

## ラマン散乱による 水・エタノール二成分混合系の研究

筑波大院・数理物質科学研究科 佐藤 真理、狩野旬、小島誠治

水・アルコール二成分混合系において低振動ラマン散乱<sup>1-3)</sup>、超音波<sup>4)</sup>、誘電緩和<sup>5)</sup>、ブリルアン散乱<sup>6)</sup>などの測定から分子レベルで理想状態に混ざっている物性とは異なる振る舞いが観測されてきた。これまで溶液中のクラスターの存在での議論が行われてきたが、実験で直接的にその存在を確認された例は少なく、いまだ明らかにされていない。

低振動ラマン散乱測定では、まず西らが水・エタノール混合液の状態密度スペクトルが、純成分スペクトルの足し合わせで再現できることから、溶液内がミクロな相分離状態にあると報告<sup>1)</sup>をした。その後、天羽らが $40\text{ cm}^{-1}$ 以下において動的感受率虚部スペクトルで先に述べた足し合わせからのずれがあり、緩和モードで水-エタノールの協同運動が見られると解釈した<sup>3)</sup>。これまでの報告でエタノール濃度 $20\text{ mol}\%$ において変曲点があるということから、今回はこの濃度付近を詳細に調べ、高振動数領域のラマン散乱実験の結果と併せて報告をする。

図1に低振動ラマンスペクトルから得られた動的感受率虚部 $\chi''(\nu)$ のスペクトルの濃度依存性を示す。得られたスペクトルを水、エタノールの純成分のスペクトルの足し合わせの解析を行った。 $\chi''(\nu) = w \chi''_{\text{water}}(\nu) + e \chi''_{\text{ethanol}}(\nu)$  ( $w, e$ : 係数) この結果、図2に示すように足し合わせにより約 $150\text{ cm}^{-1}$ 以上の振動数領域においては再現されたが、それ以下においてずれが見られた。最も大きなずれは低振動側に見られるが、 $150\text{ cm}^{-1}$ 付近においてもずれが見られることから、緩和モードなどにおいて水とエタノール分子の顕著な協同運動が見られる。一方、水の分子間振動がO-Oの伸縮振動モード、O-O-Oの変角振動モードがそれぞれ $50, 180\text{ cm}^{-1}$ にあることから分子間振動においても水・エタノール分子による協同運動があると考えられる。係数の濃度依存性を図3に示す。 $22.5\text{ mol}\%$ 以下においては濃度に対して直線的な変化をしており、この濃度は誘電測定による緩和時間の変曲点 $20\text{ mol}\%$ と近い値である。<sup>5)</sup>

図4に重水・エタノール二成分混合系の高振動数領域にある分子内のOH伸縮振動バンドの濃度依存性を示す。この図からエタノールのOH基が濃度に敏感に変化していく、つまり水とエタノール分子の分子間水素結合が混合状況で変化していく様子が分かる。それに対して低振動ラマン散乱の結果からは水-エタノール分子の協同運動

による特徴的な分子間振動でモードの同定は難しいが、明らかに  $150\text{ cm}^{-1}$  以下で二成分混合系に特徴的な協同運動が出現していることが明らかになった。

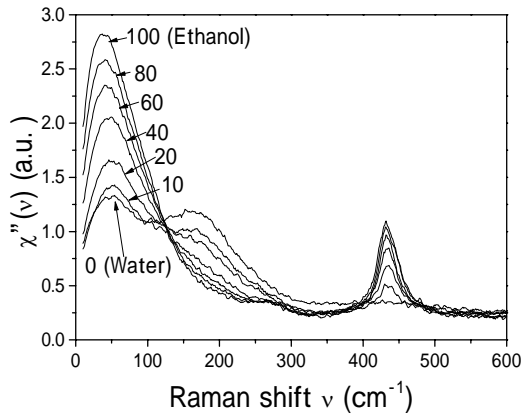


図 1.  $\chi''(\nu)$  スペクトルの濃度依存性。エタノール濃度 0(water),10,20,40,60,80,100 mol%。

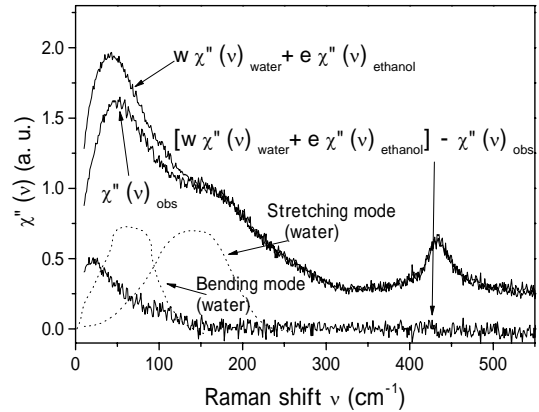


図 2.  $\chi''(\nu)$  スペクトルの純エタノールと純水のスペクトルによる足し合わせの解析結果。(16 mol%)

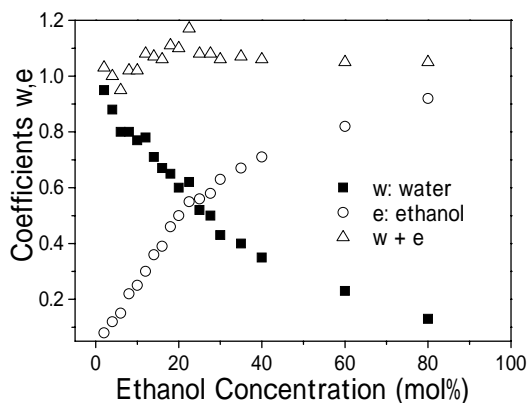


図 3.  $\chi''(\nu)$  スペクトルの ( $150 - 600\text{ cm}^{-1}$ ) 線形足し合わせによる各成分の係数の濃度依存性。

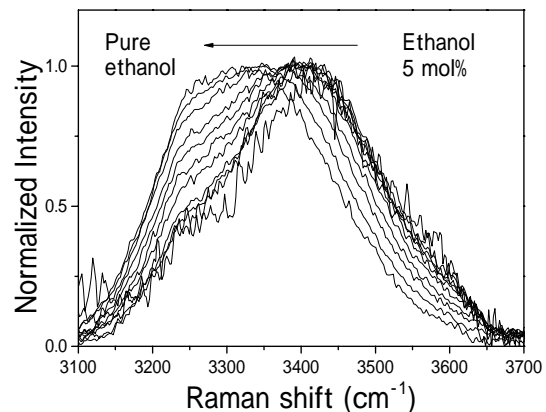


図 4. 重水・エタノール二成分混合系における OH バンドの濃度依存性。

- 1) N. Nishi and K. Egashira, *J. Phys. Chem. B.* **102**, 4054 (1998).
- 2) K. Yoshida and T. Yamaguchi, *Z. Naturforsch.* **56 a**, 529 (2001).
- 3) Y. Amo and Y. Tominaga, *Chem. Phys. Lett.* **320**, 703 (2000).
- 4) G. D'Arrigo and A. Paparelli, *J. Chem. Phys.* **88**, 405 (1988).
- 5) J. -Z. Bao, M. L. Swicord and C. C. Davis, *J. Chem. Phys.* **104**, 22 (1996).
- 6) M. Sato, Y. Ike, J. Kano and S. Kojima, *AIP conf. Proc.* **832**, 291 (2006).