

遠紫外分光法を用いた基礎研究とその分析応用

森澤 勇 介*

1. 遠紫外分光法

許容電子遷移は $\epsilon = 10^5 \sim 10^6 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^{-3} \text{ cm}^{-1}$ という大きな吸収を持つ。古くから分子や原子の電子状態の研究は行われており、分子の中の電子の動きを考える上では欠かせない情報となる¹⁾。分析手法としては可視・紫外領域 (200-800 nm) では芳香族や不飽和結合を持つ分子の $\pi\text{-}\pi^*$ 遷移を使った吸収分光分析が考えられる。この分析法は、吸収を持つ分子の mm, nm といった希薄溶液を選択的、定量的、好感度に分析することが出来る。一方で、200 nm より短波長となる遠紫外 (Far-Ultraviolet; FUV) と呼ばれる波長領域においては、二重結合のない分子も許容電子遷移を持ち、ほとんどすべての分子の電子遷移が観測され、可視・紫外にはない電子状態研究ができることを示している。例えば、FUV と紫外の境界領域である 190-250 nm で市販の飲料水を測定してみると、図 1 に示すような多様なスペクトルが測定される²⁾。210 nm に観測される硝酸イオンの $\pi\text{-}\pi^*$ 遷移は

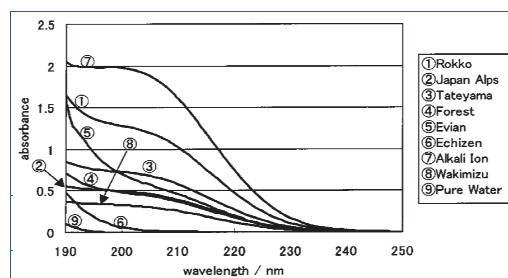


Fig.1 UV transmittance spectra of bottled water in the region of 190-250 nm²⁾

古くからイオンの定量に用いられてきた吸収であるが、イオンの含有量とスペクトルの変化を見比べると、これだけでは説明が困難である。知られている例では、FUV 領域から裾をひく塩化物イオンの Charge Transfer to Solvent (CTTS) バンドや、溶媒となる水の第一吸収帯など FUV へ測定範囲を広げて分析を行えば、さらなる情報が得られることが期待されるのだ。

一方で、この領域が古くから“真空紫外”と呼ばれるように、空気中の酸素が吸収を持つ領域であり、この波長領域の光を空気中で扱うことが出来ないという困難さを持つ。また、吸収に対する選択性が低いということは、溶媒さえも吸収をもち、“発色団”を薄めて測定することが困難である。このような困難さから FUV 領域は気相分子においてのみ有効な手法で、凝縮相に対する分析未踏領域となっていた。近年、FUV 領域において、減衰全反射法を用いた FUV スペクトル測定法 (Attenuated total reflectance spectroscopy in Far-UV; ATR-FUV) が開発された³⁾。

減衰全反射法は屈折率の高い媒体から低い媒体へ、臨界角以上の入射角によって光を入射したときに起こる全反射を用い、その界面に発生するエバネッセントと波と試料となる低屈折率媒体の分子との相互作用を利用する分光測定手法である。エバネッセント波が試料へ染み出す深さ d_p は

*近畿大学理工学部講師

$$d_p = \frac{\lambda}{2\pi n_1 \sqrt{\sin^2 \theta - (n_2/n_1)^2}} \quad (1)$$

と概算され、FUVでは数10 nm程度となり⁴⁾、この相互作用範囲では許容電子遷移でも、吸収飽和を起こすことがない。また、ATR法では試料とFUV光を内部反射部材 (internal reflection element; IRE) で完全に区切ることが出来るので、FUV光を、酸素が追い出された雰囲気的光路で通しながら、試料は大気中に置くことができるので、試料形態にかかわらず、容易にFUVスペクトルを測定することが出来る。以上のように、FUVスペクトル測定の困難さを一気に解消したATR-FUVはこの領域の分光研究にブレークスルーをもたらし、あたらしい分析手法として確立している⁵⁾。

