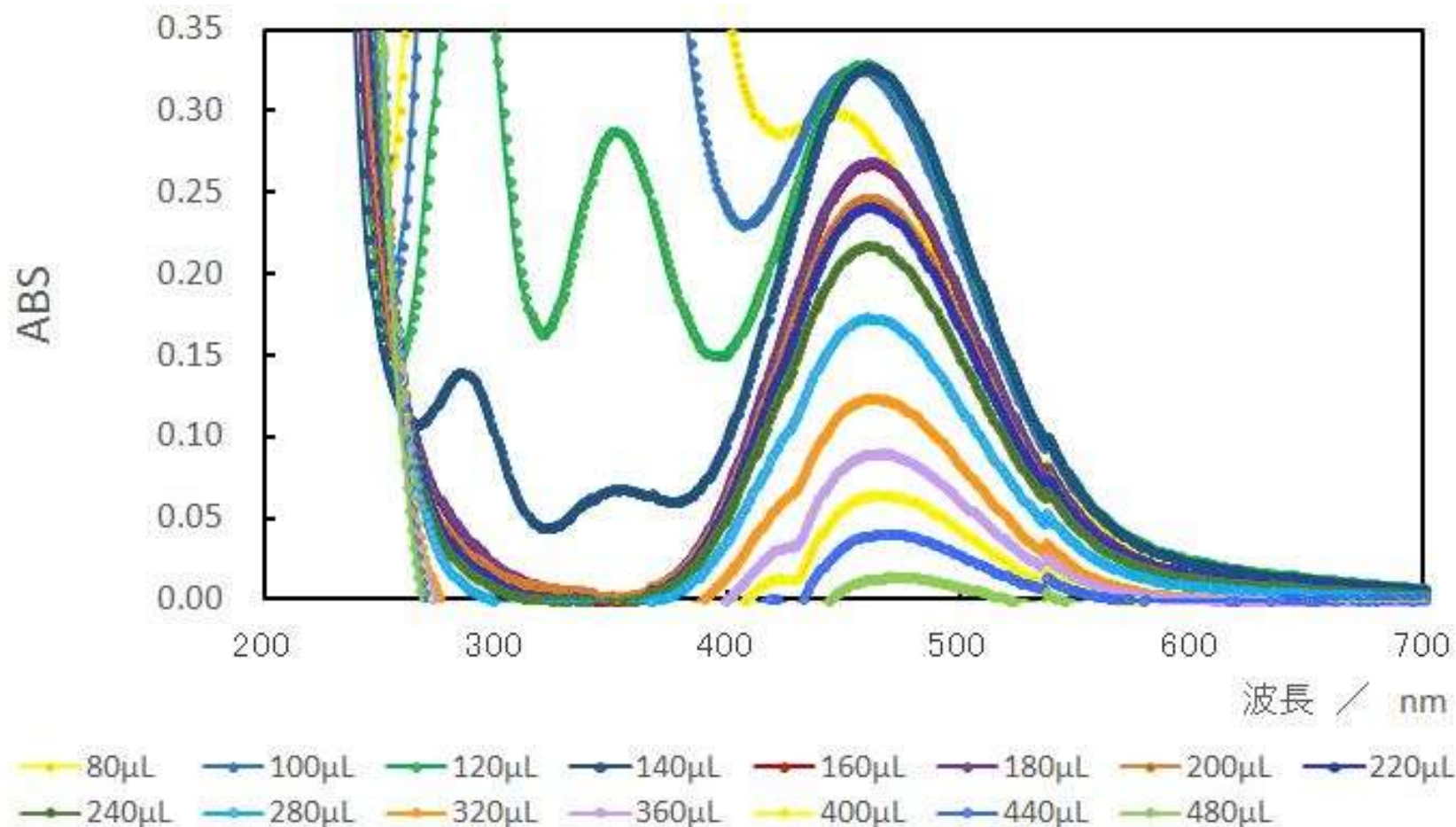
# 予備スライド4

- 分光光度計にはハロゲンランプと重水素ランプを用いた。
- 濾過を行う際は、確実に沈殿物を取り除くために、吸引ろ過機を用いた。

# 予備 5 実験方法 2 pHについて

- KI(0.001 mol/L)の溶液200 mLに次亜塩素酸ナトリウム(0.67 mol/L)を徐々に加えた。その後、同様に硫酸を加えて行った。

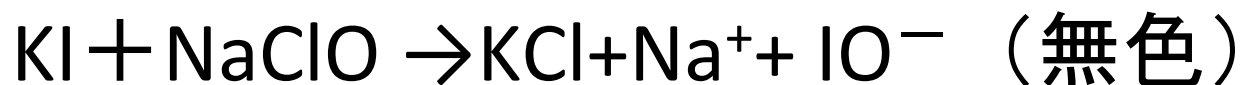
# 予備6 結果 2 - 1



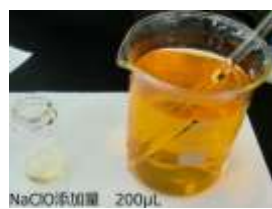
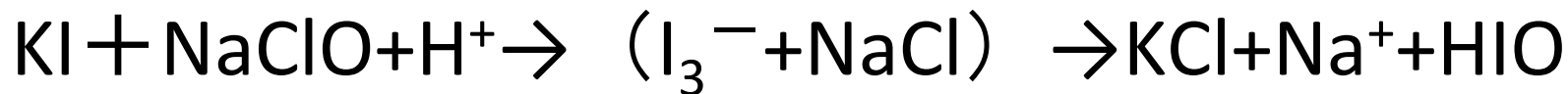
KI+NaClO: 加えたNaClOの体積と吸収スペクトル

