

**【序】** 凝縮相の分子間に働く相互作用は、引力・斥力エネルギーや配向効果などが関与し、一般に複雑である。これに関して、振動ラマンスペクトルを Perturbed-Hardsphere 理論<sup>1)</sup>で解析すると、振動座標上での分子間の引力項と斥力項をそれぞれ算出することができる。これにより、溶液中の溶質 - 溶媒間に働く正味の引力・斥力項を議論することが可能となる。

我々は上記手法を考察の手段とし、分子間の引力・斥力エネルギーを密度依存性の視点から研究してきた<sup>2,3)</sup>。密度依存性を実現するために、試料には超臨界流体・超臨界溶液を用いている。代表的な研究結果の一つとして、同じ示性式で極性が顕著に異なる構造異性体 (*cis*-1,2-C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>[1.9 D], *trans*-1,2-C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>[0 D]) が、超臨界 CO<sub>2</sub> 中で顕著に引力項が異なるという結果を以前に報告した<sup>3)</sup>。今回は、同溶質における溶媒依存性について検討した。

**【実験】** ラマンスペクトルは、光源に DPSS レーザー (波長 532 nm, 300mW), 検出系に高効率集光光学系, 1800 grooves/mm グレーティング搭載のシングル型大型分光器 (HR640, Jovin Yvon-Spec), 光電子増倍管, フォトンカウンターから構成される自作ラマン分光装置を用いて測定した。試料セルは 4 面窓を持つ自作小型セルを使用した。

用いた溶媒は、超臨界状態の CO<sub>2</sub>, CHF<sub>3</sub>, SF<sub>6</sub> である。溶質と溶媒の混合は重量法により行い、耐圧容器内で溶質を溶媒に対してモル分率 0.01 に調整した。その後、溶液を試料セルへ導入し、以降は少しずつリークさせ高密度 (換算密度 [= 密度/臨界密度] 1.7) から低密度 (換算密度 0.1) までモル分率 0.01 の一定条件で目的の密度に設定した。測定の温度は、各溶媒において臨界温度より 2% 高い温度とした。表 1 に、各分子の物性値のうち本研究に関連する代表的なものを示す。

表 1 各分子の物性値

	臨界温度 (K)	双極子モーメント (D)	分子体積 ( <sup>3</sup> )	分極率 (10 <sup>-30</sup> m <sup>3</sup> )	$\rho_f=1$ での数密度 (個/nm <sup>3</sup> )
CO <sub>2</sub>	304.13	0 (-4.3 Q) <sup>a)</sup>	34.2	2.91	6.4
CHF <sub>3</sub>	299.29	1.6	41.0	3.52	4.5
SF <sub>6</sub>	318.73	0	77.3	6.54	3.1
<i>trans</i> -1,2-C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	-	0	67.2	-	-
<i>cis</i> -1,2-C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	-	1.9	67.2	7.89	-

<sup>a)</sup> CO<sub>2</sub> は四重極子モーメントの値も示す

**【結果と考察】** 図 1 は、溶質分子の C=C 伸縮振動 (polarized band) のピーク位置の密度依存性である。ピーク位置は、ラマンスペクトルをガウス関数で解析して得た。その結果、全溶媒中において密度増加に伴う低波数シフトが見られ、シフト量は溶質と溶媒の組み合わせにより異なることがわかる。我々の以前の研究で、CO<sub>2</sub> 中において *trans*-1,2-C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> の方が *cis*-1,2-C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> よりもシフト量が大きいことを報告した。今回、溶媒を変えても同じ傾向であることが明らかとなった。また、溶媒間で比較すると、CO<sub>2</sub> 中でのシフト量が最も大きかった。

図 2 は、斥力シフトと引力シフトに分離した結果である。この解析は Perturbed-Hardsphere 理論に則し

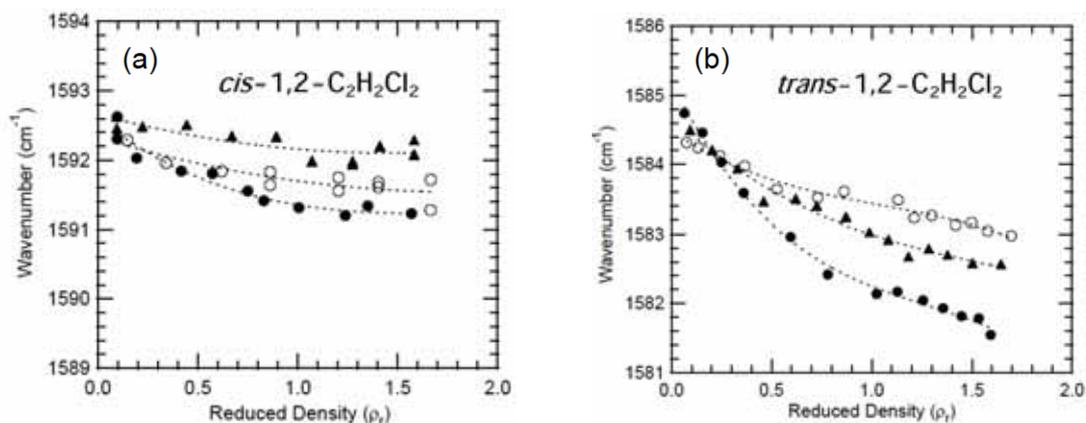


図1 C=C バンド位置の密度依存性 (a) *cis*-1,2- $C_2H_2Cl_2$  (b) *trans*-1,2- $C_2H_2Cl_2$ . ○:  $CO_2$ , △:  $CHF_3$ , □:  $SF_2$

