



Title	水・アルコール二成分混合系の動的構造 : レーラー・ブリュアン・ラマン散乱
Author(s)	天羽, 優子; Amo, Yuko; 富永, 靖徳 他
Description	2章 水系物質の物性研究フロンティア
Citation	低温科学, 64, 135-140
Issue Date	2006-03-22
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/8326
Type	departmental bulletin paper
File Information	TEION135-140.pdf





水・アルコール二成分混合系の動的構造

～レーリー・ブリュアン・ラマン散乱～

天羽 優子 山形大学, 富永 靖徳 お茶の水女子大学

水・アルコール2成分混合系に対して、レーリーブリュアン散乱と低振動数ラマン散乱を測定した。レーリーブリュアン散乱からは Landau-Placzek 比を求めた。低振動数ラマン散乱は、系の動的感受率 $x''(\nu)$ に直した。Landau-Placzek 比の濃度依存性からは、アルコールの濃度 12 mol% で濃度揺らぎが最大になることがわかった。 $x''(\nu)$ は、分子間振動領域については、混合物のスペクトルが純物質のスペクトルの重ね合わせで再現できたが、 40 cm^{-1} では重ね合わせからのずれがみられ、単純なミクロ相分離モデルでは混合状態を説明できないことがわかった。

1. はじめに

水とアルコールなどの有機溶媒を混合したときの、ミクロな混合状態については、以前から研究が行われてきた。

水と、メタノールやエタノールなどの炭化水素の長くないアルコールは、任意の濃度で混合し、見た目も透明である。このことは、光のスケールでは水とアルコールが均一に混じっていることを示している。しかし、光のスケール以下では、何らかの不均一が生じているのではないかと、ということがこれまでに指摘されてきた。つまり、混合割合によって、ミクロに見た場合の混じり方が違っているのではないかとということである。

これまでに NMR, 超音波吸収, 誘電緩和測定, 小角 X 線散乱などによって、水とアルコールの混合状態の研究が行われてきた。測定方法によって、何をプローブとして、どのようなスケールの現象を観測するかが異なるために、実験データとその解釈は、水・アルコールの混合という現象の一部を見ることになる。このため、ある測定方法で得られた結果を、他の測定方法による結果と比較し、より矛盾のないモデルを考えていかなければならない。

本稿では、Rayleigh-Brillouin 散乱と低振動数ラマン散乱で水・アルコール混合系を観測したときの混合状態とその解釈について述べる。

2. 実験

2.1 試料

メタノール, エタノール, 1-プロパノール, 2-プロパノール(和光純薬)に、イオン交換後蒸留し, milli-Q Jr. (Milipore) を用いてさらに精製した純水を混合し、試料溶液とした。濃度は、純水から純アルコールまでの

全濃度範囲で変化させた。

2.2 Rayleigh-Brillouin 散乱

水やアルコールの Brillouin 散乱ピークは、 $\pm 0.2\text{ cm}^{-1}$ 付近に存在する。このため、Rayleigh-Brillouin 散乱を測定するには、干渉分光を行うか、高分解能分光器を使用する。本稿で報告する実験では、ダブルモノクロメータ DMDP2000 (SOPRA) を用いた。分解能は 0.025 cm^{-1} である。励起光には、Nd:YAG レーザー (DPSS532 200mW, COHERENT; Verdi 500mW, COHERENT) を使用した。また、測定を通じて光学配置を保つためにフローセルを用いて試料の交換を行った。試料中のゴミによる散乱を防ぐため、測定前に $0.2\text{ }\mu\text{m}$ のフィルターで濾過してからフローセルに導入した。測定は全て室温で行った。

2.3 低振動数ラマン散乱

300 cm^{-1} 以下の偏光解消ラマンスペクトルの測定には、Ramanor U1000 (Jobin-Yvon) を用いた。励起光として、Ar イオンレーザーの 488.0 nm を用いた。測定したスペクトルの強度の比較を行うために、フローセルを用いて測定した。

