遠紫外分光法によるアルミナ表面上の液体水分子の 電子遷移と水素結合に関する研究 (関西学院大学理工) ○後藤 剛喜、尾崎 幸洋 First electronic transition of liquid water adsorbed on an alumina surface studied by far-ultraviolet spectroscopy (School of Science and Technology, Kwansei Gakuin University) ○**Takeyoshi Goto**, Yukihiro Ozaki

序論

液体水分子の第一電子遷移($\tilde{A} \leftarrow \tilde{X}$,図 1)の吸収バンドは遠紫外(FUV, 120–200 nm)波長領域に観 測される。水分子の $\tilde{A} \leftarrow \tilde{X}$ 遷移は酸素原子上の非結合性電子対の励起であるため、水の液体としての 特性(水素結合構造、水和、H⁺跳躍など)の変化を強く反映する。しかし液体水分子の $\tilde{A} \leftarrow \tilde{X}$ バンドの 吸収は非常に強いため(吸収係数: ~10⁵ cm⁻¹ at 150 nm)、FUV スペクトルを測定することは困難であった。

我々は減衰全反射法(ATR)を用いた FUV 分光光度計を開発し[1]、 純水や様々な水溶液の FUV スペクトルの測定から、水分子の $\tilde{A} \leftarrow \tilde{X}$ 遷移の特徴を明らかにしてきた[2, 3]。しかし波長の短い FUV 光の ATR 法では、プリズム(アルミナ製)から水溶液相へのプローブ光 電場の浸みだし長(d_p)は数十 nm と非常に短いため、測定した ATR-FUV スペクトルにはバルク水に加え、アルミナプリズムの表面の影響 を強く受けた界面水の $\tilde{A} \leftarrow \tilde{X}$ 遷移が大きく寄与している。そこで本研 究では、多角入射 ATR-FUV 分光法で液体水分子の入射角に対す るスペクトル変化を検討し、バルク水と界面水の $\tilde{A} \leftarrow \tilde{X}$ 遷移の検討を 行った[5]。



Figure 1. $\tilde{A} \leftarrow \tilde{X}$ transition of a water molecule.

実験と解析

実験系の概略図を図 2 に示す。純水(比抵抗: ~18.2 MΩcm, TOC: ~3 ppb)の ATR-FUV スペクトル(140–200 nm)を入射角 58–72°、温度 25.0±1.0 °C で測定した。反射プリズムに用いたアル ミナには、試料面の結晶面方位が R 面、表面粗度(R_a)は~5 Å であ るものを用いた。入射角に対応する d_p値は 25–19 nm と算出した。 参照スペクトルの試料には窒素ガスを用いた。測定した ATR スペ クトルから Kramers-Kronig 変換で各入射角の吸収係数スペクトル (α: 光路長 1 cm あたりの吸光度)を決定した。そして Lambert 則に 基づき、界面相の厚み 0.5–3 nm を初期値として界面相とバルク相 それぞれの FUV スペクトルの最適解をフィッテングで決定した。



Figure 2. Schematic of the present experiment with a MD snapshot.[4]

結果と考察

図 3 に測定した純水の多角入射スペクトルを示す。入射角が 58 度から 72 度へ大きくなると $\tilde{A} \leftarrow \tilde{X}$ バンドは 0.07 eV 高エネルギーシフトし、吸収係数が約 20%大きくなった。このスペクトル変化は、入射角が大きくなると近接電場の浸み出し長が短くなり、バルク相のスペクトルへの寄与が小さくなることに由来する。ゆえに広角方向へのスペクトル変化の特徴(高エネルギーシフト、吸収係数の上昇)は界面水分子の $\tilde{A} \leftarrow \tilde{X}$ 遷移を反映している。

1C16

図 4 に多角入射スペクトルを線形分解して決定した バルク相と界面相の FUV スペクトルを、文献[6]で報告され ている氷状態(六方晶系(Ib)とアモルファス)のスペクトルを重 ねて示す。フィッテングの最適解で決定された界面の厚みは 2 nm であった。2 相の $\tilde{A} \leftarrow \tilde{X}$ バンドの形状は大きく異なり、 バルク相のピークトップは 8.37 eV(a: 1.81 × 10⁵ cm⁻¹)、界面 相では 8.63 eV(6.89 × 10⁵ cm⁻¹)であった。界面相の $\tilde{A} \leftarrow \tilde{X}$ バンドが液体状態のバルク相よりも氷状態に近いことから、界 面相では氷のように強い水素結合構造が形成されていると 考えられる。また界面相の $\tilde{A} \leftarrow \tilde{X}$ バンドには、バルク相と氷 状態のバンドには見られない長波長側への裾の広がりが観 測された。この吸収裾の広がりは、水分子クラスターの量子 化学計算の結果[7]から、水素結合が弱いダングリング構造 の遷移に対応している。つまり、界面相の FUV スペクトルから、 アルミナ-水界面には2種類の水素結合構造(氷構造とダン グリング構造)が存在していると分かった。

アルミナ表面の疎水性メカニズムは、界面相に2種 類の水素結合構造が存在することで説明が出来る。アルミナ 表面の水酸基のpKaは2-11と非常に多様で、ゼロ電荷点で ある中性条件であっても部分電荷があることから、親水的で あることが期待されるが、実際のアルミナ表面の濡れは疎水 的である。この疎水性は、アルミナ表面上の第一水和層が表 面及び層内で非常に強く水素結合しているが、その層上の 水分子とは殆どしないことに由来するモデルが、理論計算で 提案されている[8,9]。界面相のFUVスペクトルに2種類の 水素結合構造(氷構造とダングリング構造)が観測されたこと はこの理論モデルを支持する結果であり、アルミナ表面の疎 水性に関する分子論的なメカニズムがFUV分光法で示され た。







Figure 4. Normalized $\tilde{A} \leftarrow \tilde{X}$ bands of bulk and interfacial water in the liquid state determined by the present experiment and those of hexagonal and amorphous ice states [6].

References

[1] Higashi, N.; Ikehata, A.; Ozaki, Y. Rev. Sci. Instrum. 2007, 78, 103107.

[2] Ikehata, A.; Higashi, N.; Ozaki, Y. J. Chem. Phys. 2008, 129, 234510.

[3] Goto, T.; Ikehata, A.; Morisawa, Y.; Higashi, N.; Ozaki, Y. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, *14*, 8097–8104.

[4] Argyris, D.; Ho, T.; Cole, D. R.; Striolo, A. J. Phys. Chem. C 2011, 115, 2038–2046.

- [5] Goto, T.; Ikehata, A.; Morisawa, Y.; Ozaki, Y. J. Phys. Chem. Lett. 2015, 6, 1022–1026.
- [6] Seki, M.; Kobayashi, K.; Nakahara, J. J. Phys. Soc. Jpn. 1981, 50, 2643–2648.
- [7] Cabral do Couto, P.; Chipman, D. M. J. Chem. Phys. 2012, 137, 184301.

[8] Wang, C.; Wen, B.; Tu, Y.; Wan, R.; Fang, H. J. Phys. Chem. C 2015, 119, 11679–11684.

[9] Lützenkirchen, J.; Zimmermann, R.; Preocanin, T.; Filby, A.; Kupcik, T.; Küttner, D.; Abdelmonem, A.; Schild, D.; Rabung, T.; Plaschke, M.; Brandenstein, F.; Werner, C.; Geckeis, H. *Adv. Colloid Interface Sci.* **2010**, *157*, 61–74.