

ラマン散乱による水と重水の混合系の研究

2000年1月

お茶の水女子大学大学院 人間文化研究科 物質科学専攻

宮城徳子

論文要旨

水は我々の生活で最も身近な物質であるにも関わらず、その物理化学的な性質は他の物質と比べて特異な点が多く、その機構はまだ完全には明らかになっていない。また、分光学の分野、特にラマン分光学においては、その複雑なスペクトルのために、全スペクトルの帰属が完結していない。慣用的な帰属では、水分子1個の基準振動から説明できないモードに対して、O-H伸縮振動領域でのFermi共鳴、O-H変角振動と束縛回転振動との結合音など、さまざまな解釈が考えられており、議論が収束していない。また、分子間振動領域との整合性を考えた、全振動領域においての統一的な解釈とはいえないものばかりである。そこで本研究では、水(H_2O)と重水(D_2O)、およびその混合系のラマンスペクトルを測定し、全振動数領域において、統一的にラマンスペクトルを説明することをめざした。

得られたスペクトルはBose-Einstein因子で割り算をすることにより、系の動的感受率の虚部に変換した。

1. 低振動数領域

H_2O と D_2O を混合し、全濃度領域において低振動数ラマンスペクトル($0\sim 250\text{ cm}^{-1}$)を測定し、二状態遷移モデルに基づくMRT型緩和モード1つと減衰振動モード2つの重ね合わせによるfitting解析を行った。

10 cm^{-1} 以下が緩和モード、 50 cm^{-1} 、 180 cm^{-1} がそれぞれ水素結合でつながった水分子5個の分子間変角振動モード、分子間伸縮振動モードである。全てのパラメータの値は混合比とともに直線的に変化、もしくは全く変化しなかった。また、緩和時間 τ の値は混合系中の D_2O の割合が大きくなるにつれて長くなった。これは H_2O より D_2O の方が水素結合が強いためと思われ、以前からの報告と一致する。

また、 H_2O と D_2O を混合させても、その混合比に関わらず5個の水分子の歪んだ四面体の生成消滅を考えることで分子間振動は説明できることがわかった。さらに、水の分子間の運動に対して、 H_2O と D_2O と HDO の分子の構造の違いはほとんど、影響を与えないことが明らかになった。

2. 高振動数領域

H_2O 、 D_2O 、 H_2^{18}O 、 D_2^{18}O および H_2O と D_2O の50 mol %混合系の高振動数ラマンスペクトル($250\sim 4000\text{ cm}^{-1}$)を測定した。 H_2O と D_2O の50 mol %混合系のスペクトルから H_2O と D_2O のスペクトルを差し引き、 HDO 分子のスペクトル

(純 HDO スペクトル) を得た。

ここで従来の水のスペクトルの解釈をそのまま純 HDO スペクトルに適用すると、HDO 分子の変角振動モード (1500 cm^{-1}) と束縛回転モード ($\sim 500\text{ cm}^{-1}$) の結合音が存在するはずである。しかし、 2000 cm^{-1} 付近に H_2O や D_2O スペクトルに見られるような鋭いピークは観測されず、従来の水のスペクトルの解釈は純 HDO スペクトルに適用できないことがわかった。

そこで本研究では、低振動数領域において用いた、水分子 5 個のユニットからなる四面体的構造と整合性のあるモデルを考えて、高振動数領域のスペクトルを説明することを考えた。四面体構造の中心の酸素原子のまわりには共有結合した水素 2 個と水素結合した水素 2 個が存在するが、これら 5 個の原子で作る小さな歪んだ四面体構造に対して GF 行列法により基準振動モード 9 本を計算した。 H_2O 、 D_2O 、 H_2^{18}O 、 D_2^{18}O に対しては C_{2v} 対称性、純 HDO に対しては C_1 対称性で計算を行った。全てのスペクトルに対して、計算結果とピーク位置がよく一致した。また、問題となっていた純 HDO スペクトルの 1500 cm^{-1} 付近のピークも、 C_1 対称性の歪んだ四面体の基準振動モードに帰属できた。

3. まとめ

- (1) 水／重水の混合系の低振動数ラマンスペクトルより、HDO 分子は、 H_2O や D_2O より低対称であるにも関わらず、分子間の相互作用に関しては H_2O と D_2O と連続的につながるようなふるまいをしていることがわかった。
- (2) 水素結合によって結合した、水分子 5 個の歪んだ四面体を考えることで、統一的に高振動数領域、低振動数領域のラマンスペクトルの解釈ができた。

Abstract

On our earth huge quantity of water exists in vapor form, liquid form and solid form. In fact, seventy percent of the surface of earth is covered by ocean and a large amount of ice still freezes in Antarctica. Anyway all living things cannot live without water. Thus water has attracted much attention and many researchers have investigated its unique and anomalous characters from various points of view.

In a field of spectroscopic study of water, Raman spectra have been widely studied. Despite of its simple molecular structure, Raman spectra of water is very complex. To interpret this complex spectra, many researchers have adopted the interpretation based on a single water molecule and then considering Fermi resonance between the O-H stretching mode and an overtone of the bending mode, a combination band between the libration mode and the bending mode and so on. But these conventional interpretations are lacking of a unified consideration throughout all frequency regions.

In the present work we report a unified consideration between the high-frequency Raman spectra which include intra-molecular vibration modes and the low-frequency Raman spectra which include inter-molecular vibration modes on H_2O , D_2O , H_2^{18}O , D_2^{18}O and the mixture of H_2O and D_2O . In this consideration we adopt a simple model based on a tetrahedral configuration of 5 water molecules with the hydrogen-bond (water pentamer model).

All Raman spectra were obtained by a four-slits double grating spectrometer (Jobin-Yvon U1000). The exciting light source was an argon ion laser at a wavelength of 488.0 nm. Raman spectra were reduced into the imaginary part of dynamical susceptibility $\chi''(\omega)$.

We measured low-frequency Raman spectra ($0 \sim 250 \text{ cm}^{-1}$) of H_2O and D_2O at various concentrations, and fitted by the dielectric function of one MRT type relaxation mode and two damped harmonic oscillator modes. The concentration dependence of all parameters slightly change or scarcely change. The relaxation time of D_2O is always longer than that of H_2O . This means that the strength of hydrogen bond in D_2O is stronger than that in H_2O . This result is in good agreement with the other works. The fact that all the fitting parameters of $\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}$ mixtures slightly change or scarcely change as a function of concentration of D_2O shows that even in mixtures the inter-molecular dynamics are originated by the same characteristic mechanism as in pure H_2O or D_2O which is based on the pentamer model. No distinguished difference can be observed between H_2O and D_2O from the viewpoint of inter-molecular dynamics.

We measured high-frequency Raman spectra ($250 \sim 4000 \text{ cm}^{-1}$) of H_2O , D_2O , 50 mol % mixture of H_2O and D_2O , H_2^{18}O and D_2^{18}O . We obtained the pure HDO Raman spectra by subtracting H_2O and D_2O spectra from the mixture spectra.

The pure HDO spectra cannot be explained by the conventional interpretation on H_2O and D_2O . We have shown that this contradiction is naturally resolved by a consideration based on the water pentamer model. Actually we have calculated nine normal modes of a small distorted tetrahedron around oxygen atom by using a conventional GF matrix method. This small distorted tetrahedron is a part of the large tetrahedron of water pentamers which is adopted in the interpretation of the low-frequency Raman spectra. The obtained calculated values are in good agreement with the experimental spectra of H_2O , D_2O , and 50 mol % mixture.

Finally the following results are obtained.

- (1) Even in mixtures of H_2O and D_2O the inter-molecular interaction among water molecules have the same character and continuously change from H_2O to D_2O as a function of concentration.
- (2) Based on the water pentamer model, we can well explain all the frequency regions of Raman spectra with good consistency.

目次

第1章 序論	10
第2章 水	11
2.1 水の特異性	11
2.2 水の構造	14
2.2.1 X線回折法による水の構造の研究	17
2.2.2 中性子回折法による水の構造の研究	18
2.2.3 ラマン分光法による水の構造の研究	19
高振動数スペクトル	20
低振動数スペクトル	21
第3章 ラマン散乱	23
3.1 ラマン散乱の概要	23
3.2 ラマン散乱の理論	25
第4章 実験	28
4.1 実験装置	28
4.2 試料	28
第5章 低振動数領域	30
5.1 低振動数ラマンスペクトルと解析方法	30
5.2 解析方法	31
5.2.1 解析結果と考察	33
Fitting 解析の結果からわかること	39
まとめ	43
第6章 高振動数領域	44
6.1 実験結果と考察	44
6.2 GF行列法による解析	50
6.2.1 解析方法	50
分子内座標	51
位置エネルギー	51

	運動エネルギー	52
	対角化	53
6.2.2	解析結果と考察	55
	解析結果よりわかること	56
	まとめ	57
第 7 章	結論	63
第 8 章	付録	65
8.1	GF 行列法における行列の値	65
8.1.1	C_{2V} 対称性	65
	F 行列	65
	B 行列	66
	G 行列	67
	F_S 行列	68
	G_S 行列	69
8.1.2	C_1 対称性	70
	F 行列	70
	B 行列	71
	G 行列	72
参考文献		74
	謝辞	76

目 次

1.1	同族列元素に属する水素化合物の沸点と融点 [3]	12
1.2	水の密度の温度変化および同位体水の最大密度を示す温度 [1]	13
1.3	各温度における水のずり粘性の圧力特性 [4]	13
2.1	水の瞬間的構造 [5]	15
2.2	氷と水における分子論的過程の時間スケールと実験技術 [5]	16
2.3	種々の温度における水の動径分布関数 [6]	17
2.4	重水の構造因子 $S_m(Q)$ と Q との関係 [7]	18
2.5	水のラマンスペクトル	19
2.6	3 原子分子の基準振動モード	19
2.7	水のラマンスペクトルの従来解釈	20
2.8	水の低振動数ラマンスペクトル	21
2.9	Walrafen による水の四面体モデル [9]	22
1.1	電磁波の呼ばれ方	23
1.2	ラマン散乱の様子 1	24
1.3	ラマン散乱の様子 2	25
2.1	実験装置の配置図	29
1.1	H ₂ O と D ₂ O の低振動数ラマンスペクトル	30
2.1	混合系の低振動数領域における fitting 結果	34
2.2	緩和モードの強度の混合比依存性	35
2.3	熱浴のゆらぎの相関の混合比依存性	35
2.4	二状態模型の角度の変調の混合比依存性	36
2.5	緩和時間の混合比依存性	36
2.6	振動モード強度の混合比依存性	37
2.7	振動モードの damping 定数の混合比依存性	37
2.8	振動モード特性振動数の混合比依存性	38
2.9	H ₂ O と D ₂ O の諸性質 [2]	40
2.10	同位体水の fitting パラメータの温度変化 [18]	40
2.11	同位体水の振動モードの減衰定数 [18]	41
2.12	同位体水の振動モードの特性振動数 [18]	42

2.13 Hasted らによる水の遠赤外吸収 [21]	42
2.14 混合溶液系の水の自己拡散係数 (25 °C) [22]	43
1.1 H ₂ O の室温におけるスペクトル	44
1.2 50mol %混合系の室温におけるスペクトル	45
1.3 D ₂ O の室温におけるスペクトル	45
1.4 H ₂ O+D ₂ O スペクトルと混合系スペクトルの比較	46
1.5 混合系中の分子の存在比	47
1.6 純 HDO スペクトル	48
2.1 水分子の基準振動モード	50
2.2 GF 行列法による H ₂ O の計算結果とスペクトル	58
2.3 GF 行列法による D ₂ O の計算結果とスペクトル	59
2.4 GF 行列法による H ₂ ¹⁸ O の計算結果とスペクトル	60
2.5 GF 行列法による D ₂ ¹⁸ O の計算結果とスペクトル	61
2.6 GF 行列法による HDO の計算結果とスペクトル	62
0.1 水分子 5 個による水の歪んだ四面体モデル	64

表 目 次

6.1	GF 行列法による H_2O の計算結果	58
6.2	GF 行列法による D_2O の計算結果	59
6.3	GF 行列法による H_2^{18}O の計算結果	60
6.4	GF 行列法による D_2^{18}O の計算結果	61
6.5	GF 行列法による HDO の計算結果	62

第1章 序論

水は地球上に大量に存在している物質であり、地球表面の約7割が海であるというから、その絶対量は想像を絶するものである。この水の存在が、地球と太陽系の他の惑星とを分けるキーポイントともいうことができる。もちろん、われわれ生物にとって必要不可欠な物質であり、どんな過酷な環境に住む生物でも、その進化の過程でいかに水を体内に確保するかが大きなテーマとなっていることは周知の事実である。

この水に対して古来から多くの研究がなされており、いまだ物理、化学、生物、食物、衛生、工学など多岐の分野でその性質が調べられている。多くの測定から、水は他の液体と比べると特異な性質を持っていることがわかっているが、水素結合がこの特異性を担う要因の一つである、というのが一般的な意見である。

生体への水素結合の影響を知る一つの手段として、 D_2O の生理作用が調べられてきた。例えば、任意濃度の D_2O で作った人工海水中で、ウニの卵の受精が D_2O 濃度の増加とともに減少することや、マウスは体内 D_2O 濃度が35%以上で死亡すること等が確認されている。この結果は D_2O が H_2O より水素結合力が強く、構造化の程度が大きいためと考えられている。

物理、化学分野でも、 H_2O と D_2O の粘性率の違いや、沸点の違いなどから、 D_2O が H_2O より水素結合が強いことは、研究者らの一致した意見である。しかし、実際は水素の質量の差以外に両者の違いを考慮することはほとんどない。

一方、分光光学の分野では古くから水のスペクトルが測定されており、特にラマンスペクトルに関してはその複雑な形のため、様々な解釈が検討されてきた。液体状態の水が他の液体と比べて特異な性質を持っていることの原因が、この、ラマンスペクトルの複雑さに反映していることは簡単に想像できる。慣用的な帰属では、水分子1個の基準振動から説明できないモードに対して、O-H伸縮振動領域でのFermi共鳴、O-H変角振動と束縛回転振動との結合音など、さまざまな解釈が考えられており、議論が収束していない。また、分子間振動領域との整合性を考えた、全振動領域においての統一的な解釈とはいえないものばかりである。

本研究では水のラマンスペクトルの統一的な解釈を通じて水の性質を明らかにすることを目的とし、水および同位体水のラマンスペクトルを測定し、分子内、分子間振動を考察した。また、 H_2O と D_2O の違いが、水素結合の強さ以外に、ラマンスペクトルのどこかにあらわれるかどうかの確認をした。本研究では、従来の、モノマーの運動から出発するのではなく、最初から、複数の水分子のまとまりを1つの単位として運動を議論した。

第2章 水

2.1 水の特異性

水は液体の中でわれわれにとって最もなじみの深い物質である。しかし、その性質は他の液体と比べると大変特異である。以下にその特異な性質の主な例を挙げる。

1 熱的性質の特異性

熱的性質の特異な点として比熱容量の大きさ、熱伝導率の異常などがあげられるが、ここでは沸点、融点について述べる。

周期表の同族列元素の水素化合物の融点、沸点を図 1.1 に示す。一般に、同族列において、分子量が小さくなるほど沸点、融点が低くなる。しかし、 NH_3 、 H_2O 、 HF については同族元素の水素化合物の沸点や融点から予想される値より高くなっている。特に水については、 H_2Te 、 H_2Se 、 H_2S とたどっていくと予想値より異常に高い。融点、沸点が高いということは、分子を引き離して固体から液体、もしくは液体から気体にするのに多くのエネルギーを必要とすることである。つまり、これらの水素化合物の中で、特に水の分子間力は非常に強いことがわかる。この分子間力を担うのが水の場合、水素結合と考えられ、水の特異性の原因の大きな一つである [1]。

2 最大密度の異常

水の特異な性質のうち、最も異常であるのが密度の温度変化である。たいていの液体において、温度が高くなると、分子の熱運動が盛んになるので、分子間の距離が大きくなり、密度は減少する。また、液体では分子は自由に動き回っているので、固体に比べて分子間の隙間が大きいはずである。しかし、図 1.2 に示すように、水は $4\text{ }^{\circ}\text{C}$ の液体状態で最大密度になる。 $4\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以下では、水の膨張係数は負になる。密度が最大になる温度は、水素の同位体の種類によって変わるが、酸素の同位体による効果は少ない。我々がよく目にする、「氷は水に浮く」つまり固体の方が密度が小さいというのが、水の最も特異な点である [1]。

3 力学的性質の特異性

水の粘度の圧力依存性は、他の液体に見られない特異性を示す（図 1.3）。2.2 °Cでは、水の粘度は 1500 kg/cm² で最小値を示し、この最小値は温度上昇とともに低圧側へずれ、30 °Cで消失する。圧力とともに粘度が減少する領域では、圧力の効果は温度を上げる効果と同じで、この領域では加圧により水分子間の水素結合が弱くなるか、または、切断されるため粘度が減少すると考えることができる。30 °C以上では、通常の液体と同じように粘性は圧力とともに増加する [2]。

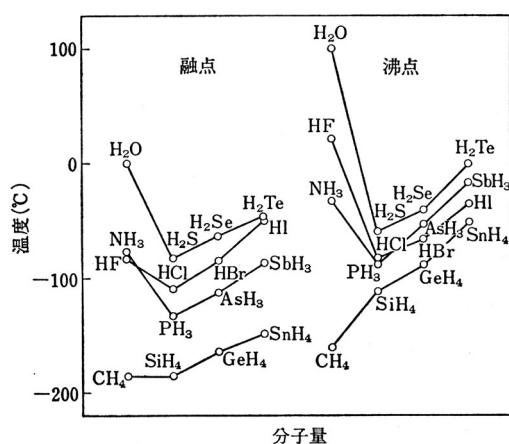
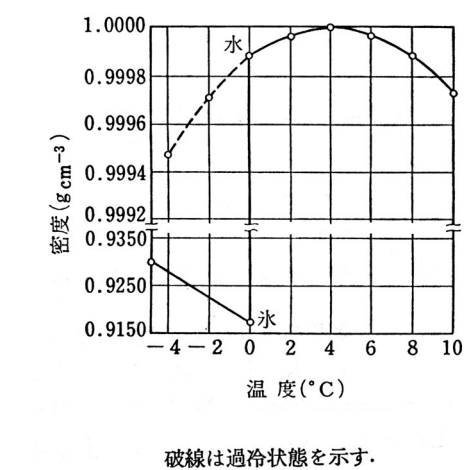


図 1.1: 同族列元素に属する水素化合物の沸点と融点 [3]



同位体	H_2O	D_2O	T_2O	H_2^{18}O	D_2^{18}O
温度 ($^{\circ}\text{C}$)	3.984	11.185	13.403	4.211	11.438

図 1.2: 水の密度の温度変化および同位体水の最大密度を示す温度 [1]

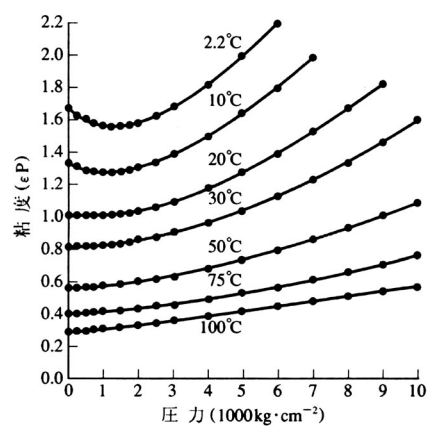


図 1.3: 各温度における水のずり粘性の圧力特性 [4]

2.2 水の構造

物質は一般的に固体、液体、気体という3つの状態を持つことができる。気体は分子もしくは原子が自由に運動している。一方、固体は分子と分子がお互い束縛し合って、その平衡位置をほとんど変えない。これら2つの状態の中間状態である液体は、その両方の性質をもつ。すなわち、分子間に相互作用を持ちながら、同時に高い自由度をもって運動しているのである。このような液体状態にある物質の構造を知る有効な手段はあるのだろうか。また、そもそも液体の構造とは何か。これらの疑問は実験技術が発展するにつれすこしずつ明確になりつつある。

「水の構造」とはRoentgen(1892)によって初めて提出された言葉であり、水分子の相対的な位置と運動を表す。Eisenberg-Kauzmann(1968)が巨視的な性質から微視的な水の構造の描像をつくり出すために、「構造」という語が観測時間に対応して3通りの意味をもつことを指摘し、種々の実験方法がどの意味の構造を知るための手がかりを与えるかを明確にした[5]。3通りの構造の意味を以下に述べる。

まず、比較的考えやすい氷の「構造」の意味から考える。氷の結晶内の水分子は、それぞれ平衡の位置、すなわち、格子点のまわりで振動しているが、その格子自身は長距離秩序を保っている。水分子は、振動に加えて、さらに回転および並進運動による再配向を行っている。氷Ihについてみると、振動の平均周期 τ_V は0℃でおよそ 2×10^{-23} 秒であり、再配向が起こる平均時間間隔 τ_D は0℃で 10^{-5} 秒程度で、振動の平均周期よりはるかに長い($\tau_V \ll \tau_D$)。もし、各分子が見分けられるほどの高分解能のカメラを用いて結晶のスナップ写真をとるとしたら、その露出時間 t の長さに応じて、つぎの3種類の構造(図2.1)が得られるだろう。

(a) I 構造：各瞬間構造 ($t < \tau_V$)

(b) V 構造：振動によって平均化された構造 ($\tau_V < t < \tau_D$)

(c) D 構造：分子配向によって平均化された構造 ($\tau_D < t$)

(a) は、各分子の振動の1周期内のある瞬間にとらえるので、各分子像はかなり鮮明ではあるが、平均の位置に存在するとは限らないので、格子は乱れて写るだろう。(b) は、シャッターが開いている間に各分子が何回も振動するので、分子像は規則的な格子点上にぼやけて写るだろう。しかし、分子配向が平均化されることはない。(c) は、露出時間内に各分子が何回も再配向するので、分子配向について平均化した像が得られるだろう。

