

超臨界 CO₂ のラマン禁制バンド
—強度および幅の異常な溶質濃度依存性—

(学習院大理) ○進藤理沙・齋藤泉・仲山英之・石井菊次郎

【序論】

超臨界流体は、液体と気体の両方の性質を併せ持っていて、その特異的な性質により、抽出や分離、反応のための溶媒などとして、多方面で応用されている。この特性は、流体自身の性質と、それに由来する溶媒和構造に関係すると考えられている。超臨界流体中の溶媒和の研究として、溶質分子の状態に着目した分光学的研究が多くなされてきた。しかし、超臨界流体の溶媒としての性質を理解するには、溶質と溶媒の相互作用による溶媒自身の変化も大きな手がかりとなる。そこで、私たちは、CO₂ のラマン禁制バンドに着目して、溶質の入った超臨界 CO₂ のラマンスペクトルを測定した。

【実験】

文献に示した装置を用い、CO₂ と溶質の 2 成分系の試料を作成した。圧力は 8.2 MPa または 15 MPa、温度は臨界温度の 1.02 倍で一定に保った。溶質には、ベンゼン(B)、フルオロベンゼン(FB)、クロロベンゼン(CB)を用いた。そこに、Ar⁺レーザーの 514.5 nm、100 mW を S 偏向で入射し、90 度散乱光のラマンスペクトルを測定した。試料の濃度は、室温の液体 CO₂ を溶媒とする濃度既知の溶液のスペクトルを参照し、CO₂ と溶質のバンド強度の比から求めた。

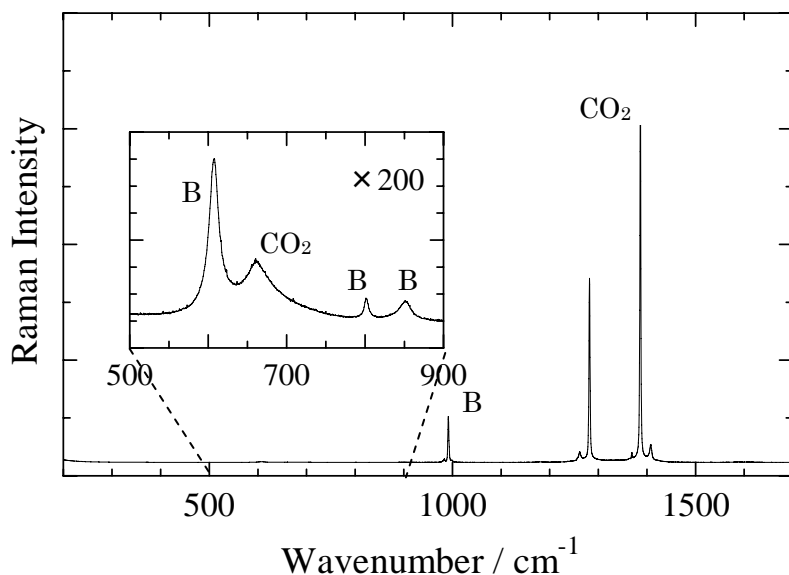


Fig.1 ベンゼン / CO₂ 溶液のラマンスペクトル
 相対温度 $T_r = T/T_c = 1.02$, 圧力 $p = 15$ MPa,
 ベンゼンモル分率 $x = 0.024$. 記号 B はベンゼン
 の振動バンドを示す.

【結果と考察】

ベンゼン / CO₂ 系で得られたスペクトルの一例を Fig. 1 に示す。1286 および 1388 cm⁻¹ 付近に現れている 2 本の強いバンドはフェルミ共鳴した CO₂ のバンド、991 cm⁻¹ に現れているバンドはベンゼンの C-C 伸縮振動バンドである。さらに、200 倍に強度を拡大した挿入図を見ると、606 cm⁻¹ にベンゼンの C-C-C 変角振動バンドが見え、そして 660 cm⁻¹ に現れているものが、私たちが注目したラマン不活性の CO₂ 変角振動バンドである。他のバンドに比べ強度は弱く幅広である。このバンドをローレンツ関数でフィッティングし、波数、バンド幅、強度の濃度依存性を、3 種類の系について 15 MPa で比較して Fig. 2 に示す。