2. ATR-FUV分光法を用いた水および水溶液の分光分析

水分子の第一電子遷移吸収帯 ($\bar{A} \leftarrow \bar{X}$ 遷移) の占有軌道は酸素原子上の非共有電子対 (n 電子) であり、非占有軌道は σ^* と Rydberg 3s 軌道である^{6,7)}。n 電子が遷移に関わることから、水分子の水素結合環境を反映する。吸収バンドがピークを示す励起エネルギーで比べれば、水

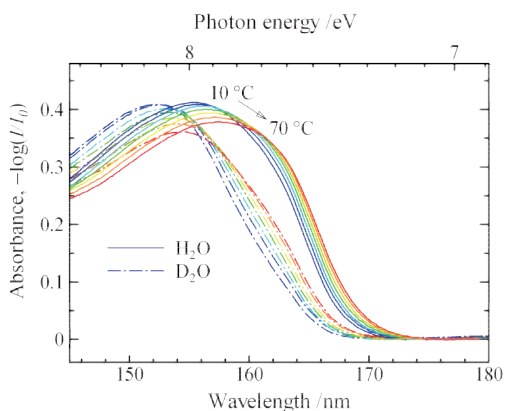


Fig. 2 ATR-FUV spectra of H₂O and D₂O at different temperatures (10–70°C).¹¹⁾

素結合のない気相では7.4eVに観測される⁸⁾が、液体では8.3eV⁹⁾、固体では8.7eV¹⁰⁾と1.3eVにもおよぶピークシフトが観測される。

ATR-FUVを用いて、はじめて水の $\bar{A} \leftarrow \bar{X}$ 遷移による吸収の温度依存性が池羽田らによって報告された (Fig. 2)¹¹⁾。ATR-FUVにおいて得られるスペクトルは吸収に関わる屈折率の虚数部だけでなく、実数部も影響を受ける。このことは、吸収帯がより観測の容易な長波長側に引き出されるというメリットになりうるが、透過スペクトルや量子化学計算と定量的に比較する場合は、Kramers-Kronig変換 (K-K変換) を用いることで、虚数部と実数部の分離を行う必要がある (Fig. 3)。この結果より、水の吸収は温度の変化により、線幅をほとんど変えずにピーク波長がシフトしていることがわかる。この結果は、水の第一励起状態に関する最新の量子化学計算とも整合性のとれた結果であり、水素結合環境が、その励起エネルギーを鋭敏に反

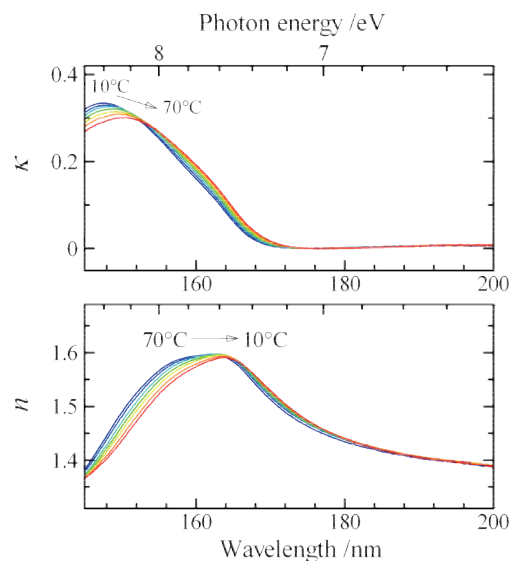


Fig. 3 Absorption indices κ and refractive indices n of H₂O converted from the ATR-FUV spectra by Kramers-Kronig transformation.¹¹⁾

映されることを示している。

水溶液において、溶質の存在により溶媒となる水の水素結合環境が変化することはよく知られている。カチオンを変えた硝酸塩イオンのATR-FUV スペクトル、から水の遷移エネルギーが、カチオンによる水の水素結合環境変化に伴って、シフトすることが観測された¹²⁾。この観測されたシフト量を該当するカチオンの水和自由エネルギーと比較すると、同じ属のカチオンは直線状に並ぶことが示された。また、カチオンをランタノイド類にした場合は、4f 電子の周期に沿った“tetrad trend (4原子を1かたまりとする傾向)”が $\bar{A} \leftarrow \bar{X}$ 遷移のシフトに表れることが明らかになり¹³⁾ 今後、水の水素結合環境に関する電子状態の変化について新たな指標として期待される。

