

# 化学特別実験Ⅰ

武田担当分

基礎的物性の測定を通じて精密データを得るための基本的実験操作方法を習得する。また、溶液・結晶内の微視的（分子論的）特徴が巨視的な性質にいかに関係するかを学ぶ。

## 実習日程

- 11/5 . エタノール水溶液の粘度測定
- 11/12 . ベンゼンの凝固点降下による酢酸の分子量測定
- 11/19 . リン酸およびリン酸塩水溶液のラマンスペクトル測定
- 12/3 . 実験のまとめと発表会

## 参考書

- 化学実験テキスト研究会編，“図解・化学実験シリーズ3 材料化学”，産業図書(1993)  
[ ISBN4-7828-2603-6 ]
- 千原英昭編，“物理化学実験法 第3版”，東京化学同人(1988) [ ISBN4-8079-0296-2 ]

## エタノール水溶液の粘度測定

粘度は液体の粘性を表す物理量である。身の回りでも、粘り気のある液体や、さらさらの液体といったように感覚的に身近な性質でもある。粘性は液体の運動量輸送現象であり、動的な性質であるため、その基礎理論は比較的難しい。粘度は工学的に非常に重要な物理量で、特に化学プラントのデザインを行う際には粘度の情報が不可欠である。ここでは、ウーベローデ型流下式粘度計を用いてエタノール水溶液の粘度測定を行う。水溶液中のエタノール分子の溶存状態の組成変化が巨視的性質にいかに関与するかを調べる。

### [理論]

流動している流体中では、各部分がいろいろな速度ベクトルをもって流れており、その分布は粘性により説明される。定常的な流動が起こっている流体中の流線に平行な2つの面1と面2を考える。面積がいずれも $A$ 、面間隔が $l$ で、その相対速度が $v$ であるとき、面2と面1の間には必ず摩擦による力 $F$ が働く。このとき $F$ は

$$F = \eta \frac{Av}{l} \quad (1)$$

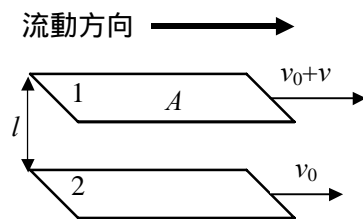


図1 液体中の面間に働く力

と表され、比例係数 $\eta$ を液体の粘度という。粘度が大きいほど流体中の速度ベクトルの空間分布は小さくなる。(1)式より粘度は $[MT^{-1}L^{-1}]$ の次元を持っている。MKS単位系ではPa s、cgs単位系ではP(ポアズと読む)である。両者の関係は $1 \text{ Pa s} = 10 \text{ P}$ である。

(1)式をキャピラリー中を流下する流体の体積素片に適用してキャピラリー内径にわたって積分すると、定常状態での流下速度 $u$ が得られる。

$$u = \frac{\pi (P_1 - P_2) R^4}{8 \eta L} \quad (2)$$

ここで $P_1, P_2$ はキャピラリー入り口と出口の圧力、 $R, L$ はそれぞれキャピラリーの内径と長さである。したがってキャピラリー両端の圧力差が一定であれば、流下速度は粘度に反比例することがわかる。一定体積 $V$ の液体がキャピラリーを流れ落ちるのに要する時間 $t$ は

$$t = \frac{V}{u} = \frac{8 \eta L}{\pi (P_1 - P_2) R^4} \quad (3)$$

であたえられ、粘度 $\eta$ に比例する。

キャピラリーの半径と長さが既知のとき、液体がキャピラリーを流下する速度を実験で求めれば(3)式より粘度の絶対値が得られる。しかしながら実際にこれらの量を十分な精度で知ることが非常に難しい。それに対して、粘度既知の液体(通常は水)を基準として粘度を測定することになる。基準となる液体の粘度を $\eta_0$ として、相対粘度 $\eta_r$ を次式により定義する。

$$\eta_r = \frac{\eta}{\eta_0} \quad (4)$$

相対粘度はその定義から明らかに無次元の量である。一方、(3)式において、流下する液体では自身に働く重力が圧力差の源であるから圧力差は液体の密度に比例する。いま、試料液体と基準液体の密度をそれぞれ $\rho$ 、 $\rho_0$ とすれば、おなじ粘度計で測定した基準液体の流下時間 $t_0$ を使って $\eta_r$ を表すと、

$$\eta_r = \frac{\rho t}{\rho_0 t_0} \quad (5)$$

となる。

### [ 実験手順 ]

#### ・ 試料溶液の調製

モル分率  $x (= n_{\text{ethanol}} / (n_{\text{water}} + n_{\text{ethanol}}))$ ; ただし  $n_{\text{water}}$  と  $n_{\text{ethanol}}$  は水とエタノールの物質質量)にして、およそ 0, 10, 12, 15, 17, 20, 22, 25, 27, 30, 35, 40, 50, 60, 80, 100% の各エタノール水溶液を調製する。以下にできるかぎり正確にこれらの濃度の溶液を調製する方法を説明する。秤量した三角フラスコ(質量  $m_0$ )に蒸留水を適量入れ、秤量する(秤量値  $m_1$ )。水の物質質量を算出し、目的の濃度の溶液を調製するのに加えるべきエタノールの物質質量及び質量を計算する。これを  $m_1$  に足し合わせて目標の全体質量  $m_2^{\text{ex}}$  を求める。つまり、

$$m_2^{\text{ex}} = m_1 + \frac{(m_1 - m_0)}{M_{\text{water}}} \times \frac{x}{1-x} \times M_{\text{ethanol}} \quad (6)$$