低振動数ラマン散乱の散乱強度は、励起光の波長に近いところで急激に増加し、スペクトルの詳細が Rayleigh-wing に隠されてしまう。また、散乱強度が振動数の 4 乗に比例するという効果も入っている。このため、Bose-Einstein 因子と振動数の 4 乗で割って、動的感受率 x'' に直して議論する(式(1))。 $I(\nu)$ は実測されたラマン散乱強度、 $n(\nu)$ は Bose-Einstein 因子、 ν_i は絶対波数 cm^{-1} で表した励起光の振動数、 ν は cm^{-1} で表したラマンシフト、 K は装置に依存する定数である。

$$x''(\nu) = K(\nu_i - \nu)^{-3} [n(\nu) + 1]^{-1} I(\nu) \quad (1)$$

光散乱のエネルギーは振動数の 4 乗に依存するが、実

際に測定しているのは $h\nu$ の単位でやってくる光子の数である。このため、観測された光子の数はすでに ν で割ったものになる。従って、式(1)では、振動数の4乗ではなく3乗で割っている。

3. 結果と考察

3.1 Rayleigh-Brillouin 散乱

図1に、エタノール水溶液のレイリーブリルアン散乱のスペクトルを示す。

レイリー散乱の強度は、単原子液体の場合、比熱比を γ とすると、 $1-\gamma$ になる¹⁾。水は比熱比が1に近いので、レイリー線の強度がほとんど無い。

アルコールを加えていくと、ブリルアン散乱の強度はさほど増加しないが、レイリー散乱の強度が顕著に増加する。さらに加えていくと、レイリー散乱とブリルアン散乱の強度が共に増加し、純アルコールのスペクトルへと徐々に近づいていく。このスペクトルを解析するために、レイリー成分についてローレンツ型、両サイドのブリルアンピークには減衰振動の感受率を対応させて、最小二乗法によりフィッティングを行い、レイリー線とブリルアン線の分離を行った。

図2に、フィッティングにより求めたレイリー散乱とブリルアン散乱の線幅を示す。ブリルアン散乱の線幅の変化の濃度依存性は、データのばらつきが大きくはつきりしないが、ほぼ 0.06 cm^{-1} 程度である。レイリー線の線幅は本当はもっと細いが、この測定で用いた分光器の分解能が約 0.02 cm^{-1} であるため、分解能の幅と同じになっている。

図3は、アルコール水溶液の Landau-Placzek 比の濃

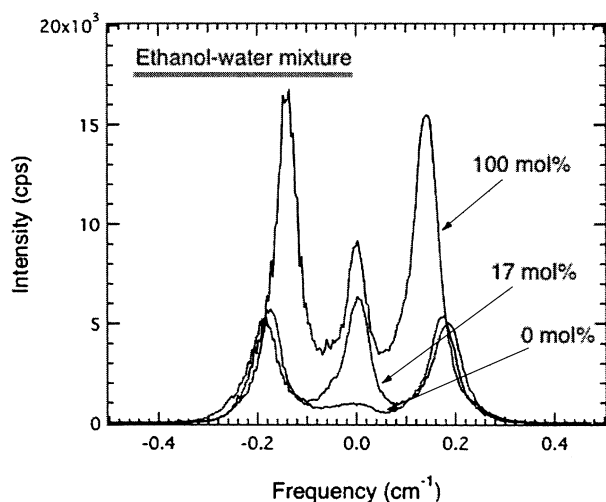


図1：エタノール水溶液のレイリーブリルアン散乱

度依存性である。横軸は、アルコールのモル%で、縦軸は、レイリー散乱と両側のブリルアン散乱の積分強度比である。

エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール水溶液では、アルコールの濃度が12 mol%で、Landau-Placzek 比が極大値となっている。メタノール水溶液では、60 mol%まで Landau-Placzek 比は単調に増加し、それより高濃度側ではほとんど変化していない。極大値となる濃度は、アルコールの種類によらず一定であることから、アルコールの性質ではなく水の性質によって極大値をとる濃度が決まっていると考えられる。

