

2P016 KOCN - KSCN 系水溶液における C N 伸縮振動の線型とカップリング (富山大理) 小林 香織, 金坂 績

【緒言】

液体状態では異なった二つの振動子間のカップリングにより, バンド定数とともにその線型も変化すると考えられる。本研究では KOCN - KSCN 系水溶液についてさまざまな濃度で C N str.域の赤外スペクトルを測定した。これを Lorentzian として解析したところ赤外強度に加成性は見られなかった。これは OCN⁻ と SCN⁻ の C N 伸縮振動子間のカップリングによるものと考え検討した。また, 振動双極子 - 双極子相互作用によるカップリング定数についても検討した。

【実験】

KOCN - KSCN 系水溶液は, 市販品の KOCN と水から再結晶した KSCN を用いた。全濃度 C_T (mol l⁻¹) は 1.0, 2.0 とし, KOCN に対する KSCN のモル比, m_R , は 1.0, 2.0, 3.0 とした。また, KOCN および KSCN 単独の水溶液も調製した。そのさい, それぞれの濃度は 0.5 - 4.0 および 0.5 - 2.0 mol l⁻¹ とした。

赤外スペクトルは JASCO IR-810 分光器を用い, 試料を KRS-5 窓板に挟み込み室温で測定した。測定にはスペーサーとして薄いアルミニウムハクを用い, また試料と KRS-5 窓板との反応を避けるため, 薄いポリエチレン膜を使用した。

【結果と考察】

図 1 に $C_T=1.0$ の C≡N str.域の赤外スペクトルを青線で示す。 m_R は上から順に 3.0, 2.0, 1.0 であり, 2170, 2068 cm⁻¹ のバンドはそれぞれ OCN⁻, SCN⁻ の C≡N str.である。

KOCN と KSCN 単独の水溶液の赤外スペクトルではバンドがわずかに非対称であることが分かった。また OCN⁻, SCN⁻ のバンド幅は濃度の増加に対してそれぞれ増加, 減少した。したがって, KOCN 水溶液での変化はイオン間の相互作用によると考えられる。一方, KSCN 水溶液では motional narrowing が起こっていると考えた。これらの結果に基づいて KOCN - KSCN 系水溶液での振動カップリングについて検討した。KOCN, KSCN 単独の水溶液から得られた非対称性を考慮し, 次の線型応答関数^{1,2)}を用いて解析した。

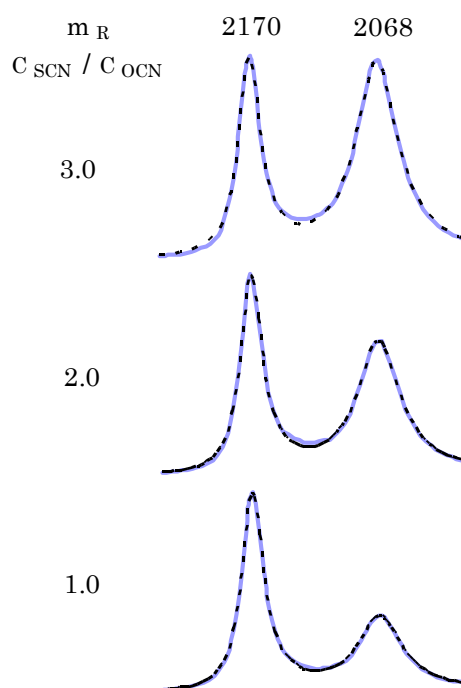


図 1. KOCN - KSCN 水溶液の C N str.域の赤外スペクトル

$$I(\nu) = (\nu - \nu_0) \text{Im} \tilde{T} G T \quad (1)$$

$$G^{-1}(\nu) = \begin{vmatrix} \frac{1}{2} - \frac{\nu^2 - i}{V^2} & 1 \\ V^2 & \frac{1}{2} - \frac{\nu^2 - i}{V^2} \end{vmatrix} \quad (2)$$

ここで ν_0 はバンドセンター, γ はダンピング定数, V^2 および V'^2 は複素カップリング定数である。また, $\tilde{T} = |t_1 \ t_2|$ は強度パラメーター行列である。 V^2 と V'^2 は濃度により異なるが次式のように濃度に一次を仮定した。

$$V_{ij}^2 = c_j f_i$$

f の実部 f^r は振動双極子 - 双極子相互作用によるものであり, 虚部 f^i はエネルギー遷移を表しており, 非調和カップリングによると言える。図 1 に $f = 0$ でのスペクトルの解析結果を破線で示す。また, 表 1 には $f = 0$ での相対強度 I_R (I_{OCN^-} / I_{SCN^-}) と $f \neq 0$ でのバンド定数を示す。

表 1. $C = N$ str. の相対強度, I_R , とバンド幅,

$c / \text{mol l}^{-1}$		$f=0$	$f \neq 0$
OCN^-	SCN^-	I_R	I_R
			SCN^- OCN^-
0.25	0.75	0.54 (0.48)	0.49 20.33 41.01
0.33	0.67	0.80 (0.72)	0.73 20.54 41.45
0.5	0.5	1.44 (1.44)	1.41 20.76 41.98
0.5	1.5	0.62 (0.48)	0.51 20.97 37.02
0.67	1.33	0.91 (0.72)	0.74 21.12 37.57
1.0	1.0	1.59 (1.44)	1.41 22.30 39.84

ここで $f = 0$ でのかっこ内の値は $C_T=1.0$, $m_R=1.0$ を基準に加成性が成り立つ時の値を示している。ここから明らかなように $f = 0$ では I_R に加成性は見られなかった。これは振動カップリングによると考えた。

また $f \neq 0$ の場合は, 赤外強度におおよその加成性が見られ, バンド幅は $KOCN$, $KSCN$ 単独の水溶液の場合と比較してブロードになった。この変化からも振動カップリングがあることが確認された。ここで得られた f^r の値は, $C_T=1.0$ で 2.47 cm^{-1} , $C_T=2.0$ で 3.09 cm^{-1} であった。また OCN^- と SCN^- イオン間の平均の距離を求めたところ, 7.1 \AA と大きいことが分かり, f^r の値が小さいのはこのためであると考えた。 f^r の値については振動双極子 - 双極子相互作用エネルギーから詳細に検討した。

References

- 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).