

FT-IR-ATR の Deconvolution 法による水および 重水の FT-IR-ATR スペクトル解析

川 端 圭 司*・高 橋 晋**・高 橋 燦 吉***

The Spectra Analysis for H₂O and D₂O by Deconvolution Law of FT-IR-ATR

Keiji KAWABATA*, Susume TAKAHASHI** and Sankicti TAKAHASHI***

Abstract

The structure analysis of liquid water by the infrared-absorbing analysis method is difficult. As a symmetry stretching vibration and an anti-symmetry stretching vibration overlap by the Fermi resonance and the coupling.

The Deconvolution processing can separate the spectrum which overlapped. Then the spectrum of liquid water was separated, and was examined about the possession of the peak. As results, it has been indicated to remove the Fermi resonance from the spectrum by temperature changes. Moreover, it was proved that the stretching vibration band composed of more than 2 peaks. It is, as for H₂O, the plural and D₂O spectra consist of four peaks. From the above thing, the Deconvolution processing spectrum was shown clearly the liquid water structure change. Moreover, a liquid structure is analyzed by the stretching vibration bands which divided, and it considers that two explanations can interpret it. Therefore, availability of Deconvolution processing for a liquid structure analysis law can be confirmed.

Key words: Deconvolution Fermi resonance Stretching vibration

1. 緒 言

赤外線およびラマン分光による分光分析は、分子の局所的な環境に対して鋭敏であり分子の相対的な位置関係に関しての知見を得られることから、水の液体構造解析法として幅広く用いられている。特に赤外線吸収分析法(FT-IR)による水の研究は古くから行われ、水の V 構造¹⁾の解析法として水蒸気、水および氷について研究されている。水蒸気では分子間に水素結合がなく、観測される分子振動は水分子の基準振動だけであるが、水や氷では結合音や分子間振動

など、基準振動以外の振動帯が現れる。また水や氷は各振動帯の吸収幅が広く、基準振動の波数が水蒸気とは異なり水素結合の情報を含んでいる。しかし、その分光的データの解釈は非常に複雑である。特に伸縮振動帯は、分子間のカップリングやフェルミ共鳴の影響で複数のピークが重なり合いブロードした一本の吸収帯になるためである。これを解決する方法として、Wall and Hornig²⁾, Falk and Ford³⁾, Franck and Roth⁴⁾, Walrafen^{5)~6)}らは、H₂O に D₂O を混合して HDO を形成させ、分子の振動バランスを崩すことで、カップリングとフェルミ共鳴を取り除き、次のように解析を行っている。水の中では様々な強度の水素結合が存在し、多様な分子環境の可能性があると結論付けている。しかしながらカップリングやフェルミ共鳴

平成 15 年 12 月 19 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・3 年

** 生物環境化学工学科・助手

*** 学長

を取り除き、スペクトルを簡単にしても、非水素結合状態もしくは様々な分子環境の違いによる伸縮振動帯のピークの明確な変化が確認できていないため、統一された見解が無い状況である。

そこで本報は、重なり合ったピークを分離できる Deconvolution 処理により、 H_2O と D_2O のピークの分離を行い、カップリングやフェルミ共鳴により重なり合った伸縮振動帯について研究を行った。また Deconvolution 処理により分離したピークの帰属を明らかにするため温度を変化させて測定し、従来の研究方法では見出せなかったピークの帰属について検討を行った。

2. 実験方法

2.1 供試試料

超純水 (CPW-200 アドバンテック東洋(株)製) と D_2O 溶媒試薬 (日本酸素製 99.9 atom%D) を供試。なお超純水の水質は pH=5.7, 導電率=0.5 $\mu S/cm$ (297 K) であり, 溶解イオン Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Ca^{2+} 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 法で加熱用 ATR プレート (ZnSe) を使用し, 加熱制御装置 (OMEGA ENGINEERING 製) で温度可変を行った。温度は 303~353 K を 10 K 間隔で測定した。また加熱中に試料が蒸発してしまうため, あらかじめ恒温水槽にてサンプルの予備加熱を行い測定ごとに試料を入れ替えた。なお ATR プレートと試料の温度誤差をなくするため各温度で 30 秒間保持し測定した。測定条件は入射角 45° , 分解能 4 cm^{-1} , サンプリング回数 16 回。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 の理論

