

[序論] これまで様々な実験法によって、水の水素結合構造が研究されてきた。さらに近年、基礎研究から工業的応用までの多方面で亜臨界・超臨界水が注目されている。しかし、亜臨界・超臨界水の物性と分子レベルでの構造との相関については未知の点が多く残されている。今回我々は、高温高压における水及び水溶液の構造研究の一環として、水及び水-炭化水素混合流体の近赤外吸収スペクトルを測定し、水のOH伸縮倍音吸収帯の温度・圧力依存性を調べた。

[実験] 近赤外吸収スペクトルの測定にはPerkin Elmer system 2000 FTIR分光器を使用した。測定は、サファイア窓を持った高压セルを用いて、温度範囲 373-673 K、圧力範囲 20-400 barで行った。

[結果と考察] Fig. 1は温度673 K、圧力20-400 barにおける水の近赤外スペクトルを示す。この6000から7800 cm^{-1} にわたる吸収バンドは、OH伸縮倍音遷移に帰属される。スペクトルを見ると圧力によってバンドの形状が顕著に変化することがわかる。大まかな帰属をTable.1に示す。50 bar以下のスペクトルには、回転微細構造を示すP、Q、R枝が見られる。圧力が増加すると微細構造がならされ、更にP、Q、R枝が次第に融合していく様子が見られる。圧力増加と共に、Q枝との融合や $2\nu\text{OH}_b$ に帰属されるバンドの増加によってP枝が消失していく一方で、400 barにおいてもR枝が確認できる。このことから673 Kでは400 barにおいても水分子が比較的自由に回転しているものと考えられる。このため、通常行われているような成分バンドへの分解による解析は困難である。そこで、本研究では吸収スペクトルの分子積分強度と1次モーメントを求めた。

各温度圧力におけるスペクトルの面積強度(I)と水のモル濃度⁵⁾(C_w)から6200~7800 cm^{-1} の範囲で分子積分強度を見積もった。

$$A = I / C_w l$$

ここで l はセルの光路長(0.146 cm)である。得られた分子積分強度を圧力に対してプロットしたのが

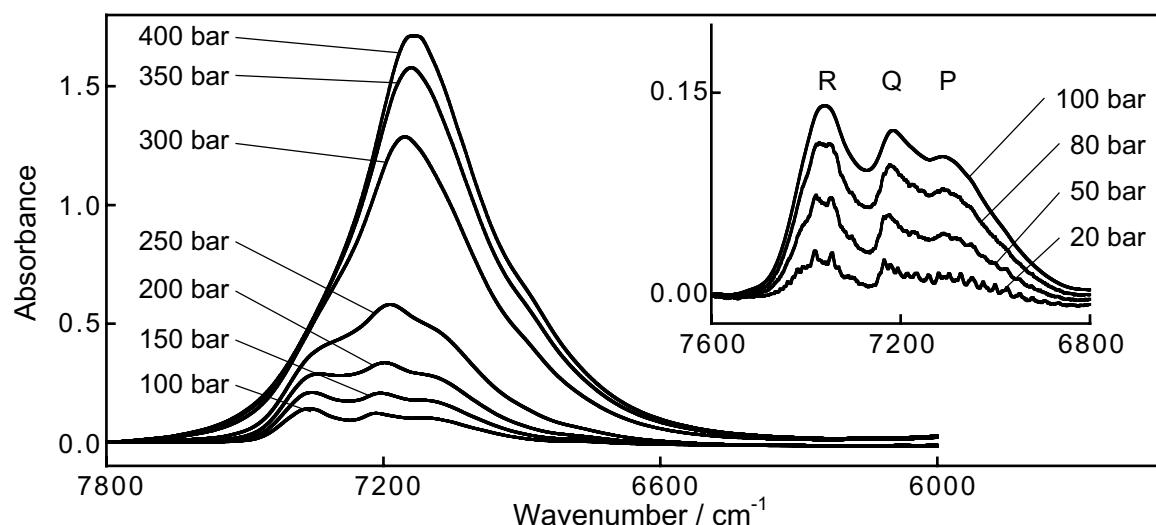


Figure. 1 Effect of pressure on the near-infrared OH stretching overtone absorption of water at 673 K.

