

非極性溶媒中における極性分子の誘電緩和時間の測定

— マイクロ波空洞の適用 —

辰 巳 佳 次* ・ 嶋 森 洋*

Measurement of Dielectric Relaxation Times of Polar Molecules in Nonpolar Solvents.

— A New Approach by a Microwave Cavity Technique —

Yoshitsugu TATSUMI and Hiroshi SHIMAMORI

The Principle and the method have been presented on a new technique which enables measurements of dielectric relaxation times. The result of the application to the determination of the dielectric relaxation time of H₂O in benzene are described and the potential as well as the limitation of the technique are discussed.

1. 緒 言 水及び溶液の性質は古くから調べられており、近年では生命科学・環境科学など様々な分野との関連で、活発に研究されている。特に、NMR 法や溶液X線回折・中性子線回折などの新しい実験方法や計算機の発達により、分子レベルでの液体の構造や挙動の解明が可能となってきた¹⁾。しかし、そのデータは気体や固体に比べると極めて少ない。最近、NMR法により、難溶性あるいは疎水性の溶媒に水分子が溶解したときに水分子がどのようなミクロな構造や挙動を行っているかが調べられ、水分子が非常に早い速度で回転運動を行っているという特異的な性質が報告されている²⁾。しかしながら、NMR法など現在用いられている手法では、解析の複雑さや結果の特異性などのために別のアプローチによる検証が要求されている。

そこで本報では、非極性溶媒中の極性分子の回転挙動を調べる新たな実験方法としてマイクロ波空洞を利用した新しい方法の開発を試み、ベンゼン中の水分子の回転挙動について調べた結果について報告する。

2. 測定原理 マイクロ波空洞は、特定の周波数（共鳴周波数）のマイクロ波を閉じこめ反射波を出さないようにする性質を持っている。しかし、マイクロ波周波数が共鳴周波数からずれたりマイクロ波空洞内でエネルギー吸収（損失）が生じると、マイクロ波空洞から反射波が生じる。そのときのマイクロ波空洞からの反射波の電場振幅を V_r 、マイクロ波空洞への入射波の電場振幅を V_0 とすると、それらの比 V_r/V_0 は次式のように表される^{3) ~5)}。

$$V_r/V_0 = (1 - \beta^{-1} - jB) / (1 + \beta^{-1} + jB) \quad (1)$$

ここで、 $\beta^{-1} = Q_x/Q_0$ (Q_x , Q_0 はそれぞれマイクロ波空洞の外部Q値と無負荷Q値である) はマイクロ

* 応用理化学科

波空洞と導波管との結合度の逆数であり、 $B = 2Q_x (\omega - \omega_0) / \omega_0$ (ω_0 は共鳴角周波数)、 $j^2 = -1$ である。非極性溶媒中に極性分子を含む溶液をマイクロ波空洞内に置くと、マイクロ波電場による配向分極によって極性分子の回転が生じるがその際の溶媒分子と衝突によって誘電損失 ϵ'' が生じる。実際に観測される誘電損失 L は、マイクロ波空洞内の電場が特定の共振モードで分布しているため、試料の存在している領域での ϵ'' を電場分布全体で平均化したものになる。すなわち、

$$L = \epsilon'' \eta \quad (2)$$

ここで、 η は試料がマイクロ波空洞内で占める充満因子^{3) 4)}である。一般的な ϵ'' の式⁶⁾

$$\epsilon'' = (\epsilon_0 + 2)^2 (4000 \pi) / (27kTN) [S] \mu^2 g(\tau) \quad (3)$$

を用いると(2)式は、

$$L = A \eta [S] \mu^2 g(\tau) \quad (4)$$

のように表される。ここで、 $A = (\epsilon_0 + 2)^2 (4000 \pi) / (27kTN)$ (ϵ_0 は溶媒の誘電率、 k は Boltzmann 定数、 T は絶対温度、 N は Avogadro 数)、 $[S]$ は溶質の濃度、 μ は溶質の双極子モーメント、 $g(\tau)$ は誘電緩和関数と称され、 $g(\tau) = (\omega \tau / (1 + \omega^2 \tau^2))$ [ω :マイクロ波角周波数、 τ :溶質分子の誘電緩和時間]である。マイクロ波空洞内で、誘電損失 L が生じると Q 値が減少し共鳴周波数も減少するが、これは式(1)において、 $1/Q_0 \rightarrow 1/Q_0 + L$ 、 $\omega_0 \rightarrow \omega_0'$ (すなわち $B \rightarrow B'$) とすることに相当し、式(1)は

$$V_r/V_0 = (1 - \beta^{-1} - \beta^{-1} Q_0 L - j B') / (1 + \beta^{-1} + \beta^{-1} Q_0 L + j B') \quad (5)$$

