

FT-IR-ATR による水および重水のスペクトル解析

川 端 圭 司*・高 橋 晋**・小 嶋 高 良***
加 賀 拓 也****・高 橋 燦 吉*****

Spectrum analysis of H₂O and D₂O by FT-IR-ATR measuring method

Keiji KAWABATA*, Susumu TAKAHASHI**, Koryo KOJIMA***, Takuya KAGA****
and Sankiti TAKAHASHI*****

Abstract

As for the vibration spectrum of the water (liquid phase) by the red exterior division optical law and the Raman spectroscopic method, an analysis is very difficult.

It is because symmetrical stretching vibration and anti symmetry stretching vibration bond due to the coupling and the Fermi resonance.

This study is Deconvolution operation was applied to the D₂O aqueous solution, and coupling and Fermi resonance were examined about the gradation of the H₂O molecule frequency in the eliminated condition.

Key words: Fermiresonance, Deconvolution, D₂O aqueous solution

1. 緒 言

赤外分光法およびラマン分光法による水（液相）の振動スペクトルの解析の一般的な問題点として、分子間の水素結合を介し水分子がカップリングすることにより対称伸縮振動 ν_1 、逆対称伸縮振動 ν_3 が結合し1本の吸収帯になり吸収位置が移動する。また変角振動 ν_2 からの倍音 ($2 \times \nu_2$) がカップリングして結合した伸縮振動帯 ν_5 と近い波数になるためフェルミ共鳴をし、振動数と吸収強度に異常を示し解析が非常に困難になることである。この問題を解決する方法として、水 (H₂O) の安定同位体である重水 (D₂

O) を添加することにより、カップリングやフェルミ共鳴を取り除くことが可能とされ数多くの研究者により行われてきた¹⁻³⁾。しかしながら、D₂O 添加によりカップリングやフェルミ共鳴の影響を取り除き、伸縮振動帯 ν_5 を単純にしたとしてもいまでもって、水分子（液相）の振動状態の統一された見解の報告が無い。それは、伸縮振動帯 ν_5 のスペクトルが複数のピークにより重なり合い形成されている状態であり、ピークの判別ができないためであると思われる。また D₂O を H₂O に混合することにより H₂O と D₂O の分子構造ならびに液体構造変化が同一とし、それぞれの分子構造そして液体構造変化について考慮されていなかったことなども考えられる。

そこで本報は、すでに前報⁴⁾で報告している重なり合ったスペクトルを分離する Deconvolution (以後 Deconv と呼称) 処理を D₂O 水溶液に適用し、変角振動 ν_2 の倍音の影響であるフェ

平成 14 年 12 月 26 日受理

* 大学院工学研究科機械システム工学専攻博士
後期課程・2 年

** 生物環境化学工学科・助手

*** 機械情報技術学科・助教授

**** 機械情報技術学科・教授

***** 学長

ルミ共鳴をスペクトルのノイズとして分離し、D₂O添加によるH₂O分子振動の変化について検討した。また前報⁴⁾で指摘しているDeconv処理することにより対称伸縮振動ν₁と逆対称伸縮振動ν₃を、液相状態で現すことの可能性について有用な知見を得ることができたので報告する。

2. 実験装置と供試試料

2.1 供試試料

超純水 (CPW-200 アドバンテック東洋 (株) 製) と D₂O 溶媒試薬 (日本酸素製 99.9 atom% D) を供試し、水を第一成分とする混合モル分率 (Xc) = 0~1 を 0.1 間隔で測定を行った。なお水質は pH = 5.7, 導電率 = 0.5 μS/cm (297 K) であり、溶解イオン Na⁺, K⁺, NH₄⁺, Ca₂⁺等は検出不可レベルである。

2.2 フーリエ変換赤外分光法

フーリエ変換赤外分光装置は (株) PERKIN ELMER 製 PRAGON1000 を使用した。測定方法は ATR 法でトラフプレートに ZnSe を使用した。測定条件は分解能 1 cm⁻¹, サンプリング回数 16 回, 測定温度は 293~298 K の室温で測定した。測定誤差を少なくするため、実験値は 3 回の平均値とした。

