

H₂¹⁸O 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(神戸大院・理¹, 神戸大・分子フォト², 分子科学研究所³)○中塚 真莉子¹, 奥田 真紀¹, 山本 直樹¹, 太田 薫², 斉藤 真司³, 富永 圭介^{1,2}**Broadband dielectric spectroscopic measurements and theoretical calculations on H₂O, D₂O, and H₂¹⁸O**(Graduate School of Science, Kobe Univ.¹, Molecular Photoscience Research Center, Kobe Univ.², Institute for Molecular Science³)○Mariko Nakatsuka¹, Masaki Okuda¹, Naoki Yamamoto¹, Kaoru Ohta², Shinji Saito³, Keisuke Tominaga^{1,2}

【序】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・解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でいる。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上で必要である。水は広範囲の周波数領域に特徴的な運動を持つことが知られている。例えば、MHz から GHz の周波数領域では、集団的な回転緩和、THz (1 THz \approx 33.3 cm⁻¹) の周波数領域では、水素結合ネットワークの揺らぎが観測される。そこで、広帯域で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。本研究では、水と二種類の同位体置換した水 (D₂O と H₂¹⁸O) の広帯域分光測定 (200 MHz から 4000 cm⁻¹) を行い、3 つの分子を比較することにより、水のダイナミクスを詳細に調べることを目的とした。また、温度を 273 K から 323 K まで変化させて測定した。

【実験】マイクロ波領域 (200 MHz \sim 20 GHz) では、ベクトルネットワークアナライザ (VNA, E5071C, キーサイトテクノロジー) を用いて複素誘電率を測定した。本研究では、サブ THz 領域 (40 GHz \sim 300 GHz) に特化したスパイラル型の光伝導アンテナを用いた時間領域分光装置を製作した。THz 領域 (300 GHz \sim 2.5 THz) では、ダイポール型の光伝導アンテナを用いた。2.5 THz から 7 THz では、THz 波をエアプラズマ法により発生し、エア・バイアスト・コヒーレント検出法により測定した。また、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。

【結果と考察】100 cm⁻¹ から 1000 cm⁻¹ にかけて観測される、吸収スペクトルから、複素誘電率スペクトルをその周波数帯で求め、その結果がエアプラズマ法により求めた結果と一致することを確認した。これに VNA と時間領域分光法を用いて得た 200 MHz から 2.5 THz の複素誘電率スペクトルを繋げ、200 MHz から 30 THz (\sim 1000 cm⁻¹) の周波数帯で複素誘電率スペクトルの解析を以下の式を用いて行った。

$$\tilde{\epsilon}(\nu) = \frac{\Delta\epsilon_1}{1 - i2\pi\nu\tau_1} + \frac{\Delta\epsilon_2}{1 - i2\pi\nu\tau_2} + \frac{A_3}{\nu_3^2 - \nu^2 - i\nu\gamma_3} + \sum_{i=4}^6 \frac{A_i}{\nu_i^2 - \nu^2 - i\nu\gamma_i} + \epsilon_\infty \quad (1)$$

図1に実験と解析結果を示す。第1項はデバイ緩和、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項は分子間伸縮振動成分、第4項はライブラーションによるものである。水分子の回転の主軸周りの3つの回転運動のうち2つが赤外活性であるが、液体中では分子の対称性が崩れるため、3つの減衰振動の和を用いた。第2項は現象論的な観点から緩和成分が用いられてきたが、物理的にそれが妥当であると実験的、理論的に示されていない。そこで、第2項として、減衰振動を用いた場合、緩和（低波数側）と減衰振動（高波数側）の和を用いた場合等について検討した。水の各スペクトル成分は他のスペクトルと重なり合うため、広帯域にスペクトルを測定し、全ての帯域を同時に解析する必要がある。例えば、ライブラーションのパラメータが速い緩和過程の時定数の決定に影響を与える。そのため、広帯域測定が必須となる。

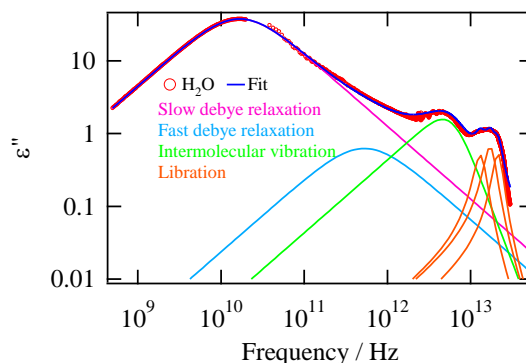


図1. H₂O の 20°C における複素誘電率スペクトルの虚部とそのスペクトル解析の結果。

また、THz 帯の成分に対する分子論的な描像を得るため、H₂O の分子動力学シミュレーションと基準振動解析を行った。まず、水の MD シミュレーション (TIP4P モデル: 374 個) を行った。ある瞬間の 30 個の水分子の分子配置を選び、その分子クラスターの分子配置を崩さずに、基準振動解析を行った。さらにこの水分子の配置に対する瞬間的な基準振動の解析を行うために、分子性結晶の解析で開発した、THz 帯の振動スペクトルを分子間振動、ライブラーション、分子内振動の 3 つの寄与に分解する手法を応用した[1]。さらに、分子間振動を二つの寄与に分けた。すなわち、水素結合による分子間の伸縮振動か、または分子間の変角振動の二つに分解した。そこで、解析で得られた分子間振動について、まず、水素結合しているペアを探し、そのペアの運動の方向と水素結合の方向の余弦を計算した。伸縮振動であれば、その角度は、 $\theta = 0$ か π となり、変角振動であれば、それからずれる。以上の解析を振動数の異なる分子間振動に用いて行った結果が図2である。図2に示すように、高振動数帯では $\theta = 0$ か π の成分が多い。これは振動数が高いところでは分子間の伸縮振動が支配的であることを示す。一方、振動数が低いところでは、 $\theta = 90^\circ$ 付近に集まってくるのがわかり、これは伸縮よりも変角の成分が支配的になってきたことを示す。しかし、水分子の配置が完全な正四面体の場合、変角振動は $\theta = 54.7^\circ$ となるため、液体の水の変角振動は大きく“崩れている”ことがわかる。

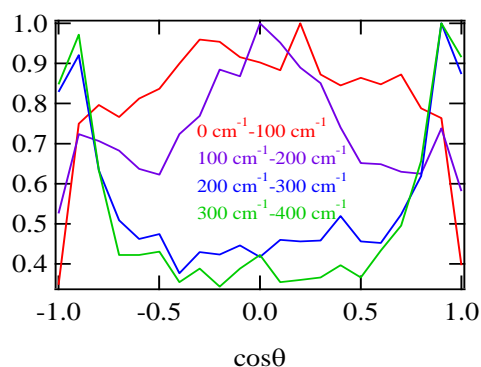


図2. MD シミュレーションと基準振動解析による低波数帯 (0~400 cm⁻¹) の水の運動の解析結果

[参考文献] [1] F. Zhang, et al., *RCS Advances*, **4**, 269–278 (2014).