で行った。方法を簡潔に記すと、振動子である  $C_2H_2Cl_2$  分子を  $[CHCl]=[CHCl]$  と擬似 2 原子分子とし、一方で周囲の溶媒分子は剛体球と近似し、調和定数、非調和定数、平衡核間距離や分子体積などの物理量を用いて斥力シフトを計算する。引力シフトは、実験値と斥力シフトの差より算出する。この解析より以下のことが明らかとなった(図 2)。1) 全溶媒の全密度領域において、引力シフトは斥力シフトより大きい。2) 引力・斥力シフトともに  $CO_2 > CHF_3 > SF_6$  の順で大きい。3) 全溶媒中において、0 D の *trans*-1,2- $C_2H_2Cl_2$  は、1.9 D の *cis*-1,2- $C_2H_2Cl_2$  よりも引力シフトが大きい。

溶質 - 溶媒相互作用を考察するため、2 つの典型的な解析を試みた。まず 1 つ目として、溶質 - 溶媒間の分散力、双極子 - 双極子相互作用、双極子 - 誘起双極子相互作用エネルギーを見積もった。得られたエネルギーの総和は、 $SF_6$  が最も大きく、 $CO_2$  が最も小さくなった。2 つ目は、Onsager の Reaction Field 理論よりシフト量を見積もった。その結果、両溶質ともに  $CHF_3$  中が最も大きかった。これら 2 つの結果は、分子間エネルギーの安定化は  $SF_6$  中が最も大きく、また反作用場によるエネルギーの安定化は  $CHF_3$  中が最も大きいことを示している。しかし、実験結果は  $CO_2$  中で引力シフト量が最も大きくなった。以上のことから、上記 2 つのアプローチでは説明のつかない特異的な溶質 - 溶媒間相互作用が働いていることが考えられる。

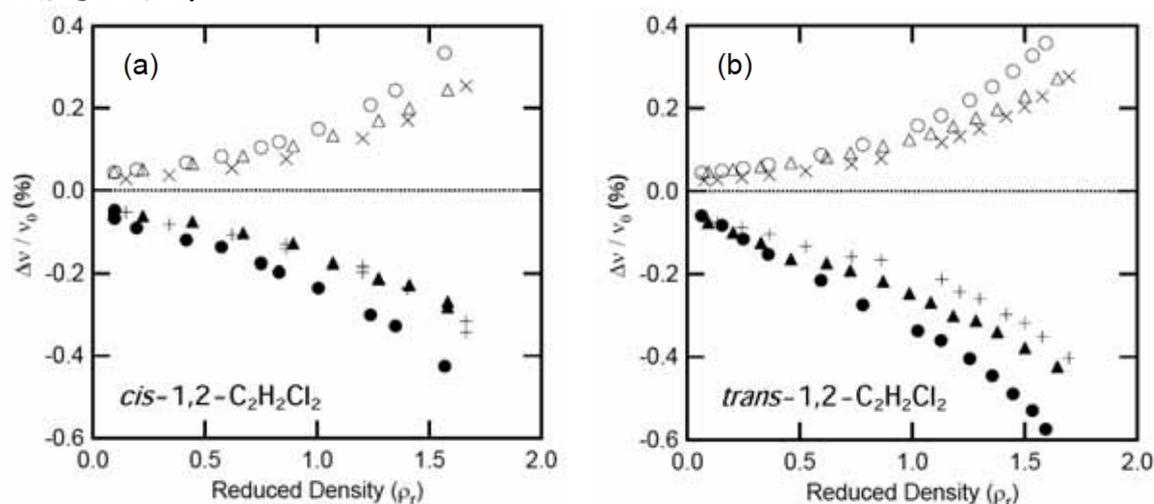


図2 溶質-溶媒間の引力・斥力シフトの密度依存性 (a) *cis*-1,2- $C_2H_2Cl_2$  (b) *trans*-1,2- $C_2H_2Cl_2$ .

○:  $CO_2$ (斥力), △:  $CHF_3$ (斥力), ×:  $SF_6$ (斥力), ●:  $CO_2$ (引力), ▲:  $CHF_3$ (引力), +:  $SF_6$ (引力)

- 1) M. R. Zakin and D. R. Herschbach, *J. Chem. Phys.*, **85**, 2376 (1986) 2) K. Saitow and J. Sasaki, *J. Chem. Phys.*, **122**, 104502 (2005)  
3) 毛利, 齋藤, 分子構造総合討論会 2P190 (東京) (2005)