

<序文>

水素結合は水の様々な特異性に影響を及ぼしている。水の密度が増加すると分子間距離が狭まり、系全体に与える水素結合の影響は増大し、物性や構造に多大な影響を与える。超臨界水の水素結合に関して今までにいくつかの研究が報告されている。NMR を用いて水素結合の影響によるプロトンの低磁場シフトを観測し、また計算機シミュレーションを使い O-H 動径分布関数が求められている。また、中性子線回折では実験から超臨界水の O-H 動径分布関数を求め、水素結合した分子の割合などが報告されている。また、小角 X 線散乱測定では密度ゆらぎと相関距離を求め、超臨界水の対応状態の原理からのずれが観測されている。本研究の目的は、超臨界水を用いて密度を連続的に変化させ、気体的状態から液体的状態に遷移していく過程において、水の水素結合ネットワークの構築過程を理解することである。そのために我々は実験装置を開発し、水素結合に敏感な水の倍音、結合音を近赤外吸収スペクトル測定し、水素結合の密度依存性に関する考察を行った。

<装置開発>

- ・ 近赤外吸光光度計の開発

開発した吸光光度計は波長 1000～2500 nm の領域で吸光度 0.01～2.5 の範囲での測定が可能である。検出器は最大感度波長 2300 nm のペルチェ素子で -34.3°C まで冷却された extended-InGaAs フォトダイオードを使用した。その結果、熱雑音が少なくなりデータの S/N 比がよくなった。また、光源には 50W ハロゲンランプを用いている。

- ・ 多機能型超臨界水用サンプルセルの設計・製作

水の臨界定数は $T = 647.1\text{K}$, $P = 22.1\text{MPa}$ である。一方、超臨界水はステンレスも酸化させる活性媒体である。従って高温・高圧・高腐食な過酷条件下に耐える吸収スペクトル用サンプルセルが必要である。サンプルセル本体の材質はチタンとインコネルを用いた。これにより超臨界水が持つ激しい腐食性に十分な耐性を持たせることができた。窓は厚さ 1.6 mm、口径 6 mm の単結晶ダイヤモンドを用いた。これは近赤外領域に高い透過率を持たせ、かつ超臨界水の高温高圧にも耐えうる強度を持たせるためである。今回、ダイヤモンド窓のフランジへのロウ付けに成功した。その結果、窓の面間を 1 mm 以下にもすることが可能となり、幅広い密度領域で最適な吸収測定を行うことが可能となった。もう 1 つの特徴として、光路長は本体を分解せずにねじ一本の回転で任意に調節できる。また、 400°C まで加熱されたセルからの輻射を抑えるために、金属板で囲み、さらにその外側を真空チャンバーで被い、伝導による熱の逃げも最小限にした。これによりセルを 330°C まで断熱することができ、温度の安定性も極めてよくなった。以上のような多機能型超臨界水用サンプルセルの設計・製作を行うことができ、吸光光度計の開発も合わせ、測定環境が整った。

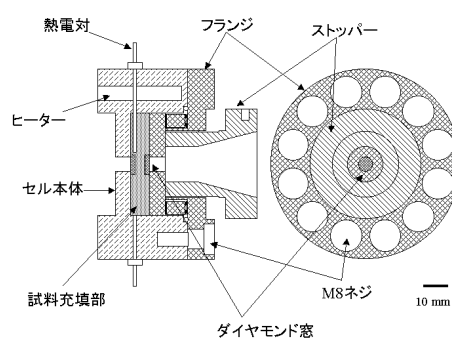


図 1.多機能型超臨界水セルの概略図

<実験法>

水の変角振動(ν_2)と逆対称伸縮振動(ν_3)の結合音を超臨界状態で測定した。実験は温度 660K、圧力 0.49~11.8 MPa で行った。この条件での実験は臨界温度より 2%高い温度における密度 $\rho = 1.61 \sim 48.3 \text{ mg/cm}^3$ の等温変化での測定に相当する。吸収スペクトルは空セルの透過光スペクトル (I_0) とセルに水を入れた時の透過光スペクトル (I) を測定し、それぞれを用いて Lambert-Beer の式から算出し得られた。