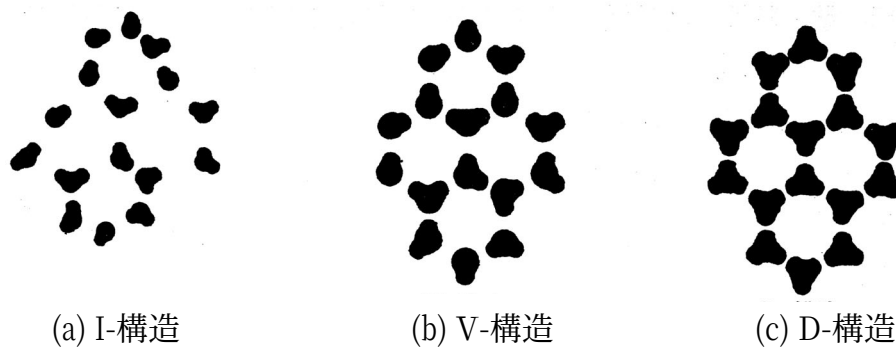


図 2.1: 水の瞬間的構造 [5]

上述の水に対する描像を念頭において、液体の水の「構造」という語の意味を考える。分光学的研究から、水分子は一時的な平衡位置の周りで振動しており、その周期 τ_V は氷のもの ($\sim 2 \times 10^{-23}$ 秒) よりほんのわずかに短いくらいであることがわかっている。また、自己拡散係数、粘性率、誘電緩和、NMR による緩和測定などの研究から、分子の平衡位置そのものの移動と分子の配向運動が盛んで、それらの運動の起こる平均時間間隔 τ_D は 0°C 近傍で 10^{-11} 秒程度であることもわかっている。そこで氷の場合と同様に、露出時間 t の長さに応じて、I 構造、V 構造、D 構造の 3 通りの写真を得ることができると考えられる。

図 (2.2) に、現在までに氷と水の構造に関する知見をもたらしてきた実験技術の時間スケールを示した。

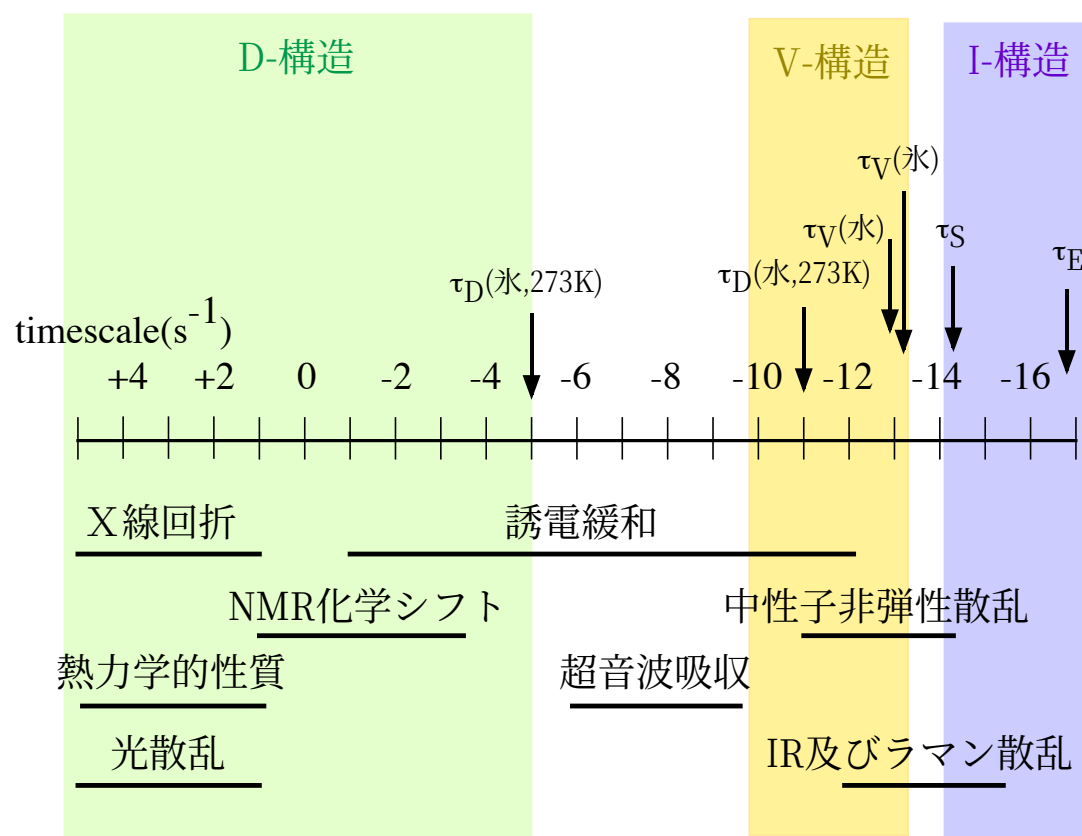


図 2.2: 氷と水における分子論的過程の時間スケールと実験技術 [5]

2.2.1 X線回折法による水の構造の研究

水のX線回折によって、D構造の知識を得ることができる。4～200 °Cの温度範囲における水の動径分布関数 $g(r)$ の結果を図 2.3 に示す。図で点線は実測値、実線は Narten ら (1967) らが計算した $g(r)$ の値である [6]。図 2.3 から次のことがわかる。(a) 室温付近では中心分子から 0.8 nm 以内には、ある種の分子配列が存在するが、0.8 nm 以上では乱雑である。200 °Cでは 0.6 nm 以上で近距離秩序がなくなる。(b) 十分長い時間 ($\sim 10^8$ 秒以上) について平均をとると、中心分子から 0.29、0.4～0.53、0.64～0.78 nm の位置に水分子が分布している。(c) 最近接分子間距離は温度とともに増大している。(d) 最近接分子数は 4～200 °C温度範囲で変わらず 4.4 である。(e) 0.35 nm 付近にあるピークは、厳密な正四面体配位では説明できない。

これらの結果から、常温での水の近距離秩序構造は、基本的には氷 I_h の正四面体配位の構造をとっていると Narten らは推論した。

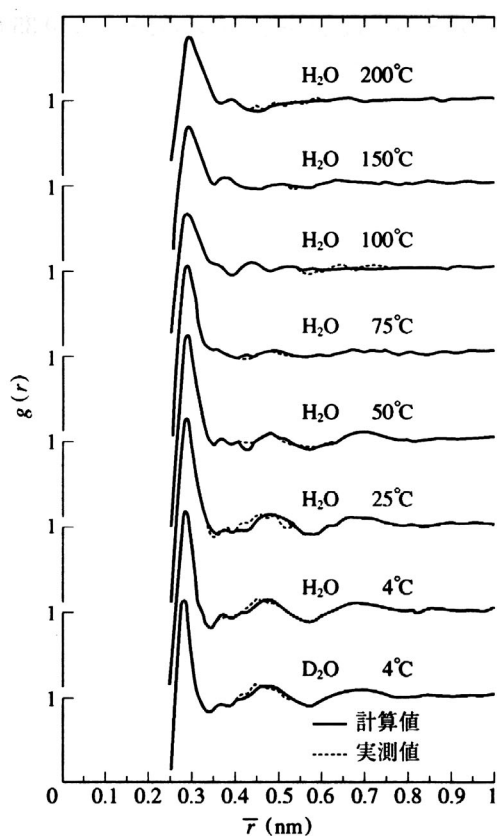
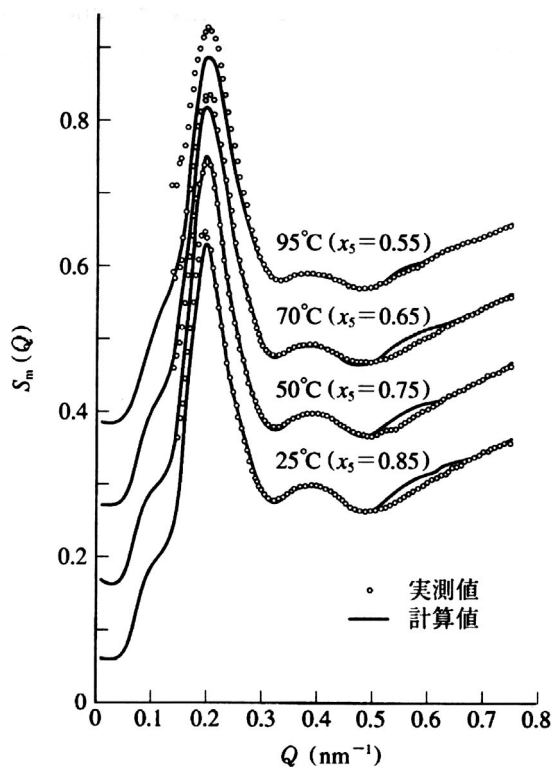


図 2.3: 種々の温度における水の動径分布関数 [6]

2.2.2 中性子回折法による水の構造の研究

中性子回折実験で得られるのは回折散乱断面積 $d\sigma/d\Omega$ で、これから分子構造因子 $S_m(Q)$ が決定される。ここで $Q = (4\pi/\lambda) \sin \theta$ である。ただし、 2θ は散乱角、 λ は中性子線の物質波としての波長 (nm) である。 H_2O は非干渉項からの寄与が大きいので、測定は D_2O で行うのが普通である。大友、常盤野、荒川は D_2O の中性子回折の測定を行い、 Q の広い領域、および温度領域 $15\sim 95\text{ }^\circ\text{C}$ で $S_m(Q)$ を求めた。結果を図 2.4 に示す。 0.2 nm^{-1} 付近の極大値は温度が下がるとともにわずかに減少する傾向を示す。曲線の第一ピークおよび 0.4 nm^{-1} 付近のこぶ以外は、ほとんど温度変化を示さない。大友らは、水をペンタマーと水素結合をしていないモノマーの混合系とし、Narten らの X 線回折実験 (図 2.3) と結合して、構造因子 $S_m(Q)$ を計算した。ペンタマーは、 C_{2V} 対称の四面体構造をとっているとした。図 2.4 の実線が計算値である。



実測値(○)とペンタマー+モノマー混合物モデルによる計算値(—)との比較
(N. Ohtomo, K. Tokiwano and K. Arakawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **55**, 2792, Fig. 7 (1982))

図 2.4: 重水の構造因子 $S_m(Q)$ と Q との関係 [7]

2.2.3 ラマン分光法による水の構造の研究

水のラマンスペクトルを図 2.5 に示す。本研究では、 $0\sim 250\text{ cm}^{-1}$ を低振動数領域、 250 cm^{-1} 以上を高振動数領域としている。(VV) は入射光、散乱光がともに垂直偏光、(VH) は入射光が垂直偏光で、散乱光が水平偏光の配置で測定した結果である。

N 個の原子からなる非直線分子の運動の自由度は $3N$ 個である。このうち、3 個は分子全体の並進運動で、3 個は分子全体の回転運動である。そのため、 $3N$ 個のうち $3N - 6$ 個が、重心を動かさない運動の自由度、つまり分子内振動モードの数と考えることができる。さて、非直線分子である水分子は、3 原子分子であるから $3 \times 3 - 6 = 3$ で、3 個の基準振動モードしか持たないことがわかる (図 2.6)。しかし、図 2.5 に示すように水のラマンスペクトルは全体的にブロードで、さらに、明らかに 4 本以上のピークが存在しており、単純に 3 個のピークではとても説明ができないことがわかる。

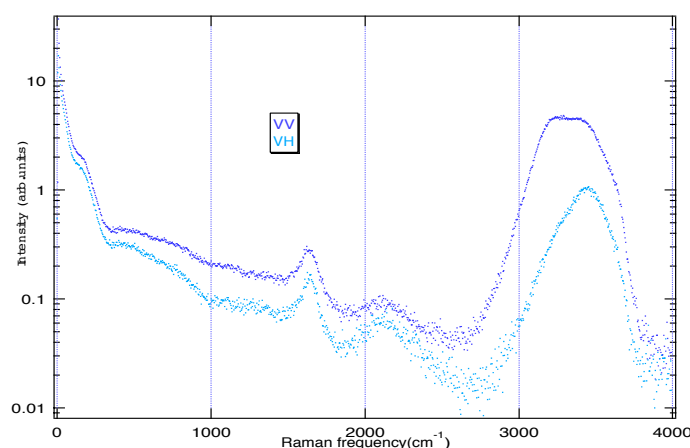


図 2.5: 水のラマンスペクトル

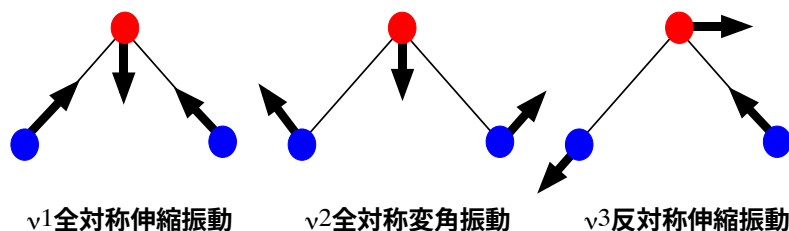


図 2.6: 3 原子分子の基準振動モード

ここで、水のラマンスペクトルに対して、現在最も一般的に行われている解釈の要点を以下に述べる。

高振動数スペクトル

水の(VV)および(VH)ラマンスペクトルを動的感受率の虚部に変換したものを図 2.7 に示す。

- (a) 上述の3つの基準振動モードの全対称伸縮振動モード (ν_1)、反対称伸縮振動モード (ν_3)、変角振動モード (ν_2) に起因するピークを、それぞれ 3650 cm^{-1} 、 3750 cm^{-1} 、 1650 cm^{-1} に帰属する。
- (b) 3440 cm^{-1} 付近にスペクトルの中で最も強度が大きく、歪んだ形をしたピークがあり、 ν_1 と ν_3 の2本だけではこのピークの幅の広さを説明できない。そのため ν_1 と ν_2 の倍音が Fermi 共鳴を起こし、その結果、幅の広いピークとなっている。
- (c) $300\sim 700\text{ cm}^{-1}$ は氷における回転振動(リブレーション)のなごりで、水分子の束縛回転モード (ν_L) によるピークと帰属する。
- (d) 2200 cm^{-1} にあるピークは ν_L と ν_2 との結合音と帰属する。

また、全体的にブロードな理由として、Warlafen らは Collision-induced background[8] を考え、スペクトル解析の際にはこの寄与を差し引いている。しかし、この方法は、水以外の液体には適用できない点で疑問が残る。

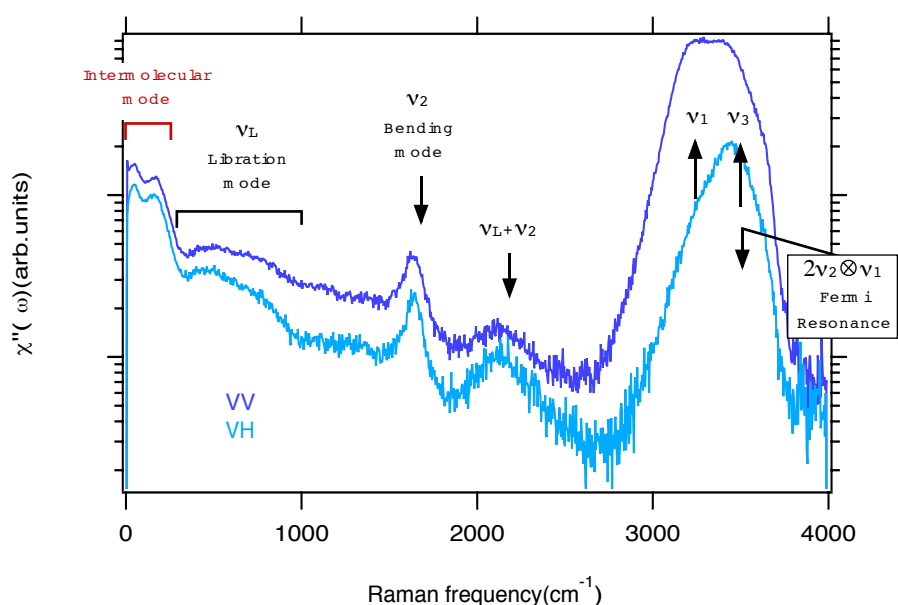


図 2.7: 水のラマンスペクトルの従来の解釈

低振動数スペクトル

図 2.8 に測定から得られる、水の $-50 \sim 250 \text{ cm}^{-1}$ のスペクトル、および、動的感受率の虚部に変換したものを示す。測定したスペクトルにおいて、この低振動数領域においてピークらしきものは一切存在しないように見える。しかし、Bose-Einstein 因子による変換を行うことで、 50 cm^{-1} と 180 cm^{-1} にピークが存在していることがわかる。

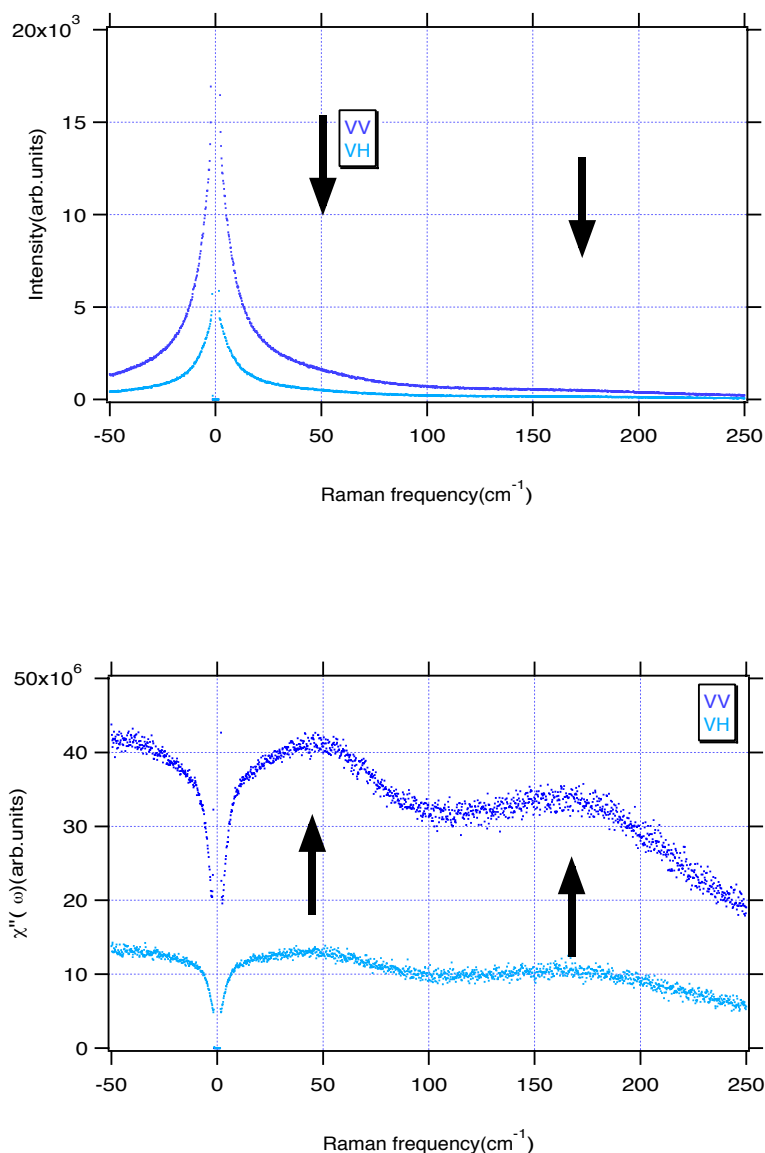


図 2.8: 水の低振動数ラマンスペクトル

Walrafen らはこれらの分子間振動を説明するために、水素結合によって5つの水分子が四面体的に結合した、図 2.9 のようなモデルを提唱した [9]。このモデル

は図 2.3 で示した X 線回折実験の結果と基本的に矛盾しない。このモデルにより、 50 cm^{-1} のピークは水分子の水素結合を介した変角振動モード、 180 cm^{-1} は伸縮振動モードに帰属できる。

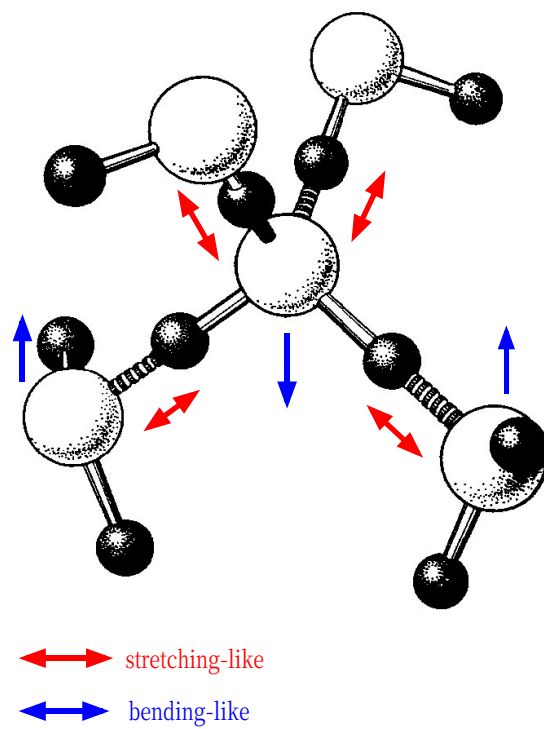


図 2.9: Walrafen による水の四面体モデル [9]

第3章 ラマン散乱

3.1 ラマン散乱の概要

ラマン散乱は光の非弾性散乱の一つである。光が物質に透過するとき、その一部は散乱または吸収される。この散乱、吸収は光と物質とが相互作用するために起こる現象で、その強さの波長特性を測定することにより、物質の性質を議論できる。

