

## 超臨界溶液中での異方的な溶媒和構造の観測 ～ C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>の振動ラマンスペクトル測定とその理論解析 ～

(広島大自然セ<sup>1</sup>, 広島大院理<sup>2</sup>) ○加治屋 大介<sup>1</sup>, 齋藤 健一<sup>1,2</sup>

[序] 超臨界流体を溶媒に用いると、溶媒の密度を変えて溶質分子の分光研究ができる。我々は、溶質分子の振動ラマンスペクトル測定とその理論解析により、溶質-溶媒間相互作用を考察している。以前に、超臨界 CO<sub>2</sub> 中で *cis*, *trans*-C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> のラマンスペクトルを測定した。溶質-溶媒間引力エネルギーを解析したところ、その値は極性のある *cis* 体より極性のない *trans* 体の方が 1.5 倍大きいことが確認された[1]。本研究では、この系において実験条件を拡張し、更なる解析を行った。その結果、シミュレーションではなく実験結果に基づく解析より溶媒和構造を三次元的に示すことができた。また *trans* 体における異方的な溶媒和構造が明らかになった。この異方性により *trans* 体で大きな引力エネルギーが観測されていると判断された。

[実験] ラマンスペクトル測定は、光源に DPSS レーザー( $\lambda = 532$  nm), 検出系に高効率集光光学系, シングル型大型分光器(HR640, 1800 g/mm), 光電子増倍管, フォトンカウンターで構成される自作装置を用いた[2]。試料セルは、四面窓を持つ自作小型セルを用いた[2]。溶液濃度は、全密度領域でモル比 C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> : CO<sub>2</sub> = 1 : 99 に固定した。温度は 310.2 K ( $T_r = T/T_c = 1.02$ ) の等温条件である。CO<sub>2</sub> 溶媒の密度は  $0.06 < \rho_r = \rho/\rho_c < 1.6$  の範囲で変えた。

[結果と考察] 図 1 は超臨界 CO<sub>2</sub> 中で測定した *trans*-C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> の C=C 伸縮振動スペクトルの密度依存性である。これらのスペクトルを単一ガウス関数で解析し、密度ゼロ時のピーク位置  $\nu_0$  とそれぞれの密度でのピーク位置の差を  $\Delta\nu$  と定めた。図 2 に  $\Delta\nu$  の密度依存性を示す。密度増加とともに低波数側にシフトしている。この  $\Delta\nu$  を perturbed hard-sphere 理論で解析し[3], 斥力によるシフト量  $\Delta\nu_R$  と、引力によるシフト量  $\Delta\nu_A$  に分離した ( $\Delta\nu = \Delta\nu_R + \Delta\nu_A$ )。図 3 に  $\Delta\nu_R$  ならびに  $\Delta\nu_A$  の密度依存性を示す。実験範囲内では、密度に対して  $\Delta\nu_R$  は指数関数的に、 $\Delta\nu_A$  は線形的に変化している。

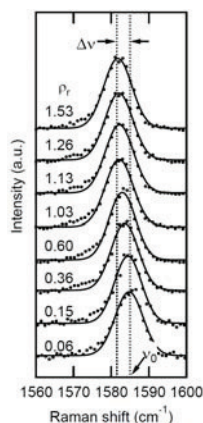


図 1. 超臨界 CO<sub>2</sub> 中における *trans*-C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> の C=C 伸縮振動スペクトル。実線はガウス関数近似。

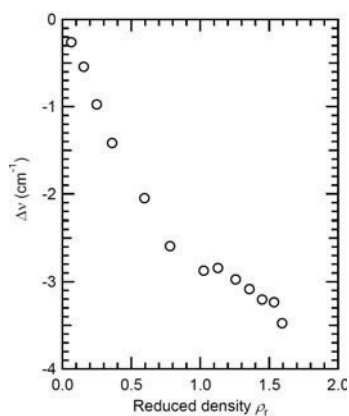


図 2. ピーク位置のシフト量の溶媒密度依存性(*trans*-C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> の C=C 伸縮振動モード)

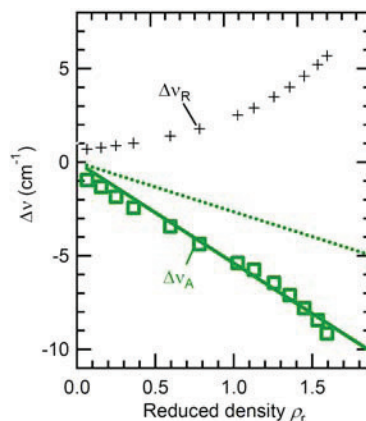


図 3. *trans*-C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> の C=C 伸縮振動モードにおける斥力シフト量(+)と引力シフト量(o)。実線と破線については本文参照。

