

平成 26 年度 学位論文

透過赤外分光法による
水に関わる諸反応のその場観察

東京理科大学大学院
基礎工学研究科 材料工学専攻

宇部 卓司

目次

第 1 章.	序論	1
1.1	本論文の研究背景	1
1.1.1	水と水中での化学反応	1
1.1.2	振動分光法 (Vibrational spectroscopy)	2
1.1.3	水の 4 状態	5
1.1.4	溶媒としての水	12
1.1.5	水和状態	13
1.1.6	その場観察	14
1.2	本研究の目的と意義	15
1.3	本研究の位置づけ	16
1.3.1	水中その場観察	16
1.3.2	様々な温度・圧力条件における水の赤外分光	17
1.4	本論文の構成	20
1.5	参考文献	21
第 2 章.	赤外分光法並びに測定装置	26
2.1	緒言	26
2.2	分光学	26
2.2.1	透過度及び吸光度	26
2.2.2	分光法	28
2.2.3	フーリエ分光法	29
2.2.4	光源	32
2.2.5	検出器	35
2.2.6	波数精度	38
2.2.7	測定波数領域	40
2.2.8	分解能	41
2.3	水及び水中反応その場観察装置の開発	43
2.3.1	液体セル	43
2.3.2	ダイヤモンドアンビルセル(DAC)	44
2.3.3	高温高压液体セル	44
2.3.4	赤外透過材料	46
2.3.5	ダイヤモンドライクカーボン(DLC)コーティング	49

2.3.6	測定装置の構成	51
2.3.7	高温高圧透過赤外分光装置の実証試験.....	52
2.4	結言.....	57
2.5	参考文献	57
第3章	透過赤外分光法による金属薄膜と水との反応その場観察	59
3.1	緒言.....	59
3.2	Al の水熱反応と脱水反応その場観察.....	60
3.2.1	実験方法	60
3.2.2	実験結果及び考察	62
3.3	Mg の水和反応と脱水反応その場観察	70
3.3.1	実験方法	70
3.3.2	実験結果及び考察	71
3.4	結論.....	79
3.5	参考文献	79
第4章	総括	82
	水の赤外吸収スペクトルの解釈(補遺).....	84
	液体水における微視的構造モデル	84
	X 線・中性子線を用いた回折、核磁気共鳴(NMR)による測定	84
	ラマン散乱分光を用いた測定.....	86
	赤外分光法を用いた測定.....	86
	分子動力学計算を用いた研究.....	87
	超臨界状態	87
	本研究における測定領域とその目的.....	88
	実験概要.....	89
	測定点	90
	測定システム.....	90
	カーブフィット解析.....	91
	密度汎関数法による水分子集合体の構造及び振動計算	91
	実験結果及び考察	93
	連続的な温度・圧力変化における赤外吸収スペクトル変化.....	93
	詳細な温度・圧力における測定	97
	スペクトル上の吸収要素の帰属.....	99
	等圧変化における水の赤外吸収変化.....	108

等温変化における水の赤外吸収変化.....	113
水素結合の特徴の導出	117
結言	119
参考文献.....	120
本研究に関連する発表一覧	122
査読付き学術論文	122
国際学会.....	123
国内学会.....	124
謝辞.....	126

第1章. 序論

1.1 本論文の研究背景

1.1.1 水と水中での化学反応

地球は水の惑星と呼ばれるほどに水の特徴とする惑星である。この水は H_2O の化学式で知られる物質で、海や土壌中の水を含めた地球上に $1.385 \times 10^9 \text{ km}^3$ 存在¹し、造岩作用は悠久の時間をかけて高温高压の水の化学反応の結果である。また、地球上の生命にとって最も普遍的な物質であり、生体の大部分を構成している。加えて、人類が有史以来利用してきた化学反応においても欠かせない物質である。

しかしながら水には現在において、要因は諸説あるものの結論に至るには根拠が足りず、未解明のままとされている物性が数多く存在する。例としては、277Kにおける密度極大点の存在や、同程度の分子量の他の化合物に比べ高い融点・沸点、熱容量を示すことなどが挙げられる²。水にこのような特徴的な物性をもたらすのは、水分子間に働く水素結合である。水分子は電気陰性度の大きい酸素原子と電気陰性度の小さい水素原子からできており、安定構造において分極した状態である。分極によって生じた双極子同士の相互作用が水素結合である。この水素結合は一水分子あたり最大4本まで形成することが可能³で、アルコール類といった水素結合を形成する物質の中では分子量あたりの水素結合数が多いことから、液体の水の平衡状態においては複雑なネットワーク構造を取っていると予想されている。

また、水素結合は水以外の水酸基を有する分子等においても形成され、酸素原子を始めとする電気陰性度の高い原子と水素原子間に分子間相互作用が生じることで、DNAやタンパク質が高次構造⁴を形成するという生体にとって重要な役割を果たしている。

このような最も普遍的な物質でありながら、特異な物性を示す水及び水中での反応は多様性に富み、科学的な興味が尽きることはない。本研究では、この水及び水中で生起する反応を直接的に測定できる装置を開発し、これまで測定が困難であった高温高压の水中を含む多様な水に関わる反応をその場で測定・解析し、それらの詳細な反応機構を明らかにすることを目的とした。

また、本研究では水中の水素結合の様態を明らかにするために、水の温度や圧力を変化させることで生じる赤外吸収スペクトル変化をその場で観察する装置を開発し、水素結合が形成する水の構造と物性の関係を明らかにすることを第一の目的とした。

1.1.2 振動分光法 (Vibrational spectroscopy)

本研究で用いる手法は赤外分光法であり、振動分光法の一つである。分子を構成する原子同士の結合には固有の振動数が存在する。振動分光法では、同じ振動数の電磁波を物質に照射することで生じる電磁波と物質の相互作用を観測する。

振動分光法は、物質を構成する結合種を同定することが容易であるため、吸収波数による定性的な物質同定及び、吸光度を利用した定量分析が行われている。赤外分光とラマン散乱分光は同じ分子振動を捉えるが、以下のようにその選択律において原理的に相補的な関係にある。赤外分光が、双極子モーメントの変化を伴う分子振動に対して感度を持つのに対し、ラマン散乱では、分極率の変化を伴う分子振動に感度を持つ。大概の分子は赤外とラマンの両方に活性を有し、測定することが可能であるが、一般に分子に対称中心が存在する場合は注意が必要であり、双極子モーメントが変化する振動は、分極率が打ち消し合い、分極率が変化する振動は双極子モーメントを打ち消し合う。このことで、赤外、ラマンどちらかのみでしか観測できない振動モードが存在する。例えば、二酸化炭素の対称伸縮振動(1333 cm^{-1})は、ラマン活性のみを有するため、赤外分光では検出することができず、逆対称伸縮振動(2349 cm^{-1})と、変角振動(667 cm^{-1})は赤外活性のみを有するため、ラマン散乱分光では検出することができない。

一般に赤外分光では、透過法の配置を基本とした測定が行われ、歴史的には分散型の分光光度計によって測定されていたが、第 2 章で述べるフーリエ変換赤外(FT-IR)分光光度計の普及により、精度の高い測定結果が比較的容易に得られる。しかし、水の赤外吸収は極めて大きく、水を含む系においては透過法による測定が以下の理由により困難とされている。

図 1-1 は水の赤外吸収係数の大きさと透過光の強度が入射光に対し $1/e$ になる距離をプロットしたものである⁵⁾。これらは、G.M Hale らが既往の複数の透過法による研究データを連結してまとめたものである。本研究の補遺にて議論す

る 2 つの水の基準振動の吸収は極めて大きく、この波長領域において実用的な透過強度を得るためには $1\mu\text{m}$ オーダーの薄い水膜を実現する必要がある。このため、水が関連する物質の赤外分光測定は、透過法ではなく主に減衰全反射法 (ATR 法) が用いられてきたという経緯がある。この ATR 法は試料と接したプリズムに対し、全反射する角度で赤外光を入射することで生じるエバネッセント場を利用した分光法である。この手法の欠点は光の利用効率が悪く、SN 比を確保することが困難であることと、波長によるエバネッセント波の潜り込み深さ、異常分散によるベースラインの歪み、界面による影響などが問題となり、単純な透過法と比較すると問題点が多い⁶。

一方でラマン散乱においては、レイリー散乱光と比較して微弱なラマン散乱光を分光して検出する必要がある。従って高分解な分光器と高感度な検出器が必要であるため、装置が大掛かりになることが多い。しかし、水溶液などに光源である可視光領域の波長のレーザーを入射することで得られる散乱光もまた可視光領域にあるため、水の吸収を考慮することなく水及び溶質分子の情報が得られる。また、ラマン散乱分光用の光学セルは、赤外分光のセルに比べて行路長や窓材の選択などの構造上の制約が少ないため、高温高压用を含む様々なセルが市販されている。よって、水及び水中反応の振動分光においてはラマン散乱分光による研究が先行している。例えば、水そのものの研究例としては、Walrafen⁷⁻¹² らや、Ikushima¹³ らが液体の水から、水蒸気、超臨界水といった幅広い温度・圧力領域での測定を行い、水の伸縮振動に起因するピークの波数位置と半値幅・強度の温度・圧力依存性について論じている。また、水溶液中の反応においても、Masten らが高温高压水中でヒドラジンの分解反応をその場測定するなど¹⁴、既に先行研究例がある。しかしながら、水の伸縮振動に比べて強度が弱い変角振動の領域においては、その温度・圧力依存性を議論した例は少なく、573K 以下の温度では、温度・圧力依存性が無いと論じた Ratcliffe らの報告¹⁵ が確認されている程度である。

一方で、水の赤外光の吸収係数が大きいと言うことは逆に感度が高いということである。本研究では行路長を短くした光学セルと、高感度検出器を併せて用いることで、高い SN 比を示す水の吸収スペクトルを測定した。非常に微弱な散乱光を捉えるラマン散乱分光に対して本質的に SN 比の高い赤外分光を水に関連する諸反応に適用した例は希である。

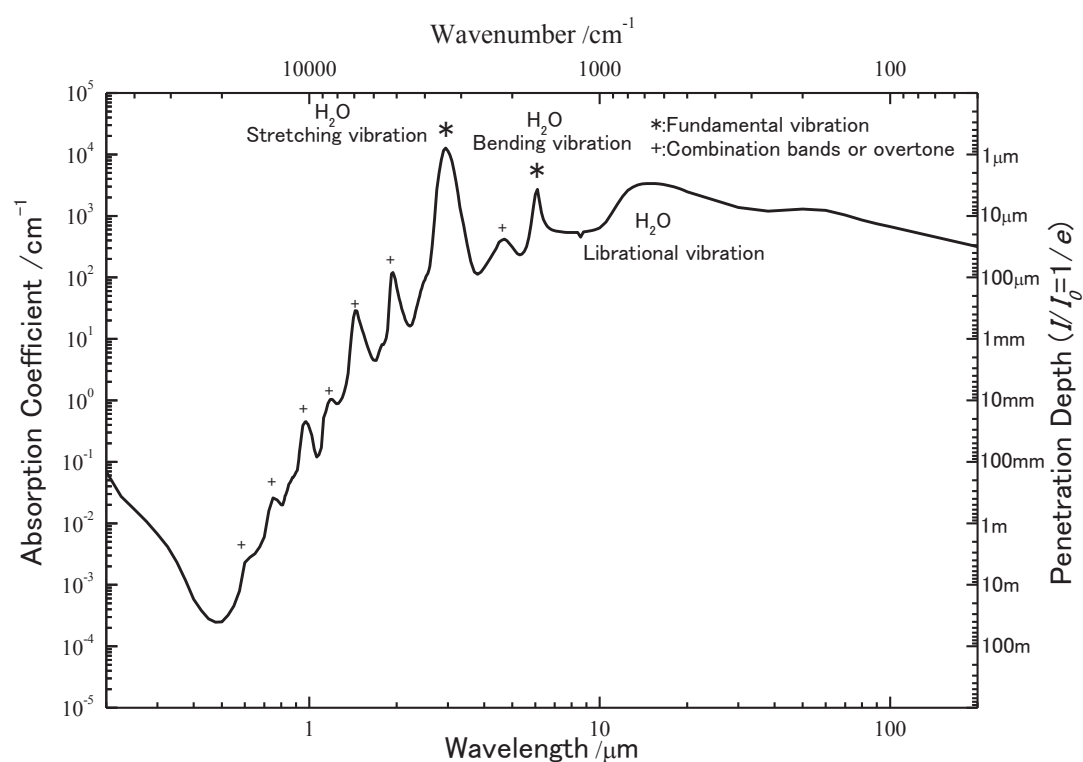


図 1-1 水の赤外吸収係数と侵入長の波長依存 G.M. Hale らのデータ⁵をプロットした。図中*で示したピークは水分子の基準振動(伸縮、変角)に起因するものであり、+で示したものはそれらの和音、倍音に起因する吸収ピークである。

1.1.3 水の 4 状態

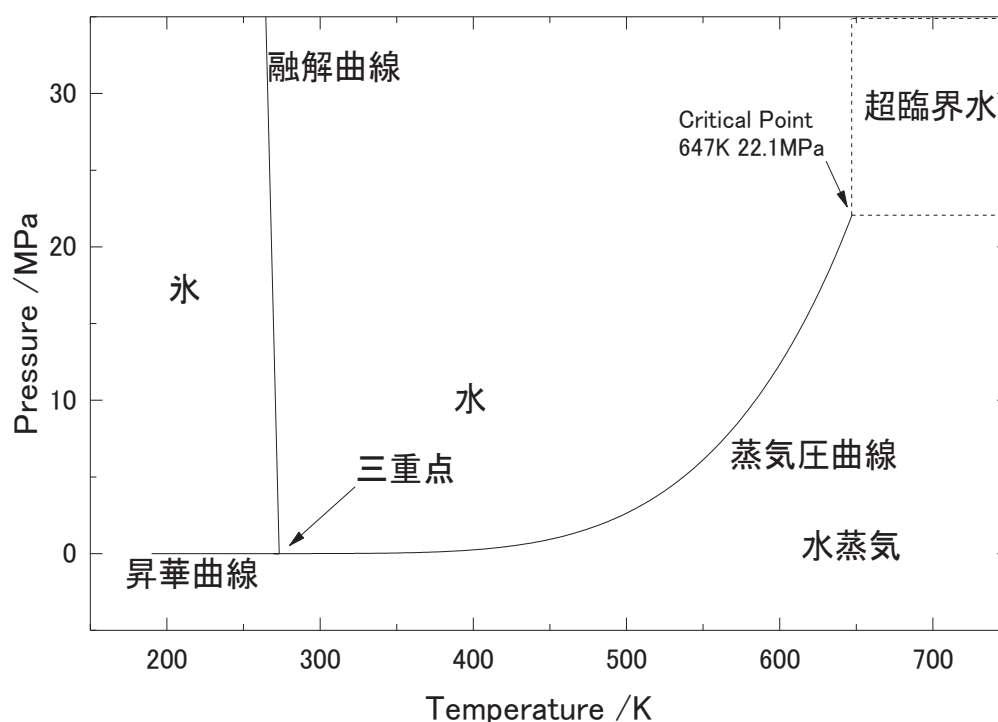


図 1-2 水の状態図

図 1-2 に水の温度-圧力における状態図¹⁶を示す。図中の曲線は、蒸気圧曲線と、融解曲線、昇華曲線である。

水は固体、液体、気体の基本的な三態に加え、状態図上の臨界点以上の高温高压状態では、超臨界状態となり、蒸気圧曲線が消失し気相と液相の区別が出来ない状態となる。本研究における実験領域は、この状態図における水の三重点近傍から臨界点以上の温度である 693K, 30 MPa を最高温度・圧力とする領域である。

1.1.3.1 氷

通常我々が氷と見なしているものは大気圧下で安定に存在する六方晶系の氷であり、状態図上で iceIh と呼ばれる物である²。以下の図 1-3 にこの iceIh の構造を示す。

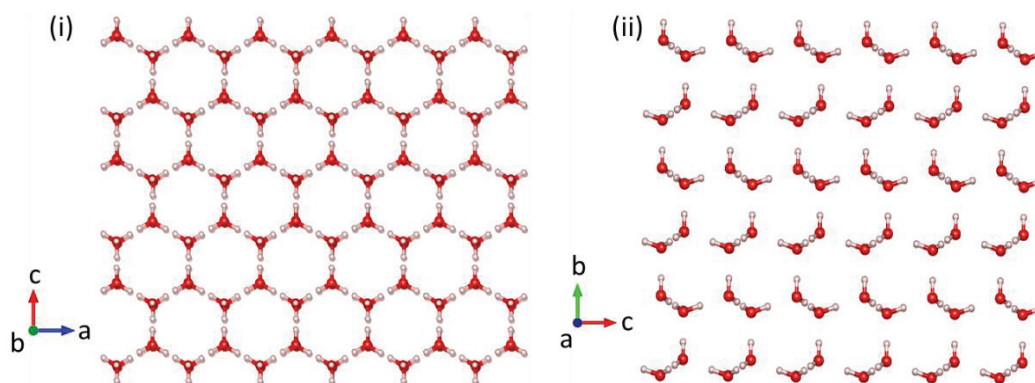


図 1-3 iceIh の結晶構造モデル (i)b 軸方向, (ii)a 軸方向

図中赤丸が酸素原子、白丸が水素を表している(W. F. Kuhs らのデータ¹⁷を VESTA¹⁸にて描画)。

このように水分子が規則正しく配列しているが、その基本となる構造は水分子 1 つあたりに 4 本の水素結合を形成する。この配置を図 1-4 に記すようにその頂点を結ぶと正四面体構造をとっている。。

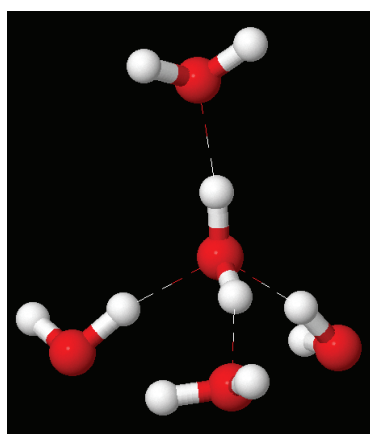


図 1-4 水素結合した水分子による四面体構造(Jmol¹⁹による描画) 図中の赤丸が酸素原子、白丸が水素、灰色の点線が水素結合をそれぞれ示している。

この他にも圧力と温度によって 10 種類を超える結晶構造の異なる氷の存在が確認されている²⁰。

これら全ての氷において Bernal と Fowler は以下に示す ice-rules を提唱した²¹。

1. 1 個の酸素原子には 2 個の水素原子が隣接する。
2. 1 本の水素結合の上には 1 個の水素原子が存在する。

この ice-rules に従う全ての氷の結晶構造は X 線回折などを用いることで酸素の位置を決定することが可能であり、多くの氷の研究は結晶学的な解釈が与えられている。しかしながら、酸素原子に比べ原子散乱因子の低い水素原子の位置を X 線回折で決定するのは困難であったこともあり、長年水素の位置は不定若しくは無秩序とされ、このことが氷の残留エントロピーに起因していると提唱したのは Pauling²² であった。この IceIh の水素原子の位置が確定したのは 1957 年の Paterson らによる中性子線回折実験²³ であり、水素は 2 つのサイトをフリップして存在していることが報告され、これが 0K の IceIh が熱力学第三法則に反して有する $3.4\text{J/K}\cdot\text{mol}$ の残留エントロピーの根源であった。しかし、近年の理論計算では極低温で時間をかけることで安定した 1 つの状態(iceXI)に遷移することが期待され²⁴、外惑星に存在する氷は極低温が長期間にわたって保たれている可能性があるため、この状態の氷の存在が予想されている。

また、氷にはクラスレート(包接)化合物を形成することでも知られており、メタンハイドレートや水素ハイドレートを始めとした気体分子を囲むように水が配置して構造を形成する²⁵。

この氷の振動分光による先行研究は、赤外分光においては Bergren ら²⁶ や Aralawa ら²⁷、ラマン散乱分光においては、Sun ら²⁸に代表されるように真空中で冷却することで単結晶、多結晶の氷の生成、そして KOH の添加による水素位置の誘導などが行われ、極低温(4K)から室温近傍までの系統的な測定が行われており、主に氷の OH 伸縮振動について議論されてきた。振動分光によって観測される OH 伸縮振動の強度は大きく、加えてその振動波数が氷及び水中の水素結合の数及び強度によって大きくシフトすることが報告されている。このシフトにおける理論的な解釈は Burnham ら²⁹に代表されるシミュレーションで与えられており、氷中の水分子が形成する構造から生じる双極子モーメントの変化によるものであるとされている。しかしながら、変角振動の解釈は強度が弱く、水や水蒸気と比べたピークシフトも小さいこともあり、実験・シミュレーションともに研究例はまれである。また、液体水から氷が生成していく過程、逆の融解過程を系統的に調査した例も Brubach らの赤外分光による測定例³⁰が確認される程度で、そのスペクトル変化の解釈を与えた例は筆者が知る限り確認されていない。

1.1.3.2 水蒸気

水蒸気は状態図における蒸気圧曲線より圧力が低い、気体状態の水である。一般的に水蒸気は希薄な状態を除いて理想気体の状態方程式が成り立つことはなく実験式で表され、その詳細な値は蒸気表³¹としてまとめられている。水を沸騰させた水蒸気はすぐに凝集し、湯気となってしまいが、貫流ボイラーやそれに準ずる閉じた加熱機構を用いて高温にしたものは過熱蒸気³²と呼ばれ、比エンタルピーが同じ温度の空気より大きい³¹ため、熱輸送や熱機関の作動流体として用いられている。一般的に発電所等の大型熱機関においては機関出口の冷却後の水蒸気若しくは凝集した水の温度は周辺気温若しくは海水温が下限であるため、カルノーの定理によりタービン入り口の水蒸気の温度・圧力を高めることで効率向上を図るが、無限に温度・圧力を高めることは困難だけでなく、臨界点を越えることで後述の超臨界状態へ遷移することで、構成部材の急速な腐食等の影響がある。

また、水蒸気は水素結合を持たない水分子の集合体であり、並進に加え回転運動の角運動量を有している。単体の水分子は 1.85 D (D:debye, $1\text{D}=3.33564\times 10^{-30} [\text{C}\cdot\text{m}]$) 永久電気双極子モーメント³³を持っていることから、電磁波を介したエネルギーの吸収と放出が行われる。この水分子の回転運動のエネルギーに対応する電磁場の波長は遠赤外線及びマイクロ波の領域であるため、この回転運動を議論した研究はこの領域電磁波を用いて行われる³⁴。本研究で観測する分子振動は赤外線の領域であるが、この分子の回転による摂動を受け、多数の振動準位が観測される。

水蒸気の振動分光による先行研究は、1.3.2 節で述べるが、希薄な状態における詳細な赤外分光による測定及び解釈が既にデータベース化されて与えられている³⁵⁻³⁷。しかし、高温高压において水蒸気から超臨界状態に遷移する過程の研究例は赤外分光において Tassaing ら³⁸、ラマン散乱分光において Walrafen ら⁸の研究例が確認される程度であり、そのスペクトル変化の解釈においては議論の余地がある。

1.1.3.3 超臨界水

超臨界状態は物質の状態図の臨界点以上の温度・圧力の状態を指し、気液の区別が消失した状態であり、最初に Andrews³⁹によって二酸化炭素を加熱・

加圧することにより気液境界が消失する超臨界状態が発見された。この超臨界状態における物質は、

気体に比べ密度が高く、熱伝導率が大きい

液体に比べ粘性が低く、拡散係数が大きい

といった、気体と液体の両方の特徴を示す。そしてその物性を、温度・圧力というパラメータで容易に変化させることが可能である。臨界点近傍では、気相・液相の密度が等しく、境界が消失し互いに混じり合うため光は散乱され、透過することが困難となり、光の入射側では臨界蛋白光³²、出射側では黒濁が観測される。しかし、さらに温度圧力が増大し、臨界点から離れるに従い黒濁した状態から再び光が透過できるようになる様子が観測される。以下の図 1-5、1-6 は本研究によって観察された、水とアセトンの超臨界状態の可視光像である。なお、光源は蛍光灯を用いた白色光を光学セル背面より照射しており、透過してきた光を観測している。

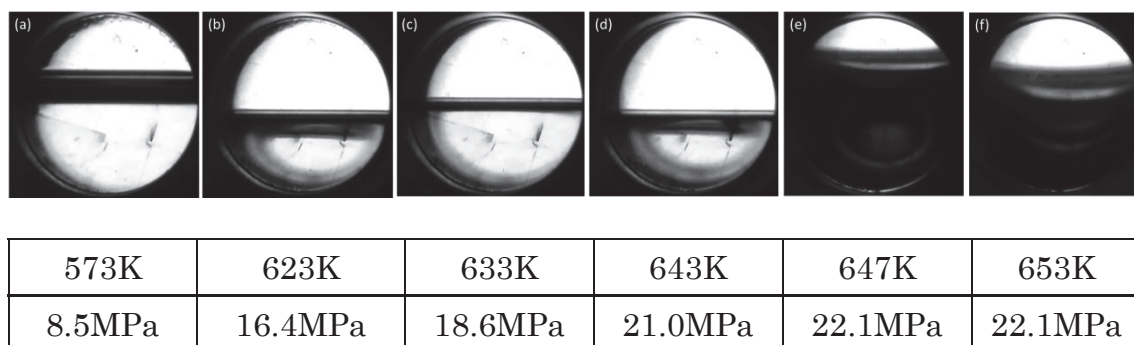


図 1-5 水の気液二相状態から超臨界状態への遷移過程

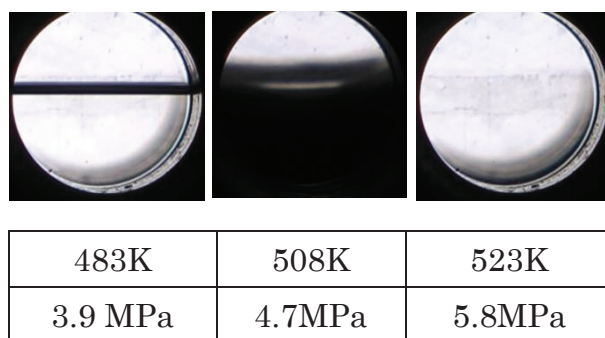


図 1-6 アセトンの気液二相状態から超臨界状態への遷移過程

図 1-5 の水においては、(a)気液二相共存状態から蒸気圧曲線に沿って温度・圧力を増大させていき(b)-(c)へと変化する。この時気液界面の反射が減少しているが、これは気液の屈折率差が減少しているためと考えられる。さらに(d)の臨界点近傍まで温度・圧力を上昇させていくと密度の差が小さくなり、液相へ気相の拡散が開始することで液相が反射により黒濁して見える。(e)の臨界点では、気液境界が不明瞭となり、液相であった部分が黒濁して光を透過せず気相であった部分まで増加が確認された。その後、(f)に至り黒濁した光を透過しない領域が減少していき、界面が不明瞭となっていることが示された。

図 1-6 のアセトンにおいても気液二相共存状態から臨界散乱による黒濁及び気液界面の不明瞭化が確認された。この後アセトンにおいては均質な一相状態となり、再び視野が透明になっている。

これら臨界散乱の影響があるため、励起光に可視光レーザーを用いるラ

マン散乱分光法による先行研究では、臨界散乱により微弱な散乱光を捉えることが困難となるため、特に信号が微弱な変角振動を定量的に捉えることが出来ていなかった⁴⁰。本研究では、この臨界点近傍を含む液体水、超臨界水、水蒸気を系統的且つ連続的に測定することを行い、特にこれまで測定された例のない水の変角振動の吸収ピークの変化を捉えることに成功した(2.3.7 節)。

1.1.3.4 液体水

液体は、気体と比較すると高い密度となることで、平均自由行程が短くなり、分子回転運動が抑制された状態かつ、並進運動が許された状態である。このことから、固体である氷とは異なり、器の形に従い自由に形状を変化させることが可能である。

液体の水はメタンや硫化水素といった同程度の分子量の化合物と比較して、異常に高い融点と沸点を有する⁴¹ ことに加え、氷に比べ密度が低く、277K において密度極大³¹ をとることなど通常の液体とは異なる物性を示すため、異常液体(abnormal liquid)³² とも呼ばれる。

1.1.1 節で述べた水素結合は水分子同士を弱い結合で結びつけ、集合体を形成する。一つの水分子は 4 本の水素結合を形成することが可能であり、水分子が四面体状に配置した構造となることで氷の基本構造となる。液体の水ではこの水素結合に相当する配位数が 4 より多い約 4.4 であるとされる⁴²。融点直上において氷から融解した液体水は、全体で氷の際に形成していた水素結合の一部が切断されることで、ある程度の並進、回転が許容された状態となり自由に形状を変化させることが可能である。この液体水においても残留している水素結合がどのように水分子を結合させているかは未だ解がでていない。これは、fs オーダーの短い時間スケールで見れば、水素結合が生成・消滅を繰り返す複雑で乱れたネットワーク構造を有しているが、分子の並進運動が支配する程度の長い時間スケールでは、ランダムな分子運動をする液体としての性質を強く示すためである。また、分子振動が支配的である ps 程度の時間スケールにおいては、分子の振動状態が水素結合によって影響を受けている様子が観測され、微視的な局所構造の存在が示唆されている²。

これらのことを踏まえると、液体水という物質の物性を正確に解釈するためには、異なる時間スケールにおける水の相挙動を捉え、多角的に評価していくことが求められる²。

本研究では、水素結合の生成・消失に伴う ps オーダーの分子間相互作用の変化を分子振動の変化として捉えることが出来る赤外分光法を用いて、2.3.7 節において様々な温度・圧力条件下の水を赤外分光による系統的な測定を行った。測定された吸収スペクトル変化の解釈においては補遺に記す。

1.1.4 溶媒としての水

地球上に最も大量に存在する水は海水という水溶液であるように、自然界に存在する液体水の多くは、何らかの物質が溶け込んだ水溶液である。これは、水分子の構成する酸素原子と水素原子の電気陰性度の差が大きく、分子内に永久電気双極子が生成することによって発生する極性によってもたらされるものであり、水は極性溶媒の一種である。

一般的に純粋な水を入手する方法としてイオン交換樹脂⁴³と、逆浸透膜⁴⁴を用いた純水製造装置を用いることが多い。これを用いることで比抵抗率が $18.2\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$ 程度の超純水を得ることが出来る。しかし、超純水には pH 緩衝作用³²を持つ物質が含まれていないため、pH は僅かな外乱で変動し、特に空気中の二酸化炭素が溶け込み僅かに炭酸に解離することで酸性を示すようになる⁴⁵。従って実験に用いる際には空気に触れないような機構、若しくは脱気装置を用いて溶存する二酸化炭素の影響を極力少なくすることが望ましい。

また、室温の水の温度を上昇させていくと、イオン積、密度、誘電率という水の物性¹⁶が大きく変化する(図 1-7)。特に 530K 付近の水はイオン積が極大に達することから、酸やアルカリを加えずとも加水分解などの反応が進行する。また、温度上昇に伴い誘電率が低下し、超臨界状態ではほぼ有機溶媒と同程度⁴⁶となり、イオン性の無機物が殆ど溶解しない状態になるため、有機物と無機物の分離、除去が可能となる。

このように、水は溶媒としての性質を極性溶媒から無極性溶媒まで、温度のみによって変化させることが出来るという大きな特徴があり、工業的に利用されている⁴⁷。また、慣習的に臨界温度以下の水は亜臨界水⁴⁸と呼ば

れるが、明確な定義は存在しない。

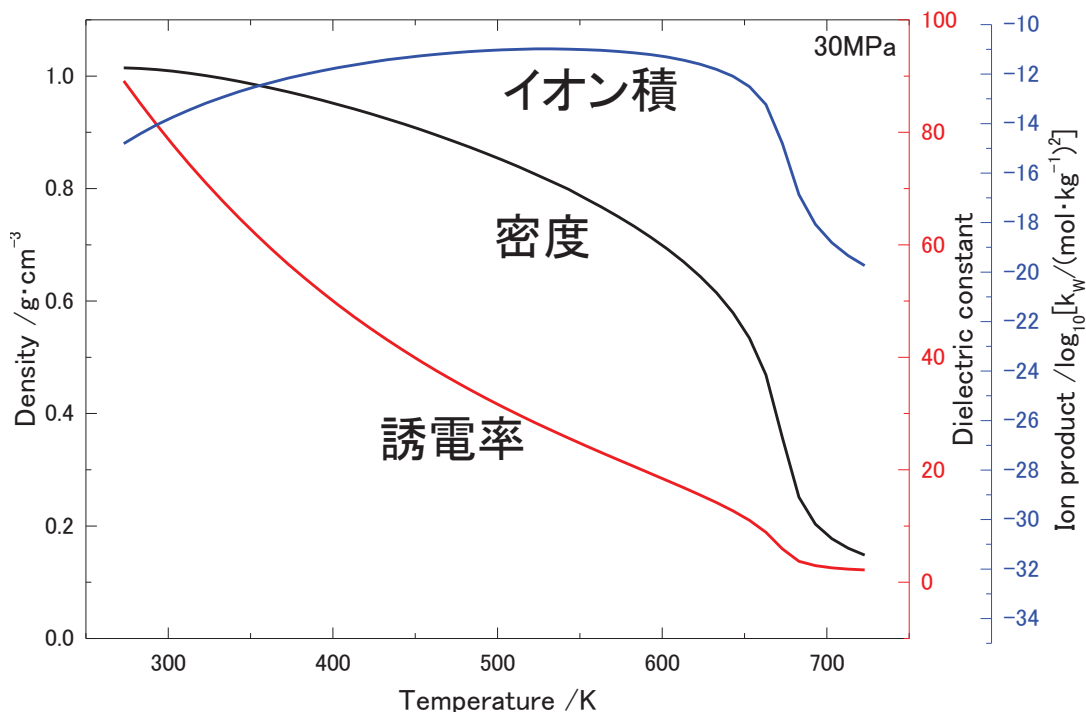


図 1-7 水の物性(イオン積、密度、誘電率)の温度依存性(30.0MPa)³¹

1.1.5 水和状態

地球上で生起する化学反応を考えた場合、その反応の多くは水中での反応である。一般的に水溶液中の溶質分子は単体の状態とは異なる水和構造をとることで、反応の特異性が生じる場合がある。例えば下図 1-8 に示したようなアデノシン三リン酸(ATP)の赤外吸収スペクトルでは、粉末を KBr 錠剤法により測定した状態では、多数の分子振動による吸収ピークが観測されているが、水溶液の場合はその吸収ピークの強度比や数が異なっている。例えば、水溶液では水分子の変角振動の吸収が確認されているのは当然であるが、P=O 伸縮振動においては、固体では一つのブロードなピークであったものが水溶液中では振動準位が 2 つのブロードなピークに変化している。さらに C-O-C 伸縮振動の吸収においても水溶液中では固体に比べ低

波数側にシフトしている。その他固体において確認される吸収が水溶液中では少なくなっていることが観測された。

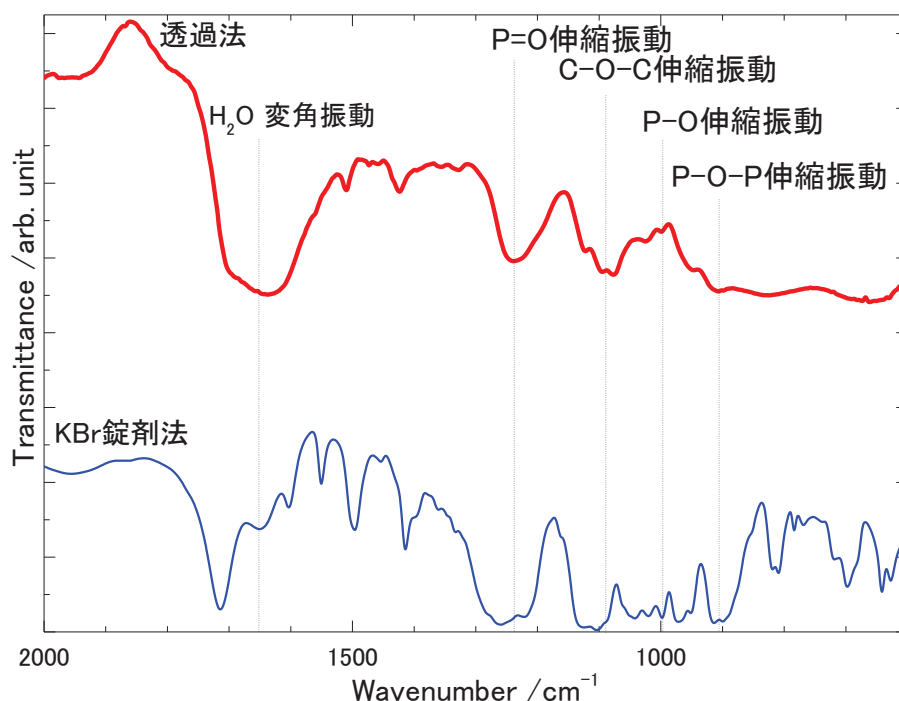


図 1-8 ATP 水溶液(100mM)と粉末の赤外吸収スペクトル(本研究で開発した装置による行路長 10 μ m における測定)

これは、物質が水和した状態では分子内の原子の電気陰性度の差に起因する電荷の偏りに対し、溶媒である水分子が水素結合を形成する、もしくはイオン結合を有する物質では電離することでプロトンの授受により、その周囲の原子との相互作用が変化し、振動状態が変化するためである。また、水自身の吸収ピークにおいても変化が確認される。これらの変化が、水の溶媒効果に起因する化学反応の特異性の一つとされる⁴⁹。

よって、反応が起きている水溶液中の現場を赤外分光で直接捉えて、分子の振動状態を解析する本手法の有用性は明らかである。

1.1.6 その場観察

液中での反応は気相、固相に比べて比較的高い密度及び拡散係数を両立していることから、化学反応を進行させることにおいて適した反応場である⁵⁰。液中

反応その場を観察する手法としては電磁波を用いた分光学的な手法が一般的である。その中でも可視光を用いたその場観察は最も古くから存在する手法であり、色、濁度、沈殿等の外観上の特徴から水中での反応を推察し、さらに生成物を取り出して分析することで多くの化学反応の機構が解明されてきた⁵¹。さらにこの手法を人間の目ではなく、装置を用いて定量的な測定を行うことが可能となり、原子・分子のエネルギー準位等の物理量を測定する分光学として発展した。

分光学で用いる測定装置において、試料は専用の形状の光学セルを用いて測定しなければならず、反応その場を捉えるためには温度・圧力を可変させるためのアタッチメントが必要となる。一般的に温度を制御することは比較的容易であるが、圧力を制御することは機械的強度の面から解決すべき点が多い。特に高温・高圧で用いる光学部品には、機械的特性と、光学特性の両方に優れた材料を選定する必要がある。

本研究では、高温高圧における水に関連する諸反応をその場観察する装置を開発することで、金属と水との反応の様子をその場観察し、それらの反応機構の解析を行うことを目指した。このことは、第3章において述べる。

1.2 本研究の目的と意義

本研究では超臨界状態を含む高温高圧状態の水及び水中における化学反応のその場赤外分光観察システムの開発を行い、水自身の温度・圧力を変化させた際の赤外吸収の変化を定量的に捉え、続いて金属と水との反応と、水酸化物の脱水反応に適用することを目的とした。

本研究では、水中で生起する化学反応を論ずる上で重要である、三重点近傍の液体水から、超臨界状態までの幅広い領域を測定対象とした。この領域において水の伸縮振動から変角振動という広帯域にわたる振動分光は、これまで技術的な課題により系統的な研究例は無く、高密度の液体水から超臨界水、低密度の水蒸気という系統的かつ連続的な流れを同一の装置で捉えることは本研究の独自性の一つである。水のみを反応場そして反応物として用いることで金属を機能性物質へ改質させる反応⁵²⁻⁵⁶を始め、ダイオキシンや廃プラスチックを超臨界水のみで無害な水と二酸化炭素に分解する反応^{57, 58}などが、既に実用段階にある。さらに、有害な廃液などを排出しないという水を用いた反応はグリーンサス