を計算する。ただし、 $x$  は目標とするエタノールのモル分率、 $M_{\text{water}}$ 、 $M_{\text{ethanol}}$  はそれぞれ水とエタノールのモル質量(もしくは分子量)である。フラスコを再び天秤にのせて秤量しながら、エタノールを滴下し、 $m_2^{\text{ex}}$  に充分近づける。満足できる程度まで滴下したら、天秤の扉を閉じて秤量を行う(秤量値  $m_2$ )。

測定に必要な試料の量はどの試料も 10 ml 程度だが、試料交換時に数回共洗いをする必要があるので、30 ml 以上の試料を作るように計算すること。

本実験においては正確に目的の濃度を調整することに本質的な重要性があるわけではなく、最終的な濃度が正確に決定できているかどうか(即ち、正確に秤量できたかどうか)が重要である。しかし“実験のうまい人”というのはこのような細かいところを丁寧にやるかどうかで決まる。細かいところを丁寧にやると、最終的なグラフがきれいに描けるということも多い。とくに今回のように小刻みに濃度を変えるときは最終結果のきれいさがそれに支配される。

#### ・ 測定手順

よく洗浄したウーベローデ型流下式粘度計の上部にゴム管付き三股ガラス管を取り付け、30 に温度制御した恒温槽内に鉛直に固定する。試料が接触する部分が完全に水面下に入るように注意する。試料を 5 ~ 10 ml 入れ、15 分間放置する(温度平衡が実現するのを待つため)。

バイパス管に付けたゴム管をピンチコックではさんで閉じる。キャピラリー管上部のゴム管を指でつまみ、つまんだところを上を移動しながら試料液を吸い上げる。上部標線より上まで液面が上がったら、指を放し、流下を開始する。上部標線を液面が通過する瞬間にストップウォッチをスタートさせ、下部標線を通過する瞬間にストップする。これを数回繰り返して平均をとる。回数を重ねるにつれて流下時間が短くなるときは温度平衡が充分でないので、流下時間が一定に

なるまで測定を繰り返す。

流下開始時にキャピラリー下部に気泡ができることがある。気泡ができると流れの抵抗のもとになる可能性がある。指で弾くなどして気泡を無くすこと。

実験は、まず蒸留水の測定からはじめ、ついでエタノール水溶液に移る。試料を交換するときは飼料を取りだして捨てた後、粘度計内部を次に測定する試料で数回共洗いする。その後、試料を入れ、恒温槽に戻す。

#### [ データ処理 ]

##### ・ 粘度の算出

30 における各試料溶液の密度 $\rho$ を文献値より算出する。必要な文献値は、武田のホームページ(<http://ostwald.naruto-u.ac.jp/~takeda/>)から、授業関連のリンクをたどれば取得できる。すべて表になっているので、そのものずばりの値が得られなければ、隣接する濃度や温度の値を使って、直線補間して得ること。同様に水の密度、粘度の表から、同じ温度の密度 $\rho_{\text{water}}$  および粘度 $\eta_{\text{water}}$  を得よ。

より精密な値を求めるには最小 2 乗法などで関数に適合させるか、スプライン補間法等を用いることができる。補間法について調べてみよ。

(4)、(5)式より試料の粘度は、測定された試料と水の流下時間  $t, t_{\text{water}}$  を使って、次の式により得られる。

$$\eta = \eta_{\text{water}} \frac{\rho t}{\rho_{\text{water}} t_{\text{water}}} \quad (7)$$

##### ・ 結果の示し方、考察

得られた粘度の値をエタノールのモル分率に対してプロットせよ。得られたグラフの形状から、分子レベルで起こっている構造的変化について考察せよ。

## ベンゼンの凝固点降下による酢酸の分子量測定

凝固点降下は希薄溶液の束一的性質の一つとして、高等学校の化学でもとりあげられるテーマである。精度よく測定を行うには、かなり精密な温度計が必要であり、アルコール温度計や通常の水銀温度計では不十分なことが多い。ここでは、狭い温度域であれば、非常に精度よく測定ができるベックマン温度計を用いて、ベンゼンの凝固点降下現象を測定する。溶質に酢酸を用いて分子量を算出し、ベンゼン溶液中での酢酸の溶存状態を考察する。

### [ 理論 ]

#### ・二成分系状態図と凝固点降下

図1は、固相で互いに解け合わない二成分系 A-B の、融点付近の  $T$ - $x$  状態図 ( $T$ - $x$  相図) を模式的に表わしたものである。 $T_A$ ,  $T_B$  は純粋な A, B の融点を表わしている。2つの曲線は均一な液相が存在する限界を表わし、液相線と呼ばれる。共融点 E の温度  $T_E$  以下では両者はそれぞれ別々の固相の混合物として存在している。いま、共融混合物より溶媒 A を多く含んだ混合物(たとえば矢印の濃度の混合物)を昇温すると  $T_E$  で B はすべて融解し、結晶相 A と A, B 双方を含む液相の間の平衡状態に移る。更に温度が上がると、結晶 A は徐々に融解し、液相の A の濃度が上がりながら曲線 E - F (F は矢印が液相線と交わる点) 上をたどる。F に到達すると、A がすべての融解し、均一な液相領域に入る。凝固点降下は図1の両端付近の組成における液相線上の現象と考えることができる。また、凝固点降下定数は液相線の初期勾配(A に対しては図1の点線の傾き)を表わしている。さらに、凝固点降下が束一的性質であるということは、この傾きが相手方の物質 B の種類によらないことを意味している。

