OUKA
The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	薄膜水の氷への構造変化の低温顕微赤外分光その場観測
Author(s)	中島, 悟; 石川, 謙二; 谷, 篤史 他
Citation	大阪大学低温センターだより. 2007, 138, p. 13-17
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/7994
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

研究ノート

薄膜水の氷への構造変化の低温顕微赤外分光その場観測

In-situ low temperature infrared spectroscopic observation of structural changes toward ice of thin film water

理学研究科　中嶋　悟，石川謙二，谷　篤史（内線5799）
カリフォルニア大学サンディエゴ校　吉田力矢

Key Words: Infrared Spectroscopy, Low temperature, Water, Thin Film, Ice

1．はじめに

岩石中の水は、火山・地震活動のような地球の動的な過程を大きく支配していると考えられている（図**1**）。すなわち水は地球内部物質の粘性・強度や拡散・流動の速さに大きく影響し、プレートのもぐりこみ、脱水、マグマの発生と噴火、岩石の変形・変成作用、流体と物質の移動、地震の発生といった動的過程の基礎物性を左右している。そこで我々はまず、地球内部の水の状態と分布を顕微赤外分光測定によって調べてきたが、地球浅部岩石中の水は主に水分子の形で、多結晶体の粒界に保持されていることがわかってきた[1,2,3,4]。

さらに、この結晶粒界が**200nm**程度の狭さになると、その間に保持されている薄膜水は、その赤外スペクトルから、水素結合距離が短く、氷に近い「かたい」ものであることが示唆された[4,5]。このような結晶粒界薄膜水の物性は、液体自由水のそれとは異なると推定され、拡散係数、透水係数などが小さくなる事が想像されるほか、粘性、電気伝導度、核磁気共鳴法における水素原子核のスピンの緩和時間などの物性が異なることが期待される[4]。このような薄膜水の物性は、地震発生過程などの地球ダイナミクスの基礎となるので、より詳細な物性測定が必要であるが、薄膜であるため、測定方法等に制約があって、物性評価が困難であった。

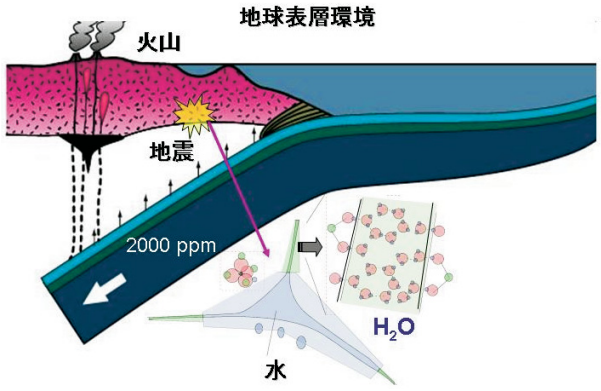

図**1**　地球表層環境の模式図。プレートのもぐりこみとマグマの発生、火山の噴火や、地震発生と結晶粒界薄膜の氷に近い「かたい」水をイメージ化してある。

そこで、ここでは、顕微赤外分光計に低温ステージを設置して、薄膜水の赤外吸収スペクトルを低温その場で観測することにより、薄膜水の氷への構造変化を調べてみた。

図 2　顕微赤外分光計に低温ステージと冷却システムを設置した様子。

2．低温その場顕微赤外分光観測法

顕微赤外分光計（**Jasco FTIR620+IRT30**）に冷却加熱ステージ（**Linkam FTIR600**）を設置して、薄膜水の赤外吸収スペクトルを、室温から**-50**℃まで測定した（図 **2** ）。**CaF_2**結晶板（**10mm**φ**,** **1mm**厚さ）に純水をマイクロシリンジで **1** 滴（約**0.5**μ**L**）のせ、もう **1** 枚の**CaF_2**結晶板を上にのせ、薄膜水を作る。この**CaF_2**結晶板のサイドウィッチを冷却加熱ステージの試料台にのせ、ステージの**CaF_2**窓付きのふたをする。液体窒素のデュワーから蒸発した窒素ガスを、ステージ内にポンプで流入させ、**PtRh**ヒーターで加熱することで、試料台周辺の温度を室温から－**180**℃まで制御することができる。試料室および上部の窓には、窒素ガスを流して、結露を防いだ。