ティナブルテクノロジー⁵⁹の観点からも有用であり、今後の発展が期待されている。また、超臨界水の有する高い腐食性に抗する耐蝕材料の研究は発電所など高効率な熱機関を利用するエネルギー工学や、超臨界水を利用するプラントなどにおいて重要である。さらに、無機材料と高温高压水との反応は地球の造岩作用⁶⁰や、機能性材料の合成プロセス⁶¹⁻⁶⁴において注目されている。加えて、生命活動は水中で生起する反応⁶⁵⁻⁶⁹そのものであり、水分子を介した複雑な化学反応を解析することは、生命科学にとっても重要である。従って、本研究によって開発される水及び水反応場をその場観察する手法は水中反応の多様性を鑑みるに様々な学際的な研究分野において適用可能であると考えられる。

1.3 本研究の位置づけ

1.3.1 水中その場観察

反応の始状態と終状態あるいは途中過程において、試料を取り出して解析を行う一般的な手法に比べ、化学反応を反応が進行している現場を捉えるその場観察は化学反応を連続的に解析する手法として有用である。可視光によるその場観察は最も古いその場観察手法の一つであり、反応によって経時変化する色によって反応の過程が解析された。その後、定性的な色の変化から、呈色に起因する波長の透過率若しくは吸光度の変化から定量的に反応を論じることができるようになり、1760年にはLanbert-Beer則のような分光学的な基礎が構築された⁷⁰。やがて、利用できる電磁波の波長が可視光だけでは無く、電波からX線という幅広い波長領域となり、それらを利用した分光及びその場観察による研究が行われてきた。しかし、本研究で取り扱う赤外線は水の吸収が大きく、透過による分光及びその場観察を行った例は極めて少なく、図1-6で示したような水溶液中における分子のスペクトルのデータベースなども未整備である。本研究では、固相及び乾燥状態のスペクトルに加えて水中におけるスペクトルのデータが有用であることを示し、そのデータベース構築の第一歩として固相と水溶液中を比較した場合の基礎的なスペクトルデータの解釈を行う。

水に関わる反応において常温常圧で起こる反応だけではなく、高温高压で誘起される反応は、その反応の特異性から無機ナノ粒子の合成等現在注目されている分野である⁶¹⁻⁶⁴。この高温高压の水と物質の反応は通常オートクレーブのような頑丈な耐圧容器を用いてバッチ的に解析するほか方法が無かった。これ

は、高温高压の水が有する高い腐食性に抗するためにハステロイなどの耐熱耐圧耐食合金で形成された容器に、分光学的なプローブである電磁波を導入する耐食耐熱耐圧光学窓を取り付けることが困難だったためである。一般的にこれらの温度・圧力領域の水に対してある程度の耐性を有する石英を用いた NMR⁷¹ やラマン散乱分光⁷² を用いた研究が行われているが、この石英自身も水に侵されてシリカゲルへと変化することが本研究によって示されており、事実上超臨界水に留置しても変化しないダイヤモンドとサファイアのみが光学窓として適していると考えられる。

本研究ではこのダイヤモンド窓を用いた高温高压水の分光装置を作成し、その中での反応を解析することを目的とするが、高温高压水と水を透過させた赤外分光という 2 つの困難を解決した研究例は無く、今後本手法を用いて得られる結果も独創的なものになると予想される。

1.3.2 様々な温度・圧力条件における水の赤外分光

本研究では、様々な温度・圧力条件下での水の赤外吸収スペクトルを収集するが、そのスペクトルは、水の水素結合状態を反映しており、液体の水の構造に関して重要な知見を与えるものと予想される。有史以降の水の科学及び工学における研究において、最も重要な発見は、1767 のキャベンディッシュの水素の発見と、1785 年にラボアジエが水が水素と酸素の化合物で構成されていることを見いだしたことであり、今日においても揺るぎない事実である。その後産業革命による蒸気機関の発達とともに急激に進歩した熱力学という学問において、蒸気機関の運用に直結する水の熱力学特性の多くが明らかとなり、密度・比熱・熱膨張係数・圧縮率などの物理量に対して詳細な調査が行われ、水の示す異常な物性が注目された。しかし、古典力学による巨視的な現象を取り扱う熱力学において水の全ての物性を矛盾なく説明することは困難であった。その時代に、X 線の発見によって著名な Röntgen は熱力学の観点から水の物性を説明するモデルとして、液体水は氷と未知の成分によって構成されているという現在の混合物モデルを初めて提唱したが⁷³、その後の連続体モデルの研究によって一旦否定されることとなった。

19 世紀後半より量子力学とともに発展した分光学において、改めて水の研究が行われ、X 線回折により Bernal と Fowler によって液体水は氷を構成する四

面体構造の連続体が歪んでいる状態であるという連続体モデルを提唱し、水素結合の存在とともに水の構造モデルの主流となった。

補遺で詳細に述べるが、X 線回折で明らかとなった事象において特記すべきことは、氷の最近接分子数が 4 であることは既に予想されていたが、液体の水の場合 4.4 となることである。このことは水が氷より密度が高いことの理由の一つであるが、最密構造の最近接分子数 12 とは大きく離れた状態である。この現象も水素結合によってある種の構造が液体においても維持されているためと考えられる。しかし、その後核磁気共鳴(NMR)による緩和時間の測定、分子動力学シミュレーションなどにより、水分子が水素結合を形成し、ある局所構造を維持していても fs オーダーという極めて短い時間でその結合が、消失、再生成されて、構造を変化させていることが示された。即ち、連続体モデルや混合物モデルで述べられているような水の構造は存在しないという主張である。

このように、2015 年現在においても巨視的な液体水の物性を矛盾なく説明できる水分子集合体のモデルは導出されていない。

しかし、近年軟 X 線吸収・発光分光⁷⁴を用いて水素結合状態の異なる水分子集合体が同時に液体水中にある割合で存在していることが示され、Röntgen が主張した混合物モデルが再び脚光を浴びてきた。

本研究では、この振動分光法の一つである赤外分光を用いて混合物モデルが液体水だけでなく、高圧の水蒸気、超臨界水においても適用できる体系的なモデルであることを示す。

赤外分光法においては、水が持つ大きな吸収帯による透過測定が本質的に困難であり、透過測定を行った例は少なく、光学セルの構造的に高温高圧と広い波数範囲を実現できるものではなかった。この高温高圧環境においてこれまでは、ATR(全反射減衰)法及び反射法を利用するものや、ダイヤモンドアンビルセル(DAC)を用いて微小な領域の水に高圧をかけて透過赤外分光している例が確認されるが、何れも測定波数範囲、スペクトル精度、温度・圧力制御の点において十分とは言えなかった。特に、DAC を用いた測定は GPa 以上という高圧での測定には優れるものの、圧力測定がルビーなどの蛍光スペクトルの圧力依存性を利用した方法が一般出来であることや、ガasketの塑性変形によって液体をシールしている構造上の問題から、水の三重点近傍から臨界点近傍という数十 MPa の領域の測定は原理的に困難であった⁷⁵。また、実験に供する超純水は

接液する物質を溶け込ませることで純粋な水ではなくなってしまう。特にこの溶媒としての作用が増す高温高压の超臨界水環境において測定している場に常に純粋な水を供給する機構は重要である。

上記の技術的課題により、広い温度・圧力条件下での水の振動分光研究はラマン散乱分光が先行していたが、ラマン散乱は原理的赤外分光と選択律の点で相補的な関係にあり、水の本質的な構造の研究のためには双方の手法を用いて多角的に解析していく必要がある。

また、本研究で取り扱う水蒸気の赤外吸収スペクトルについてであるが、この分野に関しては天文学を始めとする惑星物理学での研究が進んでおり、赤外領域の水の基準振動に対し可視光領域に達する 8 次までの振動準位の倍音及びその回転準位と、大気圧以下の温度・圧力によるシフトが詳細に調べられ、データベース化されている^{36, 37, 76-78}。本研究では、これらのデータベースから水蒸気スペクトルの解釈を行い、データベースの範囲を超える圧力領域における水蒸気スペクトルの変化の解釈を行った。

従って、本研究はこれまで行われてきた水の振動分光に対し、これまで不十分であった三重点近傍から超臨界状態までの広帯域赤外吸収スペクトル系統的に測定し、水と水蒸気と超臨界水という 3 つの相における水分子と水素結合の状態を解析する。また、その水中を反応場とし、生起する化学反応を捉えることで、その後の応用展開が期待される研究である。

1.4 本論文の構成

第 1 章は本研究の研究背景、既存の研究手法に対する本研究の意義、本研究の目的、構成における記述である。

第 2 章「赤外分光法並びに水及び水中反応その場観察装置の開発」では、本研究を行う上で必要なフーリエ変換赤外分光法の概要について述べ、開発した水の赤外分光装置の構成と概略(フーリエ変換赤外分光光度計、高温高圧光学セル、顕微赤外分光装置、試料支持基板)についての記述を行った。

また、作成した装置を用いて水中の反応のバックグラウンドである水自身を除すことが可能な水膜厚の検討を行い、その水膜厚での様々な熱力学条件下の水の赤外吸収スペクトルを収集し、水中反応を捉えるための装置条件を整備した。

測定された純水のスペクトルの解釈については補遺に記す。

第 3 章「透過赤外分光法による金属膜と水との反応その場観察」においては、これまで赤外分光では困難であった水中で起きる金属と水との反応をその場観察することで反応機構を調査し、続いて強い OH 基吸収特性を利用して水酸化物膜の脱水反応を捉えることを目的とした。

第 4 章「総括」本研究では、透過赤外分光法を用いたその場測定の装置・手法の基礎開発を行った。この作製された装置を用いて測定することで初めて得られた結果を示し、本研究の総括と今後の展望を述べる。

補遺

本研究では、水中反応の媒質である水の赤外吸収スペクトルを収集したが、スペクトルを温度・圧力で整理し俯瞰することで、液体の水の構造を記述できる可能性が示唆され、カーブフィット法などを用いてスペクトルの解釈を行った例を示す。

1.5 参考文献

- ¹ I. A. Shiklomanov, and J. C. Rodda, *World water resources at the beginning of the twenty-first century* Cambridge University Press Cambridge, (2003).
- ² D. S. Eisenberg, and W. Kauzmann, *The structure and properties of water* Clarendon Press London, (2005).
- ³ D. Hadzi, *Hydrogen bonding* Pergamon Press, (1959).
- ⁴ 田村隆明, *基礎細胞生物学*, 東京化学同人, (2010).
- ⁵ G. M. Hale, and M. R. Querry, *Applied Optics* **12**, 555 (1973).
- ⁶ P. R. Griffiths, and J. A. De Haseth, *Fourier transform infrared spectrometry* John Wiley & Sons, (2007).
- ⁷ G. E. Walrafen, M. S. Hokmabadi, and W. H. Yang, *J. Chem. Phys* **85**, 6964 (1986).
- ⁸ G. E. Walrafen, W. H. Yang, and Y. C. Chu, *J. Phys. Chem. B* **103**, 1332 (1999).
- ⁹ G. E. Walrafen, *J. Chem. Phys* **47**, 114 (1967).
- ¹⁰ G. E. Walrafen, *J. Chem. Phys* **40**, 3249 (1964).
- ¹¹ G. E. Walrafen, M. R. Fisher, M. S. Hokmabadi, and W. H. Yang, *J. Chem. Phys* **85**, 6970 (1986).
- ¹² G. E. Walrafen, and L. A. Blatz, *J. Chem. Phys* **59**, 2646 (1973).
- ¹³ Y. Ikushima, K. Hatakeda, N. Saito, and M. Arai, *J. Chem. Phys* **108**, 5855 (1998).
- ¹⁴ D. A. Masten, B. R. Foy, D. M. Harradine, and R. B. Dyer, *J. Phys. Chem.* **97**, 8557 (1993).
- ¹⁵ C. I. Ratcliffe, and D. E. Irish, *J. Phys. Chem.* **86**, 4897 (1982).
- ¹⁶ W. Wagner, J. Cooper, A. Dittmann, J. Kijima, H.-J. Kretzschmar, A. Kruse, R. Mares, K. Oguchi, H. Sato, and I. Stocker, *J. Eng. Gas. Turb. Power.* **122**, 150 (2000).
- ¹⁷ W. F. Kuhs, M. S. Lehmann, W. F. Kuhs, and M. S. Lehmann., *The Structure of Ice-Ih* *Water Science Reviews 2* Cambridge University Press, (1986).
- ¹⁸ K. Momma, and F. Izumi, *Journal of Applied Crystallography* **41**, 653 (2008).
- ¹⁹ J. Jmol, in *Jmol: an open-source Java viewer for chemical structures in 3D*.

- <http://www.jmol.org/> 2013).
- ²⁰ T. Bartels-Rausch, V. Bergeron, J. H. E. Cartwright, R. Escibano, J. L. Finney, H. Grothe, P. J. Gutiérrez, J. Haapala, W. F. Kuhs, J. B. C. Pettersson, S. D. Price, C. I. Sainz-Díaz, D. J. Stokes, G. Strazzulla, E. S. Thomson, H. Trinks, and N. Uras-Aytemiz, *Reviews of Modern Physics* **84**, 885 (2012).
- ²¹ J. D. Bernal, and R. H. Fowler, *J. Chem. Phys* **1**, 515 (1933).
- ²² L. Pauling, *J. Am. Chem. Soc.* **57**, 2680 (1935).
- ²³ S. W. Peterson, and H. A. Levy, *Acta Crystallogr.* **10**, 70 (1957).
- ²⁴ S. J. Singer, J.-L. Kuo, T. K. Hirsch, C. Knight, L. Ojamäe, and M. L. Klein, *Phys. Rev. Lett.* **94**, 135701 (2005).
- ²⁵ 森康彦, 熱物性: *Japan journal of thermophysical properties*, **9**, 2, 98 (1995).
- ²⁶ M. S. Bergren, D. Schuh, M. G. Sceats, and S. A. Rice, *J. Chem. Phys* **69**, 3477 (1978).
- ²⁷ M. Arakawa, H. Kagi, and H. Fukazawa, *The Astrophysical Journal Supplement Series* **184**, 361 (2009).
- ²⁸ Q. Sun, and H. Zheng, *Prog. Nat. Sci.* **19**, 1651 (2009).
- ²⁹ C. J. Burnham, G. F. Reiter, J. Mayers, T. Abdul-Redah, H. Reichert, and H. Dosch, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **8**, 3966 (2006).
- ³⁰ J. B. Brubach, A. Mermet, A. Filabozzi, A. Gerschel, and P. Roy, *J. Chem. Phys* **122**, 184509 (2005).
- ³¹ 日本機械学会編, *日本機械学会蒸気表*, 日本機械学会, (1999).
- ³² 久保亮五, 長倉三郎, 井口洋夫, 江沢洋, *岩波理化学事典*, (1987).
- ³³ J. K. Gregory, D. C. Clary, K. Liu, M. G. Brown, and R. J. Saykally, *Science* **275**, 814 (1997).
- ³⁴ 田中一義, 阿竹徹, *ボール 物理化学 下 (監訳, 分担)*, (2005).
- ³⁵ J. G. Williamson, K. Narahari Rao, and L. Jones, *J. Mol. Spectrosc.* **40**, 372 (1971).
- ³⁶ J. Tennyson, N. F. Zobov, R. Williamson, O. L. Polyansky, and P. F. Bernath, *Journal of Physical and Chemical Reference Data* **30**, 735 (2001).
- ³⁷ P. E. Fraley, and K. Narahari Rao, *J. Mol. Spectrosc.* **29**, 348 (1969).

- ³⁸ T. Tassaing, Y. Danten, and M. Besnard, *J. Mol. Liq.* **101**, 149 (2002).
- ³⁹ T. Andrews, *Philosophical Transactions of the Royal Society of London* **159**, 575 (1869).
- ⁴⁰ 生島豊, 高圧力の科学と技術, **6**, 1, 24 (1997).
- ⁴¹ 国立天文台編, *理科年表*, 丸善, (2004).
- ⁴² 中原勝, 高圧力の科学と技術, **4**, 3, 186 (1995).
- ⁴³ 垣花秀武, 大滝仁志, *化学工学*, **24**, 6, 469 (1960).
- ⁴⁴ 中尾真一, *日本海水学会誌*, **44**, 4, 235 (1990).
- ⁴⁵ M. J. Welch, J. F. Lifton, and J. A. Seck, *J. Phys. Chem.* **73**, 3351 (1969).
- ⁴⁶ 日本化学会編, *化学便覧 基礎編 II*, 丸善, (1984).
- ⁴⁷ 川瀬義矩, *水を科学する*, 東京電機大学出版局, (2011).
- ⁴⁸ 吉田弘之, *亜臨界水反応による廃棄物処理と資源・エネルギー化*, シーエムシー出版, (2007).
- ⁴⁹ 守谷一郎, 山本嘉則, *有機合成化学協会誌*, **25**, 12, 1121 (1967).
- ⁵⁰ 谷口尚司, 八木順一郎, *材料工学のための移動現象論*, 東北大学出版会, (2001).
- ⁵¹ 山岸正治, *分析化学*, **4**, 9, 584 (1955).
- ⁵² Z. Qiu, J. Shimanuki, Y. Hosoki, and T. Ishiguro, *MRS Proc.* **1231**, NN03 (2009).
- ⁵³ Z. Qiu, Y. Nadamura, and T. Ishiguro, *Thin Solid Films* **518**, 5912 (2010).
- ⁵⁴ T. Ishiguro, T. Hori, and Z. Qiu, *J. Appl. Phys.* **106**, 023524 (2009).
- ⁵⁵ T. Hori, Z. Qiu, and T. Ishiguro, in *Journal of Physics: Conference Series (IOP Publishing, 2010)*, p. 012004.
- ⁵⁶ A. Egashira, T. Ube, Y. Hosoki, T. Harumoto, and T. Ishiguro, *Mater. Trans.* **54**, 1025 (2013).
- ⁵⁷ K. Hatakeda, Y. Ikushima, O. Sato, T. Aizawa, and N. Saito, *Chem. Eng. Sci.* **54**, 3079 (1999).
- ⁵⁸ I. Okajima, M. Hiramatsu, Y. Shimamura, T. Awaya, and T. Sako, *The Journal of Supercritical Fluids* **91**, 68 (2014).
- ⁵⁹ M. Poliakov, and P. Licence, *Nature* **450**, 810 (2007).
- ⁶⁰ 王毅, 平野伸夫, 土屋範芳, 中塚勝人, 山崎仲道, 石田孝弘, *日本地熱学会誌*,

- 25**, 2, 129 (2003).
- ⁶¹ H. Nishizawa, T. Tani, and K. Matsuoka, *J. Am. Ceram. Soc.* **67**, C98 (1984).
- ⁶² T. Ma, M. Guo, M. Zhang, Y. Zhang, and X. Wang, *Nanotechnology* **18**, 035605 (2007).
- ⁶³ J. T. Klopogge, L. Hickey, and R. L. Frost, *J. Solid State Chem.* **177**, 4047 (2004).
- ⁶⁴ R. Kiebach, N. Pienack, W. Bensch, J.-D. Grunwaldt, A. Michailovski, A. Baiker, T. Fox, Y. Zhou, and G. R. Patzke, *Chem. Mater.* **20**, 3022 (2008).
- ⁶⁵ H. Yamakoshi, K. Dodo, M. Okada, J. Ando, A. Palonpon, K. Fujita, S. Kawata, and M. Sodeoka, *J. Am. Chem. Soc.* **133**, 6102 (2011).
- ⁶⁶ C. H. Liu, X. H. Ni, Y. Pu, Y. L. Yang, F. Zhou, R. Zuzolo, W. B. Wang, V. Masilamani, A. Rizwan, and R. R. Alfano, (2012), pp. 82200Y.
- ⁶⁷ K. Hamada, K. Fujita, N. I. Smith, M. Kobayashi, Y. Inouye, and S. Kawata, *Journal of Biomedical Optics* **13**, 044027 (2008).
- ⁶⁸ L. M. Moreira, L. Silveira Jr., F. Santos, b. V., J. P. Lyon, R. Rocha, R. A. ngaro, A. B. Villaverde, and M. T. T. Pacheco, *Spectroscopy* **22**, 1 (2008).
- ⁶⁹ 藤田克昌, 顕微鏡, **43**, 4, 268 (2008).
- ⁷⁰ Klett, E. Witwe, Detleffsen, and C. Peter, *IH Lambert... Photometria sive de mensura et gradibus luminis, colorum et umbrae sumptibus viduae Eberhardi Klett*, (1760).
- ⁷¹ 大空弘幸, 立花晋也, 今井哲也, 守谷武彦, 化学工学論文集, **26**, 3, 381 (2000).
- ⁷² H. Liu, and Z. Pan, *Environ. Sci. Technol.* **46**, 3384 (2012).
- ⁷³ W. C. Röntgen, *Annalen der Physik* **281**, 91 (1892).
- ⁷⁴ T. Tokushima, Y. Harada, O. Takahashi, Y. Senba, H. Ohashi, L. G. M. Pettersson, A. Nilsson, and S. Shin, *Chem. Phys. Lett.* **460**, 387 (2008).
- ⁷⁵ 竹村謙一, 日本物理學會誌, **61**, 2, 84 (2006).
- ⁷⁶ L. S. Rothman, I. E. Gordon, A. Barbe, D. C. Benner, P. F. Bernath, M. Birk, V. Boudon, L. R. Brown, A. Campargue, and J.-P. Champion, *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* **110**, 533 (2009).
- ⁷⁷ P. E. Fraley, K. Narahari Rao, and L. H. Jones, *J. Mol. Spectrosc.* **29**, 312 (1969).

- ⁷⁸ J. G. Williamson, K. Narahari Rao, and L. H. Jones, *J. Mol. Spectrosc.* **40**, 372 (1971).

第2章. 赤外分光法並びに測定装置

2.1 緒言

本章では、本研究を行う上で必要なフーリエ変換赤外分光法の概要について述べ、続く第3章にて開発した水の赤外分光装置の構成と概略(フーリエ変換赤外分光光度計、高温高压光学セル、試料支持基板)及び装置の実証試験についての記述を行う。

2.2 分光学

2.2.1 透過度及び吸光度

一般的に吸収分光学においては、試料のみのスペクトルを用いて議論することは少なく、基準となるバックグラウンドスペクトルで規格化した透過度並びに吸光度という単位を用いるのが一般的である。透過度は100を乗ずることで透過率%Tとなる。

単位断面積を毎秒通過するフォトン数を光強度 I として以下のように定義する。

$$I = \text{photones} [\text{s}^{-1}\text{cm}^{-2}] \quad (1)$$

ここで、均質で光束に対する厚みが L である物質に光強度 I_0 の単色光が透過して I の強度に変化したとする。光束の透過方向に沿う微小な溶液の層の厚さ dl を定義し、 dl の層を通過したことによる光の減少度合いを dI とする。

すると定数 K を導入し、

$$\frac{dI}{dl} = -KI \quad (2)$$

となり、変数分離することで

$$\frac{dI}{I} = -Kdl \quad (3)$$

となる。ここで左辺を I_0 から I 迄、右辺を 0 から L 迄積分することで(3)は

$$-\int_{I_0}^I \frac{dI}{I} = K \int_0^L dl \quad (4)$$

と記すことが出来、

$$\begin{aligned} & -(\ln I - \ln I_0) \\ & = -\ln\left(\frac{I}{I_0}\right) = KL \end{aligned} \quad (5)$$

となる。ここで、(5)式の真数を戻すことで、

$$I = I_0 \exp(-KL) \quad (6)$$

となり、透過光強度 I は透過する厚さ L に対して指数関数的に減少することが示される。これは **Lambert** の法則と呼ばれる。

今度は透過する物質の厚さ L が一定であるとし、単位液層 dL に含まれる吸収に寄与する分子数を dn 、定数 M とすると、

$$\frac{dI}{dn} = -MI \quad (7)$$

で示され、(3)式同様に変数分離し積分することで、

$$\begin{aligned} & -(\ln I - \ln I_0) \\ & = -\ln\left(\frac{I}{I_0}\right) = ML \end{aligned} \quad (8)$$

と記述でき、単位体積あたりの吸収に寄与する分子の数即ち濃度に対しても指数関数的に光り強度が減衰する。これは **Beer** の法則と呼ばれ、分光学の最も基本となる法則である。ここで、自然対数を導入したが、分光学的には慣習的に常用対数を用いて吸光度を表す。従って、式(6)(8)で用いている定数を導出する際には、自然対数から常用対数への底の変換が必要となる。

本研究では、透過度 T 、試料を透過してきた光の強度 I 、バックグラウンドとなる光強度を I_0 とし、

$$T = \frac{I}{I_0} \quad (9)$$

となり、吸光度 A を

$$A = \log_{10} T \quad (10)$$

即ち

$$A = \log_{10}\left(\frac{I}{I_0}\right) \quad (11)$$

で示し、特に断り無く吸光度若しくは Absorbance と表記する。

2.2.2 分光法

分散型の分光光学装置と位置分解能を持たない 0 次元検出器を用いて、スペクトルを得る場合、通常はスリットを用いて微小な波数領域を選択し、その測定波数領域を走査することが必要である。この際スリットを透過し観測された波数成分以外の成分は全て検出器に入射しないように処理されている。このことから測定する波数の始点と終点をそれぞれ ν_s 、 ν_e 、スリットによって検出器に入射する波数領域を $\Delta \nu$ とすると、測定点 N は

$$N = \frac{(\nu_e - \nu_s)}{\Delta \nu} \quad (12)$$

で示され、各測定点での測定時間での測定時間を Δt とすると、全測定時間 T は

$$T = N\Delta t \quad (13)$$

となる。

また、全入射強度 I_0 としたときの検出器での強度 I の関係は

$$I_0 = \int_{\nu_e}^{\nu_s} I d\nu \quad (14)$$

で示されることから、波長分解能を高めるためにスリットを狭く ($\Delta \nu$ を小さく) すると、光強度が小さくなることで SN 比が悪化し、これを防ぐために Δt を長くすると、 T が非常に大きくなる。よって、波長分解能を高めたい場合は、測定波長領域 (ν_e から ν_s) を狭める、若しくは SN 比の低下を許容する等の対策を講じない場合、経時変化による光源、検出器、試料の変化が不可避となる。

一方フーリエ変換型分光器の場合、後述するように光源からの全光束の半分が検出器に入射する同時多光束測定を行うため、分散型に比べ格段に光の利用効率が高い。また、全測定時間 T は可動鏡の移動速度に逆比例するが、応答速度が比較的遅いとされる TGS 検出器においてもミラーの移動速度は 2mm/s 程度であるため、分解能 4cm^{-1} におけるミラーの走査距離 0.25cm を移動するため

には $T=1.25\text{s}$ となる。このため、分散型に比べてスペクトルの積算を行って SN 比を向上させることが可能である。この利点を Fellgett が初めて述べたことから Fellgett advantage、一般的には multiplex advantage と呼ばれる。

これらのことから、フーリエ分光法は広い波数領域¹に渡る高分解スペクトルを得るためには非常に適していると考えられる。

また、逆に観測波数を固定してその時間変化を追うといった測定においては、測定時間が短い分散型が適している。

2.2.3 フーリエ分光法

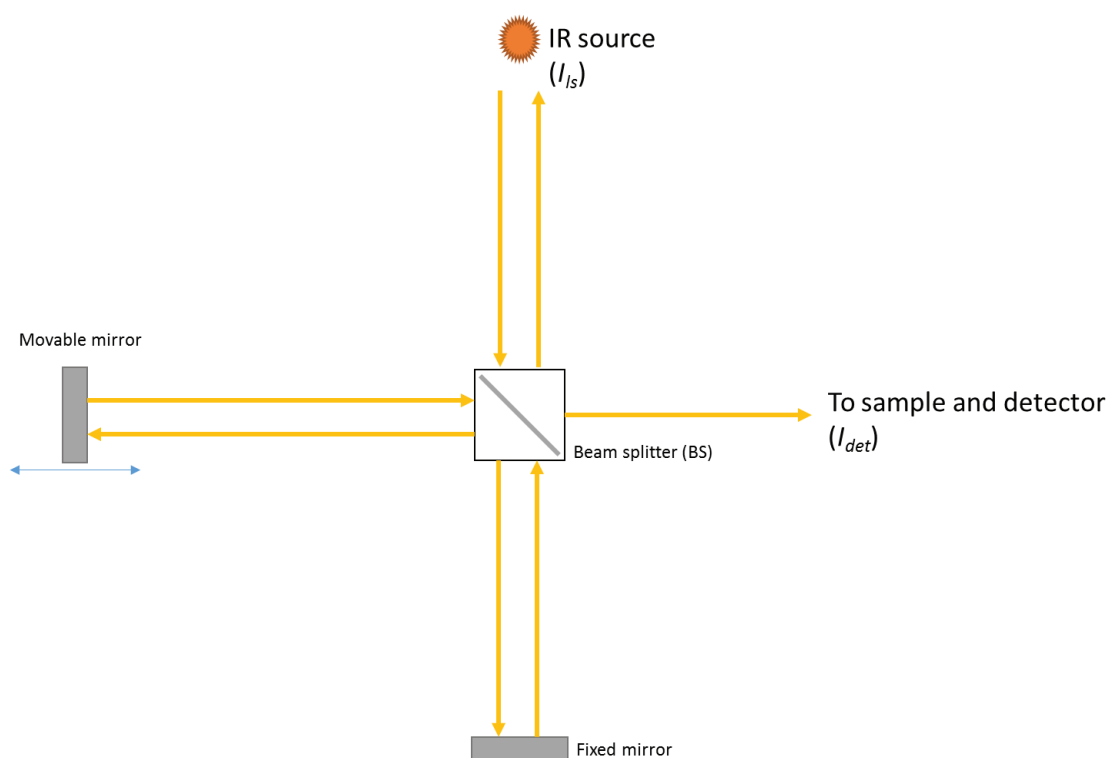


図 2-1 マイケルソン干渉計の模式図

図 2-1 で示したマイケルソン干渉計の検出器側での光強度 I_{det} と光源に戻ってくる光強度 I_s を定義する。さらに BS での反射率と透過率をそれぞれ、 R_0 と T_0 とする。

$$I_{det} = 2R_0T_0I_0 \quad (15)$$

¹ フーリエ分光法の場合移動鏡の距離と検出器強度のサンプリングレートによって測定領域は決定するため、測定領域を変化させることは少ない。この点については後述する。

$$I_{ls} = (R_0^2 + T_0^2)I_0 \quad (16)$$

なおこの時の両者の和は

$$\begin{aligned} I_{det} + I_{ls} &= 2R_0T_0I_0 + (R_0^2 + T_0^2)I_0 \\ &= (R_0 + T_0)^2I_0 \end{aligned} \quad (17)$$

であり、ここで BS に吸収がなく、反射率・透過率をともに 0.5 であると仮定すると、

$$R_0 + T_0 = 1 \quad (18)$$

であるから、光束の全エネルギーは保存されている。即ち、干渉計の可動鏡を動かしても常に全光束のエネルギーは保たれている。

ここでマイケルソン干渉計に単色光を入射して光路差 δ を与えた場合、同心円状の干渉縞が観測される。この中心の光のみを選択的に検出器に入射させて、可動鏡を動かした場合を考える。この時検出器に入射する光強度 I_{det}' は

$$I_{det}' = 2R_0T_0I_0(1 + \cos\delta) \quad (19)$$

となる。同様に光源側に戻る光強度 I_{ls}'

$$I_{ls}' = (R_0^2 + T_0^2)I_0 - 2R_0T_0I_0\cos\delta \quad (20)$$

で示される。光源は通常黒体であるため、戻った光は光源に吸収され光源の温度を上昇させる。

BS での吸収は無いと仮定しているので、

$$I_{det}' = 2R_0T_0I_0(1 + \cos\delta) \quad (21)$$

より、

$$I_{det}' = \frac{I_0}{2}(1 + \cos\delta) \quad (22)$$

$$I_{ls}' = (R_0^2 + T_0^2)I_0 - 2R_0T_0I_0\cos\delta \quad (23)$$

より

$$I_{ls}' = \frac{I_0}{2}(1 - \cos\delta) \quad (24)$$

となる。

ここで、マイケルソン干渉計の可動鏡によって形成される光路差 x と位相差 δ の関係は、

$$\delta = \frac{2\pi}{\lambda}x \quad (25)$$

であり、 λ を波数 σ で置き換えることで

$$\delta = 2\pi x\sigma \quad (26)$$

の式を得る。

即ち式(25)は

$$I_{det}' = \frac{I_0}{2}(1 + \cos 2\pi x\sigma) \quad (27)$$

となる。これは、ある波数 σ の単色光をマイケルソン干渉計に入射したときの2光束間光路差 x を連続的に変化させた場合の検出器での信号変化となる。ここで、光源がスペクトル強度分布 $I_s=S(\sigma)$ を持っているとする、検出器へ入射するスペクトルは、

$$I_{det}'(x) = \int \frac{S(\sigma)}{2}(1 + \cos 2\pi x\sigma) d\sigma \quad (28)$$

という一般化した式を得る。この式から得られる波形を広義のインターフェログラム $F(x)$ と呼ぶが、この波形には定数即ち直流成分(またはオフセット)が含まれている。

式の変数を含まない、即ち直流成分 I'_{detDC} は

$$I'_{detDC} = \frac{1}{2} \int S(\sigma) d\sigma \quad (29)$$

となる。さらに式に光路差 $x=0$ を代入すると

$$I'_{det}(0) = \int S(\sigma) d\sigma \quad (30)$$

となる。よって、(31)式を(30)式に代入することで、

$$I'_{det_{DC}} = \frac{1}{2} I'_{det}(0) \quad (31)$$

である。従ってインターフェログラム $F(x)$ から直流成分を除いた成分 $F'(x)$ は

$$F'(x) = F(x) - I'_{det_{DC}} \quad (32)$$

式を整理して一般化することで

$$F'(x) = \frac{1}{2} \int_0^{\infty} S(\sigma) \cos 2\pi x d\sigma \quad (33)$$

という式が得られる。

この式をインターフェログラム $F(x)$ と定義する。

この $F(x)$ をフーリエ変換することで、FT-IR におけるシングルビームスペクトルが得られる。

本研究における光学セルの温度は最大 700-800K に達するため、(25)式の直流成分に加算して光学セルからの黒体放射が検出器に入射することで、検出器のダイナミックレンジの多くをこの直流成分が占めることになってしまうため、シグナルの SN 比が悪化する。このため、光学セルの測定部以外からの赤外光を遮るような光学系の設計、炉体を始めとした構成部材からの黒体放射を抑制するための冷却が必要となる。

2.2.4 光源

赤外分光装置に使われる光源は、SiC 等のセラミックスを加熱し発生する黒体放射を利用したグローバー光源などが用いられる。

そのため、光源の輝度は波長依存性を持ち、その関数はエネルギー密度 ρ が

時間と温度をパラメータに持つ、以下のプランク放射の式で与えられる。

$$u(\nu, T) = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{k_B T}} - 1} \quad (34)$$

なお、式(34)中の h はプランク定数、 c は光速、 ν は振動数、 k_B はボルツマン定数、 T は温度を示している。

これを、振動数 ν から波長 λ へ変換すると、以下の式となる。

$$u(\lambda, T) = \frac{8\pi hc}{\lambda^5 (e^{\frac{hc}{\lambda k_B T}} - 1)} \quad (35)$$

このときの単位は次元計算を行うことで、

$$\text{J} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{sr}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$$

すなわち、単位立体角が作る単位面積あたりの放射エネルギーとなる。

この関数を温度毎にプロットしたものが以下の図 2-2 及び 2-3 である(計算は 100nm 刻)。

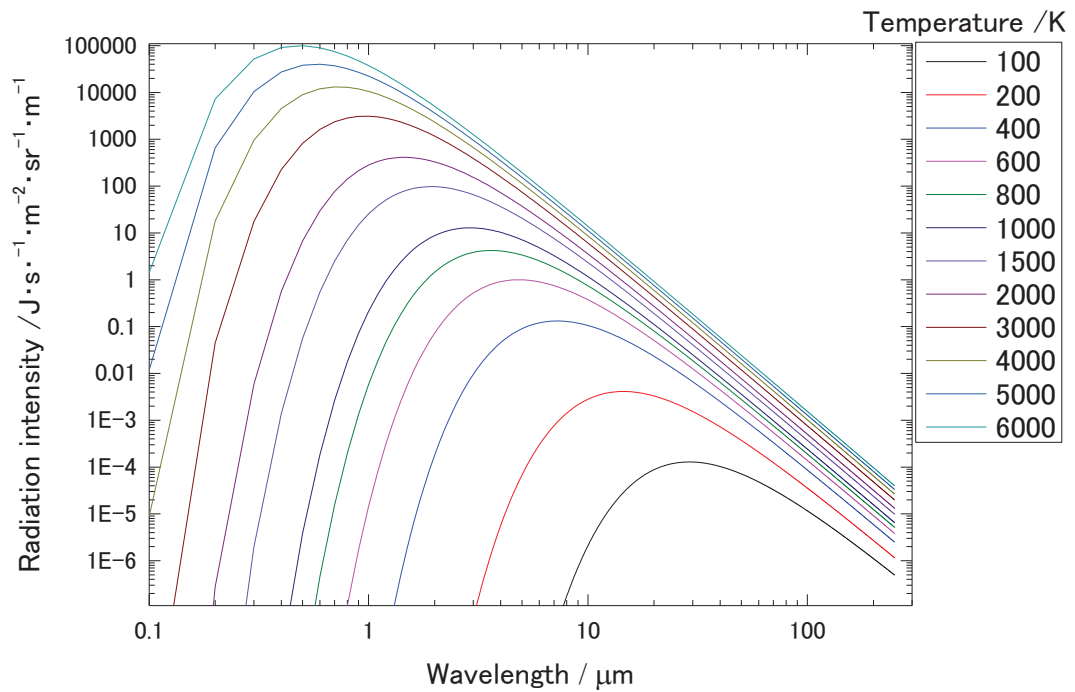


図 2-2 黒体放射の放射エネルギー波長依存

さらに図 2-3 は図 2-2 の横軸を波数に変換したものである。

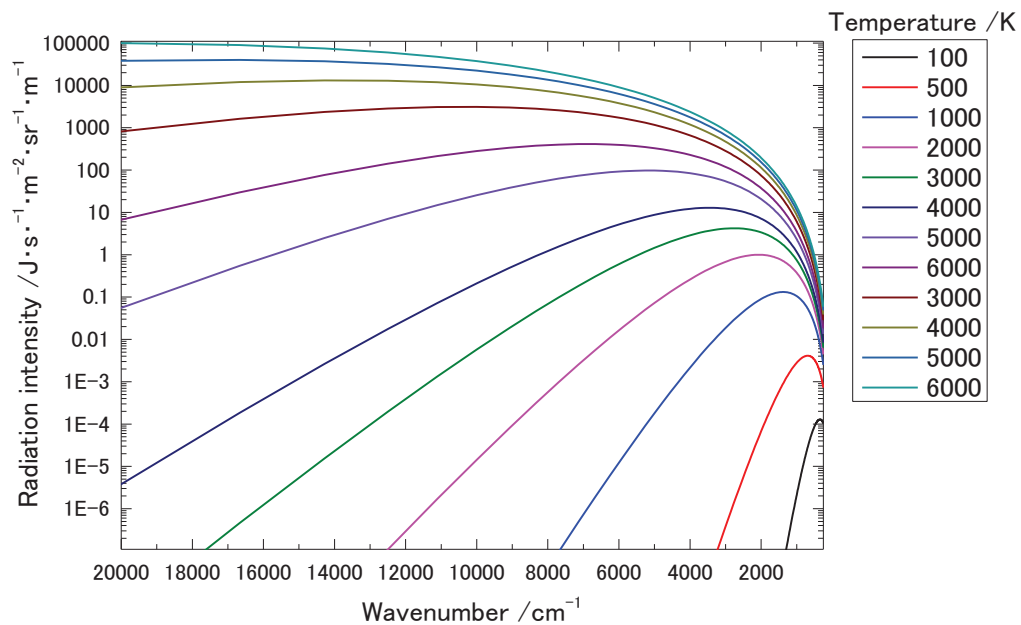


図 2-3 黒体放射の放射エネルギー波数依存

一般的に温度が高い方が輝度が高く、光源としては理想に近くなるが FT-IR の場合はサンプリングする領域より高い波数の成分が検出器に入射することで生じるエイリアシング(折り返し)ノイズを防ぐことと、光源の安定・長寿命化のために、2000-3000K 程度の光源を用いている。

2.2.5 検出器

検出器の出力は、PN 接合を持つ光起電力素子の場合と、光導電素子の場合で異なり前者は電流出力、後者は電圧出力となる。MCT 検出器の場合は両者あるが本研究で用いた MCT 検出器は後者となる。