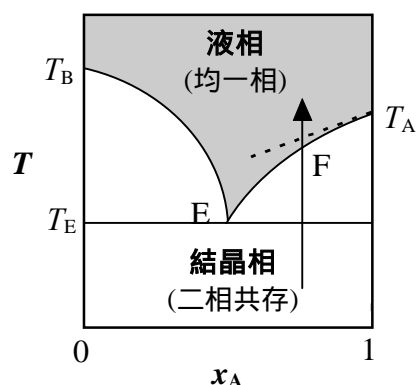


図1 共融点を持つ二成分系状態図

#### ・凝固点降下の熱力学 なぜ束一的になるか

さて、溶媒 A に溶質 B を溶かした希薄溶液における結晶 - 液体間平衡を考える。即ち、図1で  $x_A=1$  の近傍溶質 B は液相では溶媒 A に溶けるが、溶媒 A の固相には溶けないものとする。

$$\mu_A = \mu_A^{\text{liq}} + RT \ln x_A \quad (1)$$

ここで、 $\mu_A$ ,  $\mu_A^{\text{liq}}$  はそれぞれ溶液および純液体における A の化学ポテンシャル、 $x_A$  は液相における A のモル分率である。この時 A の化学ポテンシャルは固相と液相で一致しなければならない。B は固相に溶けこまないことから、

$$\mu_A^{\text{cr}} = \mu_A = \mu_A^{\text{liq}} + RT \ln x_A \quad (2)$$

が成り立つ。(2)式を変形して、

$$\mu_A^{\text{liq}} - \mu_A^{\text{cr}} = -RT \ln x_A \quad (3)$$

左辺は純粋な A における液体と結晶の化学ポテンシャルの差である。化学ポテンシャルを純成分の融点の周り( $T=T_{\text{fus}}-\delta T$ )で展開すると、

$$\mu_{\text{A}}^{\text{liq}}(T_{\text{fus}} - \delta T) = \mu_{\text{A}}^{\text{liq}}(T_{\text{fus}}) - \left[ \frac{\partial \mu_{\text{A}}^{\text{liq}}}{\partial T} \right]_{T=T_{\text{fus}}} \delta T + O(\delta T^2) \quad (4)$$

$$\mu_{\text{A}}^{\text{cr}}(T_{\text{fus}} - \delta T) = \mu_{\text{A}}^{\text{cr}}(T_{\text{fus}}) - \left[ \frac{\partial \mu_{\text{A}}^{\text{cr}}}{\partial T} \right]_{T=T_{\text{fus}}} \delta T + O(\delta T^2) \quad (5)$$

(4)と(5)で  $T$  以上の項を無視して差をとると、

$$\begin{aligned} \mu_{\text{A}}^{\text{liq}}(T_{\text{fus}} - \delta T) - \mu_{\text{A}}^{\text{cr}}(T_{\text{fus}} - \delta T) &= \left( \mu_{\text{A}}^{\text{liq}}(T_{\text{fus}}) - \left[ \frac{\partial \mu_{\text{A}}^{\text{liq}}}{\partial T} \right]_{T=T_{\text{fus}}} \delta T \right) - \left( \mu_{\text{A}}^{\text{cr}}(T_{\text{fus}}) - \left[ \frac{\partial \mu_{\text{A}}^{\text{cr}}}{\partial T} \right]_{T=T_{\text{fus}}} \delta T \right) \\ &= \left( \mu_{\text{A}}^{\text{liq}}(T_{\text{fus}}) - \mu_{\text{A}}^{\text{cr}}(T_{\text{fus}}) \right) - \left( \left[ \frac{\partial \mu_{\text{A}}^{\text{liq}}}{\partial T} \right]_{T=T_{\text{fus}}} - \left[ \frac{\partial \mu_{\text{A}}^{\text{cr}}}{\partial T} \right]_{T=T_{\text{fus}}} \right) \delta T \end{aligned} \quad (6)$$

第1項は純溶媒の融点における液体と結晶の化学ポテンシャルの差である。平衡条件よりこれは0に等しい。また、化学ポテンシャルの温度微分 ( $\partial\mu/\partial T$ ) はエントロピーを与えるから、第2項のカッコ内は純溶媒の融点における液体と結晶のエントロピー差、即ち融解のエントロピー  $\Delta_{\text{fus}}S$  に等しい。一方溶液が十分に希薄であるとき、つまり  $x_{\text{B}} = 1 - x_{\text{A}} \ll 1$  のとき、 $\ln x_{\text{A}} = \ln(1 - x_{\text{B}}) \cong -x_{\text{B}}$  である。また、凝固点降下は小さいものとして、平衡温度  $T = T_{\text{fus}} - \delta T \cong T_{\text{fus}}$  の近似を用いると、(3)式は

$$\Delta_{\text{fus}}S \delta T \cong RT_{\text{fus}} x_{\text{B}} \quad (7)$$

となる。したがって凝固点降下度  $\delta T$  は次式により与えられる。

$$\delta T \cong \frac{RT_{\text{fus}}}{\Delta_{\text{fus}}S} x_{\text{B}} = \frac{RT_{\text{fus}}^2}{\Delta_{\text{fus}}H} x_{\text{B}} \quad (8)$$