<結果・考察>

図 2 は測定した超臨界水の近赤外吸収スペクトルである。この結果から水の $\nu_2 + \nu_3$ の振動結合音は 5400 cm^{-1} に現れることがわかる。また、このスペクトルは 3 つのピークからなり、それぞれのスペクトル形状には顕著な密度依存性があることがわかる。解析は Choppin, Senior らに

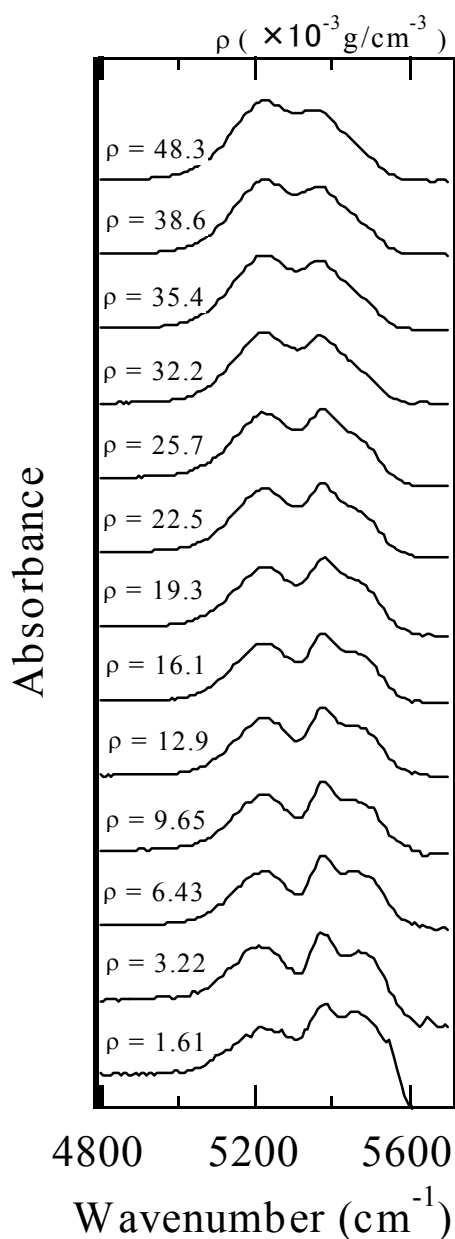


図 2.超臨界水の近赤外吸収スペクトル(660K)

よって提唱された手法にのっとっている。すなわち、振動結合音のスペクトル形状を S0,S1,S2 に分け、それぞれは水分子の H 側で水素結合をしていない分子 (S0)、1 つ結合している分子 (S1)、2 つ結合している分子 (S2) と帰属されている (図 3)。得られたスペクトルを解析した結果、超臨界水の密度が 10 倍増えると分子数の相対比で S0 は 40%から 20%に減り、S2 が 50%から 70%に増加していた。これらの実験結果と解析結果に基づくと、密度増加に伴い自由な水分子の数は減少し、水素結合数が増加するようである。一方、S1 はほとんど変わらず、水分子全体の 5%程度の変化である。これらの結果は以前に報告した、常温常圧の水に塩を添加した時のふるまいと類似している。すなわち、 NaClO_4 を加えることで S0 が増加し、S2 は減少し、S1 は大きな変化はなかった。

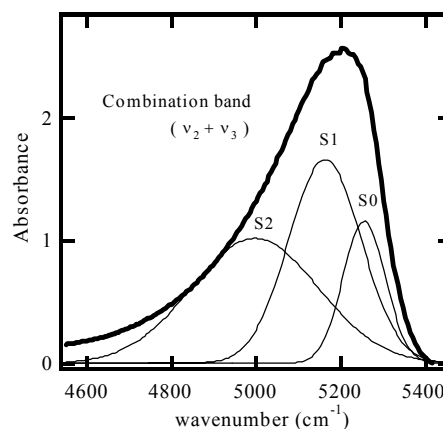


図 3.常温常圧の水の振動結合音をガウス関数で解析