

## テラヘルツ時間領域分光法で観た水の溶液構造に対するイオン効果

(原子力機構<sup>1</sup>、分子研<sup>2</sup>)近藤正人<sup>1</sup>、大島康裕<sup>2</sup>、坪内雅明<sup>1</sup>

### Ion effects on water structure monitored by terahertz time-domain spectroscopy

(JAEA<sup>1</sup>, IMS<sup>2</sup>) Masato Kondoh<sup>1</sup>, Yasuhiro Ohshima<sup>2</sup>, Masaaki Tsubouchi<sup>1</sup>

【序】水に溶解したイオンは静電気力により周囲の水分子を引き付けて水和殻を形成する。Frank と Wen が提唱したイオンの水和モデル[1]によると、第一水和殻に存在する水分子(水和水)の運動はイオンによる束縛を受けるため、純水の時よりも減速される。このような水和水の運動に対するイオンの効果はマイクロ波(MW)分光などの手法により明らかにされてきた[2]。これに対し、第一水和殻の外側に存在する水分子の運動はイオンの影響で逆に水素結合が弱められ、純水の時よりも加速される(構造崩壊効果)というモデルが古くから提案されている[1]。しかし、このようなイオンの“長距離効果”の存在に関しては実験による直接観測が難しく、現在もなお議論が続いている。

そこで本研究では、「テラヘルツ(THz)時間領域分光法」を用いてイオンの“長距離効果”の直接観測を行い、水和イオンダイナミクスに対する全体像を明らかにすることを目指した。水の誘電緩和過程のうち、水素結合構造への関与が弱い水分子(“自由水”)の運動はTHz領域に存在すると報告されている[3]。“長距離効果”の結果、第一水和殻外側の水素結合状態に変化があれば、“自由水”の存在比や結合状態の特性が変化すると考えられる。これらはTHz領域に現れる水の誘電緩和の強度(誘電率変化の大きさ)や緩和時間の変化として観測されるはずである。本研究では純水とハロゲン化アルカリ金属塩水溶液でTHz領域の複素誘電率スペクトルを測定し、イオンの“長距離効果”が“自由水”に与える影響の観測を試みた。

【実験】波面傾斜させたフェムト秒レーザーパルス(波長:800 nm)をMg-LiNbO<sub>3</sub>結晶に照射して高強度THz光を得た。ZnTe結晶を用いた電気光学サンプリング法により、各水溶液透過後のTHz電場波形(位相・振幅)を時間領域で高感度検出した。波形E(t)をフーリエ変換して得られた周波数領域の複素スペクトル $\tilde{E}(\nu)$ から、各溶液の複素誘電率 $\tilde{\epsilon}(\nu)(= \epsilon'(\nu) - i\epsilon''(\nu))$ を得た。

THz光は水に強く吸収されるため、水溶液の透過型THz分光は非常に困難でありこれまでほとんど行われてこなかった。本研究では厚さ0.1 mmの溶液セルの使用で吸収を抑制するとともに、高強度THz光を用いた時間領域分光法による高感度検出から透過型THz分光を可能とした。

【結果と考察】LiCl, NaCl, KCl, CsCl各1 mol/L水溶液の0.2-1.8 THz領域で今回測定された複素誘電率虚部のスペクトル $\epsilon''(\nu)$ を図1に各標識(赤▽, 緑△, 青□, 紫○)を用いて示した。これらのスペクトルには以下で説明するような二つの特徴が観測された。

まず一つ目の特徴は、1.0 THz以下の低周波数領域において陽イオンのサイズが小さいほど $\epsilon''(\nu)$ が減少したことである。この傾向について調べるため、MW分光により報告された各水溶液の $\epsilon''(\nu)$ の外挿値[4]を、図1に本測定結果を示した各標識と同色の実線で示した。これらの曲線は0.1 THz以下で測定されたものであり、THz領域に現れる誘電緩和成分は考慮されていない。そのため0.2-1.8 THz領域で測定された本結果との間には値にずれが見られているが、イオンサイズが小さくなるほど $\epsilon''(\nu)$ が減少するという傾向はよく反映している。この傾向は水和効果により説明できる:水溶液中の水和水はイオンによる束縛を受けて誘電緩和を示さない。そのため水溶液では純水に比べて誘電緩和の強度が小さくなり、 $\epsilon''(\nu)$ が減少する。イオンが小さいほど溶液中の水和水の数が増えるため、 $\epsilon''(\nu)$ はより減少する。

次に二つ目の特徴は、高周波数になるにつれて水溶液の $\epsilon''(\nu)$ が純水（図1：水色点線）と比べて相対的に増加したことである。0.4 THz以下の低周波数では、水和効果で説明されるように、水溶液の $\epsilon''(\nu)$ は純水と比べて小さい。しかし、高周波数になると逆に大きくなっており（図1挿入図）、この事実は水和効果だけでは説明することができない。そのため、この観測結果こそイオンの“長距離効果”の存在を示す結果であると推察した。

