

Classification of aqueous electrolyte solutions by Kubo number —電解質水溶液の久保数による分類—

天羽 優子、富永 靖徳*

東京大学先端科学技術研究センター

* お茶の水女子大院人間文化

1 はじめに

水・水溶液系の低振動数ラマン散乱スペクトルを現象論的な解析では、測定した強度スペクトルを Bose-Einstein 係数で割って動的感受率の虚部になおしたあと、最低振動数モードに対して緩和関数を、その他のピークに対しては減衰振動を用いると、スペクトルをうまく再現することができる。これまでに、緩和関数として、誘電緩和スペクトルの解析に広く使用されている Debye 型や Cole-Cole 型の緩和が使われた [1, 2, 3]。しかし、THz 領域での Debye 型緩和は破綻するので、ちょうどその周波数帯を含む低振動数ラマン散乱のスペクトルに対してこれらの緩和を用いることは適切ではない。我々は、これまでに、低振動数ラマン散乱スペクトルを解析するための 1 つの方法として、2 状態遷移模型に基づく誘電緩和の式 [4] を用いることを提案してきた [5, 6, 7, 8]。式の具体的な形は後に述べるが、このモデルの特徴は、THz 領域での overdamped limit の破れを実効的に取り入れている点と、揺らぎの有色性も考慮している点にある。

今回は、アルカリハライド水溶液の濃度変化を低振動数ラマン散乱で測定し、解析を行った結果について述べる。

2 Debye 型緩和の THz での破綻

Debye 型の緩和関数は電気双極子の回転運動ブラウン運動の Langevin 方程式に対して overdamped limit (慣性項を無視) と narrowing limit (熱揺らぎが白色ノイズ) を適用することで得られる [9, 10]。Debye 型の緩和関数に緩和時間の分布を持ち込んだのが Cole-Cole 型緩和であるから、これらの近似は Cole-Cole 型においても暗黙のうちに仮定されている。

overdamped limit は数 10GHz 以下の周波数の低い領域ではよく成り立っているが、1THz ($\sim 30\text{cm}^{-1}$) を越えたあたりで成立しなくなることが遠赤外吸収の実験ではよく知られている。例えば、水は 25GHz にほぼ Debye 型の誘電損失のピークを持つが、これが高周波領域に至るまで Debye 型であるとする、吸収係数は $\omega\epsilon''$ に比例するので、可視光の領域で定数となり、水が可視光を吸収することになる。実際には、もちろん水は可視光に対して透明であるから、Debye 型の誘電損失はどこかで成り立たなくなっているはずである。

遠赤外吸収と光散乱のスペクトルが数式の上で同じ形に書けることはすでに Abdrakhmanov らによって示されているので [11]、吸収スペクトル (複素誘電率の虚部) を記述するモデルをラマン散乱の感受率に適用してもかまわない。そうすると、近似の破れがラマン散乱で起きてもおかしくない。そこで、これらの近似の破れを取り入れたモデル (Multiple random telegraph (MRT) model) [4] を用いて低振動数ラマン散乱のスペクトルの fitting を行った。MRT モデルは、高周波数領域での慣性項の効果とともに熱揺らぎの相関の効果も取り入れており、また可解模型だから実験屋からみて使いやすいものである。

もちろん、THz 領域での慣性項の効果と揺らぎの有色性を取り入れたモデルであれば、他のモデルも使えるはずである。しかし、そのようなモデルは一般に式の形が複雑であったり、近似解であったりするので、なかなかすぐには使えない。最近、誘電緩和について、THz 領域の取り扱いに優れた本も出ており [12]、参考になるのではないかと思う。しかしここでは技術的理由で、MRT モデルを使うことにする。

一般に誘電緩和の形は

$$\frac{\epsilon(\omega) - \epsilon_\infty}{\epsilon_s - \epsilon_\infty} = 1 - i\omega v[i\omega] \quad (1)$$

