

高次倍音観測による振動励起状態における分子間相互作用

(関西学院大・理工) 土肥 敦之, 言上 隆之, 尾崎 幸洋

【序】液体などの凝縮相中における溶質分子は近傍に存在する溶媒分子により絶えず摂動を受けているため、その振動ポテンシャルは分子間相互作用を殆ど無視できる気相中の分子のそれとは異なっている。従って、凝縮相において観測される振動遷移の遷移エネルギーは気相中のそれと異なったものであり、また用いる溶媒によっても変化する。これら一連の変化は溶質分子と溶媒分子間の分子間相互作用が反映されていると考えることができる。A. D. Buckinghamによると、気相における振動遷移と溶媒中における振動遷移の遷移エネルギーの差をその溶媒によるバンドシフトの大きさとして定義すると、バンドシフトは溶質分子の振動ポテンシャルの非調和項と溶質 - 溶媒分子間の分子間ポテンシャルを溶質分子の基準座標で展開した項を摂動項として扱うことにより摂動論を用いて求めることができ、そのバンドシフトの大きさは振動量子数に比例することが示された。¹⁾また、バンド幅も同様に振動量子数に比例することが示されている。従って、一連の高次倍音の振動遷移における振動エネルギー、バンド幅には非調和性、溶質 - 溶媒分子間の相互作用が反映されていると考えられ、バンドシフト、バンド幅の溶媒変化や振動モードによる違いを研究することは非常に興味深い。今回は、二原子分子に近い振動として近似できる OH 伸縮振動を持ち、分子間相互作用の弱い非極性の溶媒に易溶であるフェノールを試料として用い、表 1 に示す溶媒による変化を調べた。

【実験】フェノールの OH 伸縮振動の高次倍音振動スペクトルの測定は、FT-NIR 分光器 (Spectrum One NTS, Perkin Elmer) を用い、分解能 2 cm^{-1} 、積算回数 64 回で一連のスペクトルを測定した。試料に用いたフェノールは濃度が高いと自己会合してオリゴマーを形成するので、表 1 に示す濃度で各種溶媒に希釈した。試料をセル長 1、10、100 mm のセルに封入した後、室温(25)においてスペクトルを測定した。測定したスペクトルから純溶媒のスペクトルを差し引くことにより溶媒による吸収の影響を取り除いた。

【結果】一例として各種溶媒におけるフェノールの OH 伸縮振動の第一倍音のスペクトルを図 1 に示す。ベンゼン以外の各種溶媒における OH 伸縮振動の線型はシャープでほぼガウス型で近似できる。ベンゼン溶媒においては基本音においても非対称のスペクトルを示しており、第一倍音以上では明らかなダブルレットピークが観測された。メタノール希薄溶液においてメタノールの OH 基と芳香族溶媒分子間の水素結合による錯体形成が報告されており、²⁾ フェノールでも同様な錯体が形成されていると考え、低波数側のピークを錯体形成に関与した OH 伸縮振動、高波数側にあるピークをフリーに近い OH 伸縮振動と同定した。第三倍音ではクロロホルム、塩化メチレン、二硫化炭素溶媒で非対称のスペクトル線型が観測されたが、ヘキサン、四塩化炭素溶媒におけるスペクトル線型は対称な線型を保っている。各種溶媒における OH 伸縮振動の遷移波数から振動

エネルギーの項値を求め、式(1) にフィッティングし、得られた分光定数を表 1 に示す。

$$E(v) = \omega_e(v + 1/2) - \omega_e x_e(v + 1/2)^2 \quad (1)$$

溶媒により調和振動数 ω_e は変化するが、非調和性 x_e はほぼ同じで、気体と比べてもほとんど変化は無い。各種溶媒におけるバンドシフトを振動量子数に対してプロットした結果を図 2 に示す。バンドシフトはほぼ振動量子数に比例しており、ベンゼン溶媒における錯体形成種も同様である。その比例係数は、溶質 - 溶媒分子間の分子間ポテンシャルを OH 伸縮振動座標により微分した項で表わされるため、¹⁾ バンドシフトの大きさは分子間振動ポテンシャルの OH 伸縮振動による変化の受けやすさを表わしていると考えられる。同様にバンド幅 (FWHM) の振動量子数に対する変化を図 3 に示す。バンド幅も概ね振動量子数に比例しており、バンドシフトの大きい溶媒ではバンド幅も同様に大きくなり、特にベンゼン溶媒における錯体形成種のバンド幅が顕著である。当日は他の溶質分子と温度変化についての議論を行う。

