

## 赤外外部反射法による水の複素屈折率の測定と 液面近傍の吸収層のスペクトル

(昭和大・教養)

山本 雅人、流石 恵子、畑川 香江、稲垣 昌博

【緒言】一般的なATR分光法と異なり、赤外外部反射( IER)法は測定対象物に固体を接触させずに、気相との相互作用やその界面周辺における分子構造を調べることができる。一方、IERスペクトルでは吸収ピークが歪んで観測されるため、分子構造に関する情報を得るためには、複素屈折率( $n+ki$ )に変換する必要がある。そのためには厳密な実験や面倒な計算処理が必要とされ、IER法は一般的には使用されてこなかった。これまで著者らは普及型のFTIRを用い、以下のような計算処理を行い、IERスペクトルから吸収スペクトルへの変換を行い、 $n$ -ヘプタデカン( $n\text{-C}_{17}\text{H}_{36}$ )純液体の自由表面付近の分子構造を議論した<sup>[1-3]</sup>。本発表では、この方法を室温の水に適用し、まず、そのOH伸縮振動領域の複素屈折率をIERスペクトルの偏光・入射角依存性から調べた結果を報告する。さらに、その結果、見出された液面近傍の吸収層の存在について議論する。水のような基本的な物質の、光学定数などの物理量に関する正確な情報はすでに多くの蓄積があるが、著者らは、さらに気相との界面や自由表面に特有な分子の挙動や構造の詳細、それらへの測定光の影響などについて新たな知見を報告していきたいと考えている。

【実験と計算】測定、機器、解析に関しては前回までの報告<sup>[1-3]</sup>とほぼ同様である。超純水を深さ 5 mmのトラフに入れ、室温(27-28°C)とした。s偏光で入射角( )が 8°、30°、50°、70°、80°の場合、およびp偏光で が 30°、60°、65°、70°、80°の条件でIERスペクトルを測定した。その後、下記のように補正・シミュレーションを行い、吸収スペクトルにした。その際、ローレンツの振動子モデルに、空気とバルクの2層を仮定して、フレネルの式を用いた<sup>[4,5]</sup>。

反射率( $R$ )は反射光強度( $I$ )/入射光強度( $I_0$ )で定義され、それを赤外領域の連続する波数に対してプロットするとIERスペクトルになる。本実験では $I_0$ 、 $I$ それぞれの測定を図1(A)、(B)のように反射ユニットと試料をセットして行った。光源から検知器までの光路長など、 $I_0$ と $I$ の両測定時で光学系の差が最小になるよう試みたが、実際は試料の表面形状の微妙な歪みや測定光の口径の広がりなどのため、検知器に届く光量は偏光・入射角の実験条件によって異なる誤差を含むと考えられる。この幾何学的な誤差は測定光の振動数に依存しないと仮定し、同一のIER

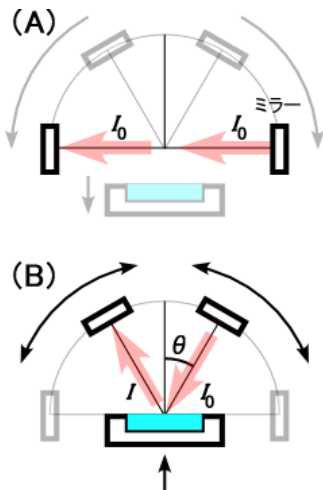


図1 反射ユニットの設定

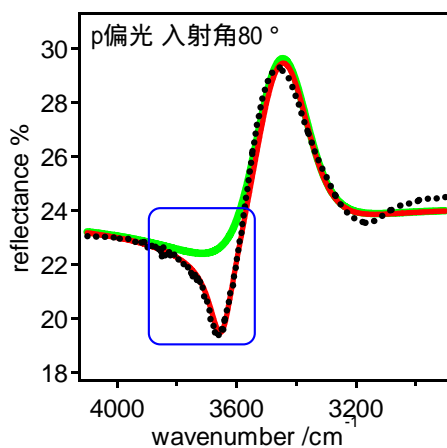


図2 水の IER スペクトル

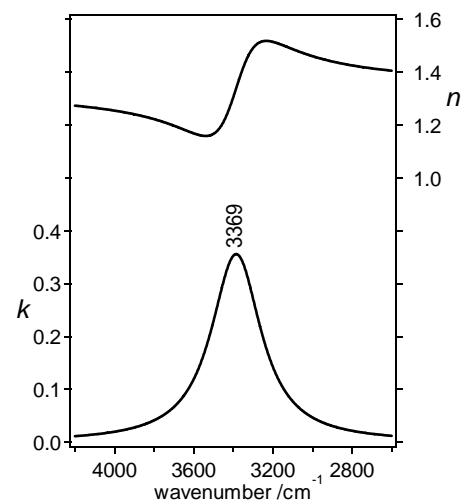


図3 バルクの水の複素屈折率

スペクトル内の一連の $R$ の実験値に一定の係数 $W$ をかけて補正した。同じ試料について、異なる偏光・入射角で測定された複数のIERスペクトルは、特定の振動数(波数)において同一の複素屈折率を与えるとして、下記の式(1)を用いた。

$$S = \sum_{r=N_{sp}} \sum_{q=Q_L}^{Q_H} [W_r R_{obs_r}(\nu_q) - R_{cal_r}(\nu_q)]^2 \quad \text{式(1)}$$

