

## 4P041 超臨界シクロヘキサンのラマンスペクトルの密度依存性 - 骨格伸縮振動バンドの線形と偏光解消度 -

(千葉大院自然・千葉大理\*) 大竹 恵子, 齋藤 健一\*, 西川 恵子

【序】 超臨界流体はわずかな温度・圧力の変化で密度を簡単かつ大幅に変えることが出来る。また、超臨界流体は相転移がないため連続的な密度変化が可能である。一方、流体の局所構造やダイナミクスを考察する有効な手法にラマン分光法がある。ラマンスペクトルの線形は、バンドの位置、幅、散乱強度の3種類で決まり、凝縮相中において、これらは分子間相互作用の変化を反映している。従って、超臨界流体のラマン分光測定を行うと連続した密度変化において分子間相互作用の考察ができる。更にラマンスペクトルの偏光測定では、振動緩和と再配向緩和の分離など、より詳細な情報が得られる。しかし超臨界流体の偏光ラマン測定は高温・高圧条件下での厳しい実験状態であるため、窓の歪みによる光の偏光解消などが問題となり未だ報告例は数少ない。本研究では、高温・高圧流体用偏光ラマン分光装置を製作し、臨界点の高い、常温で液体である有機物の局所構造の解明を目的とした。その結果、ほとんどの有機物において偏光測定が可能となった。製作した装置を用いて、超臨界シクロヘキサンのラマンスペクトルを幅広い密度領域で初めて測定することが出来た。また、偏光解消度の密度依存性について新たな知見も得られた。

【実験】 偏光ラマンスペクトル測定は入射光の偏光を固定し、散乱光の偏光を変えて測定を行った。以下、入射光の偏光電場と同じ方向の電場を持つ偏光成分の散乱光を  $I_{//}$ 、垂直な方向の電場を持つ散乱光を  $I_{\perp}$  と表記する。これら散乱光は分光器の前に置いた検光子で選択され、回折格子の偏光特性による影響を回避するために  $1/4\lambda$  板を通して円偏光にしてから分光器で検出した。また、サンプルセルの窓材にバイコールガラスを用いることで偏光測定を可能にした。装置の性能評価として常温・常圧四塩化炭素、高温・高圧シクロヘキサンの非全対称バンドで実験を行い、全ての系において偏光解消度が  $3/4$  となることを確認した(図1)。

実験は温度  $564.5\text{ K}$  ( $T/T_C = 1.02$ )一定の下、圧力範囲  $0.4 \sim 15.5\text{ MPa}$  で行った。これは密度範囲で  $0.03 \leq r/r_C \leq 1.92$  に対応している。これら熱力学状態での測定を行うことにより超臨界シクロヘキサンの局所構造を気体的から液体的状態に至る幅広い密度領域で比較・検討することが出来る。測定範囲はラマンシフト  $700 \sim 1100\text{ cm}^{-1}$  で全対称 C-C 骨格伸縮振動  $\nu_5$  ( $800\text{ cm}^{-1}$ )及び非全対称 C-C 骨格伸縮振動  $\nu_{14}$  ( $1030\text{ cm}^{-1}$ )に注目した。

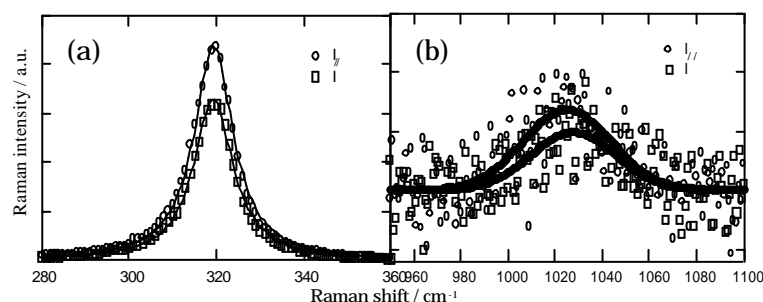


図 1. 非全対称バンドの  $I_{//}$  および  $I_{\perp}$  スペクトル  
(a)常温・常圧四塩化炭素  
(b)高温・高圧シクロヘキサン ( $T = 564\text{ K}$ ,  $P = 15.5\text{ MPa}$ )

