年間特集「光」：総合論文

遠紫外分光の新しい応用

田邊 一郎¹, 後藤 剛喜², 森澤 勇介³, 尾崎 幸洋^{*2}

波長 200 nm 以下の遠紫外 (Far-ultraviolet, FUV) 領域ではほぼすべての物質が, その電子状態を反映したスペクトルを示す。しかし, 固体や液体の凝集相では, その非常に大きな吸収のために, 従来は信頼性の高いスペクトルを取得することが困難であった。著者らは, 独自に開発した減衰全反射法 (Attenuated Total Reflection, ATR 法) 型の新しい FUV 分光装置を利用することで, 水や液体アルカンをはじめとした様々な液体・固体試料の FUV スペクトル測定を実現し, その電子状態を研究してきた。特に最近, FUV 域の基礎研究だけでなく, 応用を見据えた研究も進みつつある。本総合論文では, ATR-FUV 法を用いたアルミナ界面での水分子の構造, イオン液体の構造や溶媒環境に応じた電子励起スペクトル変化, 各種ナイロンの電子状態, そして酸化チタンをはじめとした無機半導体材料の電子状態と光触媒活性の研究について, 最近の成果を紹介する。

1 緒 言

最近, 紫外域, 中でも遠紫外 (Far-ultraviolet, FUV, ここでは 120~200 nm の領域とする)¹⁾と深紫外 (Deep-ultraviolet, DUV, ここでは 200~300 nm の領域とする) 領域の分光学, 光工学が非常に注目されている²⁾。その主な理由は, この領域における光源や検出器の進歩が著しいことと応用分野の発展の可能性が見えてきたことである。FUV と DUV の領域の光を用いた手法の分析化学への応用も今後発展する可能性がある。

著者らは約 10 年前から FUV 分光の基礎と応用の研究を始めた^{1)~8)}。FUV 分光は, 気体に関してはもはや 50 年以上の歴史を持ち, リュードベリ (Rydberg) 遷移などに関して興味深い研究が行われてきた²⁾。しかしながら固体, 液体に関しては, 固体, 液体がこの領域に非常に強い吸収帯を示す, 分光器を真空に引く必要がある, 目立った実用的応用が見当たらない, などの理由からその発展が遅れていた²⁾。液体水が 160 nm 付近に第一電子遷移 ($\bar{A} \leftarrow \bar{X}$) による強い吸収帯を持つということは古くから知られていたが, 気体と同様な透過法では, 吸収が強すぎてこのバンドを測定することは困難である。水のスペクトルは主に外部反射法で測定されていたが, 反射光強度が弱いなど多くの

問題があった。そこで著者らは吸収帯が強いという遠紫外領域における上記の問題点を解決するために, 減衰全反射法 (Attenuated Total Reflection method, ATR 法) を遠紫外領域に導入した¹⁾。ATR 法を用いるとプリズム表面から数十 nm の染みだした光を見ることになるので, 非常に薄いセルを用いて吸収スペクトルを測定するのと同じことになる。Fig. 1 と Fig. 2 にそれぞれ ATR 法を用いて測定した水⁹⁾と *n*-アルカン (炭素数 $n=5\sim 14$)¹⁰⁾ の FUV スペクトルを示す。Fig. 1 では軽水と重水のスペクトルが温度によって変化することがはっきりと観測される (水のスペクトルについては次節で解説する)。アルカンのスペクトルではアルキル鎖が長くなるにつれ, 150 nm 付近のバンドが長波長側にシフトし, 強度が増すことが見られる。これらの例のように ATR 法を用いると, 大方の物質の固体, 液体状態のスペクトルを測定することができる。このようにして著者らはまったく新しい電子分光学の分野を切り開いた。

FUV 分光法の特徴と本総合論文の概要をまとめると以下ようになる。

ATR-FUV の装置については文献 1, 2 に詳しく解説した。この装置は真空に引く必要はなく, 測定波長域に吸収をもたない窒素ガスをパージする仕組みになっている。この装置の実用的なすぐれた点は, 分光器は窒素ガスでパージする必要があるものの, 試料を置く部分は空気中となっている点である。水やアルカンのように, 200~380 nm の UV 領域には全く吸収を示さない多くの物質が FUV 領域には強い吸収を示す。したがってこの領域は電子状態について非常に多くのユニークな情報を含む。著者らの研究によって多くの固体や液体が Rydberg 遷移を示すことが明らかに

* E-mail: ozaki@kwansei.ac.jp

¹ 大阪大学大学院基礎工学研究科物質創成専攻: 560-8531 大阪府豊中市待兼山町 1-3

² 関西学院大学理工学部化学科: 669-1337 兵庫県三田市学園 2-1

³ 近畿大学理工学部理学科化学コース: 577-8502 大阪府東大阪市小若江 3-4-1

Fig. 1 ATR-FUV spectra of liquid water (H_2O and D_2O) at different temperatures (10 - 70 °C), obtained from Ref. 9

なった. Figs. 1, 2 のピークも Rydberg 遷移に関するものである.