反射率は振動数に依存し、その実験値が $R_{obs}$ で、計算値が $R_{cal}$ である。振動数が $Q_L \sim Q_H$ の範囲において、偏光・入射角の異なる $N_{sp}$ 個のIERスペクトルについて計算した。この $S$ が0に近づくようにシミュレーションを行い、 $R_{cal}$ を構成する( $n$ と $k$ を含む)各種パラメータ<sup>[4,5]</sup>と $W$ の値を収束させることができた。

これまでの研究で、 $n$ -C<sub>17</sub>H<sub>36</sub>の純液体について、CH伸縮振動領域に5個程度のピークを設定し、sとpの両偏光で $\theta$ が8~80°のIERスペクトルについて比較的高精度にフィットできた<sup>[2,3]</sup>。今回の水の場合、現段階では、水の複素屈折率の実部の高波数側の無限遠の値( $n_\infty$ )として、1.33の値<sup>[6]</sup>を固定して使用し、OH伸縮振動領域にピークを1個(および、吸収層のスペクトルにも1個)だけ設定し、その平均化された結果について議論した。

**【結果と考察】**室温の水のIERスペクトルを図2に示す。黒い点線が実験データで、実線がそのシミュレーションの結果である。赤い実線が吸収層を仮定した場合を示し、この仮定がないと、図2の青い四角内の緑の実線のように、実験結果の再現が不完全となる。その他、異なる偏光・入射角のIERスペクトルも同時にフィッティングを行い、一組の複素屈折率で、一連の実験結果をある程度再現できた。そのバルクの水の $n$ と $k$ の波数依存性を図3に示す。一方、吸収層のスペクトルについては、吸収ピークの強度を偏光・入射角ごとに求め、位置と半値幅については共通の値として最適値を求めた。その結果、縦軸を透過率にして示すと図4になる。正反射を与えるバルクによるピーク(3369 cm<sup>-1</sup>)と吸収層の位置(3651 cm<sup>-1</sup>)は明らかに異なり、水分子の構造の違いを反映している。吸収層の与える吸収ピークの強度を吸光度で示し、その依存性を横軸に $1/\cos \theta$ をとって示すと図5になる。厚さ一定の層を仮定すると、光路長は $1/\cos \theta$ に比例する。(一定口径の測定光が試料表面にふれる面積も $1/\cos \theta$ に比例する。)この吸収が同じ厚さで均一な層でおきると仮定すると、図5の負の相関を示す結果はLambert則と矛盾する。この吸収ピークはリファレンス( $I_0$ )と相殺しないので、吸収層は液面近傍にあると考えられ、その生成の理由や赤外光の影響などについての詳細を当日報告する予定である。

- 【文献】** [1] 山本雅人、鈴木正子、木村哲宏、伊藤紘一 分子構造総合討論会予稿集 2004 広島, 3B16.  
 [2] 山本雅人、鈴木正子、伊藤紘一 分子構造総合討論会予稿集 2005 東京, 3P132.  
 [3] 山本雅人 分子構造総合討論会予稿集 2006 静岡, 1P130.  
 [4] Yamamoto, K.; Ishida, H. *Appl. Spectrosc.* **1994**, *48*, 775.  
 [5] Hasegawa, T.; Takeda, S.; Kawaguchi, A.; Umemura, J. *Langmuir* **1995**, *11*, 1236.  
 [6] Handbook of Chemistry and Physics, 56th Ed., CRC Press (1975).

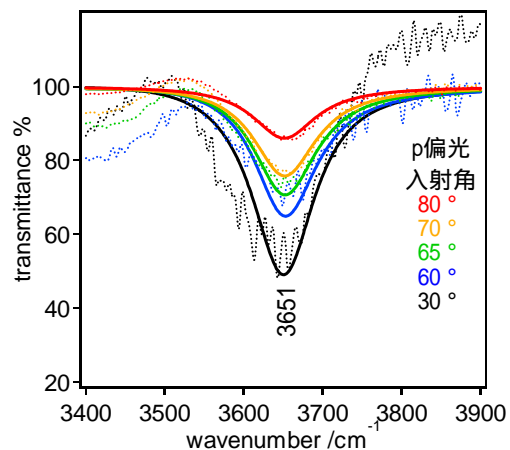


図4 吸収層の透過スペクトル

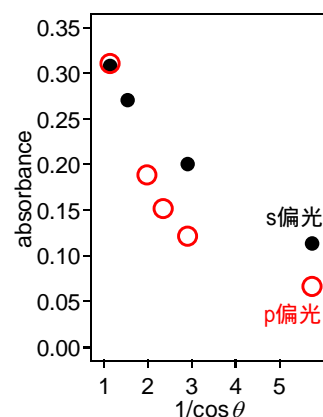


図5 吸光度の依存性