



Title	水の動的構造 : ラマン散乱分光
Author(s)	富永, 靖徳; Tominaga, Yasunori; 天羽, 優子 他
Description	2章 水系物質の物性研究フロンティア
Citation	低温科学, 64, 121-134
Issue Date	2006-03-22
Doc URL	<a href="https://hdl.handle.net/2115/8325">https://hdl.handle.net/2115/8325</a>
Type	departmental bulletin paper
File Information	TEION121-134.pdf





# 水の動的構造

## ～ラマン散乱分光～

富永 靖徳 お茶の水女子大学, 天羽 優子 山形大学

水の動的構造をラマン散乱分光の観点から検討した。水のラマン散乱スペクトルは、 $\text{H}_2\text{O}$ 分子の基準振動解析から得られる基準振動では説明ができない。水素結合の3次元的なネットワークで形成される短い時間のクラスター的な構造を考える事によって、大筋が理解される事を示した。このクラスター的な構造は、psのオーダーで生成消滅を繰り返しており、その揺らぎが、ラマンスペクトルの中心成分に現れる。これらのスペクトル解析から、水と水溶液系の水素結合の状態を解析できる事を示した。

### 1. はじめに

液体の水は最も身近な物質でありながら、固体である氷とともに最もわかっていない物質のひとつである。固体の水は温度と圧力の相図の中で構造が多彩に変化するし、液体の水は様々なレベルの話で、必ず、「すっきりしない」、あるいは、「奇妙である」と言う表現がつきまとう。これらの奇妙な特性のかなりの部分は、 $\text{H}_2\text{O}$ 分子間の水素結合に由来するというのが大方の理解である。しかし、これは単なる言い換えに過ぎなくて、水素結合自身が本当のところはまだよくわかっていないというのが現状である。

最近、エネルギー問題との関連でメタンハイドレート等、各種のクラスレートハイドレートに関する研究が盛んになってきた。クラスレートハイドレートの理解にとっては、「水の特異性」を明らかにすることが重要な事柄の一つであるが、逆に、このハイドレートの解明が進むことによって、水の水素結合の理解も進むものと思われる。本稿では、北海道大学低温科学研究所での、「水、水およびクラスレート水和物の物性に関する研究集会」の中で、主にラマン散乱分光という限られた領域の電磁波のスペクトロスコピーで見たときに、液体の水が見せる顔のひとつの側面を、水の動的構造というキーワードで眺めた結果を述べていきたい。

### 2. 水の動的構造とラマンスペクトル

液体の水に「構造」という概念を最初に持ち込んだのは、KauzmanとEisenbergである<sup>1)</sup>。この考えで大切なことは、構造という概念に時間のファクターを取り入れた事である。彼らは、考える時間スケールによって、液体の水に対しても固体(氷)と同じように「構造」を考える得る事の重要性を初めて提案した。「動的構造」と言うのは、この時間のファクターを考えた時の「構造」を

指す。ラマン分光や赤外分光のような振動分光では、この「動的な構造」とその「揺らぎ」について、スペクトル解析から評価する事ができる。

水の振動分光(ラマン分光、赤外分光等々)では、まず、 $\text{H}_2\text{O}$ 分子の分子振動の解析から始まる。通常  $3400\text{ cm}^{-1}$  付近を中心に観測されるブロードなバンドをO-Hの対称伸縮振動と反対称伸縮振動に帰属している。また、 $1600\text{ cm}^{-1}$  付近に観測される比較的幅の狭いモードをH-O-Hの変角振動に帰属するのが一般的である。つまり、これら3本のモードを、 $\text{H}_2\text{O}$ 分子の基準振動の基音としてきた<sup>2)</sup>。

しかし、これらの3本の基準振動モードは、基本的に水分子1個に対する分子振動モードに対応するものなので、液体の水のラマンスペクトルに対しては必ずしもそのままでは適合しない。実際、液体の水のラマンスペクトルのプロファイルは、 $0\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$  まで広範囲に広がり、大変複雑な形状をしている(図2.1)。図2.1は、後述のラマン散乱スペクトルから得られた動的感率の虚部  $\chi''(\nu)$  を log スケールで示したものである。図2.1には、同時に赤外分光から得られた誘電率の虚部  $\epsilon''(\nu)$  も示してある<sup>3)</sup>。赤外分光スペクトルは文献<sup>3)</sup>からの複製である。大雑把に、 $\sim 300\text{ cm}^{-1}$  以上のモードが分子内振動で、 $\sim 300\text{ cm}^{-1}$  以下のモードが水分子同士の分子間の振動であると考えられている。

水のラマンスペクトルの特徴をまとめると、

- 1)  $\sim 300\text{ cm}^{-1}$  以上の分子内振動領域のスペクトルはそれぞれのスペクトルの幅が異常に広い。特に、 $3400\text{ cm}^{-1}$  付近のO-H伸縮振動に帰属されているモードの幅が著しく広い。仮に、このスペクトルを2~4個の成分だと思っても、それぞれの成分のスペクトル幅は通常の液体、例えば、四塩化炭素やアルコールのスペクトル幅に比較して異常に広い。
- 2)  $\sim 2200\text{ cm}^{-1}$  付近に、上記の3本の基準振動には帰属できないモードの存在が確認される。このモードは、

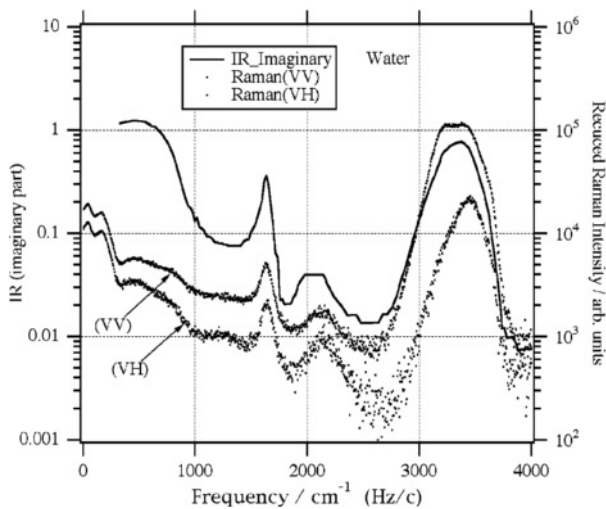


図 2.1 水の還元ラマンスペクトル (0-4000  $\text{cm}^{-1}$ )  $\chi''(\nu)$  と赤外スペクトル  $\epsilon''(\nu)$  の log 表示. ラマンスペクトルは, (VV) と (VH) の双方を示した. 強度が大きい方が (VV) である.

通常,  $1600 \text{ cm}^{-1}$  付近の変角振動と後述の束縛回転モードとの結合音と理解されているが, 結合の相手になる肝心の束縛回転モードが明確には特定されていない.

- 3)  $400 \text{ cm}^{-1} \sim 1500 \text{ cm}^{-1}$  には, 束縛回転と呼ばれる応答が存在しているが, このスペクトルも 1 個の水分子から期待される wag, twist, lock と言った 3 個, あるいは, 数個のモードの集まりにしては, 異常に幅が広いし, そもそも固有振動数のピークも明確ではない. 特に,  $\sim 1200 \text{ cm}^{-1}$  付近には, ほとんどプラトーと思われる応答が存在しており, これらの起源も明確ではない.
- 4)  $\sim 300 \text{ cm}^{-1}$  以下の領域には 2 個の振動成分がある. このうち,  $\sim 180 \text{ cm}^{-1}$  付近の成分は水素結合でつながった水分子間の, 主に, 酸素同士の伸縮振動である事が, 後述の同位体水のラマンスペクトルの比較や非干渉性中性子散乱の結果から明らかになっている. しかし,  $\sim 50 \text{ cm}^{-1}$  付近の成分は水分子同士の变角振動と言われているが, その起源についてはいまだに未解明の部分が残っている.
- 5)  $\sim 20 \text{ cm}^{-1}$  以下のスペクトルの中心成分には, 分子間振動とは別に緩和型と呼ばれる応答が存在している. この応答の起源は, 水素結合の生成消滅による分極率の揺らぎだと解釈しているが, 水の誘電緩和との関係については, まだ未解明の部分が残っている.

本稿では, これらの事柄について, ラマン散乱分光から明らかになった事柄について述べていきたい.

ここで, ラマン分光の用語について一言述べておく.

振動分光の分野では, 赤外スペクトルやラマンスペクトルの横軸に対して, 慣用として「波数」という表記が用いられている. ところが, 「波数」というのは, 本来, 空間周波数を表す物理量 (あるいは, 「運動量」に相当する物理量) なので, 通常, ラマン分光スペクトルの横軸の物理量 (時間周波数, あるいは, 「エネルギー」に相当する物理量) を表記する用語としては適切ではない. 見かけ上「波数」に見える  $\text{cm}^{-1}$  は, 正確には  $\text{Hz}/c$  ( $c$  は光速) の表記が正しい. しかし, 本稿では慣用と物理的な内容の妥協として, 表記には  $\text{cm}^{-1}$  を用いるが, その内容には「振動数」あるいは「周波数」という用語を用いることにする. 今後は, ラマン分光のスペクトルも, THz 表記するのがよいように思われる. 例えば,  $300 \text{ cm}^{-1}$  は  $9 \text{ THz}$  に相当するし,  $3400 \text{ cm}^{-1}$  は  $102 \text{ THz}$  に相当する. この表記だと, 誘電緩和のスペクトルと直接比較できるようになる.