Landau-Placzek 比の極大値は、アルコールの炭化水素の長さが増えるほど大きくなる。分子量が同じである1-プロパノール、2-プロパノールでは、直鎖の1-

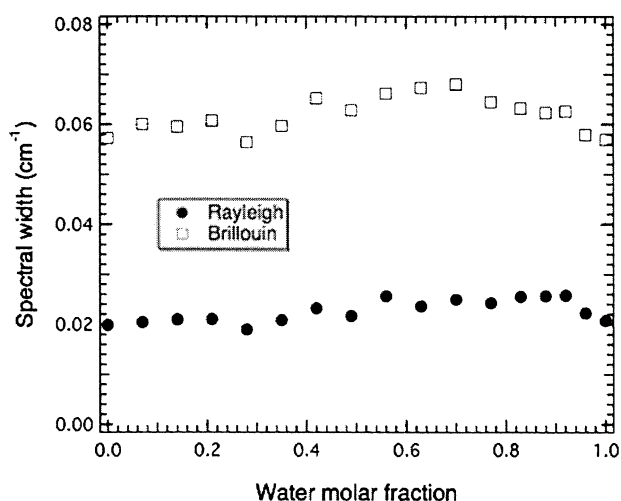


図2：エタノール水溶液のレイリー散乱とブリルアン散乱の線幅

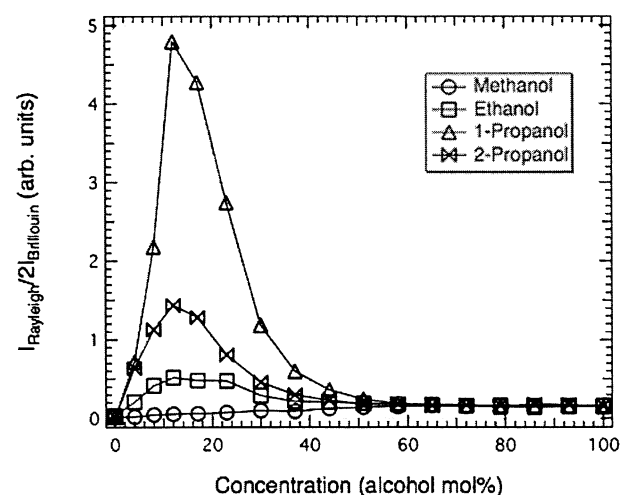


図3：アルコール水溶液の Landau-Placzek 比

プロパノールの方が極大値が大きい。

もし、試料中に混入した小さなゴミが入っていれば、レイリー散乱の強度が増加する。水またはアルコールに混入したゴミがフィルターを通過してしまった場合、混合比に比例してレイリー散乱強度が変化することが予想されるが、測定結果はそうになっていない。従って、ゴミの混入の影響はないと考えられる。多原子液体の場合は、分子の並進運動と内部自由度の自由度のカップリングがブリルアンピークの強度を下げてレイリー散乱の強度を上げる効果をもたらす。これは、Mountain peak として知られている^{2,3,4}。

散乱条件が $k=0$ から外れた場合にも、レイリー線の散乱強度が増加する^{5,6}。この実験では測定を 90 度散乱で行っており、試料が可視光に対して透明であることから、ほぼ $k=0$ に近い状態で測定できていると考えてよい。

さらに、液体の組成が多成分である場合の Landau-Placzek 比は、次のように表される^{7,8,9}。

$$J = (\gamma - 1) + MC_s^2 \sum_{i=2}^n \Delta_{ii}^{-1} \left\{ \sum_{j=2}^i \left[\frac{1}{\rho} \left(\frac{\partial \rho}{\partial x_j} \right)_{p,T,x_{k \neq j}} + \frac{\alpha_j - \alpha_1}{\sum_{k=1}^n n a_k x_k} \right] \beta_{i,i-j} \right\}^2$$