光は、その進行方向に垂直な電場と磁場をもった電磁波であり、振動数あるいは波長の違いによって様々な呼ばれ方をする（図 1.1）。振動数 ν_0 の電磁波は $h\nu_0$ のエネルギーをもっており、(h はプランク定数) 波長 λ との関係は次の式で表される。ここで c は光速である [10, 11]。

$$\frac{C}{\lambda} = \nu \quad (3.1)$$

分光学の分野では ν を c で割った波数 $\bar{\nu}$ を単位として用いることが多く、 1 cm^{-1} は 30 GHz に対応する。

$$\bar{\nu} = \frac{\nu}{C} = \frac{1}{\lambda} \quad (3.2)$$

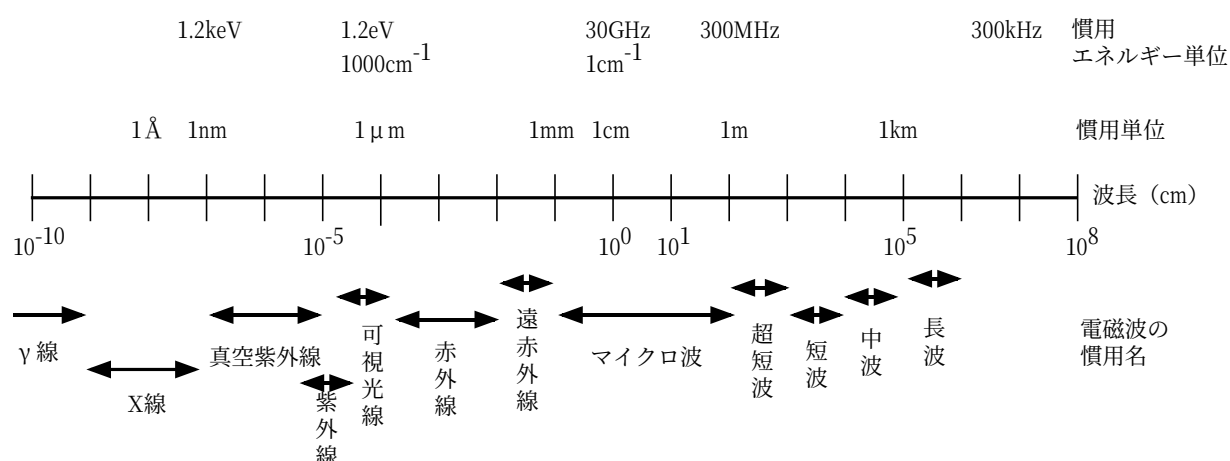


図 1.1: 電磁波の呼ばれ方

振動数 ν_0 の光が物質に入射すると、光の電場と物質内の電子の相互作用により、双極子の振動が起こる。この振動する双極子から、入射電磁波と同じ振動数の電磁波が放射され、散乱光となる。散乱光はその振動数により次の3つに分けることができ、非弾性散乱の2つをラマン散乱という。(図 1.2)

1. レイリー散乱 (振動数 ν_0) 弾性散乱
2. ストークスラマン散乱 (振動数 $\nu_0 - \nu_i$) 非弾性散乱
3. アンチストークスラマン散乱 (振動数 $\nu_0 + \nu_i$) 非弾性散乱

可視光を用いたラマン散乱では、入射光のエネルギーは電子を励起するには足りないので、分子は仮のエネルギー状態に励起されたあと、すぐに元の準位にもどる。このとき、入射前より高いエネルギー準位に落ちてくるとその分だけ振動数の少ない光が発生し、(ストークス光) 分子はエネルギー $h\nu_i$ を得たことになる。逆に入射前より低いエネルギー準位に落ちてくるとその分だけ振動数の増加した光が発生し、(アンチストークス光) 分子はエネルギー $h\nu_i$ を失ったことになる。ラマン散乱は、この振動数の差に注目して分子の運動を調べる測定法である (図 1.3)。

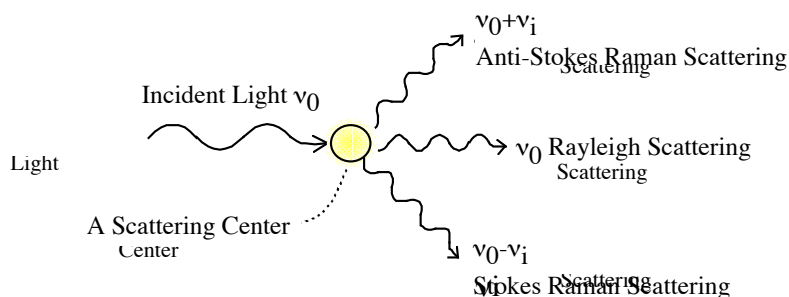


図 1.2: ラマン散乱の様子 1

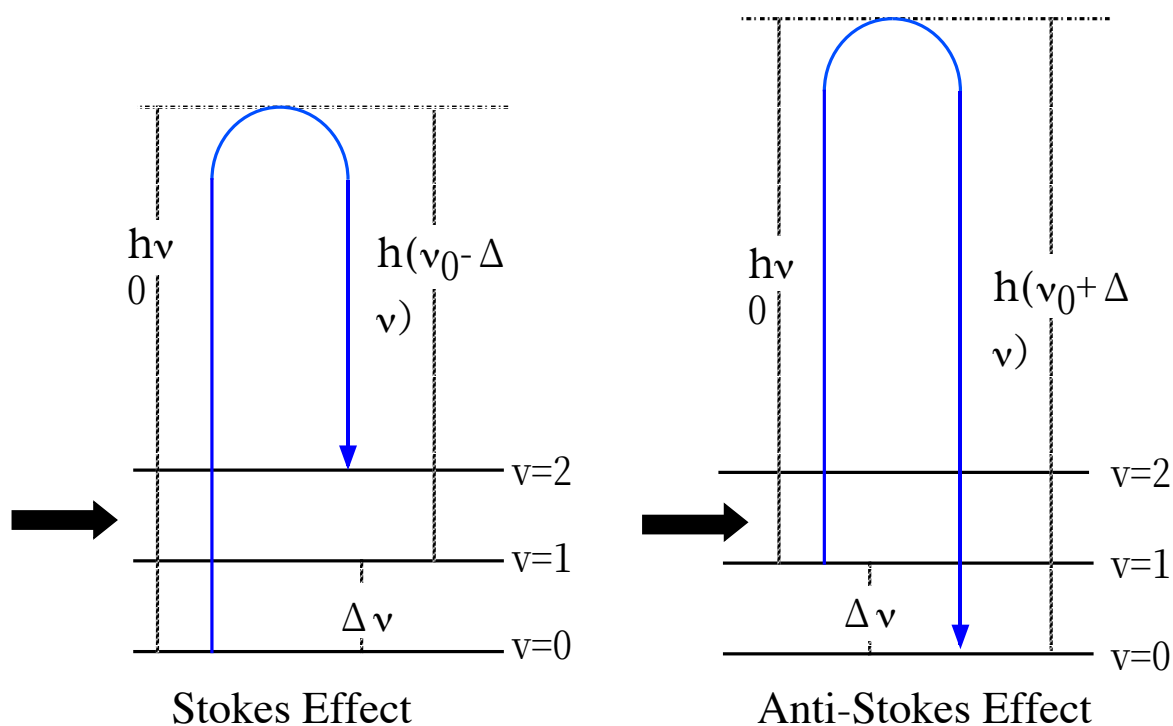


図 1.3: ラマン散乱の様子 2

3.2 ラマン散乱の理論

ラマン散乱を厳密に取り扱うには量子論が必要であるが、ここでは概念を直感的につかむため、古典論によって記述する。いま、入射光の電場が、振動数 ν_0 で振動しており、その強度が $E = E_0 \cos 2\pi\nu_0 t$ で表せるとする。このような入射光を分子にあてると、分子中の電子が影響を受け、分極 P が誘起される [11, 12]。

$$P = \alpha E = \alpha E_0 \cos 2\pi\nu_0 t \quad (3.3)$$

ここで、電子分極率 α は、分子の原子核の位置に依存する。分極率は一般には非等方的なので、3次元テンソルで表される。

$$\begin{pmatrix} P_x \\ P_y \\ P_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{yx} & \alpha_{zx} \\ \alpha_{xy} & \alpha_{yy} & \alpha_{zy} \\ \alpha_{xz} & \alpha_{yz} & \alpha_{zz} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{pmatrix} \quad (3.4)$$

原子核が平衡位置に静止しているときの分子の分極率を α_0 とし、基準座標 Q を考えると、その微小変位で分極率を展開すると以下ようになる。

$$\alpha = \alpha_0 + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q_1} \right)_0 Q_1 + \cdots \quad (3.5)$$

原子核が振動数 ν で振動していると、

$$Q_1 = Q_1^0 \cos 2\pi\nu_1 t \quad (3.6)$$

で表せる。ここで Q_1^0 は最大振幅である。この式を式 3.6 に代入し、基準座標 Q の 1 次の項までとると、誘起される双極子モーメントは次式で表される。

$$P = \alpha_0 E_0 \cos 2\pi\nu_0 t + \frac{1}{2} l E_0 \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q} \right) \{ \cos 2\pi(\nu_0 + \nu_i) t + \cos 2\pi(\nu_0 - \nu_i) t \} \quad (3.7)$$

ここで第一項は入射光と同じ振動数の光の散乱であるレイリー散乱をあらわしている。第二項、第三項はそれぞれ振動数 $(\nu_0 + \nu_i)$ の成分がアンチストークス散乱、 $(\nu_0 - \nu_i)$ の成分がストークス散乱であり、ラマン散乱光に対応している。ここで、第二項の係数を見るとわかるように、

$$\frac{\partial \alpha}{\partial Q_1} = 0 \quad (3.8)$$

のときはラマン散乱は起こらない。つまり、分子が振動変位を生じたときに、分極率が変化する運動がラマン活性である。

さて、このようにして求めた散乱光のスペクトル強度を求めるには、散乱光の電場成分をフーリエ変換し、単位振動数当たりどれだけ強度成分があるかを測定すればよい。この電場を $E(t)$ とし、フーリエ変換を行うと

$$E(t) = \sum_n b_n \exp(-i\omega t) \quad (3.9)$$

この $E(t)$ について、振動数 $\delta\omega$ の幅で観測すると、

$$I(\omega)\delta\omega = \sum_n' \langle |b_n|^2 \rangle \quad (3.10)$$

式 (3.10) の右辺は Wiener-Khinchin の定理によって簡単化される。

$$I(\omega) = \left(\frac{1}{2\pi} \right) \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{i\omega t} \langle E(\tau) E(\tau + t) \rangle \quad (3.11)$$

すなわち、スペクトル強度を求めるには、電場の相関関数を知ればよい。

さて、時間、空間に依存する入射光を

$$E_1(x, t) = \text{Re} \varepsilon_1 E_1 \exp\{i(\omega_1 t - k_1 x)\} \quad (3.12)$$

として、いろいろな近似を行うと、散乱光に対して

$$E_2(x, t) \cong \frac{\omega_1^2 E}{\varepsilon v^2 x} \text{Re} \{ \alpha_{21}(K, t) \exp\{i(\omega_2 t - k_1 x)\} \} \quad (3.13)$$

$$\alpha_{21} = \varepsilon_2 \cdot \alpha(K, t) \cdot \varepsilon_1, K = k_1 - k_2$$

$$\alpha(K, t) = \int_{\Omega} dx \alpha(x, t) e^{iK \cdot x}$$

そこで、

$$I(\omega_2, k_1 - k_2, x) = \left(\frac{1}{2\pi} \right) \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{i\omega_2 t} \langle E_2(x, \tau) E_2(x, \tau + t) \rangle \quad (3.14)$$

の中から本質的な部分のみをぬき出すと、

$$I(\omega_1, \omega_2, K) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-i\omega t} \langle \alpha_{21}(K, t) \alpha_{21}(K, 0) \rangle \quad (3.15)$$

$$(\omega = \omega_1 - \omega_2)$$

という公式が導かれる。式 (3.15) は、振動モードの相関関数で表されているので、揺動散逸定理を用いることができる。最終的にラマン散乱のスペクトル強度は以下のような系の動的感受率 $\chi(\omega)$ の虚部とボーズ因子の積で表すことができる。

$$I(\nu) = A(\nu_0 - \nu)^4 (n(\nu) + 1) \chi''(\nu) \quad (3.16)$$

$\nu_0 (= f_0/c)$: 入射光の振動数

$\nu (= f/c)$: ラマン振動数 (ただし単位は cm^{-1})

$(n(\omega) + 1)$: ボーズ因子

$(\nu_0 - \nu)^4$: 散乱電磁波の散乱効率

式 (3.16) よりラマンスペクトル $I(\nu)$ から系の動的感受率の虚部 $\chi''(\nu)$ を求めることができる。ラマン分光の低振動数領域では系の動的感受率の虚部 $\chi''(\nu)$ に変換すると、各モードの形が見易くなる。従って、本研究で得られた低振動数ラマンスペクトルはこの系の動的感受率の虚部 $\chi''(\nu)$ で示されている。

第4章 実験

4.1 実験装置

使用したラマン散乱の実験装置は、光源、分光器、スペクトルを測定するための光電子増倍管、データ処理系である。装置の配置を図 2.1 に示す。光源には Ar^+ レーザーを用い、可視光領域で青色の 488 nm の発振線を用いた。分光器は4個のスリットを持った、2重回折格子で、迷光除去率は 20 cm^{-1} で 10^{-14} である。これは通常のラマン散乱光の励起光に対する $10^{-9}\sim 10^{-13}$ に比べて非常に小さいので、低振動数領域のラマンスペクトルを効率よく測定することができる。また、この分光器のスペクトル分解能はスリット幅 $100\text{ }\mu\text{m}$ で約 1 cm^{-1} である。

検出器は光電子増倍管（浜松フォトニクス R464S）を用い、光子計数法で計測し、スペクトルを得た。

4.2 試料

試料の H_2O 、 D_2O については以下のものを用いた。それぞれ、セルに入れる直前に 200 nm のフィルター（ADVANTEST ステンレスシリンジホルダー KS-25）を通して弾性散乱の原因となるゴミを取り除いた。

- H_2O ：水道水を純水製造装置（YAMATO オートスチール WG-25）でイオン交換、蒸留されたものを、さらに卓上純水製造装置（Mill-Q Jr.）で蒸留したもので、電気抵抗率は $18.3\text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$ である。
- D_2O ：ISOTEC INC. 99.9 atom % D

濃度変化の測定に際しては、それぞれの試料に対して同一の光学系を保つために、フローセルを用いた。この結果、強度の比較が可能になった。

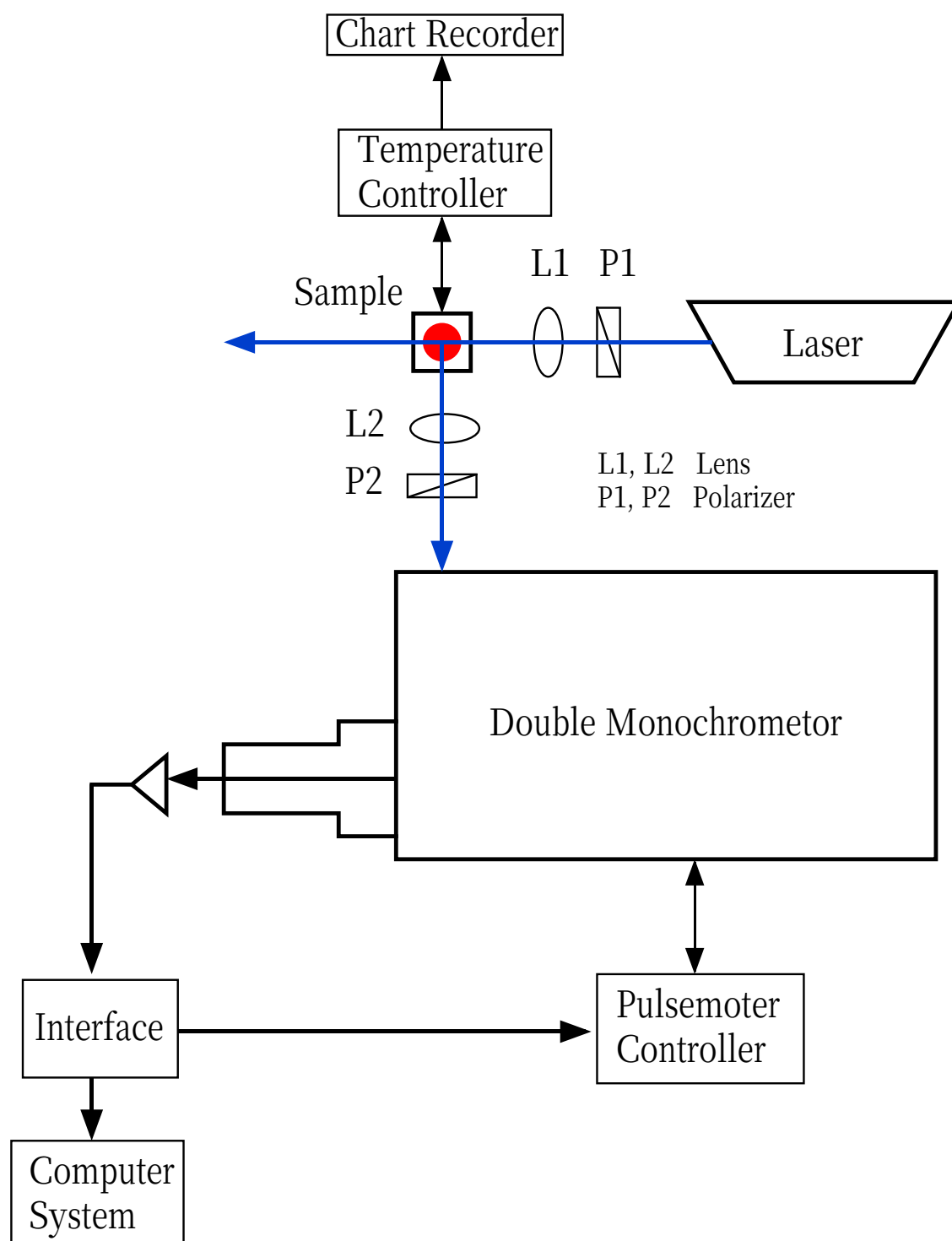


図 2.1: 実験装置の配置図

第5章 低振動数領域

5.1 低振動数ラマンスペクトルと解析方法

本研究では、 H_2O と D_2O を混合し、全濃度領域において低振動数ラマンスペクトルを測定し、スペクトル fitting で解析を行った。混合することによって、分子間の振る舞いにどのような効果があるか、もしくは、ないかに注目した。スペクトルは、全て MRT 型緩和モード一つと、減衰振動モード2つの重ね合せによる関数で fitting を行った。

図 1.1 に、得られたラマンスペクトルを動的感受率の虚部に変換したスペクトル (H_2O 、 D_2O) を示す。

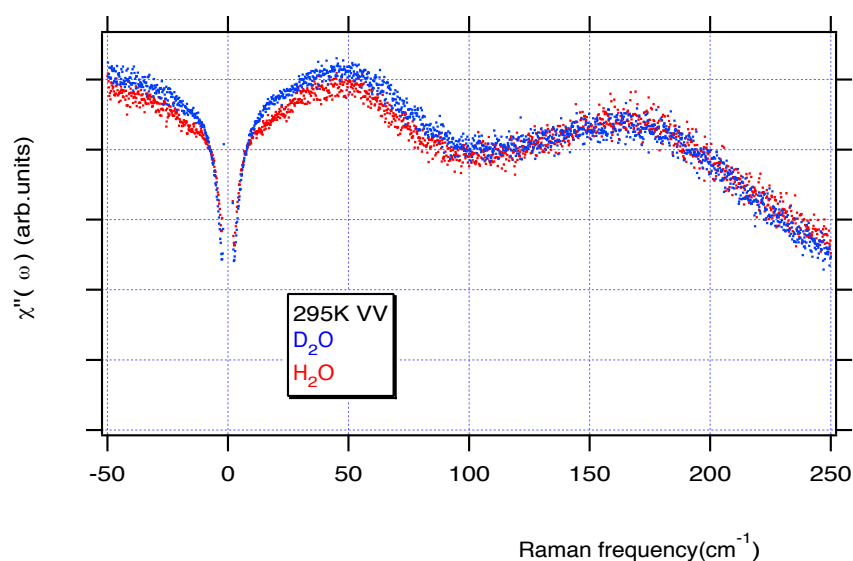


図 1.1: H_2O と D_2O の低振動数ラマンスペクトル

5.2 解析方法

水および電解質水溶液の低振動数ラマンスペクトルは、これまで Cole-Cole 型の緩和モードと減衰振動モード 2 つの重ね合わせで fitting をしてきた。しかし、Cole-Cole 型の緩和モードを使った fitting 解析では、水の 50 cm^{-1} のモードの温度変化に問題点が残っていた。つまり、温度上昇とともに 180 cm^{-1} のモードは四面体的構造が壊れるとともに、幅が大きくなっていくのに対し、 50 cm^{-1} のモードは、高温までモードがしっかり残るので、その説明が困難であった [13, 14]。また、Cole-Cole 型の緩和関数は tail が高振動数部分まで長くひくことが知られており、いわゆる sum rule を満足していないことが指摘されてきた [15, 16, 17]。

そこで、これらの問題を解決するため、天羽らは柴田らによって解析解が示された MRT 型緩和モデル (Multiplier random teregraph (MRT) model) [19] を用いる事を提唱してきた。通常、緩和の問題で用いられる Debye 型の緩和関数は、電気双極子の回転運動を表す Langevin 方程式に対して Overdamped limit (慣性項を無視) と Narrowing limit (熱揺らぎによるノイズが白色) を適用することで得られる。Overdamped limit は数 10 GHz 以下の周波数の低い領域ではよく成り立っているが、1 THz ($\sim 30 \text{ cm}^{-1}$) 以上の周波数領域では破れる。MRT 型緩和モデルは、この近似の破れと、熱揺らぎの相関の効果を実効的に取り入れた関数である。一般に誘電緩和の形は以下のように書ける。

$$\frac{\varepsilon(\omega) - \varepsilon_\infty}{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty} = 1 - i\omega v[i\omega] \quad (5.1)$$

MRT 型緩和モデルは $v[i\omega] = v[s]$ を具体的に連分数の形で与えられる。

$$v[i\omega] = v[s] = \frac{1}{s + \frac{N\tilde{\Delta}_0^2}{s + \tilde{\gamma} + \frac{2(N-1)\tilde{\Delta}_0^2}{s + 2\tilde{\gamma} + \frac{3(N-2)\tilde{\Delta}_0^2}{s + 3\tilde{\gamma} + \dots}}}} \quad (5.2)$$

$$\frac{N\tilde{\Delta}_0^2}{s + (N-1)\tilde{\gamma} + \frac{N\tilde{\Delta}_0^2}{s + N\tilde{\gamma}}}$$

$$N\Delta_0^2 = \Delta^2, \quad \tilde{\Delta}_0^2 = \Delta_0^2(1 - \sigma^2), \quad \tilde{\gamma} = \gamma - 2i\Delta_0\sigma, \quad \alpha_0 = \left(\frac{\Delta}{\gamma}\right)$$

