超臨界水のミクロ構造

Microscopic Structure of Supercritical Water

山口敏男¹⁾

Yamaguchi, Toshio

The microscopic structure of sub- and supercritical water has recently been determined by novel liquid X-ray diffraction using an imaging plate detector and neutron diffraction with isotopic substitution. The X-ray and neutron results are compared with those obtained by Monte Carlo and molecular dynamics computer simulations and Raman and infrared spectroscopy. A recent attempt to obtain the three-dimensional structure of supercritical water by spherical harmonic expansion method is also described. Discussion is focused on the degree of hydrogen bonding in supercritical water and its correlation with physicochemical properties.

[supercritical water, X-ray and neutron diffraction, computer simulation, Raman and infrared spectroscopy, structure, hydrogen bonding]

1.はじめに

水は、その臨界点($T_c = 647.3 \text{ K}$, $P_c = 22.12 \text{ MPa}$, $\rho_c = 0.322 \text{ g cm}^{-3}$)以上の温度あるいは圧力では、液体と気体の区別がなくなる。このような状態の水を超臨界水とよぶ。水分子は2つのO-H結合軌道と2つの非共有結合軌道が sp_3 混成軌道を形成して、2つの正電荷(水素原子)と2つの負電荷(酸素原子側の非共有電子対)を頂点とする四面体構造の特徴を有している。このため水分子は双極子モーメントを持ち、さらに液体状態の水は隣接水分子と正負電荷の頂点間で4つの水素結合をつくり、空孔のある三次元網目構造をとっている。このような水の特異性のために、水は他の溶媒に比べて沸点や融点が高く、熱容量や蒸発熱が大きく、また電解質や極性物質をよく溶かすが、有機物質などの無極性物質はほとんど溶かさない。しかしながら、温度や圧力を高めていくと、水の密度、導電率、誘電率、熱容量、物質の溶解度、イオン積などの諸物性は大きく変化する。特に、超臨界状態では温度や圧力により水素結合の程度を気体状態から液体状態まで連続的に変化させることができ、水溶液の特徴から極性有機溶媒としての非水溶液的特徴まで包含する溶媒となる。このため、近年、超臨界水は化学反応媒体として強い関心を集めており、特に、フロンやポリ塩化ビフェニル(PCB)等の難分解性有機化合物を、短時間でほぼ完全に無害な無

機物へ酸化分解することのできる超臨界水の酸化分解技術は、地球環境保全意識の高まりの中で活発に研究が進められ、実用化の段階を迎えようとしている[1,2]。

この他にも、アルコールの脱水、糖などの有機物の加水分解、石炭液化、超臨界水溶液の噴射によるサブミクロン微粒子の製造等、超臨界や亜臨界状態の水を利用する新しい技術が次々に報告されている。これらの新しい応用技術に加えて、高温高圧水は古くから種々の化学反応の媒体として、また発電所での蒸気タービンの利用に代表されるようにエネルギーの媒体としてさまざまな応用がなされており、その巨視的性質や物理化学的パラメーターは、超臨界水の最適な取扱い方法の確立と応用技術の発展のためにこれまでに詳細に調べられてきた[3]。

超臨界水が持つこれらのマクロな性質の本質を解明し、更に超臨界水の応用技術を発展させていくためには、巨視的性質を反映しているミクロ構造に関する知見が不可欠である。最近、X線及び中性子回折法による超臨界水の研究結果が相次いで報告された。さらに、中性子回折データを用いて二体配向相関関数を球面調和展開(Spherical Harmonic Expansion、以後SHARM法と略す)して計算することにより、超臨界水の三次元構造を得る試みがなされている。本稿では、X線・中性子回折法から得られた超臨界水のミクロ構造を主に紹介し、さらに超臨界水の赤外およびラマンスペクトルや

¹⁾ 〒814-80 福岡市城南区七隈8-19-1 福岡大学理学部化学科

Department of Chemistry, Faculty of Science, Fukuoka University, 8-19-1 Nanakuma, Jonan-ku, Fukuoka 814-80