MCT は Mercury cadmium telluride の略であり、閃亜鉛型構造を持つ HgTe と CdTe の混晶である。それぞれカチオンである Cd と Hg に対し、アニオンである Te がイオン結合したものであり、これらは半導体である。そのバンドギャップエネルギー(E)は組成比によって可変である。一般的にこの検出器のカットオフ波長はこのバンドギャップエネルギーと温度によって規定される。

ここで、組成比 X を以下のように定義する

$$X = \text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te} \quad (36)$$

さらに温度を T とすると、バンドギャップエネルギー E_g は x, T を変数に持つ実験的な式、

$$E_g(x, T) = -0.295 + 1.87x - 0.28x^2 + (6 - 14x + 3x^2) \times (10^{-4})T + 0.35x^4 \quad (37)$$

で与えられている¹⁾。

この式からカットオフ波長 λ_c を決める。バンドギャップエネルギーより大きな $h\nu$ が入射した場合、価電子帯の電子が伝導帯に励起されて、信号として出力される。このためカットオフ波長はバンドギャップエネルギーと等しくなった $h\nu$ から求めることができ、

$$E = h\nu \quad (38)$$

が成り立つ波長、

$$\lambda_c = \frac{1.239}{E} (\mu\text{m}) \quad (39)$$

で、求められる。よって本研究で用いた MCT 検出器は約 $600\text{cm}^{-1}(16\mu\text{m})$ のカットオフ波長を持つことから、バンドギャップの大きさは、 0.077eV であることがわかる。

MCT の検出ノイズとなる大きなものとして小さなバンドギャップに起因する熱雑音(ジョンソンノイズ)、電子・正孔の再結合による g-r(generation-recombination)ノイズ、半導体特有の空乏層の不純物や格子欠陥によるトラップから、キャリアの数が時間的に揺らぐために、周波数 $1/f$ に逆比例するフリッカーノイズがあり、これらの低減のために、液体窒素冷却に加え、計数・増幅を比較的高速(200kHz)で行っている。

まず、受光感度 $R(\text{V/W})$ は単位出力(1W)あたりの出力電圧もしくは出力電流である。

これは、信号出力 $S(\text{V or A})$ を入射エネルギー $P(\text{W/m}^2)$ と検出素子の受光面積 $A(\text{m}^2)$ で割ったもので有り、一般的に以下の式で表される。

$$R = \frac{S}{PA} \quad (40)$$

光導電素子として MCT 検出器を用いた場合、バイアス電源 V_B を用いて電圧出力として信号を検出する場合、その等価回路は以下のようになり、

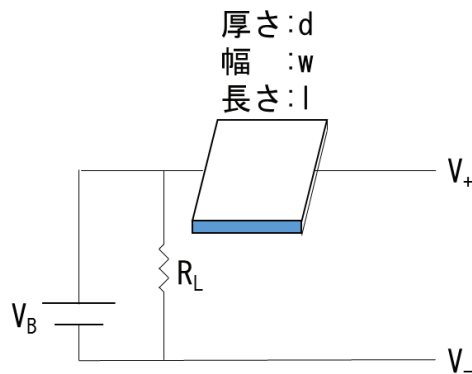


図 2-4 光導電素子型 MCT 検出器の検出回路図

出力電圧 V_o は以下の式で表せる。

$$V_o = V_+ - V_- \quad (41)$$

なお、この時の検出器の暗抵抗を R_d とする。

$$V_o = \frac{R_L}{R_d + R_L} V_B \quad (42)$$

ここに $h\nu$ が入射することで、 R_d が ΔR_d だけ変化した際の V_o の変化 ΔV_o は

$$\Delta V_o = -\frac{R_L V_B}{(R_d + R_L)^2} \Delta R_d \quad (43)$$

として検出される。

また、実在の検出器は、感度に対して波長依存性が存在する。この波長依存を表す一般的な尺度として D^* 値が存在する。

これは、

検出素子面積: 1cm^2

雑音帯域: 1Hz

入射光: $1\text{W}/\text{cm}^2$

にという規格化を行い、その出力の S/N を比較したものであり。一般的に高い方が高感度、低ノイズの検出器とされる。

ここでは、仕様が公開されている Teledyne Judson Technologies 社の MCT-A 検出器の D^* をプロットしたものを以下の図 2-5 に示す²⁾。

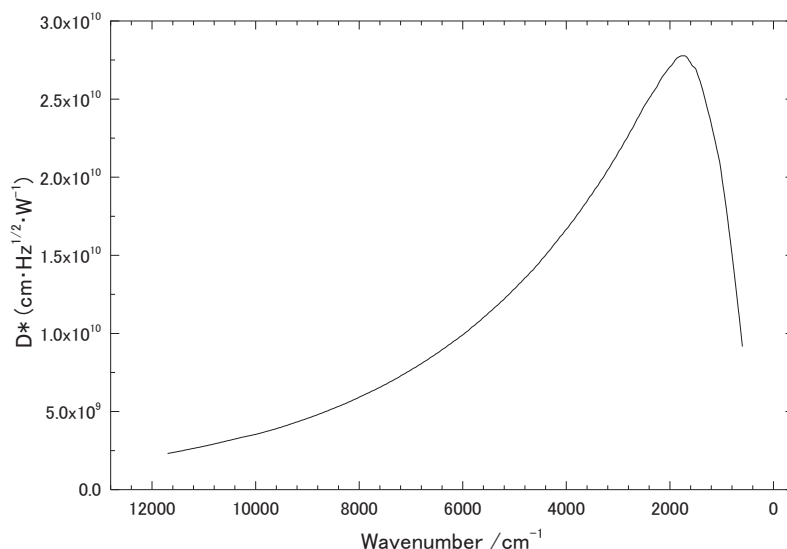


図 2-5 Teledyne Judson Technologies 社の J15TE4:5 検出器の D^* 値

実際の MCT 検出器はバンドギャップ以下の波数領域において感度を持たないが、バンドギャップ直上の波数において検出感度極大を持つ。それ以上の波数領域に対しては緩やかに減衰し、測定限界値へ至る。

実際の装置において試料を入れていない場合のシングルビームスペクトルは、理論的には図 2-3 の光源の強度分布スペクトルに対して、この検出器の感度分布スペクトルを掛け合わせたものになる。

2.2.6 波数精度

分散型分光器の波数走査は及び波数位置の検出は、ステッピングモーターを用いた回転駆動軸をサインバー等のリンク機構を通して回折格子などの分光素子やミラーを駆動することで行っており、ステッピングモーターの回転角度分解能が理論的な波数分解能の限界になる。しかしながら、機械的な駆動によるバックラッシュ、公差などの問題により装置毎の個体差、経年変化により常にステッピングモーターの回転角を常に同一の波数に一致させることは困難である。従って紫外可視等の分光光度計においては、起動時の初期動作確認時に基準光源の発光スペクトル²などで内部校正を都度行っている。分散型赤外分光光度計

² 紫外光源に重水素ランプを使用している場合は、486.0 nm 若しくは 656.1 nm の発光線

においては、基準光源を使用することが難しいため、ポリスチレンフィルムなどの標準試料を用いて波長の校正を行っている。このため、測定波数は基準光源の波数との相対的な差となっており、精度は基準光源及び標準試料のスペクトル分布及び機械精度によって左右され、後述のフーリエ分光法に比べ劣ると言わざるを得ない。

フーリエ分光器では、測定する光束とあらかじめ波数が正確に判明している単色光束を干渉計に導入し、可動鏡による光路差変化を正確に読み取ることが可能である。この基準光に用いられるレーザーは現在計測用グレードの He-Ne レーザーが用いられており、 $\pm 2\text{MHz}$ ($6 \times 10^{-5} \text{cm}^{-1}$) 程度の波長安定度が実現されている³。従ってフーリエ分光法の光路差の誤差は測定上全く問題にならない。このガスレーザーを使用する手法は Connes によって開発され、このことによるフーリエ分光法の波数精度の高さを分散型の分光システムに対する Connes Advantage と呼ぶ。一般的にフーリエ分光器は、紫外可視領域などの高い波数即ち短波長側を精度良く測定するためには、サンプリングレートを高める必要があり、可動鏡の駆動をより平滑かつ厳密に行わなければならない。このため、現実的な工作精度で十分な赤外領域のみで用いられることが多く、一般的にフーリエ分光器と言えば FT-IR を指すものとして認知されている。しかし、1メートル以上の長さのエアベアリング等で構成された可動鏡動作機構を有し、紫外光領域までの感度を有するフーリエ変換分光光度計も実験室レベルでは存在している。

を基準とする場合が多い。

³通常ガスレーザーは使用に伴う発熱で放電管が膨張し、共振器長が変化し波長安定度が損なわれる。これを、偏光特性で分離した2つの光の強度が等しくなるように管電流若しくは管体の加熱を行い、共振器の長さを一定に保っている。これは、気体分子のドップラー線幅に起因する発信周波数の利得カーブ(FWHM=1400MHz)内に対称的に2つの偏光の発振線が位置するようにしているという意味である。

2.2.7 測定波数領域

分光素子の交換などで測定波長領域を変更することが出来る分散型の分光光度計とは異なり、FT-IR は測定できる波数の上限が明確に存在する。

これは、マイケルソン干渉計の可動鏡の移動距離(= $2\Delta x$)を横軸、光強度を縦軸としたインターフェログラムを取得する際に、光路差のサンプリング周期がそのまま測定周波数の上限を決めるためである。

上述したように通常の FT-IR は波長安定度に優れた He-Ne レーザー ($\lambda_L=632.8\text{nm}$)をマイケルソン干渉計の一部に導入し、その干渉光の明暗信号(パルス)を逐次型 AD 変換器の駆動パルス(サンプリング周期)として利用している。周期は波長の整数倍である。実際には検出器の波形を取り込んで内挿分割することで信号パルスを増やすことができるが、外乱に弱くなる欠点がある。

FT-IR の動作を考えると可動鏡の移動によって発生するレーザーの干渉波形信号の明・明でサンプリングを行った場合、光路差が 632.8nm 毎にインターフェログラムのサンプリングを行う。この時の測定周波数 ν_s は

$$\nu_s = \frac{1}{\lambda_L} \quad (44)$$

に代入することで 15802cm^{-1} であるが、最大測定可能な周波数 ν_{max} は標本化定理より、

$$\nu_{max} = \frac{\nu_s}{2} \quad (45)$$

この時の ν_{max} は 7901cm^{-1} である。

この測定領域を拡張する場合、レーザー干渉波形の明暗信号即ち $\frac{\lambda_L}{2}$ 毎にサンプリングを行うことで、倍の 15802cm^{-1} までの測定が可能になるが、この時の可動鏡の移動距離は $\frac{\Delta x}{2}$ であるから、 158.2nm 毎の移動距離を正確に駆動させる必要があり、可動鏡のベアリング精度、装置の振動等に特に配慮が必要になる。本研究で利用した装置については、可動鏡を含む干渉計機構を始めとした行路から水蒸気を排するために真空排気機構を有する装置を用いたため、可動鏡の移動は通常のボールベアリングとボイスコイルモーターを利用しているた

め、気体分子の回転スペクトル等の高分解能測定には適していないと考えられる。

2.2.8 分解能

FT-IR において、干渉波形は無限遠から無限遠まで強度を積分しなければ、フーリエ変換の交換関係が成立しないが、現実には可動鏡を無限遠まで移動させることは不可能であり、ある距離においてスキャンを打ち切る必要がある。このことにより FT-IR には分解能の制約があり、具体的には FT-IR の測定分解能は可動鏡の移動に伴うサンプリング数に制約される。

フーリエ空間において周波数成分の高い成分は原点より遠方に強度を持っているため、実空間における波数分解能を向上させるためには可動鏡を遠方にまで往復させる必要がある。

例えば必要な分解能が 4cm^{-1} のスペクトルデータを取得する場合は横軸が長さ(若しくは時間)であるインターフェログラムをフーリエ変換して周波数空間にした場合、実部と虚部にデータ点が半分ずつ生じるため、倍の 2cm^{-1} 毎にデータ点が必要となる。これは、標本化定理によっても求められ、最低でも 4cm^{-1} 毎に現れる山谷山を表現するためには 2cm^{-1} 毎のデータ点が必要である。

また、 $0\text{--}10000\text{cm}^{-1}$ の中赤外から近赤外領域を測定する場合、 $\frac{\lambda_L}{2}$ 毎にサンプリングを行うため He-Ne のレーザー波長から求められる最小光路差 $1265.6\text{nm}=7901\text{cm}^{-1}$ を 2cm^{-1} で割ることで、必要データ点は 3950 点となる。しかし、高速フーリエ変換ではデータ点の数は 2^n である必要があるため、最も近い 4096 点となる。信号は横軸の負の側にも同じ波形を持つため、周期関数として扱うためには倍の 8192 点を計測する必要がある。よって可動鏡移動距離は He-Ne レーザー($\lambda_L=632.8\text{nm}$)の波長から 0.130cm 移動すれば良く、最大光路差は 0.259cm となる。

この時、一度干渉計を大きく動作させてやることで、全ての波長の光路差が 0 となる、即ち全ての波長において検出器側が明となる点を検出する。この点はセンターバーストと呼ばれ、検出器が全ての可動鏡位置の中で最も高い出力を示す点である。この位置を原点として可動鏡を移動させる。

その結果正のデータ点が $7901/4096=1.929\text{cm}^{-1}$ 毎に出力されるが、分解能としては 4cm^{-1} となる。このため、分解能 $\Delta\nu$ は移動鏡の可動距離 x の逆数であり、

$$\Delta\nu = \frac{1}{x} \quad (46)$$

で、示されることがわかる。

しかし、可動鏡のスキャンを急激に打ち切り、フーリエ変換を行うことは分解限界の高周波成分がスペクトルに重畳されることになり望ましくないため、必要分解能の2倍の計測点までを0で埋めることで、この急激な変化を抑制することでノイズを減少させ、データ点を倍に増やせることから、見た目の分解能を向上させることができる。

従って上記 4cm^{-1} の分解においては 0.9644cm^{-1} 毎にデータ点が存在することになる。

2.3 水及び水中反応その場観察装置の開発

2.3.1 液体セル

液体の分光測定を行う場合、一般的に用いられている手法は、キューベットセル及び液体セルを用いた測定法である。透過型の液体セルの基本構造は、分光に用いる電磁波の波長領域で高い透過率を示す窓材で挟んだ試料を測定するもので、行路長が長いものでは微動送り機構、短いものでは金属箔や樹脂フィルムで形成されたスペーサーを用いて行路長を規定して定量測定を行う(図 2-6)。ダブルビーム型分光光度計を用いる場合は、試料セルと、参照セルの 2 つを用いて測定を行うため、2 つのセルの光学特性がそろっているマッチング済みの光学セルを使用する必要がある。FT-IR を始めとしたシングルビーム型分光光度計の場合は試料スペクトルと参照スペクトルをそれぞれ独立して測定する必要があり、試料が入った状態と空の状態において、行路長、位置、角度が正確に保たれている必要があるが、一般的な組み立て式液体セルにおいてはその精度に限界がある。よって行路長が固定され、シリンジなどで送液できる機構を持つ非分解の溶液セルが市販されているが、窓を外しての洗浄が事実上不可能であるなど、溶液種を変更する測定に不適な構造である。また、温調機構も水の沸点程度の 400K 程度までの範囲にとどまる製品が多く、高温高压の液体を測定する光学セルは市販されていないのが現状である。



図 2-6 一般的な組み立て式液体セル

本研究では、市販の液体セルの問題を解決し、さらに高温高压状態の液体を測定

できる液体セルの開発を目的とした。

2.3.2 ダイヤモンドアンビルセル(DAC)

ダイヤモンドアンビルセル(DAC)は現在、高圧の物性測定において一般的に用いられている装置である。小型のダイヤモンドを用いることから装置全体も小型軽量で、かつ光学測定や X 線回折などに使用できることから幅広い応用があり、本研究で目指す水に関わる反応においても多数の研究例がある。高温環境においてもダイヤモンドはあらゆる物質の中で最も熱伝導率が高い物質の一つであり、酸素が無い環境であれば精密な温調の元で高温までの測定が可能である。しかし、DAC の装置原理上ガスケットを塑性変形させることで内容物をシールしているため、本研究で着目する水の三重点から、臨界点近傍という数十 MPa までの領域においては試料を密封することすら困難である。また、外部からダイヤモンドにかかる荷重の大部分を塑性変形しているガスケットが受けているため、この力から試料にかかる圧力を求めることは困難である。よって、試料と共にルビー粉末を封入し、その蛍光線波長が圧力によりシフト(0.365nm/GPa)³ することを利用して圧力に変換しているが、この蛍光シフトの再現性は 10-50MPa にとどまっており、より精密な圧力を測定するには、大掛かりな X 線回折による格子定数の変化などを測定する必要がある、本研究の研究領域において適さないことは明らかである。

2.3.3 高温高圧液体セル



図 2-7 高温高圧液体光学セル

本研究で開発した高温高压セル(図 2-7)は、高温高压を保った状態で、行路内へ試料を送液、排出のできる機構を実現するため、セルに液体クロマトグラフィ用の 1/16 インチ配管を接続できるようにし、外部より送液、圧力をコントロールできる機構とした。

高温高压の超臨界水を含む液体に対して耐食性を持たせるため、耐熱耐食合金であるハステロイ C-276 合金を切削加工したセルボディ及びリッドを作製し、直径 5mm、厚さ 1mm の 2 枚のダイヤモンド窓板の間に $1\mu\text{m}$ の厚さの Ni 製のスペーサー兼フローガイドを挟んでリッドを 4 本の M3 ボルト(ハステロイ製)で締結することで、行路長が極めて短い光学セルを実現した(図 2-6)。高温時に光学セルを構成する部品が膨張し、行路長が増加することを防ぐため、締結ボルトにはハステロイより熱膨張係数の大きい SUS304 製のバネワッシャーと皿ワッシャーを同時に使用した。

セル長は挟むスペーサー及びガスケットの変更により $200\mu\text{m}$ までの行路長が実現可能である。スペーサーの材質には、超臨界水への耐性と機械的強度、加工性の高さを満たす特性が求められるが、 $10\mu\text{m}$ 以上の厚さのものについては、市販のハステロイ箔などを使用できる。しかしそれ以下、特に本研究で重要となる $1\mu\text{m}$ 厚の合金箔は市販では存在せず、 $10\mu\text{m}$ の市販品のハステロイ箔、SUS316L 箔を $1\mu\text{m}$ まで研磨し、試作品を作製したが機械的強度が足りず使用が出来なかった。本研究では検討を重ねた上、純 Ni の箔を選定し、トムソン刃により打ち抜いてさらに三日月状に加工することで、流路を有するスペーサーとして用いた。Ni 箔は現在最も精度が良い竹内金属箔工業製の $1\mu\text{m}$ (マイナス公差許容)Ni 箔を使用している。

必要に応じて使用するガスケットの材質、枚数を変更する。ダイヤモンド製窓とのガスケットの材質は純金を使用した。これは、純金が耐蝕性に優れていることに加え、セル本体とダイヤモンド窓との熱膨張による変形を金の展性によって吸収させるためである。なお、473K, 10MPa までの温度圧力領域であれば、樹脂製のガスケットの使用も可能である。材質としては、ポリテトラフルオロエチレン (PTFE) を当初用いていたが、室温近傍での(293-302K)において、熱膨張が非線形となりヒステリシスを有するため、測定データにアーティファクトを生ずる可能性がある。これを回避するために、室温近傍で温度変化を与えて測定する場合は、四フッ化エチレン・パーフルオロアルコキシエチ

レン共重合樹脂(PTFE-PFA)を選定し、これをガスケットの形状に加工して用いた。

このセル入り口に高速液体クロマトグラフィー(HPLC)用ポンプ(JASCO inc., PU-2080)を接続し、セルの出口に背圧制御弁(JASCO inc., BP-2080)を接続することで、セル内の圧力を保ったまま液体を流せるようにした。セルの設計耐熱温度は 400℃、耐圧は 30MPa である。また、セル内を真空にした状態で溶液をインジェクションする手法をとることで、1 μm の空隙に気泡を生ずることなく送液することが可能である。万が一気泡が生じた場合、金ガスケット使用時であれば 5-10MPa、樹脂製ガスケット使用時は 5MPa に加圧した状態を維持することで気泡を除くことが可能であった。

乾燥状態のセル長 1 μm の場合 20 μL 程度の液体を圧送することでスペクトルの測定が可能である。

なお、このセルを、空气中で加熱するとダイヤモンドが燃焼して分解しまうため、CaF₂ 製若しくは ZnSe 製の赤外光学測定用窓の付いた円筒状の真空電気炉に入れて、炉内をロータリーポンプと油拡散ポンプを用いて排気した。また、炉の輻射熱による IR スペクトルの SN 比の悪化を防止するため、光学窓を含む炉の外装を水冷した。

2.3.4 赤外透過材料

我々が紫外可視領域などで光学測定に使用するガラス基板などは中赤外領域に Si-O 結合の大きな吸収を有しており、また、アクリル樹脂に代表される透明な合成樹脂等も中赤外の指紋領域に多数の炭化水素基による吸収帯が存在するため、赤外領域での測定には不向きである。このため、通常の赤外分光では赤外に吸収を持たない、イオン結合で構成された結晶(KBr、NaCl 等)を基板として用いる。しかし、これらの物質には潮解性があり水を含む試料の測定が出来ないという本質的弱点がある。また、水に難溶である一般的な赤外透過材料として、赤外分光では一般的な KRS-5(臭化タリウム、沃化タリウムの混晶)、KRS-6(臭化タリウム、塩化タリウムの混晶)(何れもドイツ語の Kristalle aus dem Schmelz-fluss(溶かして作った結晶の意))等を用いるが、高温に弱いという弱点がある。

従って、本研究における水反応場の測定には赤外を透過し、且つ水に不溶であ

り、高温に耐えうる基板材料の選定が必要となる。

2.3.4.1 超臨界水中での安定性

上記の必要な特性を有する材料は限られてくるが、本研究では観察する反応場の温度・圧力の上限が超臨界水の領域に入っている。超臨界水は極めて活性の高い反応場であり、その反応容器に使用できる材料は、金や白金、ニッケル基合金などの耐食性に優れた金属のみであり、通常耐食材として用いられる SUS316 合金などは短時間で酸化し、強度が損なわれてしまう。本研究ではこの過激とも言える反応場に光波を導入する窓を作製する必要があるが、これに CVD ダイヤモンド窓を採用した。ダイヤモンドは共有結合によるダイヤモンド型構造を有する炭素の単結晶であり、モース硬度 10 という極めて高い硬度を有し、ダイヤモンドアンビルセル(DAC)等の圧子として用いられることも多い。この強度の由来は上記のダイヤモンド型構造による対称性の高い正四面体構造によるものである。また、この構造により、フォノンの伝達速度に起因する熱伝導率も最も高い物質の一つとなっている。このことは本研究で用いる振動分光法において重要な意味を持ち、ダイヤモンドは赤外分光において 2000-2200 cm^{-1} に格子振動によるいくつかの吸収帯がある以外は吸収を持たず、赤外透過率、透過波数領域、耐熱耐圧耐食の各特性に優れている。しかし、空気中で加熱すると燃焼して二酸化炭素へ変化してしまうという弱点が存在する。本研究では、大気中の水蒸気によるノイズを抑制するために光学セルを真空電気炉内にて使用するため、問題とならなかった。

一方で、基板材料の上に金属薄膜を成膜し、その水との反応を行う場合は基板自身の親水性が大きく影響している。ダイヤモンドを基板材料として用いた場合、ダイヤモンド自身は疎水性であり、親水化処理が困難であるため、金属膜との水熱反応において均質な反応を行うことが不可能であると予想され、本研究に用いる基板材料としては不適であることが示された。

そこで、これまでの先行研究⁴における赤外分光測定で用いてきた Si 基板を高温高压水の環境に留置した場合の安定性を評価した。

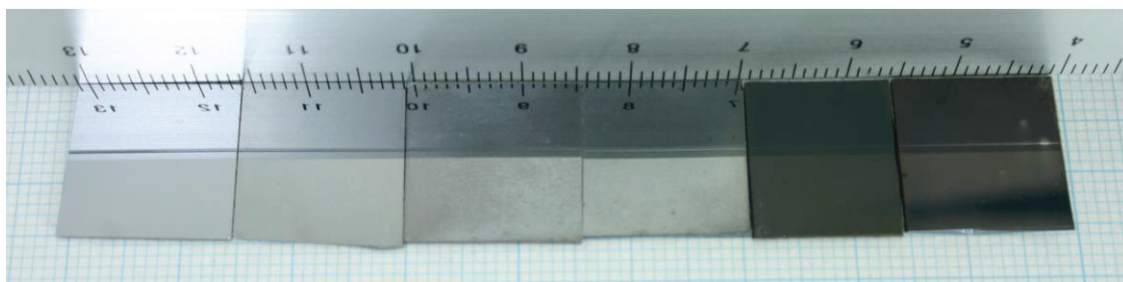


図 2-8 一時間の水熱処理を行った Si 基板（左から未処理、373K、473K、523K、623K、673K） 25MPa

図 2-8 は Si 基板を 25MPa の圧力下で一時間水熱処理した際の温度による依存を示している。温度を上昇させるにつれ表面が黒化し、水によって浸食されていることがわかる。この表面を光学顕微鏡で確認したものが図 2-9 である。

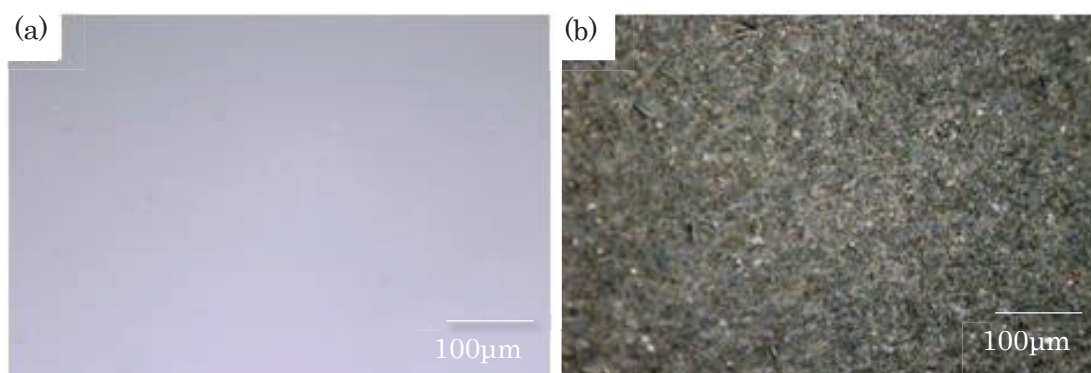


図 2-9 一時間の超臨界水熱処理を行った Si 基板(光学顕微鏡像) (a:未処理、b:水熱処理後)

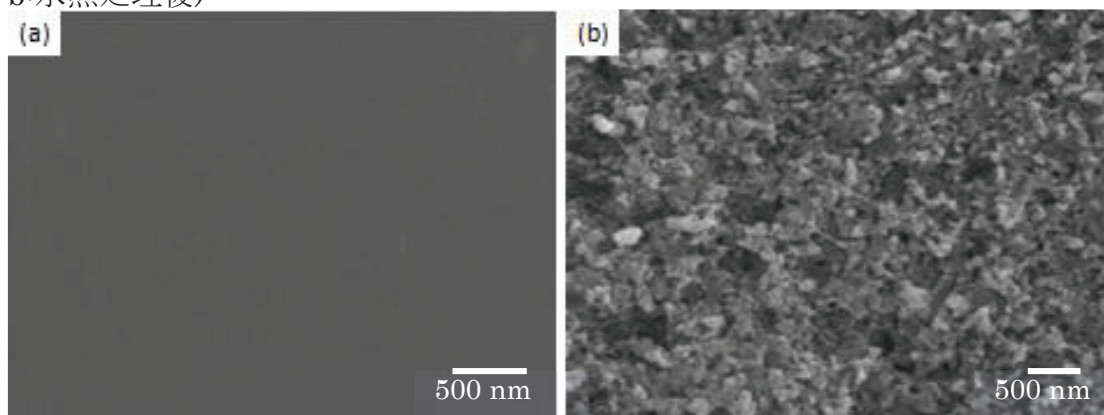


図 2-10 一時間の超臨界水熱処理を行った Si 基板(走査電子顕微鏡像) (a:未処理、b:水熱処理後)

図 2-10 は一時間の水熱処理を行った Si 基板の表面の走査電子顕微鏡像を示している。図 2-4(b)で顕著であるが、表面が荒れて網目状に変化していることがわかる。この物質は赤外分光により Si が酸化されて生成した SiO_2 であることが示された。この Si 基板を用いた場合、表面を損なうだけでなく、 SiO_2 は強い Si-O の赤外吸収を 1000cm^{-1} 付近にもっており、基板上の物質の定量評価が困難になる恐れがあるため、使用することができないと判断した。

2.3.5 ダイヤモンドライクカーボン(DLC)コーティング

本研究では幅広い赤外領域において一定以上の透過率を有し、比較的耐熱性が高い Si 基板に対し、何らかのコーティングを施すことで超臨界水による浸食を防ぐ方策を検討した。

ダイヤモンドライクカーボン(DLC:Diamond Like Carbon)薄膜はグラファイト結合である sp^2 結合とダイヤモンドの結合である sp^3 結合を含むアモルファスの構造であり、高強度、低摩擦係数、化学的安定性、表面平滑性に優れた材料である。工業的には CVD 法による成膜方法が主流であり、ベンゼンやアセチレンのガスを真空チャンバー内に導入し、高周波によりプラズマ化させて基板上に成膜を行っている。また、導入ガスの組成を調節することで再表面の親水性、疎水性をコントロールできることも大きな特徴である。

本研究においては外注依頼にて赤外透過率に優れたシリコン基板($200\mu\text{m}$ 両面研磨)上に厚さ $1.1\mu\text{m}$ の DLC を応力緩和のためにガスの組成を変えた中間層を含む CVD 法で成膜した。

以下の図 2-11 が DLC 成膜前 Si、DLC 成膜 Si、の基板写真である。

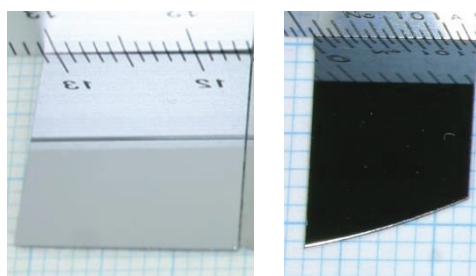


図 2-11 未処理 Si 基板(左)、DLC コート Si 基板(右)

これを 673K、25MPa の超臨界水中に 1 時間留置し、その安定性を評価した。

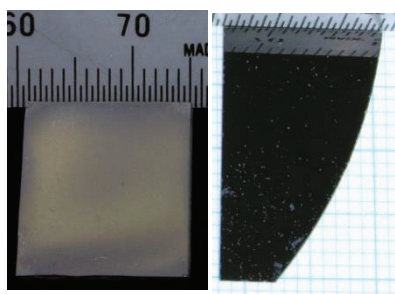


図 2-12 未処理 Si 基板(左)、DLC コート Si 基板(右)

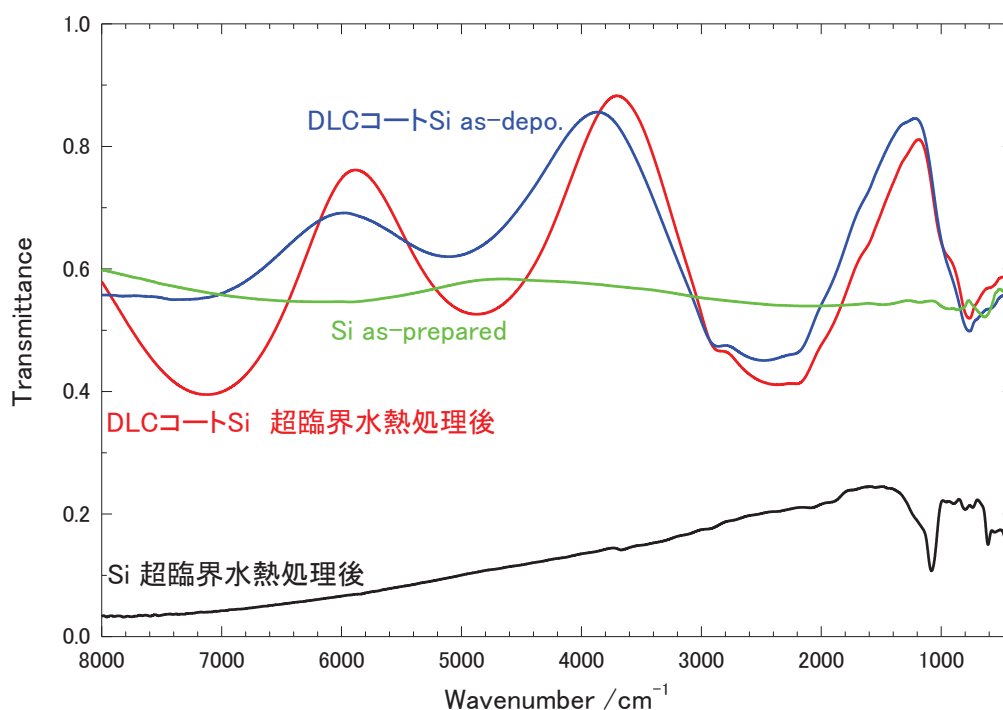


図 2-13 DLC コート Si 基板の赤外透過スペクトル

その結果、1 時間の超臨界水熱処理にも耐性を有し、光沢を保持していることが示された(図 2-12)。また、図 2-13 に示した赤外透過スペクトルにおいては、DLC 膜による薄膜干渉波形が重畳されるも超臨界水熱処理後も Si 基板の高い赤外透過率を保持した状態であることが示された。また、DLC 膜固有の吸収が 2800cm^{-1}

¹付近に見られるが、C-H の単結合の伸縮振動であると考えられる。

超臨界水熱処理後には部分的に孔食が確認されているが、これはスパッタ時のピンホールにも起因している場合もあるが、水素原子を含むガスを用いる CVD 法で成膜を行ったため、膜内に残留した水素若しくは結晶性が低い部位があったためと考えられる。この対策としては最表面を PVD 法による水素フリーの DLC にすることなどが考えられる。

本研究で作製した DLC コート Si 基板は、比較的低温でも水に侵されてしまった Si 基板をコーティングすることで、超臨界状態を含む熱水中で利用できる耐性を付与することが出来た。今後この基板を用いることで、熱水、超臨界水中での物質と水との反応をその場測定することが可能となった。

2.3.6測定装置の構成

測定装置の光学系は市販の日本分光製、フーリエ変換赤外分光光度計 FT/IR-6200FV に外部試料室である真空電気炉と外部検出器を増設したものである。本研究では水蒸気を含む水の赤外吸収スペクトルを測定することから、大気中の水蒸気の影響を排するため、光源から試料、検出器までの行路を可能な限り真空排気若しくは乾燥窒素によるパージを行い、測定を行った。以下の図 2-14 に光線図の概略を示す。

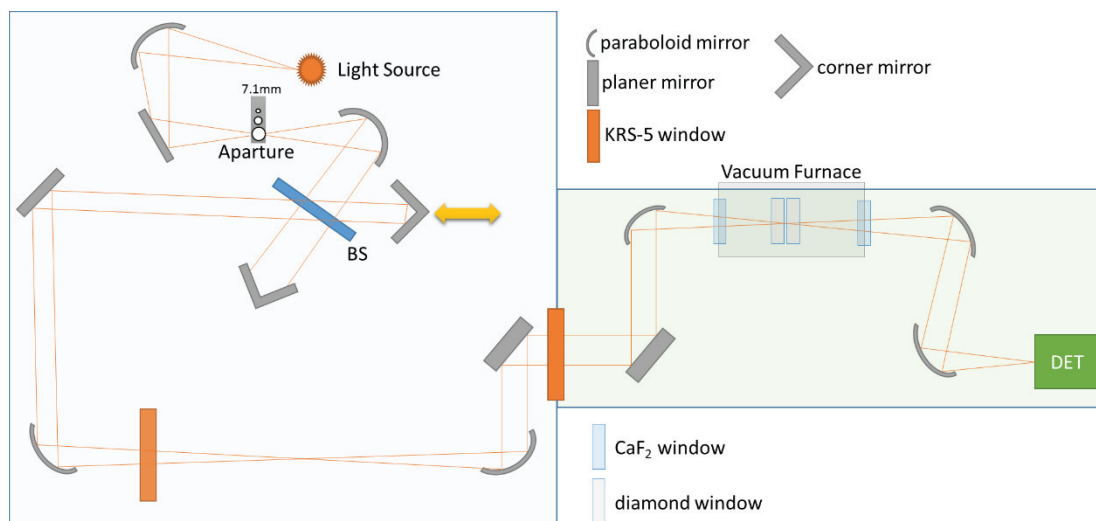


図 2-14 測定装置の光線概略図 左側の FT-IR 本体及び右側の電気炉及び検出器(DET) FT-IR 及び真空電気炉内は真空排気し、右側の外部光路中は乾燥窒素によるパージを行った。

2.3.7 高温高圧透過赤外分光装置の実証試験

本章では、水中での反応をその場観察する際に、測定対象となる試料以外の主要なバックグラウンドの成分である水自身の吸収を除す必要がある。このため、まずは水自身の吸収が飽和すること無く測定できる光路長の検討と、実際に幅広い温度・圧力条件下での水の赤外吸収スペクトル測定を行った。なお、本稿で測定された水自身の赤外吸収スペクトルの解釈については、第5章に補遺として記載した。

2.3.7.2 行路長によるスペクトル変化

以下の図2-15に本装置で測定した水の赤外透過率スペクトルの膜厚依存性を示す。水膜厚を規定するスペーサーとして0.5-30 μm のスペーサーを試作し、最適な膜厚を選定した。5 μm 以上の膜厚においては、水の伸縮振動がの吸収が飽和してしまい、透過による測定が困難であることが検証された。しかし、1000-2000 cm^{-1} 領域の指紋領域のみを使用する場合は、5-10 μm の膜厚を使用できることが示され、低濃度の有機物質の水和状態を調査することが可能であることが示された。なお、膜厚0.5 μm においては、水の吸収が飽和せずに測定できているが、安定したスペーサー材であるNi箔の入手及び加工が困難であるため、本研究における水膜厚は1 μm が最も適していると判断した。

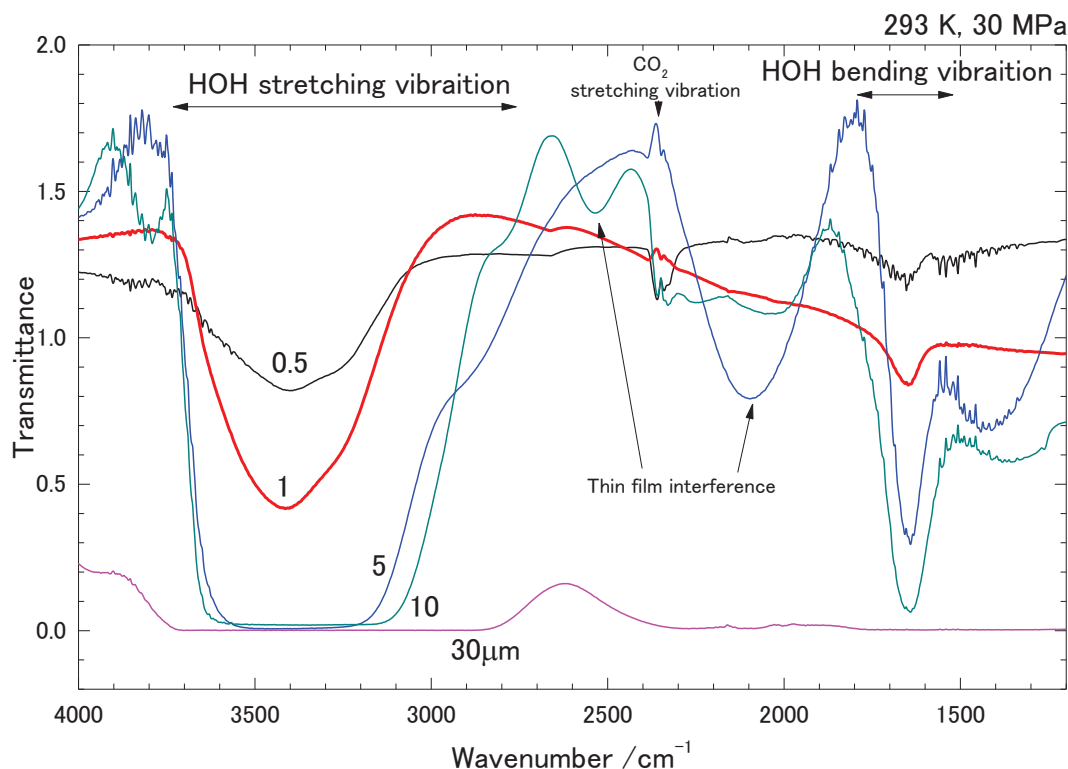


図 2-15 水の赤外透過率スペクトル膜厚依存

2.3.7.3 連続的な昇温・加圧によるスペクトル変化

大気圧下の $1\mu\text{m}$ の水膜に対して連続的な温度変化を与えた場合の水の吸収スペクトル変化を以下の図 3-10 に示す。293-393K の温度領域において、各スペクトルは 0.5K 毎に測定された。測定において 391K 迄は液相を保っていたが、これは、流路抵抗により水膜へ大気圧以上の圧力がかかっていたためと考えられ、その圧力は大気圧である 0.1MPa に加えて 0.085MPa の圧力が流路抵抗などによりかかっていたことが示された¹⁰。液相の吸収スペクトルにおいて、水の伸縮振動と変角振動に起因するブロードな吸収ピークがそれぞれ確認され、温度上昇に伴う密度減少により、吸光度が低下していく様子及び伸縮振動においては高波数側へのシフト、変角振動においては低波数側へのシフトが確認された。このことは、これまでの先行研究において報告されている Brubach¹¹ らや、Freda¹² らのスペクトル及びその変化に一致しており、先行研究に比べ高い SN 比により、特に変角振動において温度変化に対するスペクトル変化が系統的に捉えられていることが示された。