FT-IR により測定されるスペクトルは Eq. (1) に示すように真の波形 $s(\tilde{\nu})$, 装置関数 $i(\tilde{\nu})$, ノイズ $n(\tilde{\nu})$ とし, Convolution 演算 * することで実測波形 $o(\tilde{\nu})$ を表すことができる。

$$o(\tilde{\nu}) = i(\tilde{\nu}) * s(\tilde{\nu}) + n(\tilde{\nu}) \dots\dots\dots(1)$$

この Eq. (1) の逆過程により $s(\tilde{\nu})$ を得る方法が Deconvolution である。この演算は, $o(\tilde{\nu})$, $i(\tilde{\nu})$ を一度フーリエ変換し, それぞれ $\hat{O}(x)$, $\hat{I}(x)$ を得る。そして Eq. (2) に示すように $\hat{S}(x)$ を求め, 逆フーリエ変換により真のスペクトル $s(\tilde{\nu})$ を得る方法である。

$$\hat{S}(x) = \hat{O}(x) / \hat{I}(x) \dots\dots\dots(2)$$

以上のことから Deconvolution 処理することにより重なり合ったスペクトルを分離することができるかとされている。

2.4 フーリエ自己 Deconvolution 法

本実験で用いた(株)PERKIN ELMER 製 PRAGON1000 による Deconvolution 処理は, フーリエ自己 Deconvolution 法である。このフーリエ自己 Deconvolution 法⁸⁾⁻⁹⁾ は Eq. (3) に示すように, アポダイゼーション関数 $D_g(x)$, スペクトルの線形を与える関数 $S_0(\tilde{\nu})$ をフーリエ変換した関数 $F^{-1}(S_0(\tilde{\nu}))$, 実測スペクトルを与えるインターフェログラム $\hat{O}(x)$ とすると, $\hat{S}(x)$ は自己の線形を取り除いたインターフェログラムとなる。これをフーリエ変換すると Deconvolution 処理を受けたスペクトルが得られる。したがって実測データの分解能を見かけ上, 向上させることが可能である。

$$\hat{S}(x) = \frac{D_g(x)}{F^{-1}(S_0(\tilde{\nu})) \cdot \hat{O}(x)} \dots\dots\dots(3)$$

3. 結果および考察

3.1 H_2O , D_2O の赤外線吸収スペクトル

赤外線領域に現れる水の分子振動は, 対称伸縮振動, 逆対称伸縮振動および変角振動の 3 つ

の基準振動, さらに結合音と水素結合による分子間振動が観測される。分子振動は温度により変化し, 温度上昇に伴い伸縮振動帯は高波数側に, 変角振動帯は低波数側にシフトする。これらはすべて分子間の水素結合状態に起因する¹⁰⁾。

Fig. 1 に 303 K における H₂O, D₂O の赤外吸収スペクトルを示す。3,290 cm⁻¹ と 2,463 cm⁻¹ の幅の広い吸収帯は H₂O, D₂O の伸縮振動帯である。伸縮振動帯は対称伸縮振動と逆対称伸縮振動の 2 つあるが, カップリングやフェルミ共鳴のために重なり合い, 幅の広い吸収帯となり解析を困難にしている。1,635 cm⁻¹ と 1,203 cm⁻¹ は変角振動帯であり, 2,111 cm⁻¹ と 1,540 cm⁻¹ は結合音である。さらに 800 cm⁻¹ 以下に分子間振動帯があるが, 本実験で使用した ATR 結晶の測定波数限界と装置の測定感度限界上にあるため観測できない。