Fig. 2(a) では、すべての系で濃度依存性はほぼ一致し、濃度増加とともに低波数にシフトしている。ただし、溶質モル分率 $x < 0.03$ での減少が顕著である。Fig. 2(b) では、バンド幅が $x < 0.05$ の領域で急激に濃度増加とともに減少し、その後は緩やかに減少している。また、CB, FB, B の順に変化が大きい。Fig. 2(c) では、濃度増加とともに強度は増加していることがわかる。ただしフルオロベンゼンの系では、この増加が小さい。

以上のような変化の原因は、CO₂ 分子と溶質分子による会合体の形成であると考えている。純粋な CO₂ の場合は CO₂ 同士の衝突により幅広のバンドが観測できる。溶質が増加すると、CO₂ 同士より相互作用の強い溶質との会合体を形成するために、変形した CO₂ 分子の振動寿命が長くなり、幅が狭くなると考えることができる。しかし、たとえばモル分率 0.05 の CB を添加したときに幅が約 1/2 になることなどの定量的理解は得られていない。

また、溶質と会合体を形成することにより、強度が増加することを理解するために、Gaussian 03 を用いて、CO₂ と溶質の会合体の安定配置を B3LYP/6-31G(d) レベルで計算した。数種類の初期配置から計算を行い収束した配置の中で、最も安定だった配置の CO₂ の変角振動の波数とラマン散乱効率を比較した。その結果、会合体を形成することにより、どれも波数は低下した。また、ラマン散乱効率は会合体によって異なり、ベンゼン、クロロベンゼンはそれぞれフルオロベンゼンの 1.7 倍、2.2 倍になった。この散乱効率の違いは、Fig. 2(c) で、フルオロベンゼンが他より変化が小さいことに対応すると考えられる。

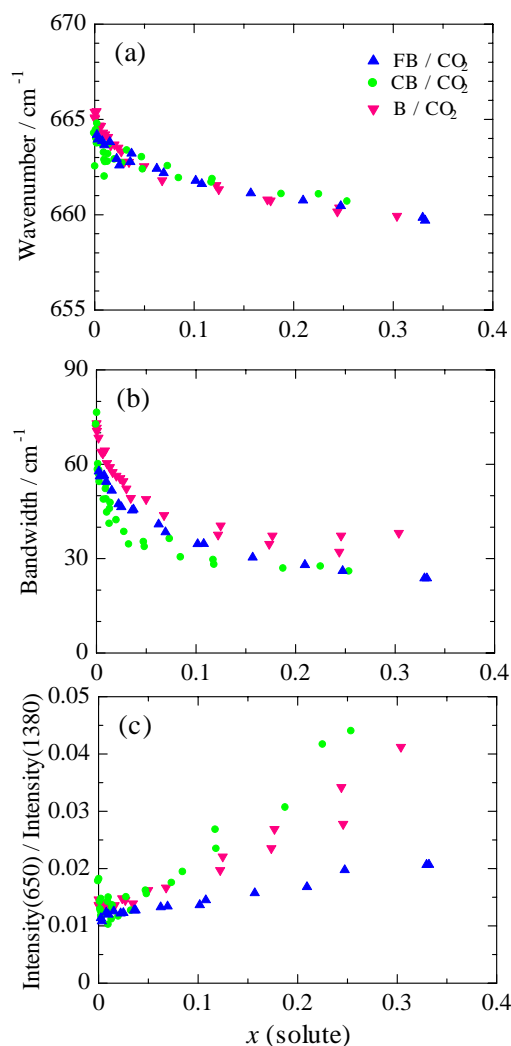


Fig. 2 ラマン禁制バンドの (a) 波数、(b) 幅、(c) 強度の変化

【参考文献】 H. Nakayama, M. Murai, M. Tono-oka, K. Masuda, and K. Ishii,
J. Phys. Chem. A, **111** (2007) 1410-1418.