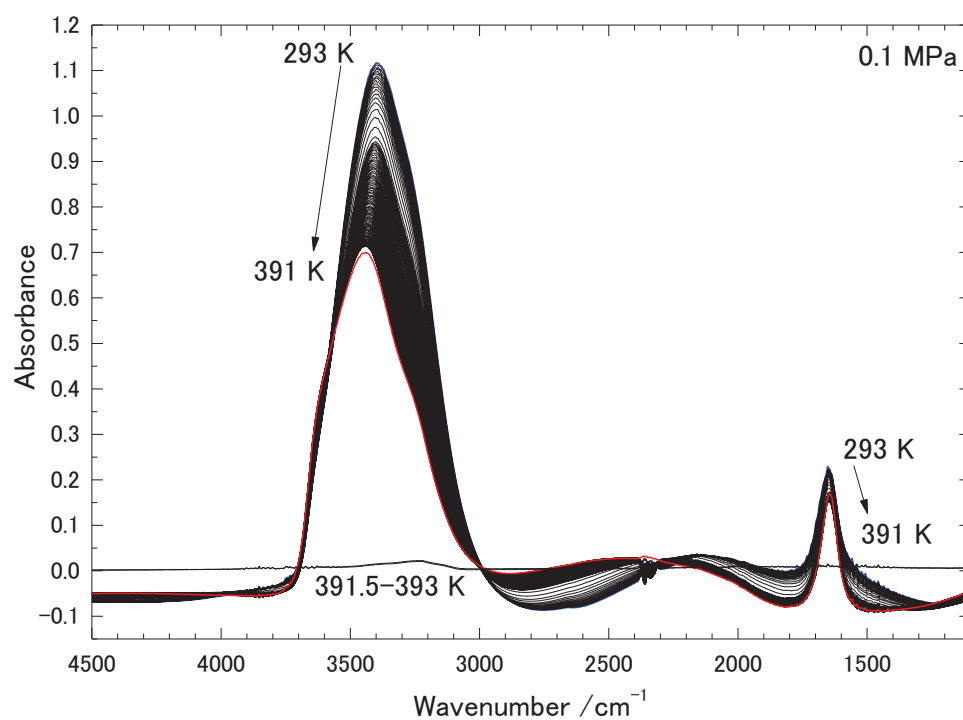


図 2-16 水の赤外吸収スペクトル(293-393K, 0.1MPa)

続いて、高圧(30 MPa)に保った状態で温度を 293-693K まで変化させた場合の 5K 毎の吸収スペクトル変化を示す。

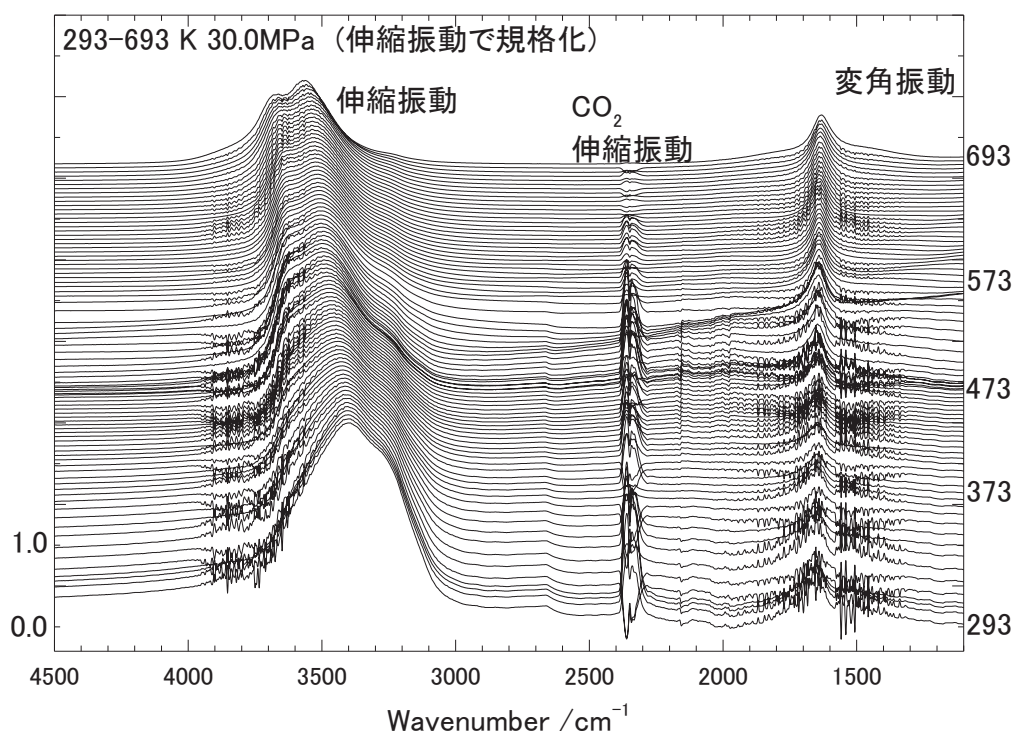


図 2-17 水の赤外吸収スペクトル温度依存性(293-693 K, 30.0 MPa)

図 2-17 は行路長 $1\mu\text{m}$ において 30.0 MPa の圧力下で 293-693K 迄の温度変化を与えたスペクトル変化である。この過程においては、圧力が高い状態で加熱を行うことで金ガスケットが大きく変形しセル長が伸びてしまうことが不可避であったため、伸縮振動の吸光度の最大値を用いて規格化を行っている。この過程での先行研究は、Tassaing ら¹³による透過赤外分光のものが挙げられる。定性的には彼らの実験結果に対して矛盾無く再現されていることが検証されたが、室温から超臨界状態までを連続的に同一の光学セルを用いて測定した例は確認されず、超臨界状態の変角振動の測定例はこれまでに無いデータとなる。また、Ikushima^{14, 15}らのラマン散乱分光による先行研究では、同様の領域を測定しているが、673K 以上の超臨界領域において変角振動が全く観測されていないのに対して本研究では明確に確認されていることが差違として確認された。また、全ての測定点での圧力が臨界圧力を超えているため、臨界温度に達しても図 2-16 で確認された一次相転移のようなスペクトルの不連続性は確認されず、連続的にシフト若しくは形状が変化していることが示された。

続いて、温度を 693K においた状態で、0.1 MPa の大気圧から加圧を行って

いった際の赤外吸収スペクトル変化を示す。

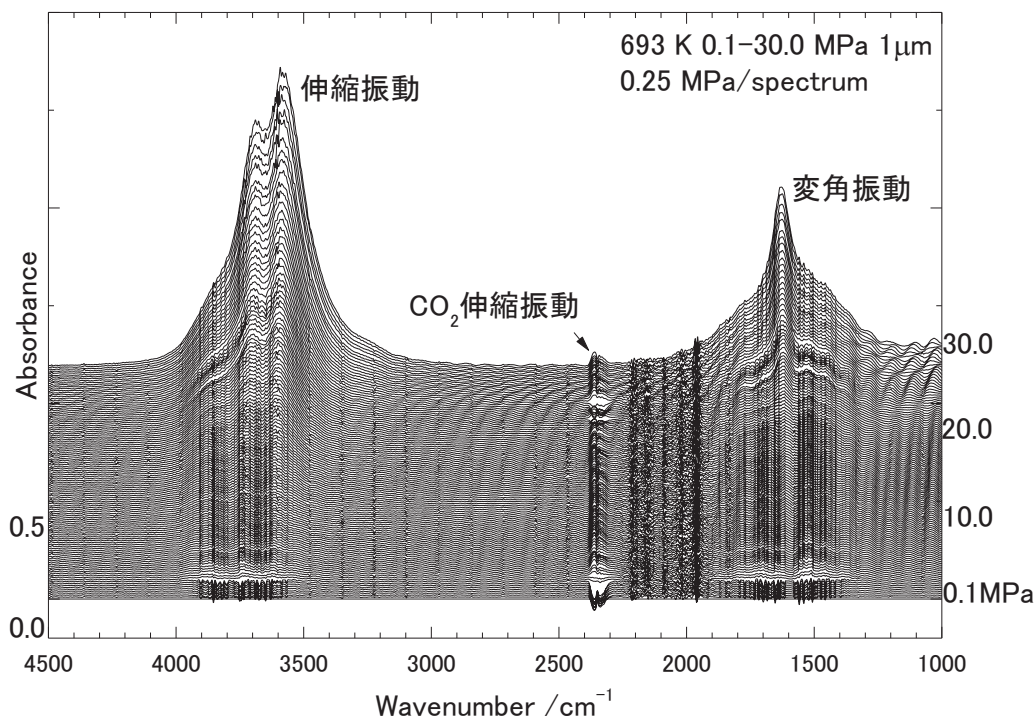


図 2-18 水の赤外吸収スペクトル圧力依存性(693 K, 0.1-30.0 MPa)

図 2-18 は行路長 $1\mu\text{m}$ において 693K の状態で圧力を 0.1-30.0 MPa の領域で変化させたスペクトル変化である。各スペクトルは 0.25 MPa 毎に測定を行った。まず、水蒸気から圧力を高めるに従い密度増大に伴う吸光度の増大が観測された。加えて、臨界圧力以上においてもスペクトルの不連続性は確認されなかった。この過程における先行研究は、Tassaing¹³ らや Vigasin¹⁶ らによる水蒸気の透過赤外分光、Yoshida¹⁷ らによる分子動力学シミュレーションが挙げられ、圧力増大に伴うスペクトル変化が観測されており、本研究での結果と一致する。しかし、低圧から超臨界状態までを同一の光学セルで系統的に測定した例は無く、本研究独自の結果である。

以上のように水の三重点近傍から超臨界状態を含む幅広い温度・圧力状態の水の赤外吸収スペクトルを測定し、その全てにおいて飽和すること無く測定が可能であった。即ち、これら全ての領域における水中での反応を測定し、反応の

バックグラウンドである水のスペクトルを除して純粋な試料のスペクトルを測定することが可能であることが示された。

測定された水のための赤外吸収スペクトルの解釈および導かれる水の構造については、現在論文投稿中の内容であるため、本文中では無く補遺にて記す。

2.4 結言

本研究では、高温高压環境下で送液を行い、反応その場を観察する赤外分光装置を作製した。光学セル本体はハステロイ合金とダイヤモンド窓、金パッキン、Ni 箔製スペーサーから構成され、赤外光を透過する 1 μ m の水膜を高温高压下においても保持し、広範囲の温度・圧力条件下の水を定量的に測定が可能であることが実証された。また、精密温調と液体クロマトグラフの送液システムを用いて、最大 0.5K 毎、0.25MPa 毎の連続的な赤外吸収スペクトルの測定を行うことで、臨界温度、圧力以上においては、超臨界状態への遷移は一次相転移のような不連続な挙動を示さず、連続的に変化していくことが確認された。

超臨界水を始めとした高温高压環境下において使用できる赤外透過基板材料として、Si 基板にダイヤモンドライクコーティングをした基板が優れていることが示された。

このことにより、様々な温度圧力条件下の水中で生起する反応を赤外分光で捉えることができるようになり、次章において金属薄膜と水との反応を解析する。

2.5 参考文献

- ¹ J. Chu, S. Xu, and D. Tang, *Applied Physics Letters* **43**, 1064 (1983).
- ² P. R. Griffiths, and J. A. De Haseth, *Fourier transform infrared spectrometry John Wiley & Sons*, (2007).
- ³ J. D. Barnett, S. Block, and G. J. Piermarini, *Rev. Sci. Instrum.* **44**, 1 (1973).
- ⁴ A. Egashira, T. Ube, Y. Hosoki, T. Harumoto, and T. Ishiguro, *Mater. Trans.* **54**, 1025 (2013).
- ⁵ P. W. Atkins, and J. d. Paula, *アトキンス 物理化学 (下) 第8版* (2009).

-
- ⁶ 平石次郎, フーリエ変換赤外分光法—化学者のための *FT - IR*, 学会出版センター, 213, (1985).
- ⁷ 工藤恵栄, 光物性の基礎, オーム社, (1977).
- ⁸ 洲之内源一郎, フーリエ解析とその応用, サイエンス社, 114, (1944).
- ⁹ 河合潤, 量子分光学, アグネ技術センター, 126, (2008).
- ¹⁰ W. Wagner, J. Cooper, A. Dittmann, J. Kijima, H.-J. Kretzschmar, A. Kruse, R. Mares, K. Oguchi, H. Sato, and I. Stocker, *J. Eng. Gas. Turb. Power.* **122**, 150 (2000).
- ¹¹ J. B. Brubach, A. Mermet, A. Filabozzi, A. Gerschel, and P. Roy, *J. Chem. Phys* **122**, 184509 (2005).
- ¹² M. Freda, A. Piluso, A. Santucci, and P. Sassi, *Appl. Spectrosc.* **59**, 1155 (2005).
- ¹³ T. Tassaing, Y. Danten, and M. Besnard, *J. Mol. Liq.* **101**, 149 (2002).
- ¹⁴ N. Matubayasi, C. Wakai, and M. Nakahara, *J. Chem. Phys* **110**, 8000 (1999).
- ¹⁵ 生島豊, 高圧力の科学と技術, **6**, 1, 24 (1997).
- ¹⁶ A. A. Vigasin, Y. Jin, and S. Ikawa, *Mol. Phys.* **106**, 1155 (2008).
- ¹⁷ K. Yoshida, N. Matubayasi, Y. Uosaki, and M. Nakahara, *J. Chem. Phys* **137**, 194506 (2012).

第3章. 透過赤外分光法による金属薄膜と水との反応その場観察

3.1 緒言

水熱反応は水と熱のみを用いて金属薄膜を微細な表面構造を持つ水酸化物や酸化物に改質することが可能であり¹⁻³、また、分解反応を利用して機能性を発現するナノ粒子の合成などに利用されている^{4,5}。例えば、Al 膜や Zn 膜の水熱反応では⁶⁻⁸、金属光沢が失われて光が透過するとともに、微細な表面凹凸構造が水熱反応によって生まれ、反射防止膜や触媒担持材料としての利用が期待されている⁹。この水と金属との反応は温度と圧力が大きなパラメータとなっており、一般的に高温・高圧の方が反応速度が速く、このような系の反応の場合はオートクレーブなどの閉じた反応系におけるバッチ処理が行われる¹⁻⁵。従って反応の研究は、温度、圧力、時間、内容物といったパラメータのマトリックスの各点を実験し、生成物を解析する手法が取られることが多く、実験的な反応機構の解明などが遅れているのが現状である。私も、これまで水熱反応の研究を行ってきたが、その反応機構及び反応条件については不明瞭なままであり、反応条件の最適化を図るためには、この水熱反応のその場観察による解析手法が必要とされていた。この水熱反応による変化を捉える手法として、結晶学的な知見を与える X 線回折や、透過型電子顕微鏡(TEM)による解析が挙げられるが、これらは水熱反応の本質である水酸基(OH 基)を検出することが困難であった。加えて、水熱反応で生成した水酸化物は結晶性が低いことが要因の一つに挙げられる。この水酸化物特有の OH 基に対して感度が高い分析手法としては赤外分光法がある。しかし、液体の水は大きな赤外吸収係数を示すため、赤外線を用いて水中での反応を捉えることは困難であった。このため、この赤外分光法を用いて水中での反応を捉えるためには全反射減衰法(ATR 法)が用いられてきた。しかし、この手法は ATR プリズム密着した試料の最表面の情報を測定している¹⁰⁻¹² ため、薄膜などでプリズムに密着させることで水との反応が起こらないという問題があった。

本研究では、この高温高圧環境下における水熱反応をその場測定できる装置を開発し、実際に Al 膜の水熱反応と、改質された膜の脱水過程の赤外分光その

場観察を行い、その反応過程を解析することを目的とした。

また、酸化マグネシウム(MgO)膜は、絶縁材や保護膜としてプラズマディスプレイを始めとする現代の電子デバイスにおいて利用されている。一般的に MgO 膜の作製には電子ビーム蒸着やスパッタリングなどの比較的エネルギー消費量の大きい手法が用いられている。そこで、既に Al 膜において実績があり、比較的容易な手法である水熱反応を用いることで、金属 Mg を水と反応させて水酸化物を形成させ、その後加熱による脱水により MgO 膜に改質することを試みた。しかし、Mg 膜を熱水で反応させると水との反応によって生成した水酸化マグネシウム $\text{Mg}(\text{OH})_2$ が生成するが、この生成物が直ちに水に溶解してしまうため、膜が消失してしまう。よって低温の過冷却水中で反応を行うことでこの溶出を抑制することが可能であるが、水との反応時に生成する水素の気泡により均一に反応が進行しないという課題が存在した。よって、本研究では開発した装置を用い、気泡の発生を抑制するために加圧した過冷却水中での Mg の水和反応そして、その脱水過程をその場観察し、低温高圧での反応条件を検討することを目的とした。

3.2 Al の水熱反応と脱水反応その場観察

3.2.1 実験方法

赤外光を透過するノンドープ Si 基板(4x4x0.2 mm)上に rf スパッタリング法で Al(99.9995%)薄膜を成膜した。膜厚は 25, 50, 100 nm とした。2 枚のダイヤモンド窓を有する IR 透過セル中に試料を封入し、膜側に Ni 製のスペーサーを挟んで圧することで、Al 膜とダイヤモンド窓の間に $1\mu\text{m}$ の水膜を実現した。上記のセルに超純水($18.2\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$)を $0.01\text{mL}/\text{min}$ で流した。なお、沸騰を防止するために 5.0MPa での加圧を行った。この状態の光学セルを真空電気炉内で $1\text{K}/\text{min}$ の昇温速度において 293K から 393K に加熱し、30 秒毎即ち 0.5K 毎の IR スペクトルを得た。またこの水熱処理後に、ダイヤモンド窓を外して 24 時間の真空乾燥を行った。その後、昇温速度 $1.67\text{K}/\text{min}$ において 283K から 823K まで加熱を行い、 1.0K 毎に IR スペクトルを測定した。

なお、Al 膜を成膜をしていないノンドープ Si 基板を試料と同様の測定を行い、バックグラウンドスペクトルとした。

加えて 368K の水中で 20 分間水熱反応を行った 100nm 厚の Al 薄膜と、市販

の boehmite 粉末(和光純薬製, 純度 98wt%以上)を測定し、参照スペクトルとした。

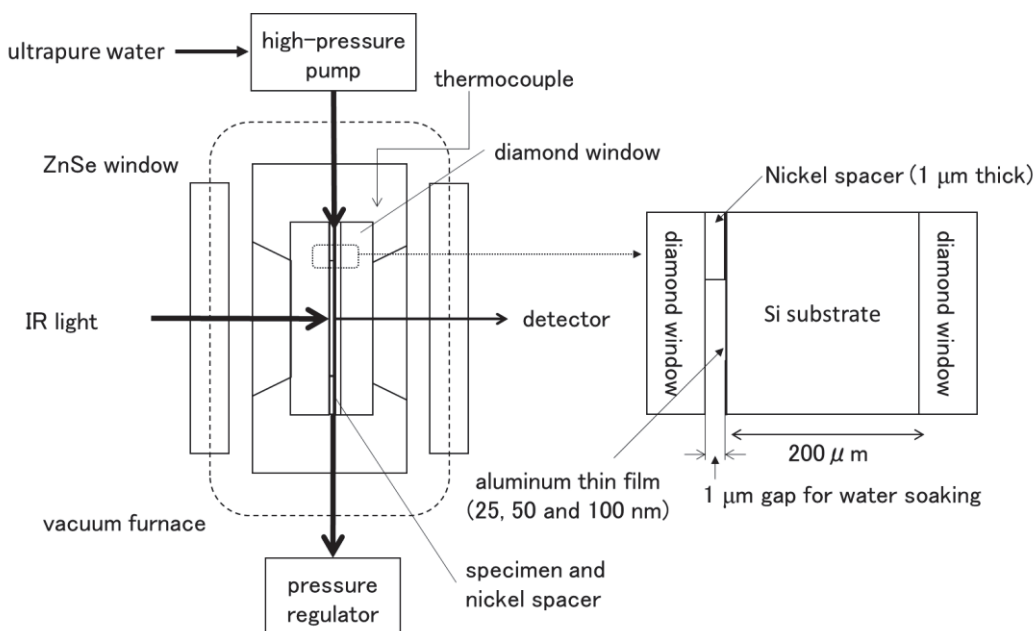


図 3-1 装置模式図

実験装置の模式図を図 3-1 に示す。IR スペクトルはフーリエ変換赤外分光光度計(日本分光, FT/IR-6200FV)を用いて測定を行い、検出器は MCT ミッドレンジ検出器を用いた。なお、送液システムは高速液体クロマトグラフ用の送液システムを用い、送液ポンプ(日本分光, PU-2080)、背圧制御弁(日本分光, BP-2080)を用いた。

試料の結晶構造を同定するために『成膜後の Al 膜』、『水熱処理後の膜』、『水熱処理後に真空加熱を行った膜』をそれぞれカーボン製マイクログリッド上に取り、透過型電子顕微鏡(TEM)(日本電子, JEM-2000FX)を用いて制限視野電子線回折を行った。

3.2.2 実験結果及び考察

3.2.2.1 Al 水熱反応その場観察

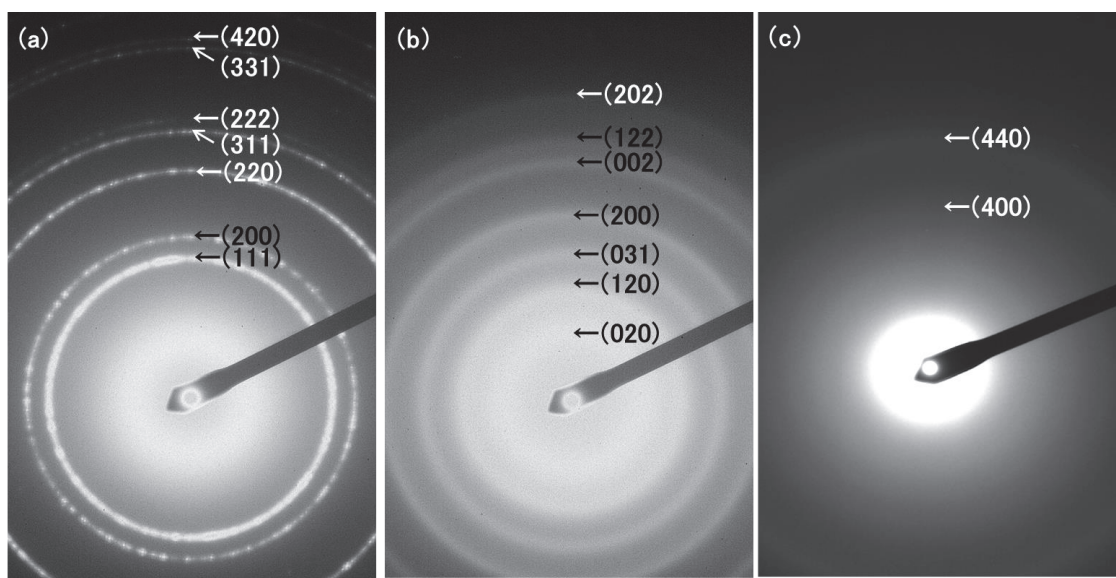


図 3-2 TEM による制限視野電子線回折写真

(a):成膜後 Al 膜 (b):水熱反応後の Al 膜 (c):boehmite 膜を真空加熱脱水した膜

図 3-2 は TEM による制限視野電子線回折写真を示す。成膜後の Al(FCC 構造 $a_0=0.40488\text{nm}^{13}$)膜(Fig.2(a))は 368K、20 分の水熱処理によって boehmite(斜方晶 $a_0=0.36936\text{nm}$, $b_0=1.2214\text{nm}$, $c_0=0.28679\text{nm}^{14}$)に改質された。そして 823K における真空加熱において γ アルミナ(スピネル型立方晶 $a_0=0.79112\text{nm}^{15}$)に改質されたことが確認された。しかし、水熱処理によって生成した boehmite、その後の真空加熱によって生成した γ アルミナは結晶性に乏しく、ハロー状の回折パターンを示している。

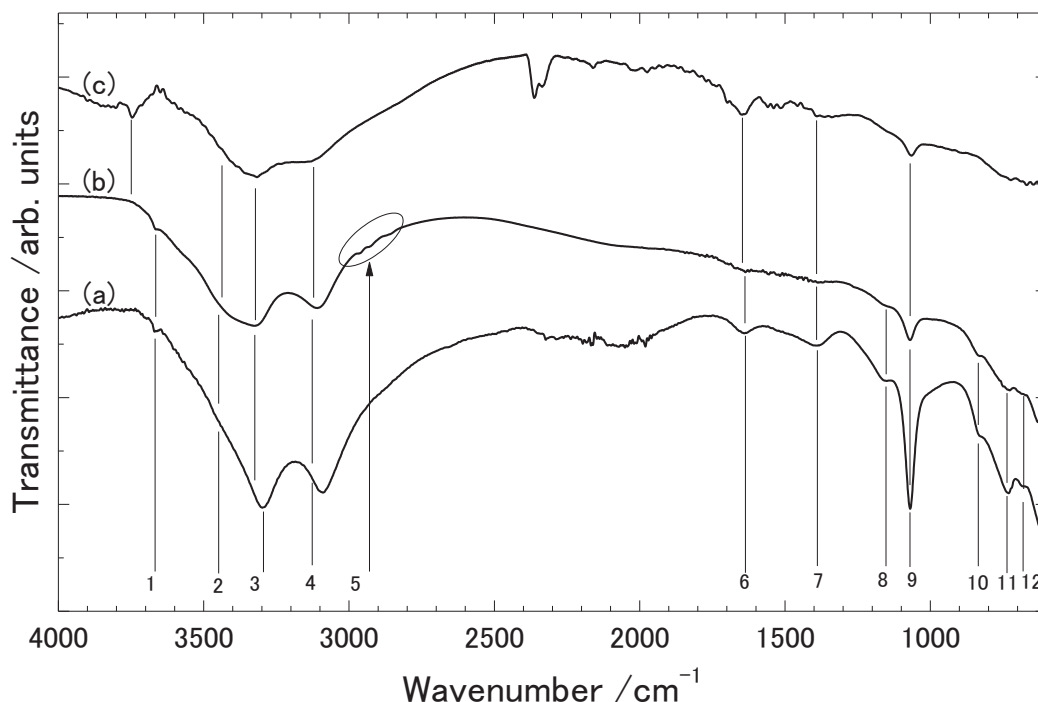


図 3-3 IR 透過スペクトルの比較 (a):市販の boehmite 粉末 (b):Al 膜(100 nm)を 368K 20 分間水熱反応させた膜 (c):Al 膜(100nm)を水中で 293-393K まで加熱した最後の測定スペクトル 図中のピークに記した No.は表 I に対応する。

図 3-3 は、IR 透過スペクトルの比較を示している。図 3(a)は市販の Boehmite 粉末を ATR 法によって測定し、透過率スペクトルに変換したものである。図 4-3(b)は 100nm 厚の Al 膜を 368K の水中で 20 分間水熱反応させたものの真空中での透過赤外スペクトルである。さらに図 4-3(c)は本研究で作成した装置を用いて 100nm 厚の Al 膜を反応させ、水中でのその場観察を行った最後の状態(393K)の IR 透過スペクトルである。

図中のピーク No.の帰属は文献¹⁶⁻²¹より行い、表 I に記した。

これら 3 種類のスペクトルの内比較的強度の強いピークが図中の番号で 3,4,8 であり、それぞれ、Al-O-H 非対称伸縮振動、Al-O-H 対称伸縮振動、Al-O-H 対象変角振動に帰属される。しかし、(b)と(c)のスペクトルにおける 3,4 のスペクトルは(a)に比べ高波数側にシフトし、ブロードニングしている。これは、膜に含まれる余剰な水のためであると考えられ^{19, 22}、この余剰な水によって純粋な乾

乾燥した boehmite ではなく、僅かに構造の異なる pseudoboehmite が生成していると考えられる²³⁻²⁵。

表 I ピーク番号とその帰属

(a):市販の boehmite 粉末 (b):Al 膜(100 nm)を 368K 20 分間水熱反応させた膜 (c):Al 膜(100nm)を水中で 294-393K まで加熱した最後の測定スペクトル
ピーク No.は図 3-3,3-4,3-7 においても同様の帰属である。略号は以下の通りである。

(wm): water molecule, (liqw): liquid water, (boe): boehmite, ---: not observed, asym. : asymmetrical and sym. : symmetrical.

Peak No.	wavenumber / cm ⁻¹				assignment	vibrational mode
	(a)	(b)	(c)	reference		
1	3668	3665	3746	3756 ¹⁶	H-O-H (wm)	asym. stretch.
2	---	3429	3413	3400 ¹⁶	H-O-H (liqw)	stretch.
3	3296	3322	3316	3296 ¹⁷ , 3297 ¹⁸	Al-O-H (boe)	asym. stretch.
4	3090	3108	3121	3085 ¹⁷ , 3090 ¹⁸	Al-O-H (boe)	sym. stretch.
5	1640	1639	1645	1595 ¹⁶	H-O-H (wm)	bend.
6	1391	weak	1391		unknown	
7	1149	1153	weak	1155 ¹⁷ , 1152 ¹⁸	Al-O-H (boe)	asym. bend.
8	1069	1069	1064	1074 ¹⁷ , 1081 ¹⁸ , 1072 ¹⁹	Al-O-H (boe)	sym. bend.
9	838	836	---	880 ¹⁹	AlO ₄ (boe)	stretch.
10	730	726	---	725 ¹⁶ , 742 ²⁰ , 746 ²¹	Al-O-H (boe)	out of plane bend.
11	682	683	---	671 ²¹	AlO ₆ (boe)	stretch.

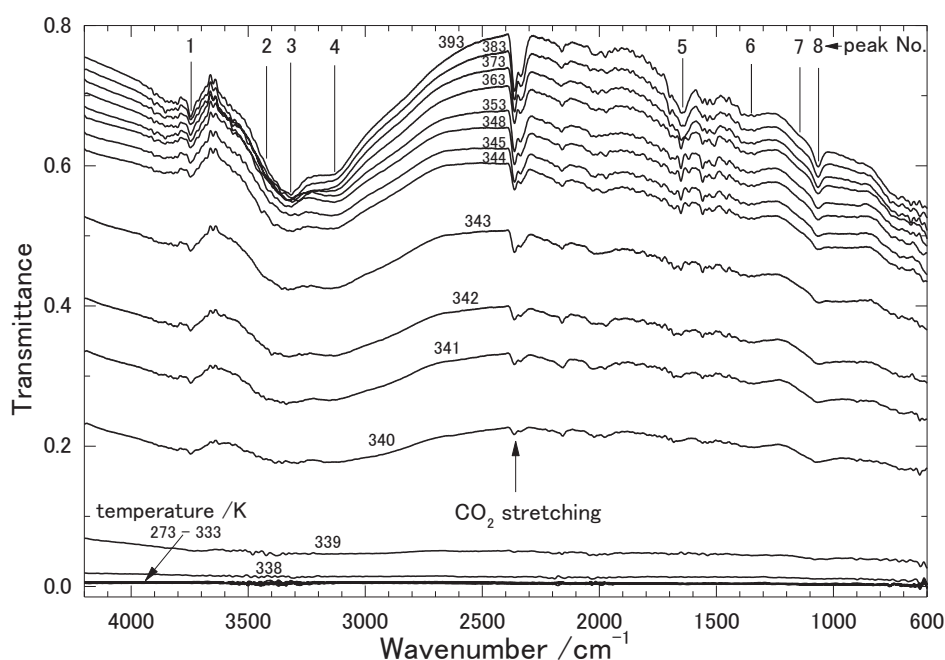


図 3-4 Al 膜(100nm)の水熱反応中の IR 透過スペクトル温度変化

図 3-4 は 100nm 厚の Al 膜の水中での IR 透過率の温度変化(293-293K)を示している。この図中でのピークの帰属は表 I 並びに図 4-3 に示したものと同一である。Al 膜は完全に不透明であったが、338K より反応が開始し、光の透過が開始し、345K まで透過率の急激な上昇が確認された。この際にピーク 3,4,8 で示した boehmite 特有の Al-O-H の吸収強度が増大していることが確認された。また、348K 以下の温度域において同程度の吸収を示していたピーク No.3 と No.4 であるが、348K 以上では No.3 のピークの方が大きな吸収を示している。これは、3413cm⁻¹ 付近に存在する液体の水の H-O-H 伸縮振動に起因するピーク No.2 に起因していると考えられ、この結果により、Al 薄膜の水熱反応は Al-O-H の層が形成された後にこの層間に水が浸透していくという 2 段階の反応であることが示された。このことは、本研究で開発されたその場赤外分光装置によって初めて示された事象である。

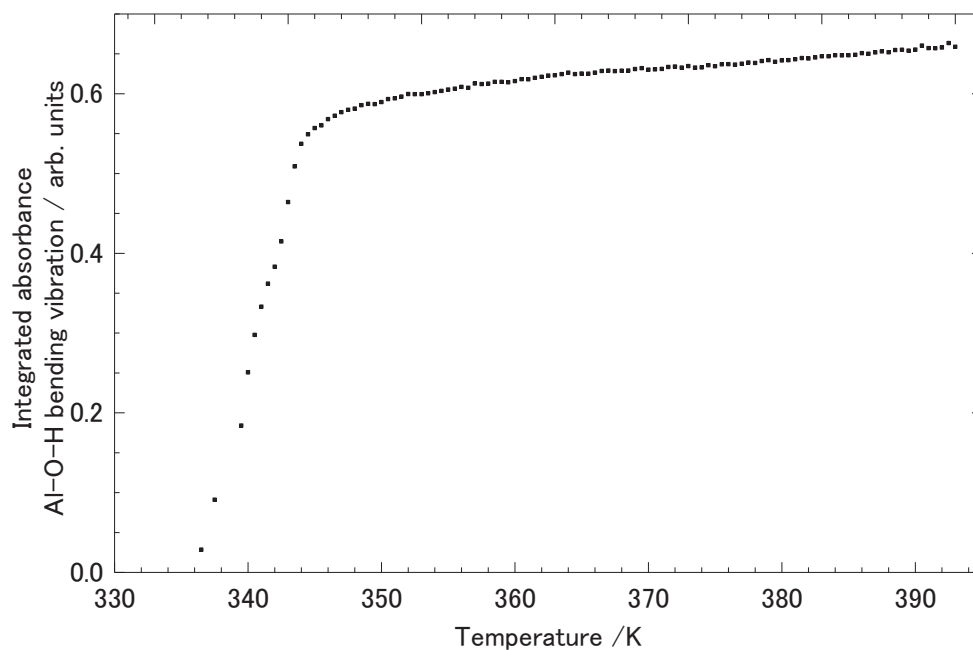


図 3-5 吸光度変換した Al-O-H 対称変角振動(ピーク No.8)の吸収ピークの高さの温度変化

また、生成された boehmite の相対的な量を評価するために、透過率を吸光度変換し、水の吸収ピークなど他のピークが重ならない Al-O-H 対称変角振動の吸収ピーク(No.8)の高さをプロットしたものが図 3-5 である。この場合に 900cm^{-1} から 1230cm^{-1} を結ぶ直線を基準として用いた。

さらに、成膜した Al 膜の膜厚が水熱反応に与える影響を調査した。

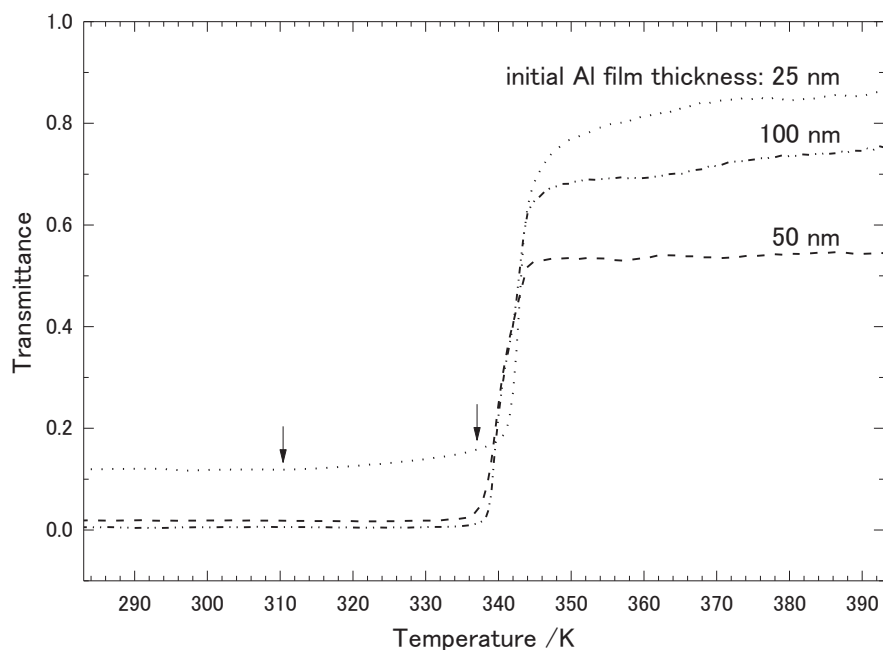


図 3-6 水熱反応の初期 Al 膜厚依存性 (4100cm^{-1} における透過率)

図 3-6 は Al 膜の膜厚を 25, 50, 100nm と変化させて同様に水熱反応させた場合、吸収がない部分である 4100cm^{-1} の透過率をプロットしたものである(図 3-4 参照)。ここでは透過率が急上昇する点が膜厚に依存せずに 338K 近傍に存在していることが示された。しかし 25nm 厚の Al 膜においては、312K から緩やかに透過率の上昇が確認され、前駆的な反応が起こっていることが示唆された。最終的な透過率が 25nm 厚、100nm 厚、50nm 厚の Al 膜の順となっている理由は、第一にこの波長領域における boehmite の反射抑制効果が薄いこと、第二に傾斜屈折率構造を発現して反射防止膜として機能するためにはメゾスコピック凹凸構造を発現するのが 100nm 程度の膜厚が必要であることである。これらのことから、50nm 程度の膜厚であると逆に反射率が増えて透過率が低下し、25nm においては元々の Al-O-H の量が少なかったため、Si 基板のみの透過率 (1.0)に近いものと考えられる。