$\Delta_{\text{fus}}H$  はモル融解エンタルピー(1モルあたりの融解熱)である。この式は、凝固点降下が(溶質濃度の低い領域では)溶質のモル分率に比例し、その比例系数が  $K = RT_{\text{fus}}^2 / \Delta_{\text{fus}}H$  であることを表している。さらに、 $K$  の内容は全て純溶媒 A の性質のみで決まっていることがわかる。これが凝固点降下を束一的性質と呼んでいる由縁である。希薄溶液では、重量モル濃度  $m_{\text{B}}$  と  $x_{\text{B}}$  の間には  $x_{\text{B}} \cong m_{\text{B}} M_{\text{A}} / 1000$  の関係がある ( $M_{\text{A}}$  は溶媒 A の分子量) から、(8)式は次のように書きかえられる。

$$\delta T \cong \left( \frac{M_{\text{A}}}{1000} \frac{RT_{\text{fus}}^2}{\Delta_{\text{fus}}H} \right) m_{\text{B}} = \left( \frac{M_{\text{A}}}{1000} \frac{RT_{\text{fus}}^2}{\Delta_{\text{fus}}H} \right) \frac{m}{M_{\text{B}}} \quad (9)$$

$m$  は溶媒 1000 g 中に含まれる溶質 B の質量 (単位を g で表したものである)。(9)式右辺の ( ) 内は溶媒の性質だけで決まる量であり、これを  $K_{\text{f}}$  とおくと

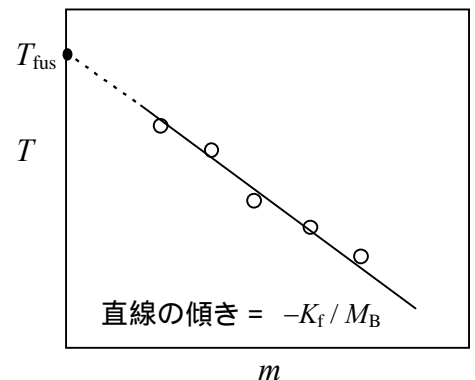


図2 凝固点と溶質濃度の関係

$$\delta T \cong \frac{K_f}{M_B} m \quad (10)$$

となる。 $K_f$ をモル凝固点降下定数  $K_f$ と呼んでいる。(10)式より  $K_f$ の値が既知の溶媒を用い、溶質 B の濃度を变化させながら凝固点を測定すれば、溶質 B の分子量  $M_B$ を実験的に決めることができる。図2にその解析例を示す。凝固点  $T$ の  $m$ に対するプロットは直線になり、傾きが  $-K_f/M_B$ 、 $m=0$ への外挿が純粋な A の凝固点(融点)を与える。代表的な溶媒のモル凝固点降下定数を表1に示す。

表1 溶媒のモル凝固点降下定数

溶媒	$T_{\text{fus}}/$	$K_f/K$
ベンゼン	5.455	5.065
水	0	1.858
硫酸	10.36	6.12
酢酸	16.635	3.9
シクロヘキサン	6.2	20.2
<i>t</i> -ブチルアルコール	25.1	8.37

### ベックマン温度計の使い方

ベックマン温度計は狭い温度範囲を高い精度で温度を測定するための水銀温度計である。約6の温度範囲しか測定できないため、より広い温度範囲に対応するべく、水銀量を調節することができるようになっている。測定開始時に目的とする温度範囲に合うように水銀量を調整しなければならない。逆に、あらかじめ付けられた目盛りは相対値としてしか使用できない。別の温度計で同じ物体の温度を測定し、実際の温度目盛を決定しなければならない(温度目盛の校正)。ベックマン温度計による温度測定の確度も、校正に使用した温度計および測定方法の精確度で決まる。

ベックマン温度計の水銀量の調整方法を以下に示す。

1. 上部の水銀溜めの水銀を測定部の上部に移動させ、充分高い温度の水に下部水銀溜めを浸し、測定部の水銀が上部水銀だめの水銀とつなげる。
2. 測定したい温度域の数 高い温度の水に水銀だめを浸けて温度平衡を達成する。
3. すばやく温度計を逆さにし、上部水銀溜めの水銀を切る。逆さにしただけで切れないときは軽く上下に振る。
4. 切った水銀が曲管部に行くようにして上下の向きを元どおりに戻す。

今回のようにベンゼンの融点(5.533)付近で測定を行うのであれば、7~10で調整する。温度目盛の絶対値の校正は、つぎのいずれかが常套手段である。

1. 充分な温度校正を行った別の温度計で同一の物体の温度を測定する。
2. 測定温度域で融解等の相転移を示す物質中に下部水銀溜めを入れ、冷却方向で相転移を通過させ、その平衡温度で更正を行う。

今回はベンゼンの凝固点で更正を行う。

### [ 実験手順 ]

#### 試料の調製

まず秤量ピンを秤量し、酢酸を各々0.60g, 0.90g, 1.20g, 1.50g, 1.80g計り取る。ベンゼンを少量加えて完全に溶かし、あらかじめ秤量した三角フラスコに手早く移す。更に秤量ピンを数回ベンゼンで洗浄し、洗液を全て三角フラスコに移す。三角フラスコを秤量しながら、ベンゼンを加え、溶液質量が50gとする。三角フラスコ全体を秤量し、質量を決定する。各々、実際に計

