

超臨界水中における無機ガスのラマンスペクトルと溶媒和構造

(上智大理工)○由井 和子, 原田 啓行, 守屋 勝仁, 幸田 清一郎

【序】超臨界流体中における溶質の溶媒和構造は、引力型、斥力型、弱引力型に分類される。斥力型構造は、溶媒-溶媒間の分子間力が溶媒-溶質間よりも強い場合に溶媒が溶質を避けてできる構造である。この構造の決定要因は溶媒-溶媒間の分子間力であるため、臨界点近傍で密度ゆらぎが大きい時に、溶媒が疎な部分に溶質が分布して溶質近傍の溶媒密度が低下することが予想される。我々は今まで、 O_2 および CO_2 の超臨界水中におけるラマンスペクトルの測定を行ってきた^{[1][2]}。その結果、 O_2 のモル分率が0.01と小さい場合、ラマンスペクトルから求めた O_2 の振動回転線のシフトが、臨界密度より低い密度条件においてはバルク密度に比例し、臨界点近傍ではバルク密度から予想されるよりも小さな値をとることを見出した^[1]。このことから、 O_2 は超臨界水中において斥力型構造をとり、また O_2 まわりの溶媒密度が臨界密度近傍で低下すると考えられる。今回の報告では CO_2 のモル分率0.01の条件および、 N_2 のモル分率0.1の条件下において、それぞれ超臨界水中におけるラマンスペクトルの測定を行った。 N_2 に関しては、得られるスペクトルは、個々の回転線が重なった非対称な形であるので、ラマンスペクトル形の理論式と比較して、流体構造の変化による振動回転線の実質のシフトを算出して、シフトの密度依存性から流体構造について検討した。

【実験方法】気体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+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 μm に設定した。スリット関数のHWHMは2185 cm^{-1} で3.1 cm^{-1} であった。測定は390 $^{\circ}\text{C}$ 、10 - 40 MPa、 CO_2 についてはモル分率0.01、 N_2 についてはモル分率0.1で行った。混合流体の臨界定数(実測値)を表1に示す。測定は全て臨界温度以上で行った。 N_2 - H_2O 混合流体の密度は経験的推算式から計算した^[7]。

【解析方法】高压の気体のラマンスペクトルの回転包絡線の形は、密度の増加にともなって、一つ一つの回転線から、それらが重なった非対称なバンド形を経て、ローレンツ関数形へ変化することが知られている。低密度において非対称形から対称形になる過程では回転緩和がバンド形を決定し、ローレンツ関数形になった後は主に振動緩和が幅とピーク位置のシフトを決定する。このようにスペクトル形が変化する領域におけるラマンスペクトル形の理論式が得られている。以下にラマン等方散乱の式 $I_{\text{iso}}(\omega)$ ^[8]を示す。

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

$$[G(\omega)]_{JJ'} = i(\omega - \omega_{J,0J} - \Delta_J) \delta_{JJ'} + N_2 \Gamma_{JJ'} \quad (2)$$

$$\Gamma_{JJ'} = W_{JJ'} + \gamma_J \delta_{JJ'} \quad (3)$$

I_0 : 入射光強度,	ω' : 入射光波数(cm^{-1})
N_1 : CO_2 濃度,	N_2 : 溶媒濃度(molecule cm^{-3})
ρ_J : J 状態の熱平衡分布,	ω : 観測波数(cm^{-1})
$\omega_{J,0J}$: 気相の振動回転線 $Q(J)$ の波数(cm^{-1})	
Δ_J : $Q(J)$ の気相の値からのシフト(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, γ_J : 振動緩和による幅	

流体密度が小さく $N_2=0$ の場合、 G 行列は対角行列になり、スペクトルは光の振動数が $\omega_{1,0,1}$ の時にピークを持つ。逆に、流体密度が大きい場合は、振動緩和による幅とシフト((3)式中の γ_J)の項により一つのローレンツ関数形になる。対称な形のラマンスペクトルのピーク位置のシフトとスペクトルの幅は振動緩和と直接関係があるが、非対称なスペクトルの場合、理論式でフィッティングして、真の振動回転線のシフト Δ_J を算出する必要がある。

【結果と考察】溶質モル分率0.1の場合 N_2 のラマンスペクトルの実験値を図1に示す。また理論式(1)-(3)により計算した N_2 のスペクトル形を図1中に破線で示す。スペクトル形は理論式により再現できた。計算値が実験値に比べて全体的に高波数側にあるのは、振動回転線

表 1. 混合流体の臨界定数

Solute	x_{solute}	T_c / K	P_c / atm	$\rho_c / \text{mol cm}^{-3}$	refs
none	0.0	647	22.1	0.0178	[3]
O_2	0.11	642	40	0.0192	[4]
CO_2	0.1	630	35.6	0.0192	[5]
N_2	0.09	641	40	0.0196	[6]

が溶媒により摂動を受けてシフトするためであり、実験と計算の差から振動回転線のシフト Δ_J が得られる。得られた Δ_J を図 2 に示す。なお、図中に、超臨界水中の 390°C 、溶質モル分率 0.1 における O_2 ^[1]、および CO_2 ^[2] のシフトも載せる。いずれの溶質においても、シフトは密度に対してほぼ比例した。このことは、溶質近傍の流体の密度がバルク密度とほぼ同じことを示している。実験温度である 390°C において、 O_2 、 CO_2 、または N_2 と水との混合流体の対臨界温度 ($T_r = T/T_c$) は、表 1 よりそれぞれ 1.03, 1.05, 1.03 であり、水の密度ゆらぎは、臨界点近傍に比べて減少していると考えられる。今回得られた結果は、臨界点から離れて密度ゆらぎが小さくなると、溶質による流体構造の差も小さくなることを示している。

