

### 序)

分子間に働く引力・斥力相互作用は、凝縮相の構造やダイナミクスを理解する上で大変重要である。この分子間相互作用を探る有効な手法として振動分光法がある。振動分光法では、分子間相互作用は分子振動への摂動として作用し、その度合いはスペクトルの線形(振動数、幅、強度など)に反映される。振動分光から、分子間の引力・斥力相互作用を解析する一つの理論にSchweizerとChandlerにより提唱されたSCモデル<sup>1)</sup>がある。この理論の概要はラマンスペクトルの密度に対する振動数シフトと位相緩和が、分子間に働くすばやく変化する斥力とゆっくり変化する引力の競合によって決まるというものである。我々はこの手法を用いて、今まで単一成分系超臨界流体について研究を行ってきた。<sup>2)3)</sup>本研究ではこのモデルを超臨界溶液系に発展させ、溶質と超臨界状態の溶媒との引力・斥力相互作用を考察した。超臨界溶媒として臨界点が常温に近いCO<sub>2</sub>を選択し、溶質としてラマン強度が強くSCモデルの適用例のあるイソブチレン(CH<sub>2</sub>=C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)を選択した。超臨界流体を溶媒とすることで幅広い密度領域において、溶質-溶媒間の引力・斥力相互作用がラマンスペクトルの振動数シフト、位相緩和に及ぼす影響を検討することができた。その結果、振動数シフトとスペクトル幅について密度に対する非直線性が確認された。また振動数シフトに関しては引力エネルギーが斥力エネルギーの2~5倍の寄与をしていることが示された。その他、この混合系は溶質-溶媒間の引力相互作用を起因とするattractive mixtureとして位置付けられることも明らかとなった。

### 実験)

ラマンスペクトルは、光源にAr<sup>+</sup> laser (λ = 488 nm, 250 mW) 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、光子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 66×70 mm)で、窓材にはバイコールガラスを用いた。サンプルの調製は重量法により行い、耐圧容器内でイソブチレンをCO<sub>2</sub>に対してモル分率0.01で混合した。その後、混合サンプルをセルへ導入し、以後は少しずつリークさせてモル分率0.01で一定の条件で測定を行った。

測定温度は溶媒であるCO<sub>2</sub>の臨界点より2%高い等温条件  $T_r = T/T_c = 1.02 = 37.1$  である。圧力は0.40~13.4 MPaの範囲で測定を行った。測定した振動モードは、溶質であるイソブチレン分子のC=C伸縮振動で、1660 cm<sup>-1</sup>付近にピークを持つpolarized bandである。

### 結果と考察)

図1は、超臨界CO<sub>2</sub>中のイソブチレン分子のC=C伸縮振動のラマンスペクトルである。スペクトルは、溶媒の密度増加とともに低波数側にシフトし、その幅は広がっている。このスペクトルをローレンツ関数で解析し、ピーク位置と

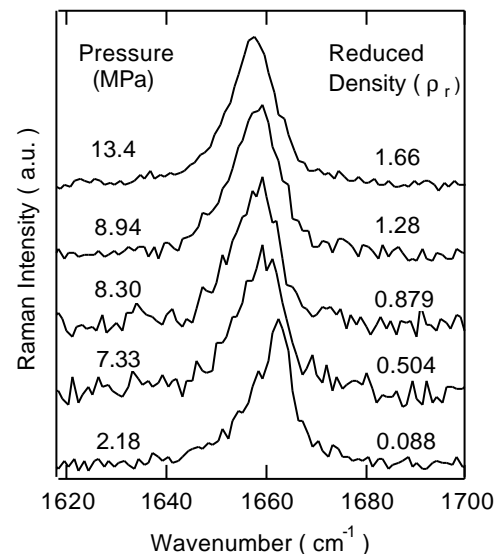


図1 超臨界CO<sub>2</sub>中のイソブチレンのC=C伸縮振動のラマンスペクトル

半値全幅 (FWHM) を求めた。密度は CO<sub>2</sub> の状態方程式を用いて測定温度と圧力から算出した。

密度によるスペクトルのピーク位置のシフトを考察するため、イソブチレン分子を【CH<sub>2</sub>】・【C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>】の剛体球からなる擬似二原子分子でモデル化し、溶媒の CO<sub>2</sub> 分子を剛体球として解析した。SC モデルによると密度に対するスペクトルのシフト  $\Delta \nu$  ( ) は、引力シフト  $\Delta \nu_a$  ( ) と斥力シフト  $\Delta \nu_r$  ( ) からなり Eq. (1) 斥力シフトを計算により求め、実験値から差し引くことで引力シフトを算出する。