計算機シミュレーションから得られた構造情報と比較検討することにより、超臨界水のミクロ構造が現在どこまで明らかにされたかを解説する。

2. X線(XD)・中性子回折(ND)による研究

水の構造は、部分動径分布関数 $g_i(r)$ により(1)式で表される。

$$G(r) = A(g_{OO}(r)-1) + B(g_{OH}(r)-1) + C(g_{HH}(r)-1) \quad (i=H,D) \quad (1)$$

ここで、 $g_i(r)$ はX線や中性子回折実験から得られる構造因子 $H(Q)$ あるいは部分構造因子 $H_i(Q)$ のフーリエ変換である。水の構造因子 $H(Q)$ は(2)式で表される。

$$H(Q) = A(H_{OO}(Q)-1) + B(H_{OH}(Q)-1) + C(H_{HH}(Q)-1) \quad (2)$$

ここで、 $A=c_0^{-2}b_0^2$ 、 $B=2c_0c_hb_h$ 、 $C=c^2b_h^2$ 、 c は原子 i の濃度、 b_i はX線または中性子の散乱長、散乱ベクトル $Q=4\pi\sin\theta/\lambda$ (2θ は散乱角、 λ はX線または中性子の波長)である。X線回折法では、水素原子の散乱能は小さいので主に $g_{OO}(r)$ の情報が得られる。一方、化学的性質が似ている水素原子の同位体の中性子散乱長は符号が逆であり($b_H = -3.74$ fm, $b_D = +6.67$ fm)、また酸素原子と同程度の大きさをもつ($b_O = +5.8$ fm)。したがって、中性子回折では、試料中の D_2O の割合を変化させること(同位体置換法、コントラスト変化法)により、水素原子の平均散乱長を連続的に変えることができる。たとえば、H/D同位体が異なる3種類の試料に対して中性子回折実験を行い、3種類の $G(r)$ データから部分動径分布関数 $g_{OH}(r)$ 、 $g_{HH}(r)$ 、 $g_{OO}(r)$ を解析的に得ることができる。これらの部分動径分布関数は、超臨界水中の水素結合などに関する原子間距離、配位数、配向相関など原子レベルの構造情報を与える。また、これらの部分動径分布関数は後に述べる計算機シミュレーションでも計算できるので、回折法から得られた実験値と比較検討することにより、二体ポテンシャルやシミュレーションの妥当性を検証することができる。

1993年に、Postorinoらは3種類の同位体試料 D_2O 、 D_2O/H_2O 、 H_2O について、亜臨界状態(573 K, 9.5 MPa, 0.72 g cm $^{-3}$)と超臨界状態(673 K, 80 MPa, 0.66 g cm $^{-3}$)での中性子回折結果を報告した[4]。これらの実験から得られた部分動径分布関数 $g_{OH}(r)$ 、 $g_{HH}(r)$ 、 $g_{OO}(r)$ を常温常圧のデータとともにFig.1に示す。この中で、 $g_{OH}(r)$ における ~ 1.9 Åのピークは各温度における分子間水素結合の変化を顕著に示している。このピークは298 Kでは ~ 1.9 Åに見られるが、573 Kでは ~ 2.1 Åにシフトしている。また、ピーク高さは常温に比べて約1/3に減少する。さらに超臨界状態である673 Kになると、このピ

Fig.1 Neutron partial distribution functions for water at 298 K (full curve), 573 K (circles), and 673 K (crosses) [4].

ークは完全に消失しており、著者らは水素結合はほとんど壊れていると結論した。このピーク面積から計算した水素結合の数は、常温では水素原子あたり1.6～1.9であるが、573 Kでは0.5～0.2に減少しており、水素結合は常温に比べて約25%ほど存在することになる。673 Kでは水素結合はほとんど無視できるとした。 $g_{HH}(r)$ の温度変化では、隣接分子間のH...H相互作用を示す ~ 2.3 Åのピーク強度が減少し、ピーク位置は2.6 Åから2.8 Åにシフトしている。このことは隣接水分子間の配向相関が温度の上昇とともに弱くなることを示している。一方、 $g_{OO}(r)$ は、中性子回折強度の $\sim 10\%$ の寄与しかないので、 $g_{OH}(r)$ や $g_{HH}(r)$ に比べて精度はあまりよくない。 $g_{OO}(r)$ の特徴は、高温ではピークがブロードになるとともに、単純液体の示す形状に似てくる

