

2P131

アルコール/水系の C-O 伸縮振動における noncoincidence 効果 (広島大院理^{*}, 広島大総科^{**}) 柳井雄樹^{*}, 高須雄一^{**}, 江幡孝之^{*}

【序】液体のラマン散乱の測定において、入射光の偏光方向に平行な散乱光 (S_{\parallel}) とそれに垂直な散乱光 (S_{\perp}) の 2 種のスペクトルを得ることができる (図 1 参照)。 S_{\parallel} は等方性成分と異方性成分からなり、 S_{\perp} は異方性成分から成り立っている。両成分の振動数は同一の分子振動に由来するものであればほ

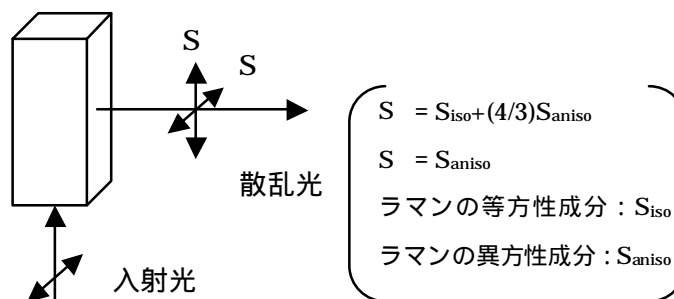


図 1 . 偏光ラマンの原理

とんど一致する。しかし、分子のまわりの環境や振動モードの種類によっては 2 つの成分の振動数が同一の分子振動に由来しても異なることがあり、この現象は noncoincidence 効果 (NCE) とよばれる。この効果はこれまで数多くの C=O 伸縮振動について確認されている。NCE は遷移双極子間相互作用が最も主要な相互作用であるため、分子間の相互作用や相対配向等を調べる手段として有用であることがわかっている。本研究では、アルコール水溶液の C-O 伸縮振動について NCE を調べ、この効果とアルコール分子同士の相互作用の関係を調べることを目的とした。

【実験】本研究ではアルコールにメタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、t-ブタノールを用いて純液体および 0.1m.f~0.9m.f の濃度範囲で 0.1m.f ごとに水溶液をつくり、偏光ラマンスペクトルを測定した。

【結果と考察】メタノール、エタノール、2-プロパノール純液体および水溶液について NCE を観測することができた。一方、1-プロパノールと t-ブタノールの純液体と水溶液では NCE は観測されなかった。表 1 にメタノール、エタノール、2-プロパノールについて純液体の場合の測定結果を示す。今まで NCE が観測されている物質では、そのほとんどが等方性成分のほうが異方性成分よりも低波数側に現れるが、今回 NCE を観測したアルコールの C-O 伸縮振動は、等方性成分が異方性成分よりも高波数側に現れた。表 1 からわかるようにメタノールが一番大きな NCE を示している。

物質名	a) の波数値 (cm ⁻¹)	b) の波数値 (cm ⁻¹)
メタノール	1036	6.4
エタノール	884	2.5
	1053	1.9
	1097	3.2
2-プロパノール	821	1.9
	1133	1.9
	1166	3.2

表 1 . NCE が観測できたアルコール純液体の波数値とその効果

a) S_{\parallel} の波数値 b) S_{\perp} の波数値

図2～7にNCEが観測できたバンドのスペクトルと濃度依存性を示す。図から分かるように水溶液はアルコール濃度が低くなるに従い振動数が低下し、等方性成分と異方性成分の差がほとんど無くなっていく。このNCEが消失していく理由はアルコール分子どうしの距離が遠くなり、相互作用しにくくなるためだと考えられる。今後は水素結合の影響を調べるため無極性溶媒を用いて、NCEの挙動について研究を行う。