のように書ける。MRTモデルでは、 $v[i\omega] = v[s]$ が具体的に以下の形で与えられる。

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

ここで、 $\tilde{\Delta}_0^2 = \Delta_0^2(1-\sigma^2)$ 、 $\tilde{\gamma} = \gamma - 2i\sigma\Delta_0$ である。このモデルは基本的に2状態遷移模型で、各2状態模型が $\pm\Delta_0$ の値をとり、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をあらわす。 $\sigma \neq 0$ のとき確率過程の分布にかたよがりがあることを示す。このモデルは、 $N \rightarrow \infty$ ではGaussian-Markovian limit となり、 $\alpha_0 \ll 1$ でnarrowing limit となる。 α_0 を久保数と呼び、確率過程の時間相関をあらわすパラメータである。このモデルからDebye型の緩和が出てくるのは $\alpha_0 \ll 1$ のときである。フィッティングの解析では、 Δ_0 、 $\alpha_0(= \Delta_0/\gamma)$ 、 σ 、 N 、緩和強度をパラメータにした。ただし N は整数値でなければならぬので最初に与えて、フィッティングの時は変化させないようにした。また、フィッティングからは N の値が決まらないので、最も単純な場合として、水、水溶液系の場合は $N=1$ で計算した。

また実現値が $\pm\Delta_0$ の確率過程を N 個重ね合わせているので、 N と $\pm\Delta_0$ を個別に議論することはこのモデルでは意味がない。

MRTモデルでは緩和時間がフィッティングパラメータに含まれない。そこで $v[s]$ を時間領域であらわした

$$v(t) = \{\cosh(\tilde{\gamma}t/2\tilde{\alpha}) + \tilde{\alpha} \sinh(\tilde{\gamma}t/2\tilde{\alpha})\}^N e^{-N\tilde{\gamma}t/2} \quad (3)$$

を用いて、

$$|v(t)| - \frac{1}{2} = 0. \quad (4)$$

となる時間を求めることで緩和時間とした。このモデルには、緩和時間の分布に相当するパラメータは無い。

3 感受率の計算と解析

液体の低振動数ラマン散乱の測定をすると、一般に図1のような形のスペクトルが得られる。これは室

温での水のスペクトルであるが、他の有機溶媒なども似たような形になる。

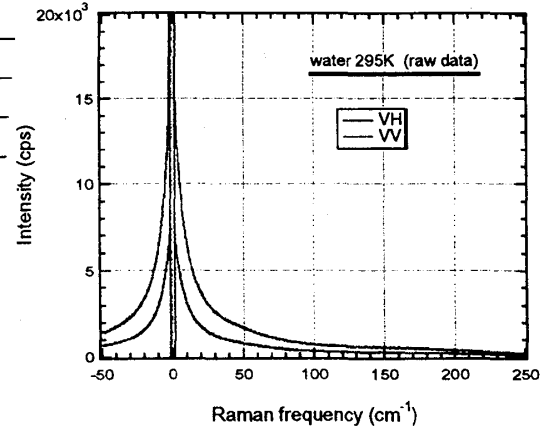


図1: 室温での水の低振動数ラマン散乱スペクトル

ラマン散乱の散乱強度と動的感受率の虚部の間には次のような関係がある。

$$\chi''(\nu) = K(\nu_i - \nu)^{-4} [n(\nu) + 1]^{-1} I(\nu) \quad (5)$$

ここで、 $I(\nu)$ はラマン散乱強度、 $n(\nu) = [\exp(h\nu/kT) - 1]^{-1}$ はBose-Einstein因子、 $\nu(= f/c)$ はラマンシフト、 $\nu_i(= f_i/c)$ は入射光の振動数、 c は光速、 K は装置に依存する係数である。実際に観測する量は散乱強度そのものではなくて散乱 photon の数であり、 $h(\nu_i - \nu)$ のエネルギーを観測するので、式(5)の $I(\nu)$ をカウント数 $N(\nu)$ で置き換えて、 $(\nu_i - \nu)^{-4}$ のかわりに $(\nu_i - \nu)^{-3}$ をかけた形になる。この方法で系の動的感受率 $\chi''(\nu)$ を、図1のスペクトルから計算すると、図2のようなスペクトルが得られる。

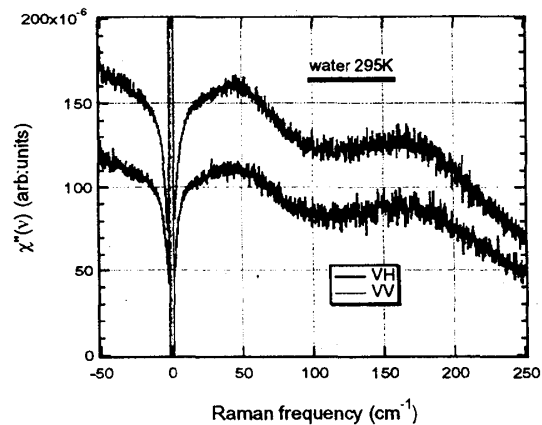


図2: 動的感受率になおしたスペクトル

動的感受率になおすことで、図1でははっきりしなかった 180 cm^{-1} と 50 cm^{-1} のピークがよくわかるようになる。感受率になおしたスペクトルに対しては、減衰振動や緩和モードといった現象論的なモデルを各ピークに当てはめて解釈することができる。