**【結果と考察】** 図 2 は超臨界シクロヘキサン  $\nu_5$  バンドのピーク位置および半値全幅 (FWHM) の密度依存性である。ピーク位置、半値全幅ともに密度変化に伴う変化は見られなかった。このようにスペクトルの線形に密度依存性がない系は超臨界流体では非常に珍しい例である。スペクトルのピーク位置は分子間に働く引力と斥力の競合によって決まるとする SC model をもとに考えると、シクロヘキサンの骨格伸縮振動は引力と斥力が拮抗しているため、ピークシフトが見られなかったと解釈できる。また、スペクトル幅は均一幅と不均一幅から成るが、本結果は、両者が密度によってほとんど変化しなかったことを示している。

次に  $\nu_5$  バンドの偏光特性について考察する。一般に偏光解消度 ( $r_D$ ) は入射光の電場による成分 (direct field) と、入射電場に誘起された周りの分子の双極子モーメントが引き起こす場による成分 (indirect field) から成る。direct field による偏光解消度 ( $r_{di}$ ) と第一近接の indirect field による偏光解消度 ( $r_{indi}$ ) は以下のように記述される。

$$r_{di} = \frac{3g^2}{45a^2 + 4g^2} \quad \begin{array}{l} a: \text{分極率テンソルの等性部分} \\ g^2: \text{分極率テンソルの異性部分} \end{array} \quad (1)$$

$$r_{indi} = Al^2 / d^8 \quad \begin{array}{l} l^2: \text{分子間距離の変位の平均二乗振幅} \\ d: \text{分子間距離} \\ A: \text{定数} \end{array} \quad (2)$$

前者は分子の分極率テンソルに、後者は分子間の相互作用に依存する。超臨界シクロヘキサンにおいて両者の有無を考える。前者においてシクロヘキサン分子は球対称コマ分子でないため  $\gamma^2 = 0$  であり、偏光解消度 ( $r_{di}$ ) に値を持つ。また、後者において超臨界流体は凝縮系であるため値を持つ。従って、今回超臨界シクロヘキサンにおける偏光解消度は、direct field と indirect field の両者の値から成る。

図 3 に  $\nu_5$  バンドの積分強度比 ( $I_{\perp}/I_{\parallel}$ ) から算出した偏光解消度 ( $r_D$ ) の密度依存性を示す。密度の増加に伴い偏光解消度はわずかに減少傾向にある。(1)式は密度に依存しないためこの変化は(2)式による。(2)式で密度の増加は振幅  $l$ 、分子間距離  $d$  をともに減少させる。よって  $l^2$  は減少、 $d^8$  は増加し、偏光解消度の増減は両者の変化率の大きい方によって決まる。実験より偏光解消度は密度増加につれ減少したので、この密度依存性は分子間距離より振幅による方が大きいと考えられる。一方で、ガス相 (0.1 MPa, 353 K) における  $\nu_5$  バンドの偏光解消度は過去に実験から求められており、その値は 0.1072 であった。ほぼ同じ密度における我々の実験値を比較すると、この値より大きかった。これは温度の違いによる。すなわち温度の上昇から  $l^2$  は増加、 $d^8$  は減少する。従って、温度による indirect field への影響も密度変化の結果と同様に、振幅の方が大きく寄与していることが示された。

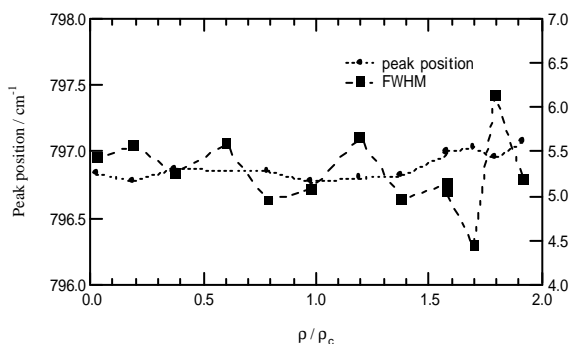


図2.  $\nu_5$  バンドのピーク位置と半値半幅の密度依存性

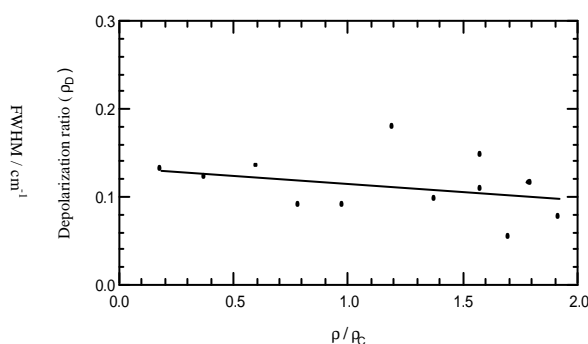


図3.  $\nu_5$  バンドの偏光解消度の密度依存性