

高温多核拡散NMRプローブを用いた 超臨界・亜臨界水中での軽水および重水の拡散測定

(京大化研) 吉田 健、若井 千尋、松林 伸幸、中原 勝

[序] 超臨界・亜臨界水は、反応場として近年注目を集めている。そこでの化学反応の系統的理解には、分子論的な構造・物性研究と、反応機構・速度論を総合した反応物理化学的研究¹が求められている。しかし、現在、高温高圧下という極端条件にある超臨界水中では、分子レベルでのその場観測法・解析法は未だ充分には確立されていない。従来、超臨界水中の拡散測定は、電気伝導度法に限られてきた。そこで、本研究では、高温多核拡散 NMR 装置を新たに開発した。この装置は、各原子を独立に観測可能なために汎用性が高く、高温高圧水の研究に非常に適している。NMR による拡散測定は、一つのイオンの拡散係数を決定する際、一段階で独立に決定できるという点で、伝導度と輸率の二段階の測定を要す電気伝導度測定に比べ優れている。NMR を用いることで、従来測定不可能であった水や有機分子などの中性分子の拡散係数も測定可能となる。本研究では、新 NMR 装置を用いて、軽水(¹H₂O)と重水(²H₂O)の自己拡散係数を測定し、水の自己拡散係数に対するアイソトープ効果を明らかにした。

[装置] 高温多核拡散 NMR プローブ (TH10HTGRW) を、日本電子と共同で新たに開発した。分光器には、日本電子製 NMR 分光器 (ECA500 wide-bore) を用いた。最も重要な改良点は、新加熱システムである。従来型プローブは、高温ガスをサンプル下部から吹き付ける加熱方式であった。新プローブでは、ヒーターが試料の上下に対称に取り付けられ、熱は固体材料の熱伝導によりサンプルに伝えられる。サンプルホルダーには熱伝導率の高い (200 W/m·K) 窒化アルミを用いた。それらにより、温度の均一性を高め、高温での拡散測定を妨げる対流を抑制することに成功した。加熱・断熱部位が省スペース化され、多核及び磁場勾配 (最大約 300 G/cm) コイルの設置が可能となった。

[実験] 30 から 350 °C (16.5 MPa; ¹H₂O) の気液共存曲線上で、¹H 核と ²H 核のパルス磁場勾配法によって ¹H₂O と ²H₂O の自己拡散係数 $D(^1\text{H}_2\text{O})$ と $D(^2\text{H}_2\text{O})$ を求めた。拡散係数は、スピンエコーシグナルの強度 $A(\Delta, \delta)$ の変化から求められる。 $A(\Delta, \delta)$ の変化は、 $\ln(A(\Delta, \delta)/A(\Delta, 0)) = -\gamma^2 g^2 D \delta^2 (4\Delta - \delta) / \pi^2$ となる。ここで、 γ は核磁気回転比、 g は磁場勾配 (サイン波) の強度、 δ は磁場勾配を印加する時間、 Δ は 2 つ

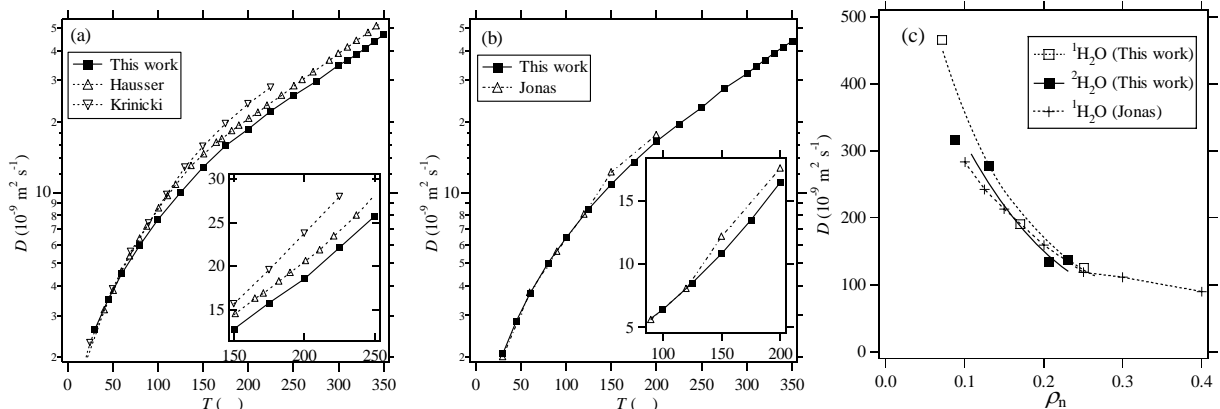


Fig.1. The self-diffusion coefficients of water determined; (a) $D(^1\text{H}_2\text{O})$ and (b) $D(^2\text{H}_2\text{O})$ plotted against the temperature along the liquid-gas coexisting curve, and (c) $D(^1\text{H}_2\text{O})$ and $D(^2\text{H}_2\text{O})$ against the density at 400 °C. ρ_n is the relative density at the thermodynamic state of interest normalized by the liquid density at 30 °C.