水の場合、 180 cm^{-1} 付近のピークは水分子5個からなる分子間の伸縮振動であることがほぼ確定している。 50 cm^{-1} 付近のピークに関しては水分子3個の変角振動であるといわれているが、まだはっきりしない [13, 14, 15]。そこで、分子間の伸縮振動と変角振動が存在すると仮定し、MRT モデルに減衰振動を2つ重ね合わせた関数を用いて、実験結果のフィッティングを行った。

4 実験

LiCl, NaCl, KCl, RbCl, CsCl, LiBr, NaBr, KBr, RbBr は、和光純薬のものを用いた。水溶液を作る際の水は、イオン交換した後蒸留し、milli-Q Jr.(Millipore Co.Ltd) で精製した。濃度は、モル比 0.01 刻みで、LiCl は 0.11 、RbCl は 0.07 、他は 0.08 まで変化させた。測定には、フローセル T-45FL_UV_10, Nippon Silica Glass Inc.) を用いた。試料の交換のために、セルの容積の 10 倍の試料を流した。測定で使った分光器は、Jovin-Yvon の U1000 を、スリット幅 $200\text{ }\mu\text{m}$ 、スペクトル分解能 0.18 cm^{-1} で用いた。励起光は Ar^+ イオンレーザーの 488 nm 、出力は、試料の散乱強度に応じて、 400 mW または 300 mW に調整した。 50 cm^{-1} から 250 cm^{-1} の範囲で偏光解消 (VH) スペクトルを測定した。測定はすべて室温で行った。

