

## 水-二酸化炭素超臨界混合流体のラマンスペクトル

(上智大理工) ○杉本和子, 守屋勝仁, 内田寛, 板谷清司, 幸田清一郎

【序】 超臨界流体中における溶質の溶媒和構造およびダイナミクスは超臨界流体における反応速度の気相・液相からの変化に関係するため分光測定、計算機シミュレーション等による検討が行われてきた。われわれは研究例の比較的少ない超臨界水中における無極性分子の溶媒和に着目し、酸素と水の超臨界混合流体のラマンスペクトルの測定および分子動力学計算により流体構造について検討を行い、酸素のように溶質が無極性の場合、溶質-水、水-水の分子間力から、溶質に水はクラスタリングせず、密度揺らぎの大きい臨界点近傍で水のクラスターが形成されると溶質近傍の水密度が低下することを示す結果を得た<sup>1)</sup>。研究では酸素分子と同じく水との相互作用の弱い二酸化炭素に注目し、超臨界水中の二酸化炭素のフェルミ共鳴した  $\nu_1/2\nu_2$  とそれらのホットバンドを温度、圧力、モル分率を変えて測定した。各バンド形を高圧気体の理論に基づいて解析し、溶媒和構造に対応する振動回転線のシフト量を得ることで、超臨界水中の二酸化炭素分子周りの溶液構造の検討を試みた。

【実験方法】 二酸化炭素と水をそれぞれ一定流量でシリンジポンプから昇圧送液し、予熱・予混合後に混合流体をラマンセルに導入し、サファイア窓から Ar<sup>+</sup>イオンレーザー光(488 nm)を照射して後方散乱を測定した。圧力はセル出口側の背圧弁で調整した。分光器のスリット幅を 10  $\mu\text{m}$  に設定した。スリット関数の HWHM は 2185  $\text{cm}^{-1}$  で 3.1  $\text{cm}^{-1}$  であった。

表 1 純水および CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O 混合流体の臨界定数<sup>4)</sup>

測定は 400 °C、40 MPa、二酸化炭素モル分率  $x_{\text{CO}_2}=0.06$ , 0.10 で行った。純水および混合流体の臨界定数(実測値)を表 1 に示す<sup>2)</sup>。解析で使用する流体の密度は経験的推算式から計算した<sup>3)</sup>。

$x_{\text{CO}_2}$	$T_c / \text{K}$	$P_c / \text{MPa}$	$\rho_c / \text{mol cm}^{-3}$
0.000	647.13	22.06	0.01787
0.058	640	29.78	0.01827
0.102	630	35.65	0.01921

【解析方法】 気相のラマンスペクトルの回転包絡線の形は、密度とともに回転線が重なり干渉するため非対称形からローレンツ形へ変化し、同時に振動緩和により幅が広がりピークシフトすることが知られる。一方、液相のラマンスペクトルは対称形であり振動緩和で説明される。超臨界流体は密度が気体の密度から液体の密度までを対象としているため、まず高圧の気相で用いられる式によりラマン等方散乱の形  $I_{\text{iso}}(\omega)$  を計算しバンド形と各緩和過程の関係について考察した。用いた式<sup>4)</sup>を以下に示す。

$$I_{\text{iso}}(\omega) = \frac{(\omega')^4 I_0 N_1}{\pi \hbar^2 c^4} \text{Re} \sum_{J, J'} \rho_J [G^{-1}(\omega)]_{JJ'}$$

$$[G(\omega)]_{JJ'} = i(\omega - \omega_{1J,0J} - \Delta_J) \delta_{JJ'} + N_2 \Gamma_{JJ'}$$

$$\Gamma_{JJ'} = W_{JJ'} + \gamma_J \delta_{JJ'}$$

$I_0$  : 入射光強度,  $\omega'$  : 入射光波数( $\text{cm}^{-1}$ )  
 $N_1$  : CO<sub>2</sub>濃度,  $N_2$  : 溶媒濃度(molecule  $\text{cm}^{-3}$ )  
 $\rho_J$  : J状態の熱平衡分布,  $\omega$  : 観測波数( $\text{cm}^{-1}$ )  
 $\omega_{1J,0J}$  : 気相の振動回転線Q(J)の波数( $\text{cm}^{-1}$ )  
 $\Delta_J$  : Q(J)の気相の値からのシフト( $\text{cm}^{-1}$ )  
 $W_{JJ'}$  : 回転緩和行列の行列要素( $\text{cm}^2 \text{ molecule}^{-1}$ )  
 ( $J \rightarrow J'$  の緩和速度定数)  
 $\delta_{JJ'}$  : クロネッカーデルタ,  $\gamma_J$  : 振動緩和による幅

