

## 2 成分超臨界流体中の溶媒および溶質分子状態 — CO<sub>2</sub> / 1,2-ジクロロエタンのラマンスペクトル —

(学習院大・理) ○殿岡 真梨子, 仲山 英之, 石井 菊次郎

### 【序論】

超臨界流体中の溶媒和に関する研究はすでに多数なされているが, 溶媒和に関係していない周辺の溶媒分子の状態やダイナミクスを同時に調べることは, 超臨界溶液の状態の全体像を知る上で重要である。私たちは, CO<sub>2</sub> に 1,2-ジクロロエタンを溶かした系について, ラマン散乱を用いて溶媒および溶質の分子状態について調べている。ラマン散乱法は, 溶媒および溶質分子のそれぞれの状態に関する情報を与えるという点で特徴的である。さらに, 1,2-ジクロロエタン分子には *gauche* 型と *trans* 型の 2 種類の配座異性体が存在する。そのため, *gauche* および *trans* 型それぞれの分子の環境に関する情報を得ることが可能である。

### 【実験】

ラマン測定は, 約 0.2% の 1,2-ジクロロエタンを含む CO<sub>2</sub> を高压セルに充填 (17 MPa) し, 温度一定で, 圧力を段階的に下げつつ行った。設定温度は CO<sub>2</sub> の臨界温度 (304.2 K) の 1.01, 1.02, 1.08 倍とした。

### 【結果・考察】

得られたスペクトルの一例を Fig. 1 に示す。1,2-ジクロロエタンは濃度が薄いため, そのラマンバンドは CO<sub>2</sub> に比べると非常に弱い。今回着目したバンドは, 1,2-ジクロロエタンについては 660 cm<sup>-1</sup> 付近 (*gauche* 分子) と 760 cm<sup>-1</sup> 付近 (*trans* 分子) のバンドで, いずれも C-Cl 伸縮に関係するものであ

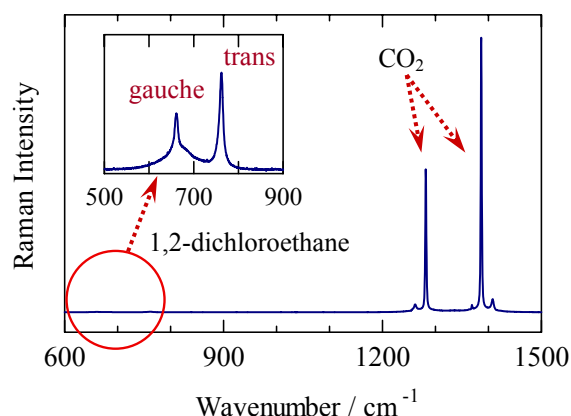


Fig. 1 CO<sub>2</sub> / 1,2-ジクロロエタン混合試料のラマンスペクトル

$$T_r = T / T_c = 1.02, p = 17.40 \text{ MPa}$$

る。CO<sub>2</sub> については, 1280 と 1380 cm<sup>-1</sup> 付近の伸縮振動と変角振動のフェルミ共鳴によるバンドである。なお溶質濃度が薄いので, CO<sub>2</sub> 分子のバンドは溶質と相互作用していない CO<sub>2</sub> 分子によるものとみなすことができる。

*gauche* 分子, *trans* 分子および CO<sub>2</sub> 分子の存在環境に関する情報を得るため, それぞれのバンドの中心波数およびバンド幅の密度依存性に着目した。

中心波数の密度依存性は *gauche* 分子, *trans* 分子および CO<sub>2</sub> 分子のいずれも, 高密度になるにつれて単調に低波数シフトした。さらに, 異なる温度で測定した結果を比較すると, その密度依存性は 3 種類の分子それぞれについてほぼ一致した。通常, 引力的な相互作用をする分子からなる流体では, 臨界点

近傍で局所密度の増加が起こり、波数の密度依存性にも異常が観測される。したがって、*gauche* 分子および *trans* 分子とも、CO<sub>2</sub> 分子との引力相互作用は小さいと考えられる。

バンド幅の密度依存性を Fig. 2 に示す。*gauche* 分子のバンド幅は密度変化に対してあまり変化しない。*trans* 分子では高密度になるにつれて増加する。CO<sub>2</sub> 分子では高密度になるにつれて増加しながら、臨界密度付近で極大を持つ。

さらに興味深い結果として、*gauche* 分子および *trans* 分子のバンド幅の密度依存性は温度依存性が少ないが、CO<sub>2</sub> 分子では臨界温度近傍で変化が大きい。