Wall and Hornig²⁾, Falk and Ford³⁾, Franck and Roth⁴⁾, Walrafen⁵⁾⁻⁶⁾ らは, H₂O に D₂O を混合し HDO を形成させることで, カップリングやフェルミ共鳴を分離できるとし, 伸縮振動帯の解析を行った。その結果, 水の中では様々な強度の水素結合が存在し, 多様な分子環境の

可能性がある結論付けた。しかしスペクトルを簡単にしても, 非水素結合状態もしくは様々な分子環境の違いによる伸縮振動帯の明確な変化が確認できていないため, 統一された見解が無いのが現状である。

3.2 H₂O, D₂O の Deconvolution 処理スペクトル

Fig. 2 に H₂O, D₂O の Deconvolution 処理したスペクトルを示す。Deconvolution 処理の結果, すべての振動帯の強度が増加し, さらに伸縮振動帯は分裂している。H₂O と D₂O では伸縮振動帯の形が異なるが, Deconvolution 処理前のスペクトルにはないピークが確認できる。これは, 水の様々な水素結合状態の伸縮振動を表している可能性がある。Wall and Hornig²⁾, Falk and Ford³⁾, Franck and Roth⁴⁾, Walrafen⁵⁾⁻⁶⁾ らは, 水の中では様々な強度の水素結合の存在を指摘しながらも, その水分子による波数の断定はできなかった。しかし Deconvolution 処理することで伸縮振動帯のピークが明確に現れているのが分かる。よって Deconvolution 処理スペクトルは, 詳細な伸縮

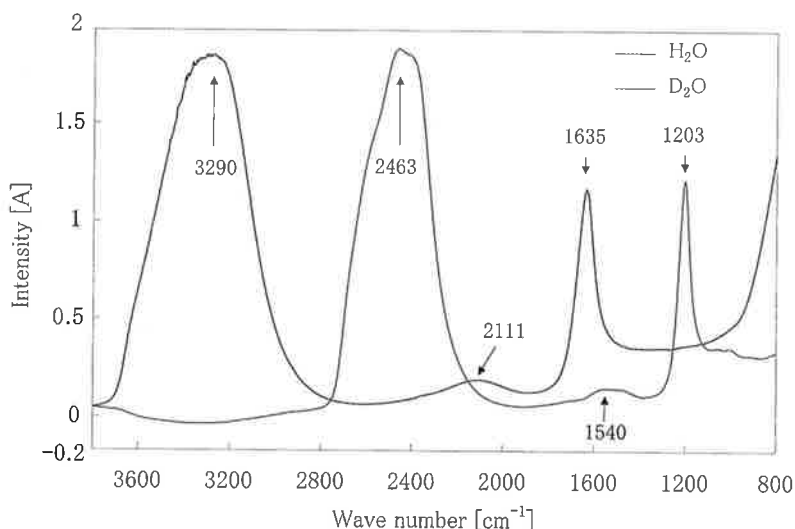


Fig. 1 FT-IR-ATR spectra of H₂O, D₂O at 303 K

振動の変化を現していると考えられる。

3.3 赤外吸収スペクトルの温度依存性

Fig. 3 に H_2O , D_2O の赤外吸収スペクトルの温度依存性を示す。変角振動は大きな変化を示さないが、伸縮振動帯は温度上昇により吸収強度の減少とピークの幅を狭くしながら高波数側に移動している。そして H_2O では約 $3,435$

cm^{-1} , D_2O では約 $2,605 \text{ cm}^{-1}$ に等吸収点を確認できる。この等吸収点の存在は水の中に、2種類の分子種が平衡にあるときに見られる現象であることから Walrafen^{5)~6)} は、水の中には水素結合している水分子と、水素結合していない水分子が存在すると解析している。また、温度上昇による伸縮振動帯の変化について、高波数側に移動するのは水素結合が弱くなった、もしくは