前章で述べたように、ATR-FUV では海面から数10nmを分析深さとするため、界面とバルクが遷移する領域を観測することが出来る。(1)式が示すように、この分析深さは入射角を変えることによって、変えることが出来る。言い換えれば、入射角を変えることで、表面とバルクの寄与の違うスペクトルを測定することが出来る。後藤らは水のATR-FUV多角入射測定データを測定した¹⁴⁾。K-K変換を行った後も、入射角が大きく、 d_p の小さいときのスペクトルは入射角が小さく、 d_p の大きなスペクトルに比べて短波長シフトすることが観測された。表面の寄与は一定と仮定したうえで、表面水とバルク水のFUVスペクトルを分離したところ、表面水は水に近く、強固な水素結合を持つことが示された。

このように、ATR-FUVを用いた水、水溶液の研究は、水同士および、水と溶質または水と界面の相互作用について電子状態の変化という切り口でとらえる新しい手法として今後も発展

すると期待される。

3. ATR-FUV 分光法を用いた液体中・固体中の電子遷移の観測と量子化学計算の比較

1章で述べたようにこれまでに π - π^* 遷移を用いた多重結合に関わる電子状態の研究は数多くなされ、 π 電子を励起してそこから始まるエネルギー移動、それに伴う光放射や化学反応へと応用が広がってきた。一方で、単結合における電子遷移は通常のUV吸光光度計で測定できる190 nmまでにピークをもって観測されることはなく、ほとんど研究されておらず、凝縮相における単結合分子の吸収バンドの帰属の研究にはガスが測定しやすい限られた小分子をのぞいては系統的なものはなかった。ATR-FUVにより、さまざまな分子の純液体を容易に系統的に測定することが出来るようになり、これまでに、メタノール¹⁵⁾、ケトン¹⁶⁾、アルカン^{17, 18)}、アミド¹⁹⁾などの非常に基礎的な分子において、スペクトルの帰属と構造—スペクトル相関の確立が行われてきた。また、液体で測定できることは、分子間相互作用によるスペクトル変化も観測できるようになる。本稿では、アルカンとアミドの例を取り上げる。

Fig. 4は液体n-アルカン (C_nH_{2n+2} ; $n = 5 \sim 14$) の8.55~6.53 eV (145~190 nm) の領域のATR-FUVスペクトルである¹⁷⁾。スペクトルのショルダー構造を見るために8.0~7.1 eV (155~175 nm) の領域の二次微分スペクトルをFig. 4の挿図に示した。ここで注目されるのは、測定したすべての液体アルカンが8.3 eV付近に幅広い吸収を示し、アルキル鎖が長くなるとともに強度増大、低エネルギー(長波長)シフトを示すということである。二次微分スペクトルの結果は、7.7 eVの付近にもショルダーバンドが存在することを示す。

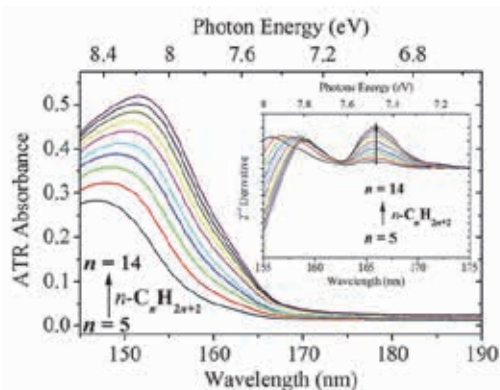


Fig. 4 ATR-FUV spectra in the region of 8.55-6.53 eV for n-alkanes in the liquid phase¹⁷⁾

気体の n-アルカン ($n = 1\sim 9$) の遠紫外スペクトルについて, Raymonda と Simpson²⁰⁾, Au ら²¹⁾, Costner ら²²⁾ の吸収バンドの帰属研究が行われていた. しかし, 正確な量子化学計算は行われておらず, 我々は TD-DFT (TD-CAM-B3LYP²³⁾ /aug-cc-pVTZ²⁴⁾ および SAC-CI²⁵⁻²⁷⁾ を行い, それぞれから得られる励起エネルギーの傾向と実験結果の比較を行った. その結果, これまでの帰属とはことなり, 8.3 eV のバンドは HOMO-1 \rightarrow Ryd. 3py および HOMO-2($n=5-6$)/HOMO-3($n=7-9$) \rightarrow Ryd. 3py の二つの遷移が重なり合っていることがわかった. ま