ことである。

X線回折法では、原子間相互作用に起因する散乱X線の大部分がO-O相互作用によるので、正確な $g_{OO}(r)$ を求めることができる。最近、イメージングプレート検出器を用いた迅速溶液X線回折装置が開発され、従来の $\theta-\theta$ 型ゴニオメーターを用いる場合の通常150~200時間の測定時間がわずか1~3時間に短縮された[5]。このX線回折装置と高温高压試料装置を組み合わせ、液体から超臨界状態に至る水の構造解析が行われた[6]。測定は、温度範囲300~649 K、圧力範囲0.1~98.1 MPaで行われた。試料水の密度は、温度と圧力によりできるだけ一定(0.7~1.0 g/cm³)に保持された。これは、昇温に伴い密度が減少して水素結合距離が増大するのを抑えるためである。得られた動径分布関数をFig.2に示す。300 Kにおける~2.9 Åの第一ピークは、主として最近接水分子間の水素結合(O-O相互作用)に帰属されるが、同時に貫入分子との相互作用(~3.4 Å)を含んでいると考えられる。また、4.5及び6.7 Å付近に見られるブロードなピークは、それぞれ第二及び第三配位殻中の水分子との相互作用に帰属され、その距離の比から水が氷類似の四面体構造を形成していることがわかる。

Fig.2 X-ray radial distribution functions for water at the various temperatures and pressures [6].

Fig.3 Peak deconvolutions of the X-ray data in Fig.2. Experimental values (solid lines) and fits (dots) [6].

Fig.2に見られるように、この第二及び第三ピークは416 K(52.9 MPa)以上では消滅する。このことは、この温度以上では氷類似構造が崩壊することを示唆している。温度の上昇にともなう、第一ピークは、特にその長距離側においてブロードになるとともに、ピーク位置が300 K, 0.1 MPaにおける2.9 Åから、超臨界である649 K, 80.4 MPaにおける3.2 Åへと増大していることが特徴である。

ガウス関数を用いたピーク分離法により、 $D(r)=4\pi r^2\rho_0(\rho_0$ は系の数密度)における第一ピークの定量的な解析が行われた。Fig.3に動径分布関数の第一ピークに関する計算結果を示す。動径分布関数の第一ピークは、測定されたすべての温度圧力条件において、~2.9 Å(ピークI)と~3.4 Å(ピークII)の2つのピークに分離され、温度の上昇にともなうピークIの減少と、これに対するピークIIの成長が観察された。ピーク解析より得られた分子間距離 r 、配位数 n 、各分離ピークの半値半幅 σ をFig.4に示した。ピークI及びIIより得られる分子間距離は、設定条件範囲内ではそれぞれほぼ一定の2.9及び3.4 Åである。ピークIの配位数は、300 K, 0.1 MPaでの3.1から、649 K, 0.7 MPaでの1.6へと減少し、一方、ピークIIは、密度一定の条件下ではピークIの減少を補うように増加している。その結果、第一配位殻

Fig.4 Temperature dependence of coordination number (n), distance (r), and half-width at half-height (σ) of peaks I (○), II (△), and their sum (□) [6].

の総配位数(ピークI+ピークII)は密度一定(1.0, 0.95, 0.9, 0.8, 0.7 g cm⁻³)の条件下では、それぞれ4.4, 4.6, 4.8, 4.2, 3.7とほぼ一定の値をとっている。ピークI及びIIの半値半幅 σ は、584 Kまでほぼ一定の値を示しているが、臨界温度に近づくにつれて急激に増大する。このことは、臨界温度付近では第一近傍の水分子間距離が広い分布を持つことに対応しており、第一近傍水分子間の相互作用が大きく揺らいでいることを示唆している。現在、673 Kにおいてさまざまな密度における超臨界水の構造がX線回折により調べられている。

3. 計算機シミュレーションによる研究

超臨界水のモンテカルロ(MC)あるいは分子動力学(MD)シミュレーションの研究結果は、1989年以来二体ポテンシャルTIP4P[7,9], SPC[8,10], SPCE[11], SPCG[12]について報告されている。このような計算機シミュレーションでは、超臨界水の構造や物性値をよく再現す