まず**25**℃で上記低温ステージをのせずに、空気のみでの赤外透過スペクトルを測定し、これをバックグラウンドスペクトルI_0とした。次に、純水をはさんだ **2** 枚の**CaF_2**結晶板をおいた低温ステージをのせて、**25**℃での赤外透過スペクトルIを測定した。そして、これをバックグラウンドスペクトルで割って対数をとり、吸光度**Abs**とした。

$$Abs = -\log(I/I_0) = \varepsilon c d \quad \text{（ランバート・ベールの法則）}$$

ここで、εは赤外吸収分子種のモル吸光係数［m^2/mol］、cはそのモル濃度［mol/m^3］、dは試料の厚さ［**m**］である。

次に、試料を**10**℃まで冷却して保持し、同様に純水の透過スペクトルを測定した。以下、**5** ℃ごと降温し保持しながら、－**50**℃まで降温時の透過スペクトルを測定した。また、－**50**℃から **5** ℃ごと**10**℃まで昇温し保持しながら、昇温時の透過スペクトルを測定した。このような降温・昇温サイクルを、純水をはさんだ **2** 枚の**CaF_2**結晶板について、数回行った。

2 枚の**CaF_2**結晶板にはさまれた純水滴の実際の温度を、純水の位置においたクロメルアルメル熱電対で測定してみると、冷却ステージの**PtRh**熱電対による温度が**20**℃の時**18.4**℃、 **0** ℃の時 **1** ℃、－**30**℃の時－**27**℃、－**50.1**℃の時－**45**℃となり、温度精度は約 **5** ℃以内であった。この時の水滴は熱電対先端がはいるように大きなものを用いたため、実際の温度精度はもっと良いと考えられるので、ここでは以下の実験結果は、ステージの**PtRh**熱電対による温度で表す。

3．薄膜水の冷却加熱時の赤外吸収スペクトルの変化

2 枚の**CaF_2**結晶板にはさまれた純水薄膜の、代表的な赤外吸収スペクトルを図 **3 a**に示す。液体の水の**OH**伸縮振動による赤外吸収帯は、**3400**cm^{-1}付近に吸収極大をもつ幅広いものであるが、氷のそれは**3250**cm^{-1}付近に吸収極大を持つ。この氷の**3250**cm^{-1}付近のピーク高さ（吸光度）は、

3400cm^{-1}付近のそれの約 2 倍程度あるため、薄膜水が厚いと飽和してしまうことが多い。そこで、3200cm^{-1}でのピーク高さ/3400cm^{-1}でのピーク高さの比を求めてみると、液体の水では約0.6、氷では約1.5となった。この3200cm^{-1}/3400cm^{-1}ピーク高さ比を用いて、薄膜水の冷却加熱による赤外吸収帯変化を表してみよう（図 3 b）。

室温から薄膜水を冷却していくと、3200cm^{-1}/3400cm^{-1}ピーク高さ比は約0.6付近でほぼ一定であるが、－15℃から－25℃付近で急激に1.5程度に増加する。一方、この薄膜水を加熱していくと、3200cm^{-1}/3400cm^{-1}ピーク高さ比は約1.5程度を推移するが、0 ℃付近で急激に減少して約0.6に戻る。この3200cm^{-1}/3400cm^{-1}ピーク高さ比の0.6から1.5への変化を、液体水から氷への相転移と考えると、薄膜水の転移温度（凝固点）は－15℃から－25℃までとなり、0℃にくらべてかなり低下しており、薄膜水は凍りにくいことになる。

