

(千葉大院自然 ・*千葉大理) ○佐々木順悟 ・*齋藤健一 ・西川恵子

【序】 ラマンスペクトルは、近接分子との相互作用や周囲の誘電的環境を反映してその形状が変化する。液体・溶液の振動ラマンスペクトルについては実験・理論ともに多くの研究がなされており、ピーク位置とスペクトル幅の密度依存性を解析する理論として、Schweizer と Chandler により提唱された SC モデル¹⁾がある。この理論の概要は、スペクトルの線形は振動座標を通して働くすばやく変化する斥力と、ゆっくりと変化する引力の競合により決まるというものである。いくつかの高圧液体のラマンスペクトルの解析が SC モデルにより行われているが、実験的制約から 3~4 割程度の密度変化での考察に限られている。そこで本研究では、広範な密度変化が可能な超臨界流体を用いて振動ラマンスペクトルを測定した。そして、SC モデルに基づき分子間引力・斥力を分離し、それぞれの相互作用の密度依存性を考察した。試料は、代表的な極性分子であるメタノールを選択した。その結果、スペクトルに表れるメタノール分子間の引力と斥力エネルギーの変化を広範かつ連続的な密度変化のもとで定量的に明らかにし、引力成分が支配的であることが示された。

【実験】 ラマンスペクトルは、光源に Ar⁺ laser ($\lambda=488\text{nm}$, 250mW), 検出系に高効率集光光学系、シングル型大型分光器、光電子増倍管、フотンカウンターを用いて測定した。サンプルセルは 4 面に窓を持つ小型セル (SUS316 製、外寸 $\phi 66 \times 70\text{mm}$) で、高温高圧 (400°C, 400 気圧) に耐えられる仕様に設計されている。これら超臨界流体用ラマン分光計、超臨界サンプルセル、測定プログラム全て当研究室で設計、製作されたものである²⁾。

測定した振動モードはメタノールの C-O 伸縮振動で、およそ 1030 cm^{-1} にピークを持つ。実験は温度 522.9 K、圧力 0.524~8.26 MPa の範囲で行った。なお、これは密度 $0.0393\sim 0.121\text{ g cm}^{-3}$ の範囲における臨界温度より 2% 高い等温条件下での測定に対応する。

【結果と考察】 図 1 は、超臨界メタノールの C-O 伸縮振動のラマンスペクトルである。密度の増加に伴いスペクトルは低波数側へシフトし、その幅は拡がることになる。スペクトルはガウス関数で解析を行い、ピーク位置とその半値半幅を求めた。図 2 はピーク位置の密度変化によるシフトを示しており、それぞれの値は 6 回ほどの測定平均で、また標準偏差をエラーバーとしている。

測定された C-O 伸縮振動のスペクトルシフトを考察するため、メタノール分子を $\text{H}_3\text{C-OH}$ の剛体球からなる擬似 2 原子分子でモデル化し、SC モデル¹⁾ [Eq. (1)] で解析した。

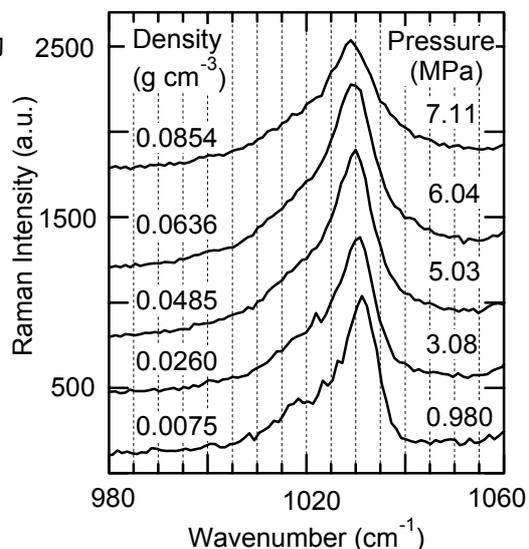


図1 超臨界メタノールのC-O伸縮振動のラマンスペクトル

$$\Delta\nu = \Delta\nu_r + \Delta\nu_a \quad (1)$$

ここで、 $\Delta\nu$: 実験値、 $\Delta\nu_r$: 斥カシフト(計算値)、 $\Delta\nu_a$: 引カシフト、である。SC モデルでは、斥カシフトを計算し³⁾ 実験値から差し引くことによって引カシフトを算出する。図3は解析結果であり、C-O伸縮振動の振動座標上におけるメタノール分子間の引力と斥力エネルギーの密度依存性を示している。密度最大で引力による振動エネルギーの減少が0.31%、斥力による増加が0.036%である。すなわち、引力による安定化が斥力による不安定化より9倍ほど大きな寄与をしていることが明らかとなった。さらに、斥力エネルギーの増加が密度に対してほぼ直線的であるのに対し、引力エネルギーの増加は曲線的である。これは、超臨界流体に見られる分子分布の不均一性が関与していると考えられる。