ここで、 C_s は音速、 M は粒子の平均質量、 α_i は分子の分極率である。 x_i は i 番目の成分の割合である。また、

$$\Delta_{2,ij} = \left(\frac{\partial \bar{\mu}_i}{\partial x_j} \right),$$

$\Delta_{m+1,ij} = \Delta_{m,ij} - \Delta_{m,m} \Delta_{m,mj} / \Delta_{m,mm}$, $\bar{\mu}_i = \mu_i - \mu_1$ である。 μ_i は i 番目の成分の化学ポテンシャルである。つまり、多成分の場合は、濃度揺らぎの影響を受ける部分が Landau-Placzek 比に入っていることになる。

一方、液体の超音波吸収は濃度揺らぎに比例することがわかっている¹⁰。1 価アルコール水溶液の超音波吸収の結果は、図 3 に示した結果と定性的に一致している¹¹。また、比熱比 γ の濃度依存性は、どのアルコール溶液においてもアルコールの少ない領域で局地を示してはいない。従って、Landau-Placzek 比の振る舞いは、主に水とアルコールの濃度揺らぎの効果を観測していると考えられる。

類似の情報を得る手段として、西川らが行った小角 X 線散乱による密度揺らぎの測定がある^{12,13}。この測定では、水・アルコール、水・水、アルコール・アルコールの粒子密度揺らぎを求めることができる。エタノール水溶液と 1-プロパノール水溶液について、アルコール分子の数揺らぎが、アルコールのモル分率 0.15 で最大になる。この濃度は、Landau-Placzek 比が最大となる濃度に

近い。

3.2 低振動数ラマン散乱

図 4 に、エタノール水溶液の低振動数ラマン散乱のスペクトルを示す。(1)式によって、動的感受率になおしたものである。図中の数値は、水のモル分率で、1.00 が純水、0.00 が純エタノールである。130 cm^{-1} 付近に isosbestic point が存在する。

Egashira らは、エタノール水溶液の低振動数ラマン散乱の測定を行い、スペクトルを x'' ではなく $\nu x''$ であらわした¹⁴。さらに、得られたスペクトルを純水と純アルコールの重ね合わせでフィッティングし、全ての濃度においてスペクトルを再現できることを報告した。Egashira らの測定した領域の散乱は、分子間振動に由来するモードが現れる領域である。分子間振動が混合しても互いに独立に振る舞うことから、Egashira らは、数値計算の結果も合わせて、水とエタノールはマイクロ相分離した状態で混合しているというモデルを提案した。

Egashira らが用いた $\nu x''$ スペクトルは、ラマンシフトを掛けているため 100 cm^{-1} 以下では急に強度が弱くなり、ラマンスペクトルの最低振動数モードの状態を評価することはできない。そこで、我々は、 $\nu x''$ ではなく x'' を用いることにした。

我々はこれまでに、水の同位体やエタノール水溶液の低振動数ラマン散乱の現象論的解析をするのに、最低振動数モードには緩和型の関数を、それ以外には減衰振動をあてはめてパラメータフィットする方法をとってきた。しかし、エタノール水溶液の分子間振動領域が純物質の重ね合わせで再現されるのであれば、水溶液に対して緩和モードと振動モードの重ね合わせをあてはめてもうまくいかないことが予想される。実際、純水からフィッ