表 1 . 各種溶媒下のフェノール分子の OH 伸縮振動の分光定数

Solvents	濃度 (wt%)	ω_e (cm ⁻¹)	x_e (cm ⁻¹)	標準偏差
Gas ²⁾	-	3824.6	84.4	0.2
Hexane	0.577 %	3790.3	84.5	0.8
CCl ₄	0.589 %	3783.1	85.3	0.4
CHCl ₃	0.607 %	3778.3	87.9	4.0
CH ₂ Cl ₂	0.600 %	3754.3	83.4	3.8
CS ₂	0.619 %	3775.7	88.0	6.5
Benzene (complex)	0.620 %	3732.0	87.2	1.5
Benzene (Free)	0.620 %	3770.9	85.3	3.7

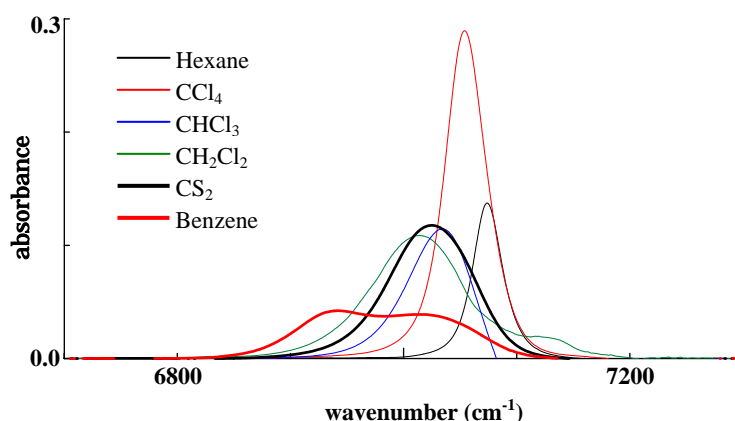


図 1 . OH 伸縮振動の第一倍音領域のスペクトル(10mm セル)

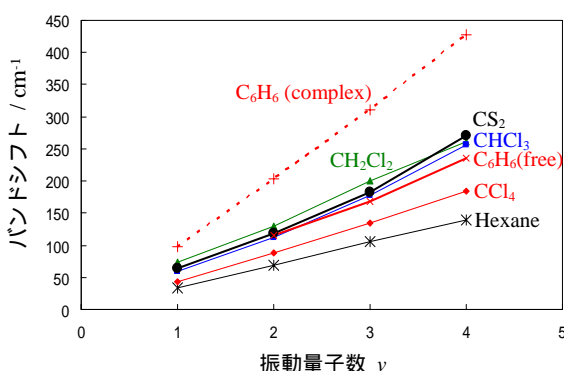


図 2 . 振動量子数に対するバンドシフト変化

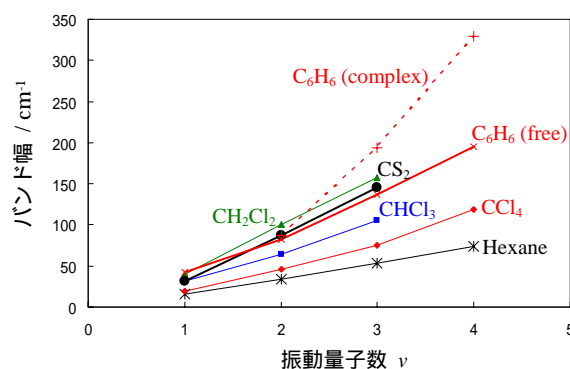


図 3 . 振動量子数に対するバンド幅(FWHM)変化

- 1) A. D. Buckingham, *Trans. Faraday Soc.* **56**, 753 (1960).
- 2) L. H. Jones and R. M. Badger, *J. Am. Chem. Soc.* **73**, 3132 (1951).
- 3) S. Ishiuchi *et al.*, *Chem. Phys. Lett.* **283**, 243 (1998).