【結果と考察】 400 °C,  $x_{\text{CO}_2}=0.1$  におけるラマンスペクトルの実験値と帰属を図 1 実線に示す。圧力の増加とともに幅が広がり  $2\nu_2$  のピーク位置は低波数側へシフトした。 $2\nu_2$  のピーク位置の密度依存性を図 2 に示す。気相とみなせる密度 0.015  $\text{mol cm}^{-3}$  (対臨界密度  $\rho_r=0.8$ ) まではピークは密度に対してほぼ直線的に変化した。実験から得られた幅とシフトが主に振動緩和と回転緩和のどちらによるものか検討するために、上述の式を用いて振動位相緩和の寄与をゼロ( $\gamma_J=0$ ,  $\Delta_J=0$ )と仮定してバンド形の計算を行った。振動回転線のピーク位置  $\omega_{1J,0J}$  は気相の分光定数<sup>5)</sup>から計算し、回転緩和速度定数  $W_{JJ'}$  は経験式(MEG 式)で推算した。MEG 式のパラメータは CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O 系の測定値がないため Rosenmann ら<sup>6)</sup>

の  $\text{CO}_2\text{-CO}_2$  相互作用のものを用いた。スリット関数で補正する前の  $2\nu_2$  のバンド形を図3に示す。 $\nu_1$ 、 $2\nu_2$ とも実験の測定密度範囲では回転構造が消失してほぼローレンツ関数形になること、ピーク位置と幅の密度変化は小さいことが明らかになった。このことから観測された幅とピークシフトは主に振動緩和によるものといえる。

以上より振動緩和による幅およびピークシフト ( $\nu_1, \Delta_i$ ) をパラメータとして実験結果をフィッティングした。得られた幅の密度依存性を図4に示す。幅も密度に対して直線的に増加した。振動緩和によるピークシフトは周辺分子との引力(レッドシフト)と斥力(ブルーシフト)相互作用から成り、幅は引力、斥力による幅の和から成るといわれるが<sup>7)</sup>、ピークがレッドシフトしたこと、幅・シフトとも密度に対し直線的に変化したことから、振動緩和には主に引力相互作用が効くと考えられる。またシフトの密度に対する傾きは  $0.015 \text{ mol cm}^{-3}$  まではほぼ組成に依存せず  $-160 \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$  であり、700 K、密度約  $0.001 \text{ mol cm}^{-3}$  における純  $\text{CO}_2$  の報告値  $-184 \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ <sup>8)</sup> とほぼ同程度である。このことは  $\text{CO}_2$  の振動緩和における  $\text{CO}_2$  と水の効果が同程度であることを示している。

二酸化炭素 6 mol% の測定では、臨界密度近傍でピークシフトが低密度側から外挿した直線から若干外れた。酸素-水系と同様、二酸化炭素-水系でも臨界密度近傍で二酸化炭素近傍における水密度低下が起きていると考えられる。