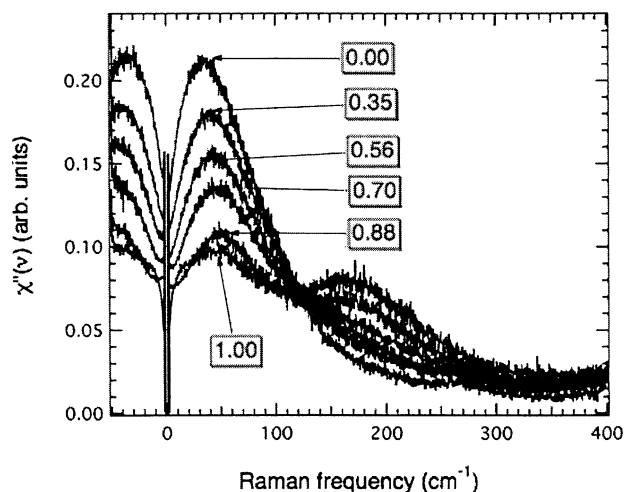


図 4：エタノール水溶液の低振動数ラマン散乱スペクトル

ティングを行ったときと純アルコールからフィッティングを行った時では、途中の濃度でパラメータの収束先が異なってしまい、いずれを採用するべきか決めることができなかった。

そこで、分子間振動領域については Egashira らが行ったように純物質のスペクトルで水溶液のスペクトルを再現することを試み、再現できない領域がどこにどのように現れるかを調べることにした。

図 5 に、水のモル分率 0.83 におけるスペクトルを示す。 x'' が測定結果で、 $ax'' + bx''$ は、 40 cm^{-1} から 400 cm^{-1} までの範囲の x'' を最も良く再現するように純物質の重ね合わせで最小 2 乗法でフィッティングを行った結果である。 $(ax'' + bx'') - x''$ は、重ね合わせとフィッティングの差スペクトルである。

フィッティングする範囲は、振動数の低い方をどこまで入れるか変化させてみて、範囲が広すぎて全体が再現できなくならないように決めた。

差スペクトルを見ると、 40 cm^{-1} から 400 cm^{-1} の分子間振動領域では、実測したスペクトルが純物質の重ね合わせでよく再現できていることがわかる。また、重ね合わせからのずれは 40 cm^{-1} にあらわれている。全ての濃度範囲において、実測値の強度の方が重ね合わせたものの強度より小さくなるようにずれた。

図 6 に重ね合わせの係数の濃度依存性を示す。 a が純水の強度、 b が純エタノールの強度である。フィッティングに際しては、 a 、 b に特に拘束条件は与えていない。図 6 の結果は、 Egashira らの結果をほぼ再現した。それぞれの値が 0.5 になる濃度は、水のモル分率 0.68 付近となり、 a 、 b ともに濃度に対しては直線ではなくゆるやかな

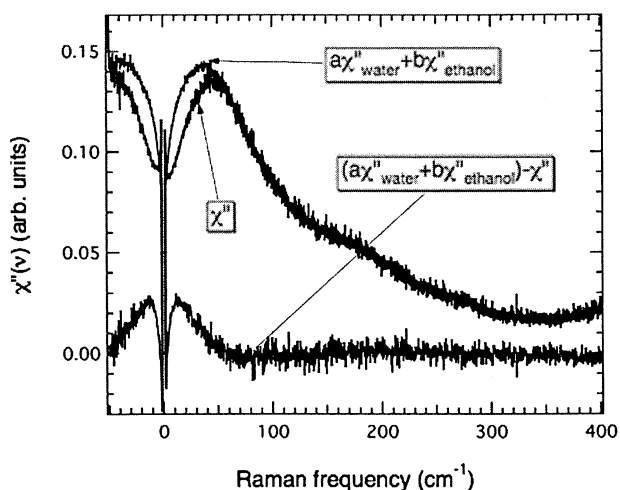


図 5：水のモル分率 0.83 における解析結果。 x'' は実測値、 $ax'' + bx''$ は純水と純アルコールによる重ね合わせ。最下部のスペクトルは実測値と重ね合わせの差を表す。

曲線で変化する。他のアルコールについても、ほぼ同じ結果となった。

重ね合わせからのずれの大きさを評価するために、メタノール、1-プロパノール、2-プロパノールに対しても同様の測定と解析を行い、 $(ax'' + bx'') - x''$ の積分値を濃度に対してプロットしたものを図 7 に示す。それぞれの測定はすべてフローセルを用いて行い、強度を比較するために、純水のスペクトルの強度が全て同じになるように適切な係数を掛けてある。全ての濃度範囲で、メタノールの差スペクトルの積分値が最も大きく、他は、濃度にもよるが、エタノールと 2-プロパノールが同程度、1-プロパノールが最も小さいという傾向を示した。