この模型は、2 状態遷移模型が $\pm\Delta_0$ の値を取り、それを N 個重ね合わせた確率過程によって電気双極子の角速度が変調されるという模型である。 γ は 2 状態遷移模型の時間相関の逆数である。 $\sigma \neq 0$ のとき確率過程の分布に偏りがあることを示す。 $N \rightarrow \infty$ のとき Gaussian-Markovian limit となり、 $\alpha_0 \ll 1$ のとき narrowing limit となり、式 (5.2) は

$$v[s] \cong \frac{1}{s + \tau_r^{-1}} \quad (5.3)$$

となり、次式が得られる。

$$v(t) = e^{-t/\tau_r} (\tau_r = \gamma/\Delta^2) \quad (5.4)$$

これが Debye 型緩和である。つまり、この関数は Debye 型緩和の拡張になっている。

前述の通り、水の低振動数領域におけるラマンスペクトルは 50 cm^{-1} と 180 cm^{-1} にピークがある。本研究においてはこの 2 つのピークを Warlafen らと同様に、それぞれ水素結合を介した bending-like モード、stretching-like モードと考え、MRT 型緩和模型と、2 つの減衰振動

$$\chi''_j(\omega) = a_j \frac{\omega_j^2 \gamma_j \omega}{(\omega_j^2 - \omega^2)^2 + (\gamma_j \omega)^2} \quad (5.5)$$

$j = 1, 2$

との重ね合わせを fitting 関数として用いた。

$$\chi''(\omega) = A_{MRT} \chi''_{MRT}(\Delta_0, \alpha_0, \sigma, N; \omega) + \sum_{j=1}^2 a_j \chi''_j(\omega)(\omega_j, g_j : \omega) \quad (5.6)$$

特に今回の解析では、 $N = 1$ でスペクトルをよく再現できたので、 N の値を 1 に固定した。 $N = 1$ のときの緩和関数を次に示す。

$$v[s] = \frac{1}{s + \frac{\tilde{\Delta}_0^2}{s + \tilde{\gamma}}} \quad (5.7)$$

また、このモデルでは緩和時間が fitting パラメータに入っていないので、fitting から直接には緩和時間が求められない。そこで $v[s]$ を時間領域で表した

$$v(t) = \{\cosh(\tilde{\gamma}t/2\tilde{a}) + \tilde{a} \sinh(\tilde{\gamma}t/2\tilde{a})\}^N e^{-N\tilde{\gamma}t/2} \quad (5.8)$$

を用いてその絶対値が $\frac{1}{2}$ になるとき、つまり

$$|v(t)| - \frac{1}{2} = 0 \quad (5.9)$$

のときの t を系の緩和時間として求めた。

5.2.1 解析結果と考察

H_2O と D_2O の混合系の低振動数領域 ($0\sim 250\text{ cm}^{-1}$) のスペクトルに対する fitting 結果を図 2.1 に示す。ここでは代表的な 0、50、100 mol % のスペクトルのみを表した。横軸はラマン周波数、縦軸は動的感受率の虚部である。MRT 型緩和モード 1 つと振動モード 2 つで、測定したスペクトルをうまく再現できていることがわかる。

この fitting の成分において、数 cm^{-1} で最大値をとり、 100 cm^{-1} 前後で急激に強度が小さくなっているのが MRT 型緩和モード、 40 cm^{-1} のピークは水分子の水素結合を介した変角振動モード、 180 cm^{-1} は伸縮振動モードである。

次に、得られたパラメータの値を図 2.2 から図 2.8 に示す。

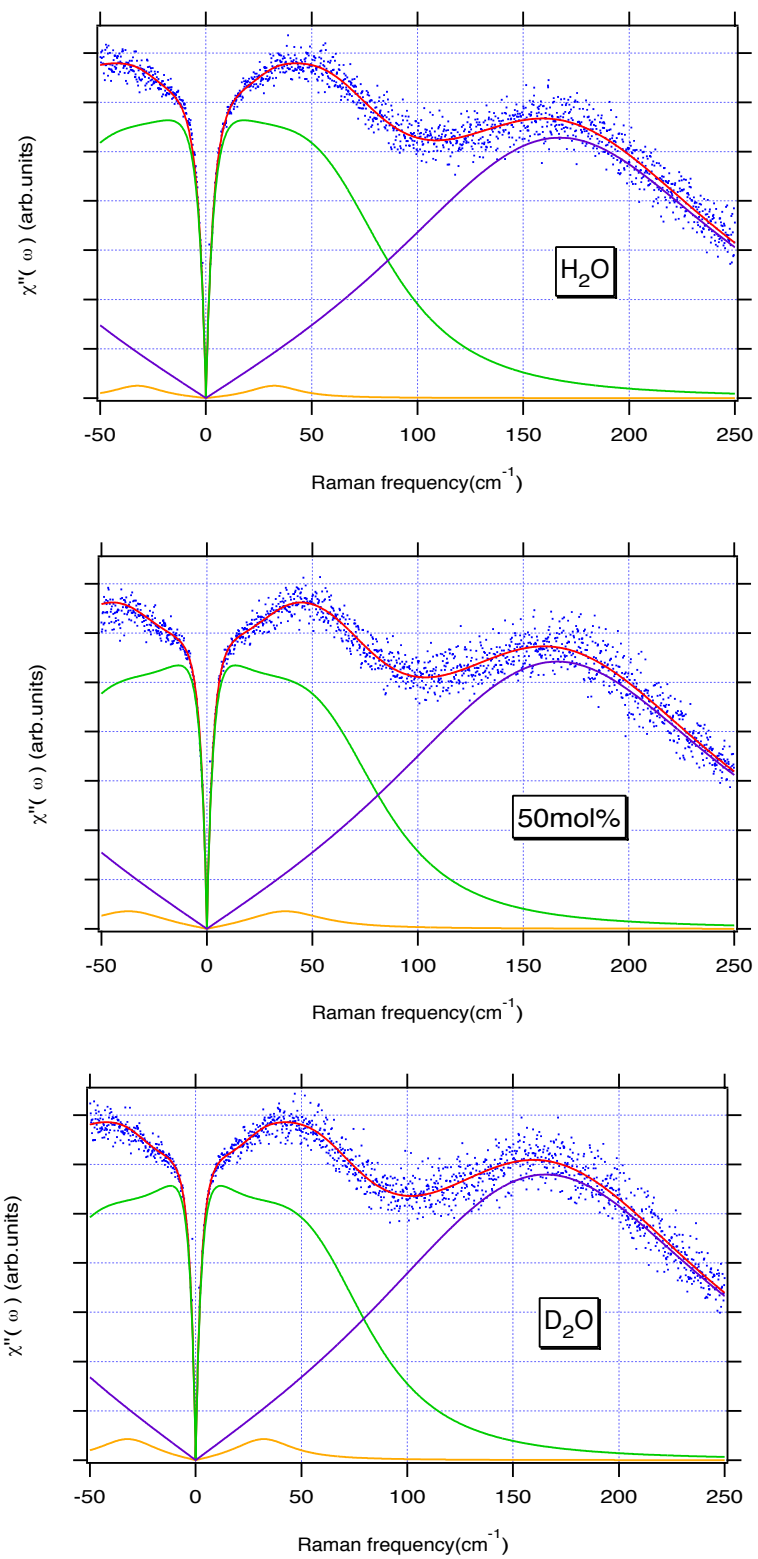


図 2.1: 混合系の低振動数領域における fitting 結果

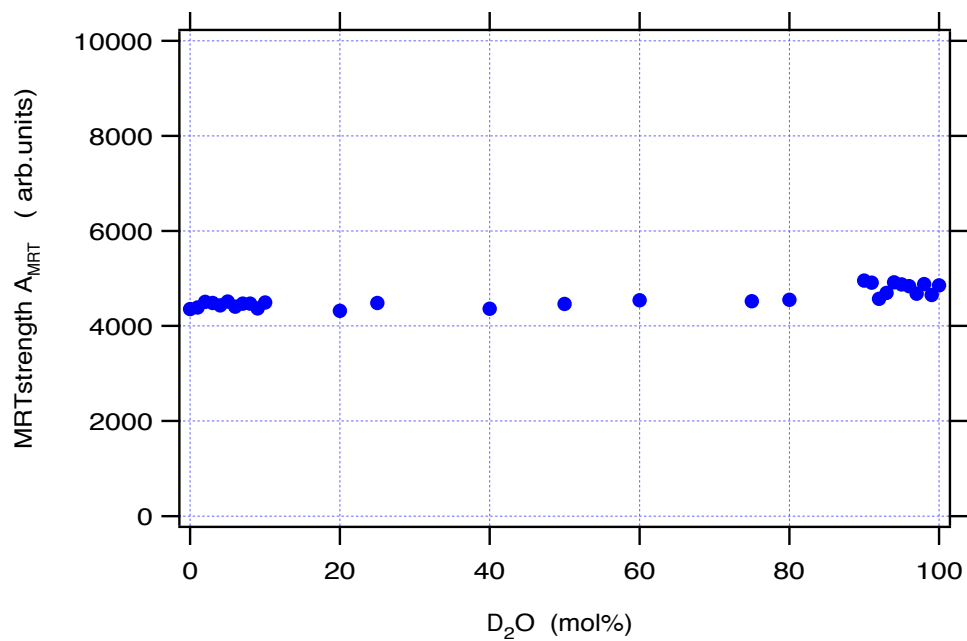


図 2.2: 緩和モードの強度の混合比依存性

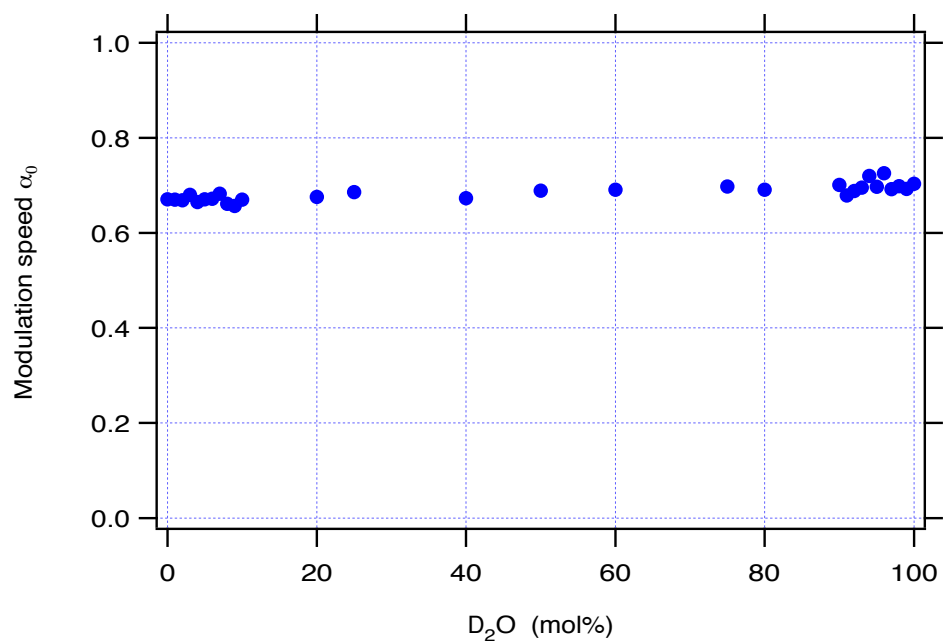


図 2.3: 熱浴のゆらぎの相関の混合比依存性

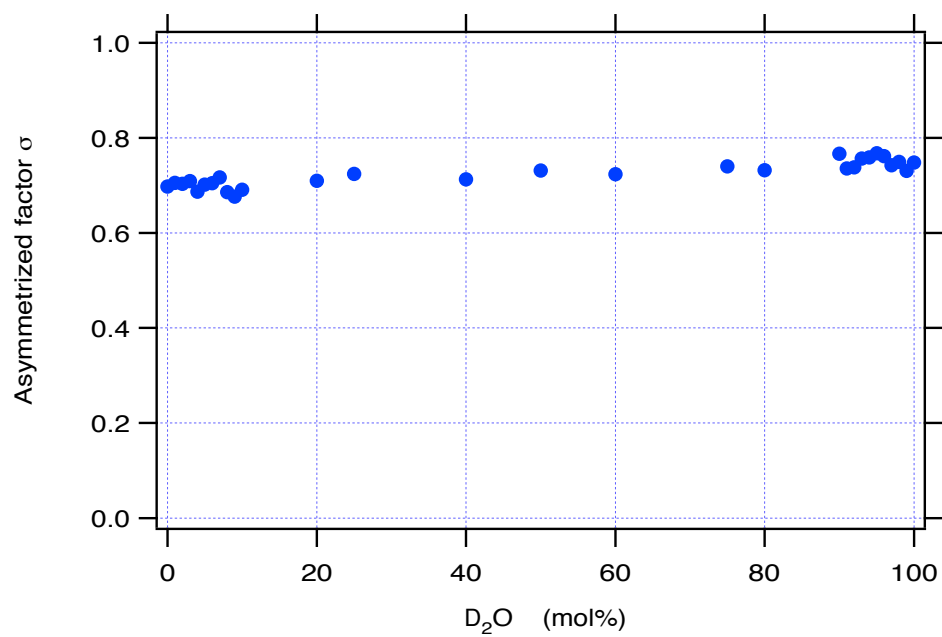


図 2.4: 二状態模型の角度の変調の混合比依存性

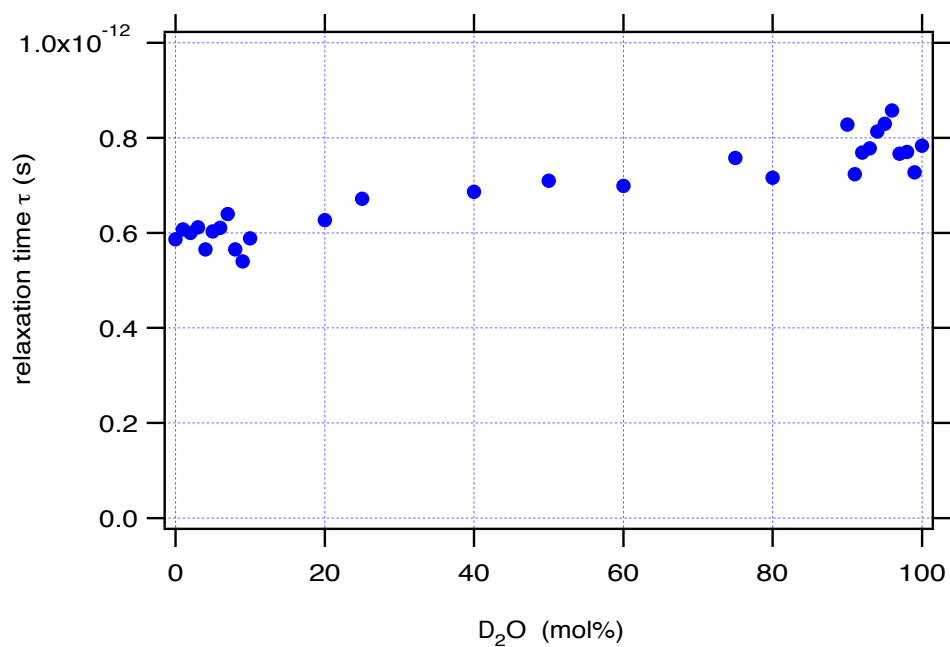


図 2.5: 緩和時間の混合比依存性

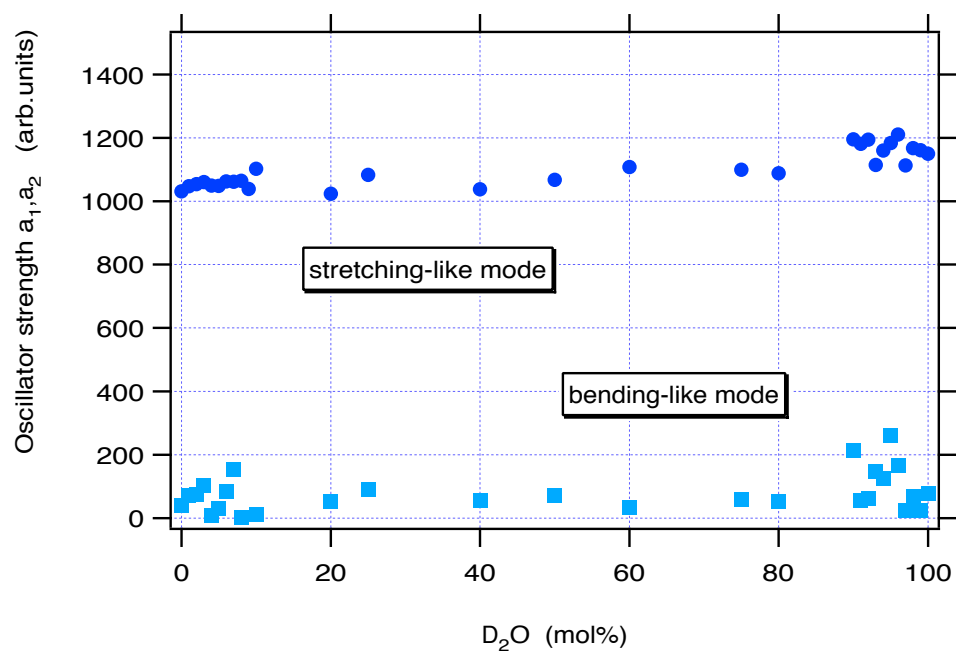


図 2.6: 振動モード強度の混合比依存性

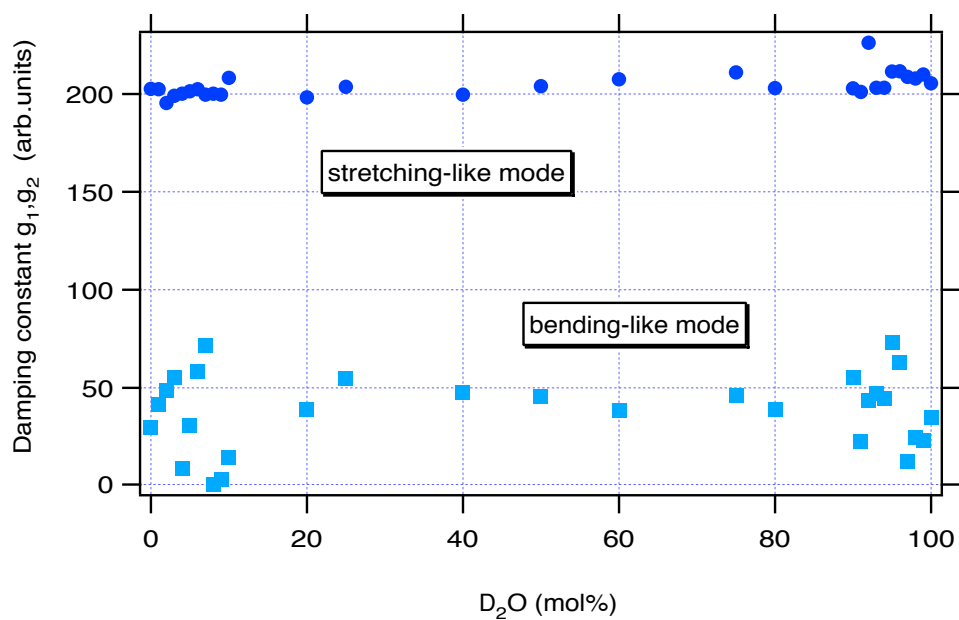


図 2.7: 振動モードの damping 定数の混合比依存性

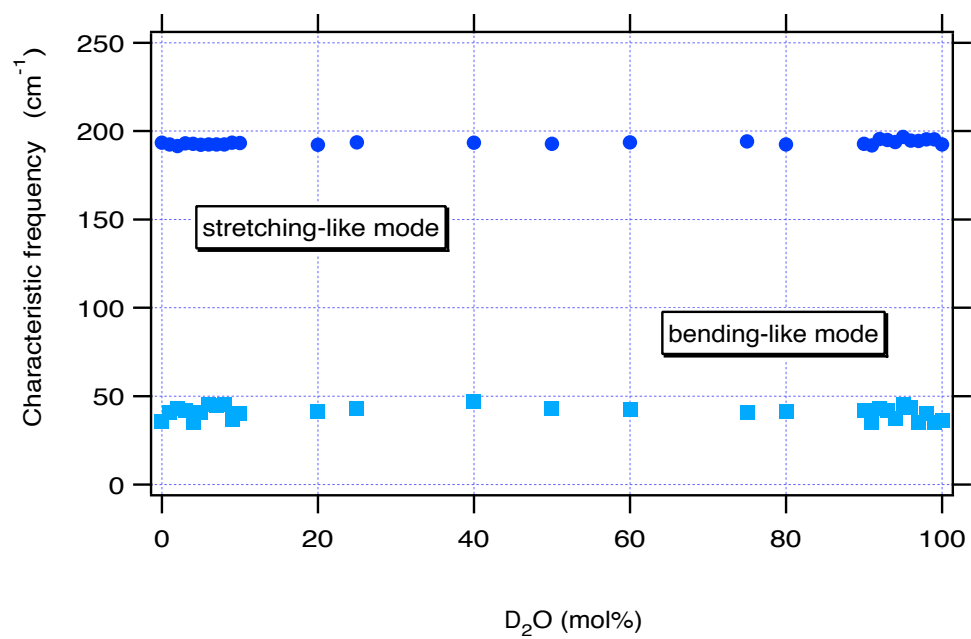


図 2.8: 振動モード特性振動数の混合比依存性

Fitting 解析の結果からわかること

- (a) D_2O の割合が大きくなるにつれ、緩和モード、および、stretching-like モードの強度が大きくなっているのに対し、bending-like モードの強度はほとんど変化しない (図 2.2、図 2.6)。測定したスペクトルでは (図 1.1)、 50 cm^{-1} 付近のピーク強度が、 D_2O の混合比とともに連続的に増加している。天羽らの同位体水の温度変化の実験から、室温では 50 cm^{-1} のピークに対する bending-like モードはほとんど寄与せず、緩和モード成分がそのほとんどを担っていることがわかっている [18] ことから、測定したスペクトルの 50 cm^{-1} のピーク強度の変化は、緩和モード成分の強度の変化によるものといえる。また、緩和モードの強度と stretching-like モードとの強度比は混合比に対しほとんど一定であった。ラマン散乱は、四極子の揺らぎを測定する実験方法であるから、強度の変化から直接、分子の運動の様子を予想することは難しい。しかし、今回得られた結果から、 H_2O 、 D_2O 、 HDO の 3 種の分子を混合した際、混合比に関わらず、分子間の運動に劇的な変化がないことがわかる。一方、bending-like モードの強度はほとんど変化しないが、強度自体が室温では小さいため議論からはずす。