5 結果と考察

塩化物水溶液のスペクトルとフィッティング結果の例を図3に示す。他の電解質水溶液でも同様にフィッティングを行うことができる。

緩和モードの緩和時間を、図4に、久保数 α_0 を図5に示す。

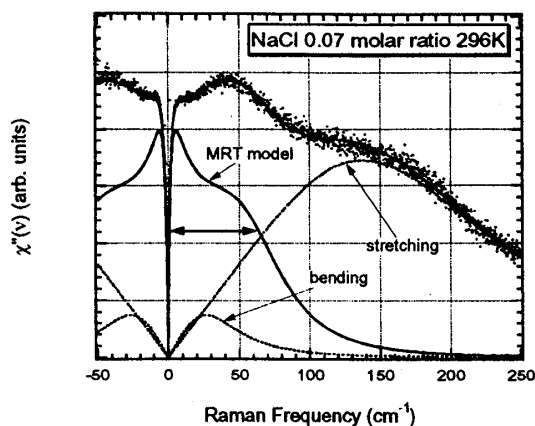


図3: NaCl水溶液のフィッティング

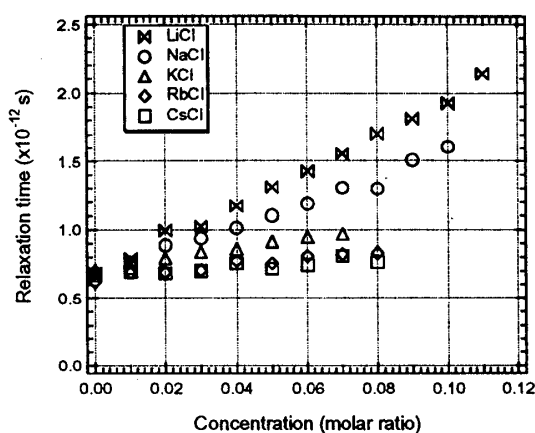


図4: 塩化物水溶液の緩和時間

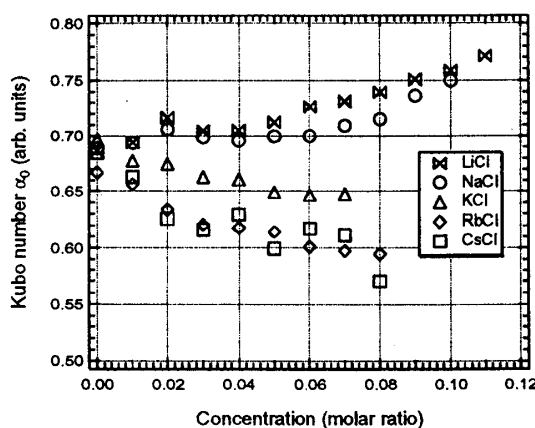


図5: 塩化物水溶液の久保数 α_0

緩和時間は、濃度に比例して遅くなっているが、傾きは、正イオンのイオン半径が小さいほど急である。

一方、久保数 α_0 は、LiCl, NaCl では濃度の増加とともに大きくなるが、KCl, RbCl, CsCl では濃度の増加と共に小さくなる。この振る舞いは、NMR の $1/T_1$ と定性的に同じであり、電解質の構造形成・破壊効果に対応している。

ここでの構造とは、水分子の空間配置のことではなくて、イオンの周りの水分子の運動（回転相関時間、自己拡散係数などで評価する）が、純水中よりも遅くなる場合を構造形成、速くなる場合を構造破壊と呼んでいる。

ラマンのフィッティングで得られた緩和時間は、水素結合のユニットの平均寿命に対応し、水分子の集団的な運動に関する指標になると考えられる。ラマンの緩和モードは、分極率の揺らぎであるが、揺らぎの相関も緩和モードにかかる熱揺らぎも、共に分極率を作り出している分子そのものの運動によって起こる。久保数 α_0 は熱浴の相関であり、着目している遅い緩和モードに比べて、速く変化する成分であり、個別の水分子の運動を反映することが期待される。この α_0 と、個々の水分子の回転相関に結びつく NMR の $1/T_1$ が類似の振る舞いをしていることから、 α_0 の変化には物理的意味があると考えられる。

振動モードの振動数を図6に、減衰定数を図7に示す。

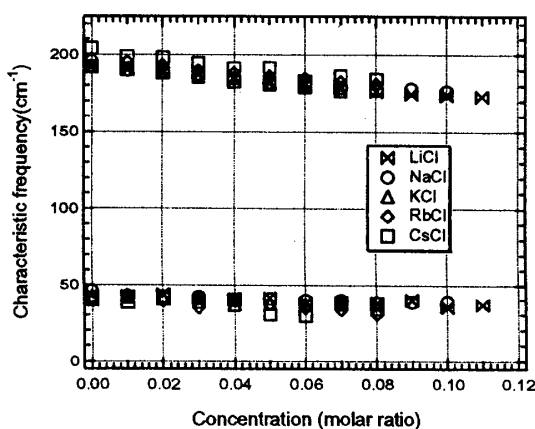


図6: 振動モードの振動数

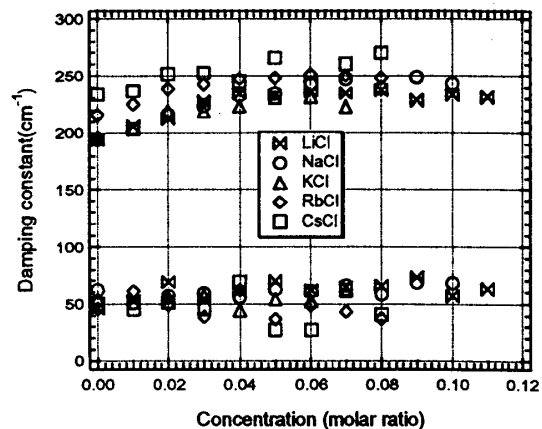


図7: 振動モードの減衰定数

塩化物水溶液の場合には、振動モードの振動数は、伸縮振動、変角振動ともに濃度の増加とともに僅かに減少する。また、正イオンの違いによる差はほとんどない。減衰定数は、濃度の増加と共に増加する傾向がみられる。

濃度0.04以上では、水はすべて正イオンまたは負イオンの水和圏に属していると考えられ、この濃度領域では、水の分子間振動のユニットの一部がイオンに置き換わっていると考えられる。塩化物の場合は、塩素を含んだ水素結合の振動数が計算されており、もともとの水分子間の振動モードにほとんど縮退していることが予想されている[16]。塩化物水溶液の等方ラマンスペクトルを測定すると、 180 cm^{-1} 付近に広がった弱いピークが存在する。これは、正イオンを取り囲んだ水分子の全対称分子間伸縮振動であると考えられる[17, 18]。液体のように、対称性の崩れた系では、等方ラマン成分は偏光解消スペクトルにも影響することが予想される。いずれにしても、塩化物の場合は純水中とは異なる振動が、電解質の濃度の増加によって出てきても、そのモードは水とそれほど変わらないので、フィッティングでは振動数をずらして振動の幅を少し広げるだけで、影響を取り込めってしまうと考えられる。