りとした酢酸量に合わせて、加えるベンゼンの濃度を加減すること。

揮発する可能性のある液体を秤量するときは必ず蓋付きの容器で秤量する必要がある。

量を調整するときは、天秤の扉を開けていてもよいが、正確な秤量値を得るときには必ず扉を閉じてから値を読み取ること。

今回の秤量では、濃度を3桁だけしか決めることができないので、浮力補正を行う必要はない。

#### ・測定手順

図1のように2つのガラス管を組み合わせて2重管とする。内管に試料液を適量入れ、ベックマン温度計をさす。攪拌棒を上下に動かしてかき混ぜ、十分に試料温度を均一化しながら温度測定を行う。空気相は急激な試料温度の低下を避け、試料の温度分布を緩和する。攪拌棒で攪拌しながら15~30秒おきに目盛を読みとる。温度の読みはベックマン温度計での値をそのまま記録すればよい。温度変化を模式的に示すと図4のようになる。温度は凝固点(B)以下まで少し過冷却した後(B-C)、結晶化の発熱により急激に上昇する(C-D)。固液平衡に到達すると、ゆっくりとした温度の低下になる(D-E)。データは、結晶化が始まるまで(A-C間)はできるだけ頻繁(10~15秒おき)に温度を読み取って記録する。結晶化が始まり、温度変化がゆっくりになったら(D-E間)、頻度を落としてよい(30~60秒程度)。一人が温度計を読み、もう一人が値を記録すると同時にグラフ用紙に温度の時間変化をプロットする。測定を続けると結晶化が完了した時点で冷却速度が上がるが、そこまで測定する必要は無い。解析ではD-Eを直線で外挿して、B点の温度を求める(図4の破線)ので、その外挿が精度良く行える程度の時間(7~10分程度?)測定すれば充分である。試料は最初にベンゼンを測定し、その後、酢酸を溶かした溶液を測定する。

#### [ データ処理 ]

##### ・ベックマン温度計目盛の校正

ベックマン温度計の目盛の校正を行うため、ベンゼンの冷却曲線データを用いる。図4で示したとおり、D-Eを直線で外挿し、A-Cとの交点Bの温度を読み取る。これを純ベンゼンの融点5.533とする。純ベンゼンに対するB点のベックマン温度計の読みを $\Theta_B$ とすると、ベックマン温度計の読み $\Theta$ のときのセ氏温度 $\theta$ は、 $\theta/^\circ\text{C} = 5.533 + \Theta_B - \Theta$ により与えられる。

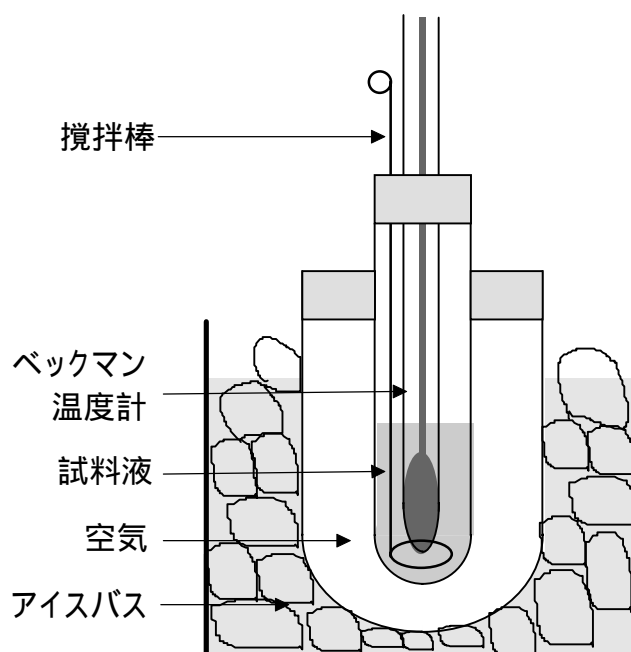


図3 凝固点降下実験装置

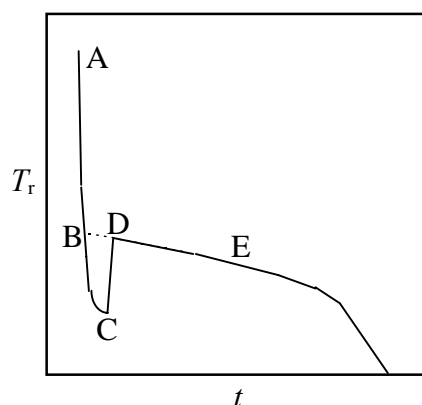


図4 試料の温度変化の模式図



全く各ペアが独立に実験を行う場合、理論的には、この校正は酢酸の分子量の算出には必要ない。これは、(10)式において、溶質分子量は、純溶媒と溶液の凝固点の差のみに依存しており、測定値の確度は影響を与えないからである。しかし、別のペアとデータを共有するためには、少なくとも同じ試料を測定して、温度差を算出しておく必要がある。

温度に限らず、精密測定では校正操作が重要になることが多い。基本的には目盛というのはすべて人間によって振られた人為的なものであるということがこの実験を行うことで体感できるだろう。