### 3. 水の高振動数ラマンスペクトル ( $> \sim 300 \text{ cm}^{-1}$ )

液体の水のラマンスペクトルは, 水分子 1 個の基準振動では説明できない複雑さを持っている. まず, 最初に  $\sim 300 \text{ cm}^{-1}$  以上の分子振動領域のラマンスペクトルについての問題点は, 1) 2) 3) で述べたように, 各モードのスペクトル幅が異常に広いことと, 水分子 1 個の基準振動からは予想することができないモードが出現することにある. つまり, 1 個の  $\text{H}_2\text{O}$  分子を振動の単位に考えると, どうやってもラマンスペクトルを整合性よく説明できない. そこで, 最初から水素結合を考慮した分子集団 (クラスター) を考えることにした. 図 3.1 に 17 個

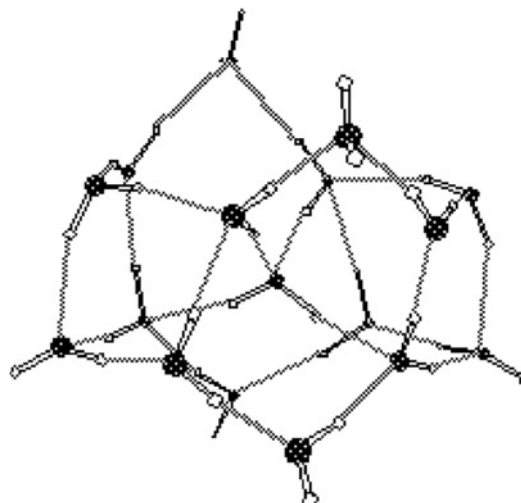


図 3.1 17 水分子の非経験的分子軌道法による安定構造. 中心に歪んだ四面体的な構造が存在する

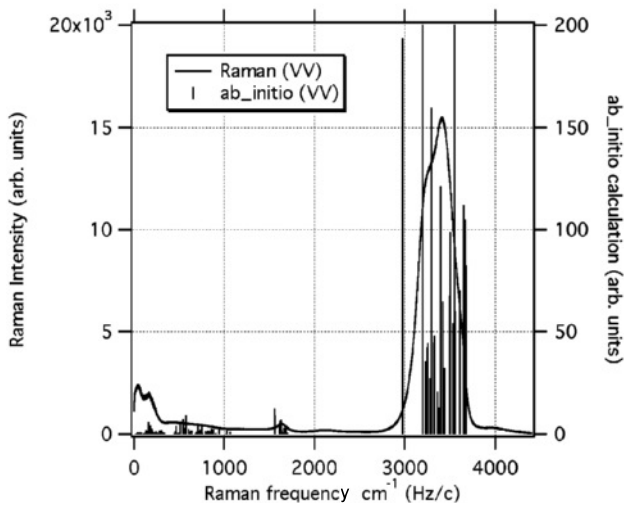


図 3.2 水のラマンスペクトル (VV) の計算結果。計算の振動数には、係数 0.9 をかけてある。

の水分子について非経験的分子軌道法で安定状態を計算した結果を示す<sup>4)</sup>。この分子集団の構造では、中心に歪んだ四面体的な配列が見えてくる。この構造に基づいてラマン活性の (VV) に対応する振動モードの計算を行うと、それぞれのバンドを中心に多くの振動モードが現れることが分かった。実測のラマンスペクトルは、 $2200\text{ cm}^{-1}$  付近のモードを除いて、この計算結果で半定量的に説明できる。計算結果を図 3.2 に棒線で示した。ただし、計算での振動数は実測のスペクトルに合うように、全体に係数 0.9 をかけてある。図 3.2 より、それぞれのバンドの中に現れた多くの振動モードの個々の幅の集約が全体のバンドの幅になっていると考え、モードの数と共に異常に広い幅の原因が説明できる。

ラマン分光の高振動数領域のスペクトルプロファイルを説明するには、図 3.1 に示したような水分子の典型的な分子集団 (クラスター) を考えるとよいことが分かった。この水素結合で出来上がった構造を動的構造というが、この図 3.1 のクラスターは決して液体の中にこの 1 種類だけが、固定したクラスターとして安定に存在しているわけではなく、非常に短い時間で変幻自在に生成消滅をしている。ほんの一瞬だけこのような状態が存在し、その状態での分子振動がラマンスペクトルとして観測されていると考えている。これが動的構造の「動的」という意味である。その証拠に、スペクトルの中心成分には水素結合の生成消滅に伴う分極率の揺らぎとして、後述する緩和モードと呼ばれる応答が観測される。この緩和モードの解析から得られる緩和時間<sup>5)</sup>が、ps のオーダーで変化するクラスターの寿命に対応している。

水素結合による水の四面体的な動的構造の考え方は、

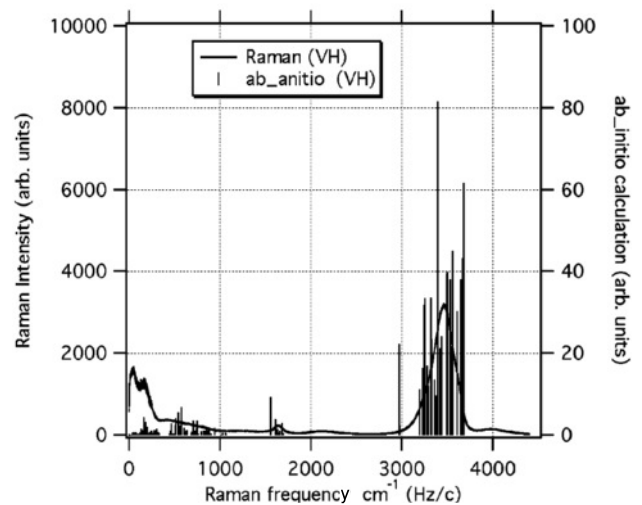


図 3.3 水のラマンスペクトル (VH) の計算結果。計算の振動数には、係数 0.9 をかけてある。

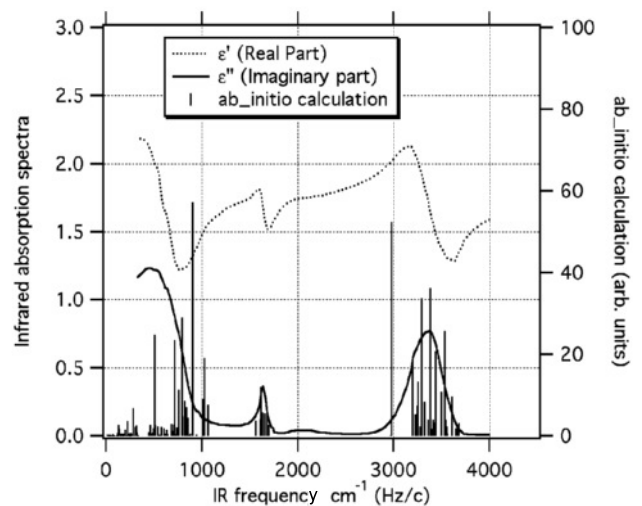


図 3.4 水の赤外スペクトル<sup>3)</sup>の計算結果。計算の振動数には、係数 0.9 をかけてある。実線が誘電関数の虚数部で、点線が実数部である。

ラマン活性モードの (VV) スペクトルだけでなく、(VH) スペクトルや、赤外スペクトルも半定量的に説明する。図 3.3 には、ラマン活性モードの (VH) スペクトルと対応する計算結果、図 3.4 には赤外スペクトルと対応する計算結果を示した。いずれも、実測のスペクトルのうち、 $2200\text{ cm}^{-1}$  付近のモードを除いては、ほぼスペクトルの特徴を再現している。

#### 4. 水の低振動数ラマンスペクトルの特性

水の X 線回折による動径分布関数の解析からは、1 個の水分子のまわりには、平均として約 4.4 個の水分子が

存在している事が示されている<sup>7)</sup>。この結果は、水の動的構造のひとつとして、上述のような歪んだ四面体的な構造を考えると非常に整合性がよい。また、この歪んだ四面体的構造の生成消滅が、 $10^{-11}\sim 10^{-12}$  秒のオーダーで起こっていると考えると、それに伴う緩和として、ラマンスペクトルの中心成分に現れる緩和型のスペクトルを説明することができる。この緩和を特徴づける時間より短い時間内では、歪んだ四面体的な動的構造における分子間振動として、 $300\text{ cm}^{-1}$  以下のラマンスペクトルを説明する事ができる。

低振動数領域のラマン散乱のスペクトル強度は、そのままでは、いわゆるレーリーウイングに隠れて微細構造がわかりにくいので、通常 Bose-Einstein 因子で割って、動的感受率の虚部  $\chi''(\nu)$  で表示する。  $N(\nu)$  を光子計数法で測定されたスペクトル強度 (エネルギー強度) のカウント数とすると、

$$N(\nu) = K(\nu_0 - \nu)^3 (n(\nu) + 1) \chi''(\nu) \quad (1)$$

で表される。散乱光のエネルギースペクトル  $I(\nu)$  と光子計数法でのカウント数とは、  $I(\nu) = N(\nu)hc(\nu_0 - \nu)$  の関係がある。また、  $\nu_0 (= f_0/c)$  は  $\text{cm}^{-1}$  で表した入射レーザー光の振動数、  $\nu (= f/c)$  は  $\text{cm}^{-1}$  で表したラマン振動数 (ラマンシフト)、  $K$  は定数、  $(n(\nu) + 1)$  は Bose-Einstein 因子を表す。低振動数領域で振動モードを強調したいときは、エネルギーロスを表す  $\nu\chi''(\nu)$  が用いられるが、緩和と振動の双方を議論するときには、  $\chi''(\nu)$  が適当である。 (1) 式を用いると、光子計数法で測定されたカウント数  $N(\nu)$  から、系の動的感受率の虚数部  $\chi''(\nu)$  を求めることができる。