Fig. 2である。573、623 Kで見られる不連続なジャンプは気液転移によるものである。650 Kは臨界温度(647.1 K)よりも僅かに高く、密度が連続的ではあるが急激に変化するため、見かけ上ジャンプが生じている。673 Kでは圧力増加につれて分子積分強度が連続的に減少している。分子積分強度は、気相においては、温度にはあまり依存せず、圧力上昇に伴って概略直線的に減少している。一方、液相においては、圧力にはほとんど依存せず、温度の上昇によって緩やかに増加するのがわかる。これは、OH伸縮倍音吸収帯の分子積分強度が、水素結合の割合が減少するにつれて増加することを示しており、OH伸縮基音吸収帯の強度とは全く逆の傾向である。この違いは、定性的には遷移双極子モーメントに対する水素結合の効果⁴⁾によって説明できる。

次に、各スペクトルの1次モーメントを求め、分子積分強度との相関関係を調べた結果をFig. 3に示す。良い相関が見られるが、これを用いることにより水-炭化水素混合流体において、炭化水素を含んだ水相中の水の濃度を見積もることを試みている。

[参考文献]

- 1) W. A. P. Luck, J. Mol. Struct. **448**, 131 (1998).
- 2) K. Yamanaka, T. Yamaguchi, and H. Wakita, J. Chem. Phys. **101**, 9830 (1994).
- 3) Y. Guissani, and B. Guillot, J. Chem. Phys. **98**, 8221 (1993).
- 4) J. P. Perchard, Chem. Phys. **266**, 109 (2001).
- 5) NIST Chemistry WebBook (<http://webbook.nist.gov>).

Table 1. Assignment of near-infrared absorption in the OH stretching overtone region.

Transition	Wavenumber / cm^{-1}
hydrogen-bond network	6200 ~ 6800 ¹⁻³⁾
$2\nu_2 + \nu_3$ (PD)	6850 ⁴⁾
$\nu_1 + \nu_3$ (PA)	7000 ~

PD: proton donor, PA: proton acceptor.

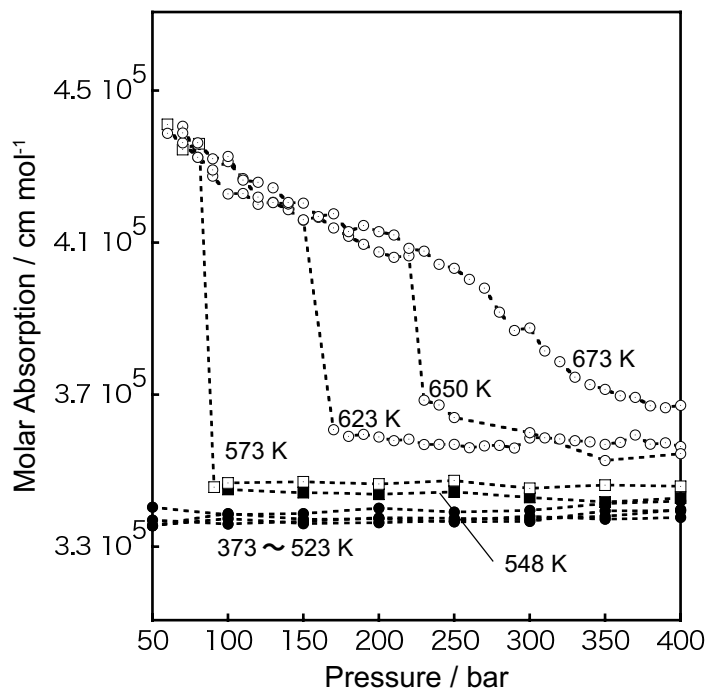


Figure. 2 Plots of molar absorption intensity of the $2\nu_{\text{OH}}$ band of water against pressure at various temperatures.

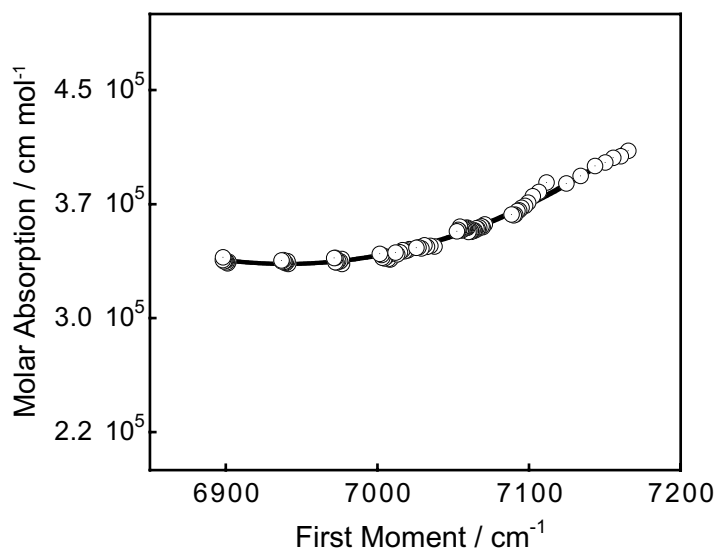


Figure. 3 Correlation between molar absorption intensity and the first moment of the $2\nu_{\text{OH}}$ band of water at various temperatures and pressures.