2.3 Deconvolution 処理

Deconv とは、Eq. 1 に示されるようにアポダイゼーション関数 $D_g(x)$ を、スペクトルの線形を与える関数をフーリエ変換した関数 $F^{-1}(S_0(\tilde{\nu}))$ で割り、その係数を実測のスペクトル $\tilde{O}(x)$ に掛けることで、見かけ上の分解能を向上させ重なり合った吸収帯の分割に用いられる。よって分解能を向上させた状態で再度水を測定しているわけではないので、Deconv 処理により変化させられた吸収帯は Deconv 処理前の吸収帯に帰属していることになる。自己 Deconvolution 法は FT-IR 製作メーカーによ

り独自の手法により対応している。

$$\tilde{S}(x) = \frac{D_g(x)}{F^{-1}(S_0(\tilde{\nu}))} \tilde{O}(x) \dots\dots\dots (1)$$

$D(x)$: アポダイゼーション関数

$\tilde{O}(x)$: 実測スペクトルを与えるインターフェログラム

$F^{-1}(S_0(\tilde{\nu}))$: フーリエ変換したスペクトルの線形を与える関数

2.4 Deconv 処理の条件値

Deconv 処理は重なりあったスペクトルや、ノイズを分離することが可能であるが、その条件値の選択によりスペクトルの吸収強度や波数に大きな影響を与える。一般的に条件値を高くすればスペクトルの分離は良くなるのであるが、吸収強度に異常を引き起こし吸収強度の逆転が起こる。この条件値の設定には経験的要素が強く、溶液によって大きく変化する。そこで本報は、まず条件値を Width は 512, Smooth は 22 の最大に設定しスペクトルの分離を行い各吸収帯の帰属を明らかにし吸収強度の逆転が無く、また分離がよい条件値として Width を 230, Smooth を 43 として設定し処理を行った。

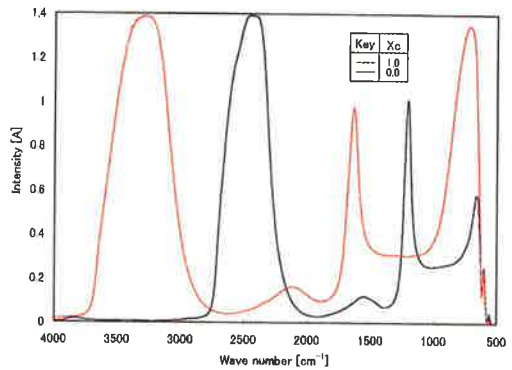


Fig. 1 The IR spectra of H₂O and D₂O by means of ATR.

3. 結果と考察

3.1 軽水と重水の赤外線吸収スペクトル

H₂O(気相)の基準振動は対称伸縮振動 ν_1 、逆対称伸縮振動 ν_3 そして対称変角振動 ν_2 の三つがあり、それぞれ 3,655, 3,756 cm⁻¹ そして 1,590 cm⁻¹ に吸収帯を示し、D₂O でもそれぞれ 2,671, 2,788 cm⁻¹ そして 1,178 cm⁻¹ の3つの吸収帯を示す。しかし、水分子間に水素結合がある場合は Fig. 1 に示すように H₂O, D₂O とも分子間のカップリングそしてフェルミ共鳴などのスペクトルの重なり合いにより伸縮振動帯 ν_s が2本ではなく幅の広い1本の吸収帯に変化し変角振動 ν_2 では、その波数が増加し 1,635, 1,200 cm⁻¹ に現れている。これらの波数の変化は、分子間に水素結合ができることにより変化する。また水素結合することによりスペクトルには分子間振動が現れる。それは会合バンド ν_A といい H₂O では 2,110 cm⁻¹, D₂O では 1,870 cm⁻¹ に小さく幅の広い吸収帯が現れている。この振動帯の帰属は、波数の温度依存性が格子振動によるものと類似していることから、格子振動の倍音もしくは結合音によるものと解釈されている^{3,5)}。そして最も低波数側にある 710, 654 cm⁻¹ の吸収帯は H₂O と D₂O で大きく異なっているが、両方とも平衡バンド ν_L といひ水素結合の切断を伴わない束縛回転する振動である。D₂O の

