

## ナノ制限空間における水の電場変調赤外分光

(関学大院理工) ○戸田尚吾, 重藤真介

## Infrared Electroabsorption Spectroscopy of Water in Nanoconfinement

(Kwansei Gakuin Univ.) ○Shogo Toda and Shinsuke Shigeto

**[序]** ナノメートルサイズに制限された空間における水の電場応答は、生体分子の水和水や電極近傍の水などの電場にさらされた水の水素結合構造や挙動を理解する上で非常に重要である。しかしその重要性にもかかわらず、測定が困難であることから水の電場応答は未だよくわかっていない。本研究では、ナノ制限空間内の水のモデル系として水/1,4-ジオキサン溶液および逆ミセル中の水を用い、外部電場を印加したときの水の赤外吸光度変化 ( $\Delta A$ ) を当研究室独自の電場変調赤外分光装置<sup>[1-3]</sup>により超高感度に測定し、ナノ制限空間における水の外部電場応答を明らかにすることを目的とした。

**[実験]** 試料として水/1,4-ジオキサン溶液 ( $[H_2O] = 1.0 \text{ M}$ ) と水/エーロゾル OT(AOT)/イソオクタンからなる逆ミセル溶液を用いた。逆ミセル中の内水相 (water pool) の大きさは水と界面活性剤の濃度比  $W_0 = [H_2O]/[AOT]$  とともに変化することが知られている<sup>[4]</sup>。本研究では、AOT の濃度は  $40 \text{ mM}$  に固定し、添加する水の量を変化させることで内水相の大きさを制御し、水の外部電場応答の内水層サイズ依存性 ( $W_0 = 5, 10, 15$ ) を調べた。電場変調赤外分光装置を用いて、外部電場 ( $0.04\text{--}0.07 \text{ MV cm}^{-1}$ ,  $25 \text{ kHz}$  の正弦波) 印加による水の O-H 伸縮振動バンド ( $3200\text{--}3800 \text{ cm}^{-1}$ ) の赤外吸光度変化を測定した。

**[結果と考察]** まず、1,4-ジオキサン中の水の電場変調赤外吸収差 ( $\Delta A$ ) スペクトルおよび定常赤外吸収スペクトルを図 1 に示す。水の赤外吸収に対する極めて微小な電場応答 ( $\Delta A \approx 10^{-7}$ ) を観測することに成功した。定常吸収スペクトル (図 1, 下段) では  $3504 \text{ cm}^{-1}$  と  $3560 \text{ cm}^{-1}$  にピークを持つ幅の広いバンドが観測された。それに対して、 $\Delta A$  スペク

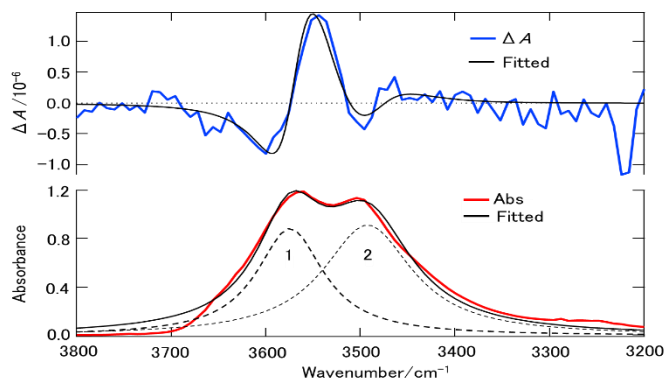


図 1. 1,4-ジオキサン中の水 ( $1.0 \text{ M}$ ) の  $\Delta A$  スペクトル (上段) と定常吸収スペクトル (下段)。吸収スペクトルは 2 つのバンドからなると仮定した。

トル (図 1, 上段) では正と負のピークを持つ微分形のパターンが観測された. 定常吸収スペクトルが 2 つのバンドからなると仮定し, 式<sup>[5]</sup>

$$\Delta A(\tilde{\nu}) = F^2 \left\{ A_\chi A(\tilde{\nu}) + \frac{B_\chi}{15hc} \tilde{\nu} \frac{\partial}{\partial \tilde{\nu}} \left( \frac{A(\tilde{\nu})}{\tilde{\nu}} \right) + \frac{C_\chi}{30h^2c^2} \tilde{\nu} \frac{\partial^2}{\partial \tilde{\nu}^2} \left( \frac{A(\tilde{\nu})}{\tilde{\nu}} \right) \right\} \quad (1)$$