の磁場勾配の時間間隔である。待ち時間 τ を固定し、 δ を変化させて拡散係数 D が求められる。

[結果と考察] $^1\text{H}_2\text{O}$ と $^2\text{H}_2\text{O}$ の自己拡散係数の測定結果を Fig. 1 に示す。350 °C 以下では、 $^1\text{H}_2\text{O}$ (Fig. 1(a)) においては、過去の報告結果^{2,3}は本研究の結果よりも 10%-20% 大きい。これは、本高温プローブが対流の抑制に成功しているためである。 $^2\text{H}_2\text{O}$ (Fig. 1(b)) および超臨界状態の 400 °C (Fig. 1(c)) では、報告例^{4,5}のある範囲では文献値と良く一致している。また、実験に対応する熱力学条件下で MD シミュレーションを行ったところ、実験結果をよく再現した。以前の我々の研究で、MD シミュレーションは超臨界水の回転ダイナミクスの実験結果を良く再現しており⁶、今回の一致も、新装置を用いた実験結果の信頼性を支持するものである。

気液共存曲線上における軽水と重水の拡散係数の比を Fig. 2 に示す。軽水と重水の拡散係数の差異は常温常圧で 20% であるのに対して、温度上昇と共に減少し、350 °C では 10% となった。常温では軽水中と重水中の水素結合の違いの影響により拡散係数に 20% もの大きな差異が生じる。高温水中では、水素結合のネットワークの崩壊により、水素結合が水の拡散係数に及ぼす影響は弱まり、軽水と重水の拡散係数の差異が約 10% に縮小する。このような微小な差異を実験的に解析することが可能であることは、本装置の精度・信頼性が高いことを示している。

過去の文献²⁻⁵において、臨界密度を越える密度の水に対して流体力学的(Stokes-Einstein-Debye)モデルが成立するか否かに関して相違があった。そこで、本研究結果から流体力学的半径 R を求め、Fig. 3 に、密度に対して示した。密度 ρ_n は、軽水重水各々に関して、各熱力学条件での値を 30 °C での値で割ったものである。半径 R は、拡散係数から $D = k_B T / f \pi R \eta$ により求められる。ここで、 k_B はボルツマン定数、 T は絶対温度、 f は境界条件パラメータ (slip 条件で 4、stick 条件で 6、ここでは 4 とした)、 η は粘度である⁷。半径 R は、常温常圧から $\rho_n = 0.80$ (<250 °C) の範囲で、密度減少とともに増加し続けることが分かった。流体力学的半径 R の増加は、密度減少に伴い、溶質(水) - 溶媒(水)間の短距離相互作用が増大することを示唆している。

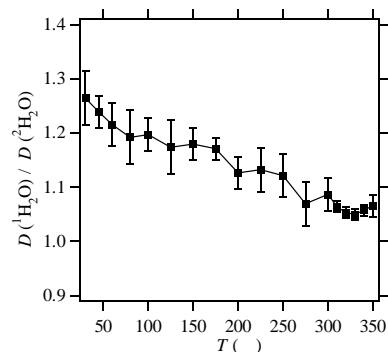


Fig. 2. Temperature dependence of the isotope ratio $D(^1\text{H}_2\text{O})/D(^2\text{H}_2\text{O})$ along the liquid branch of the liquid-vapor coexisting curve.

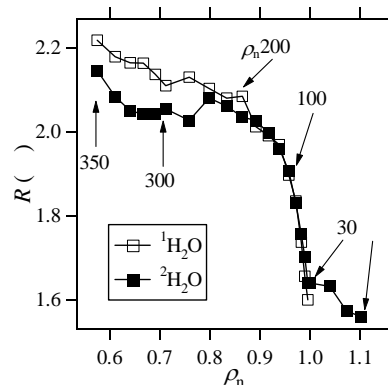


Fig. 3. Plots of the effective hydrodynamic radius R for $^1\text{H}_2\text{O}$ and $^2\text{H}_2\text{O}$ against the normalized density ρ_n . The R for $^2\text{H}_2\text{O}$ at higher densities than 1.0 is calculated from the D and η in Refs. 8 and 9, respectively.

¹ K. Yoshida, C. Wakai, N. Matubayasi, and M. Nakahara, *J. Phys. Chem. A*, **108**, 7479 (2004).

² R. Hausser, G. Maier, and F. Noack, *Z. Naturforsch. Teil A* **21**, 1410 (1966).

³ K. Krynicki, C. D. Green, and D. W. Sawyer, *Faraday Discuss. Chem. Soc.* **66**, 199 (1979).

⁴ D. J. Wilbur, T. DeFries, and J. Jonas, *J. Chem. Phys.* **65**, 1783 (1976).

⁵ W. J. Wilber, G. A. Hoffman, and J. Jonas, *J. Chem. Phys.* **74**, 6875 (1981).

⁶ N. Matubayasi, N. Nakao, and M. Nakahara, *J. Chem. Phys.* **114**, 4107 (2000).

⁷ (1) *Revised Release on the IAPS Formulation 1985 for the Viscosity of Ordinary Water Substance* (2003), (2) *Release on Viscosity and Thermal Conductivity of Heavy Water Substance* (1984) URL: <http://www.iapws.org>

⁸ L. A. Woolf, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1* **72**, 1267 (1976).

⁹ Harlow, Ph.D. thesis, London University (1970).