この  $\chi''(\nu)$  スペクトルを、Reduced Raman Spectrum あるいは、還元ラマンスペクトルと呼ぶ。図 4.1 に  $800\text{ cm}^{-1}$  までの (VH) ラマンスペクトルより得られた、系の動的感受率の虚部  $\chi''(\nu)$  をドットで示す。このスペクトルで  $180\text{ cm}^{-1}$  付近のモードが 5 個の水分子からできた歪んだ四面体構造における分子間の伸縮振動、  $50\text{ cm}^{-1}$  付近のモードが分子間の変角振動と考えられている。図 4.1 にはラマンスペクトルと同時に、  $100\text{ meV}$  ( $800\text{ cm}^{-1}$ ) までの水の非干渉性非弾性中性子散乱スペクトルも○印で示した<sup>8)</sup>。水の非干渉性中性子散乱のスペクトルは文献<sup>8)</sup>からの複製である。非干渉性中性子散乱は、散乱断面積の関係で主に水素原子の動きを選択的に捕えることができる。これに対して、ラマン散乱は電子分極率の揺らぎを観測するので、主に酸素の動きを捕えることになる。図 4.1 から、  $24\text{ meV}$  ( $192\text{ cm}^{-1}$ ) 付近には、ラマンスペクトルには強い応答があるが、中性子スペク

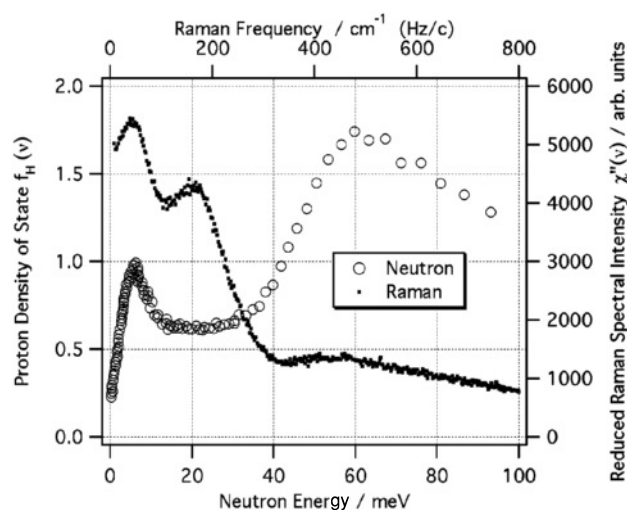


図 4.1 水の還元ラマンスペクトル (VH) と非干渉性中性子散乱のスペクトル<sup>8)</sup>

トルにはほとんど応答が見られない。これから、この分子間の伸縮振動モードでは、主に酸素が動いていることがわかる。また、  $6\text{ meV}$  ( $48\text{ cm}^{-1}$ ) 付近では、ラマンスペクトルと中性子スペクトルの両方に強い応答があるので、この分子間のモードは水分子全体が動いていることがわかる。さらに、  $50\text{ meV}$  ( $480\text{ cm}^{-1}$ ) を中心とするブロードなバンドは、中性子スペクトルに非常に強い応答があるので、酸素よりも、水素の方が大きく動いている事が分かる。これは水分子の束縛回転モードとの整合性がよい。  $6\text{ meV}$  ( $48\text{ cm}^{-1}$ ) のモードの起源については、分子間の変角振動を含んでいると思われるが、後述のようにまだ完全に解明されたわけではないと考えている。

図 4.2 は水の低振動数ラマンスペクトル (ドットと計算曲線)、誘電緩和スペクトル (●)<sup>9)</sup>、および、遠赤外スペクトル (○)<sup>10)</sup> を同じグラフに両対数表示で示したものである。誘電緩和スペクトル (Dielectric) は、J. Barthel のグループの結果<sup>9)</sup>、遠赤外スペクトル (Far-infrared) は、J. B. Hasted のグループの結果<sup>10)</sup> を複製して転載した。上述の歪んだ四面体的構造の水素結合の生成消滅が、  $10^{-11}\sim 10^{-12}$  秒のオーダーで起こっていると考えると、この振動数領域には水素結合の生成消滅に伴う緩和の応答が現れるはずであることをすでに述べた。  $10^{-11}\sim 10^{-12}$  秒というのは、図 4.2 のスペクトルで横軸の振動数に換算すると  $3\sim 30\text{ cm}^{-1}$  に相当する。ラマンスペクトルで実線で描かれたスペクトルは、この領域の緩和と分子間振動に対して、我々が提案しているモデルを用いて還元ラマンスペクトルを再現したものである。一番細かい点線が緩和の成分である<sup>6)</sup>。緩和の成分と分子間振動の二つの成分を足しあわせた total の計算スペクトルが実験

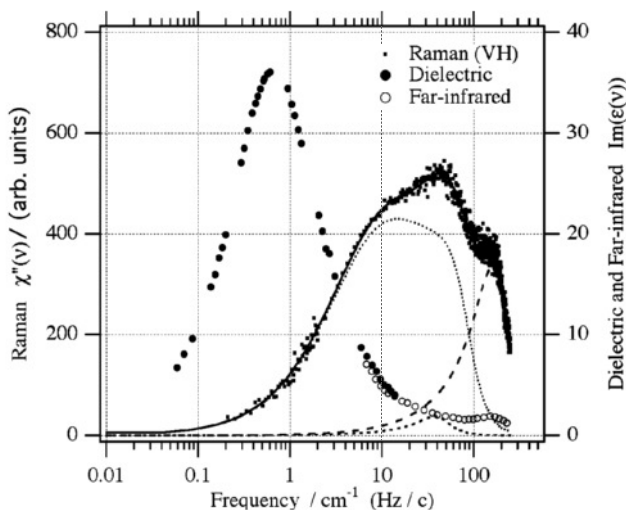


図 4.2 水の低振動数ラマンスペクトル (ドットと計算曲線), 誘電緩和スペクトル (●)<sup>9)</sup>, 遠赤外スペクトル (○)<sup>10)</sup>

値をよく再現している。これから、 $50 \text{ cm}^{-1}$  付近のモードは分子間振動だけではなく、緩和成分も含んでいることが分かる。さらに、後述するように、超臨界状態の水ではこの振動数領域のスペクトルは、基本的に緩和成分のみで再現できる。

このラマンスペクトルと赤外・遠赤外の振動スペクトルの比較からわかる事は、水の振動モードは分子内・分子間を問わず、固有振動数が概ね一致したところに観測されるが、中心成分から得られる緩和モードの成分は、ラマン分光と (遠) 赤外分光で全く異なる振動数領域に観測される。遠赤外分光の中心成分は誘電緩和であるが、この緩和時間 (緩和周波数、約  $20 \text{ GHz}$ ,  $0.7 \text{ cm}^{-1}$ ) と、ラマンの中心成分から得られる緩和時間 (緩和振動数、約  $0.2 \text{ THz}$ ,  $7 \text{ cm}^{-1}$ ) は、約 1 桁異なる。これは、誘電緩和が双極子の揺らぎを観測しているのに対して、ラマン散乱での緩和は四極子の揺らぎを観測している事に起因していると思われるが、ラマンスペクトルに現れる緩和の起源についてはまだ未解明な部分が残っているので、これらの 2 種類の緩和の関係をつける事が水の動的構造を解明する上で重要だと考えている。

## 5. 低振動ラマンスペクトルにおける緩和

先に述べたように、水の低振動数領域の還元ラマンスペクトルにおいて、 $180 \text{ cm}^{-1}$  付近のピークは、水分子 5 個からなる四面体的構造における分子間の伸縮振動であると考えられている。また、 $50 \text{ cm}^{-1}$  付近のピークは、水分子 3 個の変角振動であると言われているが<sup>11)12)13)</sup>、まだはっきりしない部分が残っている。さらに、 $20 \text{ cm}^{-1}$  以

下の中心成分には振動的でない、いわゆる緩和モードといわれるモードが存在することが明らかになっている<sup>14)</sup>。

緩和に対しては Debye 型の緩和関数が有名である。しかし、この緩和関数は電気双極子の回転ブラウン運動を記述する Langevin 方程式に対して、overdamped limit (慣性項を無視) と narrowing limit (熱浴の熱揺らぎが白色ノイズ) という 2 種類の近似を適用することで得られる<sup>15)16)</sup>。これらの近似は、通常、数  $10 \text{ GHz}$  以下の低い周波数領域ではよく成り立っているが、約  $1 \text{ THz}$  ( $33 \text{ cm}^{-1}$ ) を越えたあたりで成立しなくなることが遠赤外吸収の実験で知られている。遠赤外吸収スペクトルと準弾性・非弾性光散乱のスペクトルが、形式上は同じ形に書けることが、すでに Abdrakhmanov らによって示されているので<sup>17)</sup>、吸収スペクトル (複素誘電率の虚部) を記述する式を、そのままラマン散乱の動的感受率の虚数部にも適用できる。そうすると、上述の近似の破れは、低振動数ラマン散乱での緩和モードにも起きていると考えるのが妥当であろう。そこで、これらの近似の破れを取り入れた 2 状態遷移モデル (Multiple random telegraph (MRT) model)<sup>18)</sup> を用いて、水と同位体水の低振動数ラマン散乱のスペクトルの fitting を行い、ラマン領域での緩和と分子間振動の特性をさぐった。MRT モデルは、 $1 \text{ THz}$  を越えた高周波数領域での慣性項の効果と熱浴側のゆらぎの相関を実効的に取り入れており、また、解析的に可解模型だからスペクトルを fitting するとき、大変使いやすいものである。