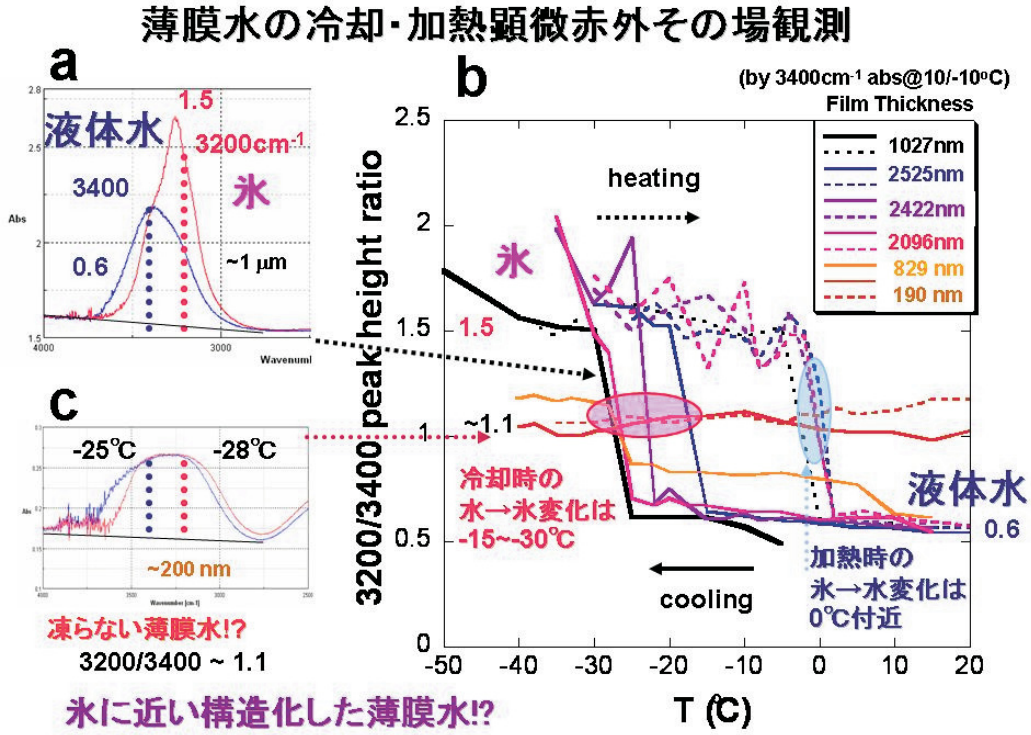

図 3　ａ）2 枚のCaF$_2$結晶板にはさまれた純水薄膜のOH伸縮振動赤外吸収帯、
ｂ）3200cm^{-1}/3400cm^{-1}ピーク高さ比の冷却・加熱（20℃から－50℃まで）による変化、
ｃ）約200nmの厚さの薄膜水のOH伸縮振動赤外吸収帯（－25℃と－28℃）。

４．薄膜水の厚さによる転移温度の変化

上記ランバート・ベールの法則（Abs = ε c d ）によると、εとcがわかれば、吸光度Absから薄膜水の厚さdが求められる。25℃における密度1g/mlの液体水の濃度c=55.6×10^3 mol/m^3、3400cm^{-1}におけるモル吸光係数εの文献値（8.1 m^2/mol）（25℃）を用いると、薄膜水の厚さdは、次のようになる。

d = Abs / 450×10^5［m］

しかし、室温での3400cm^{-1}における吸収帯はしばしば飽和しているため、その吸光度を正確に求め

るのが困難である。そこで、吸収帯が飽和していない10℃における吸光度を用いて、薄膜水の厚さを評価することとした。25℃と10℃では、液体水の密度は0.1%程度、モル吸光係数は多くとも10%程度しか変化していないので、この見積もりは妥当であろう。

このようにして求めた薄膜水の厚さに対して、上記3で観察された3200cm^{-1}/3400cm^{-1}ピーク高さ比の0.6から1.5への変化による、液体水から氷への転移温度をプロットしてみると、図4のようになった。薄膜水の厚さが2500nmから830nmまで変化するにつれて、転移温度は−17.5℃から−27.5℃程度まで低下していることがわかる。

