

令和 5 年 6 月 30 日現在

機関番号：32641

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2019～2021

課題番号：19H02679

研究課題名(和文)液体の水に潜む微細な氷：「ナノアイス」形成のラマン分光による解明

研究課題名(英文)Formation of "nano-ice", ultra-small ice crystallite in liquid water, elucidated by Raman spectroscopy

研究代表者

岡島 元 (Okajima, Hajime)

中央大学・理工学部・准教授

研究者番号：20582654

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,700,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では「マイクロ液滴ラマンフローイメージング」という新規な手法を開発し、水中で生じる水素結合構造の詳細を調べた。開発した手法により μm オーダーの微小流路内における溶液の温度を正確に測定でき、分子間相互作用の組み替えと平衡化を追跡できることを明らかにした。多変量解析で分離される水のスペクトル成分を調べることで、それらの成分と氷との構造的な関連性を明らかにし、電解質添加による水素結合の乱れを、スペクトル成分の構成が変化することと対応づけて定量的に示した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では、温度、分子構造、および分子間相互作用を同時に複合的に分析する独自のアプローチを構築し、その有用性を示したことに学術的な意義がある。従来、溶液中の分子間相互作用の組み替えを分単位の分光測定で追跡することは困難であったが、本研究ではフロー系を構築することにより、サブ秒の時間スケールでの変化を追跡できることを示した。これは液体や溶液の構造を分子レベルで理解する上で重要な成果である。加えて、水の液体構造の詳細を混合モデルに基づいて調べる指針を得たことも意義がある。このアプローチはナノアイスの構造や凍結抑制の原理の解明に適用できると考えられ、さらなる応用展開の方向性を示すものである。

研究成果の概要(英文)：We have developed a novel approach, "microdroplet Raman flow imaging," to investigate the hydrogen bonding structures in water. This technique enables us to precisely determine the temperature of solutions in microchannels of μm order and monitor recombinations of intermolecular interactions (equilibration of liquid structure). By analyzing the spectral components of water that were separated using multivariate analysis, we found the structural relationship between one of the components and ice. Furthermore, our method provided a quantitative analysis of the change of hydrogen bonding due to the electrolyte addition and how it corresponds to changes in the components' composition.

研究分野：物理化学・分子分光学

キーワード：水 フローイメージング マイクロ液滴 ラマン分光 ナノアイス

1. 研究開始当初の背景

水は最も身近な物質でありながら未だ多くの謎に包まれている。室温で水の密度は温度を下げることで増加するが、4℃で極大になり、それよりも温度を下げると減少に転じる。さらに過冷却状態でも密度は連続的に減少し、-30℃での水の密度は4℃での密度の0.98倍まで減少する。密度極大は水が単純な液体でないことを意味しており、密度の異なる構造が混合しているモデルで説明される。すなわち、液体の水の中には強固な水素結合による低密度の構造と高密度の構造とが共存しており、低い温度では前者の比率が増えることで密度が減少する、というモデルである。「低密度と高密度の構造がどのように共存し、それらが物性にどのように影響を与えるか？」は未だ未解明の問いであり、共存する複数の構造を決めることは非常に重要である。しかしながら、液体中ではそれらが常にゆらいでおり速やかに入れ替わるため、成分を分離して分析することは困難であった。

本研究開始当初までに、研究代表者らは水の温度変化ラマンスペクトルを多変量解析によって分析し、温度によって比率を変える3つの成分に分解できることを報告した (*Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2018**, *91*, 991)。常温の水のスペクトルは、四面体型の水素結合をもつ (Structured Hydrogen Bonded : SHB) 成分と、崩れた水素結合をもつ (Destructured Hydrogen Bonded : DHB) 成分に分解され、両者が熱平衡的に共存する。一方で、低温の水からはSHBとDHBに加えて、3番目の成分が分離される。3番目の成分は氷と類似したスペクトルをもち、その比率は水の4℃での密度極大も再現する。格子振動の confinement effect の考え方に基づいてそのスペクトルを考察することで、3番目の成分は、可視光の波長よりも小さな氷の結晶「ナノアイス (Nano ice)」と帰属される。