もっとも基本的な液体分子である水については, 池羽田ら⁹⁾¹¹⁾, 後藤ら^{12)~15)}が水分子の電子状態の研究, カチオン, アニオンの水分子の $\bar{A} \leftarrow \bar{X}$ 遷移への影響の研究, 水溶液中のアミノ酸の研究, そして本論文で紹介する表面吸着水の研究など幅広く展開している (2 節参照).

また最近では, 新規電解液などとしても注目を集めるイオン液体のように, 構造の大きな液体分子にも ATR-FUV 法を適用し, その構造と環境に依存した電子状態変化を明らかにしつつある (3 節参照)¹⁶⁾.

FUV 分光を用いた有機分子の電子状態の研究については森澤ら^{10)17)~19)}が, アルカン, アルコール, ケトン, アミドなどの電子状態の研究を FUV 分光法と量子化学計算を合わせ用いて行った. 彼らは, 凝縮相における Rydberg 軌道が関与する電子状態の実験的・理論的研究や, 分子間相互作用が分子の単結合骨格の価電子 (σ 電子) に与える影響の研究などにおいて興味深い研究結果を得ている. 液相で比較的小さな基本的な分子を使って進められたアルカンやアミドの研究は, より分子量が多いポリマーの研究へと発展している (4 節参照)²⁰⁾.

さらに最近では, 材料分野への応用としては, ナイロンのようなポリマー²⁰⁾だけでなく, 酸化チタンをはじめとした無機半導体材料²¹⁾²²⁾への展開も進んでいる. とくに田邊らは FUV 分光法を用いた金属ナノ粒子修飾酸化チタンの電子状態と光触媒活性の研究で注目を集めている (5 節参照).

このほかに FUV 分光法は, 水 (ミネラルウォーター, 湧き水²³⁾, 雨水など) の分析, プロセスアナリシス²⁴⁾, 環境分析, 表面プラズモン共鳴センサー²⁵⁾などの応用に展開されつつある.

Fig. 2 ATR-FUV spectra of n -alkanes ($\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$; $n = 5 - 14$), obtained from Ref. 10

以上のように, ATR-FUV の開発により可能になった FUV 分光研究は, 水分子や直鎖アルカンのような基本的な液体分子からスタートし, 最近では有機・無機を問わず様々な液体・固体試料へと適用されている. また, 分子の電子状態を解明するという基礎研究のみならず, 機能性材料の解析や環境分析・センサーへの展開など, 応用を見据えた研究も発展しつつある. 本総合論文の目的は, このように近年注目を集めつつある FUV 分光法の様々な応用について紹介し, これからの可能性について展望することにある.

2 液体水分子及び水溶液

2.1 液体水分子の第一電子遷移 ($\bar{A} \leftarrow \bar{X}$)

水分子の第一電子遷移 ($\bar{A} \leftarrow \bar{X}$) は, 酸素原子上の非結合性電子対 ($1b_1$) が反結合性軌道である $4a_1$ (σ^* と $3s$ Rydberg 軌道の混成) へ励起することに対応する²⁶⁾²⁷⁾. この遷移は酸素原子上の非結合性電子対の遷移であるので, 水分子の $\bar{A} \leftarrow \bar{X}$ バンドはその水素結合状態や水和状態を強く反映する. 例えば, 各相状態の $\bar{A} \leftarrow \bar{X}$ バンドの極大波長は, 気体状態では 167 nm²⁸⁾, 液体状態では 148 nm⁹⁾²⁹⁾, 固体状態では 143 nm³⁰⁾と, 水分子間の水素結合が強くなると高エネルギー側へシフトする.