絶対温度を測定できるのは理想気体温度計であり、理想気体がこの世に存在しない以上測定不可能な量である。絶対温度(より厳密な表現では熱力学温度目盛り)はカルノーサイクルの効率が0となる温度を原点とするが、この点をゼロとし、純粋な水の1気圧下の融点(0)を273.15 Kとしてケルビン温度目盛りは定義される。一方、世界中で実際に研究の最前線で用いられている温度目盛りは、ITS90(国際温度目盛り1990; International Temperature Scale 1990)と呼ばれるものである。この国際規約では、温度決定方法、校正方法が細かく規定されている。いくつかの標準物質の凝固点で温度目盛りが定められている(温度定点)が、温度定点間の目盛りは細かいところで一樣な間隔になっていないものと考えられる。この方法で決定される温度は、いわゆる熱力学温度目盛りと(非常に近いとはいうものの)厳密には異なっていて区別されるものである。

#### ・ 溶液の凝固点の算出

すべての冷却曲線に対して、図4のB点に対するベックマン温度の読みを求める。求めた読みを校正によって得た校正式を用いてセ氏温度に変換する。これを濃度に対してプロットし、図2に従って傾きを求め、分子量を算出する。傾きを求めるには最小二乗法により、直線に最適化する。そのパラメータからグラフの傾きを得ること。もし、プロット全体が系統的に曲率を持ち、直線近似が妥当でないように思われる場合は適当な2次関数に適合させ、濃度0へ外挿し、ゼロ濃度での傾きの値を用いて計算を行う。

得られた分子量を文献値(原子量表を用いて算出した分子量)と比較してみよ。

## リン酸およびリン酸塩水溶液のラマンスペクトル測定

ラマン分光法は光散乱法の一つで、分子振動、格子振動などの情報を得るために用いられる。その原理となる現象(ラマン効果)は 1920 年代に発見されたが、当初はあまり活発な研究が行われてこなかった。しかし 1970 年代以降、レーザーが開発され、高輝度光源として実用化されるようになり、爆発的に利用が広がってきた。その適用範囲は液体の物理的性質の測定に限らず、溶液中の溶質の状態分析のための非破壊的測定方法として、生体物質の水溶液中での運動状態の研究などに広く用いられている。ここではラマン分光法を用いて、リン酸および、リン酸塩水溶液のラマンスペクトルを測定する。

### [ 理論 ]

#### ・ ラマン効果とラマン分光法

物質に光を当てると、一部の光が散乱され、入射方向とは異なる方向に出てくる。これを光の散乱という。物質中にある固有振動数 $\Delta\nu$ を持つ振動子があるとき、散乱されて出てくる光を分光してみると、元の光と同じ波長の光と同時に、元の光と $\Delta\nu$ だけ増減した振動数をもつ成分が混じる。これをラマン効果という。また、変化した振動数 $\Delta\nu$ をラマンシフトという。通常、図 1 のように、入射光の波動ベクトルと直角の方向(散乱角  $90^\circ$ )に散乱された光を検出、分光する方法が取られる。これ以外にも後方散乱(散乱角  $180^\circ$ )等を検出することもある。さらには、散乱角の関数として散乱強度を測定する場合もある。

図 2 のように、振動数が元の振動数より減少したものをストークス線、増加したものを反ストークス線という。ストークス線は基底状態にある分子の励起過程、反ストークス線は励起種の脱励起過程を伴う散乱である。通常、占有数の少ない励起種に基づく反ストークス線は、基底種に基づくストークス線よりも強度は弱い。あまり振動数の高くない領域では温度変化に伴う強度変化も観測される。(おおむね  $500\text{ cm}^{-1}$  以下)

本学の装置では、分光器により波数分離された光を、光電子増倍管で計数することにより測定を行う。

分光器はグレーティングと呼ばれる回折格子により分光を行う。これは鏡の表面に波長程度の間隔でのこぎり歯状のパターン(引っ掻き傷のようなもの)をつけたものである。グレーティングに入った光は表面のパターンとその角度により回折される。反射される光は波長毎に異なる方向に回折さ