吸収強度が小さくなる原因としては、使用している ATR プレートの透過波長領域の限界のため測定できない。

3.2 重水と軽水の混合溶液

H₂O と D₂O を混合するとプロトン移動により HDO が形成される。形成された HDO の伸縮振動帯は H₂O, D₂O の振動帯とはあまり強くカップルしないことからカップリングやフェルミ共鳴を取り除くことが可能であるとされる。Fig. 2 に例として本報の D₂O 水溶液の任意に選んだ混合モル分率の赤外線スペクトルを示す。H₂O, D₂O の存在量の減少そして HDO 形成によりカップリングやフェルミ共鳴が弱められ O-H, O-D 伸縮振動帯の吸収帯の中が狭くなる。また HDO が形成されているモル分率で HDO による変角振動 ν_2 が H₂O, D₂O の中間である 1,440 cm⁻¹ に位置し、その倍音として 2,930 cm⁻¹ に弱い吸収帯が現れる。そして HDO 分子による会合バンド ν_A の吸収帯が D₂O と H₂O の吸収帯の中間付近である 1,855 cm⁻¹ に観測されている。従来の D₂O を添加したスペクトル解析では伸縮振動帯 ν_s が狭くなること以上の情報を引き出すことはできない。また本報の分子間振動帯の吸収帯はモル分率の変化に伴い消失また測定範囲外になり測定できないため解析できない。

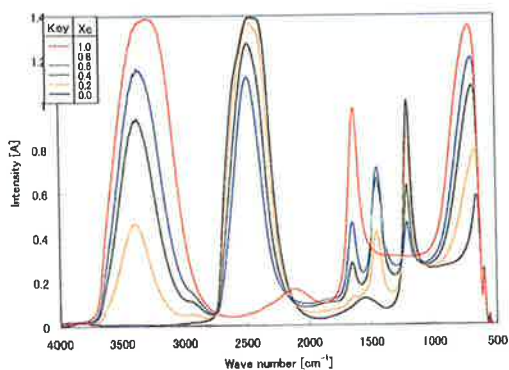


Fig. 2 The IR spectra of D₂O aqueous solution by means of ATR.

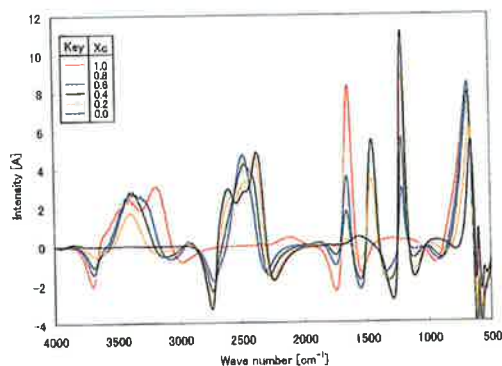


Fig. 3 The IR spectra of D₂O aqueous solution by Deconv. (Width=512, Soomth=22)

3.3 Deconv 処理によるスペクトル

前報⁴⁾にて Kawabata らは 1,4-dioxane 水溶液の水 (H_2O) 伸縮振動帯 ν_s の解析に Deconv 処理を用いることにより, H_2O 変角振動 ν_2 の倍音の影響を取り除くことができると報告している。そこで Deconv 処理した D_2O 水溶液のスペクトルを Fig. 3 に示す。Deconv 処理に使用した設定値は Width=514, Smooth=22 である。その結果, 変角振動帯 ν_2 の吸収帯には大きな変化は見受けられないが H_2O , D_2O の伸縮振動帯 ν_s は大きく変化し低波数側の吸収帯が分離しているのが確認できる。 H_2O , D_2O 変角振動 ν_2 からの倍音を計算すると 3,270, 2,400 cm^{-1} もしくは倍音を作る原因である非調和性やフェルミ共鳴のため低い波数に現れなければならない。本実験の Deconv 処理されたスペクトルからは 3,182, 2,365 cm^{-1} に吸収帯が現れ, 非常に近い波数である。前報において 3,182 cm^{-1} の吸収帯は H_2O 変角振動 ν_2 からの倍音であることが判明していることから, 2,365 cm^{-1} の吸収帯も D_2O 変角振動 ν_2 からの倍音であると考えられる。したがって Deconv 処理することにより H_2O - D_2O 系水溶液においても変角振動 ν_2 からの倍音の影響を分離できることが確認された。

