特集-超臨界水の科学と技術-

ラマン分光法による超臨界水の水素結合構造の検討

An *In Situ* Laser Raman Spectroscopy Study on the Structure of Supercritical Water

生島 豊

Ikushima, Yutaka

The structure of high-pressure and supercritical water has been examined up to 510 °C and 40 MPa with *in situ* laser Raman spectroscopy. At 24 MPa or below, the hydrogen bonding in the tetrahedral configuration becomes weaker and this structure breaks with increasing temperature, especially near the critical temperature, above which small clusters like dimers are dominant species. At higher pressures, a similar but slight structural change occurs; however, the tetrahedral configuration is predominant above the critical temperature. Near the critical point, short-lived tetrahedral configurations are significantly increased and coexist with dimer and monomer structures at equilibrium.

[Supercritical water, laser Raman spectroscopy, structure, hydrogen bonds]

1.はじめに

二酸化炭素は超臨界状態でも無極性でその本質は基本的には変化しないのに対して、水は超臨界状態に変化すると常温の水とは全く異なる性質を有してくることはよく知られている。たとえば、常温大気圧下の水の誘電率は80程度であるが、臨界温度付近では超臨界水の誘電率は2~20程度であることから、水の誘電率は温度、圧力により連続的かつ広範に制御できる。このことから超臨界水中には芳香族系化合物のような極性の低い有機物や、さまざまな気体も溶解でき、その工学的な価値は非常に大きい。かくて、このような超臨界水の特性を利用した有毒物質の酸化分解反応(SCWO)に世界的な注目が集まっている。これは超臨界水中には多くの有害有機物(たとえば、含塩素芳香族化合物)、空気、酸素のような酸化剤が容易に溶解し、酸化分解(燃焼)が可能になるからである。著者らも過酸化水素を酸化剤としたSCWOによりPolychlorinated biphenyl(PCB)の完全分解にほぼ成功している[1,2]。さらに、合成反応、還元反応、熱分解反応や脱水反応などの熱化学反応の反応媒体としてもその応用の可能性は極めて広く(たとえば[3,4]の総説)、超臨界水の反応溶媒としての将来性を明示している。

超臨界水の工学的応用は上記に示したSCWOをはじめ

めとし実施例が多く、実用化に向けた研究も盛んに行われている。しかし、その反面ミクロな視点で超臨界水をとらえた基礎研究は極めて少なく、SCWOの反応機構も推察の域を出ていない[5]。その反応性とそれを支配している超臨界水のミクロな溶液構造の因果関係は全く明らかではない。超臨界二酸化炭素で報告された(たとえば[6,7])ように、臨界点近傍での反応基質同士の会合効果や溶媒和の変化、溶媒分子の再配列現象が反応速度や選択性に影響を及ぼしている可能性もあり、加えて超臨界水を反応場とする原子組み替え反応の速さと収率を効率的に制御する上でも、反応場としての超臨界水の構造とダイナミックスの役割とその原理を解明するとともに、超臨界溶液化学そのものを分子レベルで実験的に考察することは不可欠である。

溶液のミクロ構造は、それがもつマクロな性質、たとえば沸点、融点、誘電率などの物理化学的物性値に反映されるが、溶液はミクロ的には均一な構造をなしておらず、分子間相互作用、分子の熱運動との釣り合いの中でcybotactic領域で不均一な構造を取り、反応性と密接な関係を持つことが明らかになってきた[8]。超臨界水に関わるミクロ因子を明らかにするために、X線・中性子回折法による溶液構造の研究[9]、

NMR法を主体とするダイナミックスの研究[10]、ラマン散乱法等による振動スペクトルの研究により実験的に検証することが最良であるが、いずれも高温・高圧力下でのその場測定法を実現しなければならず大きな困難を伴う。著者は、超臨界水のような高温・高圧力下での測定に適し、水素結合に代表される超臨界水のマイクロ構造やそのダイナミックスを考察する実験的基盤を提供でき、化学反応機構を解明するためにも有力な手段となり得る高温・高圧レーザーラマン分光システムの開発に成功した。