一般に複素誘電関数  $\epsilon(\omega)$  は、

$$\frac{\epsilon(\omega) - \epsilon_\infty}{\epsilon_0 - \epsilon_\infty} = 1 - i\omega u[i\omega] \quad (2)$$

の形に書ける。MRT モデルでは、 $u[i\omega] = u[s]$  が具体的に以下のように、連分数の形で解析的に与えられる。

$$u[s] = \frac{1}{s + \frac{N\tilde{\Delta}_0^2}{s + \tilde{\gamma} + \frac{2(N-1)\tilde{\Delta}_0^2}{s + 2\tilde{\gamma} + \frac{3(N-2)\tilde{\Delta}_0^2}{s + 3\tilde{\gamma} + \dots}}}} \quad (3)$$

ここで、 $\omega = 2\pi\nu$ ,  $\tilde{\Delta}_0^2 = \Delta_0^2(1 - \sigma^2)$ ,  $\tilde{\gamma} = \gamma - 2i\sigma$  である。このモデルは基本的に 2 状態遷移モデルで、各 2 状態が  $\pm\Delta_0$  の値をとり、それを  $N$  個重ね合わせた確率過程に

よって電気双極子の角速度が変調される。γは2状態間の遷移の時間相関の逆数をあらわす。α₀(= Δ₀/γ)は熱浴側の揺らぎの相関の程度を表し、α₀ ≪ 1で narrowing limit となる。また、σ ≠ 0のときは確率過程の分布にかたよがりがあることを示す。N → ∞では Gaussian-Markovian limit となる。

このモデルから Debye 型の緩和関数が出てくるのは、α₀ ≪ 1のときである。フィッティングの解析では、Δ₀、α₀(= Δ₀/γ)、σ、N、緩和強度、をパラメータにした。ただし、Nは整数値で、また、実測のスペクトルからだけでは、このNの値を決めることはできないので、最初に与えてフィッティングの時は変化させないようにした。さらに、このモデルでは、実現値が±Δ₀の確率過程をN個重ね合わせているので、Nと±Δ₀を個別に議論することは意味がない。これらの事を考え、なるべく単純化するために、水とその同位体水のフィッティングではN = 1で計算した。このN = 1の場合は、MRTの緩和関数は次のように簡単な形になる。

$$u[s] = \frac{1}{i\omega + \frac{\Delta_0}{\gamma}} \quad (4)$$

このMRTモデルでは、緩和時間がフィッティングパラメータに含まれない。そこでu[s]を時間領域で表した

$$u(t) = \left\{ \cosh(\tilde{\gamma}t/2\tilde{a}) + \tilde{a} \sinh(\tilde{\gamma}t/2\tilde{a}) \right\}^N \exp(-N\tilde{\gamma}t/2) \quad (5)$$

の関数を、N = 1として、

$$|u(t)| - \frac{1}{2} = 0 \quad (6)$$

となる時間を求めることで緩和時間とした。このモデルには、緩和時間の分布に相当するようなパラメータはなく、その代わりに、α₀(= Δ₀/γ)という熱浴側の揺らぎの相関の程度を表すパラメータが入っている。水の場合、熱浴は水自身であるから、このパラメータの解析から THz 領域の水の揺らぎの相関を評価することが可能になる。このパラメータは、後述するように、特に、電解質水溶液での水の動的構造の揺らぎを考える時に重要な役割を果たす。

## 6. 同位体水の低振動ラマンスペクトル

同位体水とは、H₂O、D₂O、H₂¹⁸O、D₂¹⁸O のことであ

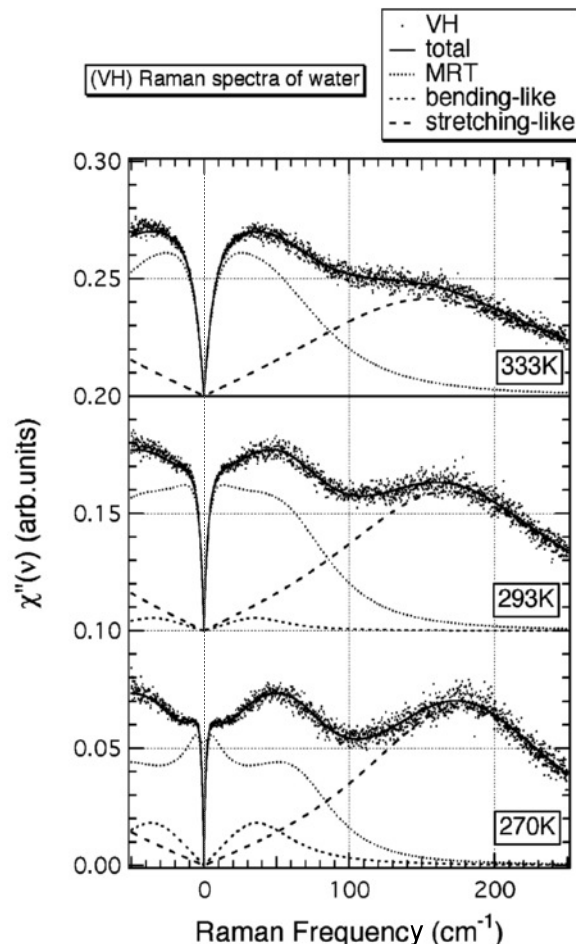


図 6.1 水の低振動数ラマンスペクトル (フィッティング) 7). 333 K のスペクトルでは、50 cm⁻¹ モードが消失している。

る。図 6.1 に MRT 模型の緩和関数と 2 個の減衰振動モードの重ね合わせでフィッティングした、水の低振動数ラマンスペクトルの温度変化を示す<sup>6)</sup>。この図から、270 K での過冷却状態では、緩和モードの shoulder と変角振動の成分の両方が 50 cm⁻¹ 付近のピークに寄与しているのが分かる。294 K では、50 cm⁻¹ の変角振動モードの寄与はわずかであり、335 K では緩和モードと 180 cm⁻¹ の伸縮振動モードのみでスペクトルを再現できた。また、変角振動モードの振動数は温度を上げていくとわずかに減少した。4 種類の同位体水 (H₂O、D₂O、H₂¹⁸O、D₂¹⁸O) で、これらの結果は基本的に同じである<sup>20)</sup>。

Hasted らは水の遠赤外吸収スペクトルには、49 cm⁻¹ と 200 cm⁻¹ に 2 つの振動ピークが存在し、303 K 以上では 49 cm⁻¹ のピークが見えなくなったと報告している<sup>10)</sup>。一般に、対称性の低下した振動はラマンにも赤外にも活性であるので、遠赤外の 2 つのピークはラマンスペクトルでの伸縮振動と変角振動に対応していると考えて

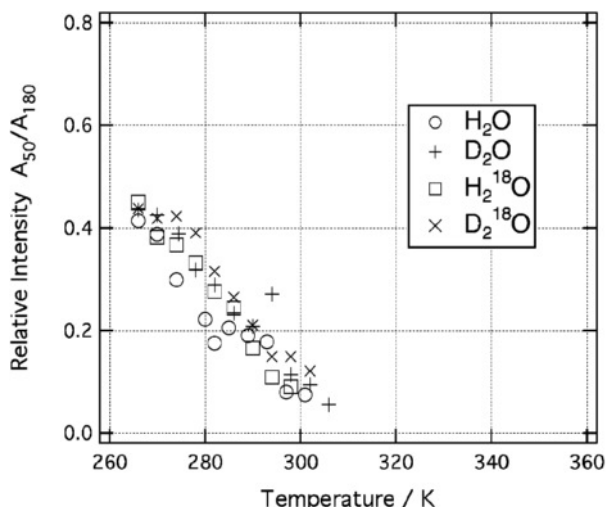


図 6.2 同位体水の低振動数ラマンスペクトルにおける、 $50\text{ cm}^{-1}$  モードの相対強度変化

良い。水の低振動数ラマンスペクトルの温度変化を MRT 模型を用いて解析した結果は、この遠赤外吸収の測定結果と整合している。4 種類の同位体水のラマンスペクトルの解析から得られた  $50\text{ cm}^{-1}$  の変角振動モードの強度を、 $180\text{ cm}^{-1}$  の伸縮振動モードの強度で規格化した相対強度の温度変化を図 6.2 に示す。 $50\text{ cm}^{-1}$  の変角振動モードの強度が温度上昇とともに、消失していくのが読み取れるであろう。

