

Title	水・水和水の動的構造に関して
Author(s)	溝口, 幸司
Citation	大阪大学低温センターだより. 96 P.7-P.13
Issue Date	1996-10
Text Version	publisher
URL	http://hdl.handle.net/11094/7366
DOI	
rights	
Note	

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

水・水和水の動的構造に関して

工学部 溝口 幸司 (内線7854)

E-mail:mizoguch@ap.eng.osaka-u.ac.jp

§ 1. はじめに

地球上の生命体にとって極めて大切な物質である水は、古くから研究されており、多くの研究者によって優れた研究成果が残されている[1]。それと共に、尤もらしい俗説や魅惑的な誤りをも生んできており、その意味からも水は神秘的な物質であるとも言える。21世紀間近の現代において、この水の研究を行う場合、科学技術が進んだにもかかわらず、正面から望んで研究するには非常に困難な物質であると思われる。その理由として、固体と気体の中間状態である液体をどのようにとらえるかが難しいためと考えられる。また、液体の水が単純な H_2O 分子でなく、水分子間の水素結合からなることは誰もが認めることであり、その結合力のため複雑液体としての様相を示しているためと考えられる。

そこで、水の性質の一部を少しでも理解したいという要求から、ラマン分光法という分光学的手法で調べることはできないものかと考え、水のスペクトルの温度変化や水溶液中の水のスペクトルの濃度変化などの測定をしてきた。特に、過冷却状態を含む低温での水のスペクトルに、水が固体の時に示す性質の残像(影響)が現れていないものかと考え、特に低振動数領域に着目し研究を行って来た。その結果、短い時間では、液体の水がある種の構造を取っていることがわかってきた。

§ 2. 水と重水の動的構造と緩和時間[2]

EisenbergとKauzmanによって、構造という概念に時間の要素を取り入れた「動的構造」という概念が初めて提出された[3]。つまり、考える時間スケールによって、液体の水にも固体の氷の構造に類似した構造を取り入れることができるということが提唱された。「動的構造」とは、時間を考えた構造、または、時間を考慮に入れた構造ゆらぎのことを言っている。

ラマン散乱で水の構造を議論するとき、水分子の内部振動モードがよく問題になるが、ここでは、水素結合をしている液体としての水の動的構造を研究することを目的としているため、水分子間の振動モードが現れる低振動数領域(約 300cm^{-1} 以下)の結果について報告する。内部振動モードの研究については、他の文献を参照されたい[4~6]。

蒸留水の $\pm 250\text{cm}^{-1}$ 領域のラマンスペクトルの温度変化を、氷のスペクトルと合わせて、図1に示す。図1の縦軸をlogスケールで表しているのは、スペクトルの形状の変化を分かりやすくするためである。この図から、氷の約 60cm^{-1} と 220cm^{-1} の2本の格子振動が崩れて、水のブロードなスペクトルができていることが分かる。

一般にラマン散乱のスペクトル強度 $I(\omega)$ は、次のように系の動的感受率の虚部 $\chi''(\omega)$ を用いて表すことができる。

$$I(\omega) = K(\omega_0 - \omega)^4 (n(\omega) + 1) \chi''(\omega)$$

ここで、 ω_0 は入射レーザー光の振動数、 ω はラマン振動数、 K は定数、 $(n(\omega) + 1)$ はボーズ因子、 $(\omega_0 - \omega)^4$ の項は散乱電磁波の散乱効率を表す。この式を用いて、系の動的感受率の虚部 $\chi''(\omega)$ に直したものを図2に示す。この図を見ると、低振動数部分のスペクトルプロファイルの温度変化がよく分かる。低温領域では、3本のモードが露になっており、高振動数側から、約180、60 cm^{-1} 付近に大きい山が見え、0 cm^{-1} 付近にも小さい山が観測される。特に、約180 cm^{-1} 付近のモードは高温になるほどブロードになっており、最も低振動数側のモードは低温になるほど低振動数側にシフトしているように見える。この水の低振動数ラマンスペクトルに現れる約180、60 cm^{-1} 付近のモードは、Warlafenによって、それぞれ、水分子間の伸縮振動および屈曲振動モードであると帰されている[7]。また、中心付近のモードについては、我々は、水素結合の生成消滅によって

