

1E04

遠紫外分光法によるアルミナ表面上のナノ薄膜水の 第一電子遷移と水素結合状態に関する研究 (関西学院大学理工)

後藤剛喜, 衣笠智也, 尾崎幸洋

First electronic transition of ultra-thin water layer of nanometer thickness on an alumina surface studied by far-ultraviolet spectroscopy

(School of Science and Technology, Kwansai Gakuin University)

○Takeyoshi Goto, Tomoya Kinugasa, and Yukihiko Ozaki

序論

遠紫外領域の波長約 150 nm に観測される液体水分子の第一電子遷移($\tilde{A} \leftarrow \tilde{X}$)は、水分子の酸素原子上の非結合性電子対の励起であり、水分子の水素結合状態を強く反映する[1]。吸収が強い液体水分子の遠紫外スペクトルの測定には減衰全反射(ATR)法が用いられる[2]。遠紫外光の近接電場の染みこみ長は 20–30 nm と非常に短く、アルミナプリズム(α - Al_2O_3)表面上の界面水の水素結合状態の解析に適している[2]。本発表では、アルミナプリズムとアルミナ基板間に圧着法でナノ薄膜水を形成させ、その遠紫外スペクトルを測定することで、ナノ薄膜水(厚さ数 nm)の水素結合状態の検討を行った内容について報告する。

実験

2 つの α -アルミナ表面間(プリズムと基板)にナノ薄膜水を形成し、その遠紫外スペクトルを ATR 法で測定した。図 1 に実験系の概念図を示す。ナノ薄膜水は、約 1 μL の超純水(比抵抗値: $\sim 18.2 \text{ M}\Omega\text{cm}$, TOC 2 ppb, Organo Corp., Japan)を精密に表面を研磨した α -アルミナプリズム(R 面, 表面粗さ $R_a < 5 \text{ \AA}$, Kyocera Corp., Japan)と基板($5 \times 5 \times 1 \text{ mm}^3$)間に挟み込み、高圧クランプで圧力を印加(約 4.7 MPa)することで形成させた。プリズム基板間には小さな空隙があり、そこから試料水が蒸発することで緩やかに薄膜水は薄くなる。その薄膜水が薄くなる過程を ATR 法で遠紫外スペクトル(140–200 nm)を測定した($25.0 \pm 1.0 \text{ }^\circ\text{C}$)。また、抑えのアルミナ基板の結晶面と表面粗さを変えることで(A 面($R_a < 5 \text{ \AA}$), C 面($< 5 \text{ \AA}$), C 面($< 50 \text{ \AA}$), R 面($< 5 \text{ \AA}$))、表面の電荷と粗さが薄膜水の水素結合状態に与える影響を遠紫外スペクトルから検討した。

結果と考察

薄膜化に伴う水の遠紫外スペクトルの変化が観測されなくなるまで(約 40–60 分)、遠紫外スペクトルの測定を繰り返し行った。図 2 に薄膜化に伴う試

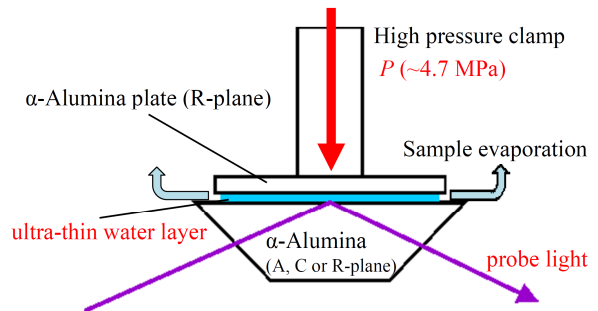


Figure 1. Schematic description of the experimental setup.

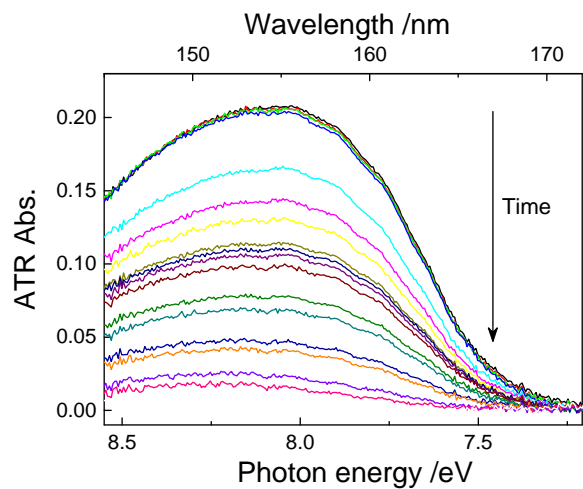


Figure 2. FUV spectra of the thin water layer between α -alumina prism and plate (R-plane).

