

1P096 2成分溶液中におけるニトロベンゼン分子の秩序形成

ーラマン Non - Coincidence Effect を用いた考察ー

(学習院大理) ○長谷川厚子, 仲山英之, 石井菊次郎

【序】ニトロベンゼン (NB) の Cotton-Mouton 効果 (磁気複屈折) は他の有機溶媒と比べ非常に大きい。このことから、NB 分子は液体中で会合体を形成し、印加磁場に対して集団で配向しているのではないかと考えた。一方、NB を含む 2 成分溶液の Cotton-Mouton 効果の濃度依存性から、NB 分子がクラスターを形成する傾向は共存する第 2 成分によって異なることが推察される (図 1)。

上記の研究を背景として、溶液中の NB 分子の秩序形成についてより詳細に調べるため、2 成分溶液の分光学的特性の濃度依存性を調べている。溶液の構造を反映する分光学的現象として、ラマンスペクトルの偏光成分間の波数のずれが生じる現象があり、Non-Coincidence Effect (NCE) とよばれている。私たちは、さまざまな溶液中で NB 分子の NO_2 対称伸縮バンドの NCE を濃度を変えて測定し、NCE に関する Logan の理論 [1] を適用し考察を行った。

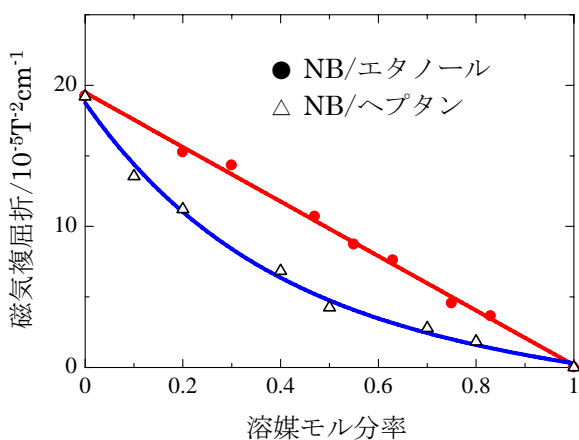


図 1 溶媒中の NB 磁気複屈折の濃度依存性

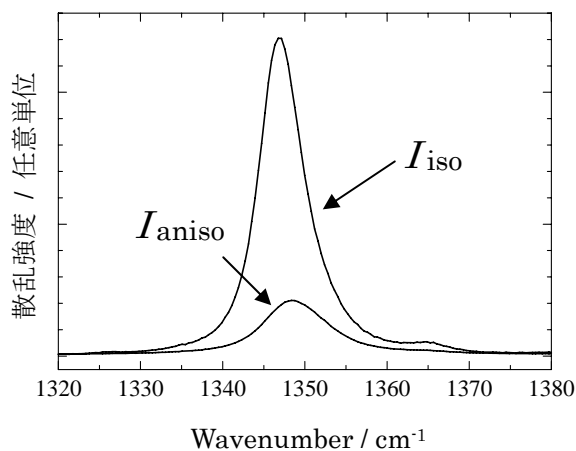


図 2 NB/エタノール溶液の偏光スペクトル (NB モル分率 : 0.5)

【実験】NB と共存させる溶媒としてエタノール、ヘプタン、ベンゼンを用い、さまざまな濃度に調整した。それらを試料とし、 Ar^+ レーザーの 514.5nm 光を励起光として、SS 偏光および PS 偏光の条件でラマンスペクトルを測定した。SS 偏光スペクトルと PS 偏光スペクトルには $I_{SS} = I_{iso} + (4/3) I_{aniso}$, $I_{PS} = I_{aniso}$ の関係でスペクトルの等方性成分 I_{iso} と異方性成分 I_{aniso} が含まれる。解析した結果分離された I_{iso} , I_{aniso} の例を図 2 に示した。このような結果を用いて等方性、異方性各成分の 1 次モーメント M を求め、その波数差 $\Delta = M_{aniso} - M_{iso}$ の濃度依存性を調べた。