る二体ポテンシャルを用いることが不可欠である。そのためには、報告されている物性値や、回折法から得られる構造因子や動径分布関数とシミュレーションの値を比較検討することが大切である。計算された臨界定数は、SPCでは $T_c = 587 \text{ K}$, $\rho_c = 0.27 \text{ g cm}^{-3}$, SPCEでは $T_c = 651.7 \text{ K}$, $P_c = 18.9 \text{ MPa}$, $\rho_c = 0.326 \text{ g cm}^{-3}$ である。TIP4PとSPCGについては決定されていない。シミュレーションの臨界点が実験値から大きく離れている場合は、規格化した臨界パラメータ($P_r = P/P_c$, $T_r = T/T_c$, $\rho_r = \rho/\rho_c$)で実験値と比較することが必要である。

Fig.5にX線回折[6]から得られた超臨界水(649 K, 0.7 g cm⁻³)の動径分布関数($G(r) = D(r) \cdot 4\pi r^2 \rho_0$)と、計算機シミュレーションおよび中性子回折から得られた超臨界水の $g_{00}(r)$ を示した。二体ポテンシャルとしてTIP4Pを用いたMountain (Fig.5a)とKalinichev (Fig.5b)の結果は、温度、密度の条件が比較的近いこともあり、第一ピークの鋭さはやや異なるが本研究の結果とほぼ一致している。また、Mountainは $g_{00}(r)$ 上の $\sim 1.8 \text{ \AA}$ のピークから水素結合の数を計算しているが、その結果はX線回折によるFig.3のピークIから求めた配位数によく一致した。一方、SPCを用いたCummingsらの結果 (Fig. 5c) および

Fig.5 Comparison of $g_{00}(r)$ for supercritical water. (a) MD (TIP4P) [7], (b) MC (TIP4P) [9], (c) MD (SPC) [10], (d) MD (SPCE) [11], (e) ND [4], and (f) XD [6].

SPCEを用いたGuissaniらの結果(Fig.5d)は、設定された密度が比較的低いことも影響しているのか、第一ピークがやや短距離側にシフトするとともに鋭くなる傾向が見られる。中性子回折法によりPostorinoらが得た $g_{\text{OO}}(r)$ (Fig.5e)には、X線回折や計算機シミュレーションでは観測できない ~ 2.3 Åの肩が認められる。このことは、中性子同位置換法で得られた $g_{\text{OO}}(r)$ にはかなりの誤差が含まれていることを示している。Fig.5に掲げたデータ全体を見た場合、用いた二体ポテンシャルや手法の違いによりそれぞれ特有の差異は認められるが、全ての $g(r)$ はその大体の形状において互いによく一致している。すなわち、すべての $g(r)$ において ~ 3 Åに第一ピーク、 ~ 4 Åに極小値、 $5 \sim 7$ Åに非常にブロードなピークを観察することができる。特に注目すべきことは、密度が比較的低いものも含めて、第一ピークが常温常圧での値に近い3 Å付近に見られることであり、このことは、超臨界においても第一近傍の水分子間に何らかの結合力が存在していることを示唆している。すでに述べたように、Fig.3で649 Kにおける第一ピークを単一のガウス関数で再現することが不可能であったことから、高密度の超臨界水において第一近傍の水分子間に少なくとも二種類の分子間相互作用が存在することが示唆された。

