

超臨界 Xe で観測された溶質-溶媒間の強い引力エネルギー ～ 4 種の超臨界流体のラマン分光による考察 ～

(広島大自然セ¹, 広島大院理²) ○加治屋 大介¹, 齋藤 健一^{1,2}

【序】我々は、超臨界流体中における引力・斥力相互作用を、振動ラマン分光で研究している[1-5]。近年、幾何異性体である cis 体と trans 体のラマンスペクトル測定とその理論的解析より、超臨界 CO₂ 中における両異性体の溶媒和構造の違いを三次元の立体構造で表すことに成功した[3]。また、異性体の置換基効果として、CO₂ 分子がフェニル基周囲に選択的に溶媒和することを明らかにした[4]。

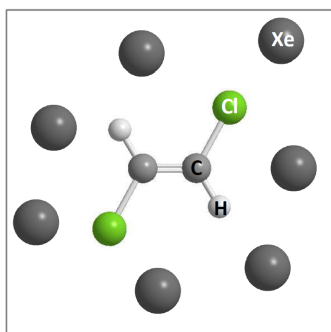


図 1. 超臨界 Xe 中における *trans*-C₂H₂Cl₂ (模式図)

本研究では、超臨界 Xe, CO₂, CHF₃, SF₆ を溶媒とし、*trans*-C₂H₂Cl₂ (図 1) を溶質とし、その C=C 伸縮振動のラマンスペクトル測定を行った。それぞれの流体中において振動数の密度依存性を解析し、溶質-溶媒間の斥力・引力エネルギーを算出し、溶媒和構造を考察した。その結果、超臨界 CO₂, CHF₃, SF₆ 中では溶媒の極性の違いにも関わらず、ほぼ等しい溶質-溶媒間引力エネルギーが示された。また、Xe では他の流体より 1.5 倍強い引力エネルギーが見い出された[5]。

【実験】ラマンスペクトル測定は、光源に DPSS レーザー ($\lambda = 532 \text{ nm}$)、検出系にシングル型大型分光器・光電子増倍管・フォトンカウンターで構成された自作装置[1]を用いた。溶液の濃度は、全流体で *trans*-C₂H₂Cl₂ のモル分率 4×10^{-3} に揃えた。温度は、換算温度 $T_r = T/T_c = 1.02$ の等温条件である。超臨界流体の密度は、 $0.2 \sim 10.2 \text{ 個/nm}^3$ の範囲で制御した。

【結果・考察】図 2 は超臨界 Xe 中で測定した *trans*-C₂H₂Cl₂ の C=C 伸縮振動のラマンスペクトルである。スペクトル形状は全密度で単一ガウス関数型であった。ピーク位置は密度増加とともに低波数側にシフトした。このピーク位置の密度依存性を perturbed hard-sphere 理論[6]で解析し、溶質-溶媒間の引力・斥力相互作用による引力・斥力シフト量に分離し、それぞれの密度依存性を各流体で算出した。

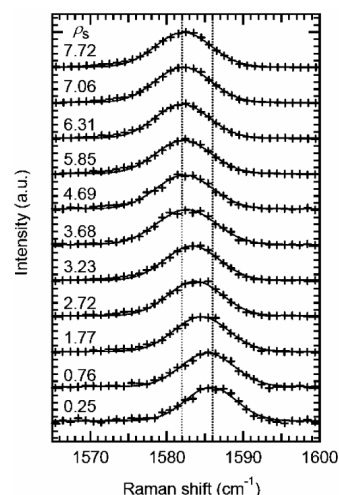


図 2. 超臨界 Xe 中における *trans*-C₂H₂Cl₂ の C=C 伸縮振動のラマンスペクトル. ρ_s : 溶媒の数密度.