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

図2は解析結果であり、イソブチレン分子のC=C伸縮振動の振動座標上における、周囲のCO<sub>2</sub>分子との引力・斥力エネルギーの密度依存性を示している。引力エネルギーが斥力エネルギーに比べ2~5倍の寄与をしていることが分かる。SCモデルでは、引力相互作用は溶質と溶媒の分散力、双極子-双極子相互作用やそれらの振動座標上での微分量などに起因する。今回の系ではCO<sub>2</sub>分子には双極子モーメントはなく、イソブチレン分子の双極子モーメントも0.5 Dであることから、イソブチレン分子とCO<sub>2</sub>分子のこの引力エネルギーは分散力によるものが支配的であると考えられる。

図3はイソブチレンのC=C伸縮振動の半値全幅の密度依存性を示している。幅は溶媒の密度増加とともに広がっている。すなわち、密度増加に伴う衝突頻度の増加に起因して振動位相緩和が加速されている。また換算密度  $\rho_r = \rho / \rho_c = 0.7$  付近で極大値が存在している。これは、溶媒の不均一な分子分布を反映した不均一幅によるものである。すなわち、溶質-溶媒間の引力相互作用によりイソブチレン分子の周りに溶媒のCO<sub>2</sub>が集まり、局所的な溶媒密度が平均密度に対して増加していることが推察される。さらにこの考察は、 $\rho_r = 0.7$  付近の顕著な溶質-溶媒間の引力エネルギーの増加からも支持される。以上のことから、イソブチレン/CO<sub>2</sub>の混合系は、本測定の混合比においては attractive mixture であると言える。そして  $\rho_r = 0.7$  付近で最も溶質-溶媒間の引力相互作用が顕著であることが明らかとなった。

当日は、溶媒を変えて (CHF<sub>3</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>、Xe、SF<sub>6</sub> など) 超臨界溶液における溶質-溶媒間の引力・斥力相互作用を紹介する予定である。

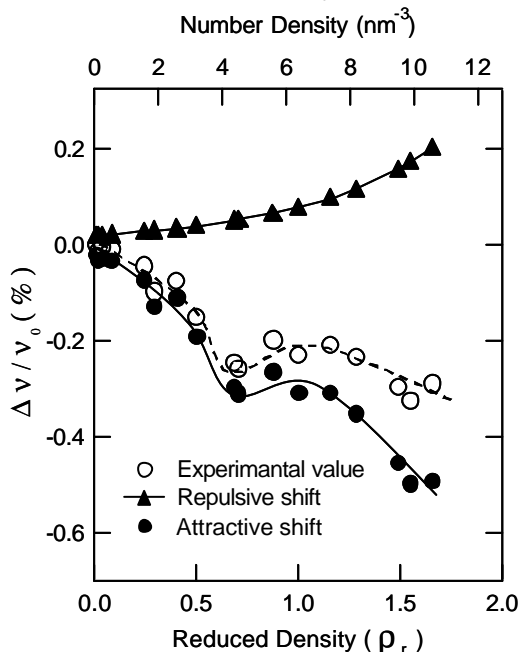


図2 スペクトルのピーク位置のシフトにおける引力・斥力エネルギーの密度依存性

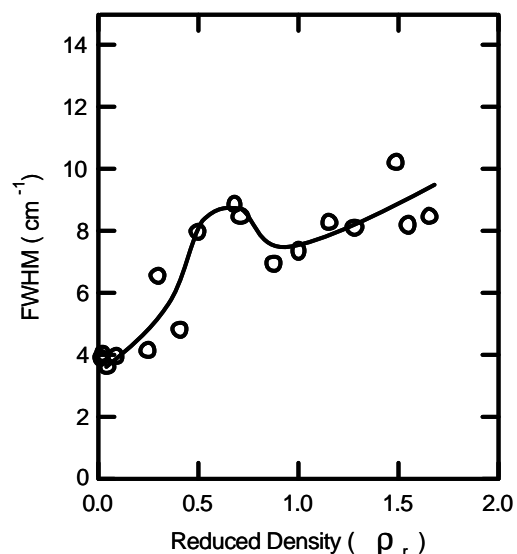


図3 C=C伸縮振動バンドの半値全幅の密度依存性

1 K.S.Schweizer and D.Chandler, J.Chem.Phys.,76,2296(1982)

2 K.Saitow et al, Chem.Phys.Lett.,368,209(2003)

3 K.Saitow et al, J. Phys.Chem.A,108,5770(2004)