

過冷却水の微視的構造と動的挙動に関する分光学的研究

(神戸大院・理¹, 神戸大・分子フォト²)○井口遥¹, 石原茜衣¹, 田山純平², 富永圭介^{1,2}

【序】過冷却水とは常圧 0°C以下で準安定な液体状態である水のことをいう。特に過冷却状態で、水の熱力学的な特異性は顕著になる。過去に過冷却水については多くの研究がなされてきた。ラマン散乱や赤外吸収などから、水は低温になるに従い局所的な正四面体配置をとる傾向が強いことがわかっている。さらに、分子動力学シミュレーションも過冷却水の構造を調べる有力な手段として行われており、低温の液体の水は氷よりわずかにエントロピーが大きい状態であり、通常の水と比べ水素結合の欠陥が少なく、過冷却状態にある水は水素結合ネットワークが発達していると考えられている。そこで、その微視的な構造がどのようなダイナミクスを示すかに興味をもたれている。この水素結合ネットワークの構造揺らぎは、サブピコ秒からピコ秒領域に特徴的な時定数を持ち、そのスペクトル成分はテラヘルツ領域に観測される。本研究では、テラヘルツ領域の過冷却水のスペクトルを測定し、過冷却水の微視的な構造とその動的挙動について知見を得て、過冷却水における水分子の集団運動を調べることを目的としている。また、水素結合による水分子のネットワーク構造の揺らぎに対して疎水性水和が及ぼす影響についての知見を得るため、疎水性分子の水溶液のテラヘルツ領域における吸収スペクトルをテラヘルツ時間領域分光法によって測定し、疎水性基周辺の水分子のスペクトルを求めた。

【実験】水 (Milli-Q 水) を温度コントロールセルに入れ、温度を下げていくことで過冷却水のスペクトルをテラヘルツ時間領域分光法により測定した。フェムト秒レーザーパルス (中心波長 800 nm) を光伝導アンテナに集光することにより、テラヘルツ電磁波の発生及び検出を行った。窓材にはシリコン板、スペーサーには 100 μm の厚さのものをを用いた。電磁波のピークは試料を通過することにより、参照のものに比べ振幅の減少と時間遅れが観測される。この手法では、振幅の変化から吸光係数、振幅の変化と位相の変化から複素屈折率が得られる。また、複素屈折率から複素誘電率が得られる。

【結果と考察】図1に水の吸収スペクトルを示す。およそ 3 cm^{-1} から 60 cm^{-1} までの波数領域が定量的解析が可能な領域である。-11°Cまで過冷却状態を保持することができた。温度低下に伴い、吸光係数が減少している。また、氷の状態では吸光係数が非常に小さくなる。これは、氷の状態では並進や回転等の運動が、水の状態に比べて制限されるためである。過冷却状態と 0°C以上の安定な液体状態の吸収スペクトルには、顕著な変化は観測されなかった。

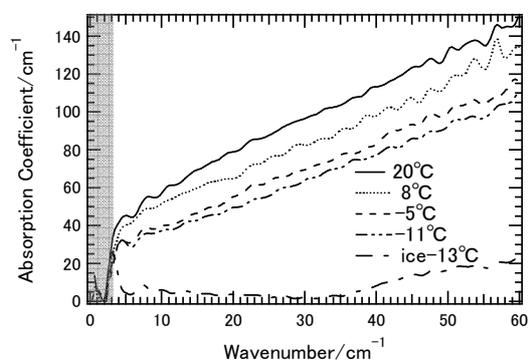


図1. 水のテラヘルツ吸収スペクトル

水の複素誘電率は回転緩和に由来する遅いデバイ緩和成分 (D_1) と水素結合ネットワーク

構造の揺らぎに由来する速いデバイ緩和成分 (D_2)、分子間伸縮振動成分 (V_s)、及び分子間衝突振動成分 (V_L) という 4 成分に分けられる。テラヘルツ領域では D_1 、 D_2 及び V_s の成分が寄与するため、実験で得られた結果を次式でフィットした。

$$\tilde{\epsilon}(\omega) = \frac{\Delta\epsilon_1}{1+i\omega\tau_1} + \frac{\Delta\epsilon_2}{1+i\omega\tau_2} + \frac{A_s}{\omega_s^2 - \omega^2 + i\omega\gamma_s} + \epsilon_\infty \quad (1)$$