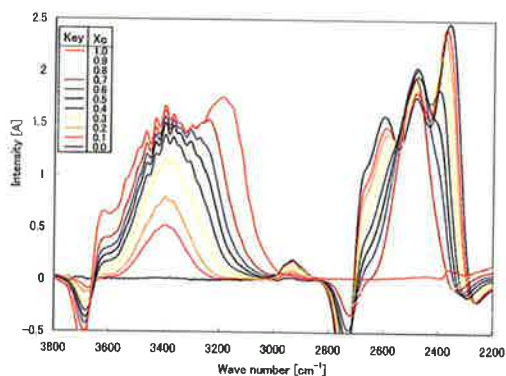


Fig. 4 Stretching vibration of D_2O aqueous solution by Deconv. (Width=230, Smooth=43)

しかしながら H_2O , D_2O 各単成分 ($X_c=1,0$), より形成された HDO 分子 ($0.4 < X_c < 0.9$) の伸縮振動帯 ν_s の吸収強度が大きな強度を示している部分がある。これは H_2O , D_2O の存在量が減少しているにもかかわらず, その存在量が増加していることになり, 吸収強度の異常が現れているなどの問題がある。

3.4 Deconv 条件値の最適化

Deconv 処理の設定値が Width=514, Smooth=22 では伸縮振動帯 ν_s に影響を与える倍音の分離が良く, その吸収帯を明らかにした。しかし吸収強度の逆転などの異常が起こってしまう。そこで Deconv 処理の設定値を最適化 (Width=230, Smooth=43) して吸収強度の逆転などが無い状態にすることにより液体構造変化によるスペクトル解析が可能である。

3.5 伸縮振動帯 ν_s の変化

Fig. 4 に Deconv 条件値を最適化した伸縮振動帯 ν_s を示す。先の 3.3 節による解析により H_2O , D_2O 伸縮振動帯の右側の低波数側の吸収帯は H_2O , D_2O の変角振動の倍音であることが判明していることから H_2O , D_2O の伸縮振動帯 ν_s の変化を考察できる。

H_2O 変角振動 ν_2 からの倍音 (3,182 cm^{-1}) はモル分率 $1 \geq X_c \geq 0.7$ の間に現れ, それ以降では現れない。これは D_2O 混合により H_2O の存在量が減少したために倍音の影響が減衰したのではなく HDO が形成され, その存在量が多くなることにより観測している分子が H_2O から HDO に変化することを表し, その遷移点はモル分率 $X_c=0.7$ であると考えられる。よってモル分率 $X_c=0.7$ 以下においては HDO 分子の OH 伸縮振動を表している。これは D_2O においても H_2O 伸縮振動帯 ν_s の解析とほぼ同様な変化が考えられる。 D_2O 変角振動 ν_2 からの倍音はモル分率 $0.0 \leq X_c \leq 0.5$ の範囲で現れ, それ以上のモル分率では現れていないことから H_2O 伸縮振動と同様に D_2O の伸縮振動から HDO の

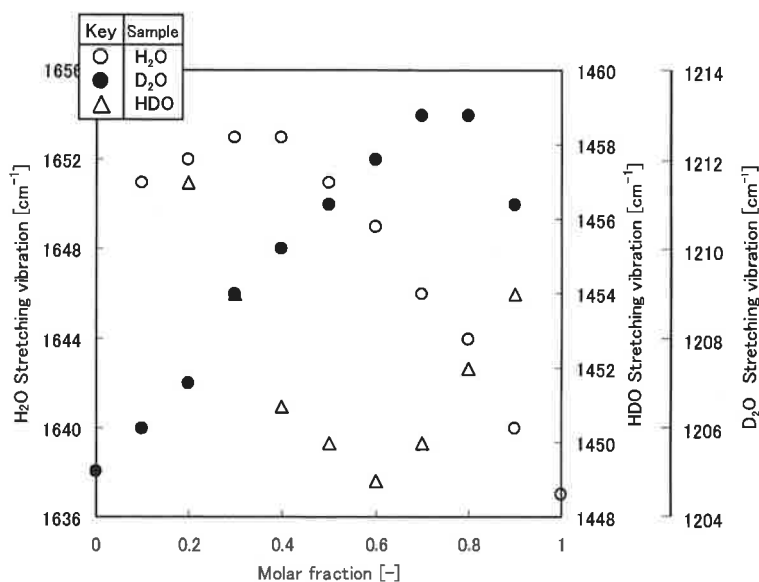


Fig. 5 Relationship between molar fraction and deformation vibration acquired by deconv.