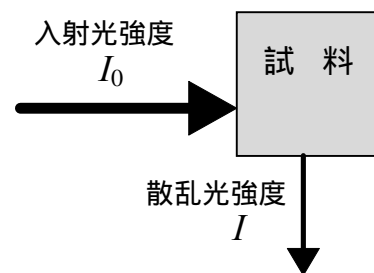


図 1 光散乱実験の実験配置

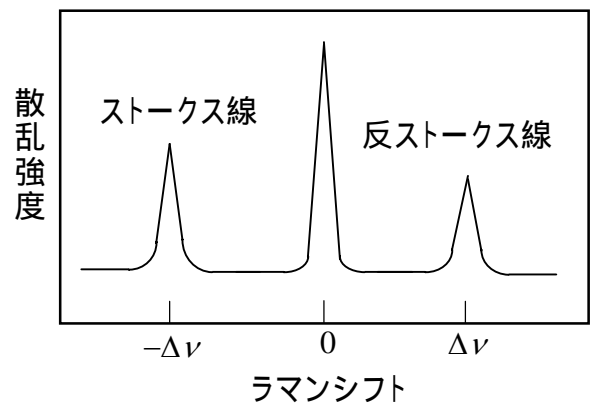


図 2 固有振動数 $\Delta\nu$ を持つ系のラマンスペクトルの模式図

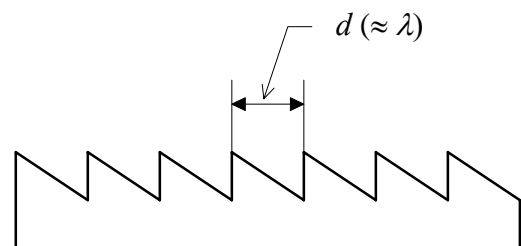


図 3 グレーティング表面の概念図  
□は励起光の波長

れることから、回折格子自身を回転させれば、光電子増倍管の方向に欲しい波数の光だけを選択的に反射することができる。

光電子増倍管は、光子が入ってくると、増倍管内の気体がわずかにイオン化されるのを利用する。イオンは直流高電圧により加速され、つぎに衝突した気体分子を電離し、更にそのイオンが他の原子をイオン化するという具合に、次々とイオン化を繰り返す。このようなカスケード的なイオン化の結果、イオン流が増幅され、電極間に流れる電流パルスとして観測される。単位時間あたりに発生するパルスを計数し、光電子増倍管内に入って来た光の強度とすることができる。

### ・分子振動とラマン分光法

一般に  $N$  個の原子からなる多原子分子では、 $3N-6$ (直線分子では  $3N-5$ )種類の分子振動モードを持つ。分子振動は近似的に調和振動子として取り扱われ、量子力学的解析が行われる。質量  $m_1, m_2$  を持つ 2 原子からなる振動子を考える。原子間ポテンシャルに 1 次元調和振動子を仮定し、

$$V = \frac{1}{2} kx^2 \quad (1)$$

1 次元調和振動子に対する Schrödinger 方程式

$$\left( -\frac{\hbar^2}{8\pi^2\mu} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2} kx^2 \right) \Psi_n = E_n \Psi_n \quad (2)$$

ここで、 $\mu = m_1 m_2 / (m_1 + m_2)$  は換算質量である。これは左辺が関数  $\Psi_n$  に微分操作を含む演算子を作用させたもの、右辺は定数  $E_n$  と関数  $\Psi_n$  の積という形をしている。これは一種の固有方程式といわれるもので、一般に複数の解を持ち、整数  $n$  で分類される。関数  $\Psi_n$  を固有値  $E_n$  に対する固有関数と呼ぶ。シュレーディンガー方程式の本質はこうして得られた固有値  $E_n$  が系の全エネルギーに対応しているということで、特に  $E_n$  をエネルギー固有値、 $\Psi_n$  を波動関数という。したがって、(2)式から得られたエネルギー固有値は量子力学的に得られた調和振動子のエネルギーであるといえる。その解は、

$$E_n = h\nu \left( n + \frac{1}{2} \right) \quad (n = 0, 1, 2, \dots) \quad (3)$$

となる。 $n$  は振動量子数と呼ばれ、これが 0 または自然数しかとらないために、振動子とはびとびのエネルギー状態しかとり得ないことになる。また、調和振動子の特徴はエネルギー間隔が、量子数によらず一定値  $h\nu$  であることである。一般に実在振動子の調和振動からのずれは高励起状態でエネルギー間隔が変化するという形で現れる。

### ・選択律とラマン活性モード

振動モードが存在しても、全ての振動モードが平等に観測されるとは限らない。実際に観測されるかどうか、また、たとえ観測されるとしても、はっきりと観測されるかは光吸収・散乱確率を知る必要がある。定性的には、分子の光吸収・散乱確率は二つの因子で決まる。一つは遷移モーメントの値、もう一つは基準振動の対称性である。

状態  $n$  から  $m$  への遷移確率は、遷移モーメント

$$I_{n,m} = \int \Psi_n(\mathbf{r}) \mathbf{r} \Psi_m(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (4)$$

に比例する。変数  $\mathbf{r}$  は空間座標で、全空間にわたる積分として定義されている。実際に調和振動

子に対する波動関数を用いて(4)式を計算すると  $I_{n,m}$  が値を持つのは  $m = n \pm 1$  の時だけであり, この条件を満たす遷移以外は許されないことになる。ここから, 振動スペクトルで観測しうる変化は振動量子数  $n$  の変化が 1 だけ増減する場合 ( $\Delta n = \pm 1$ ) のみとなる。これを振動スペクトルの選択律という。遷移モーメントが有限の値を持つ遷移を許容遷移, ゼロになる遷移を禁制遷移という。赤外線吸収でもラマン散乱でもこの選択率が成立する。

実際の物質ではこの選択律は厳密には成り立たない。それは通常, 分子振動が調和振動から少し外れるからであり, 非調和振動の結果, 波動関数の対称性が完全ではないからである。そのため,  $\Delta n = +2$  以上の遷移 (倍音もしくは多倍音) も非常に弱いながらも観測される。

一方, 赤外吸収とラマン散乱はいずれも分子振動スペクトルを得る手段であるが, 全く同じ情報が得られるわけではない。これは, 赤外線吸収が光の吸収を観測しているのに対して, ラマン分光は光散乱を見ているからである。詳細は省略するが, 光吸収は系の双極子能率が変化するような振動モードにより起こる。一方, 光散乱は分子分極率が変化する振動のみが散乱を起こす。この例は直線分子で顕著であり, たとえば,  $\text{CO}_2$  では, 分子全体の全対称伸縮のみがラマン活性であり, 反対称伸縮, 変角振動は赤外活性である。