【結果と考察】NB/エタノール溶液について、 NO_2 対称伸縮バンドの等方性および異方性成分そ

それぞれの1次モーメントの濃度依存性を、図3に示した。

溶液中にエタノールが増すにつれ各成分とも高波数にシフトする。これはNB分子よりもエタノール分子の電子分極率が小さいことを反映していると考えられる。一方、これらの成分間の波数差 Δ は減少する傾向がみられる。これはNB分子間の振動相互作用が弱まり、NCEが小さくなるためである。

Loganの理論[1]によれば、ラマン散乱の等方性、異方性成分の振動数 ν_{iso} 、 ν_{aniso} の差は振動の遷移双極子モーメント、分子の大きさ、液体中の分子の動径分布関数等によって複雑な関数で表現され、2成分溶液の場合、さらに濃度と溶媒分子の特性に依存する。しかし、いくつかのパラメータはまとめて分子の定数とすることができ、溶液における一方の化合物の $\nu_{\text{aniso}} - \nu_{\text{iso}}$ 、すなわちNCE、を純液体での値で規格した相対的なNCEは、溶液濃度を含む経験的な関数で近似することができる。

私たちは純ニトロベンゼンのラマンスペクトルから求めた等方性、異方性成分の1次モーメントの差 $M_{\text{aniso}} - M_{\text{iso}}$ を Δ_0 とおき、エタノールとの2成分溶液におけるNCE $\Delta(x_{\text{NB}})$ との比 $\Delta(x_{\text{NB}}) / \Delta_0$ をとったところ、図4に示す結果を得た。実験値はLoganの理論にもとづく予想であり、実験値はこれとよい対応をしている。

分子の形状を球とみなすなど、さまざまな近似を行った上記の理論に比較的良い対応を示す上記の結果は、NB/エタノール2成分溶液においては組成に強く依存する構造形成が起こっていないことを示唆している。第2成分をヘプタンあるいはベンゼンに変えた場合においても類似の結果を得つつあるので、NCEという分光現象を通して見るかぎり、磁気複屈折におけるNB液体の特異性は理解しがたい。

【参考文献】

- [1] D. E. Logan, Chem. Phys. **103**, 215 (1986).

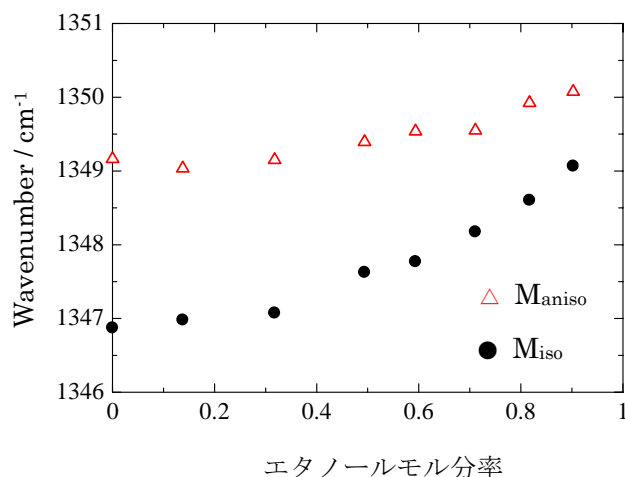


図3 NB/エタノール溶液の1次モーメントの濃度依存性

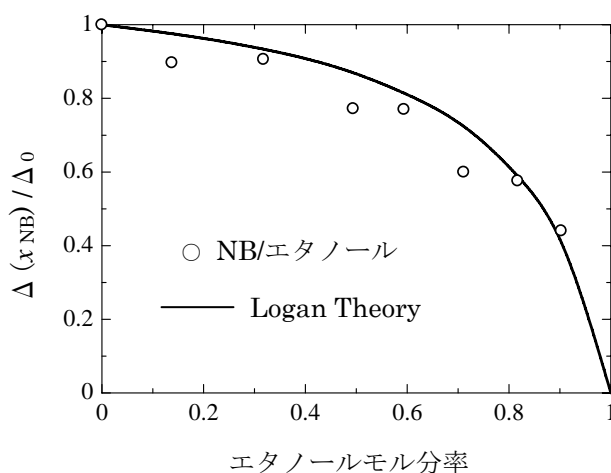


図4 NB/エタノール溶液のNCEとLoganの理論による比較