液体水分子は紫外-可視領域ではほとんど吸収は無いが, 波長 200 nm 以下の FUV 領域で吸収係数が非常に大きくなり, $\bar{A} \leftarrow \bar{X}$ バンドの極大波長である 148 nm で約 $2 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$ に達する³¹⁾. そのため, 純水及び水溶液の $\bar{A} \leftarrow \bar{X}$ バンドの測定と解析は, 極大波長と吸収裾 (170 ~ 350 nm) の波長領域で個別に行われる. 極大波長を含んだ $\bar{A} \leftarrow \bar{X}$ バンドを透過法で測定するには光路長を 50 nm 以下と非常に短くする必要があるため, 極薄セルで再現良く測定することは難しい. そこでフッ化カルシウム製の反射プリズムを

Fig. 3 Variable angle FUV spectra of liquid water ((a) H_2O and (b) D_2O), obtained from Ref. 15

Fig. 4 FUV spectra of liquid water ((a) H_2O and (b) D_2O) in the bulk and interfacial phases, obtained from Ref. 15

用いた外部反射法や²⁹⁾, アルミナ結晶プリズムを用いたATR法^{1)3)4)9)11)~14)}で純水や水溶液試料のFUVスペクトルが測定されている。特に, ATR法を用いると水溶液試料相へのプローブ光の近接電場の染みだし長は20~30 nmと吸光度が飽和しない最適な光路長と同程度であるため, Fig. 1示すようにFUVスペクトルが容易かつ再現良く測定できる。しかし, Fig. 1はATRスペクトルであるため, 極大波長やバンド形状が文献値と異なる。このATRスペクトルをクラマース・クロニッヒ変換で吸収係数スペクトルに変換することで, 真の遷移パラメーターを決定できる。後に示すFig. 3及びFig. 4では, ラマース・クロニッヒ変換後のスペクトルを示す。比較的吸収が小さい裾の波長領域では, 石英セルを用いた透過法で水のFUVスペクトルが測定されている^{32)~34)}。この吸収裾の領域には, 熱エネルギー

による水分子の電子状態の揺らぎや, 溶質分子への水和による電子状態の変化, また多くの水和された溶質の特徴的な吸収が観測できることから, 海水の塩濃度測定や糖の検出など, 様々な水溶液の化学分析法として用いられている^{24)35)~37)}。例えば, 通常の紫外可視スペクトル(>190 nm)では吸収バンドが観測されない糖分子も, 測定波長領域を170 nmまで広げるとその電子遷移バンドを観測することができる³⁷⁾。

ATR法で多くの水溶液試料の極大波長を含めた $\bar{A} \leftarrow \bar{X}$ バンドが測定されたことで, 液体水分子の特性(水素結合, 水和など)が電子遷移の観点から議論されている。例えば, ATR法で測定された純水の温度変化スペクトルから, 水分子の水素結合状態の変化が遷移へどのように反映されるか報告されている⁹⁾。Fig. 1に示したように, 昇温(10~

Fig. 5 Normalized $\tilde{A} \leftarrow \tilde{X}$ bands of bulk and interfacial water (H_2O) in the liquid state and those of hexagonal ice (I_h) and amorphous ice states, obtained from Ref. 15

70 °C) に伴って軽水と重水の水素結合が弱くなると、 $\tilde{A} \leftarrow \tilde{X}$ バンドは低エネルギー側へ変化し、吸光度は小さくなる。軽水と重水の違いについては、のちにまた議論する。昇温による遷移エネルギーの低下は、基底状態と励起状態の水素結合形成エネルギーの差が小さくなっていることを示している。

2.2 アルミナ表面上界面水の $\tilde{A} \leftarrow \tilde{X}$ 遷移と水素結合状態

固体表面上の液体水分子は表面の影響を強く受けて特異的な水素結合を形成するため、界面水の物理化学的性質(誘電率³⁸⁾、粘度³⁹⁾、密度⁴⁰⁾など)はバルク水と大きく異なることが知られている。特にATR-FUV分光法のプリズム材料に用いているアルミナは、中性pH条件でも正負の部分電荷が存在するため⁴¹⁾、界面相の水分子はアルミナ表面の影響を強く受ける。しかし、バルク相に比べ界面相の水分子数は非常に少ないため、その性質を分析する手法はX線回折法⁴⁰⁾や、非線形分光法⁴¹⁾など非常に限られている。ATR-FUV分光法は、プローブ光の入射角の制御で水溶液試料相への近接電場の染みだし長(20~30 nm)を数nmの深さ分解能で変化させることができるので、アルミナ表面上の界面水の電子状態と水素結合構造の解析に適している。つまり、入射角を大きくするとプローブ光の近接電場の染みだし長が短くなり、界面相の寄与が大きいスペクトルが得られる。入射角を任意に変化させて測定することで得られる多角入射スペクトルに対して、バルク相の寄与は染みだし長に対して変化する一方、界面相の寄与は一定である。そこで、多角入射スペクトルを染みだし長に依存する成分と依存しない成分に線形分解すると、バルク相と界面相のFUVスペクトルが決定できる¹⁵⁾。

