

2. 13:45~14:30

## 超臨界のアルコールの低振動数ラマン散乱

天羽 優子 (山形大学理学部 物質生命化学科)

水やアルコールのように、分子間水素結合のある液体の低振動数ラマン散乱を測定すると、300 cm<sup>-1</sup>以下に、分子間振動による振動モードと、数 cm<sup>-1</sup>以下に緩和型のモードが観測される。

分子間水素結合のある液体を高温・高圧にし、超臨界状態にすると、液体でも気体でもない状態になる。超臨界状態に至るまでの変化で、水素結合が徐々に減っていき、分子間振動ができなくなって、単純液体に近づいていくことが予想される。そこで、エタノールについて、超臨界状態に至るまでの低振動数ラマン散乱のスペクトルを測定した。

室温から 520 K に至る範囲で、まず蒸気圧曲線に沿って温度と圧力を変化させ、超臨界状態になった後で、温度を変えて圧力を 8 から 14 MPa まで変化させた。

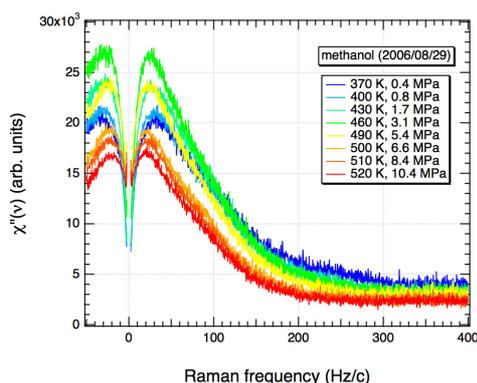


図1 超臨界領域に至るメタノールの低振動数ラマンスペクトル

得られたスペクトルを、Bose-Einstein 因子と振動数の 3 条で割り、動的感受率  $\chi''$  になおしたものを図 1 に示す。

このスペクトルに対し、2 状態遷移模型の重ね合わせによる緩和関数 1 つと、減衰振動 2 つの重ね合わせでフィッティングを行い、緩和時間を計算した。なお、これまでに報告した 2 状態遷移模型の式は一部間違っており、今回の解析では修正したものを用いた。修正後の時間領域での形は

$$v(t) = \left\{ \cosh\left(\frac{\gamma t}{2}\right) + \bar{u} \sinh\left(\frac{\gamma t}{2}\right) \right\} e^{-\frac{\gamma t}{2}}$$

となり、周波数領域での形は、N=1 のときでは

$$v(s) = \frac{1}{s + \frac{\gamma - \bar{\gamma}}{2} + \frac{\Delta_0^2}{s + \frac{\gamma + \bar{\gamma}}{2}}}$$

となる。

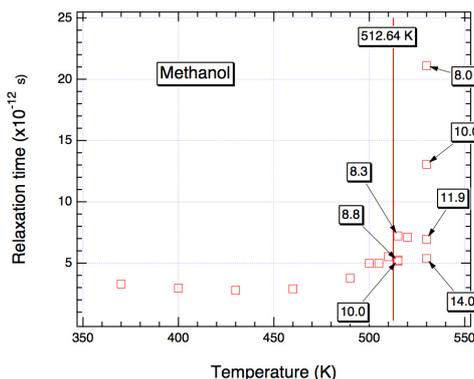


図 2 メタノールの緩和時間の温度依存性。□内は圧力(MPa)。

メタノールの緩和時間の温度依存性をまとめると、図2のようになる。蒸気圧曲線に沿って、温度が上がると緩和時間が短くなるが、超臨界に近付くにつれて再び長くなる。

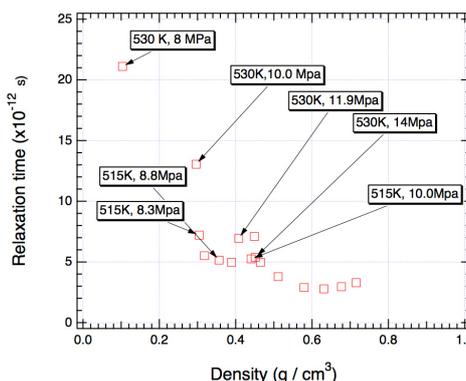


図3 緩和時間と密度の関係

緩和時間と密度の関係は図3のようになる。室温 1 気圧での密度が小さくなる過程は、温度上昇により水素結合が切れて分子運動が激しくなる過程であるため緩和時間が短くなるが、さらに密度が小さくなって分子が動きやすくなると、ミクロな相互作用の時間間隔が長くなるために、再び緩和時間が長くなると考えられる。