伸縮振動へと変化するためであると考えられる。したがってモル分率 $1.0 \leq X_c \leq 0.7$, $0.0 \leq X_c \leq 0.5$ の間ではそれぞれ H₂O, D₂O の伸縮振動を表し, モル分率 $X_c = 0.6$ では HDO の伸縮振動を表している。

3.6 伸縮振動帯 ν_s の帰属

Fig. 4 の H₂O, D₂O 単成分による伸縮振動帯 ν_s の変化が明らかに異なるのが確認できる。D₂O では 2 本の吸収帯が現れているが, H₂O では幅広い吸収帯で小さく分裂している。水分子による伸縮振動帯 ν_s は気相の状態では対称伸縮振動 ν_1 と逆対称伸縮振動 ν_3 の 2 本観測される。そこで吸収帯が 2 本現れている D₂O 単成分の伸縮振動と気相状態の伸縮振動を比較してみると気相では対称伸縮振動 ν_1 , 逆対称伸縮振動 ν_3 は $2,671, 2,788 \text{ cm}^{-1}$ でその差は 117 cm^{-1} である, これに対し本報の D₂O の $2,487, 2,592 \text{ cm}^{-1}$ の 2 本の吸収帯の差は 105 cm^{-1} で非常に近い値を示す。また水分子間に水素結合が形成されるとその波数は 10% 程度低波数側に移動する⁹⁾ ことを考慮すると本報の D₂O のモル分

率 $0 \leq X_c < 0.4$ の間では 2 本の吸収帯は対称伸縮振動 ν_1 と逆対称伸縮振動 ν_3 を表していると考えられる。しかしながら, H₂O 伸縮振動帯 ν_s については 2 本の吸収帯に変化していない。しかし前報の 1,4-dioxane-H₂O 水溶液系の伸縮振動帯 ν_s の解析では (Deconv 処理後), モル分率の変化により 2 本の吸収帯が現れることを報告している。よって本報の Deconv 処理による D₂O と同様な変化を示している。以上のことから Deconv 処理による D₂O の 2 本の吸収帯は, 対称伸縮振動 ν_1 と逆対称伸縮振動 ν_3 であると判断できる。赤外線吸収分析法において, 水分子の液相状態による伸縮振動帯 ν_s の分離は不可能であるとされてきたが, 重なり合ったスペクトルを分離できる Deconv 処理をすることにより, 気相状態ではなくても対称伸縮振動 ν_1 と逆対称伸縮振動 ν_3 を明確に現すことができる。

従来の赤外線分光法による水の液体構造解析について; カップリングやフェルミ共鳴を取り除く方法として水の同位体を混合する方法が採られてきたが, 本実験の解析により同位体を混合してもカップリングやフェルミ共鳴を的確に

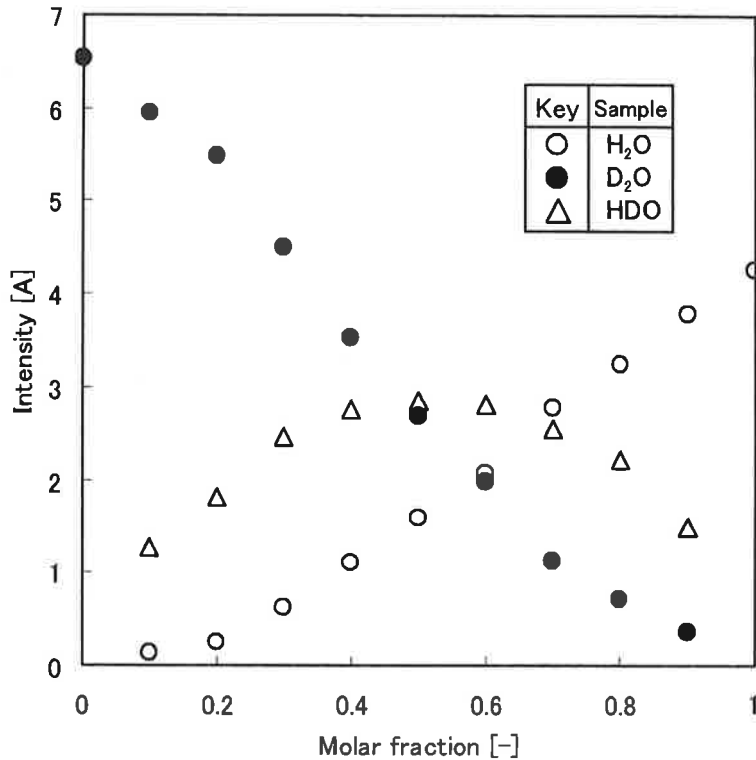


Fig. 6 Relationship between molar fraction and absorbance.