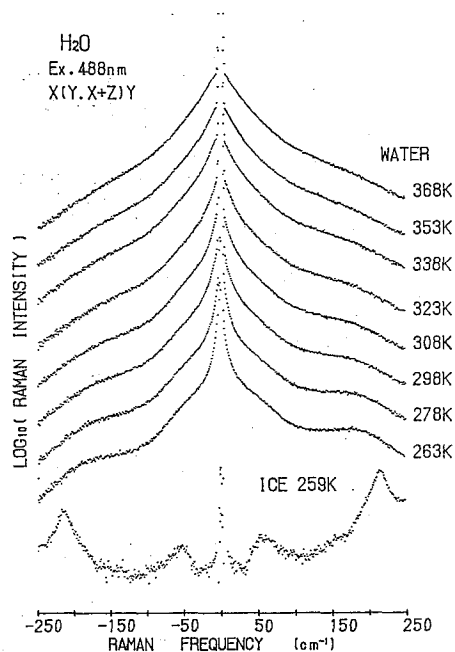


Figure 1. Depolarized Raman spectra of water at different temperatures in log coordinates. The bottom curve is the depolarized Raman spectrum of ice at 259K.

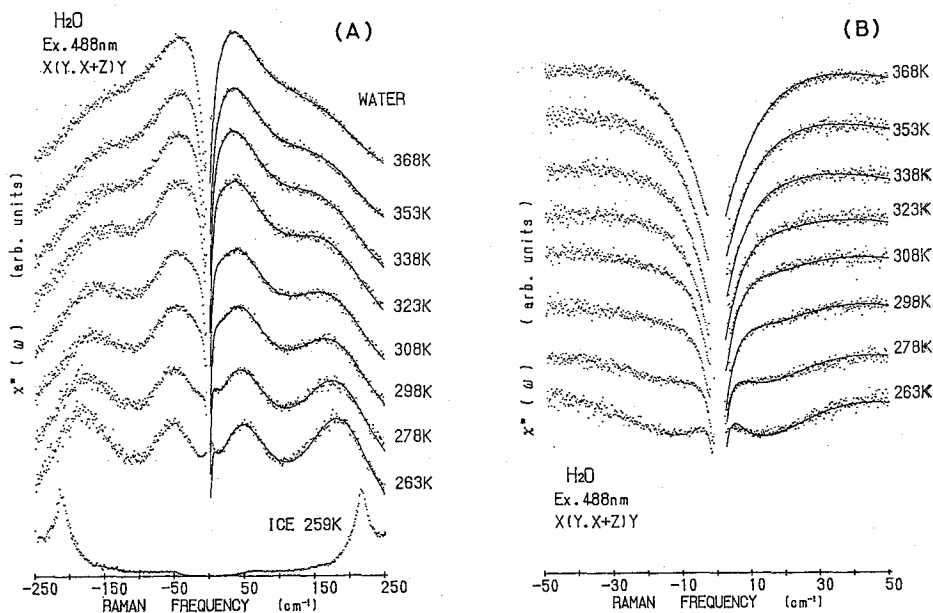


Figure 2. Reduced spectra $\chi''(\omega)$ of low-frequency Raman scattering from water at different temperatures over the spectral range from -250 to 250 cm^{-1} (A) and from -50 to 50 cm^{-1} (B). The solid curves are the calculated spectra of $\chi''(\omega)$.