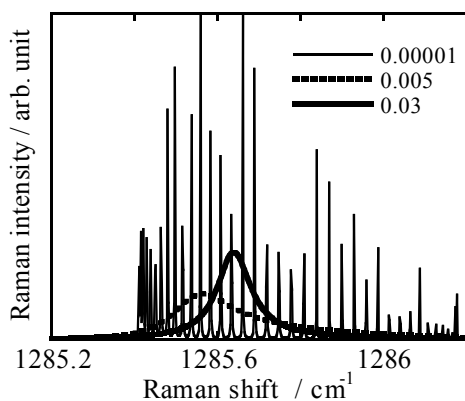


図3  $2\nu_2$  のバンド形の計算結果

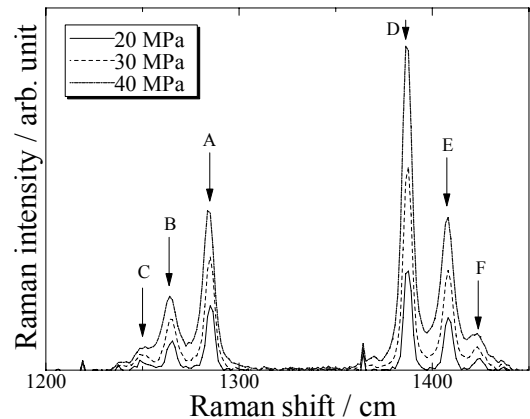


図1 超臨界水中の二酸化炭素のラマンスペクトル

400 °C,  $x_{\text{CO}_2} = 0.1$ , 20, 30, 40 MPa ( $0.005, 0.01, 0.16 \text{ mol cm}^{-3}$ ),

A: ( $00^0_0 \rightarrow 02^0_0$ ), B: ( $01^1_0 \rightarrow 03^1_0$ ), C: ( $02^2_0 \rightarrow 04^2_0$ ),

D: ( $00^0_0 \rightarrow 10^0_0$ ), E: ( $01^1_0 \rightarrow 11^1_0$ ), F: ( $02^2_0 \rightarrow 12^2_0$ )

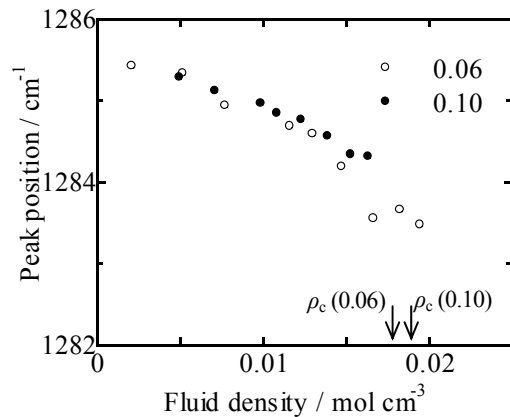


図2  $2\nu_2$  のピーク位置の密度依存性

400 °C,  $x_{\text{CO}_2} = 0.06, 0.10$ , 矢印は各組成の臨界密度を表す。

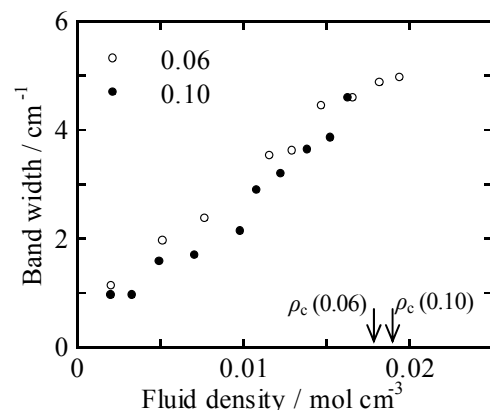


図4 振動緩和による  $2\nu_2$  の幅

400 °C,  $x_{\text{CO}_2} = 0.06, 0.10$ , 矢印は各組成の臨界密度を表す。

1) K. Sugimoto, et al., *J. Supercrit. Fluid*, **32**, 293 (2004). 2) J. S. Gallagher, et al., *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **22**, 431 (1993). 3) J. G. Blencoe, et al., *Geochim. Cosmochim. Acta*, **63**, 2393 (1999). 4) C. Boulet, et al., *J. Chem. Phys.*, **111**, 9315 (1999). 5) M. B. E. Aguir et al., *J. Mol. Spectrosc.* **215**, 234 (2002). 6) L. Rosenmann et al., *Applied optics*, **27**, 3902 (1988). 7) K. S. Schweizer and D. Chandler, *J. Chem. Phys.*, **76**, 2296 (1982). 8) B. Lavorel, et al., *J. Chem. Phys.*, **101**, 174 (1994).