ここで $\Delta\epsilon_i$ と τ_i は D_i ($i=1,2$) 成分の強度と緩和時間であり、

A_s 、 ω_s 及び γ_s はそれぞれ V_s の振幅、角振動数、減衰率、 ϵ_∞

は高振動限界での誘電率である。表 1 に τ_2 の温度依存性を示す。この結果から、過冷却状態で τ_2 は温度に大きくは依存しないことがわかり、水素結合ネットワーク構造が発達していると考えられているにも関わらず、その動的な挙動は安定な液体状態の水から変化しないことがわかった。

疎水性基まわりの水和水のスペクトル測定については、疎水性分子として 3 種類のテトラアルキルアンモニウム (TAA) 塩を用いた。3 種類の TAA とはアルキル基がメチル基 (TMA)、エチル基 (TEA)、プロピル基 (TPA) のものである。図 2 に TEA 水溶液の吸収スペクトル (吸光係数と屈折率の積) を示す。溶質の濃度を上昇させるに伴って、吸収強度は全観測波数領域において純水のそれよりも減少した。TAA は中心に電荷を持つ球だと仮定すると、双極子モーメントを持たないと考えることができる。そのため、TAA 自身の吸収は観測されるスペクトルには寄与しないと仮定した。水分子の濃度で純水のスペクトルを規格化したものを実験値から差し引くことで、TAA の間の相互作用による寄与を含むスペクトルを得た。TMA, TEA, TPA の 200 mM 水溶液に対して、同様に求めたスペクトルを図 3 に示す。3 種類の TAA すべてにおいて、実験値と規格化したスペクトルとの間に差異があった。また、アルキル基が大きくなるに伴って、差スペクトルは減少し、絶対値が大きくなる傾向を示した。これは、疎水性相互作用が疎水基の大きさに依存しているためであると考えている。

表 1. τ_2 の温度依存性

温度/K	τ_2 /ps
268	0.33±0.05
266	0.32±0.03
264	0.32±0.02
262	0.32±0.02

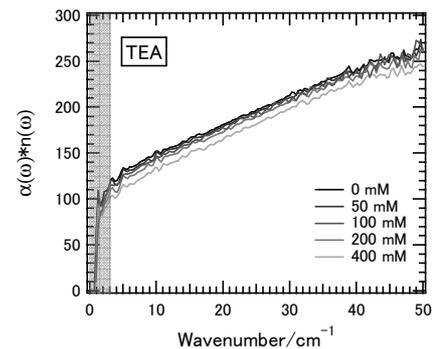


図 2. TEA 水溶液の吸収スペクトル

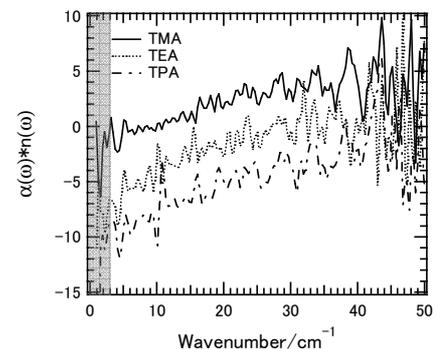


図 3. TAA 水溶液の差スペクトル

【参考文献】

1. H. Yada et al., *Chem. Phys. Lett.* **464**, 166 (2008).
2. G. D'Arrigo et al., *J. Chem. Phys.* Vol. 75, No.9, (1981).
3. Y.L.A. Rezus et al., *J. Chem. Phys. A*, **112**, 2355, (2008).
4. P. S. Yastremskii et al., *Zh. Struct. Khim.*, **16**, 1002, (1975).