臭化物・ヨウ化物水溶液の場合は、濃度が上がると、陽イオンの種類によらず、低振動数領域にあたかもバックグラウンドが存在するかのような強度の増加が起こる。

塩化物のときと同様のフィッティングを行った結果を図8に示す。 180 cm^{-1} のピークは、塩化物水溶液よりも低振動数にシフトし、幅が広がっている。

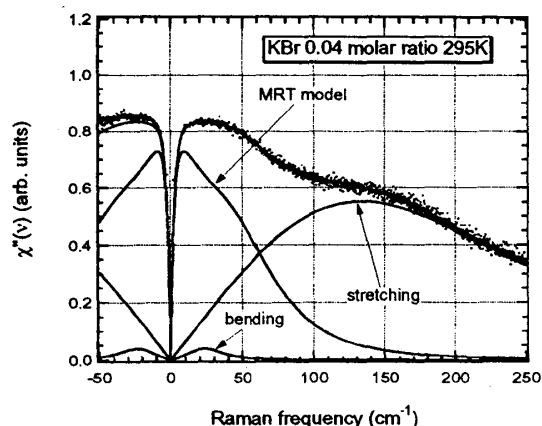


図 8: KBr のフィッティング結果

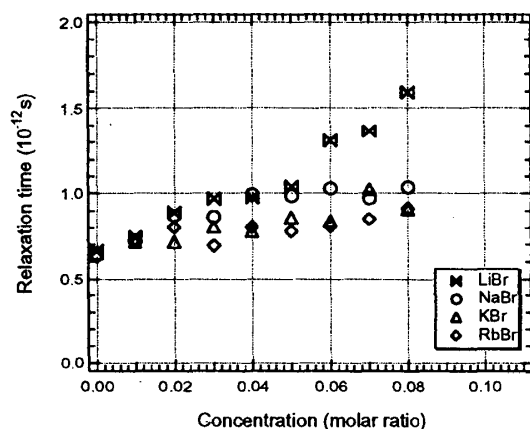


図 9: 緩和時間

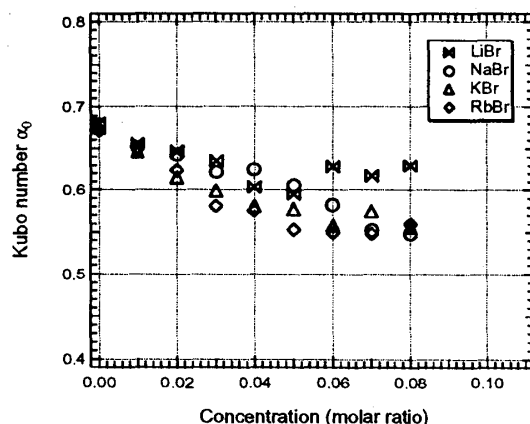
図 10: 久保数 α_0

図 8 のフィッティングを、高濃度の溶液に対して行くと、 180 cm^{-1} のピークが異常に広がってしまい、

1つの振動モードと見なすことができなくなってしまう。しかし、スペクトルからはっきりピークのわかる振動モードは、 50 cm^{-1} と 180 cm^{-1} 付近にしかない。振動が広がりすぎていることに目をつづって、緩和時間と久保数 α_0 を求めると、それぞれ図 9 と図 10 のようになる。

臭化物水溶液の場合は、イオンを取り囲んだ水の全対称伸縮振動によって、ラマンスペクトルに等方ラマン成分があらわれる [17]。液体の分子間振動に新たに等方成分があらわれた場合、分子の配置の乱れによって、変更解消スペクトルにその影響があらわれることが予想される。等方ラマン成分の影響によって 180 cm^{-1} の振動の幅が見かけ上広がった可能性もある。そこで、等方ラマン成分を取り入れたフィッティング関数を用いてスペクトルを再現することも行ったが、それでも 180 cm^{-1} の振動モードの幅は広いままであった。

