

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 5 月 31 日現在

機関番号：14501

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26410015

研究課題名(和文)酸素同位体の水を用いたメガヘルツから中赤外領域におけるスペクトルの完全測定

研究課題名(英文) Broadband spectral measurements on liquid water with oxygen-isotopes from megahertz to mid-infrared region

研究代表者

富永 圭介 (Tominaga, Keisuke)

神戸大学・分子フォトサイエンス研究センター・教授

研究者番号：30202203

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,900,000円

研究成果の概要(和文)：三つの水、H₂O、D₂O、H₂(180)について、200 MHzから1000 cm⁻¹におよぶ広帯域で複素誘電率スペクトルの温度変化測定(0 から50)を行った。得られた複素誘電率スペクトルを解析し、特にテラヘルズ帯の成分について詳細に議論した。その結果、この帯域では、低周波側に緩和成分が、高波数側に減衰振動が存在する。緩和成分は温度変化を示し、その活性化エンタルピーは遅いデバイ緩和のそれと同程度であること、計算から減衰振動は崩れた分子間変角振動であることなどが分かった。

研究成果の概要(英文)：We measured complex dielectric spectra of three liquid water, H₂O, D₂O, H₂(180), and their temperature dependence from 0 to 50 . The dielectric spectra were analyzed in terms of several model functions, which are sum of Debye relaxation functions and underdamped modes. We especially paid attention to the THz spectral component. We found that this component consists of one Debye relaxation in the lower frequency side and one underdamped mode in the higher frequency side. The relaxation component shows temperature dependence, and activation enthalpy is the same as that of the slow Debye component. This implies that the fast relaxation mode is associated with hydrogen bond making and breaking processes. We also performed molecular dynamics simulation and normal mode analysis to understand the low-frequency modes of liquid water. We found that the underdamped mode is due to distorted intermolecular bending mode.

研究分野：物理化学

キーワード：複素誘電率 誘電緩和 分子間振動 デバイ緩和 水素結合 H₂(180) 水 テラヘルツ

1. 研究開始当初の背景

水分子は、水素結合により3次元的に広がる水素結合ネットワーク構造を形成しており、このネットワーク構造は、水素結合の生成開裂によりサブピコ秒からピコ秒の時間スケールで動的に揺らいている。このネットワーク構造の揺らぎが水の持つ特異性の原因であると考えられている。そのため、水素結合ダイナミクスおよび水素結合ネットワーク構造についての理解は、水溶液中の化学反応や生体高分子の機能発現を理解するうえで必要である。水は広範囲の周波数領域に特徴的なダイナミクスを持つことが知られている。例えば、メガヘルツ (MHz) からギガヘルツ (GHz) の周波数領域では、集団的な配向緩和、テラヘルツ (THz) の周波数領域では、水素結合ネットワークの揺らぎ、遠赤外領域では、分子間伸縮振動とライブラーシオン運動が観測される。そこで、広帯域での水の複素誘電率測定を行うことにより、水素結合ダイナミクスおよび水素結合ネットワーク構造についての知見を得ることができる。また、 H_2^{18}O と D_2O は分子量がほぼ等しいため、分子間力が同じであれば、分子間振動の振動数の変化を予測することができる。また、 H_2^{18}O と H_2O は、沸点がほぼ等しく、分子間の水素結合の強さが同程度であると仮定してもよい。そのため、この三つの水の同位体で結果を比較することは興味深い。

2. 研究の目的

水のダイナミクスを特徴付ける水素結合ネットワークの構造揺らぎは、THz 帯にスペクトル成分を持つが、そのスペクトルの分子論的な描像は低波数側に存在する誘電緩和の成分が覆いかぶさるため、詳細が明らかにされていない。本研究では、 H_2^{18}O を用いてメガヘルツから中赤外に及ぶ広範囲な振動数領域で、複素誘電率または吸収スペクトルの測定を行い、 H_2O 、 D_2O の結果とも比較し、ネットワークの構造の運動が振動的なのか、緩和的なのか、明らかにする。その際、分子動力学計算や瞬間的基準振動解析等も行い、特に、今まで測定されていないサブ THz 帯の分光測定を連携研究者と協力して行い、また、スペクトルの温度変化の測定も行い、「完全な」スペクトルのデータベース化をはかる。

3. 研究の方法

マイクロ波領域 (500 MHz ~ 50 GHz、20 GHz よりも高周波側は福岡工大のベクトルネットワークアナライザを用いた) では、ベクトルネットワークアナライザを用いて、サブ THz 領域 (30 GHz ~ 400 GHz) および THz 領域 (0.3 THz ~ 2.5 THz) は、それぞれ、スパイラル型およびダイポール型の光伝導アンテナを用いた時間領域分光装置を用いて複素誘電率を測定した。通常の FTIR 分光器を用いて 100 cm^{-1} より高波数側の吸収スペクトル