た, 実験で観測された炭素数に従ったエネルギーシフトは計算でも再現され, その原因は炭素数が増えるにしたがって, HOMO 付近の軌道エネルギーはいずれの軌道も上昇し, LUMO 付近では, 遷移にかかわる Ryd. 3p の軌道エネルギーが減少することがわかった. このように, アルカンの HOMO 付近にある σ 軌道の電子について, ATR-FUV を用いて知ることが出来ることが示された.

N-メチルアセトアミド (NMA) は, タンパク質のペプチド結合やナイロンのアミド結合のモデルとして, その水素結合の研究が赤外やラマン分光法を用いて活発に行われてきた. 一方, 遠紫外領域での研究は実験的困難から気相や希薄溶液に限られていた^{28, 29)}. 著者らは ATR-FUV を用いて, 今までに観測することができなかった NMA の純液体・溶液の FUV スペクトルの観測を報告した¹⁹⁾. 実際にアミド結合が現れるタンパクやナイロンなどの高分子の電子状態を考える上で, 濃度の高い状況でのアミド同士の相互作用を観測することは意義深い.

Fig. 5 (a) は 5 種類の液体アミド [ホルムアミド (FA), N-メチルホルムアミド (NMF), N, N-ジメチルホルムアミド (NDMF), N-メ

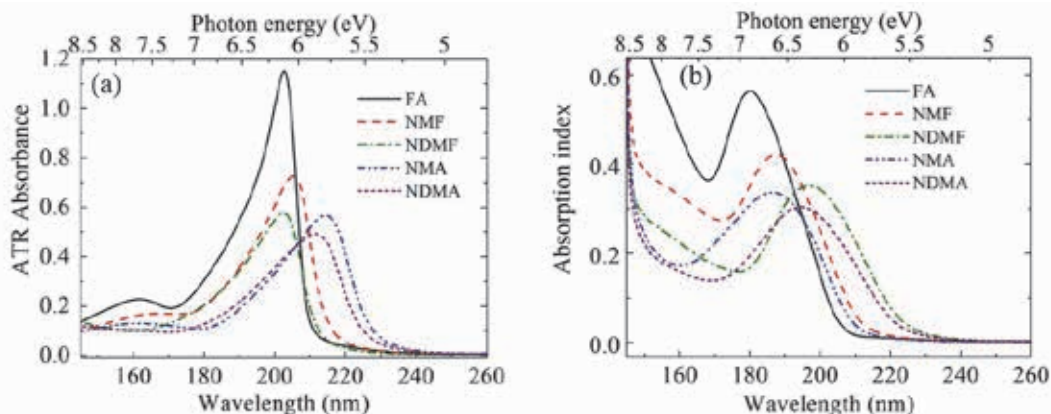


Fig. 5 (a) ATR-FUV spectra in the 145-260 nm region of five kinds of amides. (b) Absorption index spectra derived by a Kramers-Kronig transformation from (a).¹⁹⁾

チルアセトアミド (NMA), N, N-ジメチルアセトアミド (NDMA)] の FUV スペクトルである。Fig. 5 (b) は Kramers-Kronig 変換を用いて、屈折率の虚数部である吸収率 (Absorption index) κ を縦軸に置いた図を示した。

1200 nm 付近にアミドは $\pi\text{-}\pi^*$ 遷移による大きな吸収帯を持つことが知られているが、分子構造によってそのピーク波長が異なることが観測された。ピーク波長は FA < NMA, NMF < NDMA, NDMF と N 原子にメチル基がつくに従い長波長にシフトする。このことは気体のスペクトル研究²⁸⁾において既に知られていたが、気相では FA から NDMA が 166.7–198.4 nm であるのに対して、液体では 180.2–196.5 nm とその感覚は小さくなっている。この違いは凝縮相でおこる分子間相互作用を反映していると考えられる。量子化学計算を行った結果、FA, NMA においては水素結合の影響により、大きく長波長シフトし、NDMF においては誘電率による溶媒降下が逆に短波長シフトを引き起こすことが明らかになった。

