

電子状態の水素結合による変化

(近大院総合理工)○上野那美、 森澤勇介

Changes of electronic states by hydrogen bonding in poly ethylenglycol, using attenuated total reluctance spectroscopy in far-ultraviolet (Kinki Univ, graduated school of Science and Engineering)

○Nami Ueno, Yusuke Morisawa

本研究ではポリエチレングリコール(PEG)の n 軌道からの電子遷移が水素結合の状態によってシフトすることをはじめとした、水素結合状態における PEG の電子状態の変化についての研究している。PEG は単結合からなる高分子であり、遠紫外領域(FUV,140nm~200nm)においてσ軌道ならびにn軌道からと考えられる遷移が薄膜の透過測定において 170nm,200nm にブロードなバンドとして報告されているが、その帰属はよくわかっていない。一方で FUV 領域は酸素による遷移によって限られた状態でしか実験が出来ないということや、許容電子遷移はモル吸光係数が  $10^6$  にも及ぶ大きさ持つといった測定上の問題から今まで液体における研究というものが困難であった。近年減衰全反射遠紫外分光法(ATR-FUV)の開発によって測定物を大気中に置きながらも強い吸収を持つ FUV スペクトルを測定することが可能となり、現在この領域における研究が進んでいる。PEG は人体への害が少なく、生体安全性が高く安全な高分子であり、産業的にも広く用いられている。これらのことから ATR-FUV を用いて PEG の薄膜だけではなく、様々な状態における電子状態を再考し、電子状態が周囲の変化に対してどういった変化をするのかということをはっきりとすることで新たな

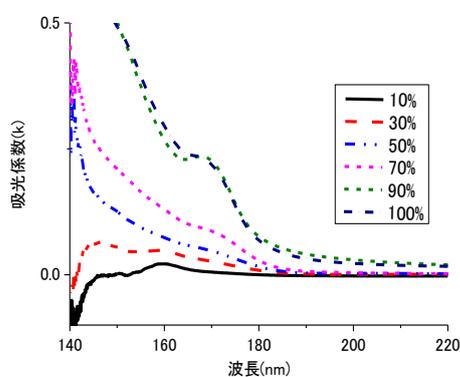


図 1 PEG6000 の吸光係数における濃度依存性

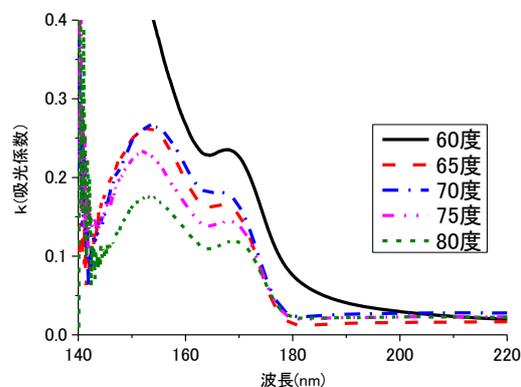


図 2 PEG6000 の吸光係数における光路長依存性

な反応経路の開発などにつながることを期待して研究を行っている。実験方法として常温で液体である PEG400 と固体である PEG6000 を用いて水溶液を調整し、液体試料と固体試料について ATR スペクトルを測定し、クラマースクロニツヒ変換を用いて屈折率の虚部を求めた。重量%濃度に対する濃度依存性の結果から PEG には濃度に依存する遷移と依存しない遷移の 2 本の遷移が確認された。依存しないものは 158nm に現れ、他方は PEG の濃度の減少に伴い 168nm から 150nm へとシフトする。これらはそれぞれ  $\sigma$  軌道からの遷移と  $n$  軌道からの遷移であると考えられる。また、PEG6000 における測定で、固体である PEG 水溶液(70%以上)で吸光係数について濃度に依存しない変異が見られた。

入射角度を変更することにより、分析深さを変えることが可能であるという ATR の特性を用いて表面からの深さによる吸光係数の変化を測定した。液体試料である PEG400 の 90% 水溶液においては深さ依存性が見られない一方、固体試料である PEG6000 の 90% 水溶液において深さ依存性が見られるという結果を得た。この結果から液体と固体では電子状態に変化があり、固体では表面から内部にかけて異なる組成となるということがわかった。

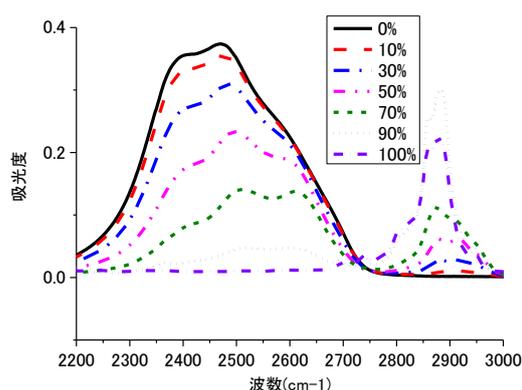


図 3 PEG6000 の PEG/重水水溶液における DO 伸縮の濃度依存性

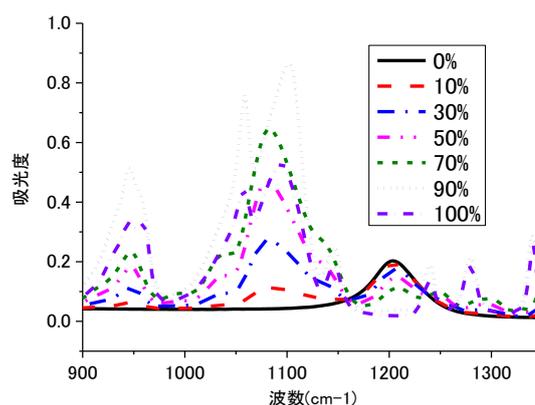


図 4 PEG6000 の PEG/重水水溶液における CO 伸縮, CH 変角振動の赤外スペクトルの濃度依存性

ATR-FUV による測定結果から電子状態の変化を考察するために、周囲の水素結合状態が各濃度においてどのように変化しているかを赤外による測定を行うことで調べた。

これらの結果から PEG6000 の低濃度領域(10%~70%)と高濃度領域(80%~100%)では PEG と溶媒である水との水素結合の多さが大きく異なっていることがわかった。また PEG6000 を用いた測定において液体試料である低濃度領域と固体試料である高濃度領域では PEG の振動状態が異なっているという結果が得られた。これは ATR-FUV を用いた測定における固体状態の吸光係数スペクトルの変化と一致している。