のようになる。実際の測定では試料の入ったセルをマイクロ波空洞内に設置した状態で、マイクロ波空洞の結合度 β をカップリングアイリスで調整して反射波ゼロに設定して行い、マイクロ波の周波数も共鳴周波数に一致させるため、 $1 - \beta^{-1} - \beta^{-1} Q_0 L$ が0、及び $1 + \beta^{-1} + \beta^{-1} Q_0 L$ が2となり、 B' も0と置くことに相当する。

本測定で実際に求めたい値は誘電緩和時間 τ であるが、直接求めることができないため、 τ の関数である $g(\tau)$ をまず求めることになる。 $g(\tau)$ は溶質分子の誘電緩和特性に関係しているため、溶質の濃度とマイクロ波空洞からの反射マイクロ波電力の関係から求めることができる。マイクロ波電力 P と電場振幅 V とは $P = |V|^2$ の関係にあるため、マイクロ波空洞からの反射波電力 P_r とマイクロ波空洞への入射波電力 P_0 の比 P_r/P_0 は、式(5)の両辺を二乗して得られ、 $B' = 0$ (共鳴周波数を常に一致させて P_r 、 P_0 を測定する)として変形すると次式を得る⁷⁾。

$$[1 - (P_r/P_0)^{1/2}] = (1 + \beta^{-1}) / 2 + \beta^{-1} C [S] \quad (6)$$

ここで、 $C = (Q_0 \eta A g(\tau) \mu^2) / 2$ であり、左辺の $-$ の符号はアンダーカップリングに対応する。試料物質の濃度に対してそれらの濃度を変えたときに、マイクロ波空洞からの反射波電力の変化を測定し、式(6)に基づいてプロットを行うと直線になり、その傾きから C の値が求められ、未知数がそれぞれわかれば $g(\tau)$ の値が得られる。 $g(\tau)$ は上述したように共鳴周波数 ω と $g(\tau) = (\omega \tau / (1 + \omega^2 \tau^2))$ の関係にあるため、測定から得られる $g(\tau)$ と共鳴周波数の値から、誘電緩和時間 τ が得られる。しかしながら、直接 $Q_0 \eta$ を求めることが困難であるため、通常 $Q_0 \eta$ が同一のマイクロ波空洞と試料セルを用いる場合に一定の値となる性質を利用して、 τ が既知の物質についての測定を行い、逆に実験から $Q_0 \eta$ の値を求め、その値を用いて $g(\tau)$ お

よび τ の値を求めることとした。

3. 実 験 図1に示すX-バンドマイクロ波回路 (マイクロデバイス社製) を使用した。クライストロンから発振されたマイクロ波を試料セルがセットされたマイクロ波空洞内に導入し、マイクロ波空洞の共鳴周波数・カップリング・入射波電力の調整を行った後に、既知濃度の溶液をセル内に逐次加えていき、そのときに生じる反射波電力をサーミスタマウントにより検出し、パワーメータ (Hewlett-Packard 社製, HP-432A) によりその値を読みとった。溶媒として用いたベンゼンは和光純薬社製並びにナカライテスク社製のものであり、それぞれ99%、99.5%以上の純度で、水分の含有量が0.004%以下のものを使用した。なお、溶媒はモレキュラーシーブ3A (和光純薬社製) を用い脱水・精製した後に直ちに用いた。試料は9-フルオレノン (98%, Aldrich 社製), ベンゾフェノン (99%, Aldrich 社製), アントロン (97%, Aldrich 社製) 並びに蒸留水を用いた。9-フルオレノン, アントロンはそのまま用い、ベンゾフェノンは再結晶により精製した後に用いた。