プローブ光の染みだし長の変化に対応して、液体水分子の多角入射スペクトルは変化する¹⁵⁾。Fig. 3に、表面が精密に研磨された(平均粗さ: ~5 Å)アルミナ表面上の液体水分子[軽水(Fig. 3a), 重水(Fig. 3b)]の多角入射FUVスペクトルを示す。入射角が58°から72°と大きくなるに従い、軽水、重水ともに $\tilde{A} \leftarrow \tilde{X}$ バンドは0.07 eV程度高エネルギー側にシフトし、吸収係数が約20%大きくなり、バンド幅が低エネルギー側に若干広がった。この $\tilde{A} \leftarrow \tilde{X}$ バンドの変化は、入射角が大きくなるとプローブ光の近接電場の染みだし長が短くなることでバルク相のスペクトルへの寄与が小さくなり、界面相のスペクトルへの寄与の割合が大きくなっていることを示している。

液体水分子の多角入射スペクトルの線形分解の結果から、アルミナ表面上の界面相のFUVスペクトルは、バルク相のものと大きく異なることが分かる¹⁵⁾。Fig. 4に、ランパート則に基づき多角入射スペクトルを最小二乗法で線形分解して決定した軽水(Fig. 4a), 重水(Fig. 4b)のバルク相(実線)と界面相(破線)のFUVスペクトルの最適解を示す。界面相の厚みの最適解は軽水、重水どちらも2 nmであった。両相のスペクトルを比べてみると、 $\tilde{A} \leftarrow \tilde{X}$ バンドが大きく異なっている。具体的に、バルク相に比べ界面相の極大遷移エネルギーは0.25 eV程度高く、吸収係数も大きくなっている。また、界面相の $\tilde{A} \leftarrow \tilde{X}$ バンドは低エネルギー側へバンド裾が特徴的に広がっている。なお、Fig. 4に示すバルク水のピーク波長は、Fig. 1に示したATRスペクトルのピーク波長よりも短波長側に見られるが、これは上述のように、Fig. 4がクラマース・クロニッヒ変換により吸収係数スペクトルに変換した後のスペクトルになっているためである。

バルク相、界面相の $\tilde{A} \leftarrow \tilde{X}$ バンドから、各相水分子の水素結合状態が検証できる¹⁵⁾。Fig. 5に、軽水のバルク相及び界面相の $\tilde{A} \leftarrow \tilde{X}$ バンドを、氷状態(六方晶系(I_h)³⁰⁾、アモルファス⁴²⁾)のバンドと吸収強度を規格化して重ねて示す。この図によると、界面水の $\tilde{A} \leftarrow \tilde{X}$ バンドの極大遷移エネルギーは、バルク水よりも氷状態に近くなっている。このことから、界面相の水素結合状態が氷状態のように強くなっていると考えられる。また、界面相の吸収裾の広がり、氷状態には観測されないことから、界面相固有の水素結合状態を反映していると言える。水分子クラスター($5\text{H}_2\text{O}$)の電子状態計算の結果から、低エネルギー側に現れる吸収は、水素結合を供与しているが受容していない酸素原子上の非結合性電子対の遷移に対応している⁴³⁾。つまり、界面相には水素結合の部分欠陥によるダングリングボンド状態の水分子が存在していると考えられる。中性pH条件でも表面電荷を有し⁴¹⁾、親水性と期待されるアルミナ表面上の界面相に水素結合の欠陥が現れる分子機構は、分子動力学計算から報告されている⁴⁴⁾。その計算結果による

Fig. 6 (a) Experimental spectra of $[C_n \text{mim}][\text{BF}_4]$ and (b) calculated spectra of $[C_n \text{mim}]^+$ ($n = 2, 4, 8$)
The inset in (b) is a structural diagram of $[C_4\text{mim}]^+$, obtained from Ref. 16.

