

2E02 強磁場で水の物性を変える

埼玉大学理 〇中林 誠一郎, 細田 晴輝, 曾越 宣仁

【目的】近年身近になった 10T 級の超伝導マグネットを用いて, 強磁場下における物性・現象について数多くの研究が行われている。本研究では水の物性について強磁場の影響を調べることを目的とする。

【方法】超伝導マグネット(最大 10T)の磁場中において, Surface Plasmon Resonance (SPR)を用いた屈折率センサー(波長 840nm), 及び試料セルを透過する He-Ne レーザー光(波長 633nm)の光路変位を Position Sensitive Detector (PSD)を用いて検出する, 2 つ独立した手法を用いて高精度に屈折率の変化を測定した。

【結果・考察】

1. バルクの物性; 水の屈折率は磁束密度に伴い増加し, 10T において, SPR センサーでは 0.14% の増加, PSD では 0.09% の増加を観測した。水の屈折率の温度係数は, 観測している波長域において, およそ $\sim 1 \times 10^{-4} \text{ } ^{-1}$ であるので, これらの屈折率の増加は温度の変動の影響よりもかなり大きく, 磁場による効果を示唆していると考えられる。また n-ヘキサンの屈折率は磁場中でも変化しなかった。これらの結果は H₂O 分子間の水素結合が磁場により影響を受けることを強く示唆していると考えられる。一方, 電解質溶液の屈折率については, 1M 未満の比較的濃度が低いときは水と同じく屈折率が磁場とともに増加するが, それより濃度が高いときの屈折率は磁場の増加とは逆に減少することがわかった。これは, 比較的の低濃度では屈折率に対してイオンの影響はほとんど現れず, デバイ半径より離れたバルクの水の性質を色濃く残しているのに対し, 高濃度ではすべての H₂O 分子がイオンに束縛されてバルクの水の性質が消えることが屈折率に反映されていると考えられる。

また, 強磁場中で温度を変化させて屈折率の測定を行なった。屈折率の変化量は 20 付近で最大値を取り, それより低温領域では最小で約 85%

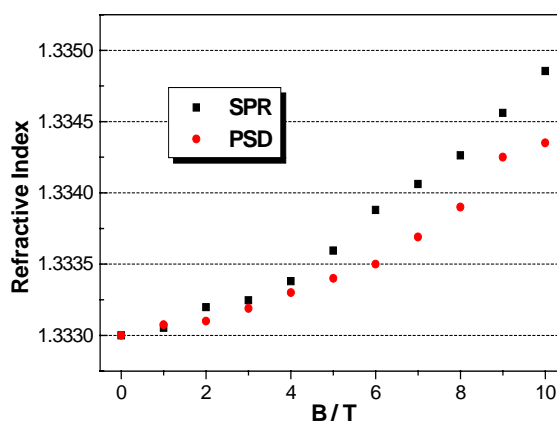


図 1 SPR と PSD による屈折率測定

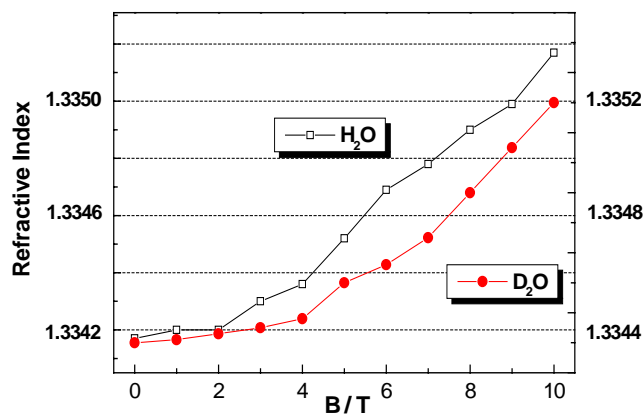


図 2 H₂O と D₂O の屈折率変化

の変化量となった。屈折率の変化量の差は、磁場による水素結合数の増減の差を反映していると考えられる。D₂O の無磁場と 10T での屈折率の変化量は H₂O のそれと比較して小さい。原因としては D₂O の水素結合の強さが H₂O よりも強いことが考えられる。また、磁場に対する屈折率変化の曲線の形状も D₂O と H₂O では異なる。どちらも 0 ~ 20 の領域では、高温領域と比較して磁場に対する応答が鈍いことが分かる。温度が上がるにつれて応答は敏感になり、曲線の形状はより直線的に変化する。この傾向は D₂O に於いて、より顕著に現れている。D₂O と H₂O の同じ温度 (10) に於ける屈折率変化を比較すると、D₂O の方が磁場に対する応答が遅れているように見える。このことから、水素結合の強さが磁場印加による屈折率の増加に寄与していると考えられる。

2. 金表面に捕獲された水の振る舞い; 図1をみると、SPR と PSD 測定で、両者とも、磁場強度の増加と共に、水の屈折率が上昇していることは明らかであるが、特に、高磁場領域で、両者の間には系統的な差が現れているようにも見える。現在、確定した結論には至っていないけれども、この両者の差を、金表面に束縛された水の屈折率変化が、バルクの水の屈折率変化よりもより顕著であると仮定して、この表面効果を精査しつつある。表面選択的な赤外分光法の観測により、金表面の水は、金表面との近距離的な相互作用により、並進自由度を失い、あたかも氷に近い状態で表面に捕獲されていることが報告されている。このような、表面に捕獲された水の磁場効果が、バルクのそれよりもより顕著に観測されることが真であるなら、この事は、極めて興味深い。そこで、表面の近距離的な相互作用を排除する目的で、金表面に種々の自己組織化単分子膜を修飾して、強磁場中で SPR 観測を繰り返した。

図3に見るように、脂肪鎖の長い、ドデカンチオール (C12SH) やオクタデカンチオール (C18SH) で、金表面を修飾すると、観測される屈折率の磁場依存性は、バルク測定である PSD 観測結果に近づく。一方、自己組織化単分子膜の構造規則性が確保される分子の中で、一番小さな分子であるピリジンチオール(2-PySH)で、表面修飾を行った場合には、未修飾の金膜を用いた SPR 測定の結果と良く一致する変化を得た。

図3の実験結果は、表面効果の存在を強く示唆するが、より確定的な実証は、強磁場中での水分子集団の分光学的な変化を観測して得られるものと考えて、研究を進めている。

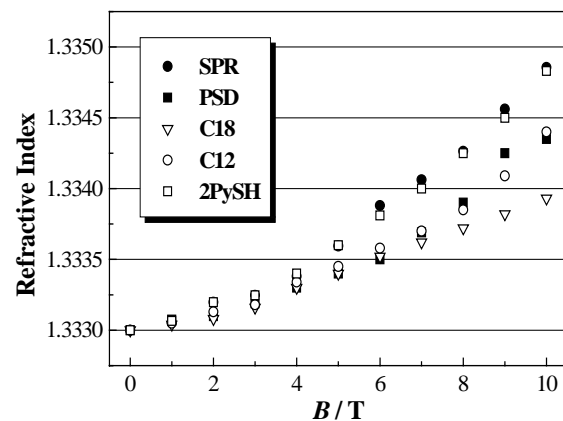


図3 自己組織化単分子膜で修飾した SPR 測定

参考文献 Hosoda et al *J.Phys.Chem.A* 108 (2004) 1461-1464