を測定した。また、フェムト秒光カー効果 (OKE) 分光測定により (千葉大で実施) $0\text{ cm}^{-1} \sim 500\text{ cm}^{-1}$ の三次的非線形感受率の虚部を観測した。分子動力学計算や基準振動解析は分子科学研究所の計算科学研究センターのスーパーコンピュータを用いた。

4. 研究成果

図1にそれぞれの装置によって測定された複素誘電率スペクトルの温度依存性を示す。水分子の集団的な回転緩和が観測される低波数側は大きく温度に依存し、温度上昇とともにブルーシフトしている。また、複素誘電率スペクトルは、式(1)で示す Debye 型の緩和関数と減衰振動の和で再現できた。第1項は Debye 緩和、第2項は水素結合ネットワーク構造の揺らぎに由来するもので、速い緩和成分を用いた。第3項は分子間変角振動成分、第4項は分子間振動成分であり、第5項は二つのライブラーシオンモードを表す。第6項は誘電率の高波数極限である。

$$\begin{aligned} \tilde{\epsilon}(\nu) = & \frac{\Delta\epsilon_1}{1 - i2\pi\nu\tau_1} + \frac{\Delta\epsilon_2}{1 - i2\pi\nu\tau_2} \\ & + \frac{A_3}{\nu_3^2 - \nu^2 - i\nu\gamma_3} + \frac{A_4}{\nu_4^2 - \nu^2 - i\nu\gamma_4} \\ & + \sum_{i=5}^6 \frac{A_i}{\nu_i^2 - \nu^2 - i\nu\gamma_i} + \epsilon_\infty \end{aligned} \quad (1)$$

ここで、 $\Delta\epsilon_j$ 、 τ_j は各 Debye 型緩和成分の強度と緩和時間であり、 A_j 、 ν_j 、 γ_j は、それぞれ、減衰振動の振幅、振動数、減衰率である。図2に20における H_2O の解析結果を示す。

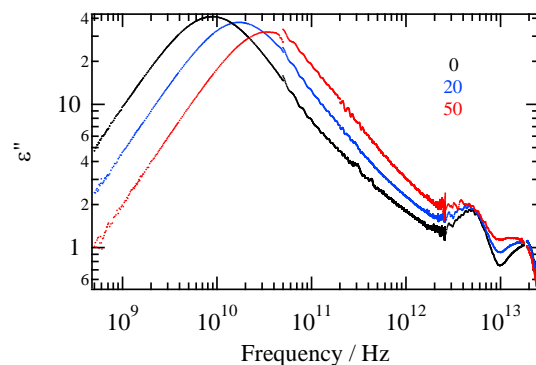


図1. H_2O の複素誘電率の虚部スペクトルの温度変化。

以下、それぞれの運動成分について述べる。

(1) 集団的な配向緩和について

マイクロ波領域に観測される集団的な配向緩和による緩和強度は、温度上昇とともに減少し、緩和時間は短くなる。これは、温度上昇とともに水素結合によるネットワーク構造が崩れ、集団的な配向緩和が速くなるためである。本研究で測定した温度範囲では、流体力学的な理論である、Stokes-Einstein-Debye (SED) 理論で説明することができる。

また、Eyring プロットから三つの水について活性化エンタルピーを見積もることができ、 H_2^{18}O と H_2O は同程度であるが、 D_2O はそれよりも大きい。報告されている水素結合の活性化エンタルピーと H_2O の値が同程度であった。よって、この集団的な配向緩和は水素結合の生成開裂を伴うものであることが示唆される。

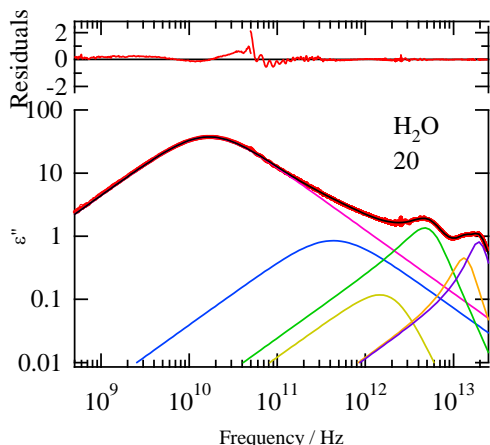


図 2 .20 における H_2O の複素誘電率の虚部スペクトルの解析結果。

(2) THz 帯のダイナミクスについて
THz 領域では、Debye 型の緩和と分子間変角振動に相当する減衰振動を用いて複素誘電率スペクトルを再現することができた。OKE 測定の結果より、 50 cm^{-1} 付近で観測される分子間変角振動は、温度にほとんど依存せず、同位体間では違いは観測されなかった。本研究の結果から、THz 帯の Debye 型の緩和成分は温度に依存することがわかった。また、Eyring プロットにより活性化エンタルピーを求めたところ、遅い Debye 緩和のそれと同程度の値を得たため、この緩和過程も水素結合の生成開裂を伴うものであると考えた。