ラマンスペクトルで測定された緩和時間を、水素結合を介した分子間振動のユニットの寿命と解釈すると<sup>19)</sup>、図 6.1 と図 6.2 での  $50\text{ cm}^{-1}$  の変角振動モードの強度変化の結果を定性的に説明することができる。水の  $293\text{ K}$  での緩和時間は  $0.72\text{ ps}$  である。一方、変角振動の固有振動数は  $44\text{ cm}^{-1}$  であり、これに対応する周期は  $1/2\pi\omega = 0.12\text{ ps}$  である。緩和が速くなり、緩和時間が振動の周期にある程度近づいてくると、分子間振動が十分振動する前に振動のユニット自体が壊れてしまい、明確な振動としては観測されなくなる。しかし分子の運動には何らかの相関が残るため、これが相関のある有色ノイズの効果として ( $a_0(= \Delta_0/\gamma)$  のパラメータ変化として)、MRT モデルの緩和関数に取り込まれてしまうと考えられる。一方、 $192\text{ cm}^{-1}$  の伸縮振動の方は、高温で振動のユニットの寿命が短くなっても、まだ十分な回数振動できる振動数なので、ブロードになりながらも振動のピークが高温まで見えると考えられる。

同位体水の緩和時間の温度変化に対する Arrhenius plot を図 6.3 に示す。この図から緩和時間の温度変化には、明らかに H と D の同位体効果が存在することがわかる。H-water は、常に D-water より緩和時間が短くなっ

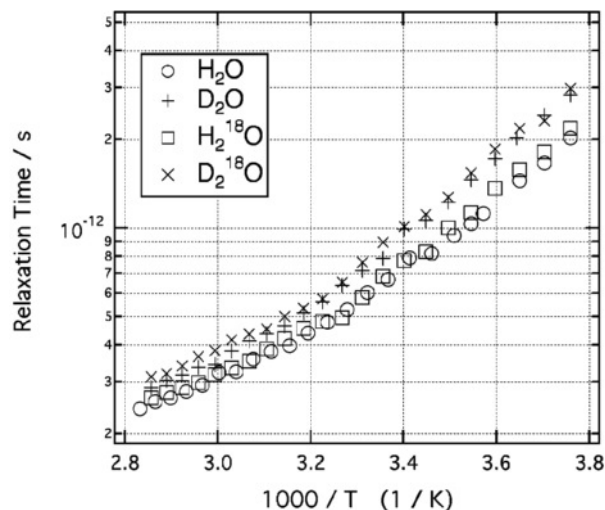


図 6.3 同位体水の緩和時間の温度変化に対する Arrhenius plot. 水素の同位体効果が見られる。また、 $300\text{ K}$  付近(横軸目盛  $3.3$  付近) で折れ曲がり見える。

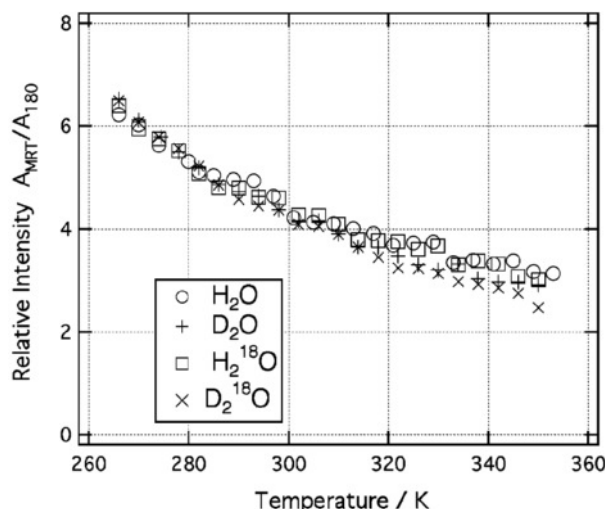


図 6.4 MRT 模型での緩和強度の温度変化. 同位体効果は見られない。

ており、水素結合の生成消滅の時間が短いことがわかる。また、いずれの同位体水も、 $300\text{ K}$  付近(横軸の目盛りで  $3.3$  付近)で温度変化に折れ曲がりがあり、この温度付近で水素結合の状態が変化していることがわかる。この結果は、水に対する Debye の緩和関数を用いた解析でも同様である<sup>9)</sup>。 $300\text{ K}$  付近という温度は生体にとって大切な温度であるので、水の特性を生体との関連で議論する場合には注意が必要である。

MRT 模型での緩和強度の温度変化を図 6.4 に示す。同位体水間での強度を比較するために、 $180\text{ cm}^{-1}$  の振動モードの強度で規格化してある。温度の低下と共に、緩和強度が発散的に増大していることがわかる。この緩和

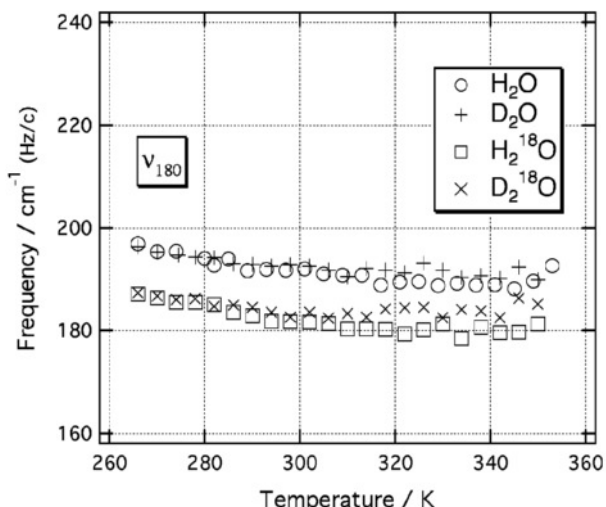


図 6.5 同位体水の固有振動数の温度変化。酸素の同位体効果が見られる。

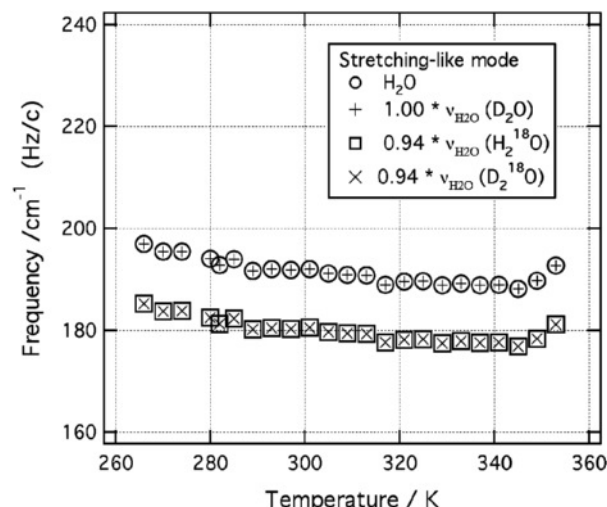


図 6.6 180 cm<sup>-1</sup> の振動モードの固有振動数の計算結果。H<sub>2</sub>O の振動数を基準にして、酸素の同位体の質量比の平方根をかけて計算した。

強度の増大には同位体効果は見られない。

つぎに、振動モードの振動数の温度変化について検討する。まず、180 cm<sup>-1</sup> の振動モードの振動数の温度変化を図 6.5 に示す。図 6.5 より 180 cm<sup>-1</sup> の振動モードの固有振動数には、酸素の同位体効果が明確に見られる。水と重水の振動数がほとんど等しく、酸素 18 の 2 種類の同位体水の振動数がお互いにほとんど同じになっている。これは、この振動においては酸素が主に運動しており、水素あるいは重水素はほとんど振動に寄与していない事を示している。つまり、この振動は水素結合を介した水分子間の、酸素の伸縮振動と考えることができる。この結果を確認するために行った振動数の計算結果を図 6.6 に示す。酸素 18 の同位体水の振動数の計算値は、水の振動数を基準にして、酸素の質量比の平方根  $\sqrt{16/18}$  をかけて計算した。図 6.6 と図 6.5 を比べると、180 cm<sup>-1</sup> の振動モードは、酸素が主に運動するモードであることが分かるであろう。この結果は、水の非干渉性非弾性中性子散乱で 180 cm<sup>-1</sup> (24 meV) 付近にスペクトル強度がなく、水素がほとんど動いていないという結果<sup>8)</sup>とも一致している。

つぎに、50 cm<sup>-1</sup> の振動モードの振動数の温度変化を図 6.7 に示す。50 cm<sup>-1</sup> の振動モードは、水の非干渉性非弾性中性子散乱の結果<sup>8)</sup>から水素も動いていることがわかっているので、ラマン散乱の結果と合わせると、水分子全体が動いていると考えられる。そこで、このモードについても、水素結合を介して、水分子全体が動いているとした計算結果を図 6.8 に示す。同位体水の 50 cm<sup>-1</sup> の振動モードの計算値は、水の振動数の温度変化を基準にして、D<sub>2</sub>O と H<sub>2</sub>O について  $\sqrt{18/20}$  を、D<sub>2</sub>O について

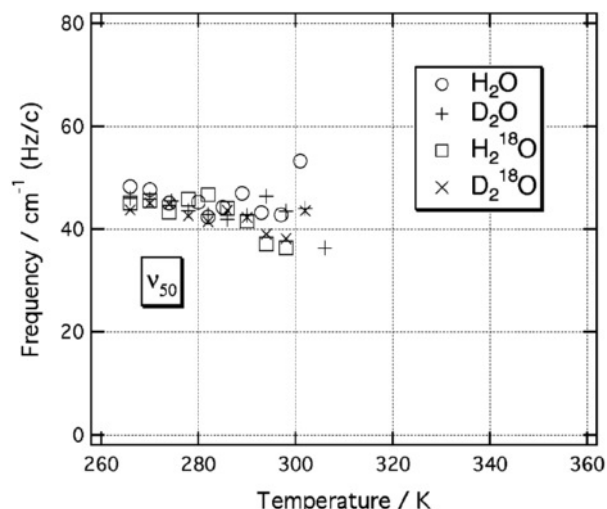


図 6.7 50 cm<sup>-1</sup> の振動モードの固有振動数の温度変化

は  $\sqrt{18/22}$  を、水の振動数にかけて計算した。50 cm<sup>-1</sup> の振動モードはもともと振動数が小さいので、計算値からも同位体水による振動数の違いが少ない。図 6.7 と図 6.8 を比べると、この振動モードは水分子全体が動いている変角振動と考えても矛盾しないと考えられる。