本稿では、新たに開発した本システムを用いて、超臨界水のO-H対称伸縮振動(ν_1)或いはO-H変角振動(ν_2)を中心に検討を行った結果、臨界点付近での特異な温度依存性などいくつかの興味深い知見を見いだしたので、報告する。

2. 高温・高圧レーザーラマン分光システム

2. 1 ラマン分光法の特徴

高温・高圧測定への適用性を含めてラマン分光法の特徴を簡単に述べる。①ラマン分光法は赤外分光法(IR)と異なり、入射光子と散乱光子の2光子過程で測定が行われるため、そのエネルギーや偏光を制御することによって共鳴効果や分子の対称性に関する直接的な知見が得られる。②励起光源として可視紫外領域のレーザー光を用いるため、耐温度、耐圧性の強いサファイアを光学セルの窓材として利用できる。この点、普通赤外領域で光の透過が前提であるIRは利用できないし、超臨界二酸化炭素中での*in situ*測定で使用したZnSも耐温度性が弱く使用できない。加えて、ダイヤモンドについても500℃以上で炭化するおそれがあり、絶対とはいえない。③セルの光路長を配慮する必要がないので、光学セルの設計が比較的容易である。しかし、上記のラマン分光法にも蛍光の問題など克服すべきいくつかの問題がある。

2. 2 システムの概略

Fig.1に、使用した流通式の高圧・高圧レーザーラマン分光システムの概略図を示した。測定方法は、まず高純度蒸留水(3回蒸留)を窒素ガスで十分バブリングし脱気した後、フィルターを通し、通常の高圧液クロ用ポンプを用いて連続的に送液した。圧力は背圧弁によって ± 0.1 MPaの精度で、また温度はマントルヒーター型の加熱炉を作成し、温度コントローラーによって制御した。温度の較正は気液共存二相領域での任意の温度(たとえば350℃)で圧力を測定し、NBC/NRC

Fig.1. Schematic diagram of the apparatus.

Tableを参照して飽和点での既知温度と比較することによって行った。Fig. 2に本研究で測定した ν_1 バンドの極大値の振動数($\nu_{\max}$)の温度依存性を示した。Mastenら[11]による測定結果(●)も示したが、この温度領域で著者の結果とほぼ一致した。このことは本研究での測定温度の精度の妥当性を示唆している。

Fig.2. Raman shift of ν_1 frequencies measured in this study(-) and by Masten et al.(●)

Fig.3は高温・高圧セルの断面図である。セルの材質はインコネル製で内容積0.5 ml、窓材としてサファイアを使用した。試料からの散乱光はレーザー進行方向に対して90°の散乱光を検出した。温度はレーザー光が当たるセル中心部の直下を測定し、セル温度とした。励起光源の紫外可視レーザーとして、アルゴンイオン(Ar+)レーザーを使用し、レーザーパワー150 mW、励起波長として488 nm、露光時間10秒で測定した。検出器として時間分解測定もできる電荷結合素子(CCD)を-196℃に冷却して使用した。また、前置分光器とリ

ジェクションフィルターを装備したポリクロメーター

Fig.3. Vertical sectional view of high-pressure and high-temperature cell.

によりレーリー散乱光を効率よく除くことにより、CCD効率を向上させた。

3. 超臨界水のラマンスペクトル

3. 1 スペクトルの温度依存性

Fig. 4 は、圧力40 MPa一定で50、350、375、450 °Cで測定した水のO-Hの ν_1 スペクトルを、バンド分解の計算結果とともに示した（点線が実験値、実線が計算値）。なお、本研究でのGaussian curve fitting 計算における相関係数はほぼ1であった。水のラマンスペクトルでは、 ν_1 （たとえば、水のダイマー構造の振動数は3652 cm^{-1} に、モノマー構造のそれは3656.6 cm^{-1} である[12、13]。）強度は非常に強いが、3756 cm^{-1} の逆対称伸縮振動（ ν_3 ）のラマン強度は非常に弱い。 ν_3 のラマンスペクトルを検出するためにはスリット幅15 cm^{-1} 以上で5-10 Wのレーザー出力が必要なのが報告されている[14]。かくて、ラマンスペクトルにおける ν_1 振動数の詳細な解析は水分子の特性を理解する上で非常に有効である。