もし、水とアルコールがお互いにさほど影響を及ぼさない状態で混合していたならば、純物質の重ね合わせで混合物のスペクトルが大体再現できるはずである。ずれの積分値が大きいということは、水とアルコールがお互いにより影響しあった状態で混合していることを意味する。

アルコールの炭化水素の鎖が長くなるほど、水とは混じりにくくなる。最も水と混じりやすいメタノールの緩和モードが混合の影響を一番大きく受けている。一方、メタノール水溶液の Landau-Placzek 比は、他のアルコールの水溶液と比べて混合の影響が少なくなっている。これは、水と混じりやすいために濃度揺らぎが小さくなっていると考えられることができる。

この結果は、マイクロ相分離モデルを直ちに否定するものではない。仮にマイクロ相分離モデルが成り立っていたとしても、混合の影響は分子間振動領域よりも低い振動数領域に現れることがわかった。

図 7 では、メタノール水溶液だけが目立ってずれが大

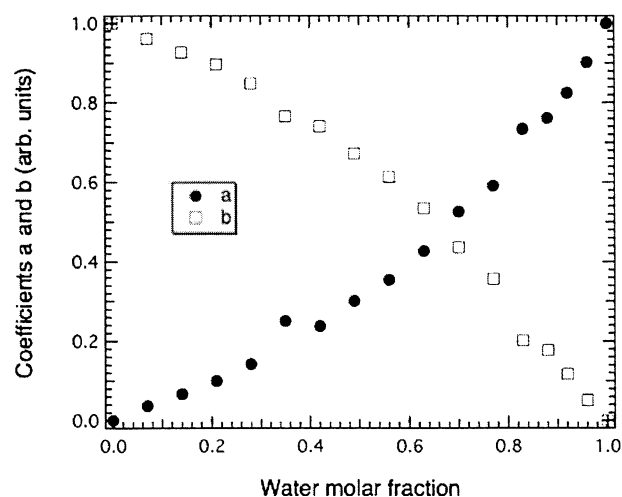


図 6：重ね合わせの係数の濃度依存性

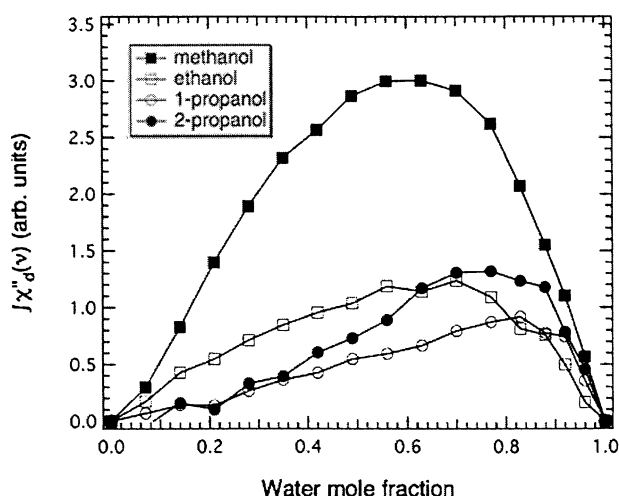


図7：ずれの積分値の濃度依存性

大きく、他のアルコールについては、炭化水素の長さの順になっていない濃度領域もあり、定量的な評価はできていない。これは、分子間振動の領域が純物質の重ね合わせで表されるとはいつても、図6に示したように、係数は濃度に対して直線的には変化していないことにも原因がある。つまり、重ね合わせの係数がそのまま濃度比になっているわけではない。分子間振動領域のスペクトルの形はほとんど歪まないが、混合によってそれぞれの成分の散乱強度は影響を受けると考えられる。この意味で、厳密に重ね合わせが成り立っているわけではない。散乱強度の評価については、これからの課題である。