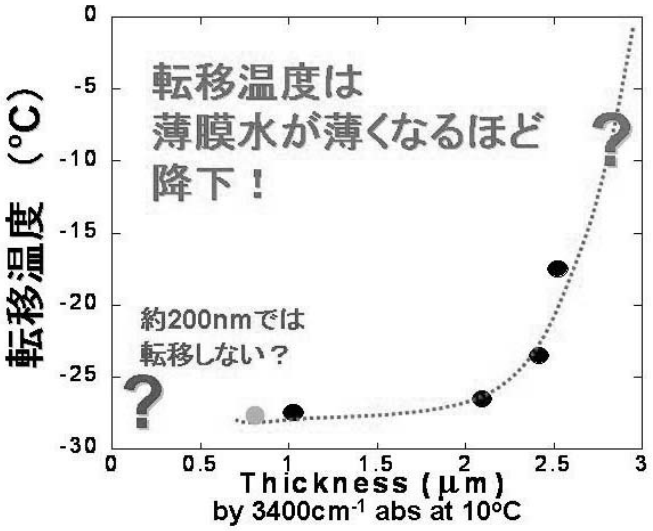

図4　薄膜水の厚さによる水から氷への転移温度の変化。

5．凍らない薄い薄膜水？

2枚のCaF_2結晶板にはさまれた純水薄膜の厚さが約190nmの場合は、赤外吸収帯は図3cのように3400cm^{-1}から3200cm^{-1}までに広がった非常に幅広いものとなった。3200cm^{-1}/3400cm^{-1}ピーク高さ比は、20℃で約1であり、冷却してもその値は殆ど変化しなかった。ただし-25℃から-28℃の間で、吸収帯が約10cm^{-1}低波数側にシフトした（図3c）。この厚さ約190nmの薄膜水の3200cm^{-1}/3400cm^{-1}ピーク高さ比の値は、液体水の値0.6と氷のそれ1.5の中間の値であり、液体水と氷の中間の構造、すなわち氷に近い水と考えることができる。この氷に近い薄膜水は冷却しても凍らない、すなわち相転移しないことになる。

6．薄膜水の物性と地震の発生、地球科学、生命科学

以上のように200nm程度の薄膜水は、その赤外スペクトルの低温変化から、氷に近い構造であり、凍らないことが示唆された。室温での薄膜水の赤外測定結果からも、200nm程度から薄膜水は氷のような構造に近づくと推定された[3,4,5]ことと調和的である。水の幅広いOH吸収帯は、水素結合距離が長い高波数成分と水素結合距離が短い低波数成分が2ないし4つあることで説明できるとされている[6]。従って、薄膜水は薄くなるほど、固体表面の荷電に影響を受けて配列した水素結合の短い水分子のクラスター成分が次第に卓越し、氷に近い「構造化」したものとなると考えられる。ここでは、このような構造化した氷のような水を「かたい」と表現することにする。

地殻深部で温度上昇に伴い構成鉱物結晶の粒径が増大するにつれ、含水量が低下し、粒界の幅も減少し、水の連結度も低下する。やがて、孤立した「かたい」結晶粒界薄膜水が卓越し、粘性が高く、水が流れにくくなり、電気伝導度や弾性波伝播速度も大きく変化する。このような岩石は、プレートの沈み込み等で蓄積される歪みを塑性変形等でまかないきれなくなり、破壊が起こって地震発生につながる可能性があると考えられる（図1）。すなわち、薄膜の「かたい」水は、地震発生

の原因の可能性がある［7］。

このような水の物性は、地球物質のみならず生命物質においても重要である［8］。例えば、サボテンの組織を、減衰全反射（**ATR**）赤外分光法によって測定すると、サボテン体内の水は、自由水よりも構造化された「かたい」ものであると示唆された。このことがサボテンが乾燥に強い原因の**1**つである可能性がある［8］。また、**10**代から**20**代女性の手指などの皮膚表皮の水分について、減衰全反射赤外分光法で測定してみたところ、**13**歳から**22**歳にかけて、皮膚最表面の水分量が年齢とともに急激に減少した。また、水分が減るほど、より水素結合の短い構造化された「かたい」水が増える傾向が見られた［8］。

このような薄膜水の新しい性質は、地球科学・生命科学の根幹に係わる重要な新しい知見であり、拡散係数、透水係数、粘性、電気伝導度、音波速度などの諸物性を調べて、物質科学・地球科学・生命科学を再構築していく必要がある。

参考文献

［1］**S. Nakashima et al. *Tectonophysics*, 245, 263-276（1995）.**

［2］**Y. Ito and S. Nakashima, *Chemical Geology*, 189, 1-18（2002）.**

［3］中嶋　悟編著「水・岩石相互作用の機構と速度」、月刊地球、**2000**年 **7** 月号．**p.419-495（2000）.**

［4］**S. Nakashima et al. “ Physicochemistry of Water in Geological and Biological Systems. - Structures and Properties of Thin Aqueous Films - ” Universal Academy Press, Tokyo, 281p（2004）.**

［5］**S. De Meer et al. *Earth and Planetary Science Letters*, 232, 403-414（2005）.**

［6］**K. Masuda et al. *Applied Spectroscopy*, 57（3）, 274-281（2003）.**

［7］中嶋　悟、“ 水の物性と地球ダイナミクス－地球内部のかたい水と地震の発生？－ ” 日本物理学会誌, 57, **746-753（2002）.**

［8］中嶋　悟編著「新しい地球惑星生命科学」、月刊地球、**2004**年 **8** 月号**. p.501-562（2004）.**