Fig. 4に示したように50 °Cでの ν_1 スペクトルは非常にブロードで、 ν_{max} は3220 cm^{-1} であったが、温度の増加とともにブルーシフトし、450 °Cでは3620 cm^{-1} に達した。また、それにともないピークは鋭くなり、半値幅(fwhh)が著しく減少し、3220 cm^{-1} のピークは消失

した。半値幅(fwhh)が減少したことは、水分子のネットワークの形成に支配的であった水素結合構造が温度の増加により失われたことを示し、このため四面体構造を形成する水分子内のO-H結合が強くなりその振動数がブルーシフトした。

Fig.4. Examples of Raman spectra at a constant pressure of 40 MPa. Dots are experimental data and solid lines correspond to deconvoluted Gaussians and their sum.

3. 2 バンド分解

Fig. 4のバンド分解の結果、50 °Cでは3200、3425、3610 cm^{-1} 付近に、350、375 °Cでは3230、3500、3600 cm^{-1} 付近に3つのGaussian成分が、450 °Cでは3600及び3620 cm^{-1} に2つのピークを同定できた。また、低温域で同定できた3425 cm^{-1} 付近の成分に代わって、高温では3500 cm^{-1} 以上にピークが現れた。以上の結果より、本研究では、室温の水から超臨界水までの ν_1 振動子として、(1) 3220、(2) 3420、(3) 3520、(4) 3600、(5) >3615 cm^{-1} の5つのGaussian成分を特定した。

上記成分のアサインについて次のように考察した。温度の上昇により水素原子が不安定になるとOH振動子の再配向が起こり、水素結合は直線から歪んで、水素原子が四面体構造内の2つの酸素受容体の中間に位置する、いわゆるbifurcatedな状態を形成することが考えられる。このときのO-H間の距離は2.4 ÅでWan der waals径の2.7 Åより短く、確実にO-H間で相互作用している。最近の中性子回折実験の結果[15]では、得ら

れた $g_{OH}(r)$ の1.85 Åのピークは400 °Cでほぼ消失するが、代わりにbifurcatedな水素結合(BHB)に相当する2.2 Åに肩ピークが現れることが確認されている。水素原子の配位数の増加は明らかに ν_1 振動数をブルーシフトさせることから、3420 cm^{-1} のバンドがBHBに対応すると考えられた。このアサインは以前の報告[14]によっても支持されている。

臨界温度以上では3600 cm^{-1} あるいはそれ以上の振動数の ν_1 バンドが観察されることから、高温での温度効果がBHBをさらに再配向させる可能性が高い。すなわち、BHBを形成する四面体構造においてbifurcatedの状態に無い水素結合も不安定になり、四面体の面上に移動する。そのときの水素原子はWan der waals径の外側に位置(近接の酸素原子からの距離は3.4 Å)するので、水素結合を形成しない。以後この四面体構造をNHB(Non-hydrogen-bond)と呼ぶことにする。このとき、水分子の $\angle \text{H-O-H}$ は104.5°であるので、NHB構造においては、もう一方のO-H結合はBHBのみから形成されることは容易に理解されよう。

以上より、臨界温度或いはそれ以下ではBHBあるいはNHBが主要な構造をとり、両者が共存する平衡状態を形成していることが考えられた。しかし、それ以上の高温下ではほぼNHB構造を形成し、40MPaでは450 °Cでも四面体構造を保ち水素結合のネットワークは維持されていることが分かった。

4. 臨界点付近での水素結合構造

4. 1 O-H対称伸縮振動

一つの関心事に、超臨界状態とりわけ臨界点付近での水素結合構造はどのようなものか。四面体構造は維持されているのか。という問題がある。Fig. 5にほぼ臨界圧力の22.1 MPaでの ν_1 成分(2)と(4)のラマン強度とfwhhの温度(密度)依存性を示した。通常の水の直線状(O-H-O)水素結合に相当する成分(1)については350 °C以上ではほぼ消失することが分かった。温度が増加するにつれて、成分(2)と(4)のバンドはともに狭くなるので、水素結合のネットワークが消失してくることは明らかである。この挙動はよく知られている[16]が、各成分のラマン強度の温度依存性は非常に興味深く、ほぼ臨界温度付近(375~380 °C)で両成分とも極大値を示すことが判明した。以前の超臨界水のX線回折研究において、温度の増加に伴い臨界温度以下でほぼ消失していた $g_{OH}(r)$ の4.5 Åのピーク(水分子の四面体構造の頂点間の長さに対応する)が、臨界温度を超えると