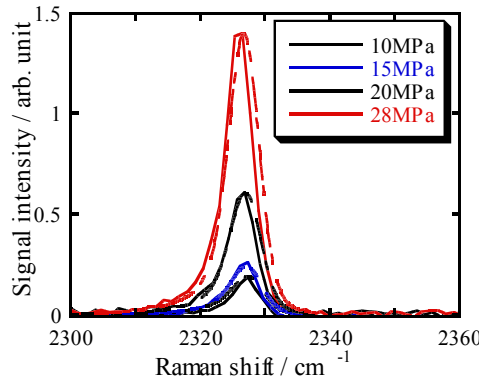


図 1. N_2 のラマンスペクトル
 実線：実験値、破線：式(1)-(3)による計算値
 $x_{\text{N}_2} = 0.1$, 390°C ($T_r = 1.05$), 全圧 10, 15, 20, 28 MPa

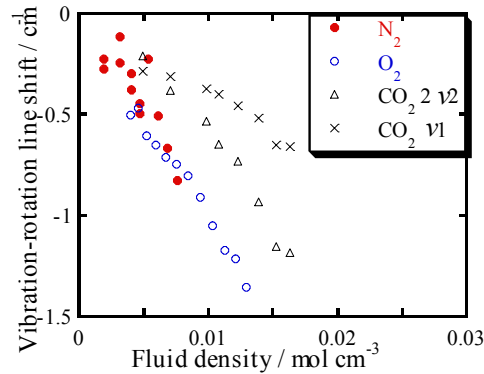


図 2. N_2 , O_2 , CO_2 の振動回転線シフトの密度依存性
 溶質モル分率 = 0.1, 390°C

溶質モル分率 0.01 の場合 CO_2 の ν_1 (1388 cm^{-1} 付近) のラマンスペクトルはほぼローレンツ関数形である^[2]ため、スペクトルの幅は CO_2 の振動緩和による幅に対応する。幅を流体密度に対してプロットしたものを図 3 に示す。また比較のために、 $x_{\text{O}_2} = 0.01$ において、 O_2 のラマンスペクトルの解析から得た振動回転線のシフト^[1]を図 4 に示す。 O_2 のシフトの大きさは臨界点近傍で流体密度から予想される大きさ (図中の点線) よりも低下するのに対し、 $x_{\text{CO}_2} = 0.01$ における CO_2 の幅の値は、流体密度の増加に対してほぼ直線的に変化した。モル分率 0.01 の混合流体の臨界温度は純水とほぼ同じであるので対臨界温度は 1.01 であり、溶媒の密度ゆらぎはモル分率 0.1 の場合に比べて大きい。このことは、臨界点近傍で水の密度ゆらぎが大きい時に、溶質の種類の違いが、溶質の溶媒と構造に影響することを示唆している。

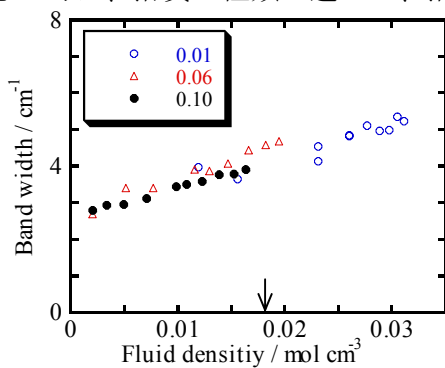


図 3. CO_2 の ν_1 バンドの幅の密度依存性
 390°C , $x_{\text{CO}_2} = 0.01, 0.06, 0.10$
 矢印は $x_{\text{CO}_2} = 0.01$ における臨界密度を示す

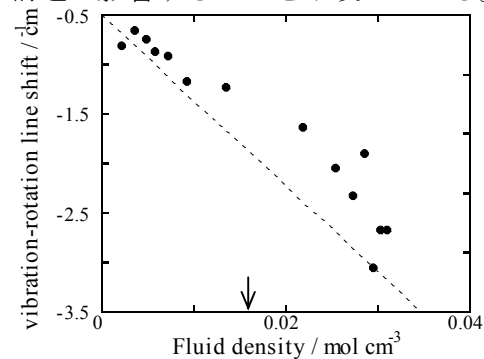


図 4. O_2 の振動回転線のシフトの密度依存性^[1]
 $x_{\text{O}_2} = 0.01$, 390°C ($T_r = 1.02$) 点線はガイドであり、矢印は $x_{\text{O}_2} = 0.01$ における臨界密度を示す

[1] K. Sugimoto, et al., *J. Supercrit. Fluid*, **32**, 293 (2004). [2] 杉本和子, 分子構造総合討論会 2005, 2P-191. [3] W. Wagner, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **31**, 387 (2002). [4] M. L. Japas et al., *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **89**, 1268 (1985). [5] J. S. Gallagher, et al., *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **22**, 431 (1993). [6] M. L. Japas et al., *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **89**, 793 (1985). [7] M. Heiling et al., *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **94**, 27 (1990). [8] J. Bonamy et al., *J. Chem. Phys.* **91**, 5916 (1989).