CO<sub>2</sub> 分子のバンド幅の密度依存性がなす極大は、臨界温度から離れると小さくなることから、密度ゆらぎに伴う不均一幅の増大によるものと考えられる。1,2-ジクロロエタンの波数は密度依存性を明瞭に示すことから、もし環境に不均一があるならば、バンド幅の増大が観測されるはずである。しかし、観測されたバンド幅はバルク密度のみで決まっているように見える。それゆえ、1,2-ジクロロエタンに関しては、*gauche* 分子・*trans* 分子ともに、CO<sub>2</sub> の密度ゆらぎに伴う溶媒和状態の変化が少ないと考えられる。

さらに1,2-ジクロロエタンの *gauche* 分子および *trans* 分子のバンドの強度比の密度依存性を Fig. 3 に示す。高密度になるにつれて *gauche* 分子の強度が増加しているが、臨界点近傍での異常は特に見られない。このことは、時間的空間的に平均化された誘電率の効果に基づいて *gauche* 構造が安定化されていることを示唆している。

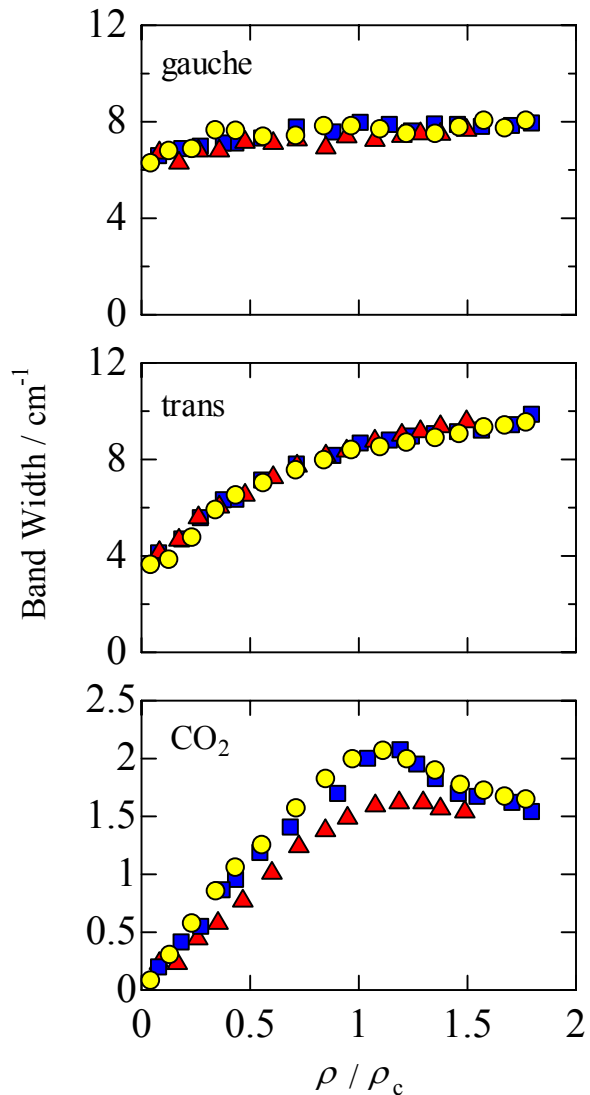


Fig. 2 *gauche* および *trans* 分子、CO<sub>2</sub> 分子 (1280 cm<sup>-1</sup>バンド) のバンド幅の密度依存性  
 ■:  $T_r = 1.01$  ●: 1.02 ▲: 1.08

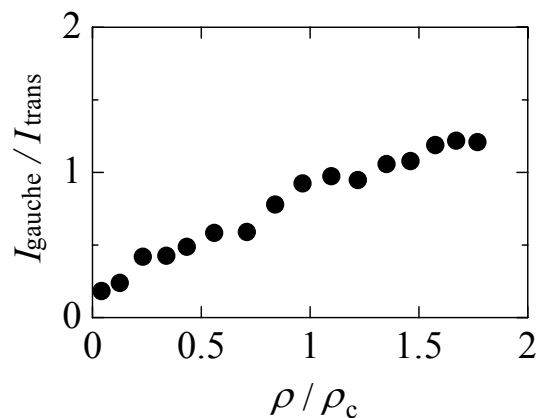


Fig. 3 強度比の密度依存性 ( $T_r = 1.02$ )