直線分子では, これらのモードが排他的になることが知られている (ラマン活性モードは赤外不活性, 赤外活性モードはラマン不活性)。

分子振動が赤外活性であるかどうかは, 環境問題で有名になった温室効果に非常に深く関わっている。窒素や酸素の 2 原子分子では振動モードは伸縮振動が 1 つだけしかなく, しかもそれは双極子モーメントを変化させないから, 赤外不活性である。すなわち地球上に存在する気体の大部分は赤外線を吸収することはない。一方で, 二酸化炭素のように赤外活性モードをもつきたいが増えると宇宙に放出されるべき輻射エネルギーが大気圏で吸収され, 次第に熱としてたくわえられることになる。これが温室効果である。赤外活性な振動モードを持つ気体はすべて温室効果に寄与することになる。1 分子に 3 原子以上含んだ気体は全て赤外活性モードを持つし, 2 原子分子でも異種の原子からなる気体 (たとえば  $\text{HCl}$ ) の振動モードは全て赤外活性となる。

## [ 実験手順 ]

### ・ 試料の準備

以下の表の濃度で溶質を含む試料水溶液を調製する。

表 1 準備する試料

試料 1		$0.5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_3\text{PO}_4$
試料 2	$0.25 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NaClO}_4$	$0.5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NaH}_2\text{PO}_4$
試料 3		$0.5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Na}_2\text{HPO}_4$
試料 4		$0.5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Na}_3\text{PO}_4$
試料 5		$0.5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_3\text{PO}_4$
試料 6	$0.25 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NaNO}_3$	$0.5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NaH}_2\text{PO}_4$
試料 7		$0.5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Na}_2\text{HPO}_4$
試料 8		$0.5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Na}_3\text{PO}_4$
試料 9	$0.25 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NaClO}_4 + 0.25 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NaNO}_3$	
試料 10	蒸留水	

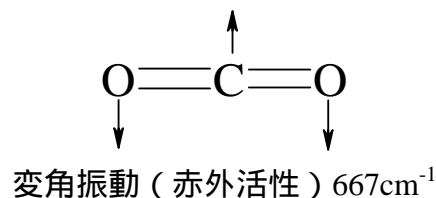
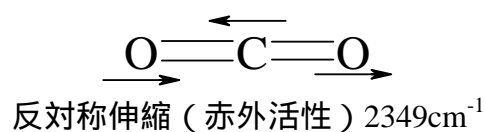


図 4  $\text{CO}_2$  の分子内振動モード

## ・ラマン分光測定

備え付けの簡易マニュアルに従って、分光器をたちあげる。配電盤、冷却水、分光器関係、レーザー、コンピュータの順に立ち上げると効率が良い。分光器関係の光電子増倍管とレーザーは立ち上げてからウォーミングアップが必要(とくに光電子増倍管は30分以上)なので、早めにスタートしておく必要有り。

試料をサンプルチャンバー内にセットする。測定プログラムの Config モードに入って測定条件を設定する。今回の測定条件を表 1 にまとめる。表に含まれていない設定項目は変更の必要は無い。

なかには変えると測定上問題のでもものもあるので、注意が必要。

Meas モードに入り、From キーを押して分光器の波数を From 値に移動する。移動が完了したら、Start キーで測定を開始する。この測定条件では測定点数が 1500 個、各端数でのゲートオープン時間が 1 秒になっているため、少なくとも 1 回の測定に 25 分(=1500 秒)、分光器が回転する時間を含めると実際には 35 分から 40 分程度かかる。

測定が終了したら、データをセーブし、つぎの測定に入る。データをセーブするドライブとファイル名を入力する。

この測定を各濃度に対して行う。

## [ データの処理 ]

### ・ラマンスペクトル

ラマンスペクトルは縦軸散乱強度(単位は任意)、横軸ラマンシフト(通常  $\text{cm}^{-1}$ )で示す。縦軸はカウンタの計数値であるが、測定により、レーザーの出力の揺らぎや、サンプルの位置・向き・角度等に依存するので、絶対値としての重要性はまったく無い。すなわち各スペクトル毎に異なる単位で出力されると考えるべきである。個別のスペクトルは、何等かの方法で規格化しなければ比較できない。今回は内部標準としてすべての試料に  $0.25 \text{ mol dm}^{-3}$  で塩素酸ナトリウムもしくは硝酸ナトリウムを添加した。ピーク強度を比較するにはこれらの化学種のピーク強度で規格化すればよい。硝酸イオンと過塩素酸イオンを加えた試料どうしのピークを比較するには両者を同時に含む溶液のピーク面積を使ってそのピーク比率で規格化する必要がある。

### ・スペクトルの解釈

蒸留水のスペクトルと各水溶液のスペクトルを比較し、水由来のバンドとリン酸イオン由来のバンドを区別する。また、得られたリン酸イオン由来のラマンバンドを各振動モードに帰属する。その際、以下の文献の“付録 d ラマン赤外グループ振動数表”を参考にするとよい。

濱口宏夫，平川暁子編，日本分光学会測定法シリーズ 17「ラマン分光法」，学会出版センター(1988) (ISBN 4-7622-1568-6)

表 2 ラマンスペクトル測定条件

設定項目	設定値
From	4000 ( $\text{cm}^{-1}$ )
To	1000 ( $\text{cm}^{-1}$ )
Cycle	1
Scan Increment	2 ( $\text{cm}^{-1}$ )
Delay	1 (sec)
Date	測定の日付
Experimentalist	実験者名

設定値の( )内は単位を表わし、入力する必要は無い。