図3は、実験より得られた4種の流体中における引カシフト量である。引カシフト量は、全流体中で密度増加とともに増えている。この値を流体間で比較すると、超臨界CO₂、CHF₃、SF₆中では、ほぼ等しい。一方、超臨界Xe中では約1.5倍大きい。CHF₃は双極子モーメントを持ち、CO₂は四極子モーメントを持つ。しかし、極性流体よりも、無極性のXe流体で強い引カエネルギーを示すことが明らかとなった[5]。

超臨界Xe中における強い引カエネルギーを考察するため、計算からも引カシフトを算出した。図4は、SF₆とXeの引カシフト量の密度依存性である。点線は計算値、●印は実験値である。SF₆では計算値と実験値が一致している。また、SF₆はXe

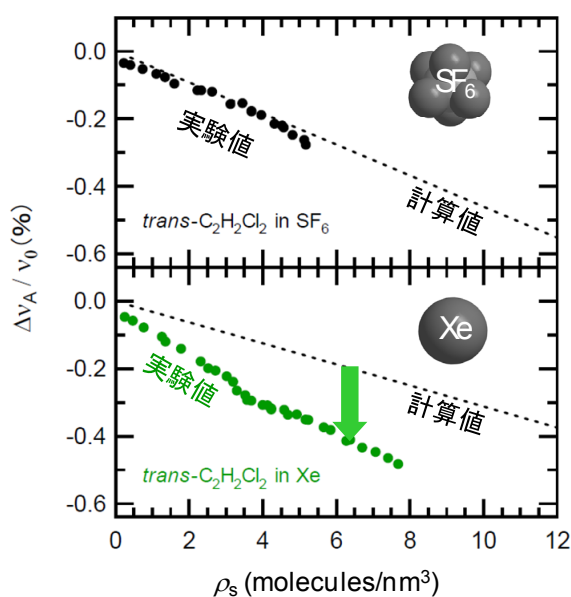


図4. 超臨界Xe中ならびにSF₆中におけるtrans-C₂H₂Cl₂のC=C伸縮振動の引カシフト量。点線:計算値。●:実験値。

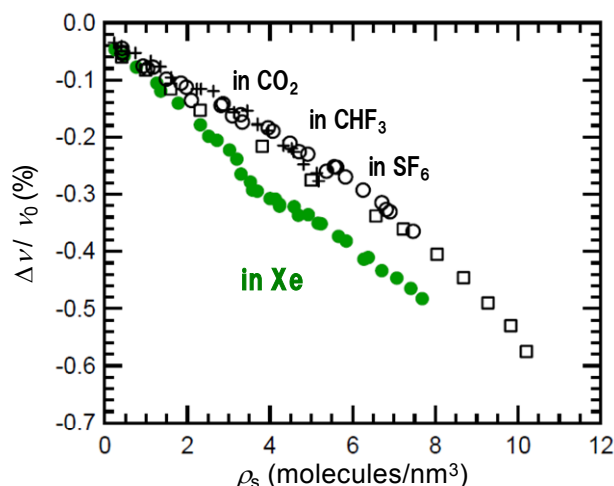


図3. 4種の超臨界流体中におけるtrans-C₂H₂Cl₂の引カシフト量

同様に双極子も四極子も持たない。従って、超臨界SF₆中での引カエネルギーは分散力で説明できる。一方、Xeは実験値が計算値より大きい。すなわち分散力では説明できない強い引カエネルギーが働いている。この強い引カエネルギーのドライビングフォースとして、溶質—溶媒間の電荷移動を検討した。すなわち、C=C結合を有するビニリデン分子などの赤外吸収分光において、Xeの5p軌道からビニリデンの空軌道のp軌道への電荷移動が報告されている[7]。同じような現象がこの系でも進行し、大きなシフトを与えていると考察した。

References :

- [1] K. Saitow et al., *Chem. Phys. Lett.* **368**, 209 (2003).; *J. Phys. Chem. A* **108**, 5770 (2004).; *J. Chem. Phys.* **122**, 104502 (2005).; *Jpn. J. Appl. Phys.* **45**, 2801 (2006).
- [2] D. Kajiya, Y. Mouri, K. Saitow, *J. Phys. Chem. B* **112**, 7980 (2008).
- [3] D. Kajiya, K. Saitow, *J. Phys. Chem. B* **113**, 13291 (2009).
- [4] D. Kajiya, K. Saitow, submitted.; 第2回分子科学討論会 2008 福岡, 1C19.
- [5] D. Kajiya, K. Saitow, *J. Phys. Chem. B* **114**, 8659 (2010).
- [6] M. R. Zakin and D. R. Herschbach, *J. Chem. Phys.* **85**, 2376 (1986).
- [7] C. Kotting, W. Sander, J. Breidung, W. Thiel, M. Senzlober, H. Burger, *J. Am. Chem. Soc.* **120**, 219 (1998).