- (b) 揺らぎの相関を表す α_0 (久保数) の値と σ の値は、 D_2O の割合が大きくなるにつれ、わずかに大きくなった (図 2.3、図 2.4)。 α_0 の値が大きいうことは D_2O の方がノイズの有色性が強く、つまり熱揺らぎの相関が強いということである。

考えている四面体構造が消滅した後、はっきりとは振動と見えない運動が、緩和に対する熱浴の役目を担っていると思われるので、熱揺らぎの相関が強いということは、熱浴側に分子間振動のなごりが多く残っていると考えられる。すなわち、水素結合が切れたものの、その影響が残っているということである。

σ の直感的な物理的意味は考えにくいですが、変化がわずかだという事は、 H_2O と D_2O の混合によって緩和モードに大きな変化はないことの一つのあらわれと考えることが出来る。

- (c) 緩和時間 τ の値は混合系中の D_2O の割合が大きくなるにつれて、大きくなった。つまり緩和時間が長くなった (図 2.5)。これは H_2O より D_2O の方が水素結合が強いため、その寿命が長くなったためと思われる。 H_2O と D_2O の諸性質を図 2.9 に示す。 D_2O の凝固点と沸点はいずれも H_2O より大きく、これらは水素結合が D_2O の方が強い事を示す。また、Nemethy らによる $25\text{ }^\circ\text{C}$ で水素結合の数が D_2O のほうが H_2O より 4 % 多いという報告もあり、本研究の結果と一致する。天羽らが 4 種類の同位体水 (H_2O 、 D_2O 、 $H_2^{18}O$ 、 $D_2^{18}O$) の温度変化の解析を同じモデルを用いて行っている (図 2.10)。全温度領域において H_2O より D_2O のほうが緩和時間が長い。しかし、温度上昇に対す

るふるまいは、 H_2O と D_2O で似ていることから、両者の緩和機構はもともと同じであって、それらを混合させても変化しないことが確認できる。

動的性質	各 性 質
回転の相関時間	$\tau_D(\text{D}_2\text{O})/\tau_D(\text{H}_2\text{O}) = 1.22 \pm 0.01$
	$\tau_O(\text{D}_2\text{O})/\tau_O(\text{H}_2\text{O}) = 1.28 \pm 0.02$
	$\tau_H(\text{D}_2\text{O})/\tau_H(\text{H}_2\text{O}) = 1.26 \pm 0.05$
誘電緩和時間	$\tau_{\text{die1}}(\text{D}_2\text{O})/\tau_{\text{die1}}(\text{H}_2\text{O}) = 1.27$
粘度	$\eta(\text{D}_2\text{O})/\eta(\text{H}_2\text{O}) = 1.23$
自己拡散係数	$D(\text{H}_2\text{O})/D(\text{D}_2\text{O}) = 1.228$

図 2.9: H_2O と D_2O の諸性質 [2]

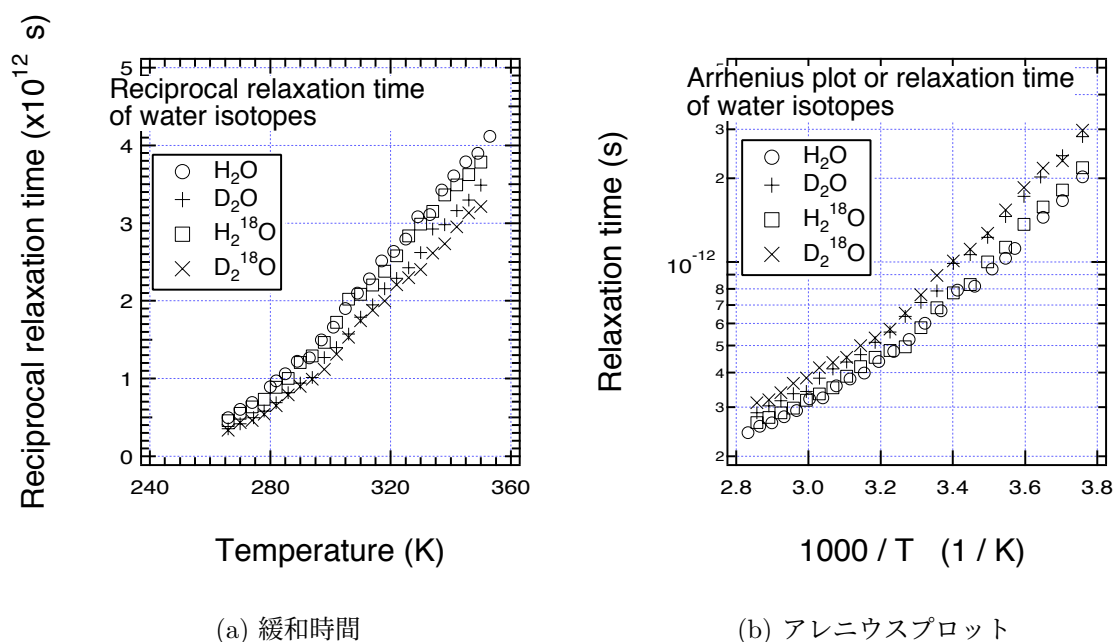


図 2.10: 同位体水の fititng パラメータの温度変化 [18]

- (d) 振動モードの減衰定数および特性振動数は混合比に対しほとんど値は変わらなかった (図 2.7、図 2.8)。この結果は天羽らの室温での実験結果とよく一致する (図 2.11、図 2.12)。特に、振動モードの特性振動数に関してはそのことがはっきり出ている。水素結合の強さが異なるのに、特性振動数が一定の値をとることは、大変興味深い結果であり、この理由の解明は今後の課題である。

一方、天羽らの実験結果より、 190 cm^{-1} のピークは、酸素が動いている振動によることがわかっている。少なくとも、 190 cm^{-1} のピークは、水素が動

いていない振動に起因しているといえる。このことは、非干渉性中性子散乱の実験結果からも支持されている [20]。

以上のことから、 H_2O 、 D_2O のラマンスペクトルの 50 cm^{-1} は水素結合を介した水分子間の bending-like モード、 190 cm^{-1} は stretching-like モードであることの確認ができた。また、混合系についてもこの解釈を適用できることがわかった。

また、 300 K 以上の 50 cm^{-1} のピークの消失について、Hasted らの遠赤外の実験（図 2.13）と、天羽らのラマン散乱の実験が一致していることから、低振動数領域において、このモデルの適用は信頼がおける [21]。

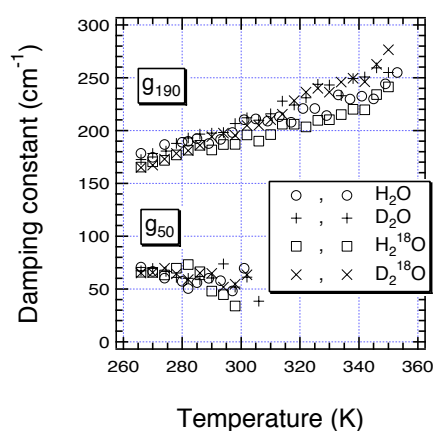
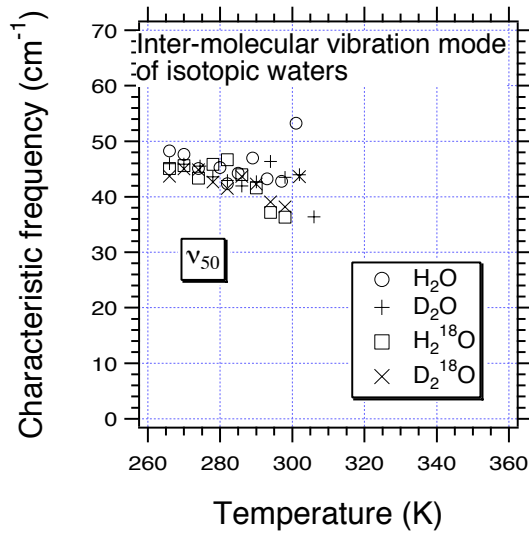
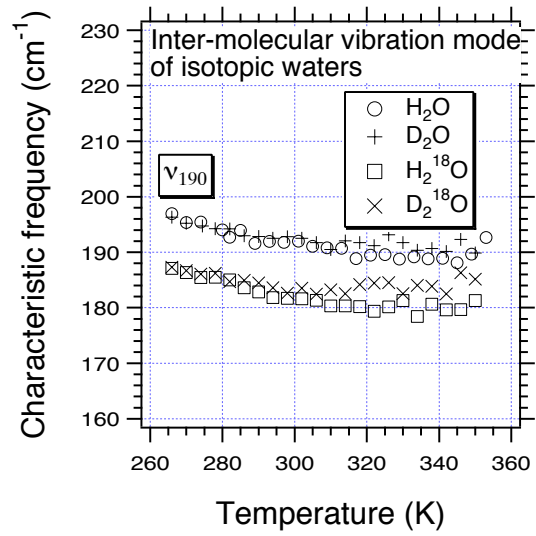


図 2.11: 同位体水の振動モードの減衰定数 [18]



(a) stretching-like モード



(b) bending-like モード

図 2.12: 同位体水の振動モードの特性振動数 [18]

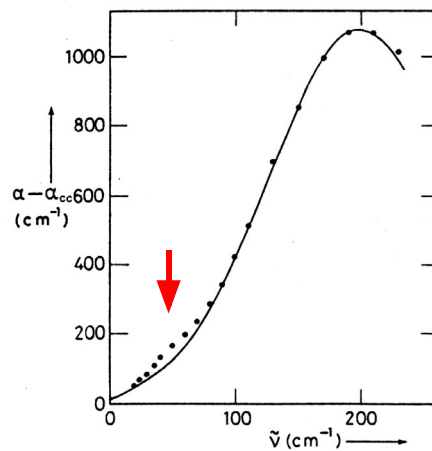


Fig. 3. The measured power absorption spectrum of water up to 230 cm^{-1} at 293 K shown plotted as circles. The continuous curve represents the best fit of eq. (2) to the data set.

図 2.13: Hasted らによる水の遠赤外吸収 [21]

(e) Callagham らの実験 (図 2.14) によると、 H_2O の自己拡散係数は D_2O の濃度が増すにつれて減少しているが、 $10 \text{ mol } \%$ 以下の領域での減少が $10 \text{ mol } \%$ 以上の領域に比べて大きいことがわかっている [22]。この結果は H_2O に少

量の D_2O を加えたときの水の構造変化が大きいことを示唆するが、今回の実験では特にそのような現象は観測されず、全てのパラメータの値は混合比に対して、直線的に変化した。

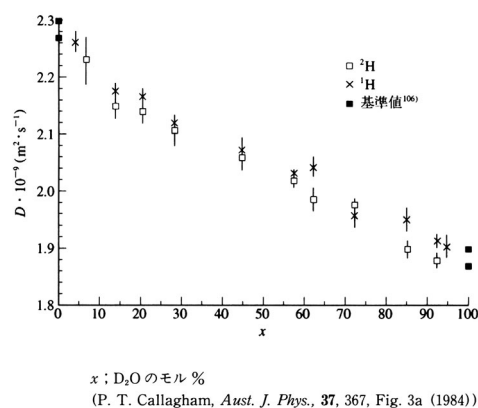


図 2.14: 混合溶液系の水の自己拡散係数 (25 °C) [22]

まとめ

全てのパラメータの値は混合比とともに直線的にわずかに変化、もしくは全く変化しなかった。このことから、 H_2O と D_2O を混合させても、その混合比に関わらず 5 個の水分子の歪んだ四面体の生成消滅を考えることで分子間振動は説明できる。また、水の分子間の運動に対して、 H_2O と D_2O と HDO の分子としての個別の特性はほとんど影響を与えないことがわかった。

第6章 高振動数領域

6.1 実験結果と考察

H_2O 、 D_2O および混合系（50 mol % D_2O ）について、高振動ラマンスペクトル（ $0\text{ cm}^{-1}\sim 4000\text{ cm}^{-1}$ ）を測定した。得られたスペクトルを図 1.1～図 1.3 に示す。

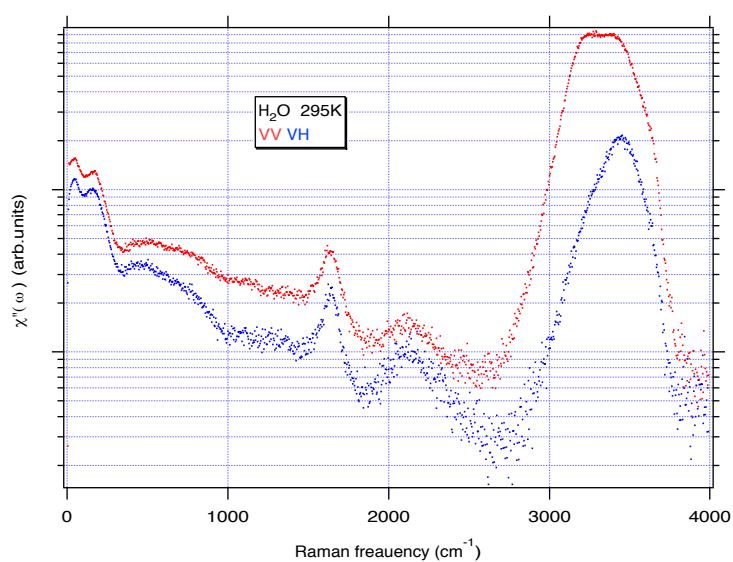


図 1.1: H_2O の室温におけるスペクトル

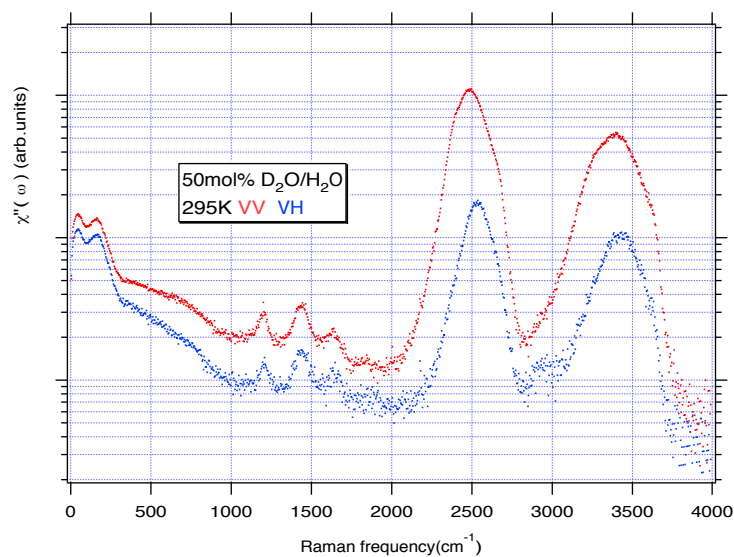


図 1.2: 50mol %混合系の室温におけるスペクトル

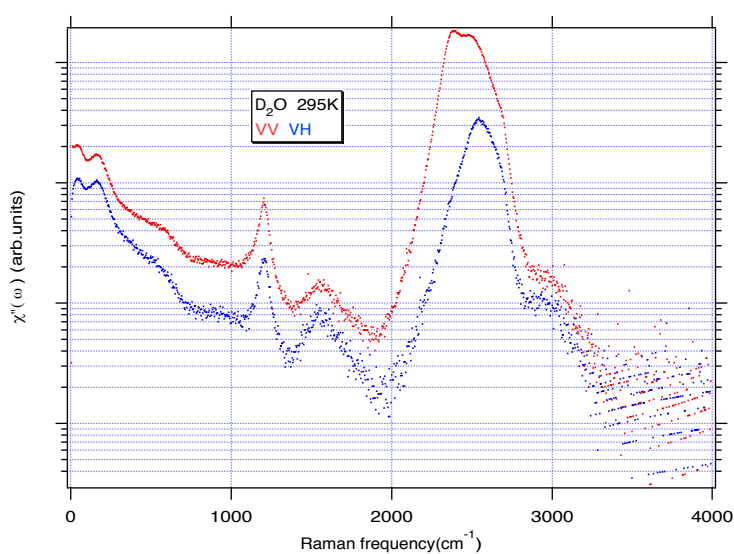


図 1.3: D₂O の室温におけるスペクトル

3つのスペクトルに共通して、300～800 cm^{-1} にブロードなバンドが見られる。 H_2O 、混合系スペクトルに 3400 cm^{-1} を中心とした O-H 伸縮振動モード、同様に D_2O 、混合系スペクトルに 2400 cm^{-1} を中心とした O-D 伸縮振動モードがある。 H_2O スペクトルの 1600 cm^{-1} 、 D_2O スペクトルの 1200 cm^{-1} に、それぞれ、変角振動と思われるモードが見られる。

ここで H_2O スペクトルと D_2O スペクトルの和を求め、混合系スペクトルと比較する。(図 1.4)

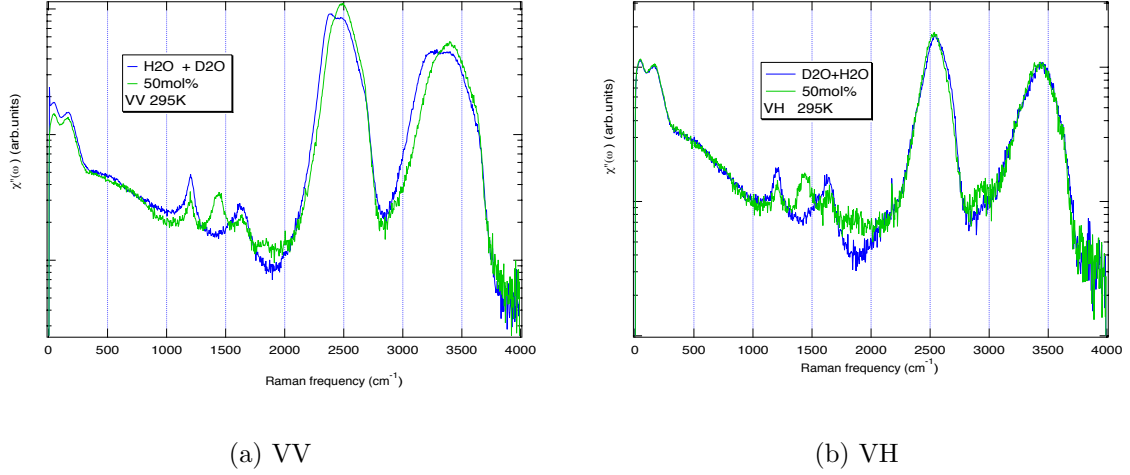


図 1.4: $\text{H}_2\text{O}+\text{D}_2\text{O}$ スペクトルと混合系スペクトルの比較

一見、混合系スペクトルは H_2O スペクトルと D_2O スペクトルの重ね合わせで再現できそうだが、図 1.4 からわかるように、混合系スペクトルの 1500 cm^{-1} 付近に、 H_2O にも D_2O にも見られないピークがある。これは H_2O と D_2O を混合したことによって生じた HDO 分子の変角振動モードと思われる。また、 H_2O 、 D_2O に比べて 3400 cm^{-1} 、 2400 cm^{-1} 付近の伸縮振動モードのピーク幅が、狭いことがわかる。 HDO 分子固有のピークを明らかにするために、次の方法で純 HDO スペクトルを求めた。

50 mol % 混合系中には H_2O 、 D_2O 、 HDO が確率的に 1:1:2 の存在比で共存していると思われる (図 1.5)。従って、混合系スペクトルから、 H_2O スペクトルと D_2O スペクトルの和の 0.5 倍を引き、この差を純 HDO スペクトルとした。(式 6.1)

$$I_{\text{pureHDO}} = I_{\text{mixture}} - C_{(C=0.5)}(I_{\text{H}_2\text{O}} + I_{\text{D}_2\text{O}}) \quad (6.1)$$

ただし、 I_{pureHDO} 、 I_{mixture} 、 $I_{\text{H}_2\text{O}}$ 、 $I_{\text{D}_2\text{O}}$ はそれぞれ、得られる純 HDO スペクトル、混合系スペクトル、 H_2O スペクトル、 D_2O スペクトルである。この結果得られた純 HDO スペクトルを図 1.6 に示す。