4. まとめ

アルコール水溶液の Rayleigh-Brillouin 散乱から、Landau-Placzek 比の濃度依存性を求めた。Landau-Placzek 比は主に水溶液の濃度揺らぎを反映していることがわかった。一方、低振動数ラマン散乱の測定では、分子間振動の領域は混合物のスペクトルが純物質のスペ

クトルの重ね合わせで再現できたが、いわゆる緩和モードの領域では重ね合わせからのずれが存在し、ずれの大きさがアルコールの種類に依存した。アルコールと水が混じりやすいほど、ずれが大きくなり、濃度揺らぎは小さくなることがわかった。

参考文献

- 1) Berne and Pecora, *Dynamic Light Scattering*, Robert E. Krieger Publishing Company, 1990.
- 2) R. Zwanzig, *J. Chem. Phys.*, **43** (1965) p.714.
- 3) R. D. Mountain, *J. Res. N. B. S.*, **70A** (1966) p.207.
- 4) R. D. Mountain, *J. Res. N. B. S.*, **72A** (1968) p.95.
- 5) R. D. Mountain, *J. Chem. Phys.*, **50** (1969) p.1103.
- 6) L. Fishman and R. D. Mountain, *J. Phys. Chem.*, **74** (1970) p.2178.
- 7) H. B. Bohidar, *J. Appl. Phys.*, **64** (1988) p.1810.
- 8) H. B. Bohidar, *J. Appl. Phys.*, **64** (1988) p.3766.
- 9) H. B. Bohidar, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **22** (1989) p.1252.
- 10) L. Landau and E. Lifshitz, *Fluid Mechanics*, Addison-Wesley, 1959.
- 11) M. Brai and U. Kaatz, *J. Phys. Chem.*, **96** (1992) p.8946.
- 12) K. Nishikawa and T. Iijima, *J. Phys. Chem.*, **97** (1993) p.10824.
- 13) H. Hayashi, K. Nishikawa and T. Iijima, *J. Phys. Chem.*, **94** (1990) p.8334.
- 14) Y. Amo and Y. Tominaga, *Chem. Phys. Lett.* **320** (2000) p.703.
- 15) Y. Amo and Y. Tominaga, *Chem. Phys. Lett.* **332** (2000) p.521.

(2006年2月6日 改訂受付)

**Dynamical structure of water-alcohol mixtures:
Rayleigh-Brillouin-Raman scattering**

Yuko Amo
Yamagata University

Yasunori Tominaga
Ochanomizu University

abstract:

Rayleigh-Brillouin and low-frequency Raman scattering were performed for water and alcohol (methanol, ethanol, 1-propanol and 2-propanol) binary mixtures. The Landau-Placzek ratio obtained from Rayleigh-Brillouin spectra depends on both concentration and molecular weight, and qualitatively corresponds to the ultrasonic absorption. Microscopic concentration fluctuations mainly affect on the Landau-Placzek ratio of water-alcohol mixtures. Deduced Raman spectra, $\chi''(\nu)$, of the mixtures can be decomposed into a linear combination of pure water and neat ethanol in the frequency range from 40 cm^{-1} to 250 cm^{-1} . Below 40 cm^{-1} , the spectra cannot be decomposed into the linear combination and systematic deviations are found. The results indicate that the microscopic aggregation of water and ethanol molecules depends on the mixing ratio.

天羽優子

〒 990-8560 山形市小白川町 1-4-12
山形大学 理学部 物質生命化学科
e-mail: apj@cm.kj.yamagata-u.ac.jp
URL: <http://www.cm.kj.yamagata-u.ac.jp/>

富永靖徳

〒 112-8610 東京都文京区大塚 2-1-1
お茶の水女子大学 大学院人間文化研究科
e-mail: tominaga@phys.ocha.ac.jp