3.2.2.2 Al 水酸化物脱水反応

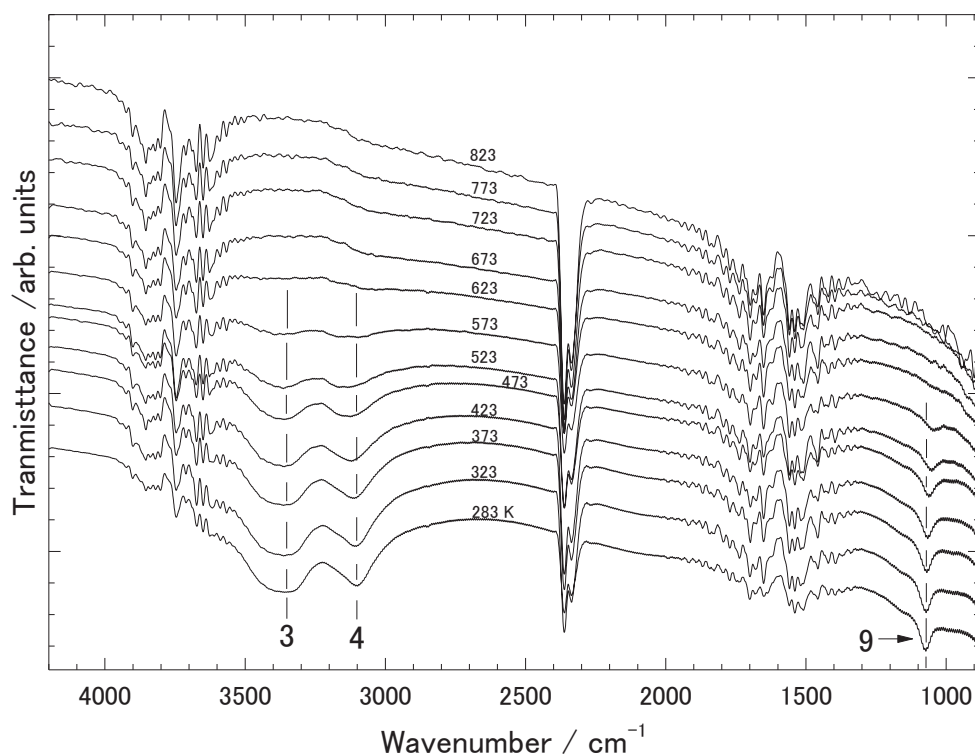


図 3-7 水熱反応によって作製した boehmite 膜の真空脱水過程における透過率変化

(図中のピーク No.は表 1 に対応する)

図 3-7 は 100nm 厚の Al 薄膜を Si 基板上に成膜し、水熱反応させることによって作製した boehmite 膜を真空加熱して脱水する過程を透過赤外分光で測定した透過率スペクトルである。Boehmite 中の Al-O-H の分子振動に起因する吸収ピーク No.3,4,8 が温度上昇とともに減少し 673K において完全に消失し、 γ アルミナへと改質した。このことは図 4-2 で示した TEM による電子線回折による結果と一致する²⁶⁻²⁸。

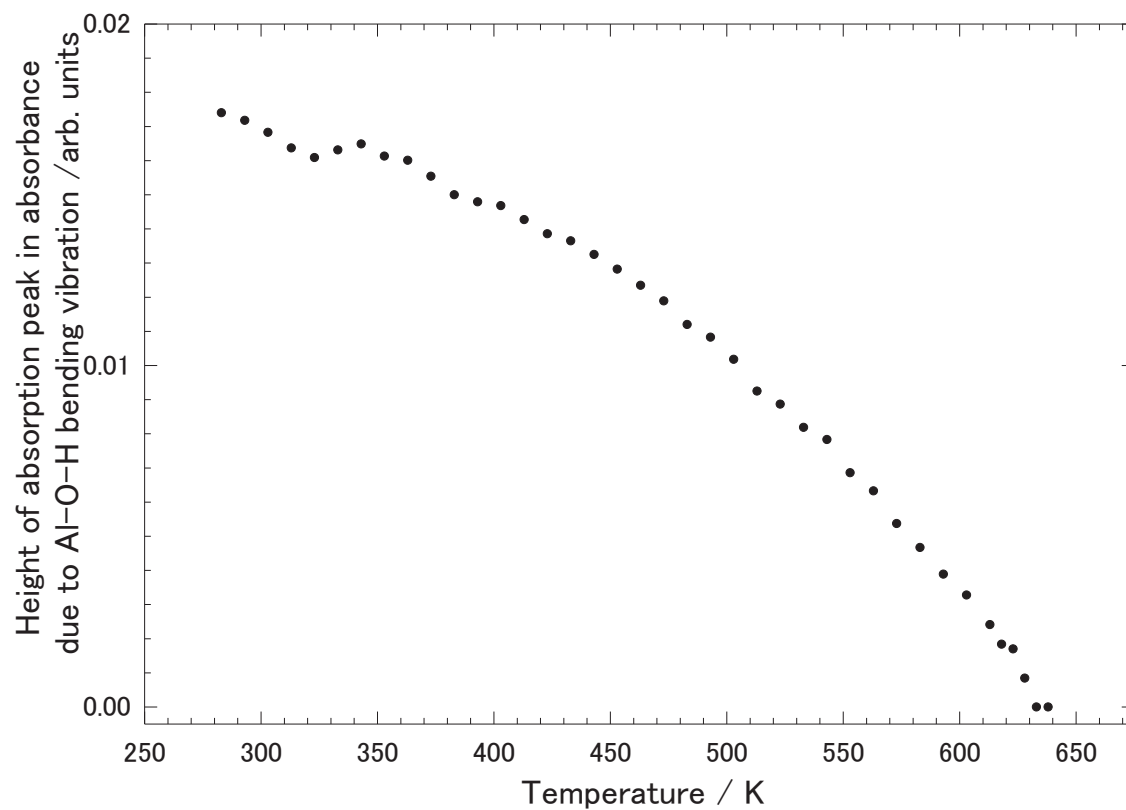


図 3-8 Al-O-H 変角振動の吸収ピーク高さの温度変化（脱水過程）

図 3-8 は boehmite の Al-O-H 対称変角振動の吸収ピーク (No.8) の比吸光度変化を図 3-5 と同様にプロットしたものである。加熱直後より脱水が連続的に進行し、633K において完全に Al-O-H の吸収が消失し、脱水が完了していることが示された。

3.3 Mg の水和反応と脱水反応その場観察

3.3.1 実験方法

赤外光を透過するノンドーパ Si 基板(4x4x0.2 mm)上に rf スパッタリング法で Mg(99.999%)薄膜を成膜した。膜厚は 100 nm とした。

Al 膜による水熱反応と同様に光学セル内に封入し、乾燥した状態で光学セルを真空チャンバー内に設置し、循環冷却水にてセル全体を 268K に保持した。この状態で超純水(18.2M Ω ·cm)を用いてセルを満たし、反応によって生成する水素の気泡を防止するために 5.0MPa での加圧を行った。この状態から透過赤外分光によるその場観察を 5 分ごとに行った。

またこの反応が終了した後に、セル内の水を抜いた後にダイヤモンド窓を外して 24 時間の真空乾燥を行った。その後、昇温速度 2K/min において 283K から 773K まで加熱を行い、2K 毎に IR スペクトルを測定した。

水和反応の測定には、Al 膜の水熱反応の際と同じ(日本分光 FT/IR-6200FV)に MCT ワイドレンジ検出器を有する赤外顕微鏡(日本分光 IRT-5000)を接続してこれを用いた。測定領域は視野の内 800 μ m 四方の領域を用いた。

それ以外の装置条件は Al 膜の実験と同一である。

3.3.2 実験結果及び考察

3.3.2.3 Mg 水和反応その場観察

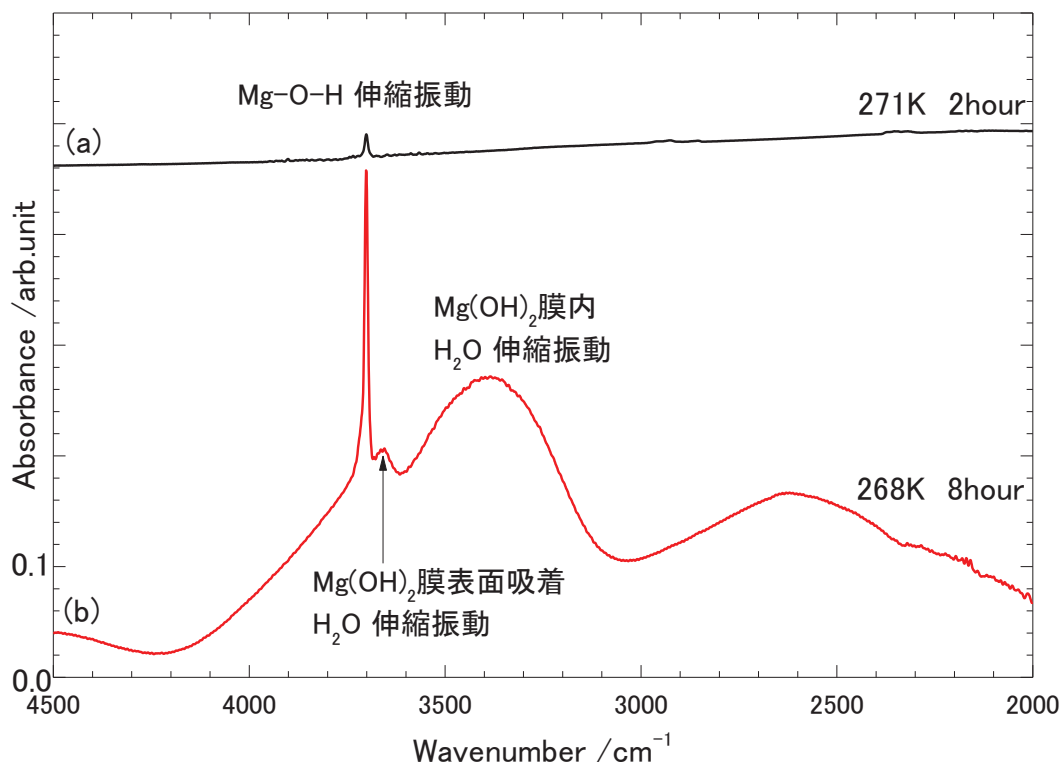


図 3-9 Mg 膜を水和処理した $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 膜の透過赤外スペクトル測定

(a)271K, 0.1MPa 2 時間反応させた Mg 膜、(b)268K, 5.0MPa において 8 時間反応させた膜を測定。どちらも反応は飽和に達し、(a)は膜を取り出して真空中で測定、(b)は水中でその場測定を行った。

図 3-9 に Si 基板上に成膜した Mg 膜を水和処理した $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 膜の透過赤外スペクトルを示す。(a)は従来の開放形の反応系において、271K での反応を行い、可視光透過率が飽和に達した 2 時間で取り出して、真空中での赤外スペクトルを測定した。(b)は本研究で開発した透過赤外分光装置を用い、加圧した過冷却水の状態である 268K, 5.0MPa の状態でその場測定を行い、反応が飽和した 8 時間後の水中での赤外スペクトルである。両者を比較した際に大きく異なる部分は Mg-O-H の伸縮振動に起因する吸収で、その基準からの高さの比において 8 倍程(b)の方が大きいことが確認された。これは、同じ 100nm 厚の Mg 膜から反応を開始したが、僅かな温度差によって生成した $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 膜の水中への溶出に差が現れたためと考えられる。大気中では反応中に発生する水素の気泡の

膜への付着を除くために、数回膜に振動を与える必要があるが、この際の衝撃で水が凍結することがあり、271K以下の温度にすることが困難であった。一方その場分光装置では、加圧を行い気泡の発生を抑制し、光学セル全体で0.01mL/minという僅かな水の流れを作っていたことから、過冷却からの凍結を防ぐことが可能であり、結果的に生成した $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 膜の水への溶出を抑制することとなった。しかしながら、温度が低いことによって反応が飽和に達するまでの時間が倍程度を要することも示された。また、Al 膜と同様に膜内に水の含浸が起きていることが確認されたが、後述する図 3-10 において、Al 膜のように明確な反応の段階が存在するのではなく、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 膜への改質と同時であることが示された。

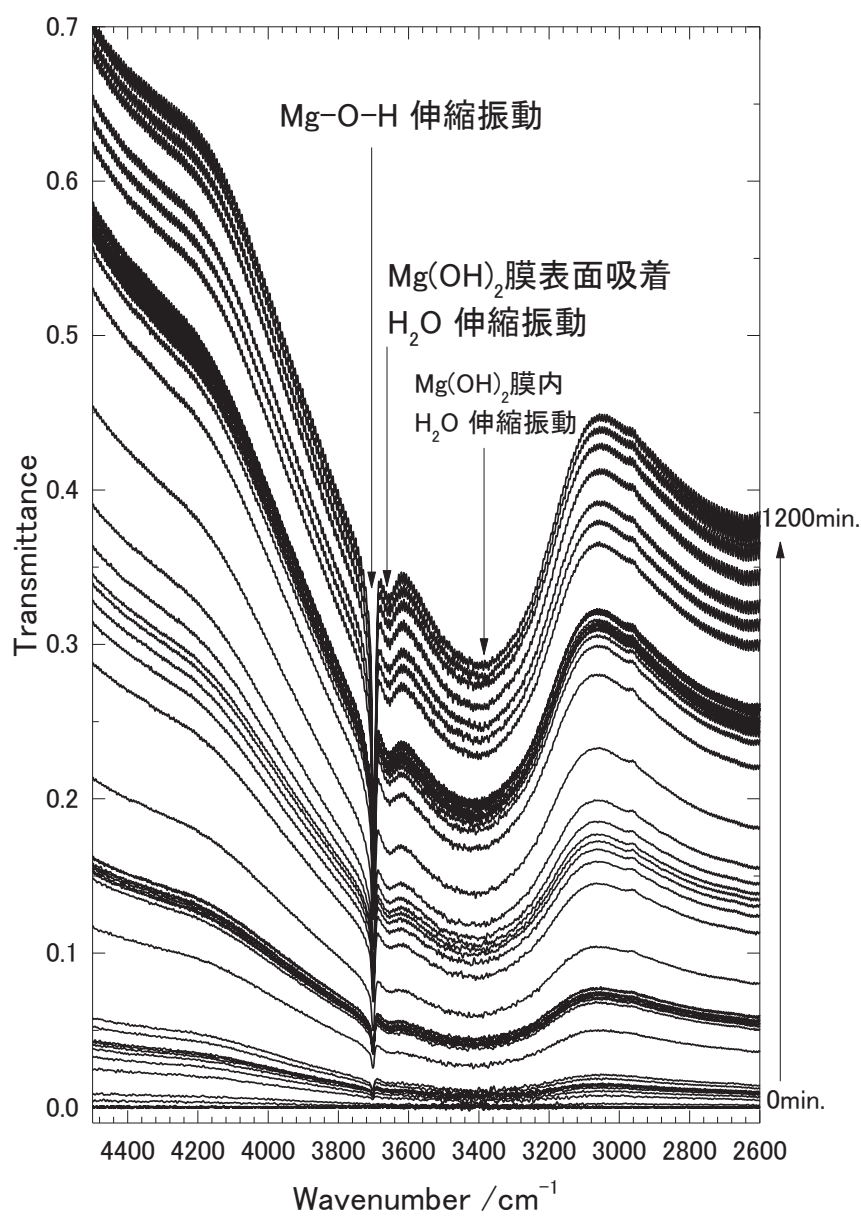


図 3-10 Mg 水和反応における赤外透過率変化

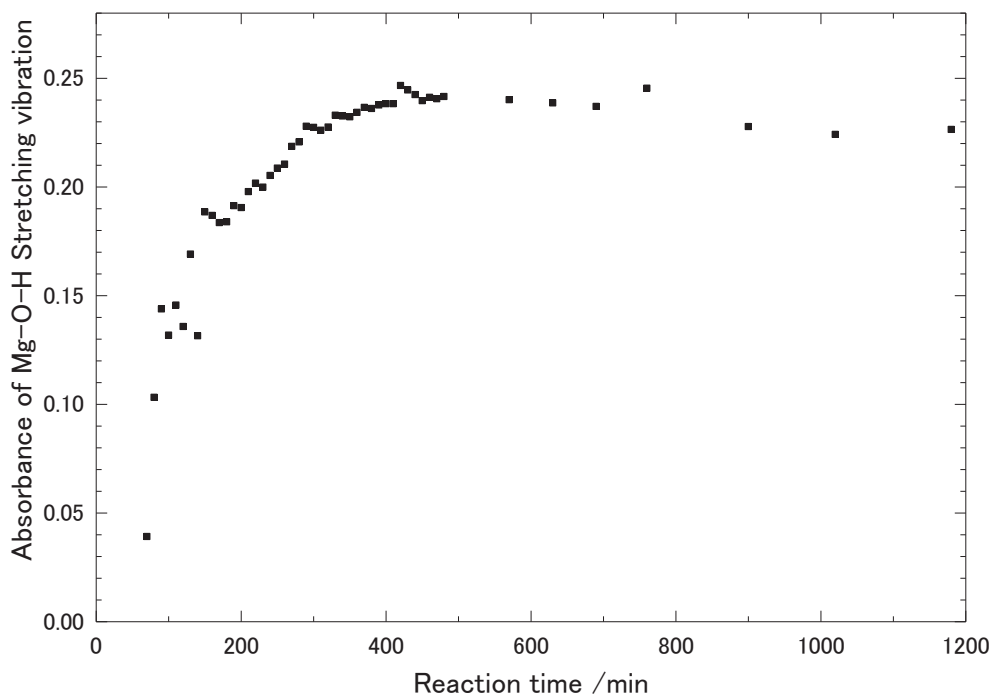


図 3-11 反応時間に対する Mg-O-H 伸縮振動の吸光度プロット(268K, 5.0 MPa)

図 3-11 において、Al 膜の場合と同様にベースラインを作成し、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ の生成した量を直接確認できる Mg-O-H 伸縮振動の吸光度をプロットした。その結果、反応が飽和に達するためには 480 分程度の時間を要しており、低温で反応速度が低下していることが示された。飽和に達し後に続けて反応を進行させることで、逆に吸光度が低下していることから、水中への膜の溶出が進行していると考えられる。

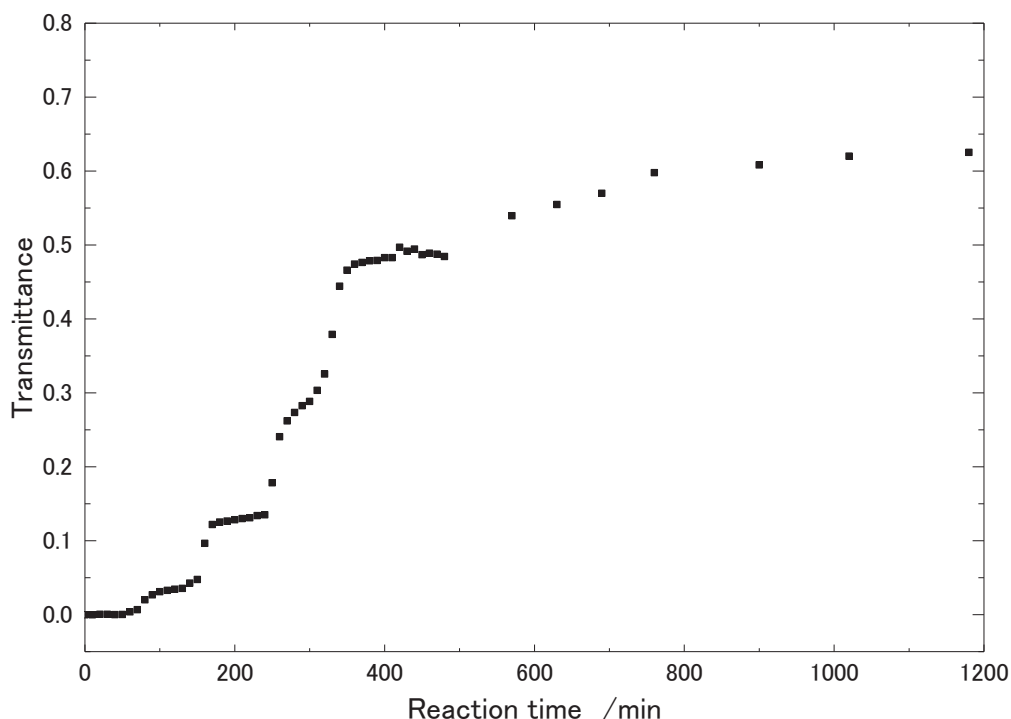


図 3-12 反応時間に対する 4200cm^{-1} における透過率 (268K, 5.0 MPa)

図 3-12 において、水の吸収帯の影響がない 4200cm^{-1} における透過率の時間変化を記した。その結果、400min 程度で透過率の上昇が一旦停止し、その後 100 分程度停滞を経た後に僅かな増大に転じている。図 4-10 と比較することで、この 500min 付近からの透過率向上は、 Mg-O-H 膜の溶出によるものであると考えられる、400min までの透過率の上昇が階段状であるのは、先ず、透明化する反応の基点が無数に生成し、そこから同心円状に透明化していく様子が顕微画像から確認された。これは膜厚勾配の薄い方から均一に透明化していく Al 膜とは異なる点であった。透過率が Si 基板に等しい 1.0 に達しないのは、 Mg(OH)_2 のメゾスコピック構造による反射防止膜の効果が赤外領域まで得られていないためであると考えられる。

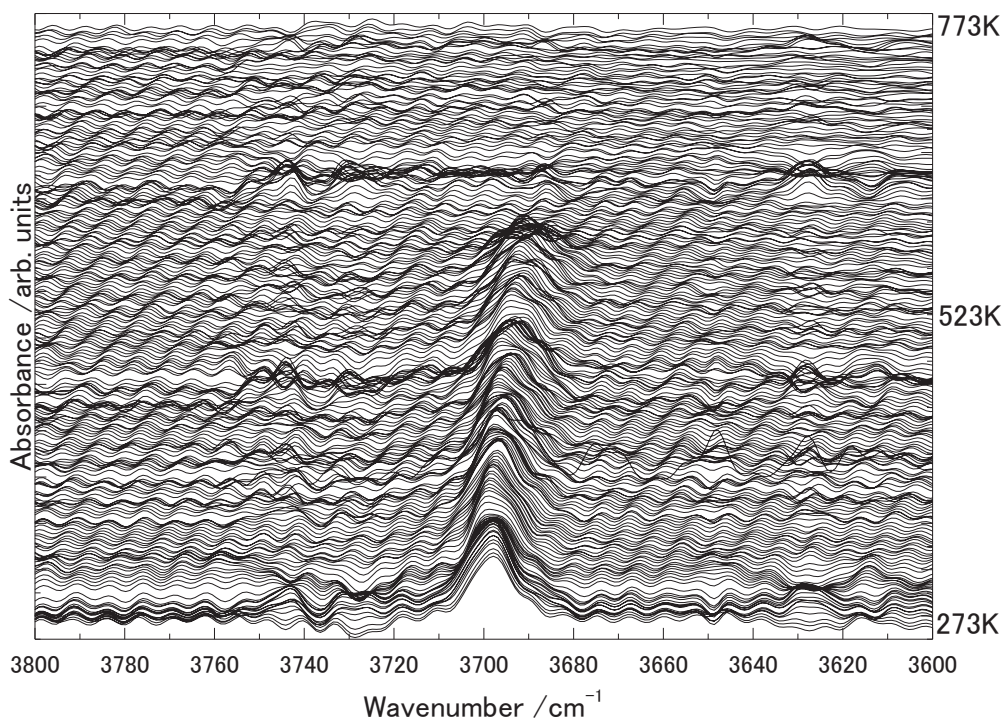
3.3.2.4 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 脱水反応その場観察図 3-14 真空加熱過程による $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 膜の赤外スペクトル

図 3-14 に真空中で加熱した場合の吸光度スペクトルの時間変化を示している。スペクトル全体に分布するリップルは、 $200\mu\text{m}$ 厚の Si 基板自身による薄膜干渉波形である。また、図 3-9 の水中では確認された膜内の自由水は、真空排気する際にほぼ完全に失われた。これを 600K 程度まで加熱することで Mg-O-H の吸収がほぼ完全に消失していることが示された。また、このデータから、 Mg-O-H の吸光度をプロットしたものを図 3-15 に示す。

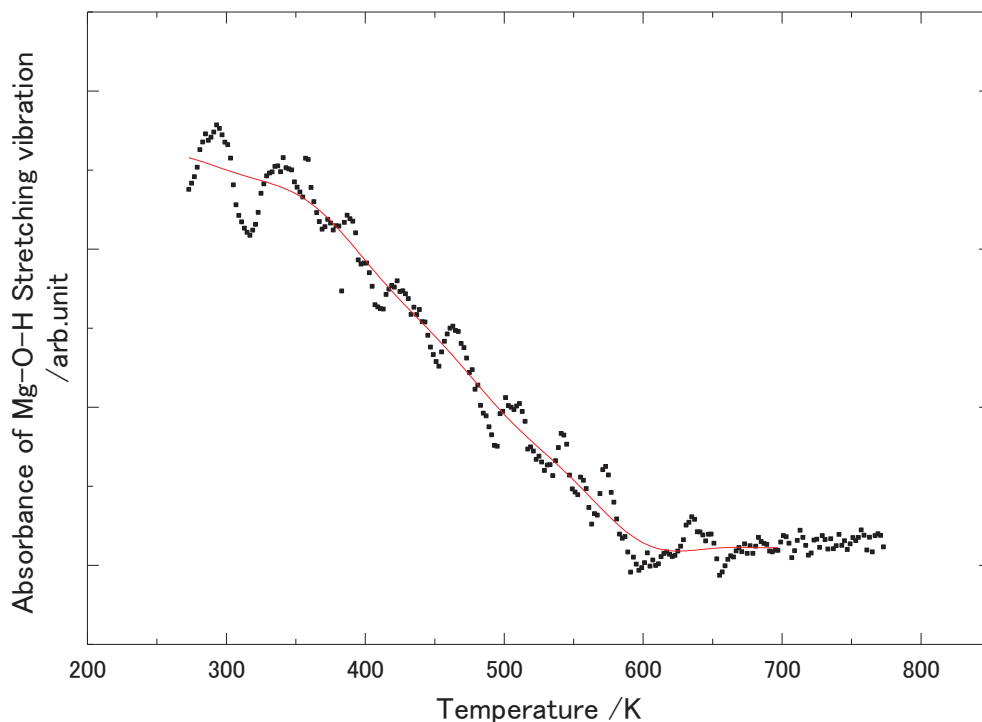


図 3-15 真空加熱過程による Mg-O-H 伸縮振動の吸光度変化

室温近傍では僅かに進行していた脱水が 323K 近傍より脱水が一定速度で進行し 623K でほぼ 0 になることが示された。この時には水酸化マグネシウム $\text{Mg}(\text{OH})_2$ から酸化マグネシウム MgO へ相転移していることが、TEM による電子線回折によって検証された(図 3-16)。

プロットの凹凸が激しいのは、ピークと図 3-14 に確認された薄膜干渉波形の重なりによるためであると考えられる。

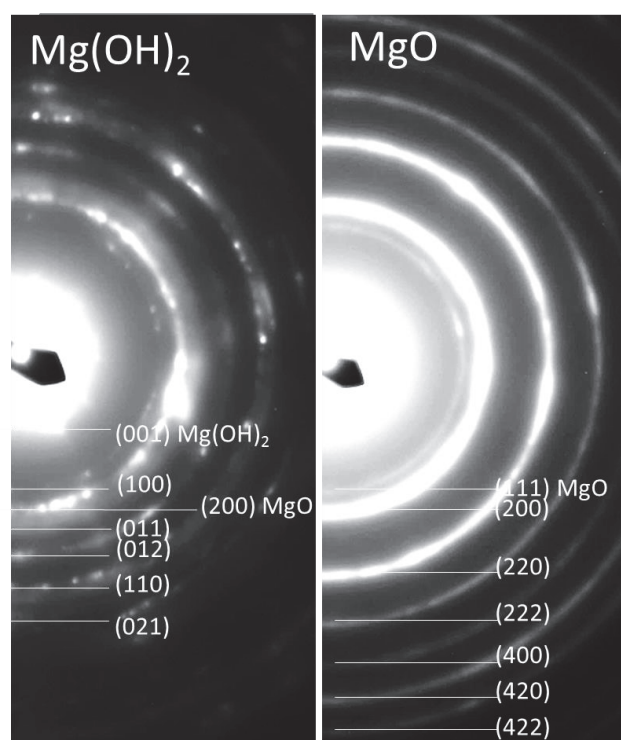


図 3-16 TEM による制限視野電子線回折写真
(左): Mg(OH)_2 , (右): MgO

3.4 結論

本研究では、閉じた反応系において透過赤外分光を行う装置を開発し、Al 薄膜の水熱反応と Mg 膜の水和反応を観察し、生成した boehmite 膜及び水酸化マグネシウム膜の脱水反応をその場観察した。

Al 膜においては Al-O-H の対称変角振動の吸収ピーク、Mg 膜の場合は Mg-O-H 伸縮振動を用いて反応の進行を定量的に評価することが可能であった。その中で、Al 膜の水熱反応過程が boehmite の生成と水の含浸という 2 段階の反応であることが示された。加えてそれぞれの水酸化物の脱水過程を水酸基を有する吸収ピークの吸光度を用いることで水酸化物から酸化物への改質過程の定量評価が可能であることが示された。

また、本研究によって開発した装置は反応その場においては膜に対して大量の水が存在しているにもかかわらず、水酸基の分子振動を直接捉え、さらに膜内へ浸透した水をも検出することが可能であることが示された。このことにより、本手法は水中で生起する反応をその場で捉える手法として有用であることが示された。

3.5 参考文献

- ¹ J. T. Klopprogge, L. Hickey, and R. L. Frost, *J. Solid State Chem.* **177**, 4047 (2004).
- ² T. Ma, M. Guo, M. Zhang, Y. Zhang, and X. Wang, *Nanotechnology* **18**, 035605 (2007).
- ³ R. Kiebach, N. Pienack, W. Bensch, J.-D. Grunwaldt, A. Michailovski, A. Baiker, T. Fox, Y. Zhou, and G. R. Patzke, *Chem. Mater.* **20**, 3022 (2008).
- ⁴ H. Nishizawa, T. Tani, and K. Matsuoka, *J. Am. Ceram. Soc.* **67**, C98 (1984).
- ⁵ M. Inoue, H. Kominami, and T. Inui, *J. Am. Ceram. Soc.* **75**, 2597 (1992).
- ⁶ T. Ishiguro, T. Hori, and Z. Qiu, *J. Appl. Phys.* **106**, 023524 (2009).
- ⁷ Z. Qiu, J. Shimanuki, Y. Hosoki, and T. Ishiguro, *MRS Proc.* **1231**, NN03 (2009).
- ⁸ Z. Qiu, Y. Nadamura, and T. Ishiguro, *Thin Solid Films* **518**, 5912 (2010).

- ⁹ A. Egashira, T. Ube, Y. Hosoki, T. Harumoto, and T. Ishiguro, *Mater. Trans.* **54**, 1025 (2013).
- ¹⁰ P. A. Brooksby, and W. R. Fawcett, *J. Phys. Chem. A* **104**, 8307 (2000).
- ¹¹ L. Cammarata, S. G. Kazarian, P. A. Salter, and T. Welton, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **3**, 5192 (2001).
- ¹² A. Rabenau, *Angew. Chem., Int. Ed. Eng.* **24**, 1026 (1985).
- ¹³ P. Villars, and L. D. Calvert, *Pearson's handbook of crystallographic data for intermetallic phases American Society for Metals Metals Park, OH*, (1985).
- ¹⁴ G. C. Gary, E. C. Charles, A. H. Douglas, and T. T. Rodney, *Clays Clay Miner.* **27**, 81 (1979).
- ¹⁵ R. S. Zhou, and R. L. Snyder, *Acta Crystallogr. Sect. B* **47**, 617 (1991).
- ¹⁶ D. S. Eisenberg, and W. Kauzmann, *The structure and properties of water Clarendon Press London*, (2005).
- ¹⁷ V. A. Kolesova, and Y. I. Ryskin, *J. Struct. Chem.* **3**, 656 (1962).
- ¹⁸ R. L. Frost, J. T. Klopogge, S. C. Russell, and J. Szetu, *Appl. Spectrosc.* **53**, 572 (1999).
- ¹⁹ G. Krishna Priya, P. Padmaja, K. G. K. Warriar, A. Damodaran, and G. Aruldas, *J. Mater. Sci. Lett.* **16**, 1584 (1997).
- ²⁰ A. Boumaza, L. Favaro, J. Lédion, G. Sattonnay, J. B. Brubach, P. Berthet, A. M. Huntz, P. Roy, and R. Tétot, *J. Solid State Chem.* **182**, 1171 (2009).
- ²¹ A. B. Kiss, G. Keresztury, and L. Farkas, *Spectrochim. Acta, Part A: Mol. Spectrosc.* **36**, 653 (1980).
- ²² R. L. Frost, and A. M. Vassallo, *Clays Clay Miner.* **44**, 635 (1996).
- ²³ B. R. Baker, and R. M. Pearson, *J. Catal.* **33**, 265 (1974).
- ²⁴ I. I. M. Tijburg, H. Bruin, P. A. Elberse, and J. W. Geus, *J. Mater. Sci. Lett.* **26**, 5945 (1991).
- ²⁵ R. Tettenhorst, and D. A. Hofmann, *CLAYS CLAY MINER. Clays Clay Miner.* **28**, 373 (1980).
- ²⁶ L. Abrams, and M. J. D. Low, *Product R&D* **8**, 38 (1969).
- ²⁷ P. P. Mardilovich, A. I. Trokhimets, and M. V. Zaretskii, *J. Appl. Spectrosc.* **40**, 295 (1984).

- ²⁸ J. T. Kloprogge, H. D. Ruan, and R. L. Frost, *J. Mater. Sci. Lett.* **37**, 1121 (2002).

第4章. 総括

水及び水中での反応を透過赤外分光測定は、水自身が示す大きな吸収係数により他の物質と比較して十分な研究が行われていなかった。特に温度・圧力を常温常圧の水から超臨界状態や水蒸気といった低密度の水の状態までを系統的且つ連続的にその場観察した例は確認されていなかった。

そこで本研究では、赤外線を用いて、温度・圧力を制御した水系の溶液を透過法により分光する場合の問題点を明らかにし、これらの問題を解決した測定装置を開発し、先ず反応の媒質である水において系統的な温度・圧力における測定手法の検討を行った。その後、水中で生起する反応として金属と水との反応、そして水酸化物の脱水過程をその場観察することで本装置の応用例を示した。本論文はこれらの結果について記したものである。

第1章では、本研究の研究背景、本研究の目的と意義、本研究の位置づけ、本論文の構成について記述を行った。

第2章では、本研究に必要である分光装置の原理について述べ、続いて常温常圧から高温高圧までの水及び水中で生起する反応を透過赤外分光でその場観察できる装置・手法の開発を行った。本手法が既存の装置に対する特徴は以下の3点が上げられる。

- 試料は赤外線を透過させることの出来る薄い水膜状である
- 試料の幅広い温度・圧力領域の測定が可能であり、送液も制御下にある。
- 設定できる全ての温度・圧力条件下において、水の伸縮振動と、変角振動を同時に捉えることが可能な測定波数領域を有する(8000-900 cm^{-1})。

上記3点を実現するために赤外透過率に優れ、耐熱耐圧製に優れたCVDダイヤモンド製光学窓を2枚使用し、その窓の間の隙間を1 μm 厚のNi製スペーサーを使用して圧することで1 μm の行路長を有する光学セルとした。セルボディーはハステロイC-276合金製とし、693K, 30MPaの超臨界水の状態においても上記1 μm の行路長を維持し、定量的な測定が行えることが示された。なお、測

定領域と波数分解能は従来の赤外分光法、ラマン散乱等に比べて優れており、最大で 0.5cm^{-1} の分解能において $8000\text{-}900\text{cm}^{-1}$ を同時に測定することが可能であった。また、高速液体クロマトグラフ用の送液ポンプと背圧制御弁を接続することで、 $\pm 0.1\text{MPa}$ の精度と脈流の無い送液が可能となった。このことは第3章において僅かな衝撃で凍結が生じる過冷却水においても安定して送液が可能であったことから示された。また、液体水、超臨界水、水蒸気の3つ状態を温度・圧力を系統的且つ連続的に変化させた状態での水の伸縮振動と変角振動の赤外吸収スペクトルを同時にその場測定することが可能であった。即ち幅広い温度・圧力範囲の水中において進行する化学反応をその場で捉えることが出来る装置の開発に成功した。

第3章では本研究で開発した装置の応用例として、これまで赤外分光では困難であった水中で起きる金属と水との反応をその場観察することで反応機構を調査し、続いて強い OH 基の吸収特性を利用して水酸化物膜の脱水反応を捉えることを行った。Al 膜との水熱反応過程においては、Al-O-H 結合並びに水の OH 吸収を解析することで加熱過程における段階的な反応過程が初めて示され、Mg 膜との過冷却水中の反応では、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 膜が生成した量を Mg-O-H 結合の吸収から直接その場で見積もることが可能であった。また、熱重量測定等が困難な水酸化物薄膜の脱水過程をその場観察することが可能であることが示された。

以上の研究結果により、水に関わる諸反応のその場観察において本研究で開発した装置の有用性が示された。本研究では金属と水という無機の化学反応を取り扱ったが、有機高分子の加水分解反応、海底の熱水噴気孔を再現したアミノ酸の合成過程等といった高温高压の水と有機分子の反応をその場観察することは、本装置の応用可能性を十分に広げるものであり、今後の研究発展が期待される分野である。

水の赤外吸収スペクトルの解釈(補遺)

液体水における微視的構造モデル

水分子は H_2O という単純な構造でありながら、凝集系では水分子間に水素結合を形成することで同程度の分子量の化合物に比べ高い沸点、277K における密度極大点などの特異な物性を示す。これらの特異的な物性を液体水中の水素結合による構造から説明する試みは古くより行われ歴史的に、水素結合による局所構造の概念を持続時間のスケールで分類したのは、Kauzmann¹ である。彼は ($< 10^{-14}$ s) 程度の瞬間的な構造を I(instantaneous) 構造、分子振動 ($10^{-13} - 10^{-10}$ s 程度の持続時間) によって形成される構造を V(vibration) 構造、分子拡散 ($> 10^{-4}$ s) によって形成される構造を D(diffusion) 構造と定義した。

この定義における D 構造を最初に提唱したのは Röntgen^{2, 3} であり 1892 年のことであった。彼は X 線の発見以前は熱力学の研究を行っており、当時世界的にも産業革命による蒸気機関の発明による熱力学の研究が非常に盛んであった。その中で彼は、液体の水は氷のような構造と未知の構造の 2 成分からなるという説を発表し、このモデルは現在”混合物モデル”とよばれ、液体水のクラスターモデルを支持するものである。このモデルは、密度の低い氷と、密度の高い液体の混合物であり、その比率変化により 277K の密度最大点を矛盾無く説明できる物であった。後の 1933 に Bernal と Fowler^{4, 5} は X 線回折を用いて、その回折パターンを様々な理論モデルによる回折パターンと比較し、液体水は氷を形成する連続した四面体構造が歪んだものであるというモデルを発表した。これは”連続体モデル”として知られている。

以下に液体水の D 構造、V 構造、I 構造においてこれまで行われてきた研究例と明らかになった点と、不明瞭な点を純に述べる。

X 線・中性子線を用いた回折、核磁気共鳴(NMR)による測定

D 構造の実験的な研究には X 線や中性子線の回折や NMR 等が用いられる。

回折法では、散乱体からの回折角及び強度を観測するが、結晶とは異なり長周期配列を持たない液体は原子位置が刻々と変化する。しかし、その速度は X 線の周期に比べると十分に遅く、その瞬間的な構造の時間平均が観測されること

になる。この構造の時間による分布を、原点にある原子から他の原子までの一次元の距離 r とその確率によって記述した動径分布関数を用いる。この動径分布関数上のピークは原子間の距離を示し、このピークの面積をガウス関数で近似したものが配位数となる。この研究に関しては X 線の散乱強度の低い水蒸気等の低密度相を除く凝集相の水について低温低圧から高温高圧まで系統的に測定されており、X 線においては Gorbaty(298-773 K, 100 MPa)らや Ikeda(300-700 K, 0.0-9.0 GPa)らの報告があり、水中に存在する水素結合は温度上昇に伴い減少するが、超臨界状態(647K, 22.1MPa⁶ 以上)においても存在しているということである^{7,8}。中性子線回折では Postorino(593 and 693K, 10 and 80 MPa)らや Tromp(593 and 693K, 10 and 80 MPa)らの研究による超臨界状態での水素結合の完全消失説^{9,10}があるが、Chialvo らのシミュレーションや他の手法による実験によって超臨界状態において水素結合は液相に比べ減少するものの完全消失は否定されている¹¹⁻¹⁴。