超臨界水中の水素結合の詳細な情報は、 $g_{\text{OO}}(r)$ よりはむしろ $g_{\text{OH}}(r)$ や $g_{\text{HH}}(r)$ から得られる。1994年にChialvoとCummingsは中性子散乱の結果とSPCEおよびSPCG水のシミュレーション結果を比較検討することにより、超臨界水の構造について考察を行っている[12]。ここで、SPCG水とはSPC水の点電荷を気体水分子の双極子モーメント(1.85 D)を再現するように修正したものである。SPCおよびSPCE水の双極子モーメントはそれぞれ2.274 Dおよび2.351 Dである。Fig.6に、673 K、 0.66 g cm^{-3} におけるSPCG水およびSPCE水のシミュレーションで計算された $g_{\text{OH}}(r)$ を中性子散乱の結果と比較した。SPCE水はすべての動径分布関数をよく再現しているが、 $g_{\text{OH}}(r)$ のピークではSPCE水はピーク位置が ~ 0.5 Å短くなり、ピーク強度が50%高い。著者らは同じ条件でSPCモデルについても計算を行ったが、SPCEモデルとほぼ同じ結果を得た。Fig.6からわかるように、SPCGモデルは $g_{\text{OH}}(r)$ の実験値により近い値を得ている。この結果は、超臨界水中では水素結合が弱くなり、液体というよりは気体として振る舞うことを意味している。また、超臨界水中では分子間相互作用による水分子の分極はあまり重要ではないことを示唆している。SPCGモデルは $g_{\text{HH}}(r)$ も実験値をよく再現した。

Fig.6 Comparison between the SPCE and SPCG [12] and neutron diffraction (NDIS) [4], $g_{\text{OH}}(r)$, for water at 673 K and 0.66 g cm^{-3} .

さらに、著者らは $g_{\text{OH}}(r)$ の形状のみから超臨界水の水素結合の程度について結論することは危険であることを強調している。1つの水分子中の1つの水素原子が距離 r だけ離れたところに2つの隣接水分子を見つける相対確率 $g^{\text{HB}}_{\text{OH}}(r)$ を定義する。また、水素結合を持たない場合の相対確率を $g^{\text{NHB}}_{\text{OH}}(r)$ とすると、 $g_{\text{OH}}(r)$ は $g_{\text{OH}}(r) = (1/9)g^{\text{HB}}_{\text{OH}}(r) + (8/9)g^{\text{NHB}}_{\text{OH}}(r)$ で表される。Fig.7に、673 K、 0.66 g cm^{-3} におけるSPCG、SPCE、およびSPC0水(水分子の双極子モーメントを0.0074 Dとした仮想分子)についての計算結果を示す。 $g^{\text{HB}}_{\text{OH}}(r)$ の高さはSPCEからSPCGモデルでは低くなるが、相対強度はSPCEもSPCGもほぼ同じ ~ 4.3 を与える。また、SPC0において

Fig.7 Comparison between radial $g_{\text{OH}}(r)$ and hydrogen bonding $g^{\text{HB}}_{\text{OH}}(r)$ for the SPCE, SPCG, and SPC0 water at 673 K and 0.66 g cm^{-3} . The curves with the higher first peak is $g^{\text{HB}}_{\text{OH}}(r)$ [12].

は $g_{\text{OH}}^{\text{HB}}(r)$ の第一ピークは消失するが、かなり強い $g_{\text{OH}}^{\text{HB}}(r)$ を与えている。これらの結果から、幾何学的な定義からのみ、すなわち $g_{\text{OH}}(r)$ の形状のみから水素結合を定義したり、水素結合の程度を結論することは十分ではないことがわかる。この知見は回折法の結果を解釈するときに重要である。

4. 赤外・ラマンスペクトルによる研究

Franckらは、赤外分光法を用いて、温度303~673 K、圧力5~400 MPaにおいて、8.5 mol% D_2O を含む H_2O 中に存在するHDOのO-D伸縮振動バンドを測定した[13]。673 Kにおいて、気体状態に近い密度 0.0165 g cm^{-3} で見られる 2719 cm^{-1} の鋭いバンドは、密度の上昇にともなって 0.095 g cm^{-3} 以上では消滅し、これに対して、 2650 cm^{-1} の幅広いバンドは成長しながら低波数側へシフトし、 0.9 g cm^{-3} において 2600 cm^{-1} に大きなバンドとして観測された。また、303 K、 1.0 g cm^{-3} においては、より大きなO-D伸縮振動バンドが 2520 cm^{-1} に観測された。673 K、 0.0165 g cm^{-3} で見られた 2719 cm^{-1} の鋭いバンドは、水素結合が切れた状態に対応し、673 K、 0.0165 g cm^{-3} で見られる 2520 cm^{-1} の幅広いバンドは水素結合が支配的な状態に対応する。