最後に、同位体水に対する  $\alpha_0$  の温度依存性を図 6.9 に示す。 $\alpha_0 (= \Delta_0/\gamma)$  は、MRT 模型に特有のパラメータで、熱ゆらぎの変調の強さと速さによって決まり、いわば、熱浴側の揺らぎの相関の程度を表す。この  $\alpha_0$  は、水のラマン散乱における緩和の問題に翻訳すると、緩和モードに寄与している水分子の分極率が感じている、熱浴側のゆらぎの相関に対応する。 $\alpha_0$  が大きいときは熱浴の相関が強く、揺らぎは有色ノイズとなる。 $\alpha_0$  が小さくなると

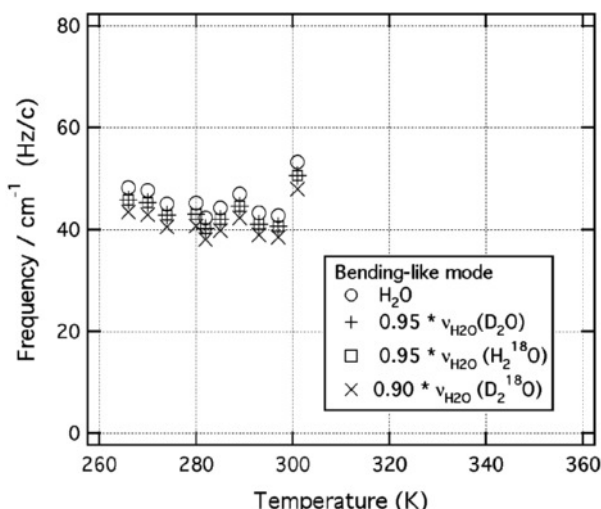


図 6.8 50 cm<sup>-1</sup> の振動モードの固有振動数の計算結果. H<sub>2</sub>O の振動数を基準にして, 同位体水分子の質量比の平方根をかけて計算した.

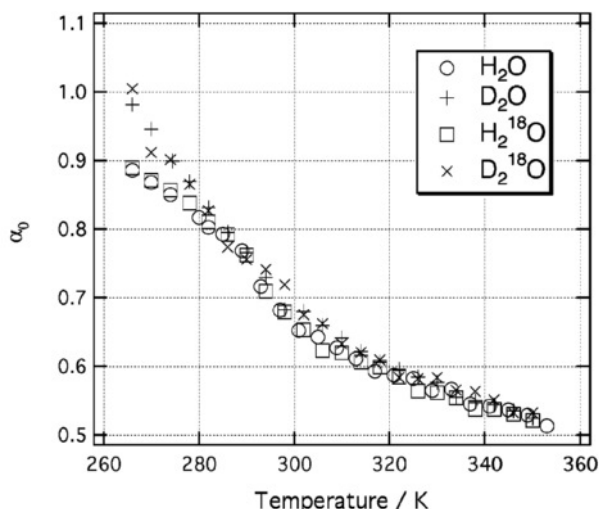


図 6.9 同位体水の  $\alpha_0$  の温度依存性. 過冷却状態で水素の同位体効果が見られる.

揺らぎは白色ノイズに近づき, narrowing limit の近似が成り立つ条件になる. 図 6.9 から,  $\alpha_0$  は, 過冷却状態になると水素と重水素の間で同位体効果が見られる. 重水素の方が  $\alpha_0$  が大きいということは, それだけ熱浴側の相関が強い事を表す. 今の場合, 熱浴とは自分自身であるから, 重水の方が軽水に比べて水素結合が強くと, それだけ, 揺らぎの相関が強い事を表している.

## 7. 電解質水溶液系の低振動ラマンスペクトルにおける緩和モード

これまで述べたように, 低振動数ラマン分光法は液体

の速い緩和や分子間振動を測定できるので, 水の動的構造とダイナミクスを明らかにする最適の方法の一つである. 特に, MRT モデルによる緩和モードの解析では, THz 領域での近似の破れに対応できるという点と, 熱浴側のゆらぎの相関を評価できるという点で, 通常の Debye 型の緩和関数を用いた解析より数段優れている. この MRT モデルによる緩和モードの解析を電解質水溶液に適用した結果を述べる<sup>21)</sup>.

電解質水溶液においては, 室温領域での粘性実験や NMR の実験が行なわれており, 水和水としての水の動的構造が議論されている<sup>22)</sup>. 粘性実験の結果からは, LiCl や NaCl 水溶液においては, 粘性が濃度とともに増加する傾向 (正の水和) を示し, KCl や RbCl 水溶液においては, 粘性は濃度とともに減少する傾向 (負の水和) が示されている. また, NMR の実験からは, 前者の  $1/T_1$  が濃度と共に増加し, 後者の  $1/T_1$  が濃度と共に減少する事が示されている. これらの電解質水溶液系の低振動数ラマンスペクトルの濃度変化を測定して, 正/負の水和特性を熱浴側のゆらぎの相関を表す  $\alpha_0$  の変化として評価することを試みた.

電解質水溶液の例として, NaCl 水溶液の低振動数ラマンスペクトルとそのフィッティング結果を図 7.1 に示す. MRT モデルによる緩和モードの解析から得られた, 各種電解質水溶液の緩和モードの緩和時間の濃度変化を図 7.2 に示し,  $\alpha_0$  の濃度変化を図 7.3 に示す. 図 7.2 より, これらの電解質水溶液系の緩和時間は, すべて, 濃度の増加とともに長くなっている (遅くなっている) が, その傾きは, 正イオンのイオン半径が小さいほど急である. 一方, 図 7.3 より  $\alpha_0$  は LiCl, NaCl では濃度の増加とともに大きくなるが, KCl, RbCl, CsCl では濃度の増加と共に小さくなる. この振る舞いは NMR の  $1/T_1$  の濃度変化と定性的に同じであり, 電解質イオンの構造形成/構造破壊の効果に対応している. ここでの構造とは, 水分子の空間配置のことではなく, イオンの周りの水分子の運動 (回転相関時間, 自己拡散係数などで評価する) が, 純水中よりも遅くなる場合を構造形成, 速くなる場合を構造破壊と呼んでいる.

ラマンスペクトルのフィッティングから得られた緩和時間は, 水素結合のユニットの平均寿命に対応し, 水分子の集団的な運動に関する指標になると考えている. ラマンスペクトルでの緩和モードは分極率の揺らぎによって生じるが, 水溶液系の場合, 着目している揺らぎ自身の相関も揺らぎを駆動している熱浴側の揺らぎも, 共に分極率を作り出している同じ水分子の運動によって起こる. MRT モデルでの解析から得られた  $\alpha_0$  は熱浴側の相