NMR 分光では、水のプロトンのケミカルシフトのピーク位置及びカップリングによる形状を解析することで、プロトンの電子状態即ち水素結合を直接的に観測することが可能である。Hoffmann らが 423-873K, 0.25-40MPa において水のプロトンのケミカルシフトが温度と圧力に依存して変化するが、気相では温度依存が確認されず、超臨界状態は圧力依存が顕著であることが報告された。さらにこのケミカルシフト量から水素結合割合を評価し、超臨界水中では 3 割弱が水素結合していると論じている¹⁵。

また、Matsubayashi らも 303-673K の 0.19-0.6g/cm³ という領域においてプロトンのケミカルシフトが温度上昇に伴い変化し、超臨界水中ではほぼ一定の値になることにより、超臨界水中での水素結合の存在を示唆している。また、Hoffmann らと同様にケミカルシフトから 1 水分子あたりの平均の水素結合数 n_{HB} の計算を行い、超臨界水中の n_{HB} が 0.6-0.7 であるとした^{13, 14}。さらに、水分子の回転の寿命時間が数十 fs のオーダーにあることを示した¹⁶。これら NMR の結果で共通していることは、従来の水素結合の有無という二値から連続量として定量的に記述できる量であることが示され、その水中での水素結合数は温度・圧力依存を示し、超臨界水中においてもその存在が確認されたということである。

ラマン散乱分光を用いた測定

本研究で行う赤外分光やラマン散乱分光は、液体水の V 構造を調査するために長い間用いられてきた。ラマン散乱分光では水の吸収の影響が小さいことから、試料の形状の制約が赤外分光に比べ少なく、水の振動分光の研究においては一般的な手法であったためである。特に低温常圧(245-373K, 0.1MPa)の液体の水においては水分子中の OH 伸縮振動に起因する吸収ピークの形状の温度依存性を調査した文献が古くより確認され、 3370cm^{-1} 近傍に現れる等吸収点を自由な水分子と水素結合した水分子の境界として 2 成分に分離し、その比率を議論した物が多いが¹⁷⁻²⁰、吸収ピークの複雑な形状を説明できないこと、等吸収点が温度、圧力により移動する等、完全なモデルとは言えないと考えられる。また、Ikushima らによって室温の状態から高温高压の超臨界水までの研究(373-733K, and 0.1-40 MPa)が行われ、水素結合状態が大きく変化する臨界点近傍において、水素結合の崩壊に伴い伸縮振動のピーク位置がブルーシフトし、FWHM が減少することが示された²¹。Walrafen らは、(373-673K)の気相状態の研究を行い、上記の等吸収点のモデルから臨界点での Monomer と Dimer の比率が 3:7 であると導いた²²。また、Tominaga らは、(330, 480 and 650K, 25 MPa)において 180cm^{-1} 近傍の分子間の水素結合した O---H 伸縮振動、即ち水素結合そのものに起因する吸収が温度上昇により消失していくと論じている²³。

赤外分光法を用いた測定

赤外分光では、水の赤外吸収係数の大きさと、環境中に存在する水蒸気の影響のため、高密度の液体から、低密度である水蒸気、超臨界水を同一の測定系で測定した例は我々の知る限り存在しない。Brubach らは(267-320K, 0.1MPa)の温度領域において、Stretching, bending, libration, hydrogen bond stretching の 4 つの振動状態を測定している。このうち水の伸縮振動スペクトルを 3 成分にカーブフィット分離しそれぞれの吸収要素の帰属を行っている²⁴⁻²⁶。それぞれの吸収面積割合において温度依存性が認められ、温度上昇に伴い水素結合が減少して、小さなクラスター成分に分解していく、という彼らの提唱するモデルは室温近傍の水の構造を良く記述している。しかし、伸縮振動以外の議論及び室温以上の高温高压状態における言及はされていない。高温状態の水蒸気については、Vigasin らによる伸縮振動の研究(650,673K, 0.1-1.3MPa)、Jin らの伸縮

振動の 2 倍音(NIR)の報告(373–673 K、2–40 MPa)があるが、どちらも低密度の水蒸気は大部分が monomer で構成され、圧力増大とともに dimer の割合が増大するとしている^{27, 28}。高温高压の超臨界状態における研究は Tassaing (-653K, -25MPa)らと Abe (-673K, -50MPa)らの報告があり、前者では、超臨界状態では水のブロードな伸縮振動ピークの内部に monomer、dimer、trimer、tetramer が存在するとして、その帰属を Bégué らの計算で行っている²⁹⁻³¹。後者では、伸縮振動ピーク位置に温度依存と圧力依存が確認され、水の構造が変化していると論じている^{32, 33}。

分子動力学計算を用いた研究

これら計算による構造の研究は、有限の温度における計算であることから、分子動力学計算(MD)が主流であり、計算によって得られた動径分布関数や、振動数解析により、それぞれ実験的な手法による結果と比較してその構造を議論している。Marti らは、水素結合数 n の計算を行い、室温付近では n_4 (四面体構造)が主成分で、超臨界状態では n_1 (dimer)、 n_0 (monomer)が主成分となると論じており、速度自己相関関数のフーリエ変換から、振動スペクトルを計算している³⁴。さらに、振動スペクトルにおいて水素結合が存在しなければ、温度上昇による伸縮振動のピークシフトが起こらないことも示している³⁵。Yoshida らは、MD 計算においてダイポールの自己相関関数スペクトルが Vigasin らや Tassaing らの赤外分光の結果と一致するとしている。さらに高温の気相及び超臨界状態において回転振動準位の変化を論じたうえで、平均の水素結合数 n_{HB} を算出し、dimer による寄与が大きく、水素結合数が 5 を超える大きな水の集合体は存在しないとしている^{36, 37}。

また、バルクの液体水の記述は困難であるが、小規模な水クラスター($(H_2O)_n$, $n=1-6$)の構造と振動状態を詳細に分析するためには、第一原理分子軌道(ab-initioMO)計算が有用であり、Begue らが実測のスペクトルとの比較を行っており、本研究においても計算を行い、比較した。

超臨界状態

超臨界状態は、状態図上の臨界点より温度・圧力が高い状態であり、気液相転移を経ずに密度が温度と圧力によって変化する。この物性は気体と液体の中間

であると記述されるが、臨界点近傍ではこれら二相の密度が等しくなることから、互いに混じり合うようになる。相転移点が存在しないため、密度を気体に近い状態から液体に近い状態までを温度・圧力というパラメータで制御することが可能である。

現在最も身近な超臨界流体の一つである超臨界二酸化炭素は 1869 年に Andrews によって初めて発見された³⁸。当初は気液界面のメニスカスの消失という現象に注目されたが、超臨界流体が持つ高い溶解力、浸透性、熱伝導度といった特徴に加え、二酸化炭素の臨界点が比較的工業的に利用しやすい温度・圧力(304K、7.38MPa³⁹)であったことから、現在抽出、洗浄などの分野で幅広く用いられている。しかしながら、我々が測定対象とする水の臨界点は二酸化炭素等の一般的な物質に比べ非常に高く(647K、22.1MPa⁶)、また耐熱耐食合金に対しても非常に高い腐食性を有するため、その高い反応性を利用した工業応用などは行われているが、その分光学的な基礎研究はあまり行われていない。

本研究における測定領域とその目的

我々は上記先行研究を踏まえて、赤外分光を用いて液体水、水蒸気、超臨界水という密度が大きく異なる 3 相を系統的に測定し、その吸収スペクトル解析を行った。特に、多数の研究例が報告されている OH 伸縮振動領域に加え、変角振動領域を加えたスペクトル変化と水素結合が形成する微視的構造との関係を明らかにすることは、前例のない試みであり、本研究の最大の特色と言える。また、室温近傍で既に確立している伸縮振動のガウス関数によるフィッティングを高温の低密度領域まで適用することと、臨界温度点以上の高温の水蒸気から密度を増大させることで、相転移を経ずに気体から超臨界流体、液体へ変化する過程を連続的に捉えることで、水の水素結合状態を系統的に記述する構造モデルの構築を目的とする。

実験概要

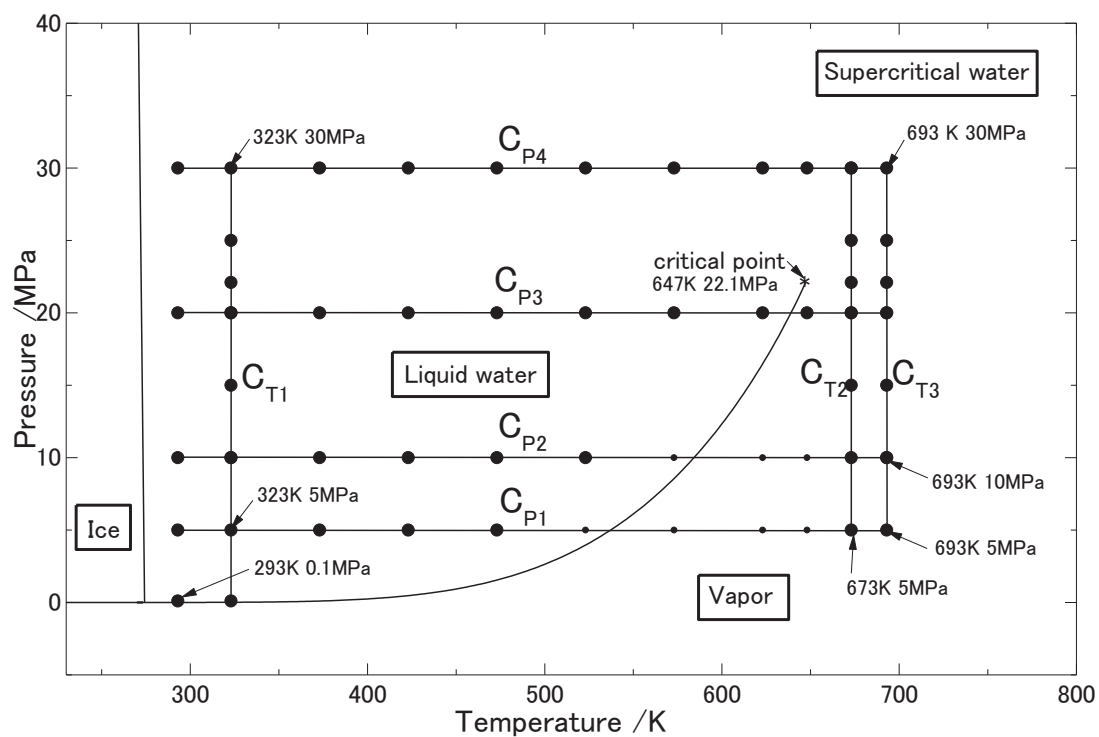


図 0-1 水の状態図と測定点 図中の曲線はそれぞれ固液曲線と蒸気圧曲線である。図中の●は測定点を示し、密度が低くデータの精度が低い点を小さい点で示した。

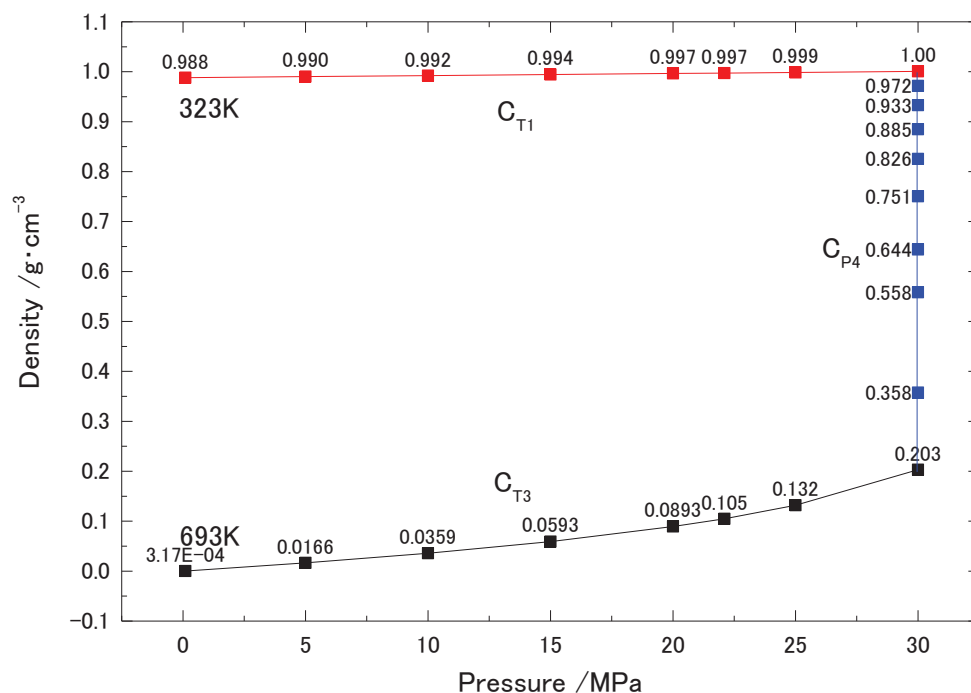


図 0-2 C_{T1}、C_{P4}、C_{T3} 過程における密度変化

測定点

水の状態図を図 1 に示す。本研究では体系的な水の構造モデルを構築するために液体水、超臨界水、水蒸気という 3 つの状態を含む一連の測定を行った。測定は等温過程即ち、圧力を 0.1-30.0MPa の関数とした測定(C_{T1}, C_{T2}, and C_{T3})と等圧過程即ち温度を 273-693K の関数とした測定(C_{P1}, C_{P2}, C_{P3}, and C_{P4})に大別される。本研究では先ず C_{T3} 過程を測定し、高温の状態の水蒸気から超臨界状態へ遷移する過程を測定した。続いて、水、高温水、亜臨界水、超臨界水という複雑な状態を経る C_{P4} 過程を測定した。また、液体水の圧力依存性を測定するために C_{T1} 過程、低圧力の液体水から水蒸気までの過程を追った C_{P1}-C_{P3} 過程の測定を行った。この過程における密度の変化を図 2 に示した。

なお、C_{T2}、C_{T3} 過程においては、一定の加圧速度に制御した状態で連続測定を行い、圧力に対する変化をその場観察した。

測定システム

各測定点での IR スペクトルは、外部光路に真空電気炉と液体窒素冷却した

MCT 検出器を備えたフーリエ変換赤外分光光度計(Jasco. Inc, FT/IR-6200FV)を用いた。光学セルは耐熱・耐圧性に加え、超臨界水への耐食性を確保するためにセル本体及び蓋は削り出したハステロイ C-276 合金、光学窓は CVD ダイヤモンドを用いた。セルの空隙、即ち水膜の厚さは Ni 製のスペーサーによって $1\mu\text{m}$ に規定され、純金の平ワッシャーをセルボディと窓、蓋とのシーリング材として用いた。この光学セルは、フッ化カルシウム製の透過窓を備えた真空電気炉に固定され、透過赤外分光測定を行った。なお、電気炉からの赤外放射を抑えるために電気炉の外側を水冷した。本研究は超純水($18.2\text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$)を用いて行われ、インラインデガッサーを通して液体クロマトグラフ用ポンプで光学セル内に送液され、出口配管を背圧制御弁に接続し、圧力の制御を行った。また、温度制御は光学セルに接続された熱電対と電気炉の熱電対を用いたカスケード制御によって行い $\pm 0.1\text{K}$ の安定度を実現した。温度と圧力の精度においては、沸点において確認され $\pm 2\text{K}$ もしくは $\pm 0.1\text{MPa}$ 程度の誤差が確認された。測定の分解能は 4cm^{-1} にセットされ、FFT 計算前のインターフェログラムのアポダイゼーション関数は cosine 関数を使用した。また、各測定点でのスペクトルは 512 回積算が行われた。また、本研究で示す吸光度 A は $A = -\log(I/I_0)$ で定義され、 I と I_0 はそれぞれ、サンプルのスペクトル強度とバックグラウンドのスペクトル強度を示しており、後者はセル内を窒素で置換し、サンプルスペクトルと同じ温度での測定を行った。

カーブフィット解析

得られた各吸収スペクトルは、水膜の薄膜干渉による波が重畳されており、我々はこれを自作の薄膜干渉波形計算プログラムを参照してベースライン補正を行い取り除いた。さらにこのスペクトルを伸縮振動領域($4500\text{-}2400\text{cm}^{-1}$)と変角振動領域($1000\text{-}2200\text{cm}^{-1}$)に二分し、複数のガウシアンピークに分離した。分離されたピークのピーク中心位置、積分吸収強度、相対積分強度比、算出しプロットを行った。これらの処理は OriginPro9.1(Origin Lab. Co.)を用いて行われた。

密度汎関数法による水分子集合体の構造及び振動計算

本研究では、真空中において水分子が形成する小集合体($n(\text{H}_2\text{O})$: $n=1\text{-}6$)の構造

と赤外吸収スペクトルを予想するために密度汎関数法を用いた第一原理計算を行った。計算に用いる初期構造の作成には **Winmostar** プログラムを用い、**Gaussian09w** プログラム 64 ビット版を用いて計算を行った。汎関数として **B3LYP** 汎関数を用い、基底関数として分極基底系である **6-31G****を用いた。計算は構造最適化を行い、原子系の配置におけるポテンシャルエネルギー最小化計算を行った。計算の収束条件は **Gaussian09** プログラムの標準の閾値を用いた。その後、基準振動解析を行い、赤外吸収スペクトルの算出を行った。

実験結果及び考察

連続的な温度・圧力変化における赤外吸収スペクトル変化

液体水の温度・圧力を連続的に変化させていく際に、蒸気圧曲線を超える場合は、密度が不連続的に変化し、その赤外吸収スペクトルは気相と液相において著しく異なる強度を示す。しかし、臨界点を超える温度・圧力においてその密度変化は連続的となり明確な相転移点は確認されない。本研究ではこの臨界点(648K, 22.1 MPa)以上の温度・圧力である、図 3-1 中の C_{T3} 、 C_{P4} 過程を測定し、その後圧力と温度をそれぞれ変化させてその連続的なスペクトルを測定した。そのスペクトルを以下に記す。

C_{T3} (693K 0.1-30.0MPa)過程

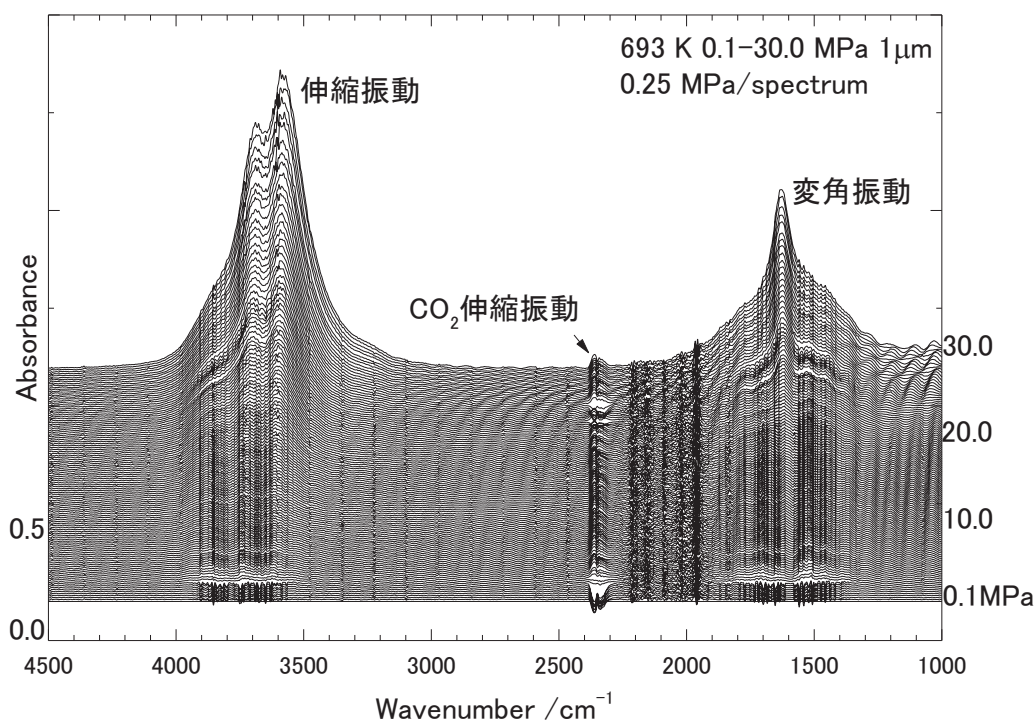


図 0-3 693K 加圧過程の赤外吸収スペクトル(0.1-30MPa 0.25MPa 行路長:1 μ m)

図 3 に示した 693K における 0.1-30MPa のスペクトル変化において、圧力増加に伴い一様に吸光度が増大していることが示されている。行路長 1 μ m にお

いては気相のスペクトルがバックグラウンドのノイズに埋もれてしまうことで確認できていない。よって、行路長を $10\mu\text{m}$ とするスペーサーを用いて 673K において測定を行った結果を以下の図 3-4 に示す。

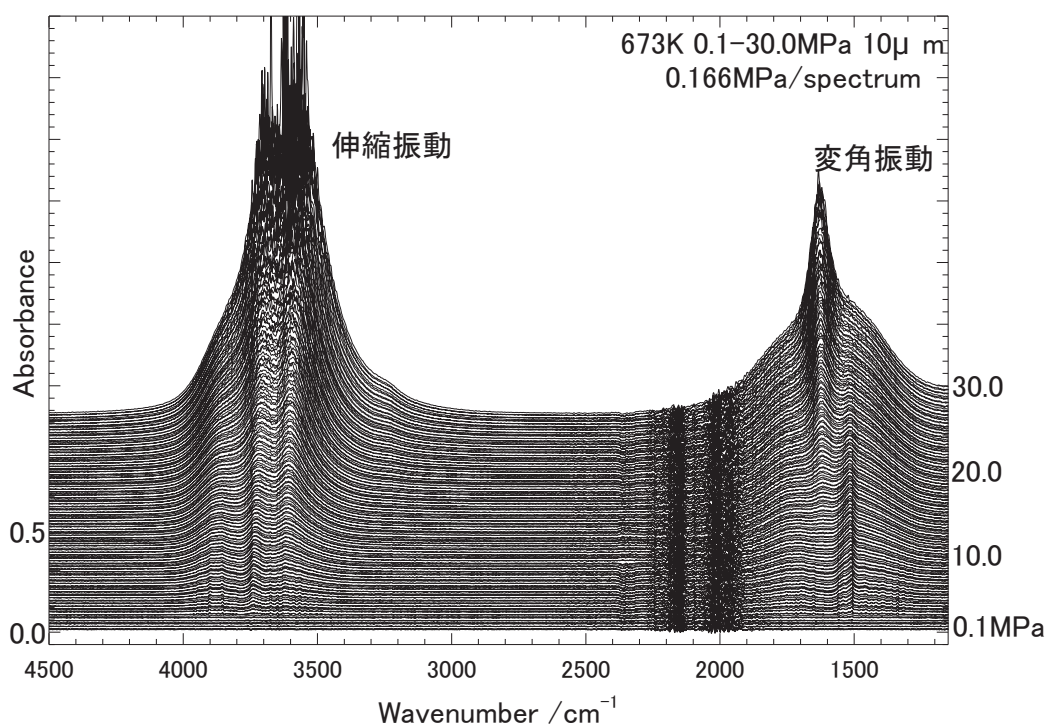


図 0-4 673K 加圧過程の赤外吸収スペクトル(0.1-30MPa 0.25MPa 毎 行路長: $10\mu\text{m}$)

図 4 においては行路長を長く取っていることで伸縮振動の吸光度が飽和してしまっているが変角振動の吸収は飽和することなく測定が可能であった。この伸縮振動領域において、3本のブロードな吸収ピークが確認され、圧力増大に伴いその3本に加え 3600cm^{-1} 付近のブロードなピークが出現し、臨界圧力 (22.1MPa) 近傍により、 3300cm^{-1} の吸収が出現している。

また、変角振動において低圧時(< 20MPa)において、 1520cm^{-1} 付近の吸収が最も強く観測されていることに対して、加圧に伴い 1610cm^{-1} 付近の吸収ピークが増大し、臨界圧力以上では最も高いピークとなった。また、 1520cm^{-1} 付近の吸収は臨界圧力(22.1MPa)近傍より 1610cm^{-1} 付近のピークと強度が逆転し、 30MPa においてショルダーとなり残っている。

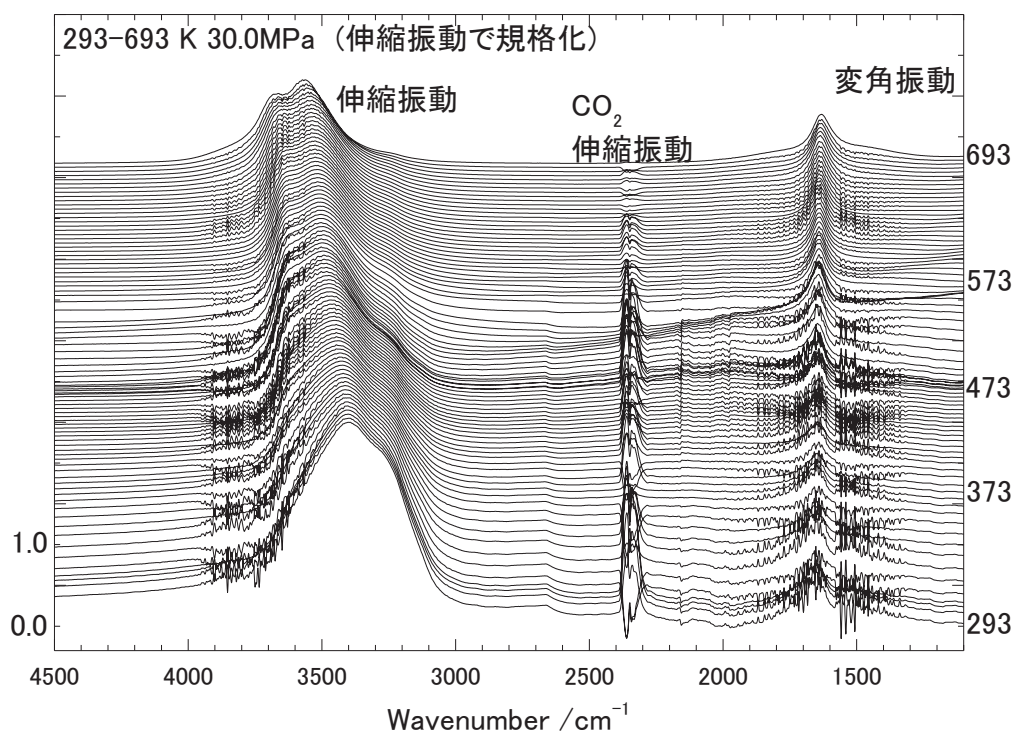
4.1.1.1 C_{P4} (293-693 K 30.0MPa)過程

図 0-5 30.0MPa 昇温過程の赤外吸収スペクトル(293-693K 5K 毎 行路長:1-2 μ m(伸縮振動の吸光度により規格化))

図 5 は圧力を 30.0MPa に固定した状態で加熱を行いその過程を連続的に測定したものである。圧力が高い状態で加熱を行うことでガスケットが大きく変形しセル長が伸びてしまうため、伸縮振動の吸光度の最大値を用いて規格化を行っている。圧力変化同様に、臨界点を超えた圧力であるため、相転移を経由せず連続的に吸光度スペクトルが変化している。伸縮振動領域においては、低温で 3400cm^{-1} 付近と 3300cm^{-1} にピークトップとショルダーを示すブロードなピークが、温度上昇に伴い高波数側にシフトし、やがて低波数側のショルダーが消失し、高波数側に新たなショルダーとして現れ、623K 以上においては、ピークトップが 2 山に分裂し、超臨界状態へ遷移していく過程が確認された。また、変角振動領域では、室温で単一の吸収ピークが確認されているが、温度上昇に伴い伸縮振動とは逆に低波数側にシフトし、臨界点以上では、1 本のシャープなピーク

と複数の成分から構成される非対称のブロードなピークから構成されていると考えられる。

本節における実験結果より、臨界温度及び臨界圧力を超えた状態で温度、圧力を変化させた場合、水蒸気から超臨界水、超臨界水から液体水へ遷移する際の変化は連続的であり、一次相転移のような急激な変化が確認されなかった。

Ikushima らはラマン散乱分光によって本研究に近い領域において系統的な測定を行っており²¹、液体水から超臨界水へ遷移する際の、水の伸縮振動のピーク位置及び半値幅の温度依存性については臨界点以下である 20MPa、臨界点近傍である 22.6MPa、臨界点から離れた 40MPa において測定を行い、臨界圧力以下及び近傍の前者 2 つの測定では、臨界温度である 648K 近傍でピーク位置及び半値幅の変化が不連続となるが、臨界圧力以上である 40MPa の温度変化においては 648K 近傍におけるピーク位置及び半値幅の変化が連続的になるとしており、水素結合の減少が連続的に起きているとしている。また、圧力変化においては、臨界点以下の 523K、臨界点近傍の 648K、臨界点以上の 723K においての測定において、臨界点近傍においてはどれもピーク位置及び半値幅の変化の不連続性が確認され、臨界圧力近傍での水素結合の異常性を述べている。

詳細な温度-圧力における測定

続いて前項で測定した連続的な赤外吸収スペクトルに加え、図 1 の測定点を詳細に測定した。以下にそのスペクトルを示す。

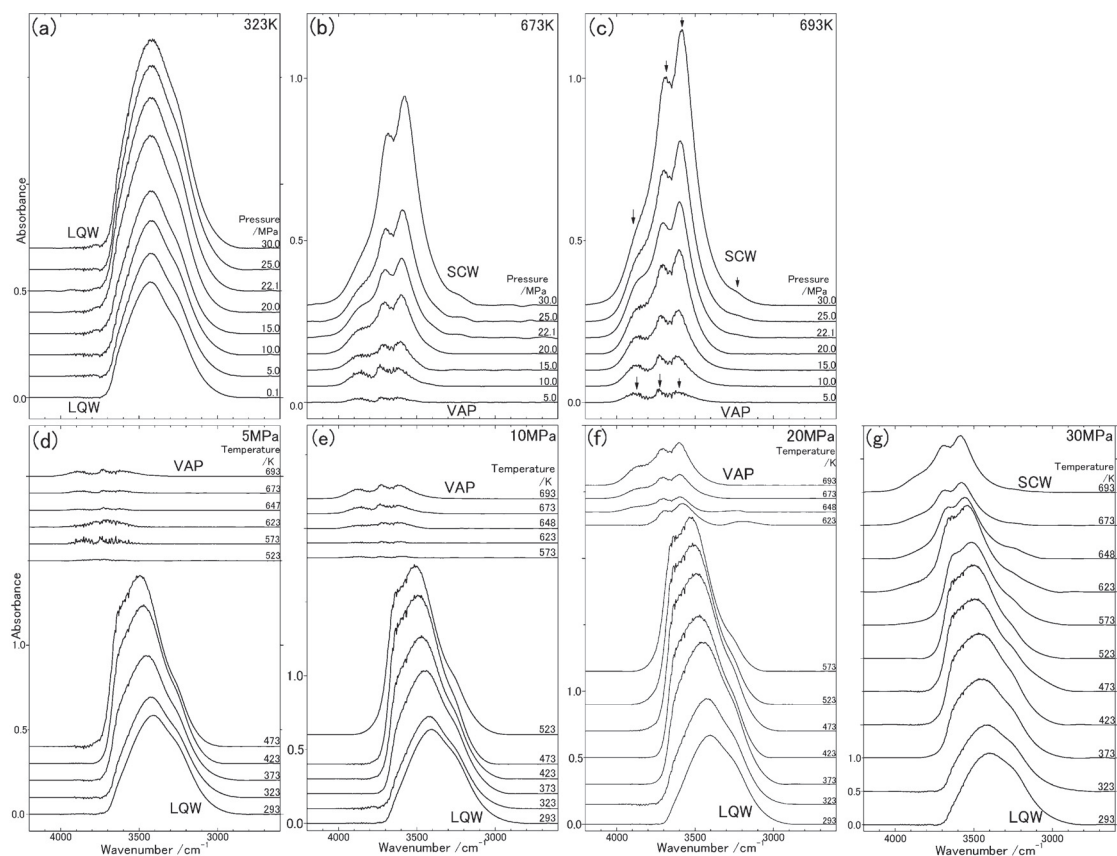


図 0-6 OH 伸縮振動スペクトル (a): C_{T1} 過程 (b): C_{T2} 過程 (c) C_{T3} 過程: (d): CP_1 過程(e): CP_2 過程(f): CP_3 過程(g): CP_4 過程

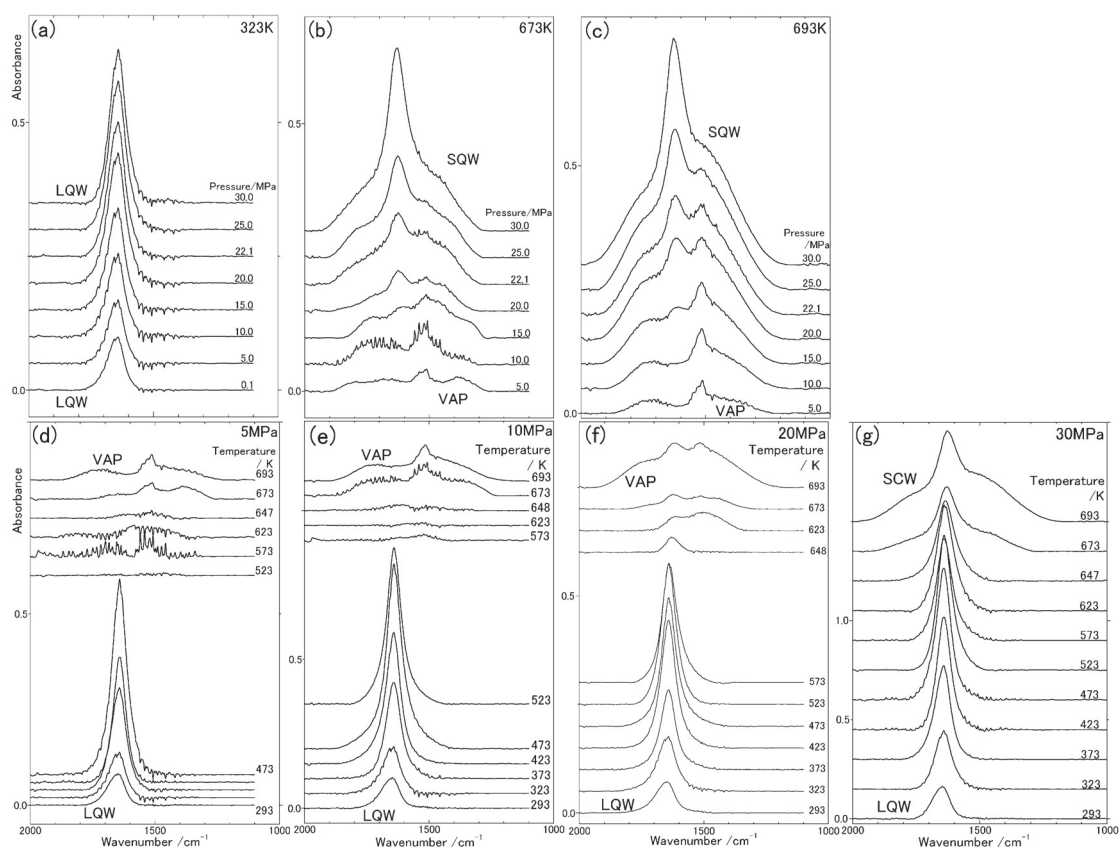


図 0-7 OH 変角振動スペクトル (a): C_{T1} 過程 (b): C_{T2} 過程 (c) C_{T3} 過程: (d): C_{P1} 過程(e): C_{P2} 過程(f): C_{P3} 過程(g): C_{P4} 過程

図 6 及び図 7 は測定された OH 伸縮振動領域と HOH 変角振動領域を示している。LQW(液体水)、VAP(水蒸気)、SCW(超臨界水)の各状態においてそれぞれ特徴的なスペクトル形状を示しており、それらの温度圧力変化における系統的变化を示している。例えば図 3-7(c)に示した 5MPa の水蒸気の場合、3 つの吸収ピークを示している(矢印参照)。ここから図 3-1 における C_{T3} 過程に沿って圧力を上昇させていくと、水蒸気から超臨界水へと変化する。この際の密度増大に伴い積分吸収強度は増大し、30MPa における超臨界水では、明瞭な 2 つのピークと両側のショルダーが確認された。また、圧力を 30MPa に維持したまま温度を下降させていった場合(C_{P4} 過程)、先の超臨界水の特徴的な 2 つのピークは消失し、全体として非対称の吸収帯となり、ピーク位置もレッドシフトしている(図 3-3(g))。これらの OH 伸縮振動領域における実験結果は Tassaing らの結果と一致する。OH 伸縮振動領域に対応した HOH 変角振動のスペクトルは図 3-3 に示した。

スペクトル上の吸収要素の帰属

気相状態の文献値との比較

まず、本研究で測定された高温低圧の水蒸気の赤外吸収スペクトルと、先行研究における水蒸気スペクトルとの比較を行った。

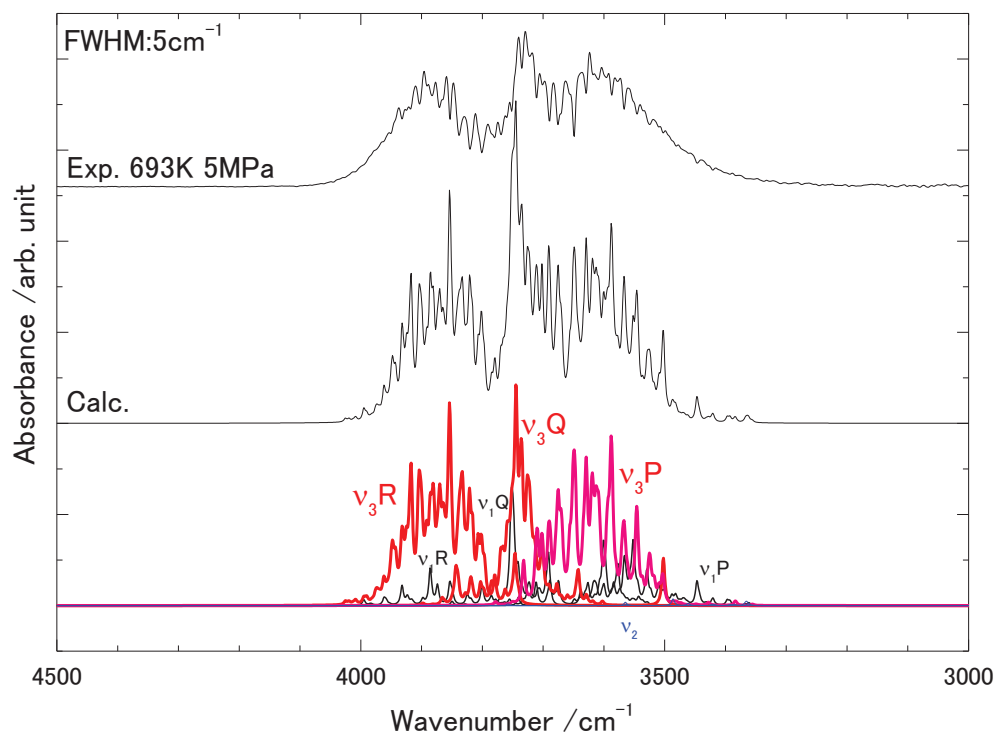


図 0-8 伸縮振動の水蒸気スペクトル比較(693K 5MPa と文献スペクトル)

図 8 において、室温の水蒸気を測定した文献のラインスペクトルで示される振動準位に対して圧力幅としてローレンツ関数を用いて重ね合わせを行った。この圧力幅は密度から求めた並進運動の緩和時間から見積もった半値幅である 5cm^{-1} を用いた。その結果、本研究での実験結果と文献値は近いスペクトル形状を示したことから本研究で測定された 693K、5.0MPa はほぼ完全な水蒸気の状態であることが示された。また、測定されたスペクトルは非対称伸縮振動(v_3)と対称伸縮振動(v_1)の各振動遷移準位が分裂した PQR 各枝の重ね合わせとなっているが、吸収スペクトルの大部分が非対称伸縮振動による寄与であることが示された。今後本研究において水の伸縮振動を扱う場合はこの非対称伸縮振動