アミドとアルカンを主鎖に持つナイロンの電

子状態はまさに、これらのアルカンとアミド液体の研究が土台となった。Fig. 6 に分子構造の異なるナイロンの ATR-FUV スペクトルを示す³⁰⁾。

ATR-FUV スペクトルでは、アミドと炭素鎖それぞれ由来の吸収バンドが観測できた。さらに、量子化学計算からも、ナイロンで観測されるそれぞれの吸収バンドの遷移が、液体アミド分子同様の $\pi\text{-}\pi^*$ 遷移および炭素鎖由来アルカン同様の $\sigma\text{-Rydberg } 3p_y$ 遷移が吸収バンドの中で1番強く表れることが示された。また、 $\pi\text{-}\pi^*$ 遷移のピーク波長は n ナイロンと n/m ナイロンで比べると、 n ナイロンのほうが短波長にあることがわかる。量子化学計算との比較により、これは、分子間相互作用が強い n/m ナイロンにおいて、大きなシフトを示すことが計算からも明らかになった。このように、固体においても、薄膜だけでなく様々な試料を系統的に測定できる ATR-FUV の強みがしめされた。また、液体の研究が固体に拡張できることが明らかとなり、ATR-FUV 分光システムを用いた固体の極表面分析の開発を一步進める結果となった。

4. おわりに

2007年に東らによる ATR-FUV の開発のうち、当初の目的物であった、水と水溶液の FUV 分光研究は深まりをみせている。それと同時に、有機物をはじめとした分子の構造や、その中で単結合に局在する電子 (σ 電子) や凝縮相中での Rydberg 遷移など他では観測することが出来ないものを観測する手法として発展を遂げてきた。この観測を解釈するのに、現在の発展した量子化学計算は大きな助けとなった。今後、ATR-FUV の実験データが量子化学計算の新しい局面を与えるようになることを期待する。

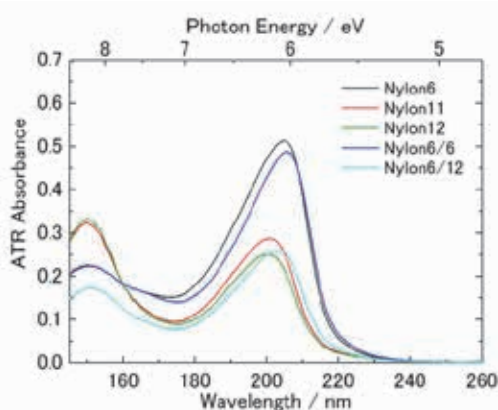


Fig. 6 ATR-FUV spectra of cast films of nylon-6, nylon-11, nylon-12, nylon-6/6, and nylon-6/12.³⁰⁾

一方で、液体、固体に対する表面分析法としても、その分析深さや化学的情報の豊富さはユニークである。今後、これらの凝縮相における表面に特化した反応性やバルクと表面が遷移する領域での電子状態の研究に欠かせない方法となってくるであろう。

5. 謝辞

本稿で紹介した研究の一部は関西学院大学尾崎幸洋教授、後藤剛喜助教およびその研究室の学生、倉敷紡績株式会社東昇研究員、食品総合研究所池羽田晶文研究員、神戸大学佐藤春実准教授との共同研究である。ここに深く感謝の意を示す。また、文部科学省科研費（若手（B）22750019、基盤（B）23350037、若手（B）25870938、基盤（C）40342745）、JST 研究成果展開授業 [先端分析技術・機器開発プログラム] および、ナノテクノロジープラットフォームの助成を受けて行った。

