

光トラップを用いた過冷却水滴のラマン分光

(明大・理工) 村岡 梓, 鈴木 秀知, 松崎 良樹, 立川 真樹

Raman spectroscopy of super cooled water droplet in optical trap

(Meiji Univ.) Azusa MURAOKA, Hidenori SUZUKI, Yoshiki MATSUZAKI and Maki TACHIKAWA

【序】 水の特異性は、228 K 付近で比熱、圧縮率、体積膨張率が発散する傾向が見られるなど[1]、低温において顕著になる。近年、低温領域において高密度 (high-density liquid water : HDL) と低密度 (low-density liquid water : LDL) に相分離を起こし、水の第二臨界点仮説が提唱され注目を集めている[2, 3]。これは、液体の水とアモルファス氷の特異性を統一的に説明することができ、2つの液相はそれぞれ、高密度アモルファス氷と低密度アモルファス氷の液体状態に対応する。このような特異的な性質を解明するためには、高過冷却状態の水が興味の対象となる。しかし通常の容器の中では接触凍結が起こる為、 $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以下の過冷却状態を維持することは難しく、これ以下の温度における実験例は少ない。

【対向ビーム型光トラップによる過冷却水滴測定】

我々は、非接触で対象物を捕捉し接触による凍結を回避するために、光の放射圧を利用して微粒子を捕捉する光トラップ法に着目した。波長 532 nm のレーザー光を用いた対向ビーム型の光トラップ (Fig. 1) によって、 μm サイズの水滴を空中に非接触で保持することで、自発核形成が始まる $-38\text{ }^{\circ}\text{C}$ 付近まで純粋な水を冷却することに成功した。

本研究では、この過冷却水滴をラマン分光法により解析する。特に OH 伸縮振動領域のラマンスペクトルに注目し、プロファイルの温度変化から水の分子間ダイナミクスを議論する。

【水の混合物モデルによるラマンスペクトルの帰属】

Fig. 2 に H_2O ($T = 22.0, -27.7\text{ }^{\circ}\text{C}$) の OH 伸縮振動領域のラマンスペクトルと各成分の温度変化を示す。スペクトルの解析は水の混合物モデル[4]に基づいて、OH 伸縮領域バンドを 5つのガウス成分に分解する。これらの振動モードは、 $\approx 3200\text{ cm}^{-1}$ は in phase 対称伸縮モード、 $\approx 3400\text{ cm}^{-1}$ は out-of-phase 対称伸縮モード、 $\approx 3500\text{ cm}^{-1}$ と $\approx 3650\text{ cm}^{-1}$ は水分子の反対称伸縮振動、そして、 $\approx 3050\text{ cm}^{-1}$ は O-H-O 変角振動の 2 倍音と in-phase 対称伸縮モードと Fermi 共鳴を表す。そして、低振動数側の 3つの成分を強い水素結合をもつ水分

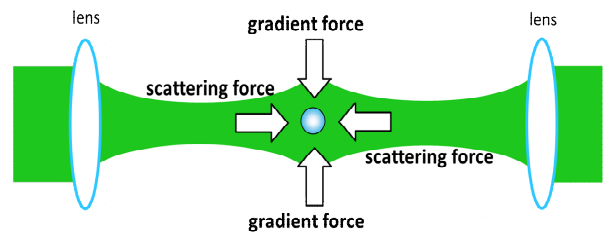
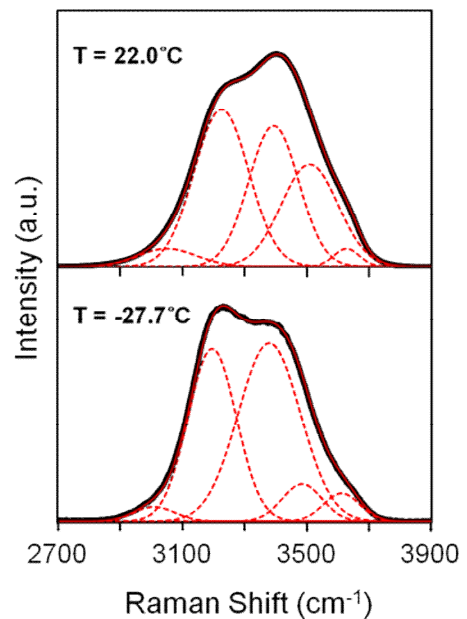