による寄与のみを考慮する。

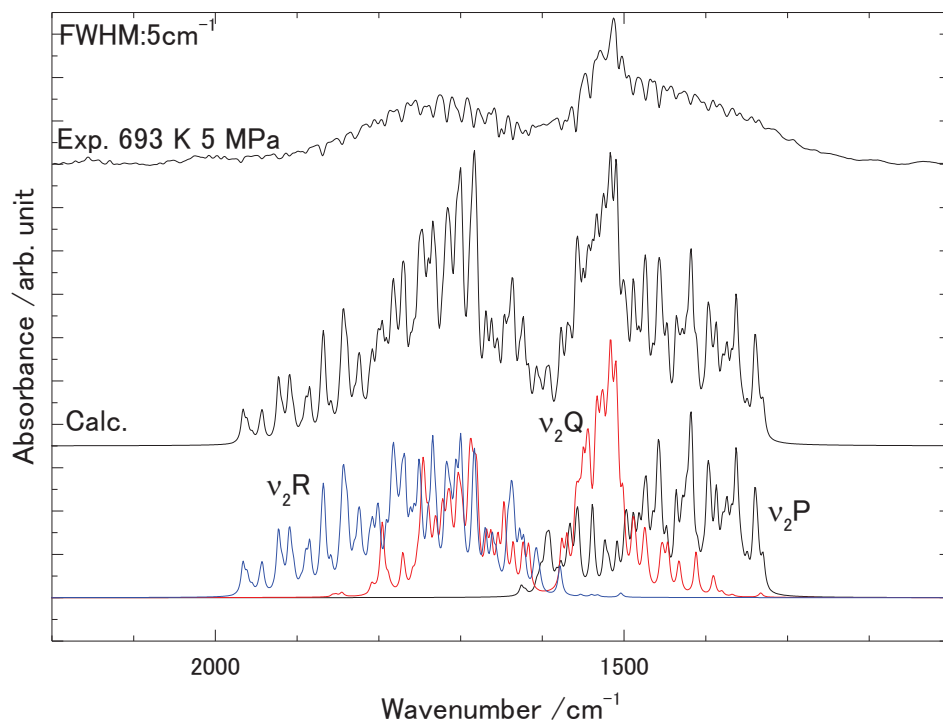


図 0-9 変角振動における水蒸気スペクトル比較(693K 5MPa と文献スペクトル)

続いて同様に変角振動領域の文献のラインスペクトルで示される振動準位に対して圧力幅としてローレンツ関数を用いて重ね合わせを行った(図 9)。伸縮振動とは異なり、本研究で測定したスペクトルは高波数側(1700cm⁻¹)を極大とするピークが文献のスペクトルと比較して低いことが確認された。そこで、文献のラインスペクトルの詳細な帰属を行った結果、B 軸を主軸とする水分子の回転遷移における主軸の回転量子数 J の変化 $\Delta J=0$ である Q 枝のうち、回転角運動量ベクトルを主軸を A 軸及び C 軸へ投影した $K_{-1}(K_A)$ 及び $K_{+1}(K_C)$ の量子数の変化から導かれる値 $\Delta\tau(\tau=K_A \cdot K_C)$ によって場合分けした図を以下(図 3-11)に示す。

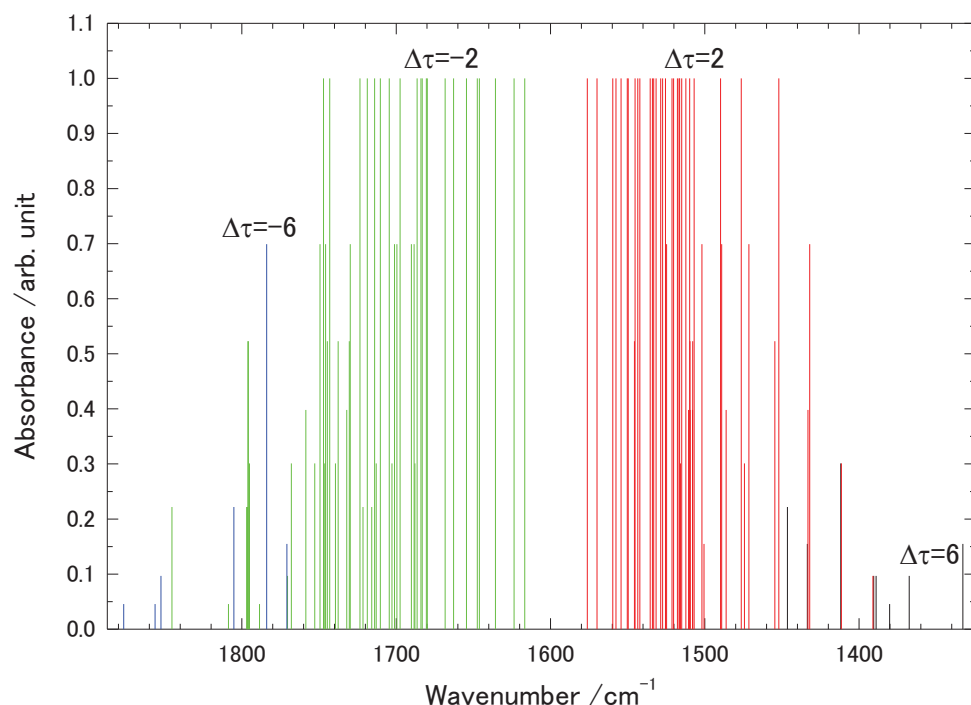


図 0-10 変角振動領域における回転副量子数 K_A-K_C の差分 τ の遷移による変化 $\Delta\tau$ による場合分け(a):ラインスペクトル

その結果、本研究における水蒸気のスpectrumは、低圧において $\Delta\tau=-2$ となる回転遷移の成分が文献値に比べ少ないことが示唆され、高圧になるにつれ $\Delta\tau=+2$ の成分が増大して強度比が逆転する、若しくは次項のように圧力増加に伴い新たな成分が現れることでスpectrumの強度比が逆転するといった理由が考えられる。なお、本研究で測定された変角振動のスpectrumは Tassaing らの実験結果とほぼ一致するが、彼らは、スpectrumのピークトップのみで解析を行っているため、本研究における PQR 枝の 3 つの要素による帰属ではなく、PR 枝のみによって構成されると述べている。

水蒸気からの差スpectrumによる解釈

前項で本研究での 5.0MPa の吸収スpectrumは、ほぼ純粋な水蒸気で表現されることが示された。ここで、10.0 MPa、15.0 MPa の各スpectrumに対して、5.0MPa のスpectrumを実数倍して重ね合わせ、差分をとったスpectrumを以下に示す。

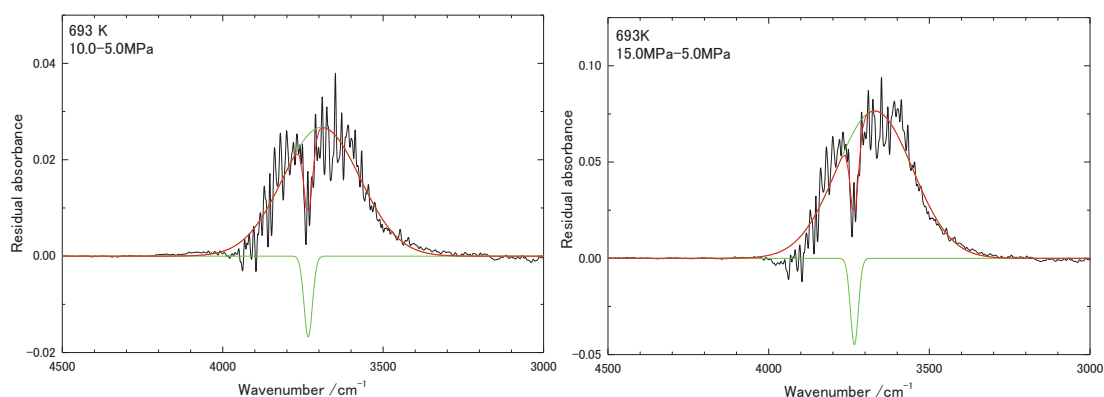


図 0-11 水蒸気スペクトル(5.0MPa)を実数倍して差分をとった残差スペクトルとそのカーブフィット結果(伸縮振動)

図 11 で示したように、完全な水蒸気である 5.0MPa を実数倍して差分をとった残差スペクトルからは、10.0,15.0MPa の状態には水蒸気以外の成分が現れていることが示唆され、それぞれをガウス関数を用いてフィットしたところ、それぞれのガウス関数で近似できる正負が逆の関数の重ね合わせであることが示された。正になっているブロードな成分は、以下にも述べるがそのピーク中心の位置は水分子の集合体を考えるとおよそ dimer の吸収が現れる波数位置にあることから、dimer、若しくは水素結合を 1 本持つ水分子の OH 伸縮振動に起因していると考えられる。負の値を示しているガウスピークは水の基準振動である非対称伸縮振動の振動波数若しくは、回転量子数が低次の PQR 各枝の振動位置に近いことから、これらに起因する吸収であると考えることができる。先行研究からは圧力増大に伴い monomer の比率が減少し、dimer の割合が増大することは Vigasin らや Matsubayashi らによって示されており、この解釈を用いれば、回転量子数が低次の状態で回転していた水蒸気が圧力増大に伴い強くなった分子間相互作用により回転を停止させ、水素結合を形成したと考えることができる。

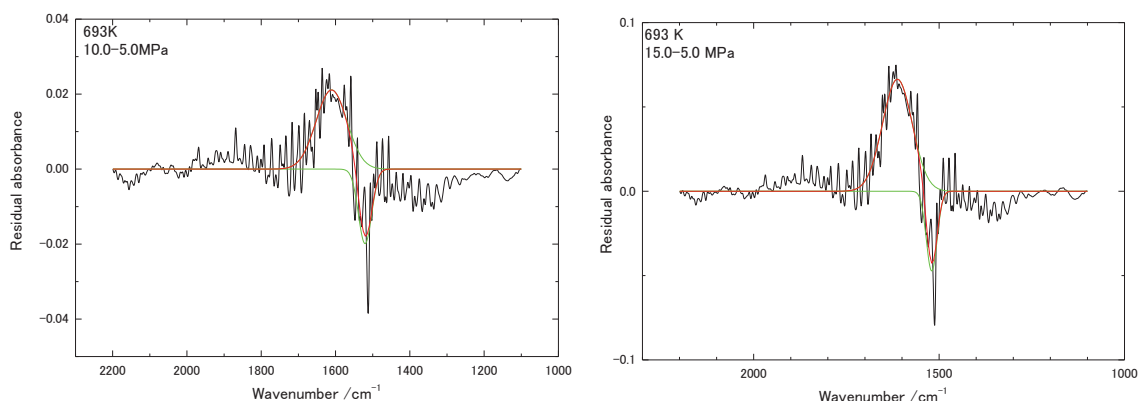


図 0-12 水蒸気スペクトル(5.0MPa)を実数倍して差分をとった残差スペクトルとそのカーブフィット結果(変角振動)

伸縮振動同様に完全な水蒸気である 5.0MPa の変角振動スペクトルを実数倍して 10.0,15.0MPa のスペクトルからの差分をとった残差スペクトルが図 12 である。変角振動の場合も水蒸気以外の成分が高圧になるにつれスペクトルに重なっていく様子が確認され、それぞれをガウス関数を用いてフィッティングしたところ、正負が逆の 2 つのガウス関数の重ね合わせで近似できることが示された。正のガウス関数の成分は、伸縮振動と同様に **dimer** または、水素結合を 1 本もつ水分子に相当すると考えられるが、変角振動においては、水分子集合体の大きさ及び一分子あたりの水素結合数が増加しても僅かに低波数側にシフトするのみであり、このピーク位置から帰属を行うことが困難であると考えられる。一方、負のガウス関数で表現されるピークは図 9 において水蒸気の Q 枝の J が小さい成分に起因すると考えられ、伸縮振動と同様に気体で回転状態にある **monomer** の比率が減少し、水素結合していると考えられることができる。

ガウス関数を用いたカーブフィット

水蒸気のスペクトルはその回転準位の起源から PQR 枝を独立に表現することが本質的であるが、圧力増大によるピークシフトや、減少するピークの成分を表現することが困難であるため、本研究では回転準位を有する水蒸気のスペクトルを図 3-12(g1)(g2)に示したように、伸縮振動・変角振動共にそれぞれ 3 つのガウス関数で近似することで、水蒸気のスペクトルを実験的に近似した。加えて、図 11、12 により圧力増大に伴い増加する成分がガウス型で近似できたことから、全ての熱力学条件下の水の赤外吸収スペクトルをガウス関数の重ね合わせで表現することを試みた。

その結果、全ての測定点における赤外吸収スペクトルが複数のガウス関数の重ね合わせで表現され、且つ図 3-1 中の C_{T3} 、 C_{P4} 過程においては、各ガウス関数のパラメータである波数位置、積分強度、半値幅がスペクトル変化同様連続的に変化して最終的に液体水から水蒸気までを記述できることが示された。以下の図 13 に代表的な温度・圧力におけるカーブフィットの例を示し、それらの起源がどのような水分子の状態であるかを考察した。

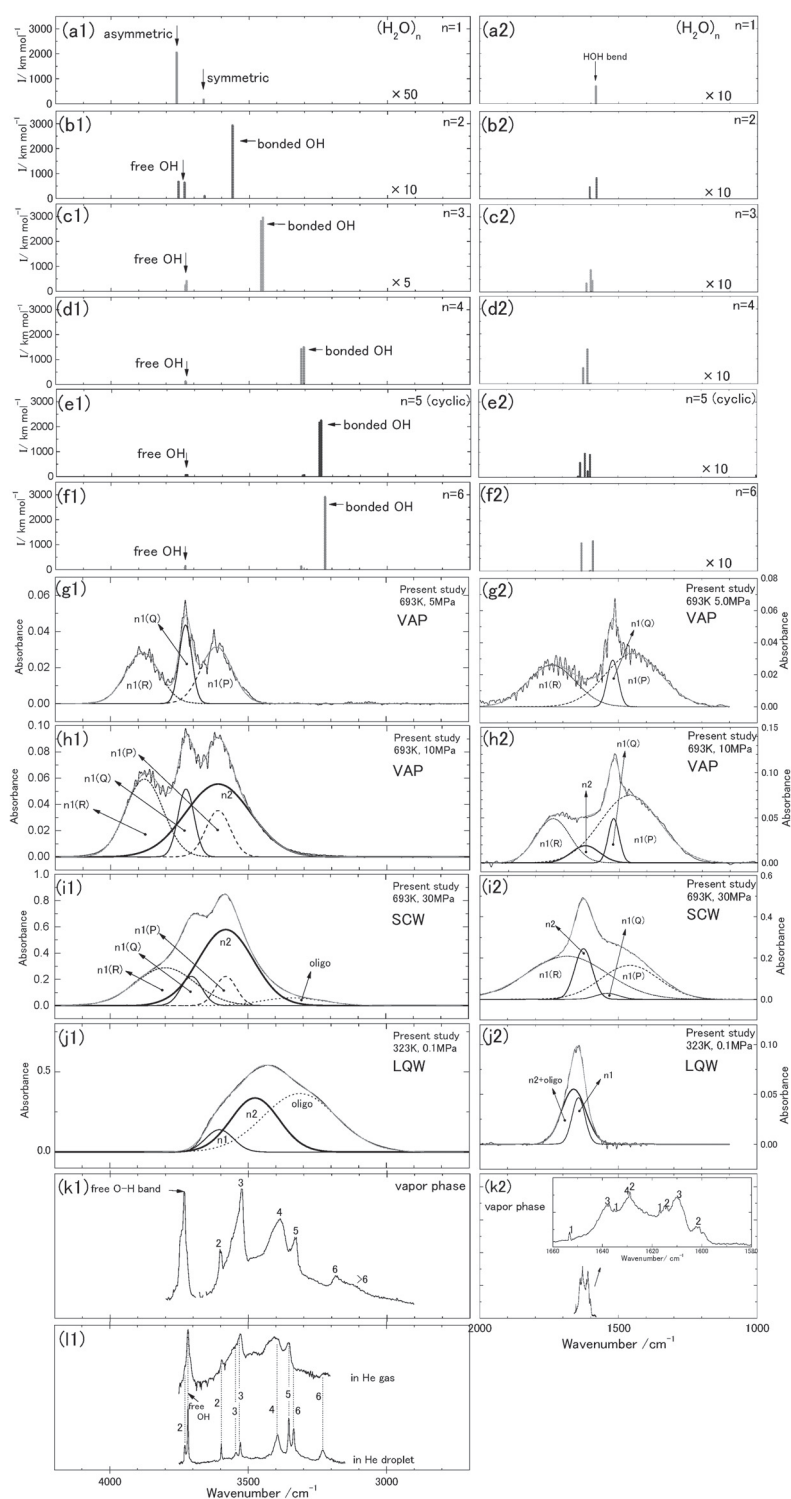


図 0-13 計算機シミュレーションによる $(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n=1-6$)の赤外吸収スペクトル (左列:伸縮振動, 右列:変角振動) (a1)-(f1),(a2)-(f2) 単量体を $n1$ 、二量体を $n2$ 、 n が 3 以上の多量体を oligo とする。 $n1(P)$, $n1(Q)$, $n1(R)$ は $n1$ の回転遷移による PQR 枝である。(k1)(k2) は Paul らの実験、(l1) は Burnham らの実験データを記した。

分離されたガウス関数型の成分の帰属を行うために、水分子集合体の IR 吸収スペクトルの計算機シミュレーションと、赤外分光とマッススペクトルを組み合わせ、微小な水分子集合体の赤外吸収スペクトルの帰属を行った先行研究から得られた結果を用いて帰属を行った。本研究における計算結果は Bégue³¹ が報告したものと比較して $n=1-4$ の領域において良い一致が見られた。図 3-12 においては、本研究における典型的なスペクトル(図 13(g1)-(j1), (g2)-(j2))を IR 吸収強度の計算結果と他の文献からの結果と比較した(図 13(k2),(k2),(l1))。水分子の基準振動モードは 3 つ存在し、それぞれ高い振動数から非対称伸縮振動(3756cm^{-1})、対称伸縮振動(3657cm^{-1})、そして変角振動(1595cm^{-1})である¹。いずれも赤外活性を持つ振動子であるが、対称伸縮振動の吸収強度は非対称伸縮振動のその 1/10 程度である^{31, 40}。本研究での計算結果においても対称伸縮振動の約 12 倍の吸収強度を持っていることが示された(図 13(a1))。さらに、単一の対称伸縮振動と水素結合した凝集系の OH 吸収を比較すると比較するとその強度は 1/500 程度と計算によって見積もられている⁴¹。よって、本研究で観測された水の吸収帯は上記単分子の非対称伸縮振動及び水素結合した水分子の OH 伸縮振動、変角振動並びにそれらが回転遷移によって分裂した状態の重ね合わせで表現できると考えられる。

計算スペクトルにおいて、 n が 1 の状態からさらに n を 2-6 へ増加させていくと、強い IR 吸収線が 3561cm^{-1} から 3225cm^{-1} へ系統的にレッドシフトしていくことが確認された。また、単量体の OH 非対称伸縮振動の吸収は 3762cm^{-1} に位置し、 n が 2-6 の状態の水素結合していない free-OH の吸収が 3735cm^{-1} から 3731cm^{-1} に位置しており、両者が近いことが示された。

水蒸気のスペクトルにおいて、3 つのガウス関数のうち中心に位置し、Q 枝に起因するピークを以後(n1(Q))と記す。また、両側の対称なウイング成分はそれぞれ P 枝と R 枝に起因しており、それぞれを(n1(P)) (n1(R))と示す。但し、あくまで 3 成分を用いて水蒸気成分全体の形状を近似しているため、それら 3 成分の面積比などに物理的解釈をつけることは無意味である。

CT_3 過程に沿って圧力を 10MPa まで上昇させた場合(図 4(h1))、低波数側のピークの強度が中心のピークの強度に匹敵するようになり、非対称性が強調された。これは、残差スペクトルの結果から述べたように、 3600cm^{-1} 近傍に新たなブロードなガウス型の吸収ピークが出現したためと考えられる。図 13(a1)-

(f1)を比較すると、このピークは水分子の二量体に起因していると考えられることができる。このピーク位置は、(図 13(k1), (k2), (l1))の他の研究者らも dimer であると論じている^{3, 5, 42}。さらに圧力を C_{T3} 過程に沿って 10MPa から 30MPa に上昇させるとさらに低波数側に小さなテールを引くようになる。この部分もガウス関数としてフィッティングすることが可能であり、波数位置よりこのコンポーネントを n が 3-4 程度の水が水素結合した集合体であると考えられる(図 13(c1), (d1))。故に我々はこのコンポーネントを oligomer として帰属した。後述するが、比較的高密度な液体の状態ではこのコンポーネントが主体となる(図 13(j1))。また、密な液体状態では気体状態の単量体の回転成分は抑制され、(n1(P)) (n1(R))のウイングは減少若しくは消失し、(n1(Q))が回転していない $n1$ として n1(Q)とほぼ同じ位置である基準振動の位置に残ることが示された。

続いて図 13(a2) – (k2)は HOH 変角振動領域を示している。計算機シミュレーションによる $n=1-6$ の吸収線は 1582-1634 cm^{-1} の OH 伸縮振動と比較すると狭い領域に分布する。しかしながら、水蒸気の相において、中央の吸収ピークの位置がシミュレーション結果と比較して低波数側にシフトしている(図 3-12(g2) or (h2))。伸縮振動領域における帰属を参考にとすると、水蒸気と超臨界水のピークの帰属は図 13(g2) – (k2)のようになる。図 13(j2)に示した液体水の状態では、吸収スペクトルは伸縮振動とは異なり 2 つのコンポーネントとして分離することで系統的なカーブフィットが行えた。

この分離されたピークをそれぞれ $n1$ と $n2+\text{oligo}$ として帰属を行った。

等圧変化における水の赤外吸収変化

伸縮振動

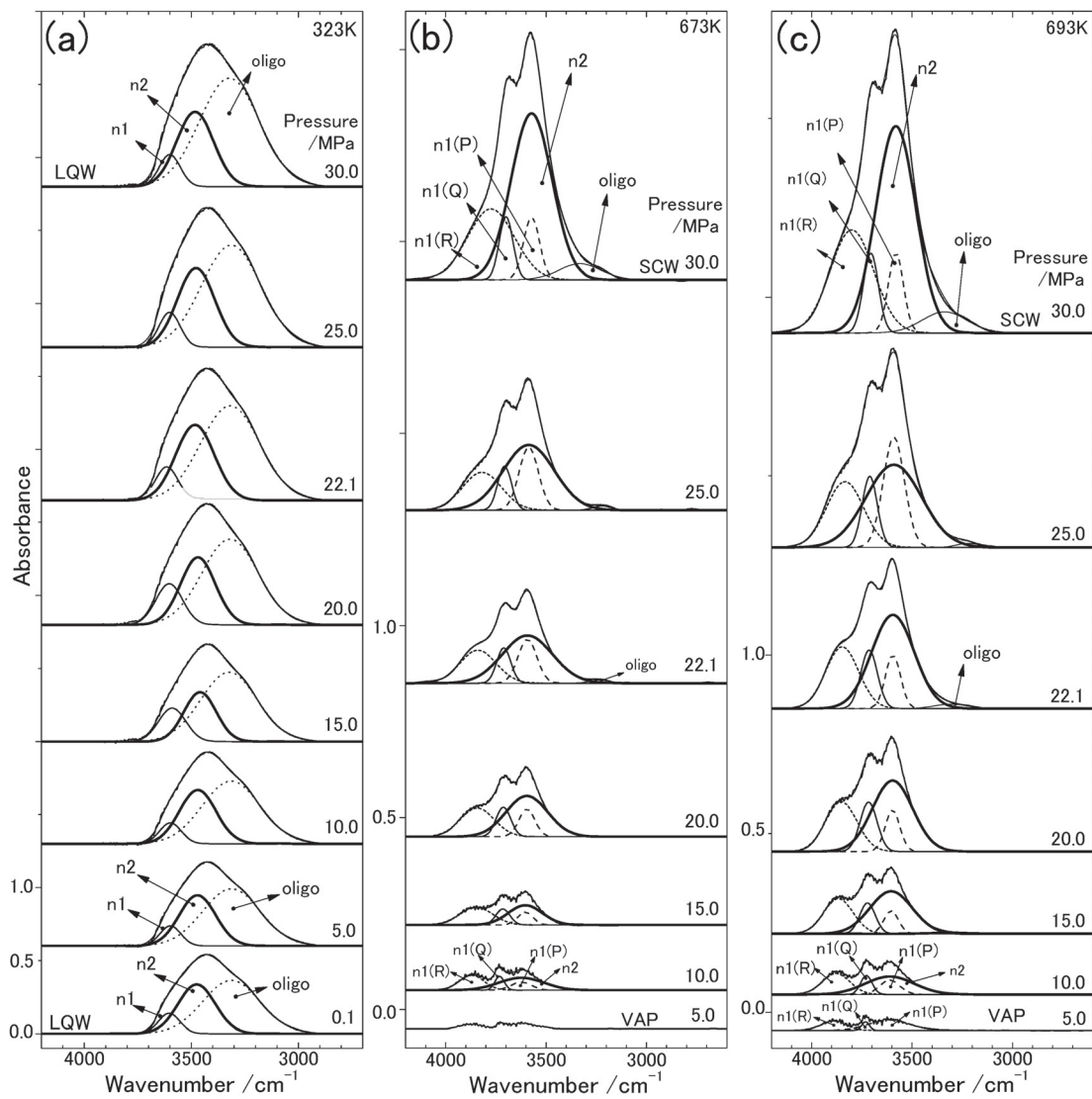


図 0-14 等温変化における水の赤外吸収スペクトル変化(伸縮振動)

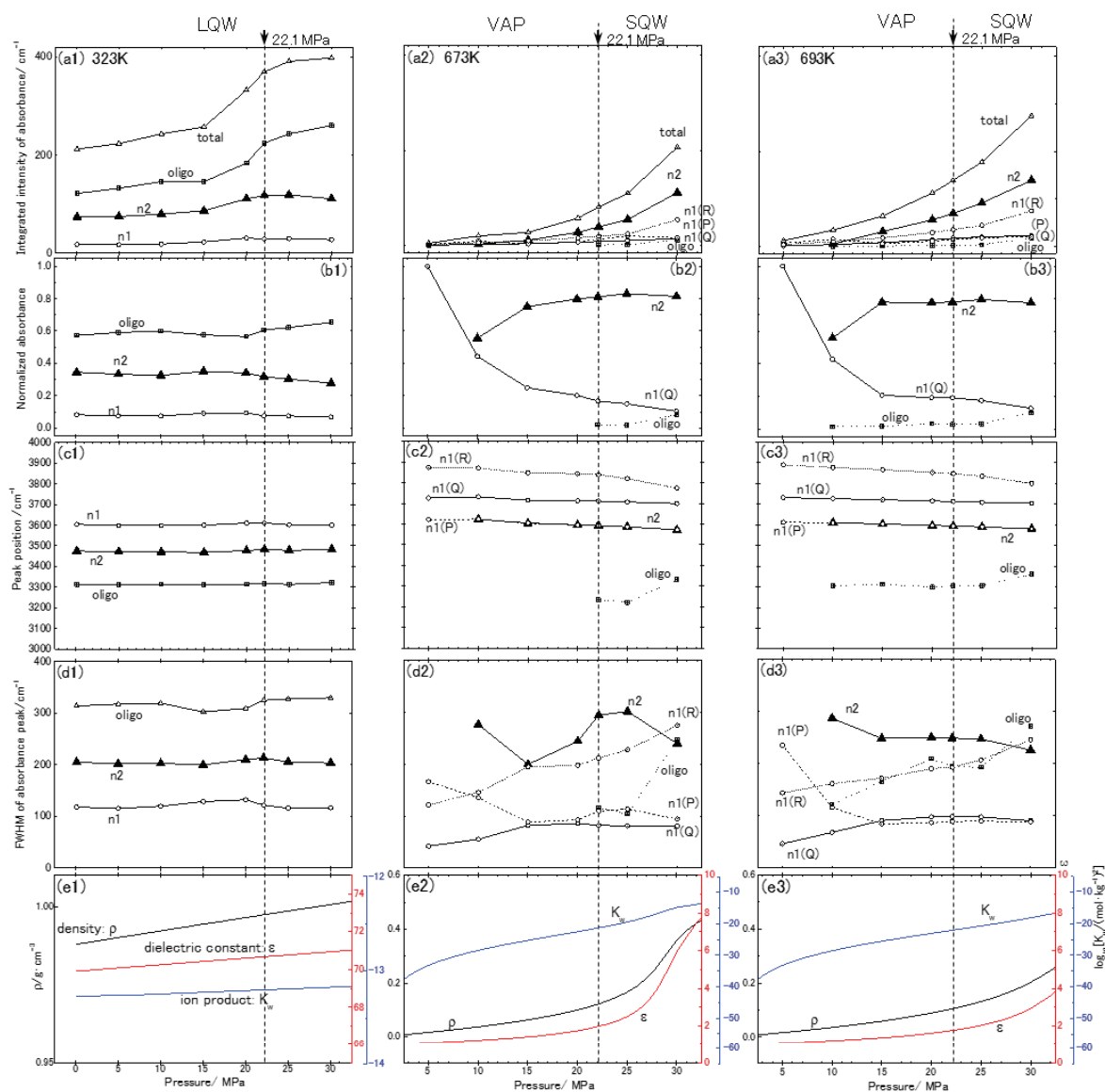


図 0-15 等温変化における赤外吸収スペクトルから分離した成分(伸縮振動)の、吸収積分強度、規格化吸収強度、ピーク位置、半値幅、密度のプロットであり、図 3-1 中の C_{T1} , C_{T2} , C_{T3} 過程にそれぞれ沿ったものである。

図 14 に C_{T1} 、 C_{T2} 、 C_{T3} という等温過程における OH 伸縮振動領域の赤外吸収スペクトルの変化を示す。図 15 には、フィッティングに用いたガウス関数のパラメータと密度⁶の変化(図 13(e1)-(e3))を示す。323K, 0.1 MPa から 30MPa までの液体水は $n1$, $n2$, $oligo$ によって構成される(図 13(a1))。 $n2$ と $oligo$ のコンポーネントは $n1$ に比べて徐々に増加していく、しかしながら、ピーク位置の変化は小さい。対称的に図 13(g1)で示した 693K, 5 MPa の水蒸気の吸収スペクトルは、強い分子回転の特徴を示している。693K において圧力を増大させていくと 10 MPa において $n2$ 、22.1 MPa において $oligo$ の要素が出現した。全吸収強度は指数関数的に増加し(図 3-18(a3))、この変化は密度の変化に類似している(図 3-18(d3))。図 3-18(b3)に示した規格化吸収強度の圧力依存性は、 $n1(Q)$ が減少し、 $n2$ と $oligo$ が増大した。 $n1(Q)$ と $n2$ のピーク位置は圧力とともに徐々に減少している(図 15(c3))。これら上記の変化は 673K においても本質的には類似している。

変角振動

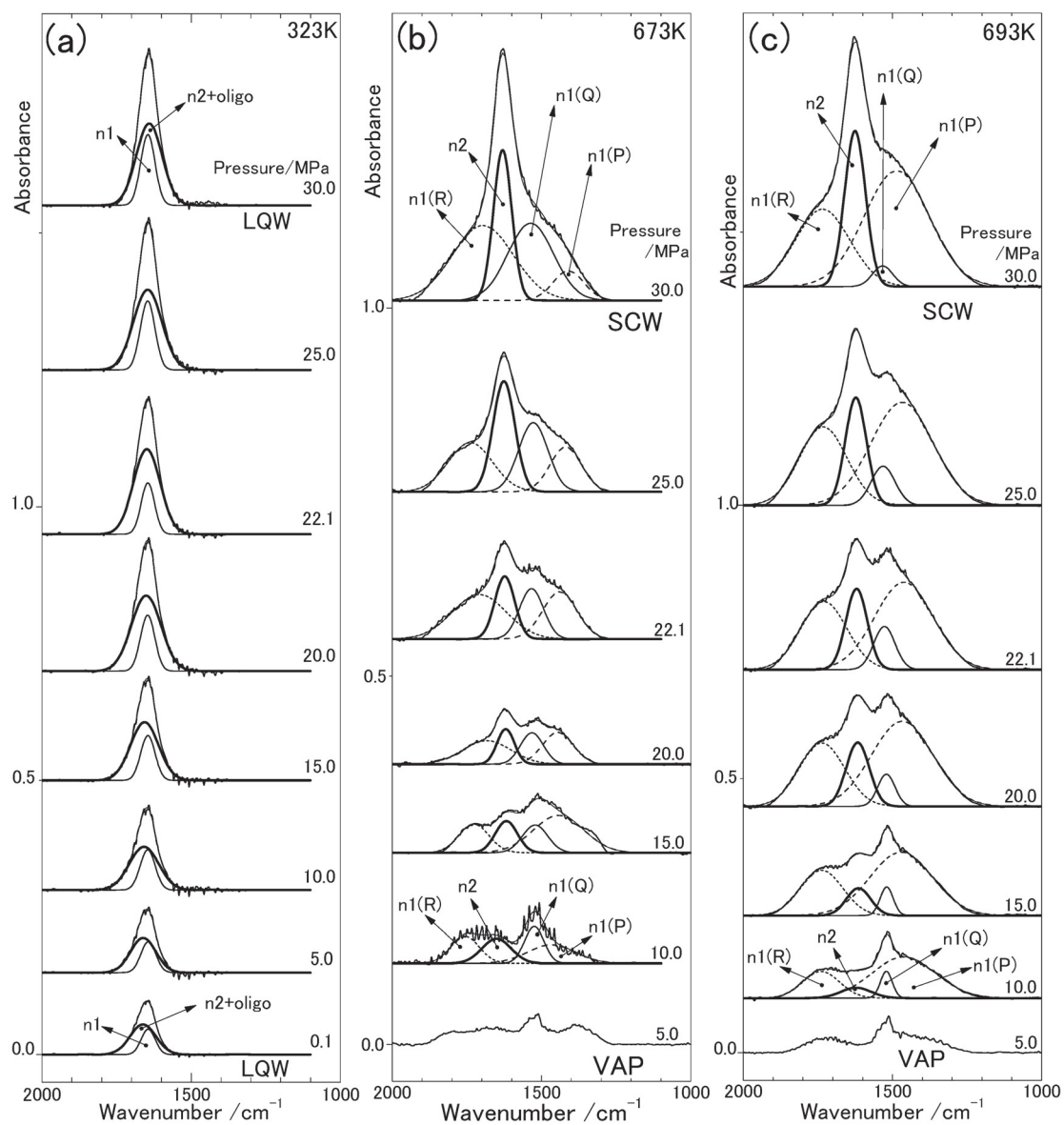


図 0-16 等温変化における水の赤外吸収スペクトル変化(変角振動)

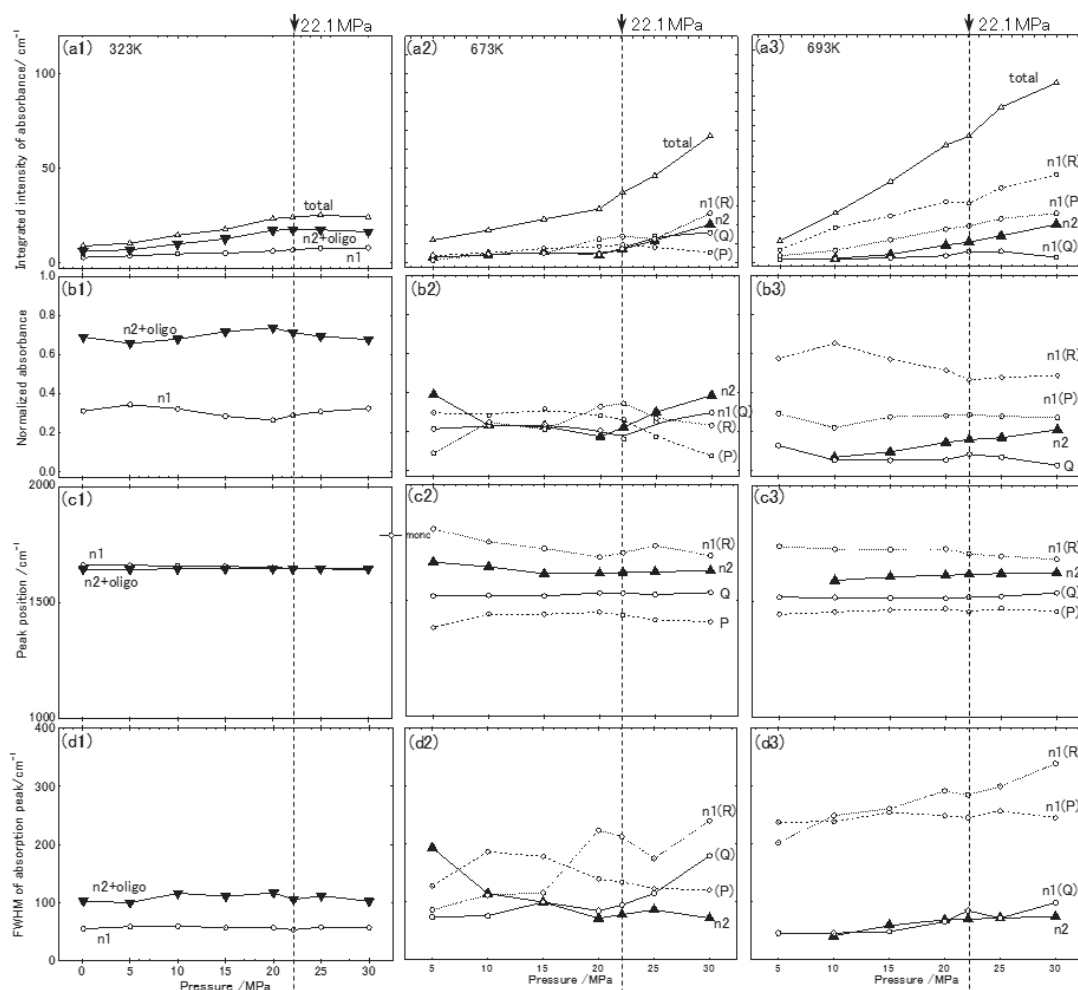


図 0-17 等温変化における赤外吸収スペクトルから分離した成分(変角振動)の、吸収積分強度、規格化吸収強度、ピーク位置、半値幅のプロットであり、図 3-1 中の C_{T1} , C_{T2} , C_{T3} 過程にそれぞれ沿ったものである。

図 16 に C_{T1} , C_{T2} , C_{T3} 過程に沿って圧力変化を行った際の HOH 変角振動領域の吸収スペクトル変化を示す。この際にフィッティングしたガウス関数のパラメータは図 17 に示す。323 K の液体状態において、伸縮振動と同様(図 3-17(a1))に圧力変化とともに徐々に吸収強度が増大していく(図 16(a), 図 3-17(a1))。この状態のスペクトルは $n1$ と $n2+oligo$ に分解され、これ以上分解できなかった。これらのピーク位置は、伸縮振動と同様に殆ど変化しなかった(図 16(c1))。水蒸気から超臨界水の変化では(図 16(b)(c))、スペクトルは回転している単量体である($n1$)と二量体である($n2$)によって構成されているが、伸縮振

動(図 17(a2)-(b2), 図 17(a3)-(b3))と同様に僅かな oligo のコンポーネントが含まれている可能性がある。図 17(a2)-(a3)における全強度は伸縮振動(図 15(a2)-(a3))と同様に増加した。