と、アルミナ表面上に形成される第1水和層の水素結合構造は非常に強固であるため、その層上の水分子と水素結合を形成する分子サイトがほとんど無く、第1水和層が疎水的になっている。このことから、界面相の水素結合構造の欠陥はその第1水和層上の水分子に由来すると考えられる。

軽水、重水のバルク相と界面相の $\tilde{A} \leftarrow \tilde{X}$ バンドの比較をすると、同位体効果を検証することができる¹⁵⁾。 $\tilde{A} \leftarrow \tilde{X}$ バンドの極大遷移エネルギーは、軽水より重水がバルク相、界面相ともに 0.05 eV 程度高くなっている。このエネルギー差は OH と OD のゼロ点振動エネルギーの差とほとんど等しい。水分子の基底状態のポテンシャルは軽水、重水ともにほとんど同じでゼロ点振動エネルギーの差は質量に由来していること、また水分子の遷移の励起状態は反結合性の σ^* 軌道の寄与が大きいために励起状態のポテンシャルの歪みが小さいことから⁴⁵⁾、 $\tilde{A} \leftarrow \tilde{X}$ エネルギーの同位体効果は重水の方が基底状態の電子状態エネルギーが低いことを反映していると言える。 $\tilde{A} \leftarrow \tilde{X}$ バンドの幅は、軽水と比べ重水の方が両相ともに 10 % 程度狭くなっている。これは、重水の方がゼロ点振動エネルギーが低く、分子振動による揺らぎが小さいために強い水素結合を形成することで⁴⁶⁾、水素結合構造の多様性が小さくなっていることを反映している。吸収係数を比較すると、バルク相ではほぼ等しいが、界面相では約 5 % 程度重水の吸収係数が大きくなっている。重水は軽水より強い水素結合相互作用により規則的で、分子間空隙が大きい液体構造をとるため、バルク状態で重水は室温で 4 % 程度圧縮されやすいと報告されている⁴⁷⁾。つまり、界面相で重水は軽水より強く圧縮された結果として分子濃度が高いため、吸収係数が大きくなったと考えられる。

3 イオン液体

アニオンとカチオンのみから構成された塩であり、かつ室温で液体であるイオン液体は、その不揮発性・難燃性・高い電気伝導度などの特徴から、優れた電解液としても注目を集めている新しい液体である⁴⁸⁾。イオン液体は真空中でも揮発しないことから真空中での分光測定が可能であり、これまでに XPS や UPS をはじめとした分光測定も報告されてきた^{49)~52)}。しかし、実用上のことを考えた場合、イオン液体は非常に高い粘度を持つことから、溶媒と混合させることでその粘度を低下させるということが試みられている⁵³⁾。溶媒と混合したイオン液体は、もはや真空中で分光測定することができない。そこで、試料部が大気解放されたまま測定可能という ATR-FUV 装置の強みを活かすことができる。

まず、Fig. 6a に示すように、炭素鎖長の異なるイミダゾリウム系イオン液体 $[C_n \text{mim}][\text{BF}_4]$ の ($n = 2, 4, 8$) のスペクトルを測定したところ、波長 $\sim 160 \text{ nm}$ と $\sim 210 \text{ nm}$ にピークを持つスペクトルが測定された¹⁶⁾。長波長側のピーク波長は炭素鎖長に依存せず同じだったのに対して、短波長側のピーク波長は $n = 2, 4, 8$ に対して 162.43 ± 0.19 , 163.67 ± 0.05 , $162.37 \pm 0.09 \text{ nm}$ (平均 $\pm$ 標準偏差, サンプル数各 3) と、 $[C_4\text{mim}][\text{BF}_4]$ だけ 1 nm 程度レッドシフトしていることが分かった¹⁶⁾。

このようなシフトは、TD-DFT 法による $[C_n \text{mim}]$ カチオン ($n = 2, 4, 8$) の励起スペクトル計算結果とも一致した (Fig. 6b)¹⁶⁾。すなわち、計算された短波長側のピーク波長は 154.8, 158.4, 155.2 nm ($n = 2, 4, 8$) と $n = 4$ の場合に僅かにレッドシフトした。また、長波長側のピーク波長は、炭素数に依存せず一定であった。二つのピークに主に寄与する分子軌道を見ると (Fig. 7)、長波長側のピークに寄与する最高被占軌道 (HOMO) と最低空軌道 (LUMO) はど