同じグループのKohlらは同条件、同試料でラマンスペクトルを測定した(Fig. 8)[14]。1.0~0.8 g cm^{-3} のほぼ一定密度において、HDO分子中のO-Dバンドは 2510 cm^{-1} に現れ、297 Kでは非常にブロードである。しかし、超臨界温度の673 Kでは 2680 cm^{-1} にシフトし、鋭くなる。一方、673 Kで密度を0.8から 0.04 g cm^{-3} まで減少させると、O-Dバンドはさらに 2727 cm^{-1} にシフトし、

Fig. 8 Isotropic Raman spectra in the OD-stretching vibration region for 9.7 mol% HDO in H_2O at various temperatures and densities [14].

Fig. 9 Bifurcated hydrogen bond model [15].

0.04 g cm^{-3} ではさらに鋭くなり、気体のスペクトルに近くなる。したがって、673 K、 0.095 g cm^{-3} 以上で観測された $2600 \sim 2650 \text{ cm}^{-1}$ のバンドは、高密度の超臨界水中に中間的な水素結合が存在することを示すものである。

Giguereは、高温水のラマンスペクトルを測定し、O-H伸縮振動バンドを解析した。その結果、2種類のO-H結合距離が存在することを見い出して、二差水素結合(bifurcated hydrogen bond)モデルを提唱した(Fig. 9)[15]。2種類のO-H結合距離を持つ水素結合の内、1つは 1.85 Å の結合距離を持つ通常の直線状水素結合であり、他方は 2.3 Å の結合距離を持つ二差水素結合である。前者は、低温において支配的であり、後者は温度の上昇にともなって増加するが、いずれの場合においても、O-O原子間距離は一定に保たれる。Postorinoらは中性子回折法による研究[4]の中で、 $g_{\text{OH}}(r)$ 上の第一ピークの形状から、573 Kにおける水素結合の数は常温常圧の約25%に過ぎず、さらに超臨界温度673 Kにおいては水素結合はほぼ完全に崩壊すると結論している。二差水素結合モデルを用いれば、Postorinoらの673 Kの $g_{\text{OH}}(r)$ で 1.9 Å 付近の第一ピークが消滅するのは、この温度においては二差水素結合が優勢になっているためであり、 $g_{\text{OH}}(r)$ が本研究の $D(r)$ と同様に 3 Å 付近に第一ピークを持つのは、二差水素結合においてはO-O原子間距離が直線状水素結合と同じであるためであるとして説明することができる。また、Postorinoらの中性子回折の673 Kにおける $g_{\text{OH}}(r)$ には、 2.2 Å 付近にわずかなピークが認められ、このことも高密度の超臨界水における二差水素結合の存在を支持している。

以上の考察より、X線動径分布関数(Fig. 3)において低温域で見られるピークIは通常直線状水素結合に対

応し、高温域で見られるピークIIは、高密度の亜臨界及び超臨界水における二差水素結合に対応するものと考えることができる。本研究及び上記の最近の高温高压水に関する報告を総合すると、水の水素結合の温度および圧力依存性に関して、常温においては直線状水素結合が支配的であり、高温・高密度では二差水素結合が増加し、高温・低密度になると水素結合が崩壊すると言える。

5. 球面調和展開(Spherical Harmonic Expansion; SHARM)法による研究

X線・中性子回折から得られる $g_{ij}(r)$ は位置相関に関する情報のみを与えるので、配向相関を含めた三次元構造を決定するには限界がある。この問題を解決する方法として、Gray と Gubbins は配向二体相関関数 $h(r, \omega_1, \omega_2) [=g(r, \omega_1, \omega_2) - 1]$ と部分構造因子 $H_{ij}(Q)$ を球面調和関数として展開した[16]。各展開におけるそれぞれの係数 $h(l_1 l_2 l; n_1 n_2; r)$ と $H(l_1 l_2 l; n_1 n_2; Q)$ はFourier-Bessel変換により、次式で関係づけられる。

$$H(l_1 l_2 l; n_1 n_2; Q) = 4\pi r \rho \int r^2 h(l_1 l_2 l; n_1 n_2; r) j_l(Qr) dr \quad (3)$$