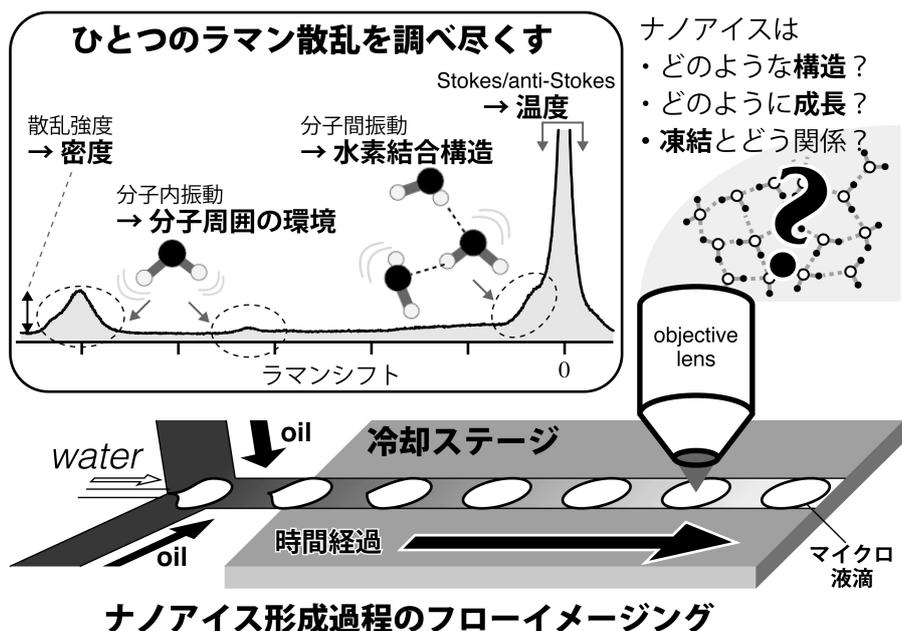


図1：本研究で構想した「マイクロ液滴ラマンフローイメージング」装置の概略図
 マイクロ流路に水を流し、時間経過によって冷却された水を空間分解（イメージング）測定によって顕微ラマン分光分析する。測定箇所から生じるラマン散乱の広いスペクトル範囲を独自のデュアル分光計で測定して調べ尽くすことにより、温度と分子の構造の変化を明らかにし、冷却水中に生じる水素結合構造を明らかにする。

2. 研究の目的

水と共存する微細な氷である「ナノアイス」は、水の密度極大から均一核生成による凍結までを統一的に説明する可能性がある。本研究では、ナノアイスがどのような形や大きさの微結晶に帰属されるか、また温度や時間に対してどのように成長し形成されるか、さらに凍結との関係を明らかにすることを目的とした。そのために、本研究独自の測定手法である「マイクロ液滴ラマンフローイメージング」を構築し、1滴の水から生じるラマン散乱の時間的溫度変化を調べ尽くすことを計画した（図1）。冷却してから一定時間経過後の水の構造を調べるために、その下流を空間分解測定する。同一点から生じるラマン散乱から、温度と分子内および分子間の構造情報

を抽出することで、冷却水中に生じる水素結合構造を明らかにする。また、このように温度とマルチスケールの構造とを同時に複合分析するという、液体あるいは溶液の物理化学研究に資する新規手法を確立することも本研究の目的とした。

3. 研究の方法

まず、研究の基盤となるデュアル分光計方式の多元的ラマン分光測定システムを構築した。デュアル分光計とは、2組の分光器・検出器を用いて1つのラマン散乱光を分析することで、さまざまなスペクトル領域を同時測定することである。このシステムにより、ラマンスペクトルの Stokes/anti-Stokes 領域を測定することで測定箇所のマイクロ温度を決定でき (*J. Raman Spectrosc.* **2015**, *46*, 1140), 低振動数領域 ($<300\text{ cm}^{-1}$) を測定することで分子間相互作用を調べることができ、指紋領域や高振動数領域 ($>1000\text{ cm}^{-1}$) を測定することで分子構造に関する情報が得られる。このような多元的な分光分析装置を開発した。本測定システムの性能評価として、光機能性結晶の格子振動(ラマンスペクトル)と発色(蛍光スペクトル)とを顕微鏡下で同時に同一箇所を分析することも行った。