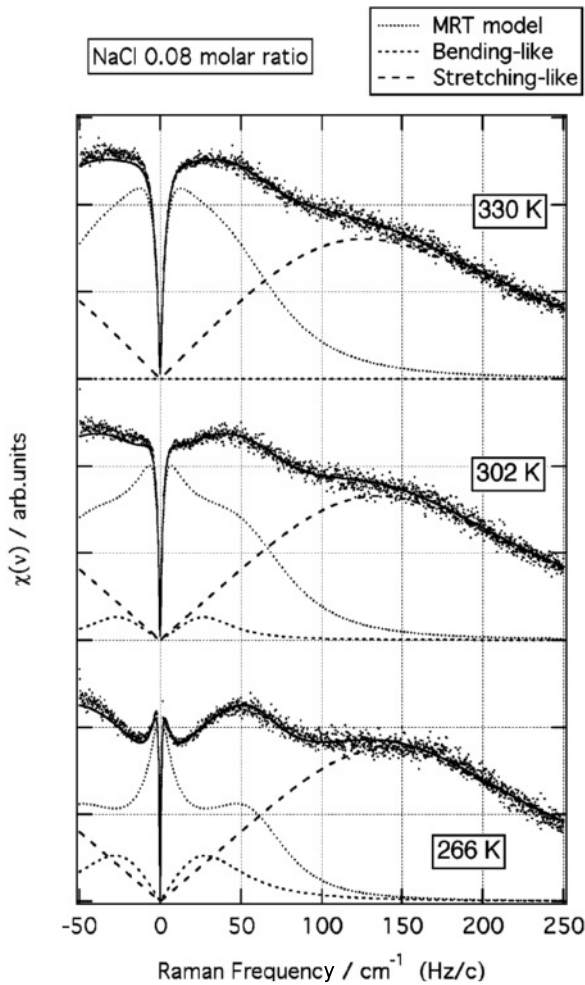


図 7.1 モル比 0.08 の NaCl 水溶液の低振動数ラマンスペクトルの MRT モデルによるフィッティング。中心成分の緩和モードと振動成分で再現される。

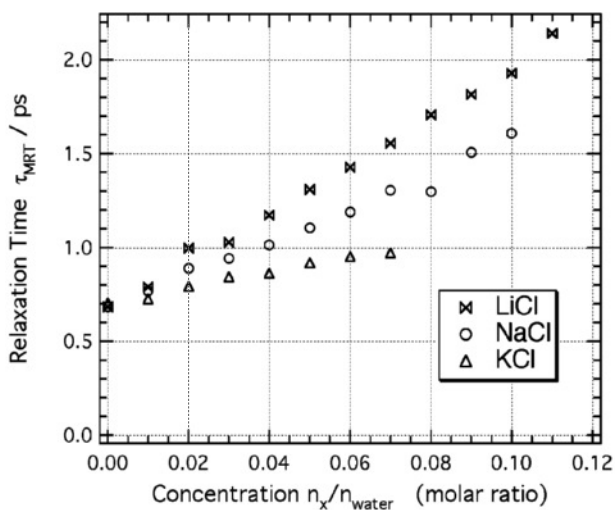


図 7.2 塩化物水溶液の緩和時間の濃度変化。いずれも、濃度と共に増大する。

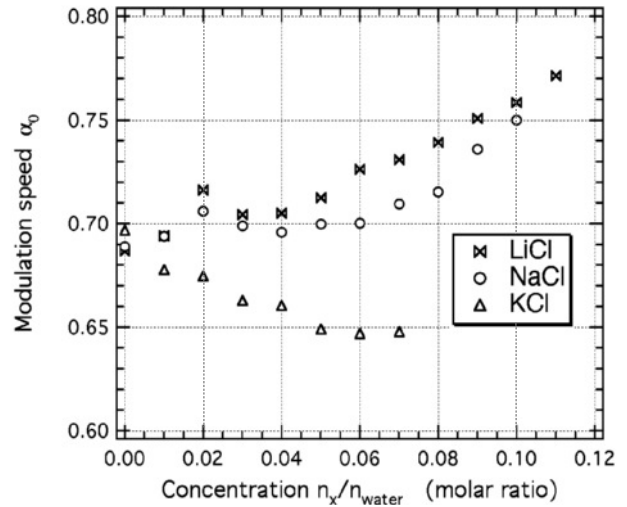


図 7.3 塩化物水溶液の  $\alpha_0$  の濃度変化。KCl 水溶液のみ濃度とともに減少する。

関の指標なので、着目している（集団的な）緩和モードに比べて速く変化する成分に対応するものである。従って、この  $\alpha_0$  の変化が個別の水分子の運動の相関を反映していると考えられる。

## 8. 過冷却水のラマンスペクトルとクラスレートハイドレート

過冷却水の構造（動系分布関数）は六員環の水 Ih の構造では説明できず、五員環を含むクラスレート構造を仮定することで説明できるという X 線回折の報告があった<sup>23)</sup>。このことが、ラマンスペクトルにはどのように反映されているかを明らかにするために、過冷却水、クラスレート構造をとっている水、水 Ih の高振動数領域のラマンスペクトルを測定し、半定量的に議論することを試みた。クラスレート構造をとっている水のラマンスペクトルは以下のようにして求めた。THF（テトラヒドロフラン）クラスレートハイドレートでは、ゲストの THF 分子とホストの水分子は独立に運動をしているとして、THF クラスレートハイドレートのラマンスペクトル（図 8.1 の上図）から THF 単体のスペクトル（図 8.1 の中図）を引き算することで求めた（図 8.1 の下図）。この差スペクトルを R（クラスレート構造の水）とし、クラスレート構造をとっている水のスペクトルと考えた。

過冷却水と等密度の水は分子の詰まり具合が同じとみなせるが、ラマンスペクトルの形状には大きな違いが表れる。例えば、255 K の過冷却水のラマンスペクトルと等密度である 306 K の水のラマンスペクトルのうち伸縮振動の振動数領域を図 8.2 に、変角振動の振動数領域を

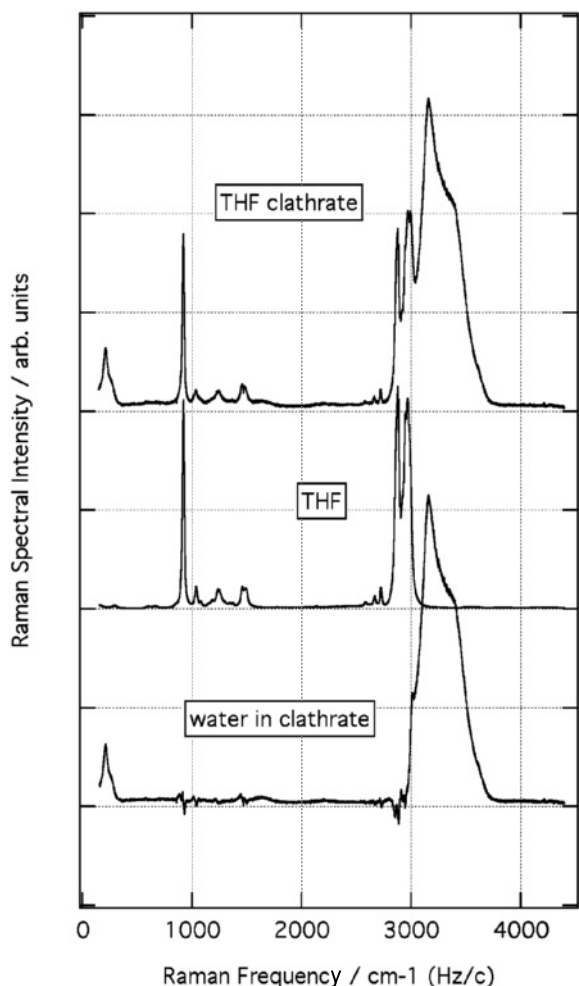


図 8.1 上図：THF クラスレートハイドレート、  
 中図：THF 単体のラマンスペクトル。  
 下図：クラスレート構造をとっている水のラマンスペクトル  
 (上図と中図の差スペクトル)。

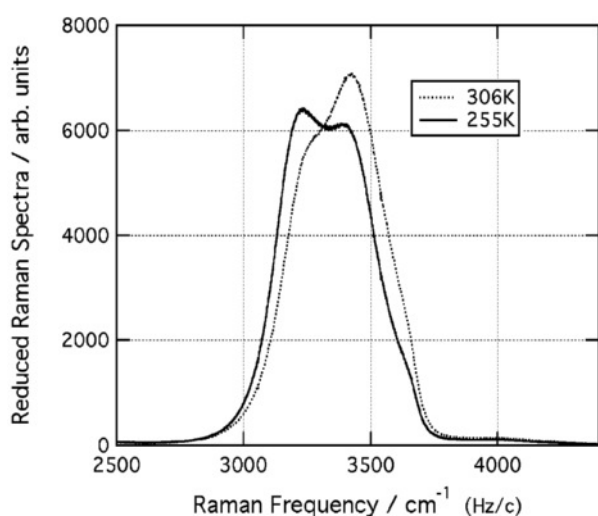


図 8.2 過冷却水 (255 K) と等密度水 (306 K) の伸縮振動領域のラマンスペクトル

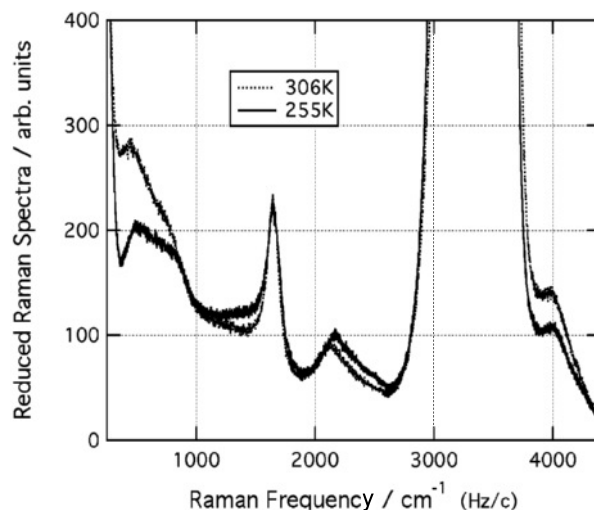


図 8.3 過冷却水 (255 K) と等密度水 (306 K) の変角振動領域のラマンスペクトル

図 8.3 に示した。図 8.2 の伸縮振動の領域では、 $\sim 3400 \text{ cm}^{-1}$  を中心として二つの成分の強度が入れ替わっているのに対して、図 8.3 の変角振動の強度はほとんど変化していない。この理由を準安定状態である過冷却水にはクラスレート特有の五員環様構造が支配的に存在しているため、過冷却水に対応する等密度水のスペクトルに図 8.1 の下図に示されている「クラスレート構造の水」のスペクトルが足し合わされているためであると考えた。255 K から 272 K までの 7 対の等密度の温度対で、過冷却水のラマンスペクトル  $R$  (過冷却水) は、対応する等密度水のラマンスペクトルを  $R$  (等密度水) とし、 $\alpha$  と  $\beta$  を定数とすると、基本的に

$$R(\text{過冷却水}) = R(\text{等密度水}) + \alpha \\ \times R(\text{クラスレート構造の水}) + \beta$$

で再現された。この関係式で  $\alpha$  は過冷却水中に存在する「クラスレート構造の水」の成分を表す。比較のために、同じ  $R$  (過冷却水) のスペクトルを、 $R$  (等密度水) と  $R$  (氷 Ih) の和スペクトルで再現しようと試みたが、これは、本質的に不可能であった。温度降下とともに過冷却の状態が進むにつれて、係数  $\alpha$  は増加した (図 8.4)。

過冷却水のラマンスペクトルが、対応する等密度水のスペクトルと五員環構造を持ったクラスレート構造の水のスペクトルとの和スペクトルで再現できたことから、ラマンスペクトルで見ると、過冷却水には通常の水の他に五員環的な構造をもった水の成分が、準安定状態として存在していると考えられる。