再び現れることが報告されている[17]が、この温度依存性はFig.5に示したそれと非常に似ている。このことから、本研究で観察された臨界温度でのラマン強度の増大は四面体構造の“再生”によるものと推測された。

Fig.5. The intensity(area) and half-width(fwhh) of the bands (2) and (4) as functions of temperature and density at the critical pressure of 22.1 MPa. (●,■): (2) near 3400 cm^{-1} , (○,□): (4) near 3600 cm^{-1} .

Fig. 6に20.0, 22.1, 23.5, 30.0, 40.0 MPaでの成分(4)の $\nu_{\max}$ の温度依存性を示した。温度が増加するにつれて、いずれの圧力下でも波数は高波数側にシフトし、とりわけ23.5 MPa以下の圧力下では臨界温度付近でその傾向が顕著であるが、これにより臨界点付近では水素結合力が著しく弱まることが明らかになった。また、予想された通り、一定温度下では高圧力(高密度)になるほど、低波数(低振動数)にシフトした。

Fig.6. The frequency of the $\nu_{\max}$ as a function of temperature at different pressures.

40.0 MPaでは $\nu_{\max}$ は450 °Cで 3618 cm^{-1} に達するので、ほぼNHB構造が形成されていると思われる。一方、30.0 MPaより低圧力下では400 °Cを越えると 3630 cm^{-1} あるいはそれ以上に ν_1 が達しほぼ一定になることから、NHB構造にくわえてかなりのダイマー（あるいはモノマー）が共存して平衡状態を成している可能性が強い。

4. 2 O-H変角振動

Fig. 7に30.0 MPaでの 1645 cm^{-1} のO-H変角振動（ ν_2 ）のラマンスペクトルの温度依存性を示した。この ν_2 モードは300 °C以下では温度、圧力に依存しないことが報告されていた[18]が、本研究でのラマンデータにより、そのラマン強度が臨界温度付近で著しく減少し、400 °C以上では全く検出されない（本稿2. 2節に示した操作条件下）ことが明らかになった。また、 ν_2 強度は、 ν_1 のそれと異なり臨界温度付近で増加しない。このような挙動は、四面体構造の消失により、たとえばダイマーやモノマーの出現が ν_2 振動を妨げているのかもしれない。

Fig.7. Raman spectra in the OH-bending vibration for H_2O at various temperature at 30 MPa.

4. 3 水素結合構造の推察

Fig. 6に示した臨界点付近での四面体構造を形成する分子数の顕著な増加は、この領域特有の構造的なゆらぎに起因しているのかもしれないが、今後、詳細な検討が必要である。加えて、臨界点付近では ν_1 振動数はダイマーや自由に回転するモノマーにアサインされる振動数（ダイマー構造の振動数は 3652 cm^{-1} に、モノマー構造のそれは 3656.6 cm^{-1} [12、13]）に非常に接近してくるので、Fig. 8に示したように臨界点付近で

は、不安定で短寿命な四面体構造がダイマー（あるいはモノマー）と共存し、平衡状態を形成しているものと考察された。

本研究で、臨界点付近あるいはそれ以上の高温下で水素結合の一部が消失することが明らかになったが、40 MPa、510 °Cの超臨界状態でも水素結合が存在することが確かめられた。

Fig.8. Structures showing the orientation of O-H groups.