ここで、 $j_l(Qr)$ は一次の球面Bessel関数である。分子の中心二体相関関数は $h_{\text{c.m.}}(r) = h(000; 00; r)$ となる。中心二体部分構造因子は、次式で与えられる。

$$H_{\text{c.m.}}(Q) = \sum_l \sum_{n_1} l(l_1 l_2 l) C(l_1 l_2 l; 000) H(l_1 l_2 l; n_1 n_2; Q) [F_{l n_1}^{(\infty)}(Q) \times F_{l n_2}^{(\infty)}(Q)] \quad (4)$$

$$F_{l n_1}^{(\infty)}(Q) = (1/N_N b_N) \sum_{\alpha} h_{\alpha} j_l(Qd_{\alpha}) D_{\text{mol}}^{-1/2}(\omega_{\alpha}) \quad (5)$$

Soperらは、中性子同位体置換法により求めた $H_{\text{OH}}(Q)$ 、 $H_{\text{HH}}(Q)$ 、 $H_{\text{OO}}(Q)$ に対してSHARM法により $h_0(l_1 l_2 l; n_1 n_2; r)$ を計算し、水の三次元構造(酸素原子の分布)を計算することに成功した[17]。Fig.10に常温常圧における水の三次元構造を示す。常温では中心水分子の2つの水素原子の方向に隣接水分子が水素結合により結合していることが明かである。しかしながら、酸素原子の孤立電子対側では隣接水分子は正四面体方向のみにあるのではなく、かなり広い分布で存在していることがわかる。これは $g_{\text{OO}}(r)$ 上の4.5 Åのピークが幅広いことに対応している。一方、673 Kにおける高密度(0.66 g cm⁻³)の超臨界水では、酸素原子側の水分子の分布がさらに大きく広がる。一方、中心水分子の2つの水素原子方向の隣接水分子は、存在量は常温に比べて少なくなるが、水素結合は残っていることが示された[18]。中性子回折実験[4]から得られた $g_{\text{OH}}(r)$ から、高密度の超臨界水中では水素結合がほとんど壊れているとした解釈はおそらく誤りであろう。SHARM法の結果は、X線回折や

計算機シミュレーションから得られた超臨界水中の水素結合に関する結論を支持している。

Fig.10 Density distribution of water molecules around a central molecule with the inserted orientation. 298 K, 0.99 g cm⁻³ [17].

6. あとがき

X線・中性子回折法を用いて明らかになった超臨界水の構造について述べた。さらに、その結果を計算機シミュレーションや赤外およびラマンスペクトルの結果と比較検討した。また、回折法の結果をもとにSHARM法により超臨界水の三次元構造を明らかにする試みを紹介した。これらの研究から、温度や圧力を変化させることにより水溶液から非水溶液特徴まで包含する超臨界水の性質は、その水素結合の状態に大きく依存していることが構造化学的に明らかになった。計算機シミュレーションの結果は、最近相次いで発表されたX線や中性子回折の実験結果により、二体ポテンシャルも含めて再検討する必要がある。現在、超臨界水溶液中のイオン対生成やイオンの水和についてのマイクロ構造を明らかにする試みがなされている。超

臨界水中の反応が今まさに分子レベルで明らかにされようとしている。現在研究されている超臨界水の応用に係わる反応をさらに深く理解し、その技術の深化を図るためにも超臨界水や超臨界水溶液の分子論的アプローチが必要であろう。

謝辞

本論文で引用した研究の一部は、文部省科学研究費補助金(一般研究B、臨界状態における電解質水溶液の構造と動的性質)(課題番号06453029)の援助により行われた。