さらに、マイクロ流路中の冷却水を分析するための冷却フロー装置も構築した。この装置は、水を均一核生成温度付近まで冷却して測定するためのものであり、高性能ベルチェ冷却ユニットを使用してマイクロ流路チップを冷却する装置と、結露を防ぐためのガスパーズシステムを装備したものである。マイクロ流路内部でラマン測定を行い、Stokes/anti-Stokes 領域によるラマン温度分析が可能であることを確認した。また、純水だけでなく、シクロヘキサンやエタノール、それらの溶液などにもこの分析手法を適用し、有機化合物(凍結抑制剤)を含む水溶液の正確な温度測定に備えた。この研究の派生として、流路内での溶液混合やそれに伴う化学反応の追跡を行い、温度と分子構造(分子変換)・分子間相互作用の変化を複合的に追跡する多元的ラマン分光測定の有用性も確かめた。

軽水 (H_2O) だけでなく、重水 (D_2O) や電解質 (LiCl) 水溶液の温度変化スペクトルも分析した。Python の scikit-learn ライブラリを利用して非負値行列因子分解 (Non-negative Matrix Factorization: NMF) を実施して温度依存性の異なる成分を抽出する。重水素化による各スペクトル成分のピークシフトを調べることで、各成分の水素結合構造を調べた。電解質は水分子間の水素結合を乱し、凍結を抑制する効果があることが知られている。電解質添加後のスペクトル変化と水中のスペクトル成分とを比較・分析し、水素結合様式の変化について知見を得た。

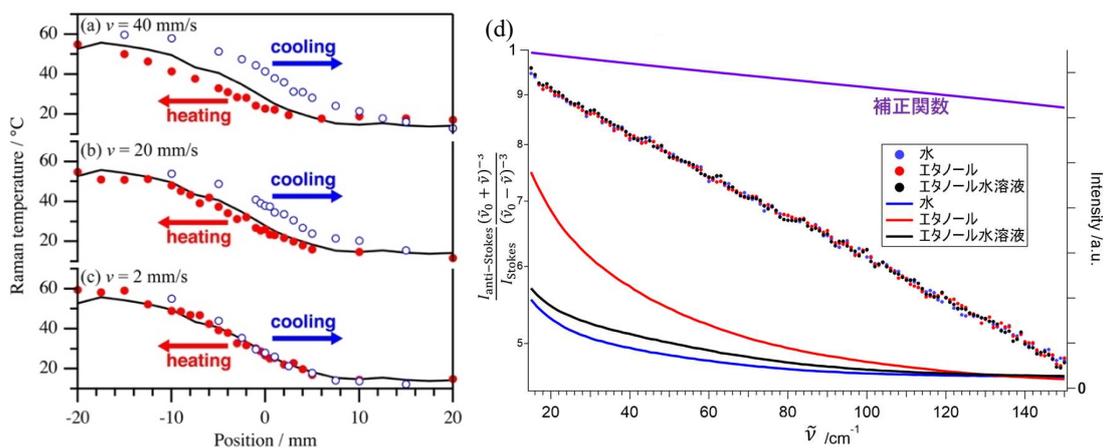


図 2: マイクロ流路内の水 (丸印) と流路媒質のラマン温度 (黒線). 温度勾配をつけた流路に蒸留水を (a) 40, (b) 20, (c) 2 mm/s で流した, (b) エタノール水溶液や溶媒の Stokes/anti-Stokes 強度比 (丸印). 片対数プロットの傾きから各溶液の温度を決定できる。

4. 研究成果

(1) マイクロ流路内の流体の温度分析に関する研究

精密化学合成などにも活用されるマイクロ流路は、内液の温度を精密に制御できるという特長を有する。しかし、微小流路内部の温度を正確に計測して、温度制御が適切に行われているかを検証することは非常に難しい。本研究では、ラマンスペクトルの Stokes/anti-Stokes 領域の