料水の $\tilde{A} \leftarrow \tilde{X}$ バンドの変化の一例を示す。薄膜化に伴い、波長 155 nm あたりに観測される水分子の $\tilde{A} \leftarrow \tilde{X}$ バンドの吸光度は約 0.2 から 0.005 程度へ大きく減少し、 $\tilde{A} \leftarrow \tilde{X}$ バンド形状が大きく変化した。図 3 に、薄膜水の $\tilde{A} \leftarrow \tilde{X}$ バンドの重心エネルギーと薄膜の厚みの相関を示す。薄膜の厚みは吸光度の測定値と液体水分子の吸収係数より算出した[1]。薄膜の厚みが 16 nm から薄くなると、ナノ薄膜水の $\tilde{A} \leftarrow \tilde{X}$ エネルギーはバルク状態に比べ高エネルギーシフト、あるいは低エネルギーシフトを示した。これは、表面間の距離が短くなるに伴い水分子の水素結合状態が液体状態に比べて強く(高エネルギーシフト)、あるいは弱く(低エネルギーシフト)なったことを示している。 $\tilde{A} \leftarrow \tilde{X}$ エネルギーの変化はどちらのシフト方向でも、特に厚み 4 nm 以下で大きくなった。このことから、表面間距離が 4 nm 以下になると、バルク状態の水素結合構造は失われていると考えられる。

薄膜化に伴う試料水の $\tilde{A} \leftarrow \tilde{X}$ バンドの変化は、表面との相互作用及び空間サイズの減少に伴う水分子の水素結合構造の変化を示している。図 4 に、高エネルギーシフト(図 4 左)、低エネルギーシフトした場合(図 4 右)の各膜厚の、吸光度を規格化したスペクトルを示す。膜厚が薄くなるにつれ、高エネルギーシフトでは 150 nm あたりの氷状態の水素結合構造に対応する吸光度が相対的に大きくなり、低エネルギーシフトでは 150 nm あたりの吸光度は小さくなっている。これは、高エネルギーシフトの場合においては、アルミナ表面との静電相互作用と表面間の空間サイズが小さくなるに伴う立体水和力の影響により、ナノ薄膜水の水素結合構造が液体状態から氷状態に変化したと考えられる。また、低エネルギーシフトの場合においては、薄膜が薄くなるにつれ、アルミナ表面上に形成されていた構造的な界面水の水素結合構造が壊れ、不均一な構造になっていることを反映していると考えられる。

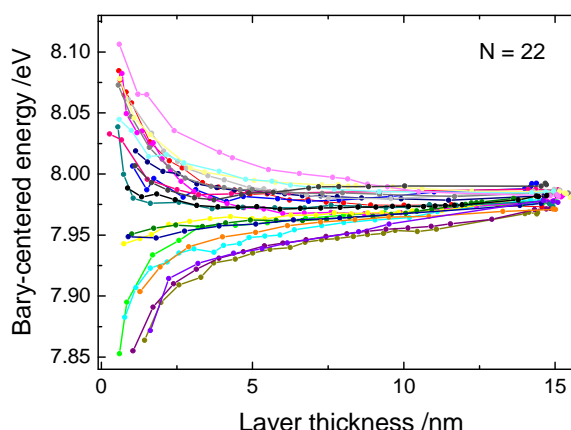


Figure 3. Bary-centered energies of the $\tilde{A} \leftarrow \tilde{X}$ bands against the water layer thickness for the R-plane plate.

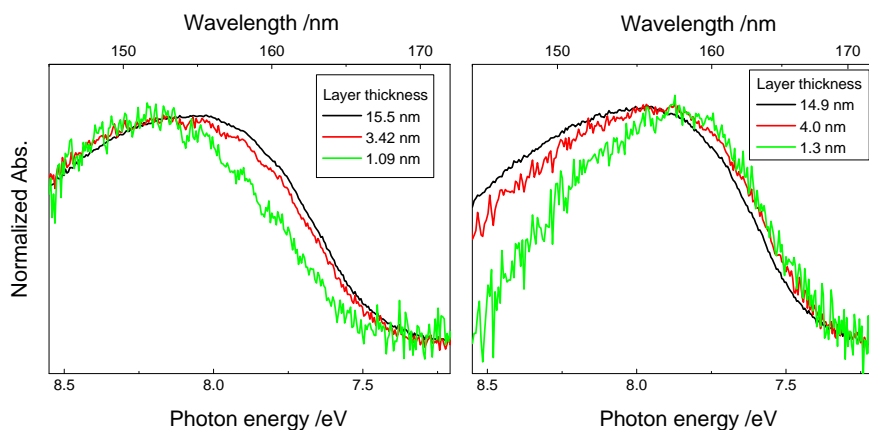


Figure 4. Normalized spectra shifted to higher energy (left) and to lower energy (right) with decreasing the layer thickness for the R-plane prism.

参考文献

- [1] Goto, T.; Ikehata, A.; Morisawa, Y.; Ozaki, Y. Surface Effect of Alumina on the First Electronic Transition of Liquid Water Studied by Far-Ultraviolet Spectroscopy. *J. Phys. Chem. Lett.* **2015**, *6*, 1022–1026.
- [2] Goto, T.; Morisawa, Y. Far-UV Spectroscopy: Methods and Applications. In *Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry*; Elsevier, 2017; pp. 571–580.