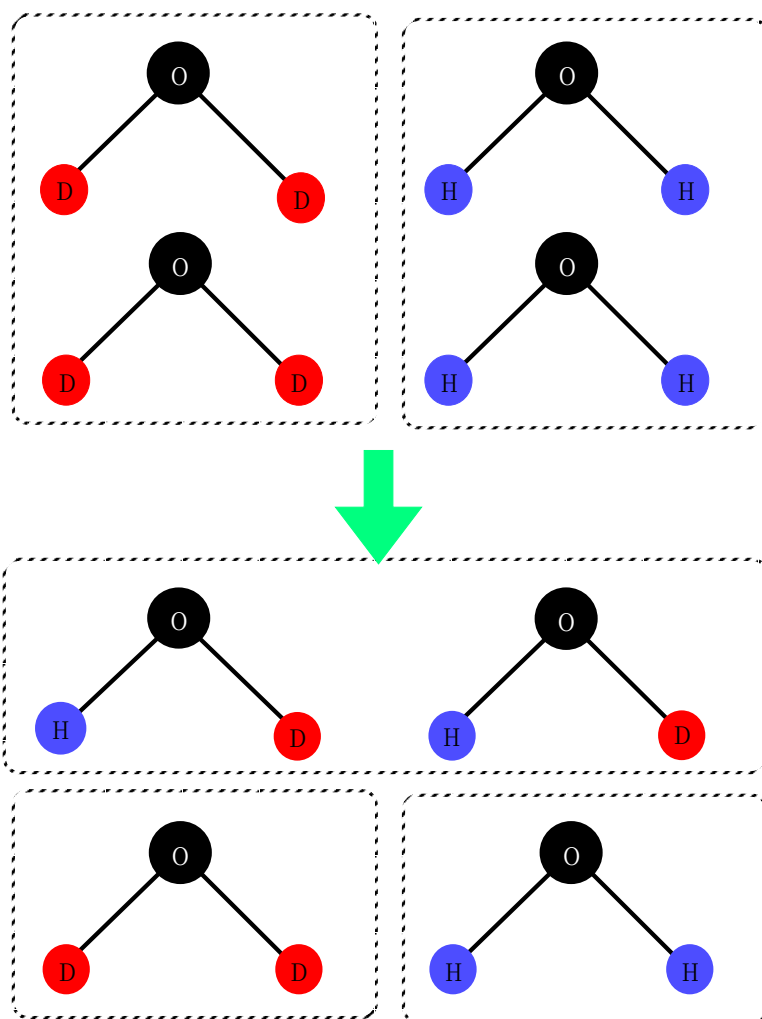


図 1.5: 混合系中の分子の存在比

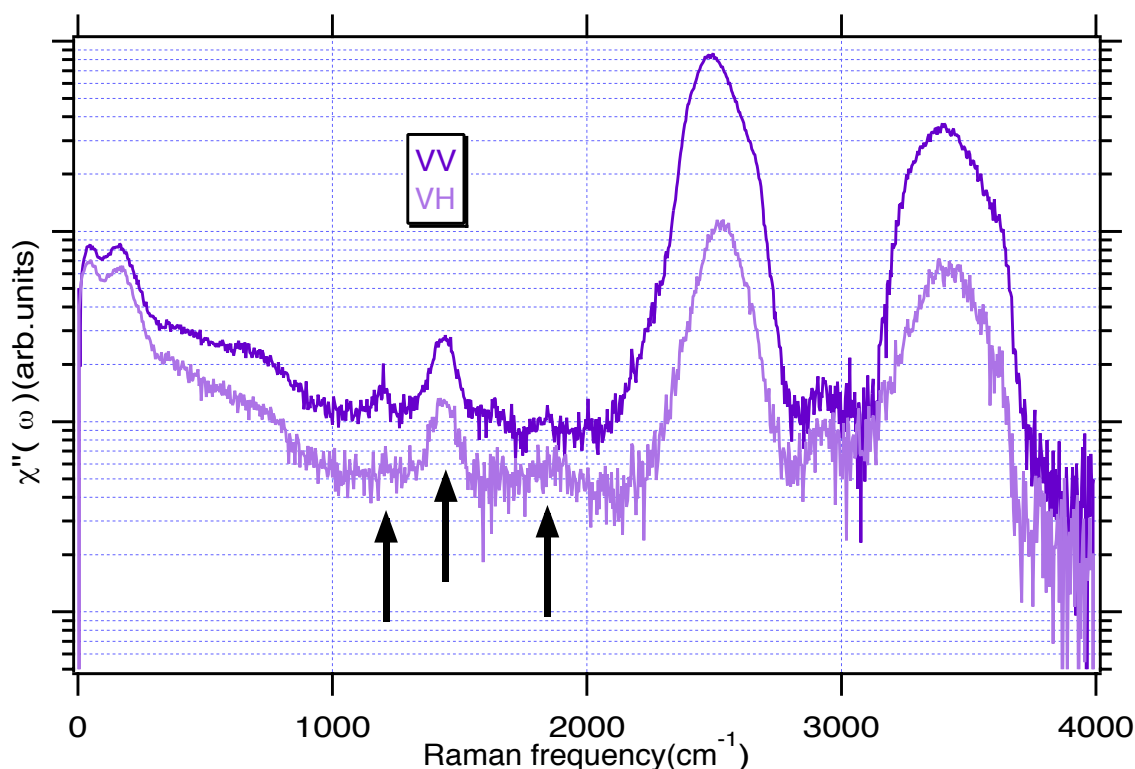


図 1.6: 純 HDO スペクトル

さて、ここで前述の従来の水のラマンスペクトルの解釈をこの純 HDO スペクトルに適用すると、 300 cm^{-1} から 800 cm^{-1} が束縛回転モード、 1450 cm^{-1} が HDO 分子の変角振動モード、 2500 cm^{-1} 付近が O-D 伸縮振動モード、 3400 cm^{-1} 付近が O-H 伸縮振動モードである。さらに、 1450 cm^{-1} の左右、 1170 cm^{-1} と 1840 cm^{-1} にピークが存在している。3つのピークが混合系スペクトルからなくなるように、式 1.5 の C の値を変えてスペクトルを計算し直しても、この2つのピークがなくなり、かつスペクトルが常に正の値をとるような C の値は存在しなかった。そのため、この3つのピークはやはり HDO 分子のなんらかの運動を表していると思われる。H₂O、D₂O 分子の変角振動モードがそれぞれ、 1645 、 1215 cm^{-1} であるから、3つのピークのうち、HDO 分子の変角振動モードと考えられるのは 1450 cm^{-1} のみである。しかし、 1450 cm^{-1} が HDO 分子の変角振動モードであるとする、 1900 cm^{-1} 付近に、束縛回転モードとの結合音が存在するはずだが、そのようなピークは見られなかった。また、変角振動モードの倍音が 2900 cm^{-1} となり、O-H 伸縮振動モード、O-D 伸縮振動モードの Fermi 共鳴は起こっていないことになる。

以上のことから、この、束縛回転との結合音という解釈は HDO スペクトルには

適用できなかった。低振動数領域における解析の結果、 H_2O 、 D_2O 、 HDO は分子間では同じふるまいをしており、1つのモデルで再現できたことから、高振動数領域においても、1つのモデルで3つのスペクトルを説明できるほうが自然である。そこで、我々は低振動数領域と同様に、水分子が四面体的構造をとっている、という前提に基づいて GF 行列法を用いて混合系スペクトル、 H_2O スペクトル、 D_2O スペクトルに対して解釈を試みた。このピークは以前から問題視されており、現在行われている *ab initio* 分子軌道計算、MD 計算でも解決できていない。

6.2 GF行列法による解析

6.2.1 解析方法

ここで、今回ラマンスペクトルの解析に用いたGF行列法について説明する。 T_d 対称の正四面体分子の基準振動モードは次の4つである。分子が歪んでその対称性が落ちると、振動モードの縮重が解け、 C_{2V} 、 C_1 については9個の基準振動モード発生する（図 2.1）[23, 24]。

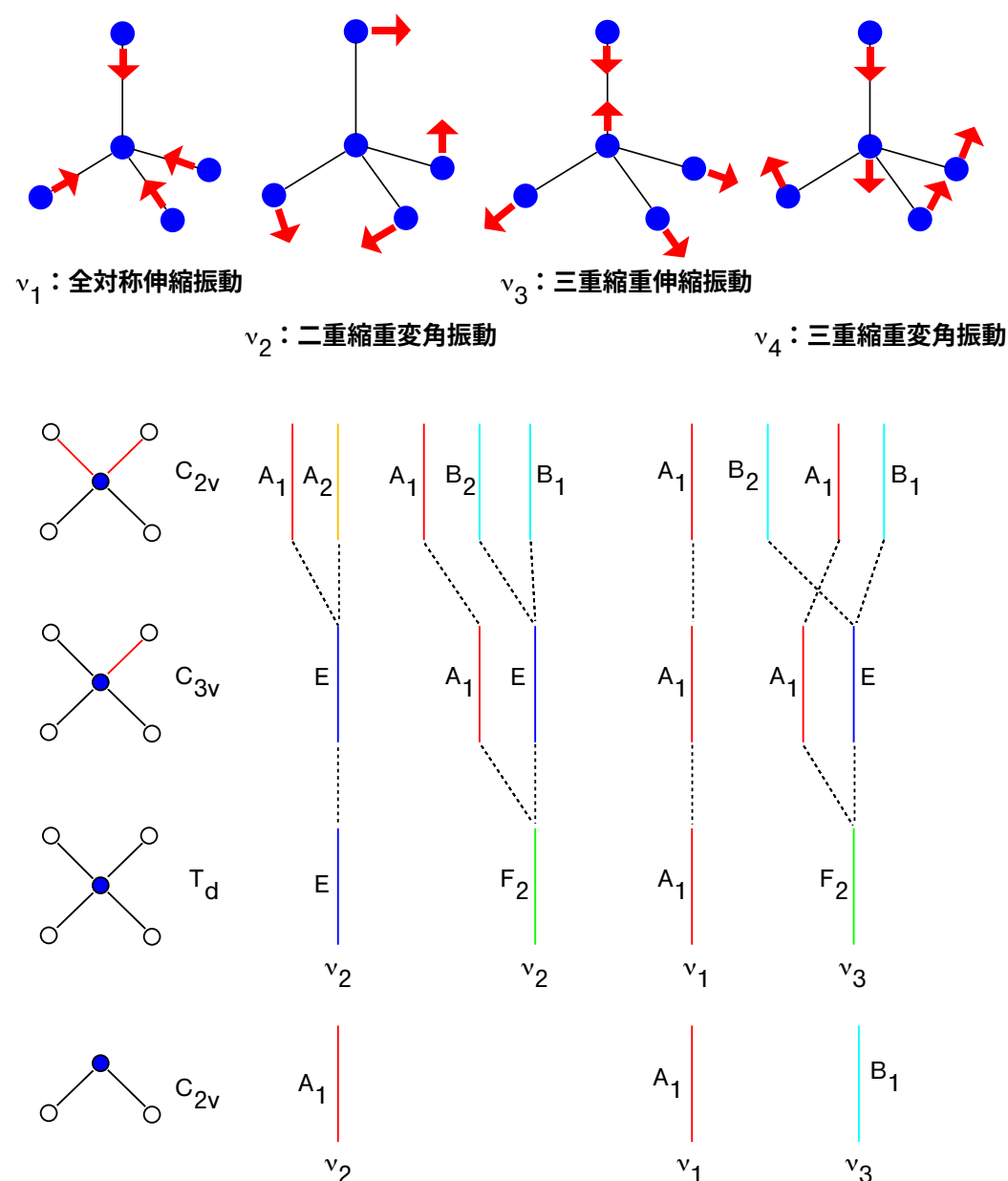
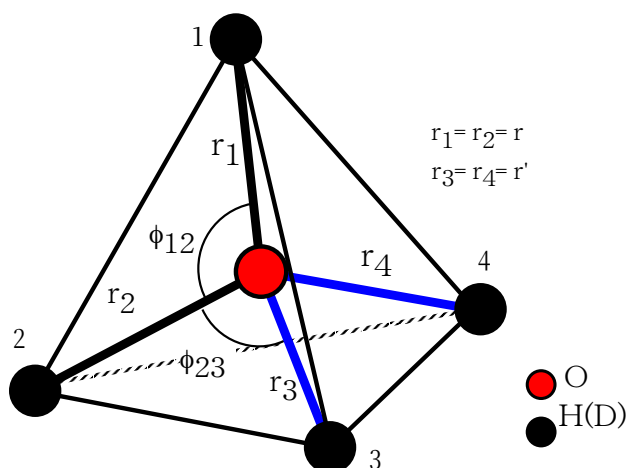


図 2.1: 水分子の基準振動モード

分子内座標

水素結合を介してペンタマーを構成している水分子を1つの四面体分子と考え、図6.2.1のように、四面体の頂点に位置する水素原子にそれぞれ1から4の番号をつけ、 H_1 から H_4 とする。また、分子内座標 r_i 、 ϕ_{ij} 、 q_{ij} をとる。 H_1 と H_2 は共有結合によって、 H_3 と H_4 は水素結合によって酸素原子とつながっていると考え、結合長をそれぞれ $r_1 = r_2 = r$ 、 $r_3 = r_4 = r'$ とした。



位置エネルギー

この分子内座標を用いると、 C_{2V} および C_1 対称性の分子の位置エネルギーは以下のように表すことができる。

- C_{2V} 対称性

$$\begin{aligned}
 2V = & K_1 (\Delta r_1^2 + \Delta r_2^2) + K_2 (\Delta r_3^2 + \Delta r_4^2) \\
 & + H r^2 (\Delta \phi_{12})^2 \\
 & + H' r r' (\Delta \phi_{23}^2 + \Delta \phi_{14}^2 + \Delta \phi_{13}^2 + \Delta \phi_{24}^2) \\
 & + H'' r'^2 (\Delta \phi_{34})^2 \\
 & + F \sum (\Delta q_{ik})^2 \\
 & + \kappa \left(\frac{3\sqrt{2}}{4} \sum (\Delta \phi_{ik})^2 + \frac{\sqrt{2}}{2} \sum (\Delta \phi_{ik})(\Delta \phi_{il}) \right) \quad (6.2)
 \end{aligned}$$

- C_1 対称性

$$\begin{aligned}
2V = & K_1 (\Delta r_1^2) + K_2 (\Delta r_2^2) + K_3 (\Delta r_3^2) + K_4 (\Delta r_4^2) \\
& + H r^2 (\Delta \phi_{12})^2 \\
& + H' r r' (\Delta \phi_{23}^2 + \Delta \phi_{14}^2 + \Delta \phi_{13}^2 + \Delta \phi_{24}^2) \\
& + H'' r'^2 (\Delta \phi_{34})^2 \\
& + F \sum (\Delta q_{ik})^2 \\
& + \kappa \left(\frac{3\sqrt{2}}{4} \sum (\Delta \phi_{ik})^2 + \frac{\sqrt{2}}{2} \sum (\Delta \phi_{ik}) (\Delta \phi_{il}) \right) \quad (6.3)
\end{aligned}$$

ここで、 K_1 、 K_2 、 K_3 、 K_4 は酸素原子と水素原子の伸縮振動に対する力の定数、 H 、 H' 、 H'' は酸素原子を中心とした2つの水素原子の変角振動 (H-O-H) に対する力の定数である。 F は酸素原子どうしの非結合原子間の反発力を表し、 K や H ほど直感的ではないが、非結合の酸素原子が許される範囲ないでお互いに遠ざかろうとする力と考えることができる。この F の値が大きいほど対称性のよい正四面体を保とうとする性質が強くなるということである。

κ は分子内抗力と呼ばれる GF 行列法に特有な力で、位置エネルギーを、分子内座標 r_i 、 ϕ_{ij} 、 q_{ij} で表したとき、これら全てが互いに独立でないために導入された未定係数である。

位置エネルギーを分子内座標 R と 10 行 10 列の F 行列を用いて書き換える。(F 行列については付録に示す。)

$$2V = R F \tilde{R} \quad (6.4)$$

$$\tilde{R} = [\Delta r_1 \quad \Delta r_2 \quad \Delta r_3 \quad \Delta r_4 \quad \Delta \phi_{12} \quad \Delta \phi_{13} \quad \Delta \phi_{14} \quad \Delta \phi_{23} \quad \Delta \phi_{24} \quad \Delta \phi_{34}] \quad (6.5)$$

運動エネルギー

つぎに、運動エネルギーを直交座標を用いた速度で記述する。 m_0 は中心の酸素原子の質量、 m_1 、 m_2 は共有結合している水素原子の質量、 m_3 、 m_4 は水素結合している水素原子の質量である。 C_{2V} 対称性のときは、 $m_1=m_2=m$ 、 $m_3=m_4=m'$ とした。

$$\begin{aligned}
2T = & m_0 (\dot{x}_0^2 + \dot{y}_0^2 + \dot{z}_0^2) \\
& + m_1 (\dot{x}_1^2 + \dot{y}_1^2 + \dot{z}_1^2) \\
& + m_2 (\dot{x}_2^2 + \dot{y}_2^2 + \dot{z}_2^2)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& +m_3(\dot{x}_3^2 + \dot{y}_3^2 + \dot{z}_3^2) \\
& +m_4(\dot{x}_4^2 + \dot{y}_4^2 + \dot{z}_4^2) \\
& = \dot{X}M\dot{\tilde{X}}
\end{aligned} \tag{6.6}$$

$$\tilde{X} = [x_0 \quad y_0 \quad z_0 \quad x_1 \quad y_1 \quad z_1 \quad x_2 \quad y_2 \quad z_2 \quad x_3 \quad y_3 \quad z_3 \quad x_4 \quad y_4 \quad z_4] \tag{6.7}$$

$$M = \begin{bmatrix} m_0 & 0 & \dots & \dots & \dots & 0 \\ 0 & m_0 & 0 & \dots & \dots & \vdots \\ \vdots & 0 & m_0 & 0 & \dots & \vdots \\ \vdots & \vdots & 0 & m_1 & 0 & \vdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & m_4 \end{bmatrix} \tag{6.8}$$

これを位置エネルギーと同様に、分子内座標 R を用いて書き換えることを考える。 R と X の変換行列 B と G 行列を用いて運動エネルギーを分子内座標で式 6.11 のように書き換える。 $(B、G$ 行列については付録に示す。)

$$R = BX \tag{6.9}$$

$$G = BM^{-1}\tilde{B} \tag{6.10}$$

$$2T = \dot{R}G^{-1}\tilde{\dot{R}} \tag{6.11}$$

対角化

こうして分子内座標 R で表した四面体分子の振動に対する運動エネルギー T と位置エネルギー V を用いて、Lagrange の方程式をたてると 6.16 式のような永年方程式を得ることができる。

$$2V = RF\tilde{R} \tag{6.12}$$

$$2T = \dot{R}G^{-1}\tilde{\dot{R}} \tag{6.13}$$

$$L = T - \dot{V} \tag{6.14}$$

$$\frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{\partial L}{\partial \dot{R}} \right) - \frac{\partial L}{\partial R} = 0 \tag{6.15}$$

$$|GF - E\lambda| = 0 \quad (6.16)$$

ここで C_{2V} 対称性においては、次に示すような分子内対称座標 S を用いて、 GF 行列を簡略化することができる。この分子内対称座標 S の変換行列を U とすると (式 6.19)、この U 行列で G 行列、 F 行列をそれぞれ式、式のように部分対角化し、簡略化された G_S 、 F_S 行列を求める。

$$\begin{aligned}
S_1 &= \Delta(r_1 + r_2 + r_3 + r_4)/2 \\
S_2 &= \Delta(\phi_{12} + \phi_{13} + \phi_{14} + \phi_{23} + \phi_{24} + \phi_{34})/\sqrt{6} \\
S_3 &= \Delta(r_1 + r_2 - r_3 - r_4)/2 \\
S_4 &= \Delta(\phi_{12} - \phi_{34})/\sqrt{2} \\
S_5 &= \Delta(2\phi_{12} - \phi_{13} - \phi_{14} - \phi_{23} - \phi_{24} + 2\phi_{34})/\sqrt{12} \\
S_6 &= \Delta(\phi_{13} - \phi_{14} + \phi_{23} + \phi_{24})/2 \\
S_7 &= \Delta(r_1 - r_2)/\sqrt{2} \\
S_8 &= \Delta(\phi_{13} + \phi_{14} - \phi_{23} - \phi_{24})/2 \\
S_9 &= \Delta(r_3 - r_4)/\sqrt{2} \\
S_{10} &= \Delta(\phi_{13} - \phi_{14} + \phi_{23} - \phi_{24})/2
\end{aligned} \quad (6.17)$$

$U =$

$$\begin{bmatrix}
\frac{1}{2} & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
0 & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{\sqrt{6}} & \frac{1}{\sqrt{6}} & \frac{1}{\sqrt{6}} & \frac{1}{\sqrt{6}} & \frac{1}{\sqrt{6}} & \frac{1}{\sqrt{6}} \\
\frac{1}{2} & \frac{1}{2} & -\frac{1}{2} & -\frac{1}{2} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
0 & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 & 0 & 0 & 0 & -\frac{1}{\sqrt{2}} \\
0 & 0 & 0 & 0 & \frac{2}{\sqrt{12}} & -\frac{1}{\sqrt{12}} & -\frac{1}{\sqrt{12}} & -\frac{1}{\sqrt{12}} & -\frac{1}{\sqrt{12}} & \frac{2}{\sqrt{12}} \\
0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{2} & -\frac{1}{2} & -\frac{1}{2} & \frac{1}{2} & 0 \\
\frac{1}{\sqrt{2}} & -\frac{1}{\sqrt{2}} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & -\frac{1}{2} & -\frac{1}{2} & 0 \\
0 & 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} & -\frac{1}{\sqrt{2}} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{2} & -\frac{1}{2} & \frac{1}{2} & -\frac{1}{2} & 0
\end{bmatrix} \quad (6.18)$$

$$S = UR \quad (6.19)$$

$$G_S = UG\tilde{U} \quad (6.20)$$

$$G_S = \begin{bmatrix} A & E & & & & & & \\ E & B & F & G & & & & \\ & F & C & H & & & & \\ & G & H & D & & & & \\ & & & & I & & & \\ & & & & & J & K & \\ & & & & & K & L & \\ & & & & & & & M & N \\ & & & & & & & N & P \end{bmatrix} \quad (6.21)$$

$$F_S = UF\tilde{U} \quad (6.22)$$

$$F_S = \begin{bmatrix} A & E & F & H & & & & \\ E & B & G & I & & & & \\ F & G & C & J & & & & \\ H & I & J & D & & & & \\ & & & & K & & & \\ & & & & & L & M & \\ & & & & & M & N & \\ & & & & & & & P & Q \\ & & & & & & & Q & R \end{bmatrix} \quad (6.23)$$

$$G_SF_S = UGU \cdot UFU = U(GF)U = U(GF)U^{-1} \quad (6.24)$$

式 6.16 の永年方程式を解いて固有値 λ を求め、式 6.25 の関係より、ラマンスペクトルから得られる振動数と比較することができる。式 6.24 より、対角化された (G_SF_S) 行列の固有値ともとの (GF) 行列の固有値は同じであるので、 C_{2V} 対称性については、この対角化された (G_SF_S) 行列の固有値を求めればよい。 (G_S, F_S) 行列の具体的な値については付録に示す。）

$$\nu = 2\pi\sqrt{\lambda} \quad (6.25)$$

6.2.2 解析結果と考察

GF 行列法による振動数解析の結果を図 6.2.2 から図 6.2.6 に示す。高振動数領域において、特に fitting は行わず、ピークの位置が定性的に合うことを目的として解析を行った。また、力の定数の中で、伸縮振動の結合定数を除いた全ての結合定数を、 H_2O 、 D_2O 、 $H_2^{18}O$ 、 $D_2^{18}O$ に対し同じ値にした。 H_2O 、 D_2O 、 HDO の共有