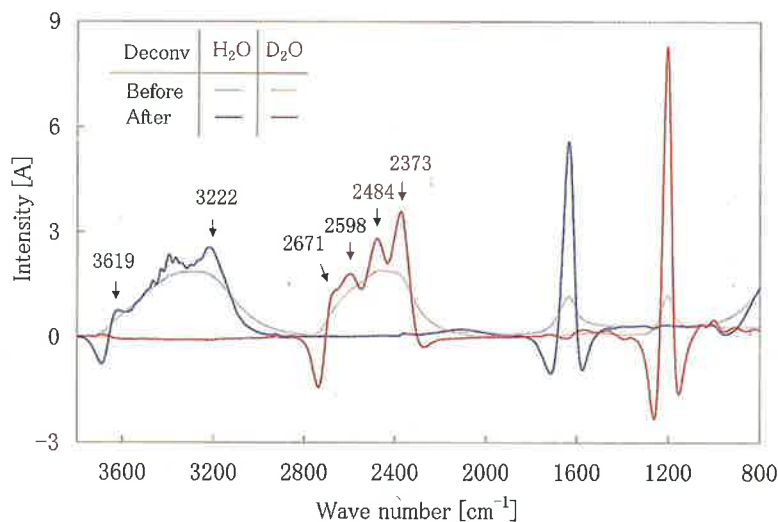


Fig. 2 FT-IR-ATR spectra by Deconvolution of H_2O , D_2O at 303 K

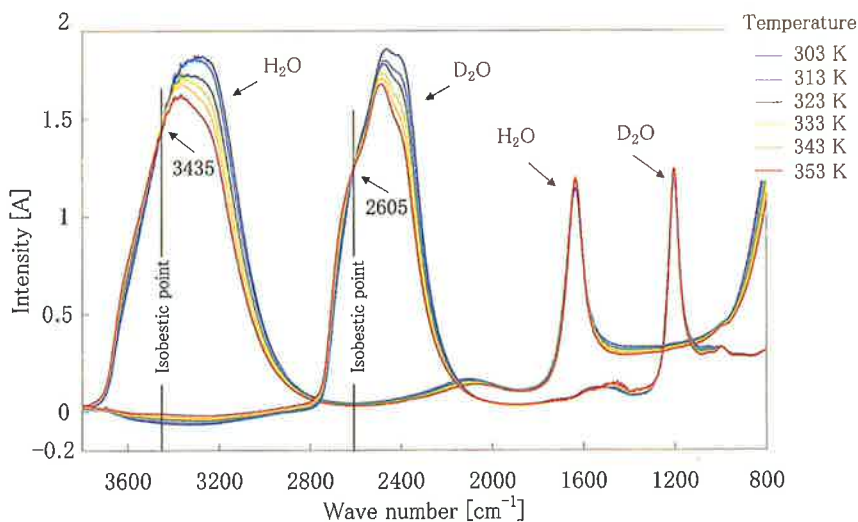


Fig. 3 Temperature dependency of H_2O , D_2O by FT-IR-ATR spectra

は切断されたことに帰属できるが、吸収強度の減少と幅が狭くなるという疑問点が挙げられる。

3.4 Deconvolution 処理スペクトルの温度依存性

Fig. 4 に Deconvolution 処理したスペクトルの温度依存性を示す。両試料の変角振動は温度上昇に伴い吸収強度が増加している。これは分子間の水素結合が弱くなったり切断されたりした結果、常温時に複数種存在する分子の \angle HOH 結合角が限定されたため、スペクトルの線幅が細くなり吸収強度が増加するものと考えられる。

Fig. 5 (a) と (b) に Deconvolution 処理前後の変角振動の波数の温度依存性を示す。H₂O は Deconvolution 処理の有無によらず昇温に伴い低波数側にシフトしていくが、D₂O の Deconvolution 処理前のピークは高波数側にシフトする。これは昇温に伴う液体構造変化では有り得ない結果である。一般的に変角振動は昇温に伴い低波数側にシフトすることが知られている¹⁰⁾。しかし Deconvolution 処理後の D₂O のピークは H₂O と同様に低波数側にシフトして