“長距離効果”についてさらに検討するため、各水溶液の $\epsilon''(\nu)$ に対する MW 領域の誘電緩和成分の影響を差し引き、THz 領域の緩和成分 $\epsilon''_{\text{THz}}(\nu)$ のみを抽出した（図2）。水溶液の $\epsilon''_{\text{THz}}(\nu)$ は全て純水に比べて高周波シフトしていた。これらのスペクトルを一成分デバイモデル、

$$\epsilon''(\nu) = \frac{2\pi\nu S}{1 + (2\pi\nu\tau)^2}$$

(S：誘電緩和強度、 $\tau$ ：緩和時間)により解析したところ（図2黒点線）、全ての水溶液の緩和時間が純水と比べて減少することが分かった（図3）。これは、どのイオンも溶解により水分子の応答速度を速くさせていることを示しており、水素結合構造を弱める構造崩壊効果が現れたことを強く示唆している。

構造崩壊効果に関してさらに精査するため、各水溶液の濃度を変えた測定を行った。その結果、試料濃度を高くするほど THz 領域の緩和成分の強度が MW 領域の成分に比べて相対的に増加していく様子が観測された。この観測結果は溶液中の“自由水”の割合がイオン濃度とともに増加することを示しており、イオンによる構造崩壊効果を強く支持する結果である。

以上の実験事実より、水の溶液構造に対するイオンの“長距離効果”の存在が強く示唆された。また、今回測定したイオンはどれも水素結合構造を崩壊させる効果を与えていることが確認された。

#### 【参考文献】

- [1] H. S. Frank, W.-Y. Wen, Discuss. Faraday Soc. 24 (1957) 133-140
- [2] Y. Marcus, Chem. Rev. 109 (2009) 1346-1370
- [3] H. Yada, M. Nagai, K. Tanaka, Chem. Phys. Lett. 464 (2008) 166-170
- [4] W. Wachter et al., J. Phys. Chem. B 111 (2007) 9010-9017; R. Buchner et al., J. Phys. Chem. A 103 (1999) 1-9; T. Chen et al., J. Phys. Chem. A 107 (2003) 4025-4031

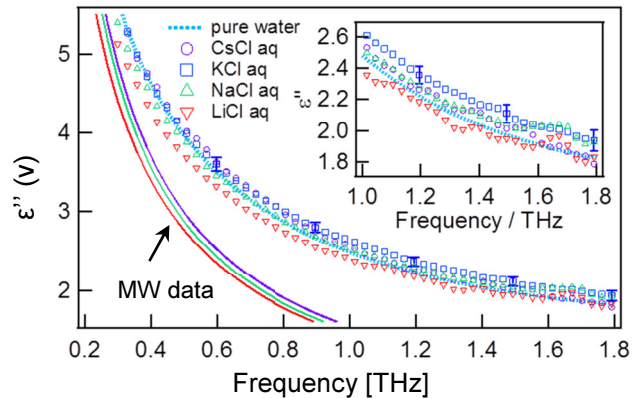


図1 LiCl, NaCl, KCl, CsCl 水溶液および純水の 0.2-1.8 THz 領域での誘電率虚部スペクトル $\epsilon''(\nu)$  (同一色実線: MW 分光による報告値(外挿値) [4])

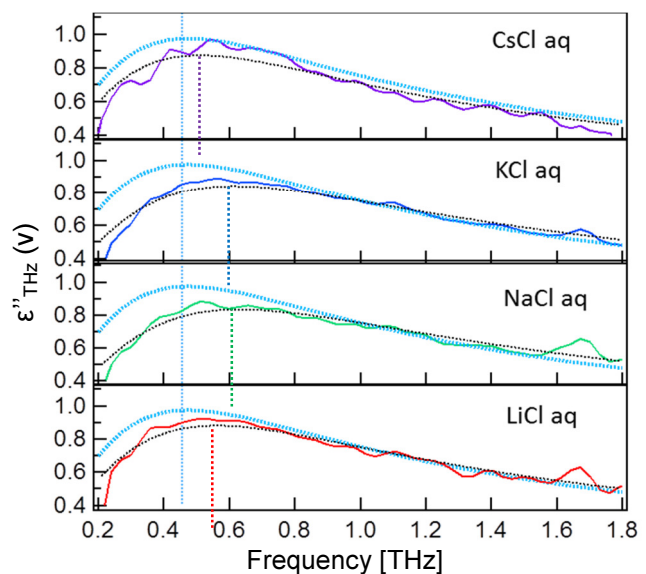


図2 各水溶液と純水(水色点線)の THz 領域の誘電緩和成分: 黒点線はデバイモデルによるフィット曲線(縦点線はピーク周波数を表している)

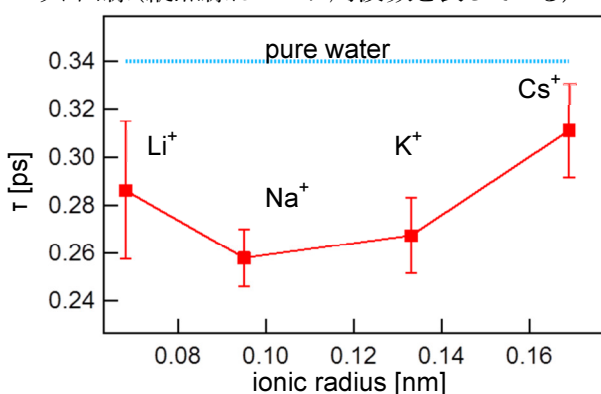


図3 各水溶液と純水の THz 領域における誘電緩和の緩和時間: 横軸は陽イオンサイズ