

3. 14:45~15:30

超臨界水のラマン分光

富永 靖徳（お茶の水女子大学大学院 人間文化創成科学研究科）

液体の水は室温・1 気圧付近では、水分子間の水素結合により単純な液体にはみられない種々の特異性を示す。蒸気圧曲線上を超臨界水に向かって温度・圧力を増加させ水素結合を破壊していくと、水素結合に基づく水の特異性は減少し、単純液体に近づくのではないかと予想される。そこで、室温・1 気圧の状態から超臨界状態にいたるまで、水の THz 領域のラマン散乱スペクトルを測定し解析した。

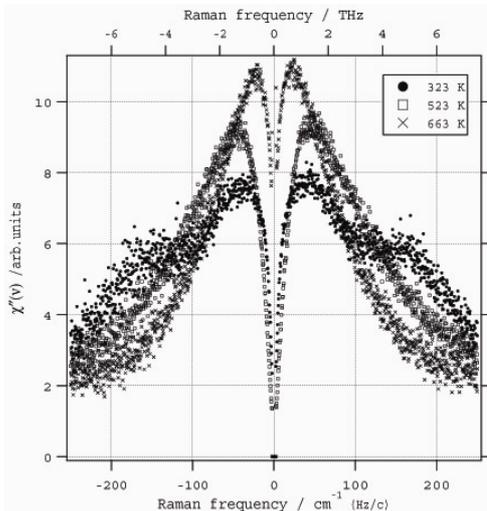


図1: 還元ラマンスペクトル: スペクトルの中心成分および 180 cm^{-1} 辺りの変化が顕著に現れた

図 1 に室温から超臨界状態までの還元ラマンスペクトル(感受率の虚部 χ'')を示す。水素結合を介した水の分子間振動モード(180 cm^{-1})は超臨界状態に向けて消失しており、予想と整合性をもつ。還元ラマンスペクトルの fitting には2状態遷移模型(MRT model) [1][2]を用いた。MRT model は THz 領域での慣性項の効果と熱欲側のゆらぎの相関を実効的に取り入れた可解模型である。fitting 解析から得られた緩和時間の密度依存性を図 2 に示す。大きな印がラマンスペクトルの緩和モードの解析から計算した緩和時間で、小さな印が Yao グループの

誘電緩和の緩和時間[3] である。ラマン散乱の緩和時間は密度減少とともに一旦短くなり、密度 0.8 g/cm^3 あたりを境に今度は長くなっている。これは、25 MPa の圧力一定で超臨界状態まで測定した結果 [4] と矛盾しない。さらに超臨界領域(低密度領域)に入ってから緩和時間はどんどん長くなっていった。ここで注目すべきことは、密度 0.8 g/cm^3 から低密度側に向かって、ラマン散乱の緩和時間が次第に誘電緩和の緩和時間に近づいていくようなふるまいをみせたことである。

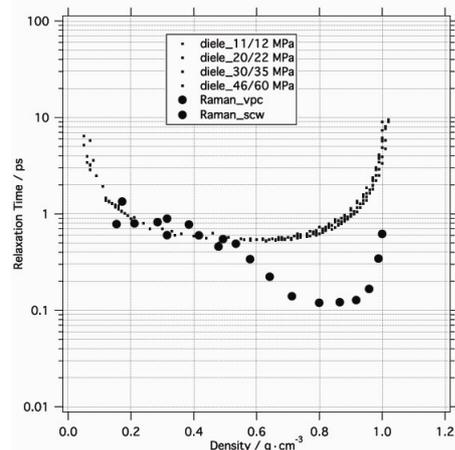


図2: 緩和時間の密度依存性: 密度の減少とともに緩和時間は短くなっていくが、0.8 g/cm^3 あたりを境に今度は長くなっていく

ラマンスペクトルの中心成分の緩和時間を水素結合を介した分子間振動のユニットの寿命と解釈すると、以上の結果は、飽和蒸気圧曲線に沿って超臨界状態にいたる過程で水素結合の破壊が進んでいくさまを捉えたことになる。特に誘電緩和の緩和時間との定性的な一致がみられたことから、およそ 0.8 g/cm^3 以下の低密度領域では水素結合はかなり少なくなり、水分子間の衝突による分極率の揺らぎがラマン散乱に反映されていると考えている。

===参考文献===

- [1] F. Shibata, C. Uchiyama, and K. Maruyama, Physica A 161, 42 (1989)
- [2] M. Ban, S. Kitajima, K. Maruyama and F. Shibata, Phys. Lett. A, Volume 372, Issue 4, 21, 351 (2008)
- [3] K. Okada, M. Yao, Y. Hiejima, H. Kohno and Y. Kajihara: J. Chem. Phys., 110, 3026 (1999)
- [4] Y. Tomimaga and Y. Amo, J. Phys. Soc. Jpn., 75, 023801 (2006)