いる。したがって D₂O の Deconvolution 処理しないスペクトルは液体状態の変化を明確に表していないと思われる。これは H₂O においても同じことが言える。Deconvolution 処理しないスペクトルは、測定装置そして測定環境などによる擾動を受けている可能性がある。

そして Fig. 4 の伸縮振動帯では、温度上昇により H₂O、D₂O とともに低波数側の 3,222, 2,373 cm⁻¹ のピークは吸収強度が減少し、高波数側にある 3,619, 2,671 cm⁻¹ のピークが増加している。Fig. 3 の Deconvolution 処理しないピークの幅が温度上昇により狭くなるのは、この低波数側のピークの減少に起因していると考えられる。そして、分裂しているピークから Deconvolution 処理しないスペクトルの伸縮振動帯は、H₂O では複数のピークの重なり合いであり、D₂O は 3 から 4 つのピークの重なり合いであることが分かる。

また Fig. 3 で表れている等吸収点の位置でスペクトルが重なり合っている。これは Deconvolution 処理したスペクトルの伸縮振動帯が 2 種類の分子状態から形成されていることを示している。したがって Deconvolution 処理することにより、明確に液体構造変化を表して

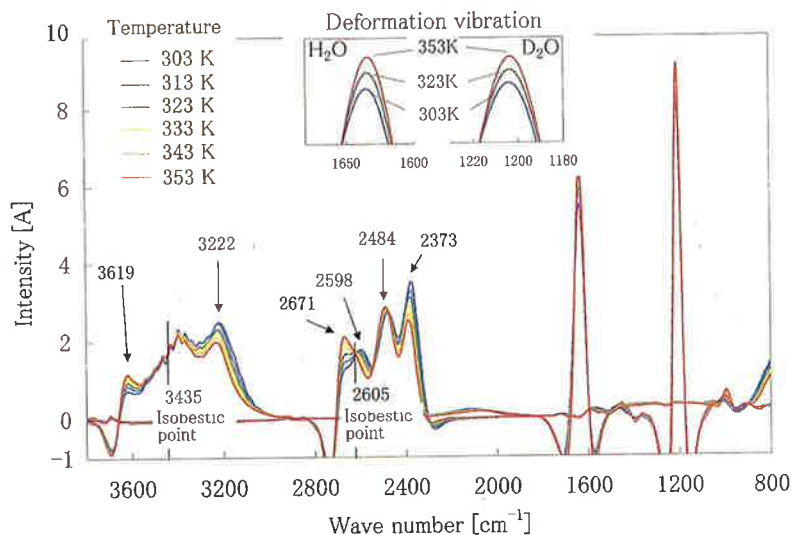


Fig. 4 Temperature dependency of FT-IR-ATR spectra by Deconvolution of H₂O, D₂O

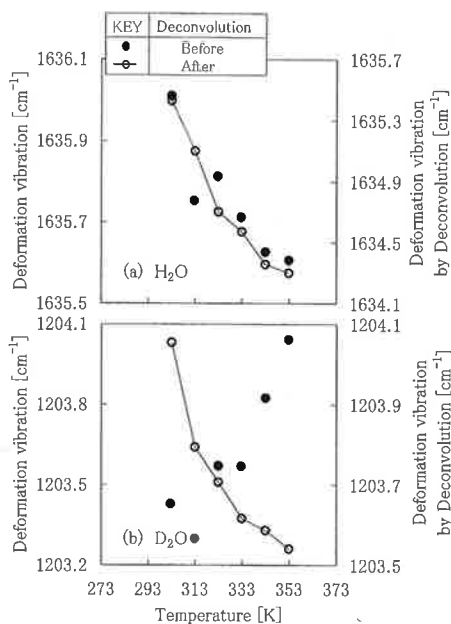


Fig. 5 The Effect by Deconvolution of the deformation vibration of H₂O, D₂O due to the temperature change