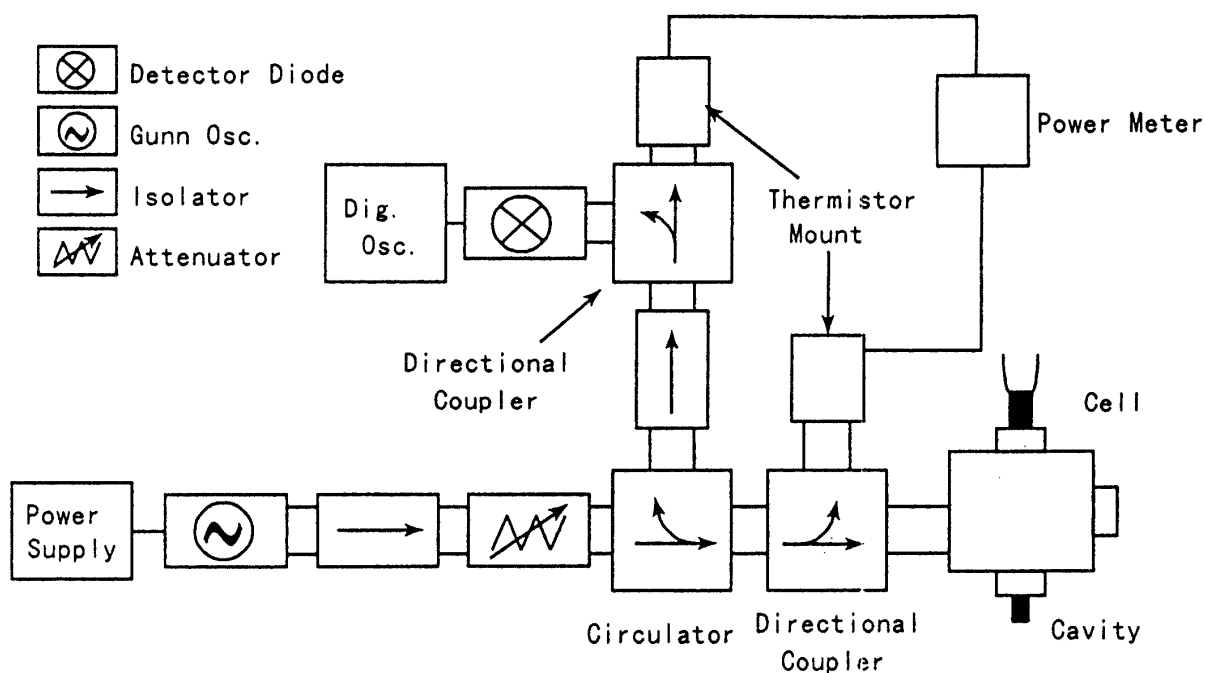


図1 実験装置の概略図

4. 結果と考察 $Q_0\eta$ を求めるために用いた 9-フルオレノン, アントロン, 及びベンゾフェノンについて測定を行い、その結果得られた値をもとに式(6)に従いプロットした結果を図2—図4に示す。この図の傾き及び切片の値よりCの値が得られ、 $C=(Q_0\eta Ag(\tau)\mu^2)/2$ の関係式により $Q_0\eta$ の値を求めた。そのときに用いた双極子モーメント μ 並びに誘電緩和時間 τ の値を $Q_0\eta$ の値と共に表1に示す。得られた結果は溶質分子により若干ばらつきが生じたが、これは測定の際に混入した非常に微量の水分子やセルの設定などの測定条件に起因するものと考えられる。そこで今回は、 $Q_0\eta$ の値として得られた値の平均値を用いること

とした。

NMR法により特異的な結果が得られているベンゼン溶媒中における水分子の回転挙動について、本手法を適用し検討を行った。得られた結果を先程と同様にプロットした結果を図5に示す。図から得られる傾き並びに

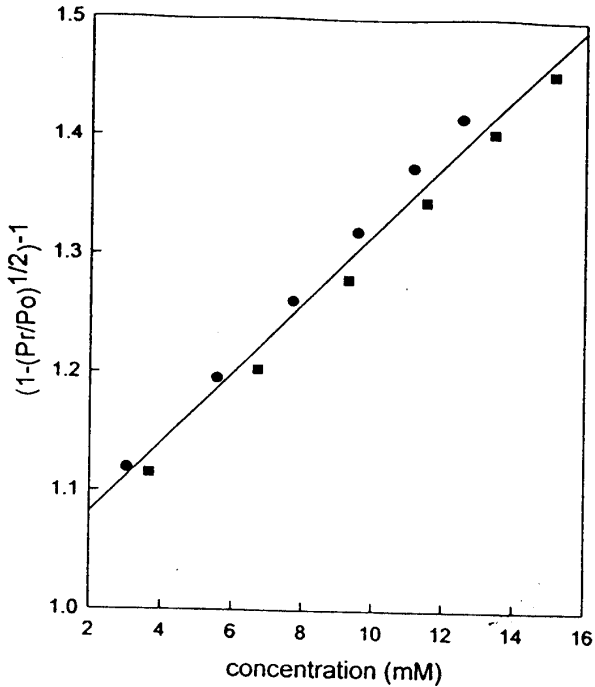


図2 $[1 - (P_r/P_o)^{1/2}]$ vs. 濃度
(9-Fluorene in Benzene)