強度比から、流路内部の温度を *in situ* に測定できることを示した。図 2 (a)-(c)は、温度勾配をつけたマイクロ流路において、流れる水の温度と流路媒質である石英ガラスの温度を計測した結果である。温度勾配のある流路媒質中を流れることで、流速に応じて水の温度に差が生じることが示された。例えば流速が 40 mm/s の場合、流路中央での水の温度と媒質の温度には 10 °C 程度の差があり、さらに流れる方向（加熱側か冷却側か）でも異なる。この結果は、流速を上げると滞留時間が減少し、媒質と内液の熱交換が十分に行われなくなることで、つまりマイクロ流路による精密温度制御が難しくなることを意味している。さらに、アルコール水溶液でも同様の方法で正確に温度測定ができることが確かめられた。図 2 (d)は、異なる水溶液の Stokes/anti-Stokes ラマン強度比を同じ方法で解析し、同じ指数減衰（すなわち同一のラマン温度）が得られることを確かめたものである。この結果は、凍結抑止剤として有機物を加えても、先行研究と同じようなラマン分光による温度分析が利用できることを示したものである。

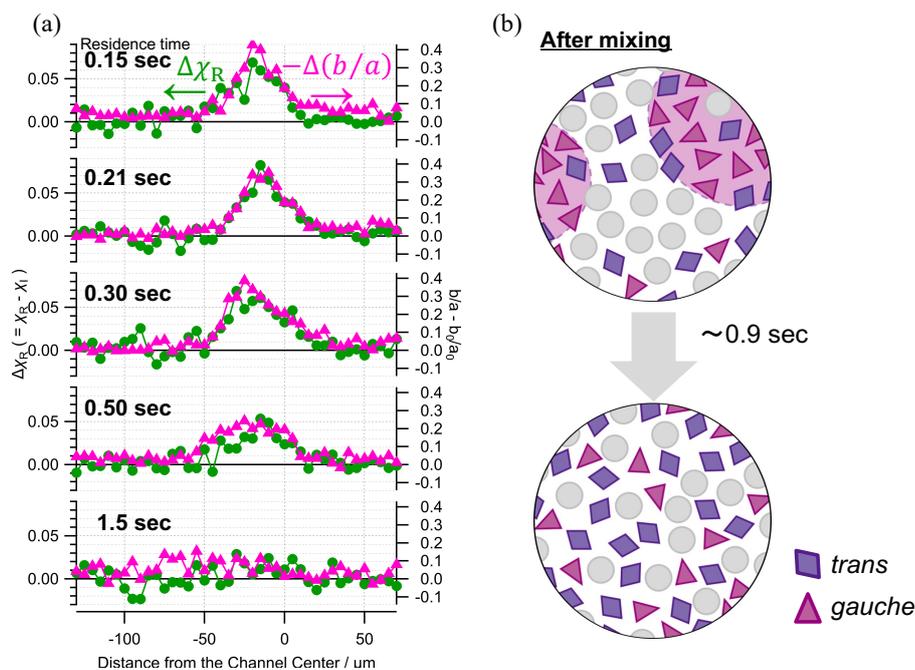


図 3 : 流路内部の滞留時間経過によって DCE の分子構造と分子間相互作用が平衡化する過程を表すグラフ(a)と模式図(b)。(a) *trans/gauche* 体の存在比の平衡値からのずれ（緑丸）と $<200 \text{ cm}^{-1}$ の低振動数ラマンバンド強度の平衡値からのずれ（赤三角）。滞留時間が 0.15 秒から 1.5 秒になるにつれて、ずれが小さくなり平衡化が進むことがわかる。(b) 測定箇所に残存する DCE の *gauche* 体が多く含まれるドメインが、時間とともに緩和する様子を表す。

(2) マイクロ混合での分子間相互作用の組み換えに関する研究

マイクロ流路内での分子間結合の組み替えや結合様式の変化を調べるためのモデル系として、1,2-ジクロロエタン(DCE)とシクロヘキサンの混合を扱った。特に DCE の *trans/gauche* 回転異性化に注目し、それらのラマンバンドの強度比を指標に構造変化を追跡して、ピークシフトを指標に分子周囲の環境変化を評価した。さらに、低振動数領域の解析によって、分子間相互作用がどのように組み替えられて混合が進行するのかを分析した。スペクトルの複数の領域の解析を総合的に行うというアプローチにより、水に関する研究の基礎とした。混合直後における DEC のラマンバンドから、秒単位の時間スケールで *gauche* 体が多く含まれる過渡的な溶液環境から定常溶液の環境へと変化する局所平衡化を示した。また、低振動数領域のスペクトル変化との類似性から、平衡化と同じ時間スケールで溶媒間の分子間結合の組み替えが生じていることも確認した(図 3)。これと類似する結果として、エタノール・水混合系でも分子間相互作用(水素結合)の組み替えが進行する過程を確認することができ、本研究にて制作したラマンフローシステムが分子間相互作用の変化を追跡・分析することに有効であることを示すことができた。