# 予備7 結果 2 - 2

硫酸を入れずに行うと色の変化が見られなかった。(アルカリ性)



• (硫酸酸性)



少

NaClO添加量

大

# 予備スライド8

以下 先輩方の行った実験を書く

- 水とヨウ素の混合溶液を作る
- ヨウ素溶液にCl溶液を加えた時の色の変化
- ヨウ素溶液に $\text{KIO}_3$ を加える

# 予備スライド12 計算化学～吸光度

- $E$  (エネルギー) =  $hc/\lambda$  という式に
- $h=6.626\times 10^{-34}\text{Js}$
- $c=2.998\times 10^8\text{ m/s}$ を代入すると
- $E(\text{eV})\doteq 1240/\lambda[\text{nm}]$  となることから、
- エネルギーギャップを代入すれば $\lambda$ 波長 (nm)が出てくる。
- $1\text{eV}=1.60217657\times 10^{-19}\text{J}$ より
- エネルギーギャップ $E=8.53673\text{eV}$ の時は  
 $\lambda(\text{nm})\doteq 1240/E(\text{eV})$





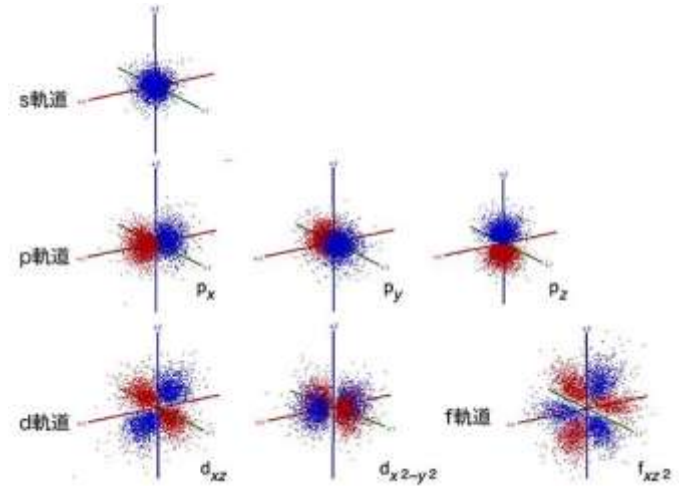
# 予備スライド13

- $h$ はプランク定数と呼ばれている。 $(6.6 \times 10^{-34} \text{Js})$
- $h\nu$ はエネルギー量子つまり $=E$ である。
- 運動量 $p$ をもつ粒子は  $\lambda = \frac{h}{p}$  という関係性を持っている。 $(p=mv)$
- $c$ は高速。
- $\nu$ は振動数を表す。
- $\lambda$ は波長である。
- $E$ はすべてのエネルギー
- $V$ は運動エネルギー
- 運動エネルギーは $\frac{p^2}{2m}$ である。 $(m=質量)$



# 予備スライド13(2)

$E = hc/\lambda[\text{J}] = hc/e\lambda[\text{eV}]$  となる。  
波長が nm 単位なら  $E = hc \times 10^9/e\lambda$  である。  $h = 6.626 \times 10^{-34}[\text{J} \cdot \text{s}]$   $e = 1.602 \times 10^{-19}[\text{C}]$   $c = 2.998 \times 10^8[\text{m/s}]$  などの値より、  
 $E \doteq 1240/\lambda[\text{eV}]$  となる。したがって  $1240/6.0998 = 203\text{nm}$  と求めることができた。



# 予備スライド14

Winmostarとは... (公式WEB PAGEより)

Winmostar™は、分子モデリングから量子化学計算・分子動力学計算の実行、および計算結果の表示までをPC上で軽快かつ直感的に実現するパッケージソフトウェアです。

有料のものもあるが、機能が制限されている無償版でも今回の実験では支障がないとみなし、無償版のものをインストールした。

# 予備スライド15

Winmostar PM3計算における他の物質の誤差の例

左側の数値は実際の数値

右側の数値は計算結果

エチレン : 165 ⇔ 268

ブタジエン : 217 ⇔ 312

ベンゼン : 256 ⇔ 286

# 予備スライド16

最高被占有分子軌道 (HOMO) とは

Highest Occupied Molecular Orbital

電子に占有されている最もエネルギーの高い分子軌道

最低未占有分子軌道 (LUMO) とは

Lowest Unoccupied Molecular Orbital

電子に占有されていない最もエネルギーの低い分子軌道

(この二つをあわせてフロンティア軌道と呼ばれることもある)

# 予備スライド17

PM3とは...Parameterized Model number3

計算化学において分子の電子構造の量子計算のための半経験的手法の1つである。（積分近似を基にしている。）

EF法とは

一度分子軌道とエネルギーを計算した後、少し分子構造を変えたものでも計算を行い、安定なものを選ぶを繰り返す。

（実際に配置した構造が正しい分子構造とは限らない）



# 予備スライド18

MECI法とは

配置間相互作用(CI : configuration interaction)とは、分子軌道は近いエネルギー同士で相互作用することができ、それによってより安定な軌道を生み出す場合があるということ。

# 予備スライド19

## 非経験的とは...

量子化学に基づく計算化学手法であり、方程式を解くために必要な分子積分をすべて計算する。

## 半経験的とは...

分子軌道を完全に解かず一部を実験地に基づいたパラメータで置き換えるなどして、計算をより単純にした計算方法。

# 予備スライド20

炎色反応とは  
熱エネルギーによっ  
て外郭へ移動した  
電子が元の場所へ  
戻る時に起こる発  
光。