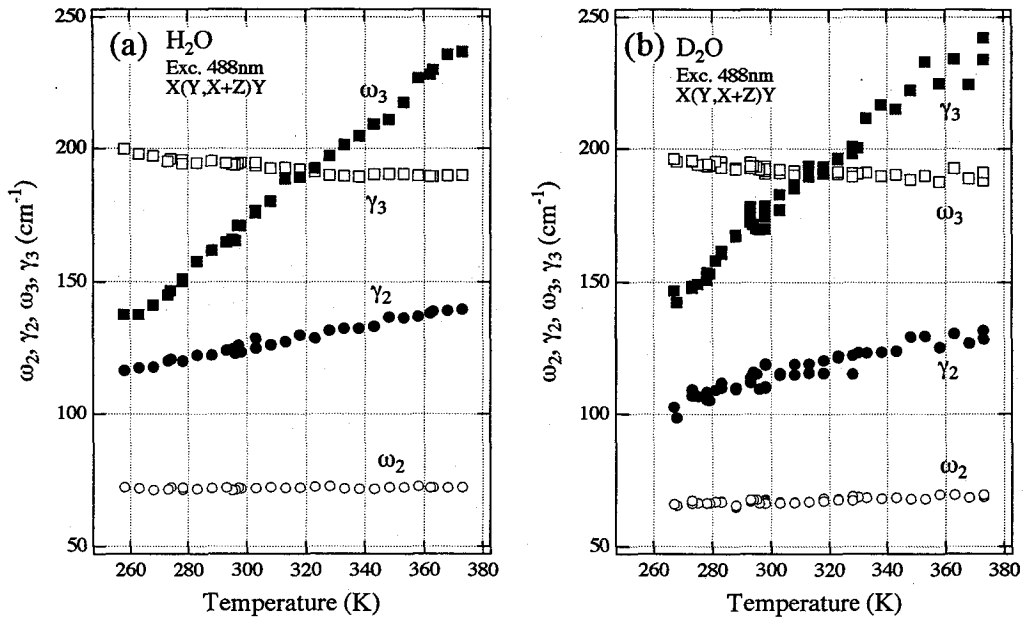


Figure 3. The fitting parameters of the damped harmonic oscillators for water (a) and heavy water (b) as a function of temperature.

生じる揺らぎの緩和によるものと考えている。液体の水は、水分子同志が水素結合によってネットワークを形成し、歪んだ四面体的構造が空間的、時間的に多数分布している。その結果、水素結合の生成消滅と共に、歪んだ四面体的構造が生成消滅を頻繁に繰り返し、緩和モードの緩和時間が水分子5個によるペンタマーの平均寿命として観測されているものと考えている[2,6]。

そこで、水の低振動数ラマンスペクトルを再現するために、2個の減衰振動モード（分子間振動モード）と1個のデバイ緩和モードの重ね合わせた計算スペクトルで、フィッティングを行った。図3と4は、減衰振動モード（振動数： ω_i 、半値幅： γ_i 、 $i=2,3$ ）と緩和モード（幅 $\gamma_1=1/2\pi c\tau$ 、緩和時間 τ ）におけるパラメーターの温度依存性を示す。図3からは、温度の上昇と共に2本の減衰振動モードの減衰定数 γ_2 、 γ_3 が大きくなっていくことが分かる。特に高振動数側の減衰定数の温度変化が著しい。これは、定性的には水分子のつくるペンタマーが高温でばらばらになり、ペンタマーの伸縮振動が消滅していく過程と対応している。

図4からは、温度の降下と共にスペクトル幅 γ_1 が狭くなっていく。つまり、緩和時間が遅くなっていくことが分かる。このスペクトル幅の物理的意味を水素結合の生成消滅に伴う緩和と考えると、この温度変化から、低温になるほどペンタマーの存続時間が平均的に長くなると考えられる。すなわち、この緩和時間が液体から固体への相転移のオーダーパラメーターと考えられる。また、水および重水の緩和時間の逆数の温度変化は低温側で、直線的に変化していることが分かる。図中に示している直線は、この緩和時間の温度変化がCurrie-Weiss的な振る舞いをしてしていると仮定したときの計算曲線である。また、水の温度変化は、約20℃を境に直線の傾きが変化している。直線の傾きは緩和モードのポテンシャル

