

超臨界溶液中での溶媒 溶質間の引力・斥力エネルギー 振動ラマンスペクトルの密度依存性

(広大自然セ*, 広大院理**) 毛利 豊*・齋藤 健一*,**

〔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の一つに振動分光法がある。振動ラマンスペクトルを定量的に解析する理論に、Schweizer と Chandler により提唱された SC モデル¹⁾がある。この理論を用いると振動座標上で分子間の引力・斥力相互作用を分離し、それぞれのエネルギー変化の密度依存性を詳細に検討できる。

我々は今までの研究により、複数の超臨界流体のラマンスペクトル測定ならびに SC モデルを用いたスペクトル解析を行い、分子間引力・斥力のエネルギー変化を広範な密度領域において解明し、超臨界流体の局所構造の研究を行ってきた(CHF_3 ,²⁾ CH_3OH ,³⁾ $\text{iso-C}_4\text{H}_8$ ⁴⁾ in CO_2 , CHF_3 , C_2H_6)。本研究では、同じ分子式・同じ体積でありながらも、分子構造ならびに極性が顕著に異なる構造異性体を溶質として選択し、超臨界溶液中での溶媒 - 溶質間の引力・斥力相互作用の研究をより発展させる。すなわち、溶質に *cis*-1,2-ジクロロエチレン、*trans*-1,2-ジクロロエチレンを用い、極性・立体構造の違いが、超臨界流体の局所構造にどのような影響をもたらすかを、検討した。

〔実験〕

ラマンスペクトルは光源に Nd-YAG レーザーの 2 倍波 ($\lambda = 532 \text{ nm}$, 80mW) 検出系に高効率集光光学系、光電子増倍管、シングル型大型分光器、フォト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 $66 \times 70 \text{ mm}$)で、窓材にはバイコールガラスを用いた。

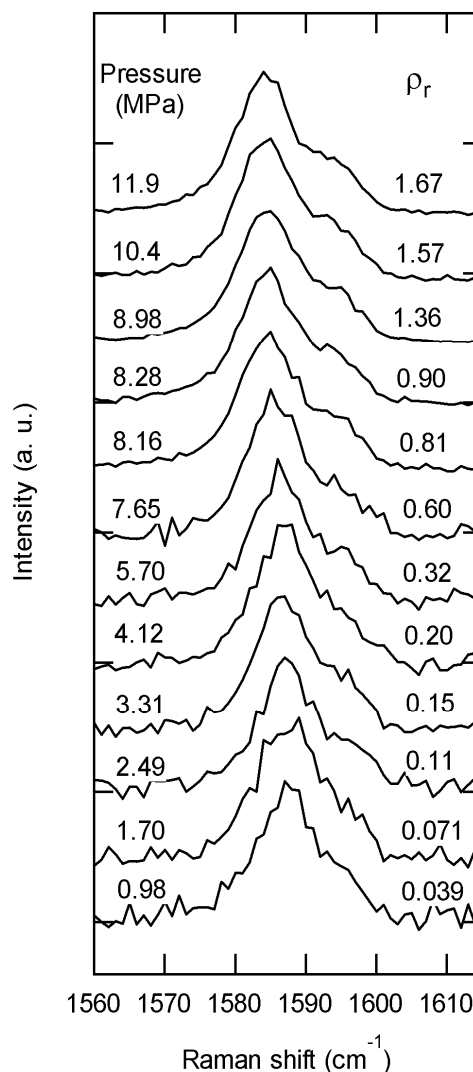


図 1 超臨界 CO_2 中の *trans*-1,2-ジクロロエチレン分子の C=C 伸縮振動のラマンスペクトル

溶質は常温液体である *cis*-1,2-ジクロロエチレン(純度:99%以上)と *trans*-1,2-ジクロロエチレン(純度:98%以上)を用いた。サンプル調製は重量法により行い、耐圧容器内で溶質を CO₂ 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 の一定条件で測定を行った。この結果、測定中のセル内の溶質と溶媒のモル比は常に一定である。

測定は溶媒である CO₂ の臨界点より 2% 高い等温条件 $T_r = T/T_c = 1.02 = 37.1$ で行った。圧力は 1MPa ~ 12MPa の範囲で測定を行った。測定した振動モードは、溶質の C=C 伸縮振動で 1580-1600 cm⁻¹ の領域にピークを持つ。

〔結果と考察〕

図 1 は結果の一例として、超臨界 CO₂ 中の *trans*-1,2-ジクロロエチレン分子の C=C 伸縮振動のラマンスペクトルである。スペクトルは、密度の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。

図 2 は、(a) *cis*、(b) *trans* のピーク位置の密度依存性である。両者はともに密度の増加に伴い、低波数側へシフトする。一方(c)は、(a)、(b)の変化率をプロットしている。*trans* 体の変化率は *cis* 体の 4 倍である。さらに $r=0.8$ 付近で顕著な変化がある。一方、*trans* 体は $r=0.8 \sim 1.4$ の密度領域において変化が収束する。以上のように、構造異性体において、顕著な溶媒-溶質相互作用の相違が観測された。

当日は、SC モデルによりそれぞれのピークシフトの密度依存性を解析し、算出した引力シフトと斥力シフトのエネルギー変化をもとに、構造異性体を溶質とした時の超臨界溶液の局所構造を紹介する。

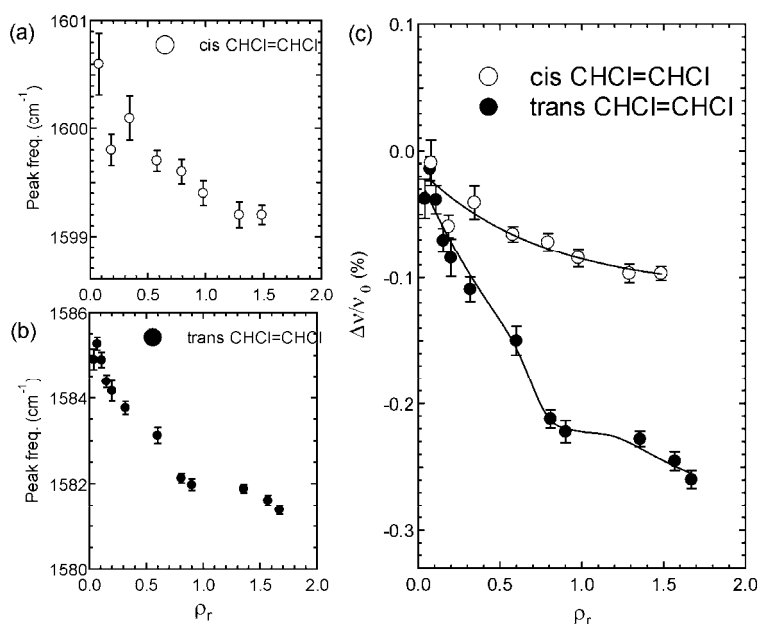


図2 超臨界 CO₂ 中のジクロロエチレンの C=C 伸縮振動のピーク位置変化。(a) *cis*-1,2-ジクロロエチレン、(b) *trans*-1,2-ジクロロエチレン、(c) (a)、(b)の変化率

- 1) K.S. Schweizer and D. Chandler, *J. Chem. Phys.*, 76, 2296 (1982)
- 2) K. Saitow *et al.*, *J. Phys. Chem., A*, 108, 5770 (2003)
- 3) K. Saitow and J. Sasaki, *J. Chem. Phys.*, 122, 104502 1-12 (2005).
- 4) 佐々木, 齋藤, 西川 分子構造総合討論会 (広島) 4P040 (2004).