(3) 水の温度変化スペクトル成分の構造に関する研究

水の温度変化スペクトル成分の構造について詳細に調べた。まず、 H_2O と D_2O の温度変化ラマンスペクトルをそれぞれ NMF で分解し、先行研究で報告された DHB と SHB の重水素化ピ

ークシフトを求めた。成分分離前のラマンスペクトルでは、水の OH/OD 伸縮振動($\sim 3500\text{ cm}^{-1}$)の重水素化ピークシフトはこれまでもよく知られていたが、水素結合に由来する分子間振動($< 300\text{ cm}^{-1}$)のピークシフトはほとんど報告がなかった。本研究によって特に SHB のピークシフトを確認することができた。図 4 (a) は H_2O と D_2O の温度変化ラマンスペクトルから得られた SHB のスペクトルの低振動数領域を示したものである。188/182 cm^{-1} に観測されるバンドが顕著にピークシフトしていることが注目される。このピークシフトは、このバンドが水分子全体の運動に相当する換算質量をもつ振動であることを意味し、水のスペクトル図 4 (b) における 214/207 cm^{-1} の格子振動と非常によく対応する。その他のバンドのピークシフトも同様に調査し、SHB が氷と類似する四面体型の水素結合構造であることを示すことができた。

次に LiCl 水溶液と比較した。OH/OD 伸縮振動のスペクトル形状は LiCl 水溶液と DHB とで非常に一致する。一方、低振動数領域では両者の一致はそれほど見られない。これは、電解質と水分子の相互作用の影響を無視できないためと考えられる。しかしながら、概ね LiCl 添加によるスペクトル形状の変化は DHB 成分の増加と SHB の減少で説明することができる。

以上のようにして DHB と SHB の構造について知見を得ることができた。SHB でのピークシフト分析と同様のアプローチによって、DHB やナノアイスの構造を調べるための道筋が立てられ、それらは今後早急に取り組むべき課題となった。電解質添加による水の成分構成の変化は、凍結抑止と水素結合構造の関係を明らかにするための重要な知見を与えるものと期待される。

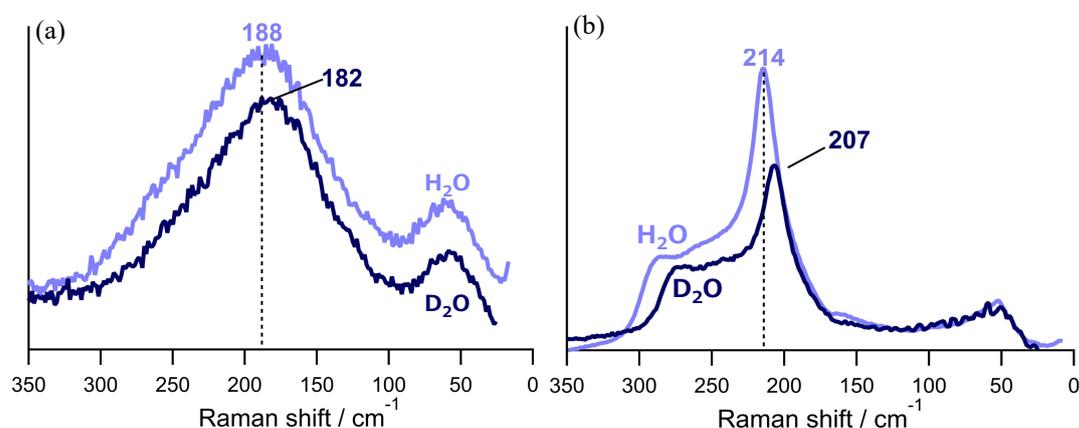


図 4 : (a) 軽水： H_2O と重水： D_2O の温度変化ラマンスペクトルを、それぞれ NMF によって分離することで得られたスペクトル成分のうち SHB を比較したもの。(b) H_2O と D_2O からなる氷のラマンスペクトル。(a) の 188/182 cm^{-1} のバンドのピークシフトは(b) の 214/207 cm^{-1} のバンドのピークシフトと非常によく一致しており、SHB の水素結合構造が氷に類似することを明確に示している。