Fig. 1 対向ビーム型光トラップ

Fig. 2 H_2O の OH 伸縮振動領域におけるラマンスペクトル

子, 高振動数側の 2 つの成分を水素結合の弱い水分子によるものに帰属することができた. ここで, 低振動数側の 3 つの成分の積分強度を I_{HB} , 高振動数側の 2 つの成分の積分強度を I_{NHB} とすると, 水素結合の強い分子種と水素結合の弱い分子種の平衡定数 K は $K = \frac{I_{HB}}{I_{NHB}}$ と表され, van't Hoff の式,

$$\frac{d \ln K}{d(1/T)} = -\frac{\Delta H^\circ}{R}$$

下における変化に伴う標準エンタルピー変化である. 平衡定数 を温度の逆数でプロットした van't Hoff plot を Fig. 3 に示す. このグラフの傾きが Δ° を与える. 0°C 以上の温度では Δ° は一定であるのに対して, 0°C 以下の過冷却領域では指数関数的に増加する傾向を示す.

液体の水のエンタルピーが, 水素結合の強弱による 2 状態のエンタルピーの線型結合,

$$H^\circ = f_{HB} H_{HB}^\circ + f_{NHB} H_{NHB}^\circ$$

と書けるとすると, 定圧モル比熱はエンタルピーの温度微分で

$$C_p = \frac{\partial H^\circ}{\partial T} = C_p^{HB} - f_{NHB} \frac{\partial H_{HB}^\circ}{\partial T} - \frac{\partial f_{NHB}}{\partial T} \Delta H = C_p^{HB} + (f_{HB} - 1) \frac{\partial \Delta H^\circ}{\partial T} + \frac{f_{HB}(1 - f_{HB})}{R} \left[\frac{\Delta H^\circ}{T} \right]^2$$

と表せる. van't Hoff plot から導いた Δ° を用いて水の定圧比熱を計算した結果を Fig. 4 に実線で示す. 比較としてエマルジョン状態の水の測定値[5]をプロット点で表した. ラマンスペクトルの解析から得られた定圧比熱は高過冷却温度で発散傾向を示し, エマルジョン状態の水の測定値とよく一致している. この結果は, 水の混合物モデルが高過冷却温度領域の熱力学的性質をよく表すことを示し, 更には光トラップ法が高過冷却状態の水の物性研究において有用な手段であることを提示できたといえる. [6]

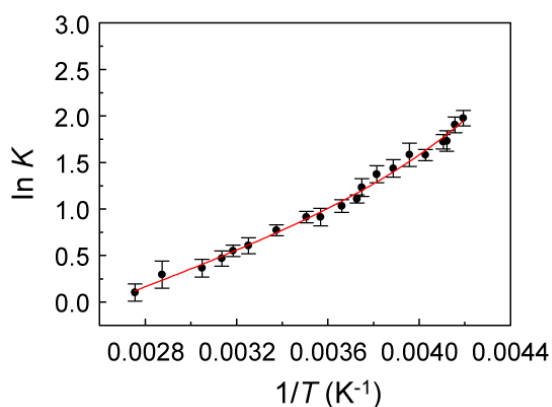


Fig. 3 van't Hoff plot

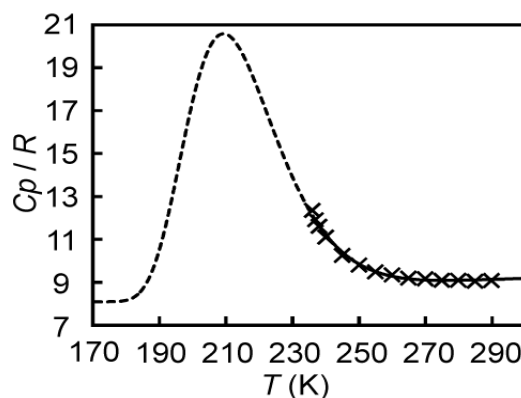


Fig. 4 水の定圧比熱の温度変化
 × : エマルジョン状態の水[5]
 — : 測定値

- [1] C. A. Angell, in *Water* : Vol.7 (ed. F. Franks) pp. 1-81. (Plenum, New York, 1982) [2] P. H. Poole, F. Sciortino, U. Essmann, H. E. Stanley, *Nature*, **360**, 324 (1992) [3] O. Mishima, H. E. Stanley, *Nature*, **396**, 329 (1998) [4] D. Eisenberg, W. Kauzmann: *The structure and properties of water* (Oxford University Press, Oxford, 2005) [5] C. A. Angell: In *Water* vol.7 (ed. F. Franks) pp.1-81. (Plenum, New York, 1982) [6] H. Suzuki, Y. Matsuzaki, A. Muraoka, M. Tachikawa, *J. Chem. Phys.*, **136**, 234508 (2012)