を用いて  $\Delta A$  スペクトルのフィッティング解析を行った. 式(1)で  $\tilde{\nu}$  は波数,  $A_\chi, B_\chi, C_\chi$  は印加電場の方向と入射光電場ベクトルのなす角度  $\chi$  に依存した係数である.  $\Delta A$  スペクトルはそれらの 0 次微分だけではうまく説明することができず 1 次および 2 次微分を考慮する必要があることがわかった. これは他の極性分子に対するこれまでの結果<sup>[1,2]</sup>と異なり, 1,4-ジオキサン中の水の外部電場応答には遷移分極率  $\mathbf{A}$  や振動励起状態と基底状態の双極子モーメントの差  $\Delta\mu$ <sup>[5]</sup> が大きく寄与していることを示唆する結果である. 発表では,  $\Delta A$  スペクトルの角度  $\chi$  依存性についても示し, 1,4-ジオキサン中の水の外部電場効果の起源について議論する予定である.

次に, AOT 逆ミセル中の水の  $\Delta A$  スペクトルおよび定常吸収スペクトルを図 2 に示す. 逆ミセル中の水の外部電場応答 (図 2, 上段) は 1,4-ジオキサン溶液中の水のそれ (図 1 上段) とは大きく異なっている. この結果はこれら 2 種類のナノ制限空間における水が異なるメカニズムで外部電場に応答していることを示唆おり, 非常に興味深い.

$W_0$  が大きくなると, 赤外吸収スペクトルのピーク強度は線形に増加し, ピーク位置はレッドシフトを示すが,  $\Delta A$  スペクトルではそれとは異なる変化が観測された. 逆ミセルの内水相は主に, バルクに近い状態の水, 界面活性剤の親水基電荷の影響を強く受けた水, それらの中間領域に存在する水から構成されると考えられている<sup>[6]</sup>が, その水素結合構造に関する詳細な知見はあまり得られていない. 今後図 2 の  $\Delta A$  スペクトルを解析することにより, 外部電場応答の観点から逆ミセルというナノ空間に閉じ込められた水の水素結合構造を明らかにできるものと期待される.

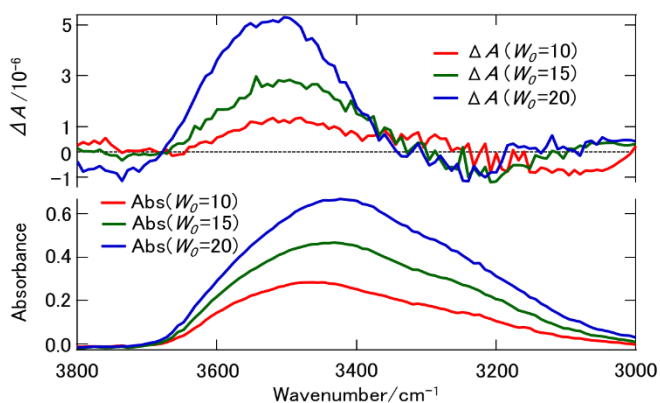


図 2. 逆ミセル溶液 ( $W_0 = 10, 15, 20$ ) の  $\Delta A$  スペクトル (上段) と定常赤外吸収スペクトル (下段).  $W_0 = 10$  (赤),  $15$  (緑),  $20$  (青) をそれぞれ示した.

[1] W.-C Wang and S. Shigeto, *J. Phys. Chem. A* **115**, 4448–4456 (2011).

[2] S. Shigeto, H. Hiramatsu, and H. Hamaguchi, *J. Phys. Chem. A* **110**, 3738–3743 (2006).

[3] H. Hiramatsu and H. Hamaguchi, *Appl. Spectrosc.* **58**, 355–366 (2004).

[4] N. E. Levinger, *Science*, **298**, 1722–1723 (2002).

[5] S. G. Boxer, *J. Phys. Chem. B* **113**, 2972–2983 (2009).

[6] J.-B. Brubach et al: *J. Phys. Chem. B* **105**, 430–435 (2001)