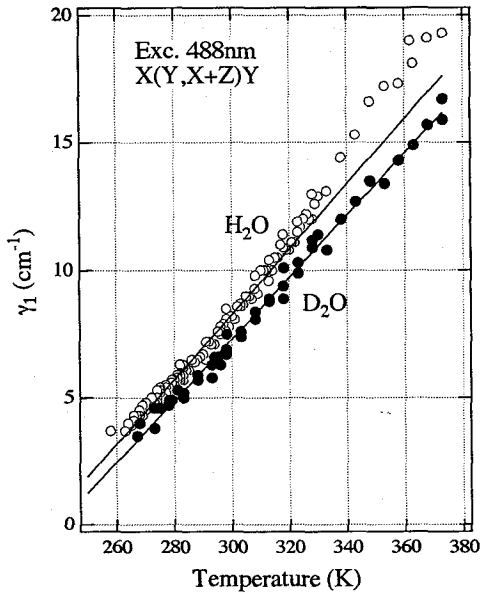


Figure 4. The fitting parameter (γ_1) of the relaxation mode for water and heavy water as a function of temperature. The solid lines are drawn by using Currie-Weiss law.

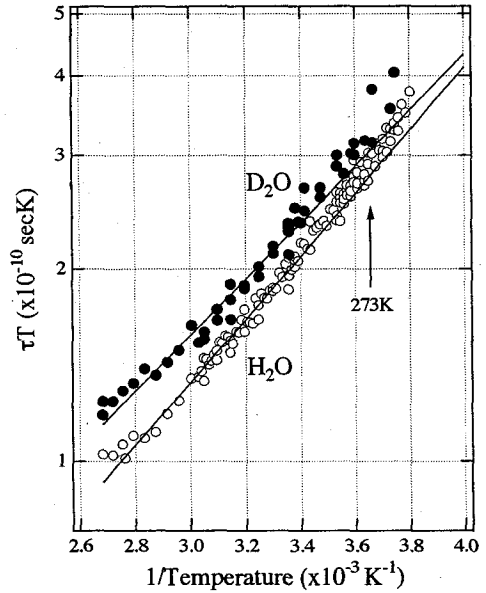


Figure 5. The temperature dependence of the relaxation time for water and heavy water.

ルを反映しているから、水の水素結合は約20℃でその性質を微妙に変えるのではないと思われる。

緩和時間の温度変化について、その表し方としてArrhenius plotが化学の分野でよく用いられている。そこで、水素結合の生成消滅に伴う水の動的構造の緩和時間の温度変化をArrhenius plotしてみたのが、図5である。もし、緩和時間が誘電緩和の遷移状態理論で表されるならば、この表示では直線的な振る舞いをするはずである。しかしながら、約0℃付近から低温になるにつれて直線から外れているのが分かる。

以上の結果から、液体の水は、高温側では、Arrhenius likeな振る舞いをしており、過冷却温度近くの低温側では、Currie-Weiss likeな振る舞いをしている。すなわち、高温では、水分子間の水素結合より水分子の熱振動の方が優勢になり、水が孤立分子的な振る舞いをしていると考えられる。低温側では、逆に水分子間の結合力の方が優勢になり、固体の様相が見え始めていると考えている。

§ 3. 電解質水溶液中の水の動的構造[8]

水の動的構造や水のもつダイナミクスを研究する場合、これまで述べてきたように水や重水あるいは同位体水の研究を行うのが最も一般的である。しかし、もう一つの方法として、水に何かを溶かした時の水（不純物を含んだときの水）がみせる性質の変化を測定する方法からも、水の動的構造に近づくことができる。30℃の各種電解質水溶液において、濃度を変化させたときのスペクトル変化については、王らによって測定されているので、その結果については論文を参照されたい[9]。ここでは、ある濃度