いる。また H₂O と D₂O の伸縮振動帯の変化が異なるのは、両試料の液体構造もしくは水素結合の影響が異なるものと思われる。Wall and Hornig²⁾らは、H₂O と D₂O による液体構造変化を同様なものとして考えていたが、本実験によりその変化が異なることがわかる。よって D₂O の液体構造変化を H₂O に適用する場合には注意が必要であると思われる。

3.5 分離した伸縮振動帯の帰属

Deconvolution 処理したスペクトルは明確に液体構造を表していることから、分離した伸縮振動帯の帰属を考えることができる。H₂O は 3,619 cm⁻¹, D₂O は 2,671 cm⁻¹ 以上の高波数側に吸収帯がないことから、これらの吸収帯は非水素結合状態の水分子、もしくは大きく変形された水素結合を持つ水分子の伸縮振動であると思われる。水蒸気とは異なり、液中では他の水分子により大きく影響を受けるため、幅が広い吸収帯になるものと推測される。低波数側の 3,222

cm⁻¹, 2,373 cm⁻¹ のピークは、その波数値から変角振動の倍音による影響が考えられる。Fig. 6 (a) と (b) に H₂O, D₂O の変角振動と伸縮振動の低波数側の波数を比較して表す。変角振動帯の波数は昇温により低波数側にシフトするので、波数を反転して表している。その結果、H₂O と D₂O とも変角振動と伸縮振動の低波数側は、ほぼ同様な変化を示している。よって伸縮振動の低波数側は変角振動の倍音であると考えられる。本来ならば変角振動による倍音の吸収強度は非常に小さいはずである。しかし倍音が伸縮振動とフェルミ共鳴するために、吸収強度が大きくなり伸縮振動と重なり合い、伸縮振動帯のシフトする方向に引っ張られていると考えられる。また Fig. 3 で吸収強度の減少と線幅が狭くなるのは、温度上昇により水素結合が変形もしくは切断され、フェルミ共鳴に関与する水分子の存在量が減少するためである。以上のことから Deconvolution 処理することにより、解析を困難にしている原因であるフェルミ共鳴を

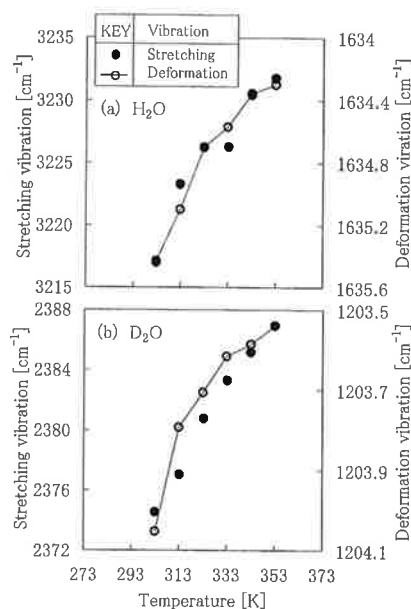


Fig. 6 Temperature dependency by H₂O, D₂O of the deformation vibration and, low wave number side of the stretching vibration

分離していることが分かる。従来の解析方法の H_2O に D_2O 混合し HDO を形成させる方法では、本実験のように伸縮振動帯は分裂しているという報告は見受けられない。したがって、従来の解析方法である H_2O に D_2O 混合し HDO を形成させる方法ではフェルミ共鳴やカップリングを分離していないことが分かる。