(3) 分子間伸縮振動について
 200 cm^{-1} 付近に観測される分子間伸縮振動は、 H_2^{18}O 、 D_2O 、 H_2O の順に高波数側にピークを持ち、 H_2^{18}O と H_2O 、および H_2^{18}O と D_2O の違いは、それぞれ、分子量と水素結合の強さの違いによると考えている。

(4) ライブレーションについて
異なる同位体で振動数 ν_5 、 ν_6 が異なることがわかった。これは慣性モーメントの違いによる。また温度上昇とともに、スペクトル全体の強度が減少し、低波数側にシフトしている。これは定性的には振動の非調和性によるものと考えられる。

次に、計算の結果について述べる。分子動力学計算および密度汎関数法を用いた量子化学計算を用いて、 $T = 0\text{ K}$ における低振動数帯 ($0\text{ cm}^{-1} \sim 200\text{ cm}^{-1}$) の運動を解析したところ、分子間の伸縮振動の成分はほとんど存在せず、変角振動の成分が支配的であること

がわかった。この変角振動は正四面体構造からなる氷構造で観測される「きれいな」変角振動ではなく、変角振動の方向に分布がある「崩れた」分子間変角振動である(図 3)。このことから、実際の THz 領域では、分子の熱運動を考慮する必要があるため、構造の崩れである構造緩和と分子間振動が共存していると考えられる。実験と計算より、THz 帯には水素結合の生成開裂による構造緩和と分子間振動が存在している。

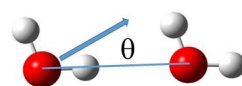
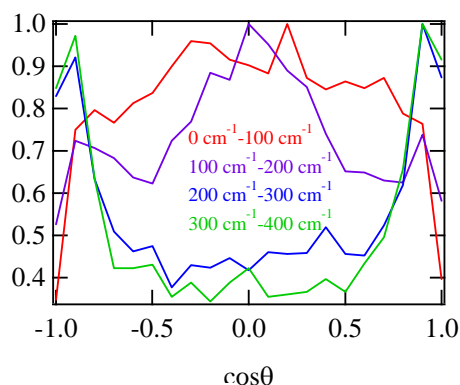


図 3 . 水分子間の $\text{O}\cdots\text{O}$ 結合と並進運動の間の角度の余弦

の分布。 200 cm^{-1} より高波数側では、余弦は 1 または -1 に近く、並進運動は分子間伸縮振動である。 200 cm^{-1} 以下では、余弦は 1 および -1 以外の値を幅広く取る。もし、分子間変角振動であれば、余弦は、0.58 または -0.58 となる。よって、 200 cm^{-1} 以下の周波数帯では、崩れた分子間変角振動と呼んでいる。

5 . 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 0 件)

〔学会発表〕(計 3 件)

中塚真莉子、奥田真紀、山本直樹、太田薫、斉藤真司、富永圭介、 H_2^{18}O とその同位体の複素誘電率測定と水素結合ダイナミクスに関する理論計算、第 10 回分子科学討論会、2016 年 9 月 13 日 - 15 日、神戸(兵庫県)。

中塚真莉子、奈良隆史、奥田真紀、山本直樹、張峰、太田薫、城田秀明、斉藤真司、富永圭介、Broadband dielectric spectroscopy on H_2O , D_2O , H_2^{18}O , and Theoretical Calculations on the THz Spectral Component, *9th International Conference on Broadband Dielectric Spectroscopy and its Applications*, Pisa, Italy, September 11-16 (2016).

中塚真莉子、奥田真紀、山本直樹、太田薫、斉藤真司、富永圭介、" Broadband dielectric spectroscopy on H_2O , D_2O , H_2^{18}O and its temperature dependence ", *13th DAE-BRNS Biennial Trombay Symposium on Radiation & Photochemistry (TSRP-2016) incorporating*

6th Asia Specific Symposium on Radiation
Chemistry (APSRC-2016), Mumbai, India,
January 5-9, (2016).

〔図書〕(計 0件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 0件)

取得状況(計 0件)

〔その他〕

ホームページ等

<http://www2.kobe-u.ac.jp/~tominaga/>

6. 研究組織

(1)研究代表者

富永 圭介 (TOMINAGA, Keisuke)

神戸大学・分子フォトサイエンス研究センタ

ー・教授

研究者番号：30202203

(2)研究分担者

なし()

(3)連携研究者

斉藤 真司 (SAITO, Shinji)

分子科学研究所・理論・計算分子科学研究領

域・教授

研究者番号：70262847

谷 正彦 (TANI, Masahiko)

福井大学・遠赤外領域開発研究センター・教

授

研究者番号：00346181

(4)研究協力者

なし()