超臨界流体のラマンスペクトルの研究は液体・溶液と比べると少ない。また、スペクトルの密度依存性を分子間引力・斥力の視点から研究を行い、それぞれの相互作用を分離し考察しているのは2例の報告のみである。その2例である無極性分子(超臨界CO₂中のシクロヘキサン)⁴⁾と極性分子(超臨界CHF₃)⁵⁾の結果と、今回の結果を比較し考察した。まず、超臨界CO₂中でのシクロヘキサン-d₁₁のエカトリアルのC-H伸縮⁴⁾と比べると、同密度でメタノールのC-O伸縮振動は引力による安定化エネルギーが約8倍大きい。これはメタノール分子の双極子モーメントや水素結合の引力によるものであると解釈できる。さらに、同じ極性分子である超臨界CHF₃のC-F伸縮⁵⁾と比較すると、CHF₃の引力エネルギーが2倍ほど大きくなっている。この2分子の双極子モーメント、分極率を比較するとほとんど差がない。従って、この引力による安定化エネルギーの差は、引カシフト量を構成する分極率、双極子モーメント以外の他の2成分(振動座標上での分極率と双極子モーメントの微分量)の差によるものと考えられる。

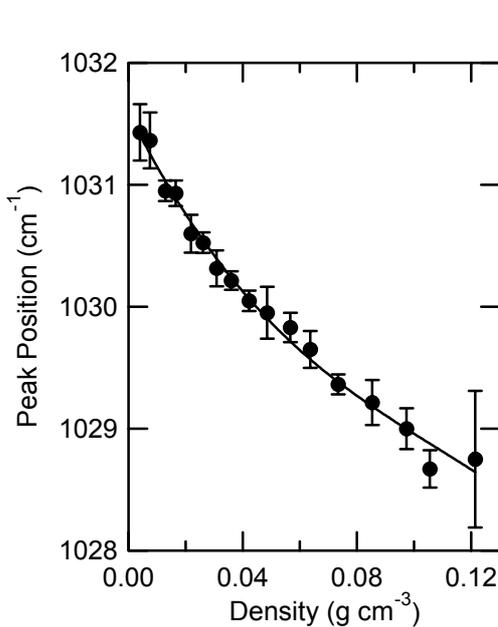


図2 C-O伸縮振動のピーク位置の密度依存性

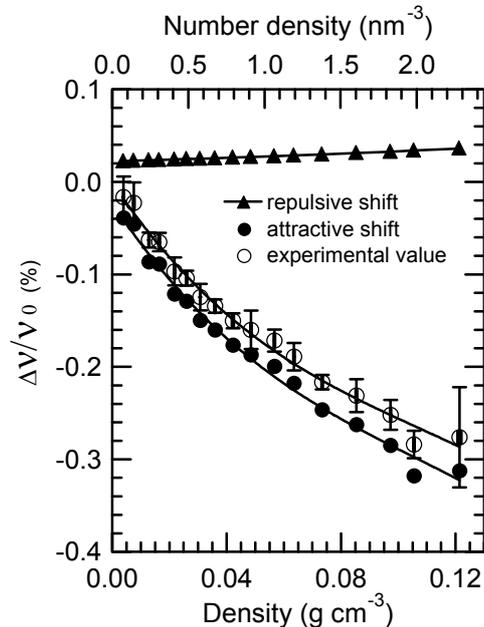


図3 スペクトルシフトにおける引力・斥力エネルギーの密度依存性

- 1) K.S. Schweizer and D. Chandler, J.Chem.Phys., 76, 2296 (1982)
- 2) 大竹、齋藤、西川ら、分子構造総合論会、3p104 (2002); this paper in preparation
- 3) M.R. Zakin and D.R. Herschbach, J.Chem.Phys., 85, 2376 (1986)
- 4) X. Pan, J.C. McDonald, and R.A. MacPhail, J.Chem.Phys., 110, 1677 (1999)
- 5) K. Saitow *et al*, Chem.Phys.Lett., 368, 209 (2003)