残りの分離した伸縮振動帯のピークから、次の2つ液体構造の可能性が考えられる。

1) 分離した D_2O の伸縮振動が対称伸縮振動、逆対称伸縮振動を表す。

D_2O 伸縮振動は Deconvolution 処理により4つのピークに分離できる。低波数側と高波数側のピークは前項で示したとおり、倍音と水素結合状態の変化した水分子によるピークである。そして残り2つの $2,598, 2,484 \text{ cm}^{-1}$ のピークは逆対称伸縮振動、対称伸縮振動と考えることができる。これは D_2O の水蒸気における逆対称伸縮振動と対称伸縮振動の波数差が 116 cm^{-1} であるのに対し、本実験の 303K における波数の差は 117 cm^{-1} と非常に近い値を示す。しかしながら温度上昇によりその差は大きく広がってくる。また H_2O の伸縮振動帯が D_2O と同じ変化を示していないという欠点がある。

2) 分離したピークが様々な水素結合状態を表す。

分離したピークが水素結合状態の変化による水分子を表すとし、高波数側のピークが弱い水素結合であり低波数側のピークが強い水素結合として解釈する。これにより H_2O では最低でも5つの水素結合状態が存在し、そして D_2O では3つの状態から構成されていることになる。しかし、温度上昇により水素結合は弱くなることから、高波数側の吸収強度が増加しなければならぬ増加を示すものは1つしかなく、その中間の変化を示すものが無いという欠点がある。

4. 結 言

Deconvolution 処理したスペクトルを解析することにより以下のような結論が得られた。

(1) Deconvolution 処理しないスペクトルでは、測定機器などによる不確定要素により水分子による吸収スペクトルを明確にあらわしていない。

(2) Deconvolution 処理したスペクトルの解析により変角振動の倍音によるフェルミ共鳴を分離できることが分かった。このことより従来の解析方法である H_2O , D_2O 中に HDO を形成させる方法では、伸縮振動帯のフェルミ共鳴ならびにカップリングを取り除いていないことが得られた。

(3) 伸縮振動帯は H_2O では複数、 D_2O では4つのピークから形成されていることが判明した。また変角振動帯からの倍音の影響が伸縮振動帯に大きな変化をもたらしていることが分かった。

(4) Deconvolution 処理したスペクトルの解析から H_2O と D_2O のスペクトル変化は異なる。これは両液体の構造ならびに振動状態が異なっていることが明らかになった。よって H_2O の代わりに D_2O による実験では注意が必要であることを示唆した。

(5) Deconvolution 処理を液体構造解析に適用することにより、新しい知見による明確な構造解析が可能であることを示唆した。

参 考 文 献

- 1) Eisenberg, D. and W. Kauzman; *The Structure and properties of water*, Oxford University Press, London (1969)
- 2) Wall, T. T and D. F. Hornig; "Raman Intensities of HDO and Structure in Liquid Water," *J. Chem. Phys.*, 43, 2079-2087 (1965)
- 3) Falk, M. and T. A. Ford; "Infrared spectrum and structure of liquid water," *Can. J. Chem.*, 44, 1699-1707 (1966)
- 4) Franck, E. U and K. Roth; "Infrared

- absorption of deuterium hydroxide in water at high pressures and temperature," *Discuss. Faraday Soc.*, 43, 108-122 (1967)
- 5) Walrafen, G. E.; "Raman spectral studies of the effects of temperature on water structure," *J. Chem. Phys.*, 47, 114-126 (1967)
 - 6) Walrafen, G. E.; "Raman Spectral Studies of HDO in H₂O," *J. Chem. Phys.*, 48, 244-251 (1968)
 - 7) Minami, S.; *Kagaku Keisoku no Tameno Hakei Deta Syori*, CQ syuppan, Japan (1986)
 - 8) Kauppinen, J. K., D. J. Moffat, H. H. Mantsch and D. G. Cameron; "Fourier self-deconvolution: a method for resolving intrinsically overlapped bands," *Appl. Spectrosc.*, 35, 271-276 (1981a)
 - 9) Kauppinen, J. K., D. J. Moffat and H. H. Mantsch; "Noise in Fourier self-deconvolution," *Appl. Opt.*, 20, 1866-1880 (1981b)
 - 10) Pimentel, G. C., and McClellan, A. L.; *The Hydrogen bond*, Freeman, San Francisco (1960)