結合距離は文献値を用いて、 H_2^{18}O 、 D_2^{18}O の共有結合距離はそれぞれ H_2O 、 D_2O と同じと仮定した。また、水素結合距離は全て $1.8298 \text{ \AA}$ とした。

全ての同位体水について、ピークの値と計算の結果得た振動数が整合よく一致した。

解析結果よりわかること

- (a) 10mol % (D_2O in H_2O もしくは H_2O in D_2O) 以下の混合系スペクトルの伸縮振動モード付近 (2400 cm^{-1} 、 3500 cm^{-1}) は今まで一番多く測定が行われた場所である [25, 26, 27, 28, 29]。 H_2O もしくは D_2O 中の HDO 希薄溶液の伸縮振動モードはカップリングが小さく、Fermi 共鳴が起こらないため、純粋 O-H (O-D) 伸縮振動モード得られると考えられた理由からである。確かに混合系スペクトルでは伸縮振動モードのピーク幅が H_2O 、 D_2O より小さい。

しかし、本研究によって、 H_2O 、 D_2O 、 H_2^{18}O 、 D_2^{18}O の伸縮振動モードのピーク幅が広いのは、4 本の振動モードが近くにあるためで、HDO に関してはこの 4 本のモードが 2 本ずつに別れたため、それぞれのピーク幅がせまくなったのだといえる。

- (b) H_2O の 2100 cm^{-1} のピークは、歪んだ四面体構造の基準振動モードのうちの 1 本である。 D_2O 、 H_2^{18}O 、 D_2^{18}O に関しても束縛回転モードと変角振動モードの結合音を考えなくてもよいことがわかった。また、前章で問題としていた HDO スペクトルの 1170 cm^{-1} 、 1450 cm^{-1} 、 1840 cm^{-1} のピークも、9 本の基準振動モードのうちの 3 本で再現できた。
- (c) O-H、O-D の水素結合の力の定数をそれぞれ 6、6.4 で振動数を計算したところ、全てのスペクトルに対して、ピークの位置が再現できた。このことは、低振動数領域における、水素結合の力の定数が分子によらず D-O の方が強いという結果と一致する。さらに、 $6.4 \div 6 \times 100 = 107$ となり、 D_2O の方が H_2O より、4 % ほど水素結合の力が大きいという Nemethy らの報告ともよく一致する。また、共有結合間の力の定数 7 に近すぎるが、水素結合によってつながっている隣接分子の質量および振動の効果全てこの力の定数に含んでいるので、むしろよい値と思われる。
- (d) 全てのスペクトルに対して、従来束縛回転モードといわれていた、 300 cm^{-1} から 800 cm^{-1} のブロードなピークは、水分子の歪んだ四面体の基準振動モードのうち 2 本で再現できた。
- (e) 純 HDO の κ の値が他の試料に比べて大きい値となった。HDO 分子は他の試料に比べて対称性が低いいため、個々のパラメータが独立に動きやすくなっ

ている。そのため、この独立性を押さえるために k の値が大きくなっていると思われる。

まとめ

低振動数領域と同様に、水の歪んだ四面体的構造を考えることで、 H_2O 、 D_2O 、 H_2^{18}O 、 D_2^{18}O 、 HDO スペクトルを定性的に説明できることがわかった。特に、得られたパラメータの値は全ての試料に対し、ほとんど変化しなかったことから、 H_2O 、 D_2O を含む、全ての水に対する解析として十分に、信頼できる。

mode name	frequency (cm ⁻¹)	parameter	
A ₁	3546.19	r	0.9572
A ₁	3260.37	r'	1.8298
A ₁	2091.5	m ₀	16
A ₁	479.065	m	1
A ₂	747.697	m'	1
B ₁	1212.67	K ₁	7
B ₁	3593.12	K ₂	6
B ₂	3334.29	H	0.94
B ₂	1629.17	H'	0.17
		H''	0.02
		F	0.02
		κ	0.43

表 6.1: GF 行列法による H₂O の計算結果

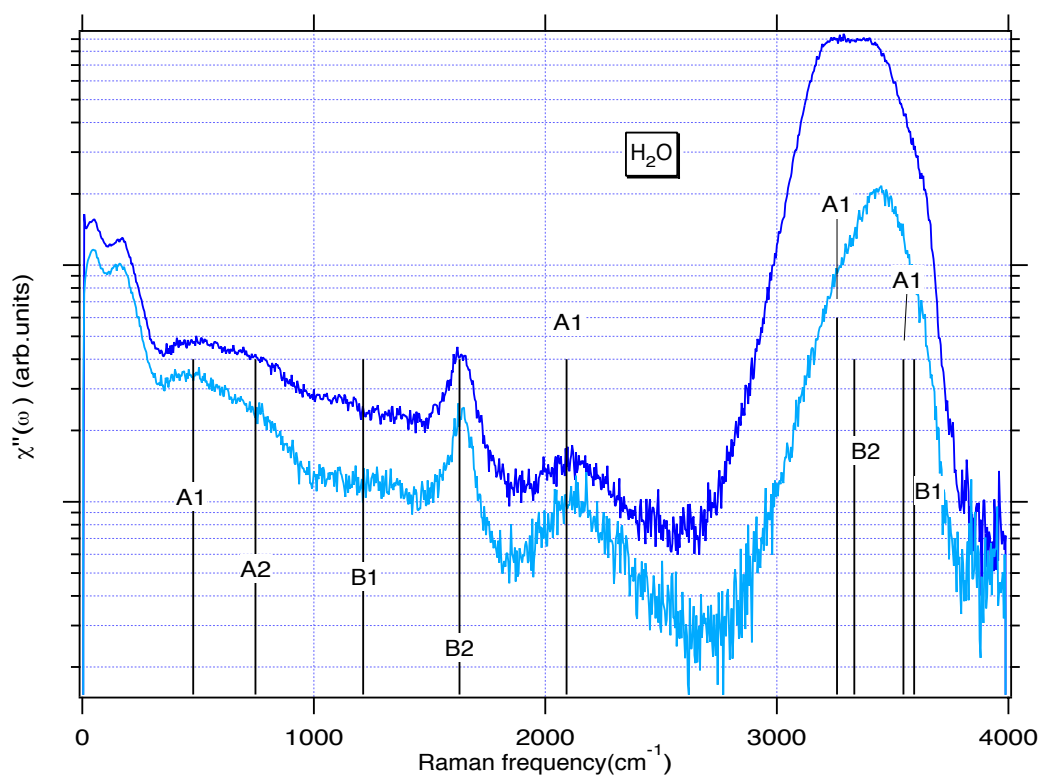


図 2.2: GF 行列法による H₂O の計算結果とスペクトル

mode name	frequency (cm ⁻¹)	parameter	
A ₁	2609.93	r	0.9575
A ₁	2384.21	r'	1.8298
A ₁	1527.7	m ₀	18
A ₁	344.575	m	2
A ₂	528.702	m'	2
B ₁	900.037	K ₁	7
B ₁	2640.44	K ₂	6.4
B ₂	1209.25	H	0.94
B ₂	2534.79	H'	0.17
		H''	0.02
		F	0.02
		κ	0.43

表 6.2: GF 行列法による D₂O の計算結果

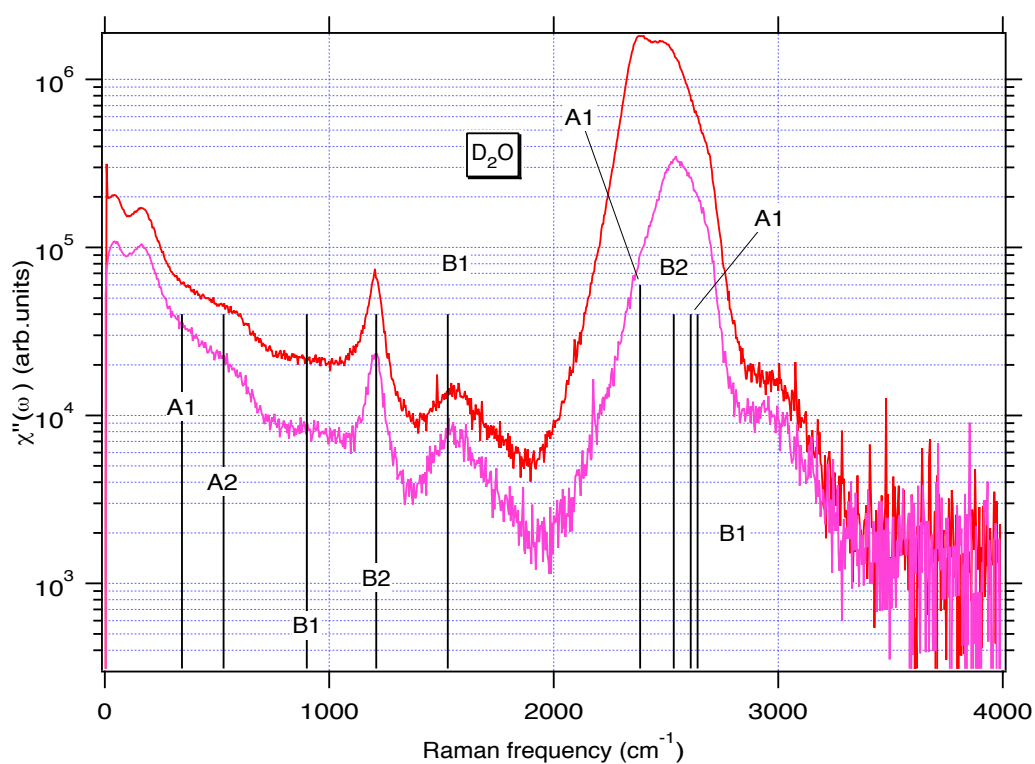


図 2.3: GF 行列法による D₂O の計算結果とスペクトル

mode name	frequency (cm ⁻¹)	parameter	
A ₁	3534.42	r	0.9572
A ₁	3255.96	r'	1.8298
A ₁	2082.61	m ₀	18
A ₁	477.968	m	1
A ₂	747.697	m'	1
B ₁	1205.1	K ₁	7
B ₁	3577.34	K ₂	6
B ₂	1618.85	H	0.94
B ₂	3319.1	H'	0.17
		H''	0.02
		F	0.02
		κ	0.43

表 6.3: GF 行列法による H₂¹⁸O の計算結果

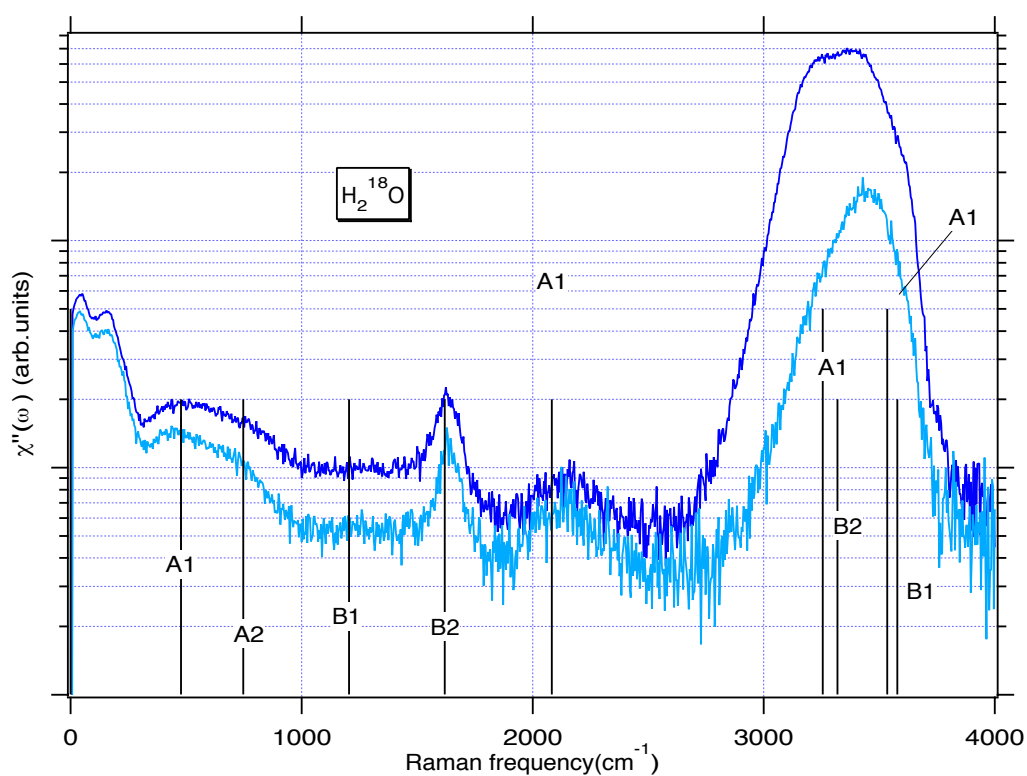


図 2.4: GF 行列法による H₂¹⁸O の計算結果とスペクトル

mode name	frequency (cm ⁻¹)	parameter	
A ₁	2587.58	r	0.9575
A ₁	2382.71	r'	1.8298
A ₁	1518.06	m ₀	18
A ₁	343.436	m	2
A ₂	528.702	m'	2
B ₁	2618.4	K ₁	7
B ₁	891.375	K ₂	6.4
B ₂	1197.78	H	0.94
B ₂	2512.35	H'	0.17
		H''	0.02
		F	0.02
		κ	0.43

表 6.4: GF 行列法による D₂¹⁸O の計算結果

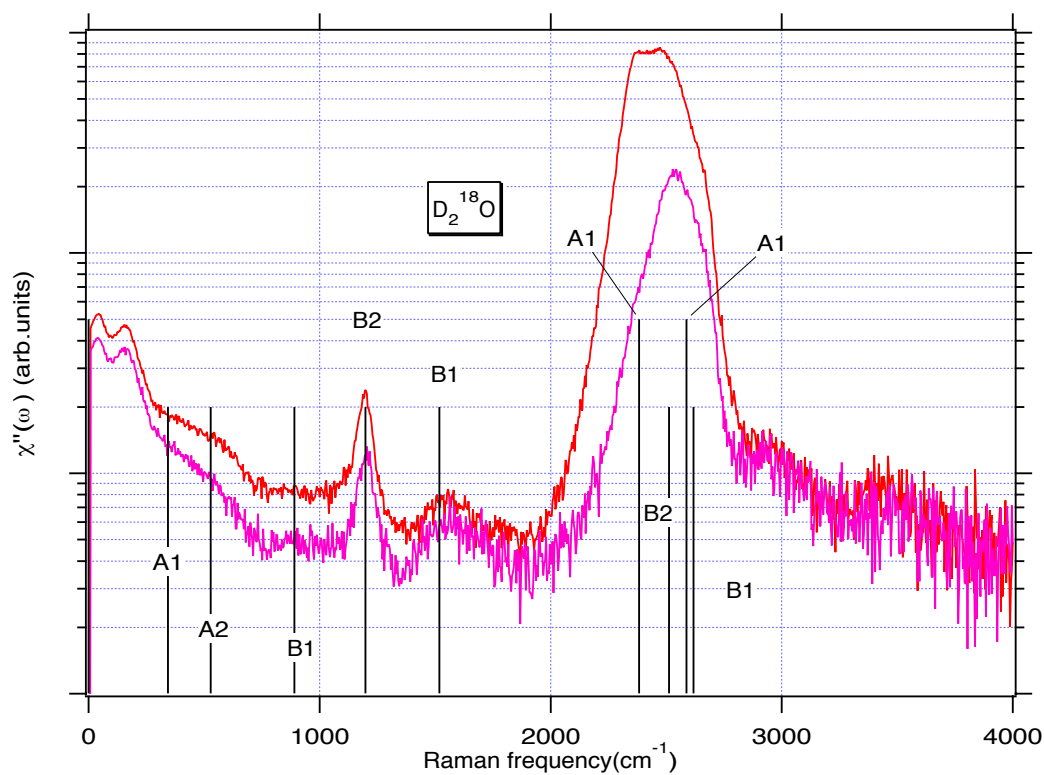


図 2.5: GF 行列法による D₂¹⁸O の計算結果とスペクトル

mode name	frequency (cm ⁻¹)	parameter	
A	3444.49	r	0.9571
A	3390.31	r'	1.8298
A	489.861	m ₀	16
A	2612.9	m ₁ ,m ₃	2
A	1446.87	m ₂ ,m ₄	1
A	2472.96	K ₁ ,K ₂	7
A	1848.62	K ₃	6.4
A	1168.15	K ₄	6
A	895.506	H	1.3
		H'	0.19
		H''	0.16
		F	0.02
		κ	0.67

表 6.5: GF 行列法による HDO の計算結果

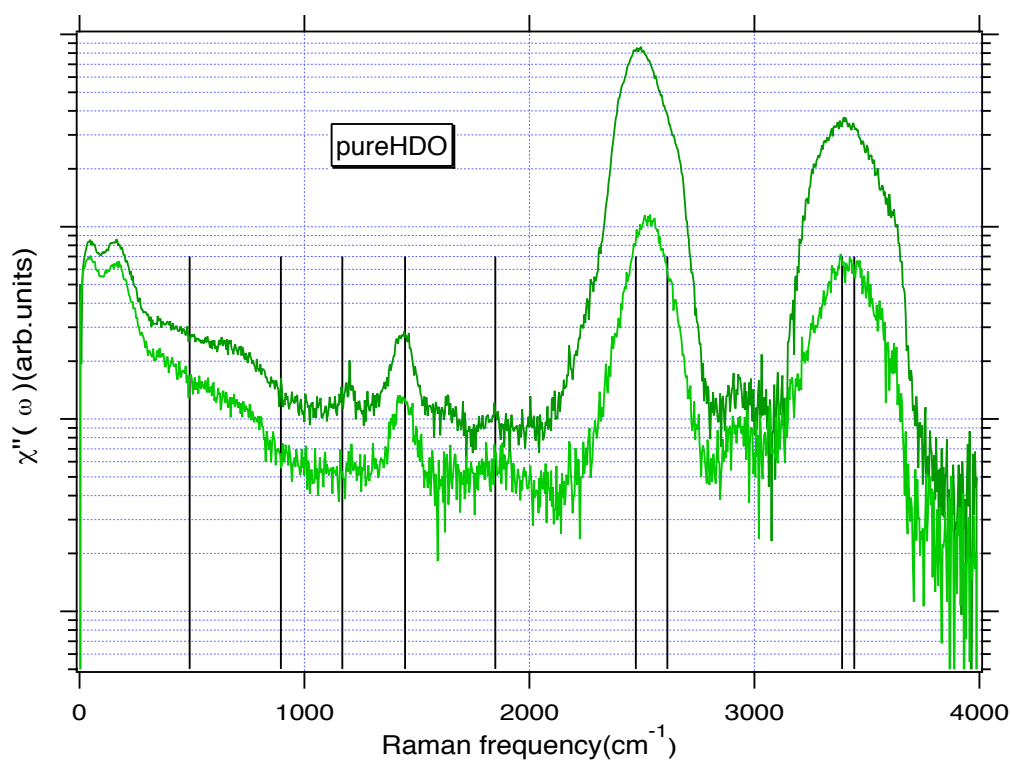


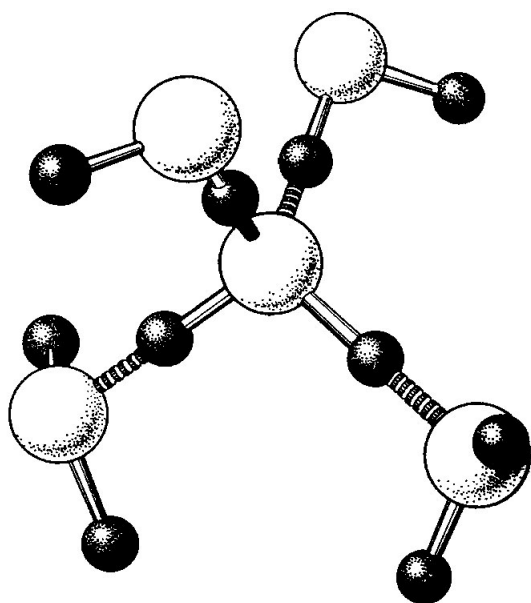
図 2.6: GF 行列法による HDO の計算結果とスペクトル

第7章 結論

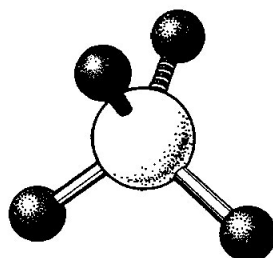
本研究において得られた結果を以下に示す。

- (a) 低振動数領域において H_2O と D_2O を混合させても、その混合比に関わらず 5 個の水分子の歪んだ四面体の生成消滅を考えることで分子間振動は説明できる。
- (b) 水の分子間の運動に対して、 H_2O と D_2O と HDO の分子の性質は全く影響を与えない。Fitting 解析の結果、水素結合の強さ以外に、特に 3 者の違いは見られなかった。
- (c) 低振動数領域において用いた、水分子 5 個のユニットからなる歪んだ四面体構造と整合性のあるモデルを考えて、高振動数領域のスペクトルに適用した。歪んだ四面体構造の中心の酸素原子のまわりには共有結合した水素 2 個と水素結合した水素 2 個が存在するが、これら 5 個の原子で作る小さな四面体構造に対して GF 行列法により基準振動モード 9 本を計算した。このような、水の歪んだ四面体を考えることで、4 種の同位体水と混合系の、高振動数ラマンスペクトルは定性的に説明できた。
- (d) 従来の水のラマンスペクトルの帰属に用いられてきた束縛回転モード、変角振動モード、束縛回転モードと変角振動モードとの結合音、伸縮振動モードと変角振動モードの倍音との Fermi 共鳴を考えなくても、水のラマンスペクトルは解釈できる。