6. 参考文献

- 1) M. B. Robin, *Higher Excited States of Polyatomic Molecules: Vol. III* (Academic Press Inc., Orlando, FL, 1985).
- 2) N. Higashi, Y. Ozaki, *Appl. Spectrosc.* **58**, 910 (2004)
- 3) N. Higashi, A. Ikehata, Y. Ozaki, *Rev. Sci. Instrument.*, **78**, 103107 (2007)
- 4) N. J. Harrick, "Internal Reflection Spectroscopy", 1967, (Interscience-Wiley, New York)
- 5) Y. Ozaki, S. Kawata, Ed. "Far- and Deep-Ultraviolet Spectroscopy", 2015, (Springer, Japan) DOI: 10.1007/978-4-431-55549-0
- 6) G. Herzberg: "Molecular Spectra and Molecular Structure III: Electronic Spectra and Electronic Structure of Polyatomic Molecules", 1966, (Van Nostrand, New York)
- 7) Rubio et al., *J. Chem. Phys.* **128**, 104305 (2008)
- 8) K. Watanabe, M. Zelikoff, A. Force, D. Command, S. W. Leifson, H. J. Henning, G. Rathenau, J. J. Hopfield, P. G. Wilkinson, H. L. Johnston, W. M. Preston, *J. Opt. Soc. Am.*, **43**, 753 (1953).
- 9) T. I. Quickenden, J. A. Irvin, *J. Chem. Phys.*, **72**, 4416 (1980)
- 10) R. Onaka, T. Takahashi, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **24**, 548 (1968)
- 11) A. Ikehata, N. Higashi, Y. Ozaki, *J. Chem. Phys.*, **129**, 234510 (2008)
- 12) A. Ikehata, M. Mitsuoka, Y. Morisawa, N. Kariyama, N. Higashi, Y. Ozaki: *J. Phys. Chem. A*, **114**, 8319 (2010).
- 13) T. Goto, A. Ikehata, Y. Morisawa, N. Higashi, Y. Ozaki, *Inorg. Chem.*, **51**, 10650 (2012)
- 14) T. Goto, A. Ikehata, Y. Morisawa, Y. Ozaki: *J. Phys. Chem. Lett.* **6** (6), 1022, (2015)
- 15) Y. Morisawa, A. Ikehata, N. Higashi, and Y. Ozaki, *Chem. Phys. Lett.* **476**, 205 (2009).
- 16) Y. Morisawa, A. Ikehata, N. Higashi, and Y. Ozaki, *J. Phys. Chem.* **115**, 562 (2011).
- 17) S. Tachibana, Y. Morisawa, A. Ikehata, H. Sato, N. Higashi, and Y. Ozaki, *Appl. Spectrosc.* **65**, 21 (2011).
- 18) Y. Morisawa, S. Tachibana, M. Ehara, Y. Ozaki
- 19) Y. Morisawa, M. Yasunaga, R. Fukuda, M. Ehara, Y. Ozaki, *J. Chem. Phys. B*, **139**,

- 154301 (2013)
- 20) J. W. Raymond and W. T. Simpson, *J. Chem. Phys.* **47**, 430 (1967).
- 21) J. W. Au, G. Cooper, G. R. Burton, T. N. Olney, and C. E. Brion, *Chem. Phys.* **173**, 209 (1993).
- 22) E. A. Costner, B. K. Long, C. Navar, S. Jockusch, X. Lei, P. Zimmerman, A. Campion, N. J. Turro, C. G. Willson : *J. Phys. Chem. A*, **113**, 9337 (2009).
- 23) Yanai, T.; Tew, D.; Handy, N. C. *Chem. Phys. Lett.*, **393**, 51-57 (2004).
- 24) Dunning, T. H., Jr. *J. Chem. Phys.*, **90**, 1007-1023 (1989).
- 25) Nakatsuji, H. *Chem. Phys. Lett*, **59**, 362-364 (1978).
- 26) Nakatsuji, H. *Chem. Phys. Lett.*, **67**, 329-333 and 334-347 (1979).
- 27) Ehara, M.; Hasegawa, J.; Nakatsuji, H. *SAC-CI Method Applied to Molecular Spectroscopy in Theory and Applications of Computational Chemistry: The First 40 Years*; Elsevier: Oxford, U.K., 2005.
- 28) Kaya K., Nagakura S., *Theor. Chim. Acta* **7**, 117 (1967).
- 29) Nielsen E.B. and Schellman J. A., *J. Phys. Chem.* **71**, 2297 (1967).
- 30) Y. Morisawa, M. Yasunaga, R. Fukuda, M. Ehara, *J. Phys. Chem.* **139** 154301 (2014)