Fig. 7 (a) Calculated spectrum of $[\text{C}_4\text{mim}]^+$ and (b-d) molecular orbitals of (b) LUMO, (c) HOMO, and (d) HOMO-1, obtained from Ref. 16

Fig. 8 FUV-DUV spectra of pure $[\text{C}_4\text{mim}][\text{BF}_4]$ and an equal-volume mixture of $[\text{C}_4\text{mim}][\text{BF}_4]$ and acetonitrile, obtained from Ref. 16

ちらもイミダゾリウム環に強く局在化しているのに対して、短波長側の基底状態の軌道 (HOMO-1) は炭素鎖にまで広がっていることが分かる。このことから、長波長側のピークが炭素鎖長の影響をほとんど受けず、短波長側のピークのみ炭素鎖長に依存して変化することはうなずける。図に示した計算スペクトルは、炭素鎖部分がすべてアンチ型のモデルで計算したものだが、途中にゴーシュ型を

入れた構造で計算した場合にも、ピーク波長はほぼ変わらなかった。

なお、 $[\text{BF}_4]$ アニオンは測定波長域に吸収を持たないことが計算により確かめられている。また、カチオンの主要な構成部分であるイミダゾールの吸収スペクトル測定したところ、Fig. 6 とほぼ同じ二つの波長にピークが測定された。以上のことから、今回測定されたイオン液体のスペクトルは、主にカチオンに由来することが分かる¹⁶⁾。 $[\text{PF}_6]$ アニオンを用いたい場合にもやはりアニオン由来の吸収がほとんどないことが、ATR-FUV スペクトルと量子化学計算から確認できた¹⁶⁾。Kanai らも soft X-ray emission spectroscopy (SXES) によって、 $[\text{C}_4\text{mim}][\text{PF}_6]$ の HOMO と LUMO が主にカチオン由来であることを報告している⁵²⁾。

また、測定波長域にほとんど吸収をもたないアセトニトリルを溶媒として $[\text{C}_4\text{mim}][\text{BF}_4]$ との混合溶液のスペクトルを測定したところ (Fig. 8)、ピーク波長が 1~2 nm 程度レッドシフトした¹⁶⁾。このようなスペクトル変化は、溶媒混合によるイオン液体の電子状態変化を反映していると考えられ、材料設計を考えるうえでも有用な情報となると期待できる。

Fig. 9 ATR-FUV spectra of cast films of Nylon 6, Nylon 11, Nylon 12, Nylon 6/6, Nylon 6/12 and liquid NMA, obtained from Ref. 20

4 ポリマー

ポリマー薄膜の電子状態の研究は古くから行われてきたが、対象が薄膜のみに限られることから、その研究は有機固体中の電子状態に対する基礎研究にとどまり、分析応用はほとんどなされていなかった。ポリマーのFUVの基礎研究において、ポリエチレンについてのFUVスペクトル研究が行われてきた。1960～1980年代にかけて重合度（密度）や薄膜形成温度・方法による違いや異方性膜の偏光依存性などの検討がなされているが、一貫した結論は得られていなかった⁵⁴⁾。今回取り上げる、ナイロンについても、1970年にOnariらが種々のナイロン薄膜についてのFUV域の吸収スペクトル測定を行っているが、その詳細な帰属などは不明のままであった⁵⁵⁾。このようなポリマーのFUV分光研究を行う際には、多種類のポリマー薄膜を一定の厚みで再現良く作成・測定するという実験的難しさに直面する。これに対して、ATR法を用いればどのようなポリマー試料もプリズムに再現性よく押し付けることさえできれば、屈折率によるスペクトルのシフトはあるものの、再現性の高い測定結果が得られる。また実験的な困難さに加えて、1970年当時の計算機的能力では、ポリマーの励起状態計算が困難であった。しかし、これについては計算機的能力や量子化学計算方法の発展のおかげもあり、少なくとも観測値を ± 0.5 eV程度ずれの範囲内で再現するスペクトルシミュレーションを著者らが持っている小型サーバーの能力で行うことができるようになった。以上のような背景の下、ATR-FUV分光法を用いたポリマーのスペクトル観測と、量子化学計算によるスペクトルシミュレーションとの比較によって、信頼性の高いスペクトル帰属が得られ、それに基づいた分光分析への応用が可能になってきた。

ナイロンはアミド基とアルキル鎖が繰り返し結合した基本的なポリマーである。ナイロンの電子状態分析について

Fig. 10 Calculated spectra of model compounds of Nylon 6, Nylon 11, and Nylon 12 in “vacuum” condition, obtained from Ref. 20