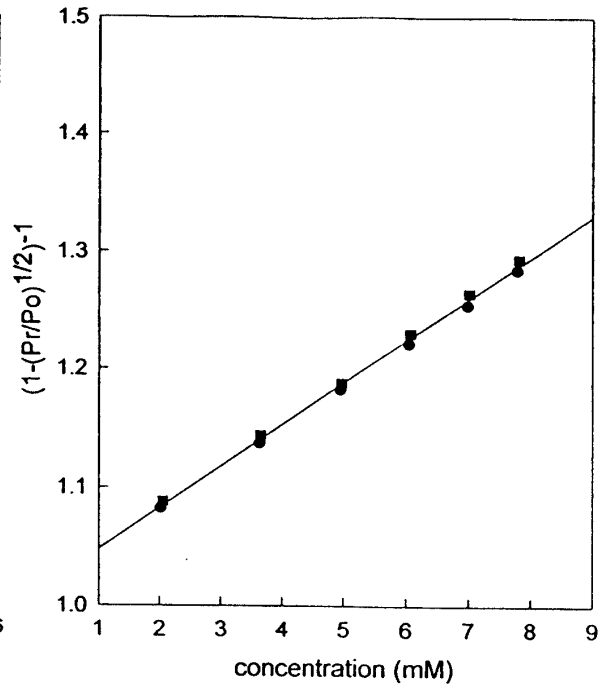


図3 $[1 - (P_r/P_o)^{1/2}]$ vs. 濃度
(Anthrone in Benzene)

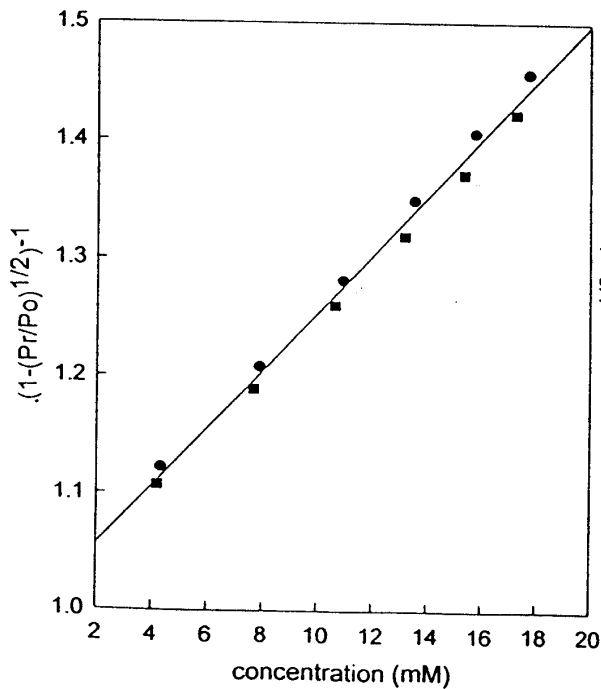


図4 $[1 - (P_r/P_o)^{1/2}]$ vs. 濃度
(Benzophenone in Benzene)

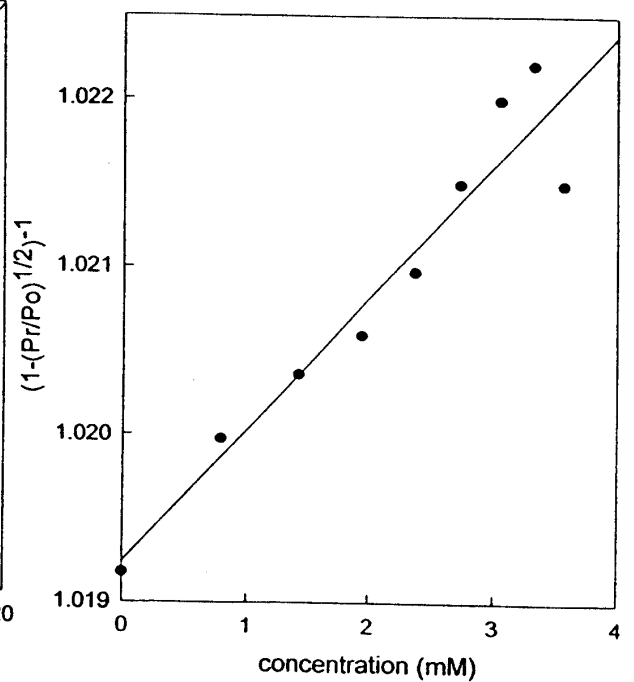


図5 $[1 - (P_r/P_o)^{1/2}]$ vs. 濃度
(H₂O in Benzene)