*cis*, *trans* 体のそれぞれの引カシフト量 $\Delta v_A$ を、振動座標上での溶質-溶媒間の引カ相互作用に基づく計算から考察した。引カ相互作用には分散力、双極子-誘起双極子、双極子-四重極子相互作用を用いた。まず始めに、 $C_2H_2Cl_2$ 周囲のどの方向にも $CO_2$ 分子が等確率に溶媒和するモデルを想定し、上記三つの相互作用からなる $C_2H_2Cl_2$ - $CO_2$ 間の引カエネルギーを算出した[4]。計算結果を図3に破線で示す。実験値(□)とはズレが生じている。次に $C_2H_2Cl_2$ 分子を図5a,eの座標上原点に固定し、 $CO_2$ 分子の位置と向きを変えて $\Delta v_A$ を計算した。その結果、実験値を再現できた(図3実線)。これらの結果より、 $CO_2$ 分子の位置と向きがランダムである“等方的”な溶媒和構造より、特定の位置と向きに $CO_2$ 分子が存在する“異方的”な溶媒和構造が実験結果を説明できた。

上述の計算において、実験値を再現する $CO_2$ 分子の位置と向きが確認されたが、その解は一つではなく複数存在した。そこで、実験値を再現する位置・向きを網羅的に調べた。すなわち、図4の座標上で $\theta$ と $\phi$ を0度から360度まで変えて $\Delta v_A$ を計算し、実験値を再現する位置・向きを求めた。得られた結果を図5にまとめて示す。図中の原点には $C_2H_2Cl_2$ 分子がいる。緑色領域は実験値を再現する $CO_2$ 分子の位置を示し、緑色の棒は $CO_2$ 分子の向きを表している。以上より、 $C_2H_2Cl_2$ 周囲の $CO_2$ の溶媒和構造を模式的に三次元で示すことができた。*cis*体と*trans*体の溶媒和構造を比べると、*trans*- $C_2H_2Cl_2$ 周囲では溶媒和可能な領域が小さい。これは、*trans*- $C_2H_2Cl_2$ は*cis*- $C_2H_2Cl_2$ より溶媒和構造の異方性が高いことを意味する。以上より、

振動ラマンスペクトル測定とその解析により、超臨界溶液中での異方的な溶媒和構造を図示することができ、*cis*, *trans*- $C_2H_2Cl_2$ 周囲の溶媒和構造の違いが明確になった[5]。溶媒和構造が温度上昇とともに変化する様子も観測されており[5]、当日発表する。

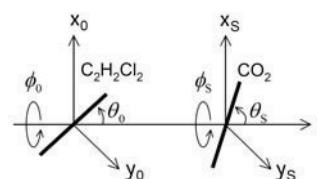


図4. 溶質-溶媒間の配置を規定する4つの角度

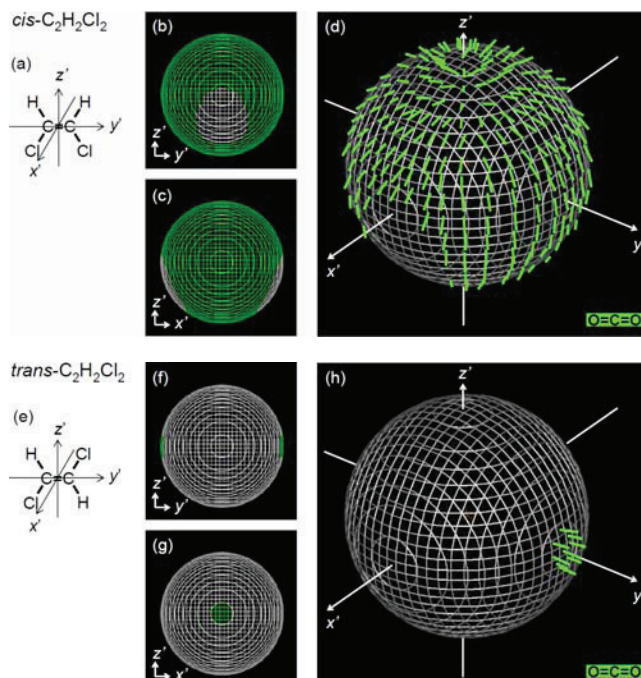


図5. *cis*, *trans*- $C_2H_2Cl_2$ 周囲の溶媒和構造の3Dグラフ。 $C_2H_2Cl_2$ 分子(a, e)に溶媒和している $CO_2$ 分子の位置と向きを、それぞれ、緑色の領域(b, c, f, g)と棒(d, h)で表している。

[文献] [1] D. Kajiya, Y. Mouri, and K. Saitow, *J. Phys. Chem. B (Letters)* **112**, 7980 (2008).  
 [2] K. Saitow J. Sasaki, *J. Chem. Phys.* **122**, 104502 (2005), K. Otake, M. Abe, K. Nishikawa, K. Saitow, *Jpn. J. Appl. Phys.* **45**, 2801 (2006).  
 [3] M. R. Zakin, and D. R. Herschbach, *J. Chem. Phys.* **85**, 2376 (1986).  
 [4] D. Ben-Amotz, M.-R. Lee, S. Y. Cho, and D. J. List, *J. Chem. Phys.* **96**, 8781, (1992).  
 [5] D. Kajiya, and K. Saitow, *J. Phys. Chem. B*, submitted.