参考文献

- [1] R. W. Shaw, T. B. Brill, A. A. Clifford, C. A. Eckert, E. U. Franck: Chem. Eng. News, December 23, 26-30 (1991), "Supercritical water".
- [2] J. W. Tester, H. R. Holgate, F. J. Armellini, P. A. Webley, W. R. Killilea, G. T. Hong, H. E. Bamer: ACS Symposium Series, Emerging Technologies for Hazardous Waste Management, III, 1991.
- [3] 渡辺康一: 高圧力の科学と技術; **1**, 32-41 (1992), "高温熱水・水蒸気の熱物性はどこまでわかっているか".
- [4] P. Postorino, R. H. Tromp, M-A. Ricci, A. K. Soper, G.W. Neilson: Nature, **366**, 668-670 (1993), "The interatomic structure of water at supercritical temperatures"; R. H. Tromp, P. Postorino, G. W. Neilson, M-A. Ricci, A. K. Soper: J. Chem. Phys. **101**, 6210-6215 (1994), "Neutron diffraction studies of H₂O/D₂O at supercritical temperatures. A direct determination of $g_{HH}(r)$, $g_{OH}(r)$, and $g_{OO}(r)$ ".
- [5] 伊原幹人, 山口敏男, 脇田久伸, 松本知之: X線分析の進歩, **25**, 49-60 (1994), "イメージングプレート検出器を用いた迅速液体・アモルファスX線回折装置の製作と性能評価".
- [6] K. Yamanaka, T. Yamaguchi, H. Wakita: J. Chem. Phys. **101**, 9830-9836 (1994), "Structure of water in the liquid and supercritical states by rapid x-ray diffractometry using an imaging plate detector"; 山口敏男; 日本結晶学会誌, **36**, 382-387 (1994), "イメージングプレート迅速X線回折法による高温高压水の構造解析"; 山中弘次、大園洋史、山口敏男、脇田久伸; X線分析の進歩, **26**, 125-140 (1995), "イメージングプレート迅速X線回折法による高温高压水の構造解析".
- [7] R. D. Mountain: J. Chem. Phys. **90**, 1866-1870 (1989), "Molecular dynamics investigation of expanded water at elevated temperatures".
- [8] J. J. Pablo, J. M. Prausnitz, H. J. Strauch, P. T. Cummings: J. Chem. Phys. **93**, 7355-7359 (1990), "Molecular simulation of water along the liquid-vapor coexistence curve from 25 °C to the critical point"; H. J. Strauch, P. T. Cummings: J. Chem. Phys. **96**, 864-865 (1992), "Comment on: Molecular simulation of water along the the liquid-vapor coexistence curve from 25 °C to the critical point".
- [9] A. G. Kalinichev: Z. Naturforsch. **46a**, 433-44 (1991), "Monte Carlo simulations of water under supercritical conditions. I. Thermodynamic and structural properties".
- [10] P. T. Cummings, H. D. Cochran, J. M. Simonson, R. E. Mesmer, S. Karabomi: J. Chem. Phys. **94**, 5606-5621 (1991), "Simulation of supercritical water and of supercritical aqueous solutions".
- [11] Y. Guissani, B. Guillot: J. Chem. Phys. **98**, 8221-8235 (1993), "A computer simulation study of the liquid-vapor coexistence curve of water".
- [12] A. A. Chialvo, P. T. Cummings: J. Chem. Phys. **101**, 4466-4469 (1994), "Hydrogen bonding in supercritical water".
- [13] E. U. Franck, K. Roth: Disc. Faraday Soc. **43**, 108-114 (1967), "Infra-red absorption of HDO in water at high pressures and temperatures".
- [14] W. Kohl, H. A. Linde, E. U. Franck: Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **95**, 1586-1593 (1991), "Raman spectra of water to 400°C and 3000 bar".
- [15] P. A. Giguere, J. Raman Spectrosc. **15**, 354-359 (1984), "Bifurcated hydrogen bonds in water"; J. Chem. Phys. **87**, 4835-4839 (1987), "The bifurcated hydrogen-bond model of water and amorphous ice".
- [16] C. G. Gray, K. E. Gubbins: *Theory of Molecular Liquids Vol I: Fundamentals*, Oxford University Press, New York, 1984.
- [17] A. K. Soper: *Hydrogen Bond Networks*, 97-112, Kluwer Academic, 1994, "Orientational correlations in hydrogen bonded networks".
- [18] A. K. Soper, Unpublished data presented at the International Conference of Neutron Scattering, Sendai, October 11-14, 1994, "Spherical harmonic reconstruction of liquids diffraction data".

[1995年7月17日受理]