等温変化における水の赤外吸収変化

伸縮振動

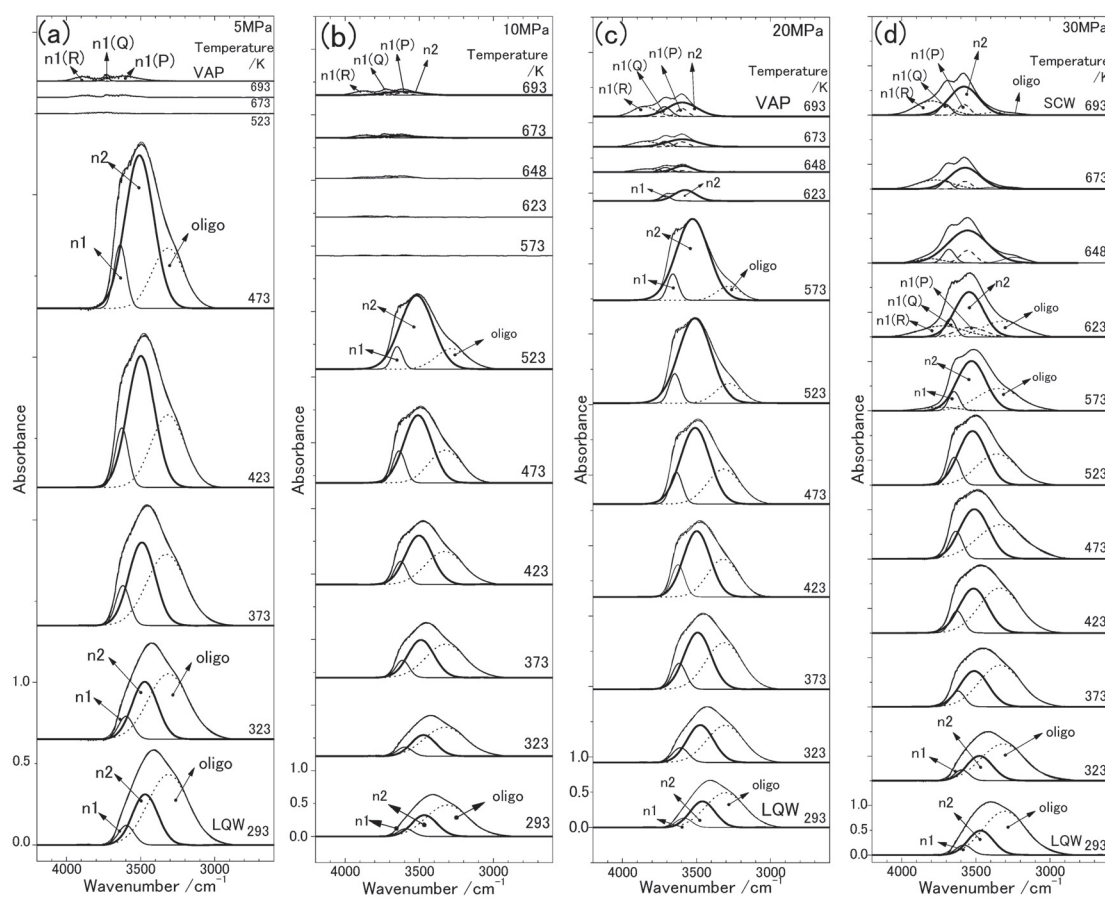


図 0-18 等圧変化における水の赤外吸収スペクトル変化(伸縮振動)

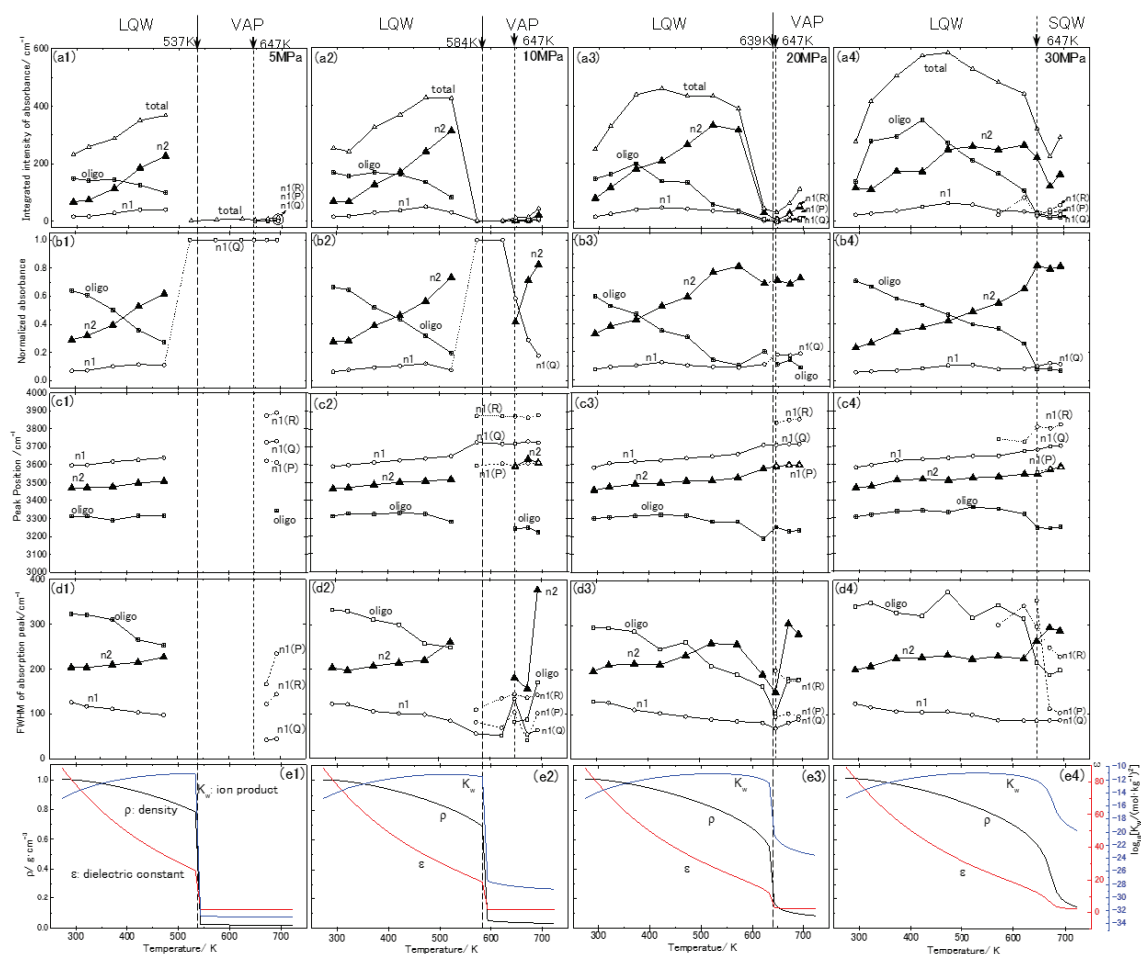


図 0-19 等圧変化における赤外吸収スペクトルから分離した成分(伸縮振動)の、吸収積分強度、規格化吸収強度、ピーク位置、密度のプロットであり、図 1 中の C_{P1} , C_{P2} , C_{P3} , C_{P4} 過程にそれぞれ沿ったものである。

図 18 は C_{P1} , C_{P2} , C_{P3} 過程に沿った温度変化での OH 伸縮振動領域の吸収スペクトルと分離した要素を示している。対応するガウス関数のパラメータは図 19 に示した。図 1 の状態図を見ると、 C_{P1} , C_{P2} , C_{P3} 過程(図 18(a) – (c), 図 19(1) – (3))は、蒸気圧曲線を越えて、液相から気相に相転移するが、 C_{P4} 過程は蒸気圧曲線を越えずに液体から超臨界状態へ遷移する。図 19(a) – (c)と図 3-22(1) – (3)において液相から水蒸気への明確な不連続性が観測された。液相においては、温度とともに吸収強度が増大した。気相へ相転移後、吸収強度は小

さくなるが、やがて温度上昇とともに増加した(図 19(a) – (c), 図 19(1) – (3))。図 18(d)と図 19(4)においては蒸気圧曲線を越えていないにもかかわらず、同様の傾向が確認された。この変化は、oligomer が n2 や n1 に分離していくことを示している。図 19(c1) – (c4)においては、温度増加に伴う密度低下(図 3-19(d1) – (d4))とともにピーク位置のブルーシフトが確認され、図 3-22(c1) – (c3)においては蒸気圧曲線を横切る際に、n2 と n1 から n1(Q)においてジャンプが確認された。

変角振動

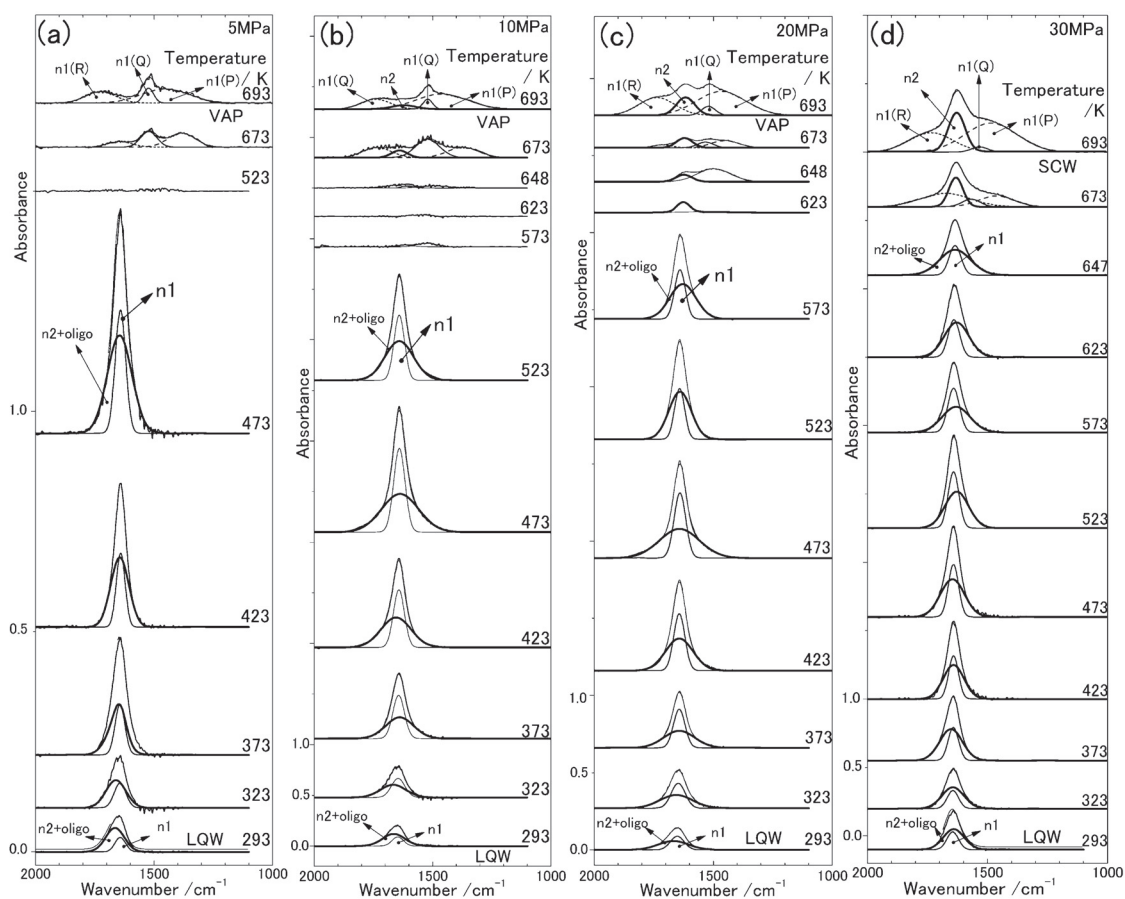


図 0-20 等温変化における水の赤外吸収スペクトル変化(変角振動)

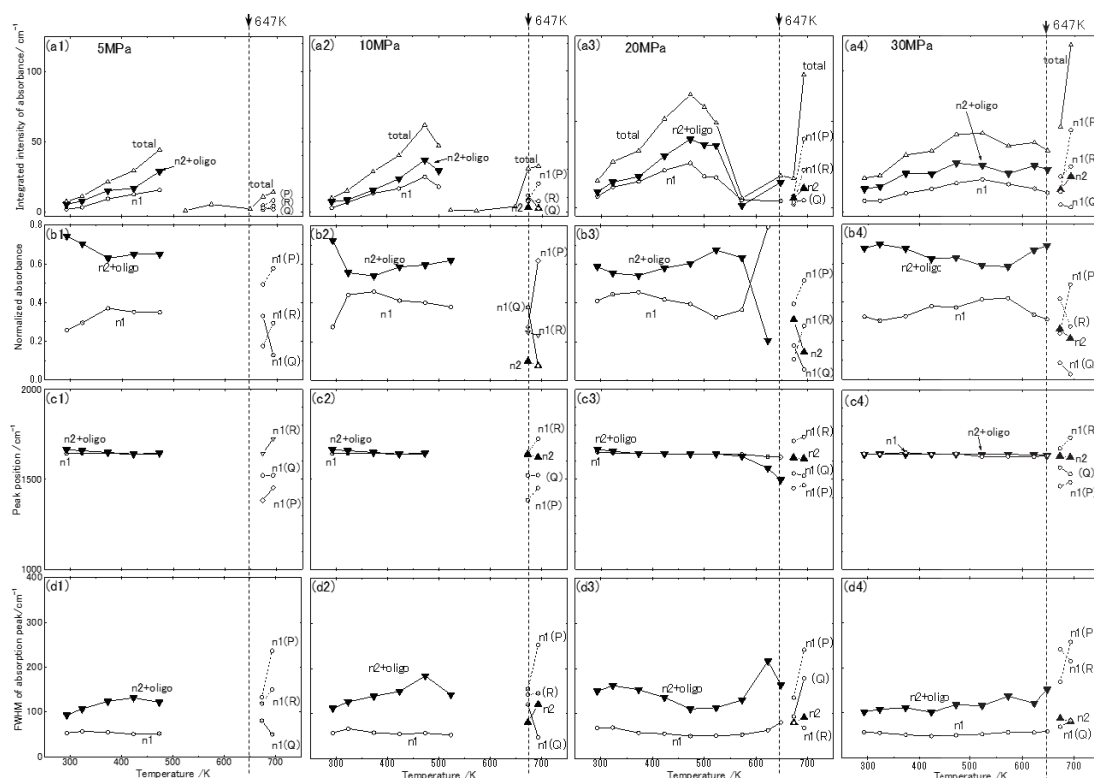


図 0-21 等圧変化における赤外吸収スペクトルから分離した成分(変角振動)の、吸収積分強度、規格化吸収強度、ピーク位置、半値幅のプロットであり、図 1 中の C_{P1} , C_{P2} , C_{P3} , C_{P4} 過程にそれぞれ沿ったものである。

図 20 は C_{P1} , C_{P2} , C_{P3} 過程に沿った温度変化での HOH 変角振動領域の吸収スペクトルと分離した要素を示している。対応するガウス関数のパラメータは図 21 に示した。変角振動の液相のスペクトルの分布は狭い、しかし、水蒸気や超臨界状態になると、分子の激しい回転に起因する $n1(P)$ や $n1(R)$ のウイングが増加するとともにブロードな形状へ変化する(図 19(a) – (d))。全吸収強度は最初は温度上昇とともに増加傾向にあるが、最大値を経て減少に転じる(図 21(a1) – (a4))。液相から水蒸気もしくは超臨界状態に遷移する際に $n2+oligo$ から $n1$ への著しい分解が確認された。図 21(c1) – (c4)においては、全くないかもしくは僅かなレッドシフトが確認された。

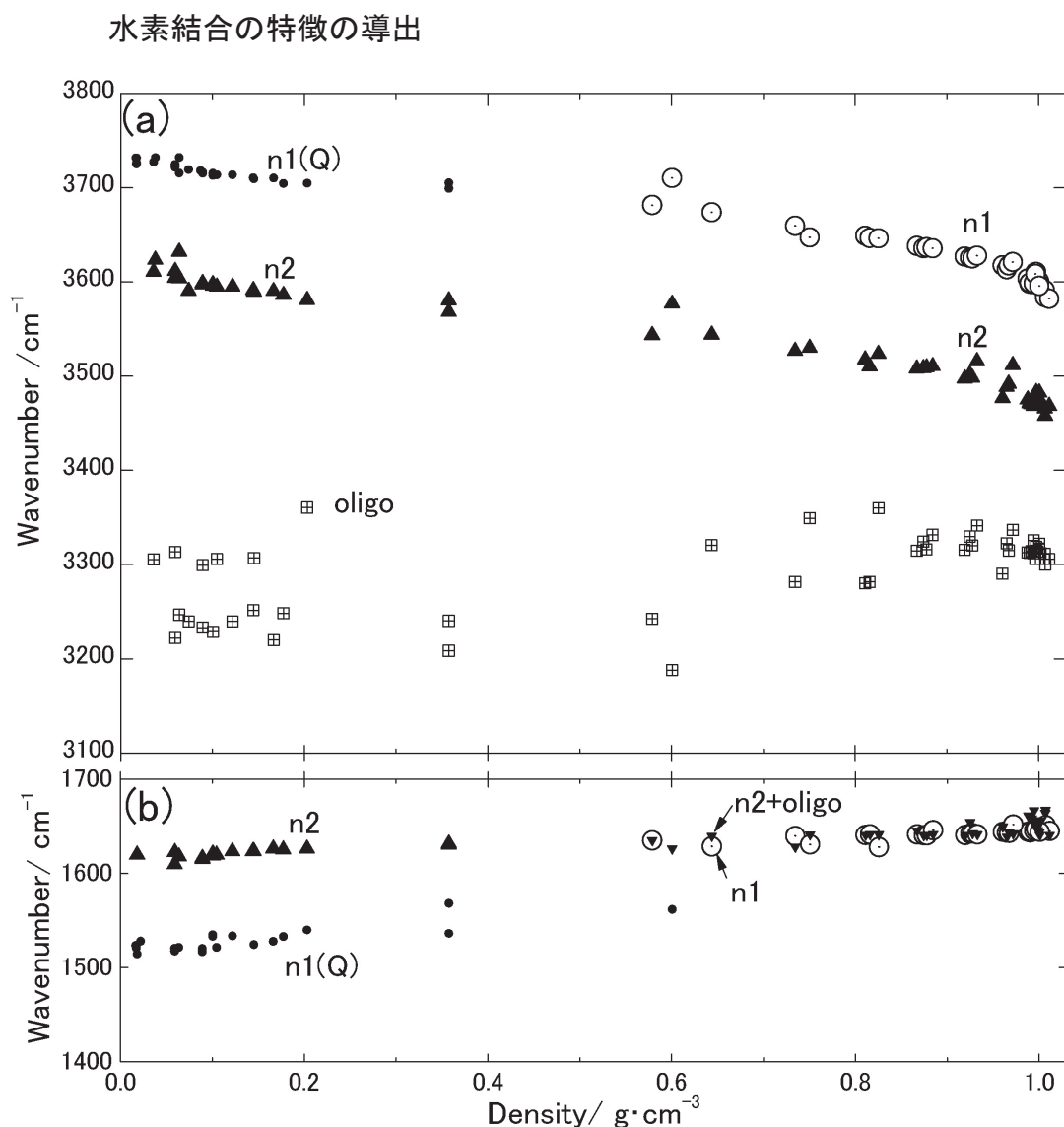


図 0-22 分離された水分子の成分の波数密度依存性 (a):OH 伸縮振動
(b):HOH 変角振動

液体水、水蒸気、超臨界水の IR 吸収スペクトルは系統的に変化し、それらを分解することが可能であり、回転によるウイングを含む単量体、二量体、oligomer($n > 3$ 恐らく $n > 4$)に帰属された。液体から水蒸気に変化する際は相転移が存在するが、液体から超臨界状態を経由して水蒸気になる場合は、IR スペクトルは連続している。故に、密度に対して分離した吸収要素のピーク位置をプロットしたものを図 22 に示す。図 22(a)では、単量体(n1(Q)、n1)のプロットが、 3725 から 3575 cm^{-1} の間において、密度に対して固有の関数の上に分

布している。二量体(n2)においてもプロット点は、固有の関数の上に分布する。Oligomar の場合は 3300cm^{-1} 近傍に分布するも相関はそれほど強くない。変角振動領域において、全てのプロットは密同増大とともにブルーシフトした(図 3-13(b))。しかしながら、密度 0.6gcm^{-3} 近傍において $n1(Q)$ と $n1$ が不連続になっている。

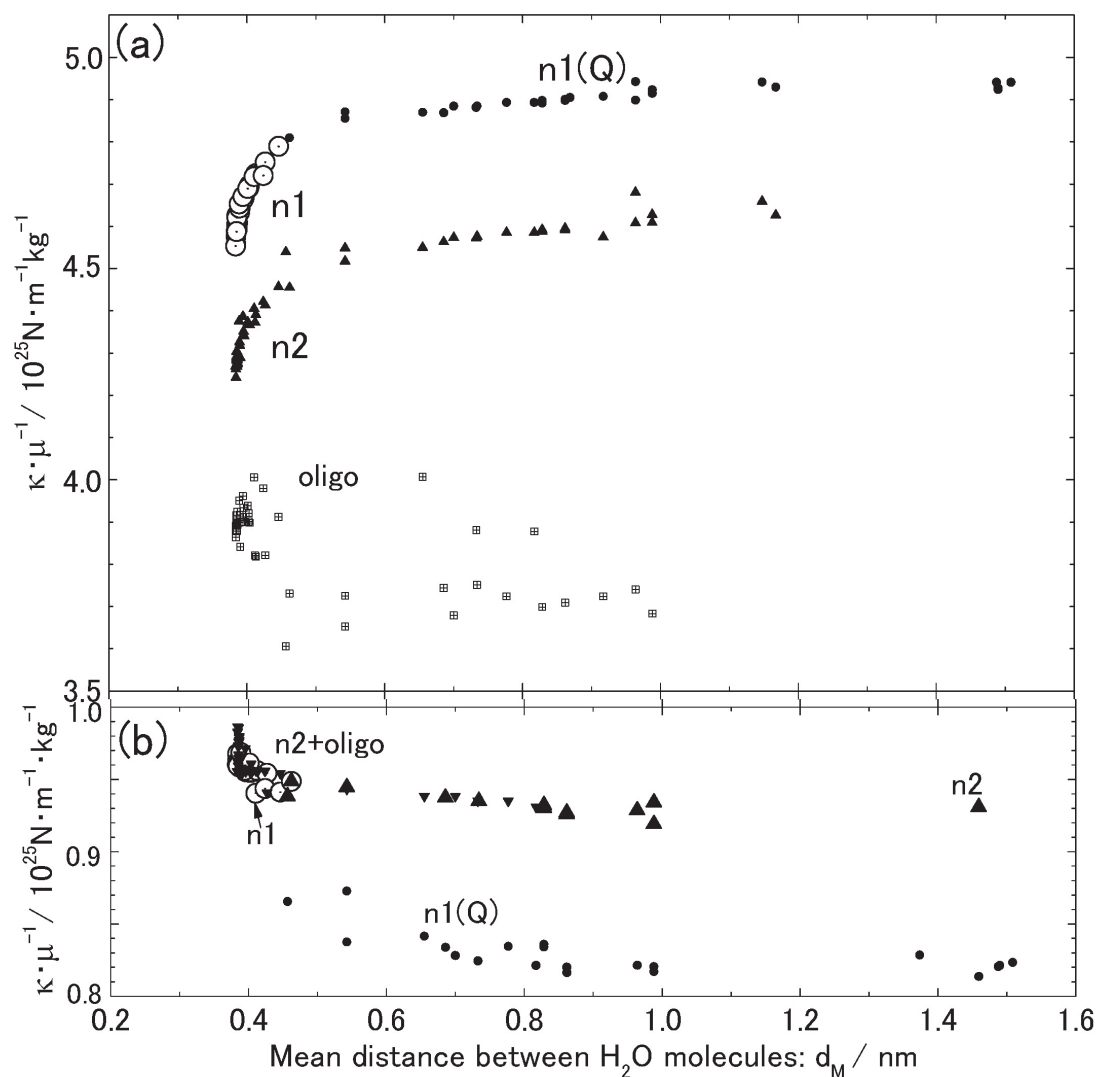


図 0-23 平均分子間距離と力の定数 $\kappa \cdot \mu^{-1}$ の関係

(a)伸縮振動 (b)変角振動

波数は力の定数(κ)に変換することができ、調和振動子のポテンシャルエネルギーから $\frac{1}{2}\kappa x^2$ として仮定することができる。このときの x は変位である。力の定数は換算質量 μ によって規格化し評価することができ、密度は、 H_2O 分子の平均距離(d_M)に変換することが可能である(図 23)。単量体と二量体における $\kappa \cdot \mu^{-1}$ の値は d_M の増大に伴い一定の値に漸近していく。また、300K の大気圧での密度極限では $d_M = 0.38 \text{ nm}^{43}$ となり、 $n1$ と $n2$ の伸縮振動の力の定数は指数関数的に減衰し、 $n1$ の変角振動においては増加している(図 3-14(a),(b))。この急峻な変化は $d_M = 1.0 \text{ nm}$ まで持続し、このことは単量体の OH や二量体の free-OH に対する水素結合の有効距離として考えることが可能である。

結言

本研究では、透過赤外分光により 3 つの状態の水・液体水、水蒸気、超臨界水を含む幅広い温度と圧力領域での測定が行われた。OH 伸縮振動と HOH 変角振動の吸収スペクトルが観測され、それぞれを既存の水蒸気のスペクトル及び差スペクトルを取って解析することで、水蒸気の成分、回転していない水分子凝集体の成分をそれぞれ個別のガウス関数を仮定するとそれぞれのピーク位置、積分強度、半値幅を変化させることで系統的なスペクトル変化を記述することが示された。それらを第一原理分子軌道計算と既存の研究と比較し、それぞれ単量体、二量体、多量体に起因するものと帰属された。しかし、この帰属は分子間相互作用の少ない希薄な高温水蒸気によって行われたものであり、密度増大に伴い分子間相互作用をすることで、振動準位が低波数側へシフトしていき、液相状態では低密度の状態に比べ 100cm^{-1} 程度シフトしているが、そのオリジンは低密度の状態のコンポーネントに起因していると推察される。

水蒸気は回転している単量体によって構成されているが、圧力増大とともに疎な水蒸気から密な超臨界水へ変化する際、この回転した単量体は減少し、二量体が生成し、やがて系を構成する主成分となり、臨界圧力以上では oligomer も生成することが示された。

液体水では、**oligomer** が主要な成分で二量体、単量体が含まれるが、単量体の回転は抑制された状態である。液体水から温度を上昇させて超臨界状態に移る際は、主要な構成要素であった **oligomer** が二量体へと分解していることが示された。

これらの変化においては水分子集合体の定量的な変化によって各構成要素のピーク位置の系統的な変化が観測された。単量体と二量体に推定されたピーク位置は、それぞれの密度の関数上に分布した。振動の力の定数もその後計算され、水素結合の有効距離が約 1nm であることが示された。

参考文献

- ¹ D. S. Eisenberg, and W. Kauzmann, *The structure and properties of water Clarendon Press London*, (2005).
- ² W. C. Röntgen, *Annalen der Physik* **281**, 91 (1892).
- ³ J. B. Paul, R. A. Provencal, C. Chapo, K. Roth, R. Casaes, and R. J. Saykally, *J. Phys. Chem. A* **103**, 2972 (1999).
- ⁴ J. D. Bernal, and R. H. Fowler, *J. Chem. Phys* **1**, 515 (1933).
- ⁵ J. B. Paul, C. P. Collier, R. J. Saykally, J. J. Scherer, and A. O'Keefe, *J. Phys. Chem. A* **101**, 5211 (1997).
- ⁶ W. Wagner, J. Cooper, A. Dittmann, J. Kijima, H.-J. Kretzschmar, A. Kruse, R. Mares, K. Oguchi, H. Sato, and I. Stocker, *J. Eng. Gas. Turb. Power* **122**, 150 (2000).
- ⁷ Y. E. Gorbaty, and A. G. Kalinichev, *J. Phys. Chem.* **99**, 5336 (1995).
- ⁸ T. Ikeda, Y. Katayama, H. Saitoh, and K. Aoki, *J. Chem. Phys* **132**, 121102 (2010).
- ⁹ P. Postorino, R. Tromp, M. Ricci, A. Soper, and G. Neilson, (1993).
- ¹⁰ R. H. Tromp, P. Postorino, G. W. Neilson, M. A. Ricci, and A. K. Soper, *J. Chem. Phys* **101**, 6210 (1994).
- ¹¹ A. A. Chialvo, and P. T. Cummings, *J. Chem. Phys* **101**, 4466 (1994).
- ¹² A. A. Chialvo, and P. T. Cummings, *J. Phys. Chem.* **100**, 1309 (1996).
- ¹³ N. Matubayasi, C. Wakai, and M. Nakahara, *J. Chem. Phys* **107**, 9133

- (1997).
- ¹⁴ N. Matubayasi, C. Wakai, and M. Nakahara, *Phys. Rev. Lett.* **78**, 4309 (1997).
- ¹⁵ M. M. Hoffmann, and M. S. Conradi, *J. Am. Chem. Soc.* **119**, 3811 (1997).
- ¹⁶ N. Matubayasi, N. Nakao, and M. Nakahara, *J. Chem. Phys.* **114**, 4107 (2001).
- ¹⁷ J. D. Smith, C. D. Cappa, K. R. Wilson, R. C. Cohen, P. L. Geissler, and R. J. Saykally, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **102**, 14171 (2005).
- ¹⁸ G. E. Walrafen, M. S. Hokmabadi, and W. H. Yang, *J. Chem. Phys.* **85**, 6964 (1986).
- ¹⁹ G. D'Arrigo, G. Maisano, F. Mallamace, P. Migliardo, and F. Wanderlingh, *J. Chem. Phys.* **75**, 4264 (1981).
- ²⁰ J. Green, A. Lacey, and M. Sceats, *J. Phys. Chem.* **90**, 3958 (1986).
- ²¹ Y. Ikushima, K. Hatakeda, N. Saito, and M. Arai, *J. Chem. Phys.* **108**, 5855 (1998).
- ²² G. E. Walrafen, W. H. Yang, and Y. C. Chu, *J. Phys. Chem. B* **103**, 1332 (1999).
- ²³ Y. Tominaga, and Y. Amo, *J. Phys. Soc. Jpn* **75**, 023801 (2006).
- ²⁴ J. B. Brubach, A. Mermet, A. Filabozzi, A. Gerschel, and P. Roy, *J. Chem. Phys.* **122**, 184509 (2005).
- ²⁵ J. B. Brubach, A. Mermet, A. Filabozzi, A. Gerschel, D. Lairez, M. P. Krafft, and P. Roy, *J. Phys. Chem. B* **105**, 430 (2000).
- ²⁶ C. Boissière, J. B. Brubach, A. Mermet, G. de Marzi, C. Bourgaux, E. Prouzet, and P. Roy, *J. Phys. Chem. B* **106**, 1032 (2002).
- ²⁷ A. A. Vigasin, Y. Jin, and S. Ikawa, *Mol. Phys.* **106**, 1155 (2008).
- ²⁸ Y. Jin, and S.-i. Ikawa, *J. Chem. Phys.* **119**, 12432 (2003).
- ²⁹ T. Tassaing, Y. Danten, and M. Besnard, *J. Mol. Liq.* **101**, 149 (2002).
- ³⁰ T. Tassaing, P. A. Garrain, D. Bégué, and I. Baraille, *J. Chem. Phys.* **133** (2010).
- ³¹ D. Bégué, I. Baraille, P. Garrain, A. Dargelos, and T. Tassaing, *J. Chem. Phys.* **133**, 034102 (2010).

- ³² J. Abe, N. Hirano, and N. Tsuchiya, AIP Conf. Proc. **833**, 129 (2006).
- ³³ J. Abe, N. Hirano, and N. Tsuchiya, AIP Conf. Proc. **898**, 22 (2007).
- ³⁴ J. Martí, J. Chem. Phys **110**, 6876 (1999).
- ³⁵ J. Martí, J. A. Padro, and E. Guàrdia, J. Chem. Phys **105**, 639 (1996).
- ³⁶ K. Yoshida, N. Matubayasi, Y. Uosaki, and M. Nakahara, J. Chem. Phys **137**, 194506 (2012).
- ³⁷ K. Yoshida, N. Matubayasi, Y. Uosaki, and M. Nakahara, J. Chem. Phys **138** (2013).
- ³⁸ T. Andrews, Philosophical Transactions of the Royal Society of London **159**, 575 (1869).
- ³⁹ R. Span, and W. Wagner, Journal of Physical and Chemical Reference Data **25**, 1509 (1996).
- ⁴⁰ H. G. Kjaergaard, B. R. Henry, H. Wei, S. Lefebvre, T. Carrington Jr, O. S. Mortensen, and M. L. Sage, J. Chem. Phys **100**, 6228 (1994).
- ⁴¹ P. Bouř, Chem. Phys. Lett. **365**, 82 (2002).
- ⁴² C. J. Burnham, S. S. Xantheas, M. A. Miller, B. E. Applegate, and R. E. Miller, J. Chem. Phys **117**, 1109 (2002).
- ⁴³ B. M. Pettitt, and P. J. Rossky, J. Chem. Phys **77**, 1451 (1982).

本研究に関連する発表一覧

査読付き学術論文

- 1 . “ In situ transmission infrared spectroscopy of hydroxylation of aluminum thin film and subsequent dehydration processes”
Takuji Ube, Takashi Harumoto, and Takashi Ishiguro,
Japanese Journal of Applied Physics, **53**,066701 (2014).
doi:10.7567/JJAP.53.066701
- 2 . ”Formation of Anti-Reflection Coating by Hydrothermal Treatment of Aluminum Films and Their Stabilization by Dehydration”
Aki Egashira, Takuji Ube, Yusuke Hosoki, Takashi Harumoto and

Takashi Ishiguro

Materials Transactions, **54**, pp. 1025-1028 (2013).

<http://dx.doi.org/10.2320/matertrans.M2013026>

- 3 . “DLC-coated Substrate for Infrared Absorption Spectroscopy in Supercritical Water”

Takuji Ube and Takashi Ishiguro

MRS Online Proceedings Library, Volume 1309, mrsf10-1309-ee06-16 (2011).

doi:mrsf10-1309-ee06-16

- 4 . ”Synthesis of Liposome Reinforced with Cholesterol and Application to Transmission Electron Microscopy Observation”

Marina Kamogawa, Takuji Ube, Junichi Shimanuki, Takashi Harumoto, Makoto Yuasa, Takashi Ishiguro

MRS Proceedings, Volume 1498, pp. 227-232 (2013).

doi:10.1557/opl.2013.341.

国際学会

- 1) ”DLC-coated Substrate for Infrared Absorption Spectroscopy in Supercritical Water”, Takuji Ube and Takashi Ishiguro, 2010 MRS Fall Meeting, Boston, Massachusetts, (USA), (2010.11)
- 2) ”In-situ FT-IR Spectroscopy of Water and Adenosine Triphosphate Solution”, Takuji Ube, Marina Kamogawa, and Takashi Ishiguro, 2010 Taiwan-Japan Symposium on Polyscale Technologies for Biomedical Engineering and Environmental Sciences (PT-BMES 2010), Shinchu, (Taiwan), (2010.9)
- 3) ”Antireflection coating of α -Alumina with Gradient-refractive Index Structure”, Takuji Ube, Yusuke Hosoki and Takashi Ishiguro, ISES SOLAR WORLD CONGRESS 2011, Kassel, (Germany), (2011.8)
- 4) ”In-situ Infrared Spectroscopy of Reaction between Aluminum Thin Film

- and Ultrapure Water”, Takuji Ube, Takashi Ishiguro, , IUMRS-ICA 2011 12th International Conference in Asia, Taipei, (Taiwan), (2011.9)
- 5) ”In-situ Infrared Spectroscopic Study of Hydrogen Bonds in Supercritical Water and Methanol”, Takuji Ube, Takashi Harumoto and Takashi Ishiguro, TAIWAN-JAPAN SYMPOSIUM ON POLYSCALE TECHNOLOGIES FOR BIOMEDICAL ENGINEERING AND ENVIRONMENTAL SCIENCES, Shinchu, (Taiwan), (2012.9)
- 6) ”Development of In-situ Transmission FT-IR Measurement of Supercritical Water”, Takuji Ube, Takashi Harumoto and Takashi Ishiguro, 2013 MRS Spring Meeting, San Francisco, California, (USA), (2013.4).
- 7) ”Infrared Spectroscopic Study on Hydrogen Bonding State of Aqueous Acetone Solution”, Takuji Ube, Toru Ishizuka, Takashi Harumoto and Takashi Ishiguro, 2013 Japan-Taiwan Symposium on Polyscale Technologies for Biomedical Engineering and Environmental Sciences (PT-BMES 2013), Hokkaido (Japan), (2013.9).
- 8) ”In-vitro infrared spectroscopy for cancer diagnosis”, Takuji Ube, Kanako Yamamoto, Shuhei Ogawa, Takashi Harumoto, Ryushin Mizuta, Ryo Abe and Takashi Ishiguro, International Symposium on Technologies against Cancer 2014, Tokyo, (Japan), (2014.3).

国内学会

- 1) ” 超臨界状態を含む水の赤外分光及び 「その場観察」 ” , 宇部卓司, 石黒孝, 第3回 三大学 (東京理科大・筑波大・大阪大) 連携学生研究会, 北海道, (2010.8)
- 2) ” 生体材料の水溶液中 FT-IR 観察 ” , 宇部卓司、加茂川まりな、田村浩二、石黒 孝, 東京理科大学総合研究機構・RNA 科学総合研究センター公開シンポジウム「RNA 科学の新たな展開」, 千葉県, (2010.9)
- 3) ” 超臨界水の赤外吸収スペクトル測定及び可視光・その場観察 ” , 宇部卓司, 石黒孝, 日本金属学会 2010 年秋季大会(第 147 回), 北海道, (2010.9)
- 4) ” Al 薄膜の水熱反応過程における赤外吸収スペクトルの時間変化その場測定 ” , 宇部卓司, 石黒孝, 日本金属学会関東支部 2011 年学生講演発表会, 東京都, (2011.6)

- 5) ” Boehmite 薄膜の加熱脱水過程における構造的評価と光学的整合” , 宇部卓司, 細木裕介, 石黒孝, ポリスケール大学間連携研究会, 北海道, (2011.9)
- 6) ” 水熱・脱水反応過程のその場透過赤外吸収スペクトル測定” 宇部卓司, 石黒孝, 日本金属学会 2012 年春期講演大会, 神奈川県, (2012.3)
- 7) ” 過冷却水中 Mg 水和反応その場・透過赤外吸収スペクトル測定” , 宇部卓司, 佐藤和裕, 石黒孝, 日本金属学会 2012 年秋期講演大会, 愛媛県, (2012.11)
- 8) ” 水中 FT-IR 測定と第一原理計算による水中分子の振動状態可視化技術” , 宇部卓司, 石塚徹, 春本高志, 石黒孝, 2013 Biomedical Interface Workshop, 沖縄県, (2013.3)
- 9) ” 顕微水中 FT-IR による” 生きた” 細胞の赤外分光とがんの早期診断への展望” , 宇部卓司, 山本佳奈子, 春本高志, 石黒孝 2014 Biomedical Interface Workshop, 沖縄県, (2014.3)
- 10) ” エタノール水溶液の透過赤外吸収スペクトルによる水和機構の解析” , 宇部卓司, 中山璃子, 春本高志, 石黒孝 日本金属学会 2014 年春期講演大会, 東京都, (2014.3)

謝辞

本研究は、東京理科大学基礎工学部材料工学科の卒業研究からの 6 年間の集大成です。本研究の遂行にあたり、最後までご指導ご鞭撻いただきました東京理科大学基礎工学部教授 石黒孝先生には心より感謝申し上げます。

また、東京理科大学基礎工学部教授 高梨良文先生、同 安盛敦雄先生、同 曾我公平先生、東京理科大学理工学部教授 浜田典昭先生にはご多忙の中、本論文の作成にあたり多大なご教示を頂きました。深くお礼を申し上げます。

博士課程一年時より着任された東京理科大学基礎工学部助教 春本高志先生には博士課程の先輩として様々なご助言、励ましの言葉を頂きました。心より感謝申し上げます。

また、本研究を遂行して行くにあたり、石黒研究室に入室、卒業、修了されました、多くの学生諸氏に長年ご協力頂き、また支えて頂いたことに感謝申し上げます。特に石塚徹氏には、水の理論計算において多大な協力を頂きました。

本研究は、日本学術振興会の特別研究員制度である DC1 に採択されたことで、経済的な支援と科学研究費補助金(特別研究員奨励費:24-11009)を頂き、遂行することが出来ました。日本学術振興会と本制度に深く感謝いたします。

最後に、長きにわたり多方面より学業を支え続けてくれた父母(宇部 憲司、美智子)、常に将来の不安を抱えながらも支えてくれた妻(智子)、心の支えとなってくれた子供(紘生)に心より感謝いたします。ありがとうございました。

2015 年 1 月 31 日

宇部 卓司