切片の値と誘電緩和時間が既知の物質から得られた $Q_0\eta$ の値をもとに誘電緩和時間 τ を求めたところ 0.48 psec という結果が得られた。NMR法においては回転相関時間として求められ、0.22 psec と得られている²⁾。

表1. 測定から得れたベンゼン溶媒中における各溶質分子のC, 双極子モーメント μ , 誘電緩和時間 τ 及び $Q_0\eta$

Solvent	Solute	C (M ⁻¹)	μ (D) ⁸⁾	τ (psec)	$Q_0\eta$
Benzene	9-Fluorenone	28.0	3.98	19.9 ⁹⁾	1.9
Benzene	Anthrone	34.6	3.52	24.87 ⁹⁾	3.3
Benzene	Benzophenone	34.9	2.98	18.7 ¹⁰⁾	4.5
Average	————	————	————	————	3.3

回転相関時間は誘電緩和時間の1/3の値を取ることが知られており¹⁾、我々が用いている誘電緩和時間で表すと0.66 psec となり、今回測定した値は、NMR法で得れた値を支持することになる。通常、水素結合網中での水分子の誘電緩和時間は6 psec であることを考えると非極性溶媒である Benzene 中においてはバルク水に比べ約10倍高速に回転していることになり、溶質-溶媒間の水素結合の有無に起因しているものと考えられる。

以上の結果から、新しい実験的アプローチであるマイクロ波空洞を用いた方法により、比較的簡単な解析によって誘電緩和時間の測定が行えることがわかった。しかしながら、本手法においては特定のマイクロ波共鳴周波数における誘電緩和時間のみしか求めることができない。また、難溶性もしくは疎水性の溶媒においては非常に微量であっても水分子のように極性の強い分子が測定系に混入した場合、大きな誤差が生じることが分かった。さらに、物質によっては測定可能な濃度範囲が異なり、式(6)を満たす濃度範囲で測定する必要があることも分かった。今後は、 $Q_0\eta$ の精密測定を行うと共に、様々な溶媒及び試料について誘電緩和時間を測定を行うことにより、本手法のさらなる有用性が示せるものと思われる。

References:

- 1) 日本化学会編, “季刊化学総説, No.25”, 学会出版センター, (1995)
- 2) M. Nakahara, C. Wakai, Chem. Lett., **1992**, 802; M. Nakahara, C. Wakai, J. Chem. Phys., **97**, 4413 (1992); 中原 勝, 化学, **49**, 188 (1994); 中原 勝, 電気化学および工業化学, **62**, 108 (1994); 中原 勝, 学術月報, **47**, 383 (1994).
- 3) J. C. Slater, Rev. Mod. Phys., **18**, 441 (1946), Chapter III.
- 4) C. P. Poole, Jr., “Electron Spin Resonance” (2nd ed.), Wiley-Interscience, New York, (1983) p.381.
- 5) J. C. Slater, “Microwave Electronics”, Van Nostrand, New York, (1950) Chapter V.
- 6) たとえば, C. P. Smyth, “Dielectric Behavior and Structure”, McGraw-Hill, New York (1955) p.64; 岡 小天, “誘電体論” (復刻版), 現代工学社 (1977) p.230.

- 7) R. W. Fessenden, P. M. Carton, H. Shimamori, J. C. Scaiano, J. Phys. Chem., **86**, 3803 (1982); 嶋森洋, 法土和志, 上垣内寿和, 中谷佳次, 内田健治, 日本化学会誌, **No. 8**, 1379 (1989)
- 8) A. L. McClellan, "Table of Experimental Dipole Moments" Vol. II, Rahara Enterprises, El Cerrito, CA (1974).
- 9) D. A. Pitt, C. P. Smyth, J. Am. Chem. Soc., **72**, 1061 (1958)
- 10) 東 健一, "分光化学 '68 (化学の領域)", 南江堂 (1968)

(平成 8 年12月 7 日受理)