5. おわりに

新たに開発した高温・高圧レーザーラマン分光システムにより、40 MPa、510 °Cまでの超臨界水の水素結合構造を中心に検討した。その結果、臨界点付近では四面体構造が壊れ、ダイマーあるいはモノマー構造も共存している可能性が強いことが明らかになった。さらに高圧力下では、多少の構造変化は起こるが、臨界温度以上でも四面体構造は維持されていることも分かった。

超臨界二酸化炭素同様、超臨界水を反応場とする原子組み替え反応においてもいくつかの特異な現象が見いだされ始めており、本研究結果がその解明に役立つことを期待するものである。

参考文献

- [1] K. Hatakeda, Y. Ikushima, N. Saito, S. Ito, and O. Sato: Chem. Lett., in press(1997), "Supercritical water oxidation of a PCB of 3-chlorobiphenyl using hydroge peroxide".
- [2] 畑田清隆、生島 豊、斉藤功夫、伊東祥太、佐藤修:特許第2590421号（1996）、"芳香族塩素化合物の分解方法".
- [3] P.E.Savage, S. Gopalan, T.I. Mizan, C.J. Martino, and E.E. Brock:AIChE J., 41, 1723-1778(1995),"Reactions at supercritical conditions: Applications and

- fundamentals".
- [4] 斎藤正三郎:「超臨界流体の科学と技術」、三共ビジネス、1996年。
- [5] S.Gopalan and P.E. Savage: J. Phys. Chem., **98**, 12646-12652(1994)," Reaction mechanism for phenol oxidation in supercritical water".
- [6] Y.Ikushima, N.Saito, M.Arai, and H.W. Blanch: J. Phys. Chem., **99**, 8941-8944(1995)," Activation of a lipase triggered by interactions with supercritical carbon dioxide in the near-critical region".
- [7] J.B.Ellington and J.F. Brennecke: J. Chem. Soc. Chem. Commun., 1094-1095(1993),"Pressure effect on the esterification of phthalic anhydride in supercritical CO₂".
- [8] Y.Ikushima, N.Saito, and M.Arai: J. Phys. Chem., **96**, 2293-2297(1992),"Supercritical carbon dioxide as reaction medium: Examination of its solvent effects in the near-critical region".
- [9] A.H.Narten and H.A. Levy: J. Chem. Phys., **55**, 2263-2269(1971),"Liquid water: Molecular correlation functions from X-ray diffraction".
- [10] A.Adachi, H.Kiyoyama, M.Nakahara, Y.Masuda, H.Yamatera, A.Shimizu, and Y.Taniguchi: J. Chem. Phys., **90**, 392-399(1989),"Raman and nuclear magnetic resonance studies on the concentration dependence of orientational relaxation times of the nitrate ion in dilute aqueous solution".
- [11] D.A.Masten, B.R.Foy, D.M. Harradine, and Dyer: J. Phys. Chem., **97**, 8557-8559(1993),"In situ Raman spectroscopy of reactions in supercritical water".
- [12] G.P.Ayers and A.D.E. Pullin: Spectrochim. Acta, **32A**, 1629-1639(1976),"The i.r. spectra of matrix isolated water species-I. assignment of bands to (H₂O)₂, (D₂O)₂ and HDO dimer species in argon matrices".
- [13] M.A.Buldakova and I.I. Matrosov: J. Appl. Spectrosc., **44**, 42-45(1986),"Raman spectra of small water clusters".
- [14] G.E.Walrafen and Y.C. Chu: J. Phys. Chem., **99**, 11225-11229(1995),"Linearity between structural correlation length and correlated-proton Raman intensity from amorphous ice and supercooled water up to dense supercritical steam".
- [15] R.H.Tromp, P. Postorino, G.W.Neilson, M.A. Ricci, and 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 $g_{OO}(r)$ ".
- [16] E.U.Franck: J. Solution Chem., **2**, 339-356(1973)," Concentrated electrolyte solutions at high temperatures and pressures".
- [17] Yu.E.Gorbaty and Yu. N. Demianets: Chem. Phys. Lett., **100**, 450-454(1983),"The pair-correlation functions of water at a pressure of 1000 bar in the temperature range 25-500 °C".
- [18] C.I.Ratcliffe and D.E.Irish: J. Phys. Chem., **86**, 4897-4905(1982),"Vibrational studies of solutions at elevated temperatures and pressures, 5. Raman studies of liquid water up to 300 °C".

[1997年2月3日受理]