のNaCl水溶液において、その低振動数ラマンスペクトルの温度変化について示す。

NaCl水溶液の濃度は、モル比が0.04 ($n\text{NaCl}/m\text{H}_2\text{O}=0.04$) であり、測定温度は過冷却温度から約70℃までである。電解質水溶液の場合、王らによって示されているように、濃度が高くなるほど水の緩和モードは単純なデバイ型の緩和から外れ、コール・コール型の緩和[10]に移行している。また、誘電緩和測定においては、測定している系が分布を持つような系（例えば、蛋白質溶液やアルコール水溶液などの多相系の場合）では、コール・コール型の緩和モードがよく使われている。そこで、このNaCl水溶液では、緩和モードのフィッティングにはコール・コール型の緩和モード（幅 $g_1=1/2\pi c\tau$ 、緩和時間の分布 β ）を用いた。図6は、それぞれ、モル比0.04のNaCl水溶液に観測される水の緩和モードの幅の温度変化と緩和時間の分布を示す β の温度変化をである。また、緩和モードの幅について、純水との比較をするために、図4に示す水の緩和モードの温度変化も載せてある。この時、純水の緩和モードについてもコール・コール型の緩和モードを用いてフィッティングした結果を載せた。緩和時間の分布について、純水およびNaCl水溶液とも高温になるほどその値 β は、大きくなりほぼ1に近づいている。この係数 β が1に近づく程、コール・コール型の緩和モードはデバイ型に近づくことを示している。逆に係数 β が小さくなることは、測定している系の緩和時間は均一の緩和時間を持っているのではなく、緩和時間に幅広い分布をもっていることを示している。

また、王らによって報告されている各種電解質水溶液に観測される30℃での緩和時間 g_1 や緩和時間の分布を示す β の値と比較すると[9]、今回得た30℃での緩和時間 g_1 や緩和時間の分布を示す β の値はそれぞれ0.71psと0.82であり、非常によい一致を示している。

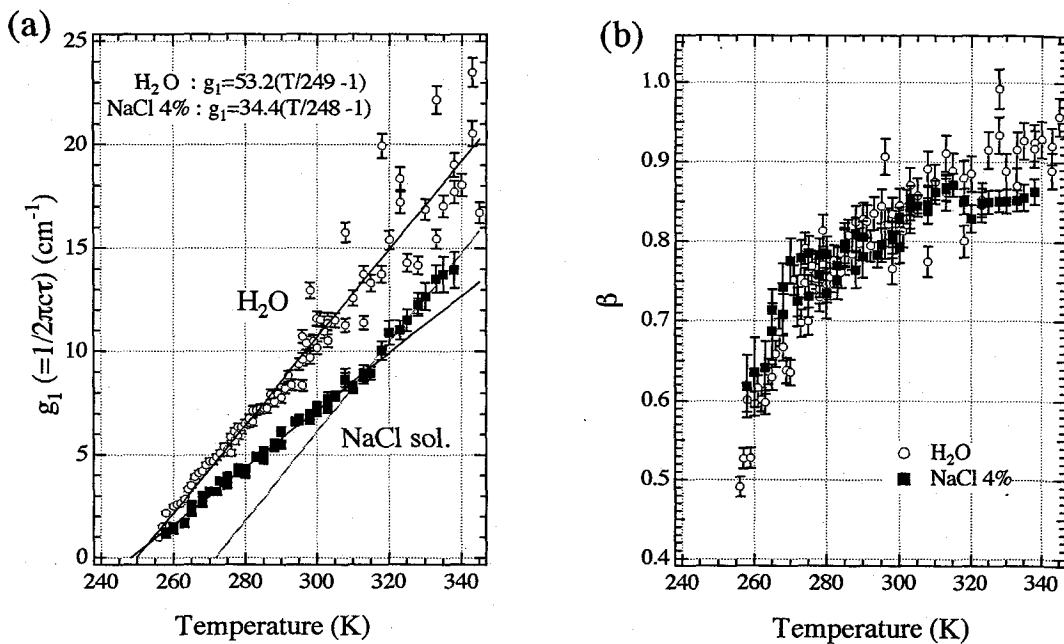


Figure 6. The temperature dependence of spectral half width (g_1) and Cole-Cole parameter (β) in the relaxation mode for NaCl aqueous solution and water. The solid lines are calculated by using Currie-Weiss law.