臭化物水溶液の低振動数ラマン散乱の強度の増加は、プロトン移動の pre-resonance によるという結果がある [19]。pre-resonance の効果は、塩化物水溶液よりも臭化物水溶液の方が顕著であることもわかっている。もし、共鳴効果で強度増加が起きているのだとすると、緩和モードと振動モードの重ね合わせというモデルを適用することそのものに無理がある。そこで、励起波長 514.5 nm で、塩化物水溶液と臭化物水溶液の低振動数ラマン散乱を測定して比較したが、両者にはわずかな差しか見られなかった。従って、我々の測定している励起波長では、共鳴効果は起きていないと考えられ、フィッティングという方法でスペクトルを解析してもかまわない。

ここで、少し化学的な考察を行ってみる。実は、LiBr は NMR の測定では構造形成であるという結果が出ている¹。久保数 α_0 の振る舞いがこの事実と対応するならば、LiBr の濃度増加とともに α_0 は増加しなければならない。しかし、ラマンで求めた α_0 は水より小さく、構造破壊のように見えている。

イオンの周りのマイクロ粘度の指標として、Jones-Dole の式を用いて導入された B 係数がある（「水の分子工学」）。この係数が正のイオンの周りではマイクロ粘度が上昇し、負のイオンでは減少する。ラマン散乱では、イオン-水分子間相互作用の大きさと、イオンに水和することで純水と異なった状態になった領域の体積の両方が強度に寄与する。イオン自身の存在も含め、イオンの影響が直接及ぶ範囲（体積）

¹ 「水の分子工学」上平恒、講談社 (1998)

は、イオン半径に水分子の半径 0.141 nm を足した半径の球の体積になる。そこで、この体積と B 係数を掛けた値がそれぞれのイオンを含む分子間振動のラマン散乱への寄与の指標になるのではないかと考えた。表 1 に、イオンの結晶半径 r_c 、 B 係数、全体積 $= (4/3)\pi(r_c + 0.141)^3$ 、 $B \times V$ の値を示す。

表 1: ラマン散乱に対する各イオンの効果

イオン	r_c nm	B	全体積 V nm ³	$B \times V$
Li	0.06	0.1495	0.03402	0.005085
Na	0.095	0.0863	0.05506	0.004752
K	0.133	-0.007	0.08617	-0.0006032
Rb	0.148	-0.03	0.1011	-0.003033
Cs	0.169	-0.045	0.1248	-0.005615
Cl	0.181	-0.007	0.1398	-0.0009789
Br	0.195	-0.04	0.1589	-0.006356
I	0.216	-0.0685	0.1906	-0.01306

各イオンの散乱への寄与が $B \times V$ で与えられ、かつ additive であると仮定する。そうすると、陰イオンが Cl の場合は、陰イオンと陽イオンの $B \times V$ の値を足して正の値になるのは LiCl, NaCl であるが、陰イオンが Br の場合はすべての陽イオンに対して値が負になり、この値の正負と塩化物・臭化物水溶液の久保数 α_0 の変化が対応する。

ラマンの測定では、光でプローブした領域の分極率の揺らぎを空間的に均したものが見える。Br⁻ は Cl⁻ にくらべて大きいめ、Br⁻ が水に影響を及ぼしている体積も大きく、陰イオンの効果をより選択的に見ているためではないかと考えられる。

6 まとめ

塩化物水溶液と臭化物水溶液の低振動数ラマン散乱を測定し、MRT モデルを用いて解析を行った。久保数 α_0 が、特に塩化物の場合、イオンの水に対する構造形成・破壊効果を定性的に反映することを確認した。臭化物の場合は、 α_0 は陰イオンの構造破壊効果に敏感であることがわかった。しかし、振動モードについては、臭化物の濃度が上がると幅が広がってしまい、現象論的な解釈も無理であることがわかった。ここから先は、シミュレーションなどの方法で、