取り除くことはできないことが判明した。また Deconv 処理によりカップリングやフェルミ共鳴を取り除く場合は、分子構造もしくは液体構造を均一化する必要があることが考えられる。

3.7 変角振動 ν_2 の変化

Fig. 5 に H₂O, D₂O そして HDO の変角振動 ν_2 のモル分率による変化を示す。H₂O, D₂O ともに存在量の減少により高波数側に移動し、HDO はモル分率 0.6 を低波数側に凹型に変化している。変角振動 ν_2 が高波数側に変化することは水分子の角度が広がることを表していることから H₂O, D₂O においては存在量の減少により分子の角度が広がり、あるモル分率を境にまた角度が小さくなることを現している。これは第 2 成分混合により水分子の構造がそれぞれ異なる変化を示していることを表し、よって液体構

造が変化することを意味している。

各変角振動 ν_2 の吸収強度を Fig. 6 に示す。この吸収強度は水分子の基準振動である変角振動 ν_2 の量を現し、その分子の存在量と的確に一致する。H₂O, D₂O とも存在量の減少に伴い減少しているのに対して、HDO はモル分率 0.5 を最大に凸型に変化している。形成された HDO が H₂O, D₂O より存在量が多いモル分率は 0.6 であり、Fig. 5 の HDO 分子の最低波数を示すモル分率と一致している。また H 原子を含む H₂O, HDO の存在量より D₂O の存在量が多くなるモル分率は 0.4、そして D 原子を含む D₂O, HDO の存在量より H₂O が多くなるモル分率は 0.7 である。このモル分率は Fig. 5 の H₂O, D₂O の最大波数を示すモル分率と一致していることから H₂O, D₂O の液体構造また分子構造は、存在量が多い分子により変化させられてい

ることを表している。またこの存在量は Fig. 4 の伸縮振動帯 ν_3 の観測分子の遷移点と的確に一致している。

3.8 H₂O, D₂O 液体構造の相違

本報の H₂O 伸縮振動帯 ν_3 において対称伸縮振動 ν_1 , 逆対称伸縮振動 ν_3 が D₂O のように現れない理由として H₂O と D₂O 物性値の差などから, H₂O の水素結合は D₂O に比べ変形しやすいことが報告されている⁷⁾。本報においても D₂O 分子の変角振動 ν_2 の変化は小さい。水素結合が変形しやすいことは, その分だけ水素結合の種類があることであり, その数だけ分子間に働くカップリング, フェルミ共鳴に関する割合が多くなるものと予想される。よってそのような液体構造においては Deconv 処理によりカップリングやフェルミ共鳴を取り除くことが難しいと考えることができる。

4. 結 言

・赤外線分光法による H₂O 構造解析において D₂O を添加する方法では, カップリングやフェ

ルミ共鳴を取り除くことはできない。

・Deconv 処理することにより分子間のカップリングやフェルミ共鳴を分離することが可能である。

・Deconv 処理を最適化することにより, 液体状態における対称伸縮振動 ν_1 , 逆対称伸縮振動 ν_3 を表すことができる。

参考文献

- 1) Hornig, H.F., and Reding, F.P., *Spectrochim. Acta*, 12, PP. 338, 1958.
- 2) Haas, C. and Hornig, D.F., *J. chem. Phys.*, 32, PP. 1763, 1960.
- 3) Bertie, J.E. and Whalley, E., *J. chem. Phys.*, 40, PP. 1637, 1964a.
- 4) 川端, 高橋 (晋), 矢嶋, 小嶋, 高橋 (稔); 八戸工業大学紀要第 21 巻 pp. 227-232, 2002.
- 5) Zimmermann, R., and Pimentel, G.C., *Advances in molecular spectroscopy* (ed. A. Mangini), Macmillan, New York., PP. 762, 1962.
- 6) Pimentel, G.C., and McClellan, A.L., *The hydrogen bond*, Freeman, San Francisco., 1960.
- 7) 社団法人日本化学会, 溶液の分子論的抽象, pp. 95, 1995.