NaCl水溶液に観測される緩和モードの幅の温度変化より、純水と比べると、約320K以下の直線の振る舞いは同じであるが、その傾きが純粋と比べると小さい。また、 β の値は高温では、NaCl水溶液の方が小さく、低温になるほど純水との差はほとんど無くなっているように見られる。緩和モードの幅の温度変化から観測される傾きの違いについて、我々は、次の様に考えている。NaCl水溶液では、純水と比べ、イオン化した Na^+ や Cl^- が純水中に不純物として溶け込んでいる。この Na^+ や Cl^- の電荷によるクーロン力が水分子間の水素結合に重なり、水素結合の生成消滅による水分子5個からなるペンタマーの緩和時間が長くなっているのではかと推察している。そのため、高温での緩和時間の分布は、電解質の影響のため純水と比べ、分布が広がっているものと考えている。詳しい議論については、この電解質水溶液の濃度を変えたり、種々の電解質水溶液について、低振動数ラマンスペクトルの温度変化を測定する必要があると考えている。

§ 4. まとめ

水の物理化学的な性質の一面を、限られた分光手法のみを用いて見てきた。その結果、低振動数領域には、水分子間の振動や水分子間で作られている動的構造の緩和が観測されることがわかった。しかし、水の性質をより詳しく議論するには一手法の結果のみで行うのは、危ういとも言える。最近では、フェムト秒パルスレーザーを用いて、水のダイナミクスを直接観測しようという試みも行われており[11,12]、水についての研究に、より一層の発展が期待される。

また、一般的な話題として、安全な水・環境にやさしい水がマスコミに取り上げられ、環境問題にも発展してきている。身近な話では、一世代前では水の値段がただに等しいほど水に溢れていた「水の国」日本において、ミネラルウォーターや浄水器の販売が一般的になっており、それに呼応して水についての本が書店で多く出回っている。それだけ、水についての関心が高まってきていると言える。我々としては、水についての基礎的データを集めることが急務であると考えている。種々の手法を用いて得られた基礎的なデータを基に、安全な水・環境にやさしい水について議論していきたいと考えている。

参考文献

1. F. Franks, in *Water, A Comprehensive Treatise*, edited by F. Franks (Plenum, New York, 1972), vol.1, Chap. 1.
2. K. Mizoguchi, Y. Hori, and Y. Tominaga, *J. Chem. Phys.* **97**, 1961 (1992).
3. D. Eisenberg and W. Kauzmann, in *The Structure and Properties of Water* (Oxford Univ., Oxford, 1969).
4. W. F. Murphys and H. J. Bernstein, *J. Phys. Chem.* **76**, 1147 (1972).
5. G. E. Walrafen, *J. Chem. Phys.* **36**, 1035 (1962); *ibid.* **40**, 3249 (1964); *ibid.* **44**, 1546 (1966); *ibid.* **47**, 114 (1967); in *Water, A Comprehensive Treatise*, edited by F. Franks (Plenum, New York, 1972), vol.1, p151.
6. 富永靖徳、*日本物理学会誌*、**48**, 773 (1993).
7. G. E. Walrafen, M. S. Hokmabadi, W. -H. Yang, Y. C. Chu, and B. Monosmith, *J.*

- Chem. Phys. **93**, 2909 (1989).
8. K. Mizoguchi and Y. Tominaga, J. Phys. Soc. Jpn. **65**, 2690 (1996).
 9. Y. Wang and Y. Tominaga, J. Chem. Phys. **101**, 3453 (1994).
 10. K. S. Cole and R. H. Cole, J. Chem. Phys. **9**, 341 (1941).
 11. Y. J. Chang and E. W. Castner Jr., J. Chem. Phys., **99**, 113 (1993); *ibid.* **99**, 7289 (1993).
 12. R. Rghini, Science, **262**, 1386 (1993).