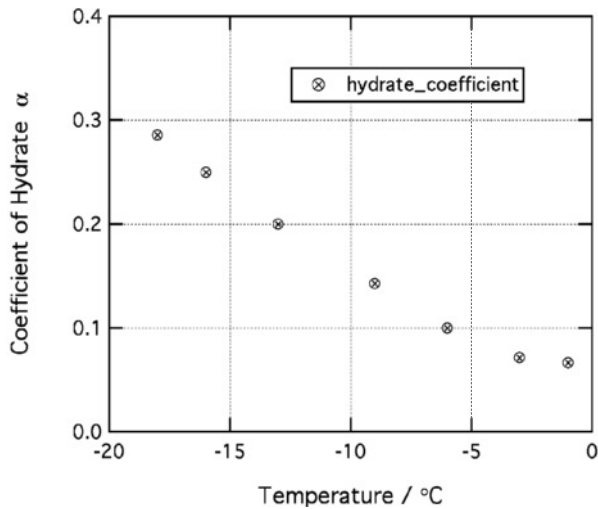


図 8.4 過冷却水中に存在すると思われる、「クラスレート構造の水」の成分  $\alpha$  の温度変化。温度降下とともに  $\alpha$  が増加する。

## 9. 超臨界水の低振動数ラマンスペクトル

液体の水は、我々の生存環境である室温・1気圧付近では、分子間の水素結合のために、単純な液体に比べてさまざまな異常性を示す。しかし、超臨界状態のような高温・高圧下の条件のもとでは、分子間の水素結合が破壊されて、むしろ、水素結合に基づく特異性が減少する、あるいは、限りなく単分子の  $\text{H}_2\text{O}$  に近づくことが予想される。超臨界状態をこのような観点から捕らえて、高温・高圧の極端な条件から過冷却状態にいたるまで、温度・圧力を変化させて低振動数ラマン散乱スペクトルを測定し解析し、分子間の水素結合がどのように形成（あるいは破壊）されていくかを調べた。

超臨界水については、すでに高振動数領域の分子振動の研究<sup>24)</sup>や、マイクロ波領域の誘電緩和の研究<sup>25)</sup>が行われているが、THz 領域に対応する低振動数ラマン領域の測定はほとんど行われていない。以下では、超臨界状態に至る過程での低振動数ラマン分光スペクトルの解析結果<sup>26)</sup>を述べる。高圧・高温の分光セルの窓材にはサファイアを用いた。水の臨界点は、臨界圧力 22 MPa、臨界温度 374°Cである。本稿での低振動数ラマン散乱の実験は、圧力を 25 MPa 一定にして温度を室温から 377°Cまで上昇させて超臨界水を得た。図 9.1 の上図に、23°C、25 MPa での低振動ラマンスペクトルを MRT モデルの緩和関数と 2つの減衰振動モードの重ね合わせでフィッティングした結果を示す。また、この図の中図と下図に、それぞれ、250°C、25 MPa と 377°C、25 MPa（超臨界状態）での同様の結果を示す。

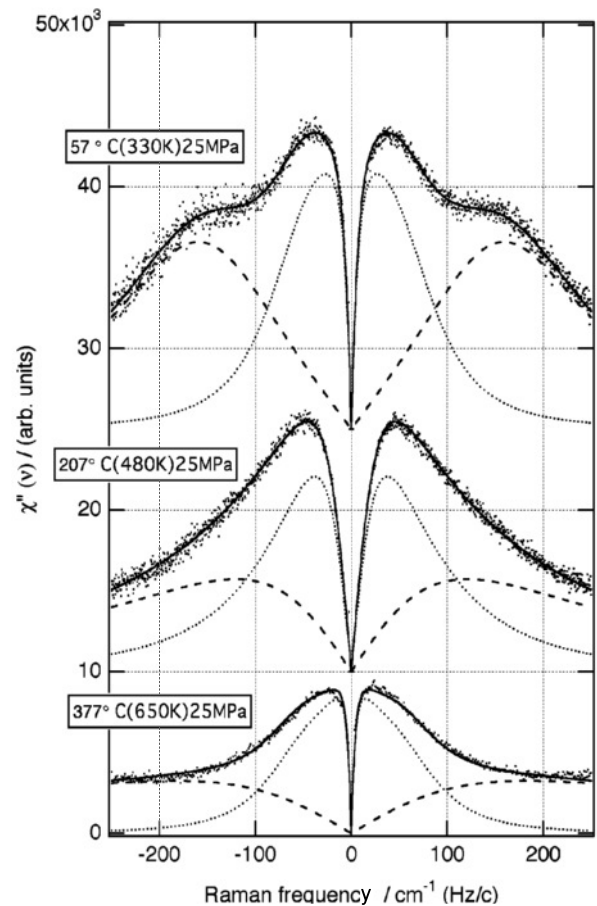


図 9.1 超臨界状態に至る、水の低振動数ラマンスペクトル。ドット：実験値、実線：フィッティング結果、点線：緩和成分、鎖線：振動成分、または、バックグラウンド。上図：23°C 25 MPa、中図：250°C 25 MPa、下図：377°C 25 MPa（超臨界状態）

図 9.1 の上図から、23°C、25 MPa では緩和モードの shoulder と、寄与はわずかであるが、分子間の変角振動の成分が  $50 \text{ cm}^{-1}$  付近のピークに寄与していることが分かる。ところが、図 9.1 の中図からは、250°C、25 MPa の状態では、すでに振動モードが全く消失して MRT の緩和モードのみでスペクトルが再現できた。1気圧下 (0.1 MPa) では、温度上昇とともに  $50 \text{ cm}^{-1}$  のモードが消失し、振動モードは  $180 \text{ cm}^{-1}$  のモードのみになることを述べたが、25 MPa のもとでは、超臨界状態に向かって温度上昇をさせると、この  $180 \text{ cm}^{-1}$  のモードも消失し水素結合による分子間振動モードが、すべてスペクトルから消失することが分かった。  $180 \text{ cm}^{-1}$  のモードの消失後は、図 9.1 の下図での 377°C、25 MPa の超臨界状態にいたるまで、低振動数ラマンスペクトルのプロファイルは、基本的に MRT の緩和モードと、ブロードなバックグラウンドのみで再現できた。これは超臨界状態に向かって分子間振動のもとになっている水素結合が切断されていく



- 14) K. Mizoguchi, Y. Hori, and Y. Tominaga, *J. Chem. Phys.*, **97**, (1992) p.1961.
- 15) W. Coffey, *Adv. Chem. Phys.*, **63**, (1985) p.69.
- 16) W. T. Coffey, Y. P. Kalmykov, and J. T. Waldron, *The Langevin Equation With Applications in Physics, Chemistry and Electrical Engineering*, World Scientific, Singapore, 1996.
- 17) B. M. Abdrakhmanov, A. I. Burshtein, and S. I. Temkin, *Chemical Physics* **143**, (1990) p.297.
- 18) F. Shibata, C. Uchiyama, and K. Maruyama, *Physica A* **161**, (1989) p.42.
- 19) I. Ohmine, *J. Phys. Chem.* **99**, (1995) p.6767.
- 20) Y. Amo and Y. Tominaga: *Physica A* **276**, 401 (2000).
- 21) Y. AMO, M. Annaka and Y. Tominaga, *Journal of Molecular Liquids* **100**, (2002) p.143.
- 22) 例えば, 上平亘・相坂昭:「生体系の水」, 講談社サイエンティフィク (1989), p.42.
- 23) 横山晴彦等; 第23回溶液化学シンポジウム講演要旨集 (2000) p.304.
- 24) 例えば, 荒井康彦 監修:「超臨界流体のすべて」, (株)テクノシステム (2002), p.39.
- 25) K. Okada, M. Yao, Y. Hiejima, H. Kohno and Y. Kajihara; *J. Chem. Phys.* **110**, (1999) p.3026.
- 26) Y. Tominaga and Y. Amo; *J. Phys. Soc. Jpn.* **75**, (2006) p.023801.
- 27) M. Aida and M. Dupuis; *J. Molecular Structure (Thechem)* **633**, (2003) p.247.
- (2006年2月2日 改訂受付)

### Dynamical structure of water: Raman scattering spectroscopy

Yasunori Tominaga  
Ochanomizu University

Yuko Amo  
Yamagata University

abstract:

We have investigated the dynamical structure of water from Raman spectroscopic viewpoint. Raman spectra of water are never explained by normal vibrations of a H<sub>2</sub>O molecule. It must be considered that liquid water is conformed by a 3 dimensional hydrogen-bond network. The hydrogen-bond network in liquid water is created and annihilated during ps order, which reflects the central component of Raman spectra. From the analysis of these Raman spectra we have shown that the hydrogen-bond state in liquid water and aqueous solutions can be revealed.

### 富永靖徳

〒112-8610 東京都文京区大塚 2-1-1  
お茶の水女子大学 大学院人間文化研究科  
複合領域科学専攻

URL: <http://www.phys.ocha.ac.jp/tominagalab/home.html>  
e-mail: tominaga@phys.ocha.ac.jp

### 天羽優子

〒990-8560 山形県山形市小白川町 1-4-12  
山形大学 理学部 物質生命化学科

URL: <http://www.cm.kj.yamagata-u.ac.jp>  
e-mail: apj@cm.kj.yamagata-u.ac.jp