

## ラマン分光実験と分子動力学計算から見た純水とアルカリ塩化物水溶液の水素結合の違い

### Difference of hydrogen bondings in pure water and alkali chloride solutions based on Raman spectroscopy and MD calculation

# 熊谷 仁孝 [1]; 神崎 正美 [2]; 川本 竜彦 [3]

# Yoshitaka Kumagai[1]; Masami Kanzaki[2]; Tatsuhiko Kawamoto[3]

[1] 京大・理・地物; [2] 岡大・地物科研セ; [3] 京大・理・地球熱学・別府温泉

[1] Geophysics, Kyoto Univ; [2] ISEI, Okayama Univ.; [3] Inst. for Geothermal Sciences, Kyoto Univ.

**概要** 地球内部の水と海水の性質を理解するために、(1) アルカリ塩化物の水溶液の室温高压条件におけるラマン散乱スペクトルを採集し、(2) 純水と水溶液の分子動力学計算を行った。これらをもとに、水溶液と純水の構造の違いについて議論する。

1 はじめに 地球内部でもっとも多い揮発性成分は水である。水は地球内部でのありとあらゆる現象に大きな影響を持つ。私たちの一人は、高温高压条件で水のラマン散乱を調べ、水には低压な水と高压な水があると提案した (Kawamoto, Ochiai, Kagi, Changes in the structure of water deduced from the pressure dependence of the Raman OH frequency. Journal of Chemical Physics 120, 5867-5870, 2004)。一方、天然で沈み込むプレートによって地球内部に持ち込まれる水は純水ではなく海水であると考えられる。そこで、地球内部の水の循環を考える上での、塩の影響を知るために分光実験と計算機実験を行った。分光実験では、 $XCl_2H_2O$  と  $XCl_72H_2O$  の2種類の濃度を持つアルカリ塩化物 ( $X=Li, Na, K, Cs$ ) 水溶液の室温高压条件でのラマン散乱スペクトルを採集した。また、純水と水溶液に関して分子動力学計算をおこなった。

2.1 高压実験 ダイヤモンドアンビルセル中に、アルカリ塩化物 ( $LiCl, NaCl, KCl$ ) の各水溶液を圧力標準のルビーとともに封入した。試料の圧力は対向する2つのダイヤモンドの間隔を近づけることによって上げる。加圧されている試料は顕微鏡下で観察することができ、圧力はルビーの蛍光線をラマン顕微鏡 (カイザー社製 Hololab 5000) で測定し計算した。各圧力でサンプルのラマン散乱を測定した。

2.2 分子動力学計算 分子動力学計算プログラム (東京工業大学 河村雄行、MXDORTO、2006年版) を用いて、純水と  $NaCl$  水溶液に関して分子動力学計算を行った。現在までのところ大気圧程度の圧力でのみ計算を行っている。圧力の効果は今後研究したい。

3 結果 分光実験結果は、塩濃度とともにラマンのピーク周波数が高くなりことがわかった。これは、Nakamoto たち (Nakamoto, K., Margoshes, M., and Rundle, R.E. Stretching frequencies as a function of distances in hydrogen bonds. Journal of the American Chemical Society, 77, 6480-6486, 1955) の説にのっかると、「水素結合の距離が長くなる」と解釈できる。同時に、塩が加わると「水素結合の強さが弱くなる」とも解釈できる。また、各水溶液のピーク周波数は圧力とともに低下するので、高压になるに従い「水素結合距離が短くなる、または、結合が弱くなる」と解釈できる。本研究の目的の一つであった周波数の圧力依存性を詳しく見ると、高い濃度の水溶液では、各ピーク周波数の圧力依存性はほぼ一定であったが、薄い水溶液 (特に  $NaCl_72H_2O$ ) では、純水で見られた 0.4GPa 付近での折れ曲がりを確認した。海水程度の  $NaCl$  溶液では純水で見られたのと同様な構造の変化が低压から高压にかけて起こるようだ。

一方、分子動力学計算では、水素結合距離、水素結合している水分子の数、およびパワースペクトルを得ることができた。現在までのところ、塩濃度が増えると、水分子間の水素結合数が減少する。イオンが入れば、そのイオンと水分子との間で水和が起こるので、その結果、水分子同士での水素結合数が減少するのは当然であろう。上記の分光実験で推定される解釈の一つである水素結合の距離が長くなるという現象は、「いまのところ」確認されない (残念ながら計算する原子数やステップ数が十分であるかの吟味をしていない)。また、計算された振動周波数は塩濃度が増えると、高くなり、分光実験結果と調和的である。これらのことより、ラマン周波数の高低で水素結合の距離を議論することに危険であると思われる。なぜなら、ラマンスペクトルは、水素結合距離と水素結合している分子の数という、2つの現象の結果なのだから

4 結論 分子動力学計算結果は、水溶液中では純水に比べ、水分子間の水素結合数が減少することを示していて、水素結合距離が長くなることは示していない。そのため、分光実験の結果は、塩が加わると水分子間での水素結合の強さが弱くなることを示していると考えられる。また、海水程度の  $NaCl$  溶液では純水で見られたのと同様な構造の変化 (Kawamoto たち 2004) が低压から高压にかけて起こると考えられる。