本研究全体を通じて、「マイクロ液滴ラマンフローイメージング」という新規な測定手法を構築し、溶液系の分析におけるその有用性を多方面から示すことができた。(1)の研究においては、微小流路内部の温度を分光情報だけで分析できることを示した。これにより、熱電対などの温度センサーを直接使用することができない微小領域において、温度変化スペクトルを正確に測定する方針を提案した。(2)の研究では、分子構造変化と分子間相互作用に注目し、マイクロ流路中での溶液環境の平衡化を追跡できることを示し、分子間結合の組み替えがサブ秒の時間スケールで起こり得ることを確認した。この時間スケールは、フロー系を用いない通常の測定では実現困難なものであり、本手法の有用性を示すことができた。一方で、水の研究においては、現時点ではナノアイスの詳細を直接議論できるような研究成果は得られなかった。これは、装置開発や試料調整に予期しない遅れが生じたためである。しかしながら、(3)の研究においては、重水素化や電解質添加の結果との比較によって水のスペクトル成分を調べるという方針を見出すことができた。特に SHB に関しては、氷と強く関係する水素結合構造を示すことができた。これは、ナノアイスの構造や凍結抑止の原理の解明にも適用できる分析方針であり、今後の課題や展望・応用可能性を明らかにすることができた。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計11件（うち招待講演 2件 / うち国際学会 2件）

1. 発表者名 Yu Sato, Hajime Okajima
2. 発表標題 A study of hydrogen-bonded structures in liquid water by simultaneous measurements and multivariate analysis of high and low-frequency Raman spectra
3. 学会等名 The 103rd CSJ Annual Meeting
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 岡本 正成, 岡島 元, 島田 林太郎, 坂本 章
2. 発表標題 溶媒混合による1,2-ジクロロエタンのマイクロドメイン緩和過程のラマン分光分析
3. 学会等名 第16回分子科学討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 岡島 元, 坂本 章
2. 発表標題 イミダゾリウム系イオン液体の精密化学合成の顕微ラマンイメージング：分子変換と反応温度のその場観測
3. 学会等名 日本化学会 第101春季年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 岡本 正成, 寺田 知美, 岡島 元, 坂本 章
2. 発表標題 ラマンフローイメージングによる1,2-ジクロロエタンの混合回転異性化の分析
3. 学会等名 日本化学会 第101春季年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 H. Okajima
2. 発表標題 Determination of solvent temperature in a micro fluidic device by low-frequency Raman spectroscopy
3. 学会等名 the 10th International Conference on Advanced Vibrational Spectroscopy (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Y. Matsumoto, H. Okajima, F. Ito, A. Sakamoto
2. 発表標題 Crystal Formation in Amorphous 4,4'-Di-tert-Buthyldibenzoylmethanatorboron Difluoride Observed by Low-Frequency Micro-Raman Spectroscopy
3. 学会等名 TISRS(Taiwan International Symposium on Raman Spectroscopy)2019 (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 H. Okajima, A. Sakamoto
2. 発表標題 In situ quantitative observation of flow microreaction by Raman microspectroscopy
3. 学会等名 日本化学会第100春季年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 岡島 元
2. 発表標題 マイクロ流路内の化学反応と温度制御のin situ ラマン分光分析; イミダゾリウム系イオン液体の精密合成の追跡
3. 学会等名 第13回分子科学討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 岡島 元
2. 発表標題 ラマン分光を用いた絶対的な温度決定
3. 学会等名 Biothermology workshop 2019 (招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 岡島 元
2. 発表標題 高精度低振動数ラマン分光法の開発とその基礎物理化学的応用
3. 学会等名 2019年度 日本分光学会年次講演会 (招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 松本 陽太郎, 岡島 元, 伊藤 冬樹, 坂本 章
2. 発表標題 蛍光性メカノクロミック錯体ジベンゾイルメタンフッ化ホウ素誘導体の急冷凝固アモルファス中に生じるマイクロ結晶のラマン分光分析
3. 学会等名 第13回分子科学討論会
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------