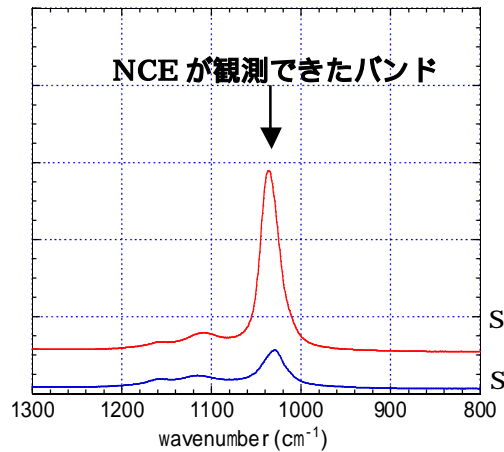


図2．メタノール純液体のラマンスペクトル

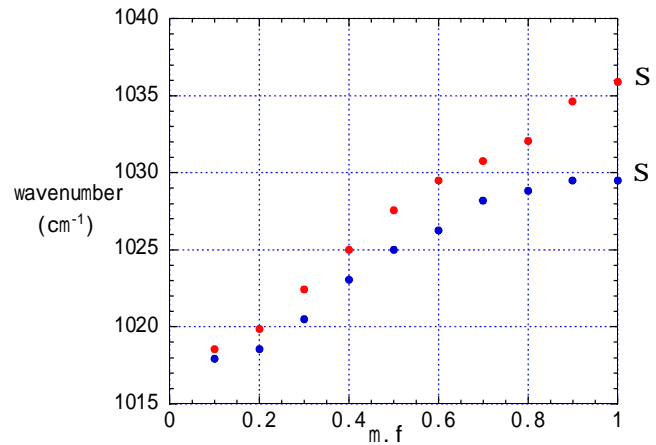


図3．メタノール水溶液のNCEの濃度依存性

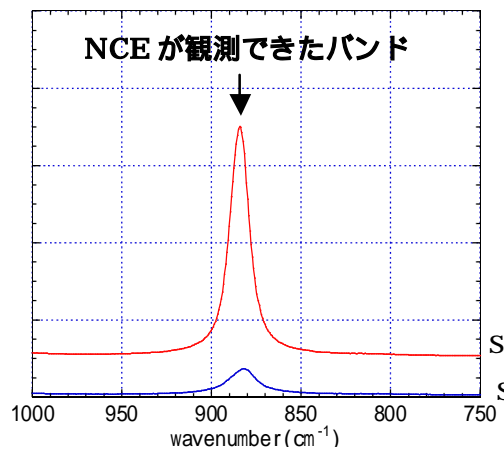


図4．エタノール純液体のラマンスペクトル

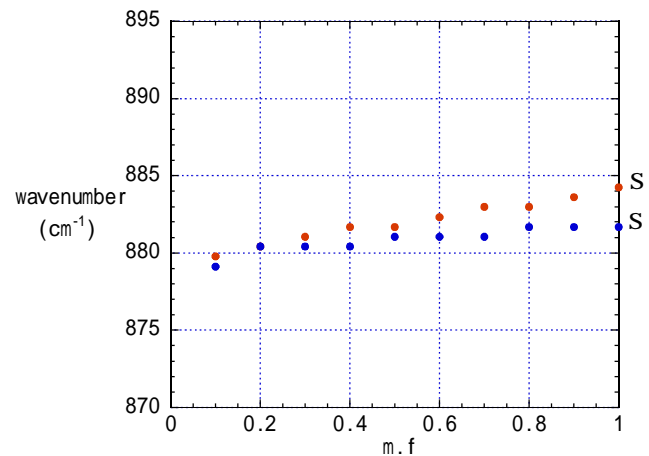


図5．エタノール水溶液のNCEの濃度依存性

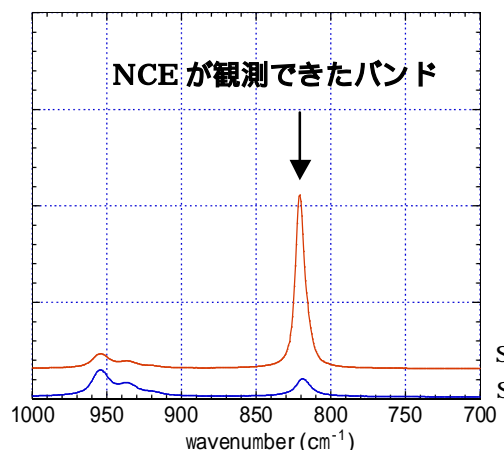


図6．2 - プロパノール純液体のラマンスペクトル

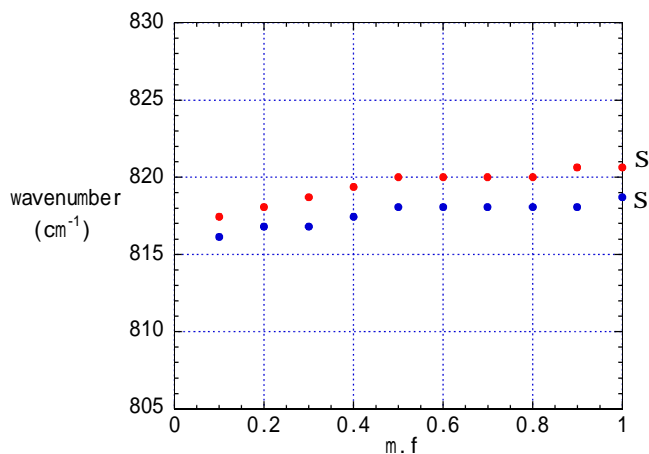


図7．2 - プロパノール水溶液のNCEの濃度依存性