

(富山大理) ○小林香織・金坂績

## 【緒言】

モノグリセリド-水系ゲル相では水層が二次元的に形成されることが知られている。本研究ではこのゲル相に KOCN と KSCN を溶かし赤外スペクトルを測定した。これを水溶液と比較したところ強度が異なっていることが分かった。これは振動子間のカップリングによるものと考え、その強度変化について検討した。

## 【実験】

試料であるモノパルミチンは、市販品をジエチルエーテル、ヘキサンの混合溶媒より再結晶し精製した。モノパルミチン-水系試料は、ガラス管に試料、水、KOCN、KSCN、SDS をそれぞれの重量比で計り入れ封管し、70°Cで融解後よく振とう混合し、冷蔵庫で冷却し得た。なお、SDS はモノパルミチンの 2%とした。また、水溶液試料は、市販品の KOCN、KSCN、水を水系試料と同様のモル比で計り入れ、溶解した。

赤外スペクトルは JASCO IR-810 分光器を用い、試料を KRS-5 窓板に直接挟み込み測定した。

## 【結果と考察】

図 1 に  $C\equiv N$  str.域の赤外スペクトルを示す。上段はゲル相 (水 20wt%)，下段は水溶液でのものである。また、KOCN と KSCN の全モル数は 1.0 とし、その比を 1:2, 1:1, 2:1 として測定した。2170, 2066  $cm^{-1}$  のバンドはそれぞれ  $OCN^-$ ,  $SCN^-$  の  $C\equiv N$  str.である。水溶液とゲル相での強度などの違いを明らかにするため線型解析を行った。表 1 に 2 本のバンドを Lorentzian としたときの強度比を示す。V<sup>2</sup>=0 での強度比は、モル比 1:2 の場合 0.87 から 0.62 と減少した。

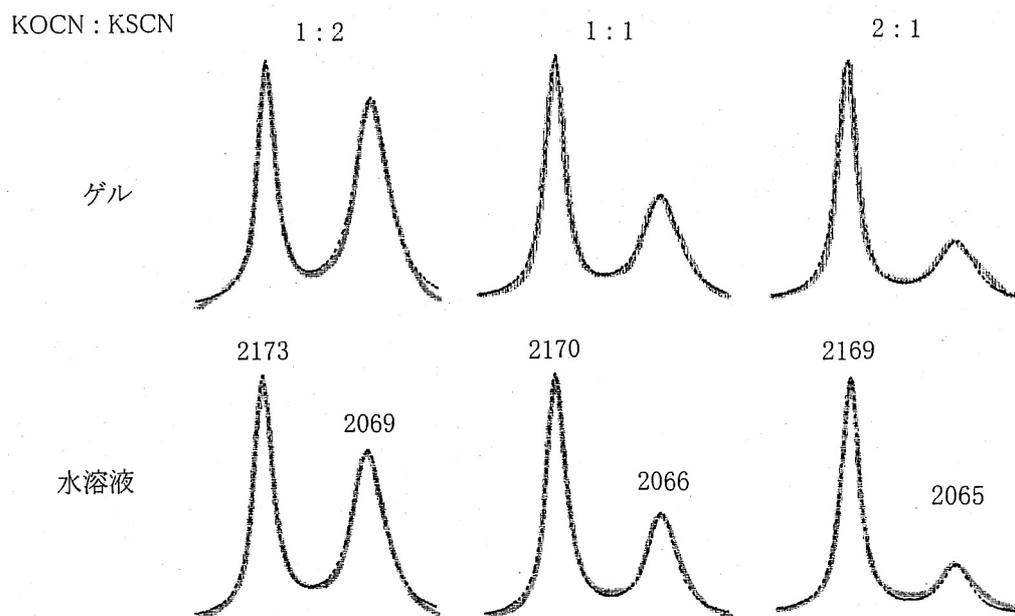


Fig.1. ゲル相(水:20wt%)と水溶液での  $C\equiv N$  str.域の赤外スペクトル

また他のモル比でも減少, 平均では約 20%減少した。一方, 水溶液, ゲル相とも強度の加成性がないことが分かった (加成性がある場合は表 1 のカッコ内の値となる)。加成性がないことおよび, 水溶液からゲル相への強度比の変化は振動子間のカップリングによると考え, 次式を用い解析を行った。<sup>1,2)</sup>

$$I(\omega) = \text{Im} \tilde{T} G T \quad (1)$$

$$G^{-1} = \begin{vmatrix} \omega_1^2 - \omega^2 - i\omega \gamma_1 & V^2 \\ V^2 & \omega_2^2 - \omega^2 - i\omega \gamma_2 \end{vmatrix} \quad (2)$$

ここで,  $\omega_i$ はバンドセンター,  $\gamma_i$ はダンピング定数,  $V^2$ は interaction である。また,  $\tilde{T} = |T_1 T_2|$ は強度パラメーター行列である。解析結果を図 1 の破線で示す。

表 1. 水溶液とゲル相での相対強度,  $I_{OCN} / I_{SCN}$ <sup>a)</sup>

KOCN:KSCN	$I_{OCN} / I_{SCN}$			
	水溶液 $V^2=0$	ゲル (水:20wt%) $V^2 \neq 0$ <sup>b)</sup>		ゲル (水:20wt%) $V^2=0$
1 : 2	0.87 (0.73)	0.83	0.62 (0.62)	
1 : 1	1.45 (1.45)	1.66	1.23 (1.23)	
2 : 1	2.29 (2.90)	3.32	1.73 (2.46)	

a) カッコ内は加成性がある場合. b) 水溶液, ゲルとも同じ値.

表 1 で水溶液, ゲル(水:20wt%)とも  $V^2 \neq 0$  の場合は加成性が成り立っており, 強度比  $I_{OCN} / I_{SCN}$  は 1.66 であった。水溶液では  $V^2 = V^2 \omega_1$  として,  $V^2 = (-2.93, 3.24i)$  であった。 $V^2$  の実部は振動双極子-双極子相互作用によるものとしてほぼ説明できる。虚部はエネルギー遷移を表しているが, 2つの振動子と  $100\text{cm}^{-1}$  近いバンドとの非調和カップリングによると言える。これより, 水溶液で強度に加成性がなかったのは振動子間のカップリングによることが明らかとなった。ゲル相では,  $V^2 = (-18.45, 0.42i)$  となり水溶液に比べて実部の絶対値が増加, 虚部は減少することが分かった。実部は水溶液と同様の双極子間の直接の相互作用に加えて, 反射電場による相互作用も働くためカップリングが増加したと考えた。一方虚部の減少よりエネルギー遷移が減少することが分かるが, これは各バンドが水溶液よりゲルでシャープになることと対応している。

また, 水 40wt.% のゲル相についても報告する。

#### 文献

- 1) A. Chaves, R. S. Katiyar and S. P. S. Porto, Phys. Rev. B **10**, 3522 (1974).
- 2) I. Kaneshaka, Asian J. Spectrosc. **5**, 57 (2001).