以上のことから、水のラマンスペクトルの低振動数領域、高振動数領域において、歪んだ四面体を考えることで統一的に解釈できた (図 0.1)。



Large tetrahedron



Small tetrahedron

図 0.1: 水分子 5 個による水の歪んだ四面体モデル

第8章 付録

8.1 GF 行列法における行列の値

高振動数領域の解析において用いた GF 行列法の F 行列、 B 行列、 G 行列および S 行列 (C_{2V} 対称性のときのみ) の具体的な値を示す。

8.1.1 C_{2V} 対称性

F 行列

$$F = \begin{bmatrix} A & C & D & D & E & F & F & & & \\ & A & D & D & E & & & F & F & \\ & & B & C & & G & & G & & H \\ & & & B & & & G & & G & H \\ & & & & I & L & L & L & L & \\ & & & & & J & L & L & & L \\ & & & & & & J & & L & L \\ & & & & & & & J & L & L \\ & & & & & & & & J & L \\ & & & & & & & & & K \end{bmatrix} \quad (8.1)$$

F 行列要素

$$\begin{aligned} A &= K_1 + \frac{(237 r^2 + 61 r'^2 + 158 r r') F}{90 r^2 + 90 r'^2 + 60 r r'} \\ B &= K_2 + \frac{(61 r^2 + 237 r'^2 + 158 r r') F}{90 r^2 + 90 r'^2 + 60 r r'} \\ C &= 0.7 F \\ D &= \frac{(5 r^2 + 5 r'^2 + 18 r r') F}{15 r^2 + 15 r'^2 + 10 r r'} \\ E &= \frac{3}{10} \sqrt{2} r F \\ F &= 2 \frac{\sqrt{2} r r' (29 r + 7 r') F}{90 r^2 + 90 r'^2 + 60 r r'} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
G &= 2 \frac{\sqrt{2} r r' (29 r' + 7 r) F}{90 r^2 + 90 r'^2 + 60 r r'} \\
H &= \frac{3}{10} \sqrt{2} r' F \\
I &= (H + \frac{2}{5} F) r^2 + \frac{3}{8} \sqrt{8} \kappa \\
J &= (H' + \frac{(r^2 + r'^2 + 30 r r') F}{30 r^2 + 30 r'^2 + 20 r r'}) r r' + \frac{3}{8} \sqrt{8} \kappa \\
K &= (H'' + \frac{2}{5} F) r'^2 + \frac{3}{8} \sqrt{8} \kappa \\
L &= \frac{1}{2} \sqrt{2} \kappa
\end{aligned}$$

B 行列

- e_1 、 e_2 、 e_3 、 e_4 ：結合方向の単位ベクトル
- $\phi = 109.28$ 度 $\cos\phi = -1/3$

$$B = \begin{bmatrix} -e_1 & e_1 & 0 & 0 & 0 \\ -e_2 & 0 & e_2 & 0 & 0 \\ -e_3 & 0 & 0 & e_3 & 0 \\ -e_4 & 0 & 0 & 0 & e_4 \\ \xi(e_1 + e_2) & \alpha(e_1 + 3e_2) & \alpha(3e_1 + e_2) & 0 & 0 \\ (\lambda e_1 + \eta e_3) & \alpha(e_1 + 3e_3) & 0 & \beta(3e_1 + e_3) & 0 \\ (\lambda e_1 + \eta e_4) & \alpha(e_1 + 3e_4) & 0 & 0 & \beta(3e_1 + e_4) \\ (\lambda e_2 + \eta e_3) & 0 & \alpha(e_2 + 3e_3) & \beta(3e_2 + e_3) & 0 \\ (\lambda e_2 + \eta e_4) & 0 & \alpha(e_2 + 3e_4) & 0 & \beta(3e_1 + e_3) \\ \zeta(e_3 + e_4) & 0 & 0 & \beta(3e_3 + e_4) & \beta(3e_3 + e_4) \end{bmatrix} \quad (8.2)$$

$$\begin{aligned}
\xi &= \sqrt{2}/r \\
\lambda &= \sqrt{2}(3r + 3r')/4rr' \\
\eta &= \sqrt{2}(r + 3r')/4rr' \\
\zeta &= \sqrt{2}/r' \\
\alpha &= -\xi/4 = -\sqrt{2}/4r \\
\beta &= -\zeta/4 = -\sqrt{2}/4r'
\end{aligned}$$

G 行列

$$G = \begin{bmatrix} A & C & C & C & D & E & E & F & F & H \\ & A & C & C & D & F & F & E & E & H \\ & & B & C & -D & G & F & G & F & -H \\ & & & B & -D & F & G & F & G & -H \\ & & & & I & L & L & L & L & M \\ & & & & & J & P & Q & R & N \\ & & & & & & J & R & Q & N \\ & & & & & & & J & P & N \\ & & & & & & & & J & N \\ & & & & & & & & & K \end{bmatrix} \quad (8.3)$$

G 行列要素

$$\mu_0 = \frac{1}{m_0}, \mu = \frac{1}{m}, \mu' = \frac{1}{m'} \quad (8.4)$$

$$\begin{aligned} A &= \mu_0 + \mu \\ B &= \mu_0 + \mu' \\ C &= -\frac{1}{3} \mu_0 \\ D &= -\frac{2}{3} \frac{\sqrt{2} \mu_0}{r} \\ E &= -\frac{2}{3} \frac{\sqrt{2} \mu_0}{r'} \\ F &= \frac{1}{3} \frac{\sqrt{2} (r + r') \mu_0}{r r'} \\ G &= -\frac{2}{3} \frac{\sqrt{2} \mu_0}{r} \\ H &= \frac{2}{3} \frac{\sqrt{2} \mu_0}{r'} \\ I &= \frac{8}{3} \frac{\mu_0}{r^2} + 2 \frac{\mu}{r^2} \\ J &= \frac{1}{3} \frac{\mu_0 (3 r^2 + 2 r r' + 3 r'^2)}{r^2 r'^2} + \frac{\mu}{r^2} + \frac{\mu'}{r'^2} \\ K &= \frac{8}{3} \frac{\mu_0}{r'^2} + 2 \frac{\mu_1}{r'^2} \\ L &= \frac{2}{3} \frac{\mu_0 (r - r')}{r^2 r'} - \frac{1}{2} \frac{\mu}{r^2} \\ M &= -\frac{8}{3} \frac{\mu_0}{r r'} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
N &= \frac{2}{3} \frac{\mu_0 (r' - r)}{r r'^2} - \frac{1}{2} \frac{\mu'}{r'^2} \\
P &= \mu_0 \left(\frac{5}{6} \frac{1}{r'^2} - \frac{1}{3} \frac{1}{r r'} - \frac{1}{2} \frac{1}{r^2} \right) - \frac{1}{2} \frac{\mu}{r^2} \\
Q &= \frac{1}{6} \frac{\mu_0 (-3r^2 - 2r r' + 5r'^2)}{r^2 r'^2} - \frac{1}{2} \frac{\mu'}{r'^2} \\
R &= -\frac{2}{3} \frac{(r + r')^2 \mu_0}{r^2 r'^2}
\end{aligned}$$

F_S 行列

(A₁)

$$\begin{bmatrix} A & B & C & D \\ & E & F & G \\ & & H & I \\ & & & J \end{bmatrix} \quad (8.5)$$

$$\begin{aligned}
A &= (K_1 + K_2)/2 + (8(17r^2 + 26rr' + 17r'^2)/(45r^2 + 30rr' + 45r'^2)F) \\
B &= (K_1 - K_2)/2 + (44(r^2 - r'^2)/(45r^2 + 30rr' + 45r'^2)F) \\
C &= (3/10)(r - r')F \\
D &= (3\sqrt{6}(r + r')(r - r')^2/10(3r^2 + 2rr' + 3r'^2))F \\
E &= (K_1 + K_2)/2 + (4(19r^2 - 22rr' + 19r'^2)/(45r^2 + 30rr' + 45r'^2)F) \\
F &= (3/10)(r + r')F \\
G &= (\sqrt{6}(r - r')(27r^2 - 26rr' + 27r'^2)/90(3r^2 + 2rr' + 3r'^2)F) \\
H &= (0.5H + 0.2F)r^2 + (0.5H'' + 0.2F)r'^2 + (3/\sqrt{8})\kappa \\
I &= ((H + 0.4F)r^2 - (H'' + 0.4F)r'^2)/\sqrt{6} \\
J &= (H + 0.4F)r^2/3 + (H'' + 0.4F)r'^2/3 \\
&\quad + (H' + (r^2 + 30rr' + r'^2)/10(3r^2 + 2rr' + 3r'^2)F)rr'/3 - (\sqrt{2}/4)\kappa
\end{aligned}$$

(A₂)

$$[K] \quad (8.6)$$

$$K = (H' + (r^2 + 30rr' + r'^2)/10(3r^2 + 2rr' + 3r'^2)F)rr' - (\sqrt{2}/4)\kappa \quad (8.7)$$

(B₁)

$$\begin{bmatrix} L & M \\ & N \end{bmatrix} \quad (8.8)$$

$$\begin{aligned}
L &= K + ((87r^2 + 58rr' - r'^2)/(45r^2 + 30rr' + 45r'^2))F \\
M &= ((58r + 14r')rr'/(45r^2 + 30rr' + 45r'^2))F \\
N &= H'rr' + ((r^2 + 30rr' + r'^2)rr'/(30r^2 + 20rr' + 30r'^2))F + (3/\sqrt{8})\kappa
\end{aligned}$$

(B₂)

$$\begin{bmatrix} P & Q \\ & R \end{bmatrix} \quad (8.9)$$

$$\begin{aligned}
P &= K_2 + ((-r^2 + 58rr' + 87r'^2)/(45r^2 + 30rr' + 45r'^2))F \\
Q &= ((14r + 58r')rr'/(45r^2 + 30rr' + 45r'^2))F \\
R &= H'rr' + ((r^2 + 30rr' + r'^2)rr'/(30r^2 + 20rr' + 30r'^2))F + (3/\sqrt{8})\kappa
\end{aligned}$$

G_S 行列

(A₁)

$$\begin{bmatrix} A & B & & \\ & C & D & E \\ & & F & G \\ & & & H \end{bmatrix} \quad (8.10)$$

$$\begin{aligned}
A &= (\mu + \mu')/2 \\
B &= (\mu - \mu')/2 \\
C &= (4/3)\mu_0 + (\mu + \mu')/2 \\
D &= (-4/3)\mu_0(1/r + 1/r') \\
E &= (2\sqrt{6}/3)\mu_0(r - r')/rr' \\
F &= (4/3)\mu_0(1/r + 1/r')^2 + (\sqrt{6}/2)(\mu/r^2 - \mu'/r'^2) \\
G &= (2\sqrt{6}/3)\mu_0(1/r^2 - 1/r'^2) + (\sqrt{6}/2)(\mu/r^2 + \mu'/r'^2) \\
H &= 2\mu_0(r - r')^2/r^2r'^2 + (3/2)(\mu/r^2 + \mu'/r'^2)
\end{aligned}$$

(A₂)

$$[I] \quad (8.11)$$

$$I = (3/2)(\mu/r^2 + \mu'/r'^2) \quad (8.12)$$

(B₁)

$$\begin{bmatrix} J & K \\ & L \end{bmatrix} \quad (8.13)$$

$$\begin{aligned} J &= (4/3)\mu_0 + \mu \\ K &= (-2/3)\mu_0(3r + r')/rr' \\ L &= \mu_0(3r + r')^2/3r^2r'^2 + (1/2)\mu/r^2 + (3/2)\mu'/r'^2 \end{aligned}$$

(B₂)

$$\begin{bmatrix} M & N \\ & P \end{bmatrix} \quad (8.14)$$

$$\begin{aligned} M &= (4/3)\mu_0 + \mu' \\ N &= (-2/3)\mu_0(r + 3r')/rr' \\ P &= \mu_0(r + 3r')^2/3r^2r'^2 + (3/2)\mu/r^2 + (1/2)\mu'/r'^2 \end{aligned}$$

8.1.2 C₁ 对称性

F 行列

$$\begin{bmatrix} A1 & C & D & D & E & F & F & & & \\ & A2 & D & D & E & & & F & F & \\ & & B1 & C & & G & & G & & H \\ & & & B2 & & & G & & G & H \\ & & & & I & L & L & L & L & \\ & & & & & J & L & L & & L \\ & & & & & & J & & L & L \\ & & & & & & & J & L & L \\ & & & & & & & & J & L \\ & & & & & & & & & K \end{bmatrix} \quad (8.15)$$

F 行列要素

$$\begin{aligned} Ai(i=1,2) &= Ki + \frac{(237r^2 + 61r'^2 + 158rr')F}{90r^2 + 90r'^2 + 60rr'} \\ B1 &= K_3 + \frac{(61r^2 + 237r'^2 + 158rr')F}{90r^2 + 90r'^2 + 60rr'} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
B2 &= K_4 + \frac{(61 r^2 + 237 r'^2 + 158 r r') F}{90 r^2 + 90 r'^2 + 60 r r'} \\
C &= 0.7 F \\
D &= \frac{(5 r^2 + 5 r'^2 + 18 r r') F}{15 r^2 + 15 r'^2 + 10 r r'} \\
E &= \frac{3}{10} \sqrt{2} r F \\
F &= 2 \frac{\sqrt{2} r r' (29 r + 7 r') F}{90 r^2 + 90 r'^2 + 60 r r'} \\
G &= 2 \frac{\sqrt{2} r r' (29 r' + 7 r) F}{90 r^2 + 90 r'^2 + 60 r r'} \\
H &= \frac{3}{10} \sqrt{2} r' F \\
I &= (H + \frac{2}{5} f) r^2 + \frac{3}{8} \sqrt{8} \kappa \\
J &= (H' + \frac{(r^2 + r'^2 + 30 r r') F}{30 r^2 + 30 r'^2 + 20 r r'}) r r' + \frac{3}{8} \sqrt{8} \kappa \\
K &= (H'' + \frac{2}{5} f) r'^2 + \frac{3}{8} \sqrt{8} \kappa \\
L &= \frac{1}{2} \sqrt{2} \kappa
\end{aligned}$$

B 行列

● e_1 、 e_2 、 e_3 、 e_4 ：結合方向の単位ベクトル

● $\phi = 109.28$ 度 $\cos\phi = -1/3$

$$B = \begin{bmatrix} -e_1 & e_1 & 0 & 0 & 0 \\ -e_2 & 0 & e_2 & 0 & 0 \\ -e_3 & 0 & 0 & e_3 & 0 \\ -e_4 & 0 & 0 & 0 & e_4 \\ \xi(e_1 + e_2) & \alpha(e_1 + 3e_2) & \alpha(3e_1 + e_2) & 0 & 0 \\ (\lambda e_1 + \eta e_3) & \alpha(e_1 + 3e_3) & 0 & \beta(3e_1 + e_3) & 0 \\ (\lambda e_1 + \eta e_4) & \alpha(e_1 + 3e_4) & 0 & 0 & \beta(3e_1 + e_4) \\ (\lambda e_2 + \eta e_3) & 0 & \alpha(e_2 + 3e_3) & \beta(3e_2 + e_3) & 0 \\ (\lambda e_2 + \eta e_4) & 0 & \alpha(e_2 + 3e_4) & 0 & \beta(3e_2 + e_4) \\ \zeta(e_3 + e_4) & 0 & 0 & \beta(3e_3 + e_4) & \beta(3e_3 + e_4) \end{bmatrix} \quad (8.16)$$

$$\xi = \sqrt{2}/r$$

$$\begin{aligned}
\lambda &= \sqrt{2}(3r + 3r')/4rr' \\
\eta &= \sqrt{2}(r + 3r')/4rr' \\
\zeta &= \sqrt{2}/r' \\
\alpha &= -\xi/4 = -\sqrt{2}/4r \\
\beta &= -\zeta/4 = -\sqrt{2}/4r'
\end{aligned}$$

G 行列

$$\left[\begin{array}{cccccccccc}
m_1 & m & m & m & A & B & B & C & C & D \\
& m_2 & m & m & A & C & C & B & B & D \\
& & m_3 & m & -A & F & C & F & C & -D \\
& & & m_4 & -A & C & F & C & F & -D \\
& & & & I & J_1 & J_1 & J_2 & J_2 & L \\
& & & & & M_{13} & N_1 & O_3 & P & K_3 \\
& & & & & & M_{14} & P & O_4 & K_4 \\
& & & & & & & M_{23} & N_2 & K_3 \\
& & & & & & & & M_{24} & K_4 \\
& & & & & & & & & R
\end{array} \right] \quad (8.17)$$

G 行列要素

$$\mu_0 = \frac{1}{m_0}, \mu_i = \frac{1}{m_i} \quad (8.18)$$

$$\begin{aligned}
m_i &= \mu_0 + \mu_i (i = 1..4) \\
m &= -\frac{1}{3}\mu_0 \\
A &= -\frac{2}{3}\frac{\sqrt{2}\mu_0}{r} \\
B &= -\frac{2}{3}\frac{\sqrt{2}\mu_0}{r'} \\
C &= \frac{1}{3}\frac{\sqrt{2}(r + r')\mu_0}{r r'} \\
D &= \frac{2}{3}\frac{\sqrt{2}\mu_0}{r'} \\
F &= -\frac{2}{3}\frac{\sqrt{2}\mu_0}{r} \\
I &= \frac{8}{3}\frac{\mu_0}{r^2} + \frac{\mu_1}{r^2} + \frac{\mu_2}{r^2}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
J_i &= \frac{2}{3} \frac{\mu_0 (r - r')}{r^2 r'} - \frac{1}{2} \frac{\mu_i}{r^2} (i = 1, 2) \\
K_i &= \frac{2}{3} \frac{\mu_0 (r' - r)}{r r'^2} - \frac{1}{2} \frac{\mu_i}{r'^2} (i = 3, 4) \\
L &= -\frac{8}{3} \frac{\mu_0}{r r'} \\
M_{ij} &= \frac{1}{3} \frac{\mu_0 (r^2 + 2 r r' + r'^2)}{r^2 r'^2} + \frac{\mu_i}{r^2} + \frac{\mu_j}{r'^2} (ij = 13, 14, 23, 24) \\
N_i &= \mu_0 \left(\frac{5}{6} \frac{1}{r'^2} - \frac{1}{3} \frac{1}{r r'} - \frac{1}{2} \frac{1}{r^2} \right) - \frac{1}{2} \frac{\mu_i}{r^2} (i = 1, 2) \\
O_i &= \frac{1}{6} \frac{\mu_0 (-3 r^2 - 2 r r' + 5 r'^2)}{r^2 r'^2} - \frac{1}{2} \frac{\mu_i}{r'^2} (i = 3, 4) \\
P &= -\frac{1}{3} \frac{\mu_0 (2 r^2 + 4 r r' + 2 r'^2)}{r^2 r'^2} \\
R &= \frac{8}{3} \frac{\mu_0}{r'^2} + \frac{\mu_3}{r'^2} + \frac{\mu_4}{r'^2}
\end{aligned}$$

参考文献

- [1] 鈴木啓三著：水および水溶液、共立出版
- [2] 上平恒著：水の分子工学、講談社、(1998)
- [3] L. Pauling, The Nature of the Chemical Bond, Cornell Univ. Press, Ithaca (1960)
- [4] K. E. Bett and J. B. Cappi, Nature **207**, 620 (1965)
- [5] W. Kauzmann, D. Eisenberg, 関集三・松尾隆祐訳：水の構造と物性、みすず書房、(1983)
- [6] A. H. Narten, M. D. Danford and H. A. Levy, Discussion of Faraday Societies, **43** 97 (1967)
- [7] N. Ohtomo, K. Tokiwano and K. Arakawa, Bull. Chem. Soc. Jpn., **55** 2792 (1982)
- [8] G. E. Walrafen, M. S. Hokmabadi, W. H. Yang, Y. C. Chu and B. Monosmith, J. Phys. Chem., **93** 2909 (1989)
- [9] G. E. Walrafen, J. Chem. Phys., **40** 3249 (1964)
- [10] 濱口宏夫、平川暁子編：ラマン分光法（日本分光学会測定法シリーズ 17）、学会出版センター (1988)
- [11] Tu, Anthony T. : Raman spectroscopy in biology, John Wiley & Sons, Inc. (1982)
- [12] 柴田文明 : 光散乱の理論 固体物理 20 (1985)
- [13] K. Mizoguchi, T. Ujike and Y. Tominaga, J. Chem. Phys. **109** 1867 (1998)
- [14] Y. Tominaga, Y. Wang, A. Fujiwara and K. Mizoguchi, J. Mol. Liq. **65/66** 187 (1995)
- [15] Y. Amo, Y. Tominaga, Phys. Rev. E, **58** 6 7553 (1998)

- [16] Y. Amo, Y. Tominaga, Physica A, **265** 410 (1999)
- [17] Y. Amo, Y. Tominaga, Phys. Rev. E, **60** 2 1708 (1999)
- [18] Y. Amo, Y. Tominaga, "Low-frequency Raman study of water isotopes", Physica A in press.
- [19] F. Shibata, C. Uchiyama and K. Maruyama, Physica A, **161** 42 (1989)
- [20] M.-C. Bellissent-Funel, S. H. Chen and J. -M. Zanotti, Phys. Rev. E **51** 4558 (1995)
- [21] J. B. Hasted, S. K. Husain, F. A. M. Frescura and J. R. Brich, Chem. Phys. Lett. **118** 622 (1985)
- [22] P. T. Callaghan, Aust. J. Phys. **37** 367 (1984)
- [23] 中川一郎著：振動分光学（日本分光学会測定法シリーズ 16）、学会出版センター（1987）
- [24] 森野米三編：分子の構造（分子科学講座 4）、共立出版株式会社（1967）
- [25] G. E. Walrafen, J. Chem. Phys., **48** 1 244 (1968)
- [26] G. E. Walrafen, J. Chem. Phys., **50** 560 (1969)
- [27] Theodore T. Wall, J. Chem. Phys., **51** 1 113 (1969)
- [28] W. A. Senior and R. E. Verrall, J. Phys. Chem., **73** 12 4242 (1969)
- [29] W. C. Mundy, L. Gutierrez and F. H. Spedding J. Chem. Phys., **59** 5 2173 (1973)

謝辞

本研究を進めるにあたり、常に丁寧なご助言、ご指導をして下さった富永靖徳教授に心より感謝致します。また、富永研究室の梅原利宏さん、研究室の先輩である天羽優子さん、氏家知子さん他、研究室の方々には、研究に関するだけでなく、多方面にわたりご支援、ご協力頂き、深く感謝致します。