どのような振動モードが存在するか決めてから振動モードを分離を行う必要がある。

久保数 α_0 は、確率過程のシミュレーションではよく使われるパラメータであるが、それを実際の物性と結びつけたところが、この研究の新しい点である。

最後に、いつも貴重なアドバイスをくださるお茶大理学部物理学科の柴田先生に感謝します。

参考文献

- [1] K. Mizoguchi, Y. Hori, and Y. Tominaga, "Study on dynamical structure in water and heavy water by low-frequency raman spectroscopy," *J. Chem. Phys.*, vol. 97, no. 3, pp. 1961–1968, 1992.
- [2] K. Mizoguchi, T. Ujike, and Y. Tominaga, "Dynamical structure of water in nacl aqueous solution," *J. Chem. Phys.*, vol. 109, no. 5, pp. 1867–1872, 1998.
- [3] Y. Wang and Y. Tominaga, "Dynamical structure of water in aqueous electrolyte solutions by low-frequency raman scattering," *J. Chem. Phys.*, vol. 101, no. 5, pp. 3453–3458, 1994.
- [4] F. Shibata, C. Uchiyama, and K. Maruyama, "A solvable model of dielectric relaxation," *Physica A*, vol. 161, pp. 42–57, 1989.
- [5] Y. Amo and Y. Tominaga, "Low-frequency raman scattering of liquid ccl₄, chcl₃, and acetone," *J. Chem. Phys.*, vol. 109, no. 10, pp. 3994–3998, 1998.
- [6] Y. Amo and Y. Tominaga, "Dynamical structure of water in aqueous solution of licl, nacl and kcl by low-frequency raman scattering: Comparison between multiple random telegraph model and cole-cole relaxation," *Phys. Rev. E*, vol. 58, no. 6, pp. 7553–7560, 1998.
- [7] Y. Amo and Y. Tominaga, "Breakdown of narrowing limit and overdamped limit of relaxation mode in low-frequency raman spectra of ethylene glycol," *Physica A*, vol. 265, no. 3–4, pp. 410–415, 1999.

- [8] Y. Amo and Y. Tominaga, "Possibility of breakdown of overdamped and narrowing limits in low-frequency raman spectra: Phenomenological band-shape analysis using the multiple-random-telegraph model," *Phys. Rev. E*, vol. 60, no. 2, pp. 1708–1715, 1999.
- [9] W. Coffey, "Development and application of the theory of brownian motion," *Adv. Chem. Phys.*, vol. 63, pp. 69–252, 1985.
- [10] W. T. Coffey, Y. P. Kalmykov, and J. T. Waldron, *The Langevin Equation With Applications in Physics, Chemistry and Electrical Engineering*, vol. 10 of *World Scientific Series in Contemporary Chemical Physics*. Singapore: World Scientific, 1996.
- [11] B. M. Abdrakhmanov, A. I. Burshtein, and S. I. Temkin, "Impact description of the pole absorption," *Chem. Phys.*, vol. 143, pp. 297–304, 1990.
- [12] V. I. Gaiduk, *DIELECTRIC RELAXATION AND DYNAMICS OF POLAR MOLECULES*, vol. 8 of *World Scientific Series in Contemporary Chemical Physics*. Singapore: World Scientific, 1999.
- [13] G. W. Walrafen, "Raman spectral studies of the effects of electrolytes on water," *J. Chem. Phys.*, vol. 36, no. 4, pp. 1035–1042, 1962.
- [14] G. E. Walrafen, "Raman spectral studies of water structure," *J. Chem. Phys.*, vol. 40, no. 11, pp. 3249–3256, 1964.
- [15] G. W. Walrafen, "Raman spectrum of water: Transverse and longitudinal acoustic modes below $\approx 300\text{ cm}^{-1}$ and optic modes above $\approx 300\text{ cm}^{-1}$," *J. Phys. Chem.*, vol. 94, no. 6, pp. 2237–2239, 1990.
- [16] G. E. Walrafen and Y. C. Chu, "Low-frequency raman spectra from concentrated aqueous hydrochloric acid. normal-coordinate analysis using a "four-atomic" model of c_s symmetry, $(\text{H}_2\text{O})_2(\text{H}_3\text{O})^+(\text{Cl}^-\text{H}_2\text{O})$," *J. Phys. Chem.*, vol. 96, no. 23, pp. 9127–9132, 1992.
- [17] Y. Kameda, H. Ebata, and O. Uemura, "Raman spectroscopic study of concentrated aqueous libr solutions," *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, vol. 67, no. 4, pp. 929–935, 1994.
- [18] Y. Kameda, K. Sugawara, T. Usuki, and O. Uemura, "Hydration structure of Na^+ in concentrated aqueous solutions," *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, vol. 71, no. 12, pp. 2769–2776, 1998.
- [19] N. Abe and M. Ito, "Effects of hydrogen bonding on the raman intensities of methanol, ethanol and water," *J. Raman Spectr.*, vol. 7, no. 3, pp. 161–167, 1978.