は透過及び、ATR-FUVを用いて報告された²⁰⁾。Fig. 9は異なる化学構造を持ったナイロンの溶液キャストフィルムのATR-FUVスペクトルを示す。

溶媒には1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロ-2-プロパノール(1,1,1,3,3,3-Hexafluoro-2-propanol, HFIP)を用いて、よく乾燥させたものを測定している。200 nm付近及び、150 nm付近に二つの分離されたバンドが確認できる。ATR-FUVを用いたアミドの遠紫外分光研究¹⁹⁾から、200 nm付近のバンドはC=Oに起因する $\pi\pi^*$ 遷移と考えられる。この200 nmバンドのピークはナイロンの種類によってピークシフトが観測される。これについては、後に検討する。一方150 nmバンドについては、ピークシフトはないが顕著な強度変化が観測された。200 nmバンドの高さとの強度比はナイロン12>ナイロン11>ナイロン6/12>ナイロン6/6=ナイロン6というようにアミド基の間に存在するアルキル鎖長の長さに依存することが分かった。ATR-FUVで観測された液体アルカン分子(C_nH_{2n+1} ; $n=5-14$)のスペクトルにおいては、150 nm付近にアルキル鎖の長さに応じたバンドが観測された¹⁰⁾⁵⁶⁾。このバンドはアルキル鎖の σ -Rydberg 3p遷移によるものと帰属され、その強度はアルキル鎖が長くなるほど大きくなることが知られている。よって、ナイロンにおいて観測された150 nmバンドはアルキル鎖に起因する σ -Rydberg 3p遷移と考えられる。Fig. 10は真空中のアルキル鎖長の異なるナイロン n モノマーユニットに対するTD-DFT法による吸収スペクトルシミュレーションを示す。この領域において、長波長側にアミド基による $\pi\pi^*$ 遷移が、短波長側にはそのアルキル鎖の長さによって強度が変化する σ -Rydberg 3p遷移が計算され、上記の帰属を支持している。Fig. 11に測定したナイロンのアルキル鎖長に対して、150 nmバンドのピーク強度と $\pi\pi^*$ 遷移のピーク強度の比をプロットした。ナイロン n に対しては、強度比とアルキル鎖長は非常に良い一致を

Fig. 11 Correlation between average alkyl chains and the intensity ratio of $I_{150}/I_{\pi\pi^*}$

Fig. 12 ATR-FUV spectra of press films of Nylon 6, Nylon 11, Nylon 12

示し、ナイロン n/m に対しても $(n+m)/2$ を平均アルキル鎖長とすることで、このプロットによく一致することが分かる。このように二重結合やいわゆる“発色団”のみが取りざたされてきた電子遷移の研究において、FUV 領域にまで観測範囲を広げることでアルキル鎖などを含む広い官能基分析が可能になることが分かる。今回の例は、 $\pi\pi^*$ 遷移と σ -Rydberg $3p$ 遷移の強度比によるナイロンのアルキル鎖長の分光分析の可能性を示す。

溶液キャストフィルムだけでなく、外部で成型したフィルムの測定も試みている。Fig. 12 はナイロン 6, 11, 12 について、熱プレスでフィルムを作成後、プリズムに押し付けて測定した ATR-FUV スペクトルである。このように外部で成型した場合、結晶化度の高いナイロンでは表面の凹凸の影響で、測定領域となるエバネッセント波のもぐりこみ深さ (50~100 nm) 内のサンプル体積が減少する。このため、溶液キャストフィルムと比べるとその強度が

Fig. 13 Calculated spectra of monomer, dimer and trimer for (a) Nylon 6 and (b) Nylon 6/6 convoluted with Gaussian, obtained from Ref. 20

1/10 程度になっている。観測されたスペクトルを見ると、キャストフィルムで観測されたものと対応する二つのバンドが観測され、その強度比の定性的な変化も再現している。以上の事から、結晶化度の高く硬いポリマーを分析する上での問題点が明らかになったが、測定されるスペクトルは十分にその情報を含んだものであると考えられる。

また、200 nm に観測される $\pi\pi^*$ 遷移は、Fig. 10 の計算においてはアルキル鎖長によって遷移エネルギーは全く変わらないが、実験においては化学構造の違いによってピーク波長が異なった。このことは、種々のナイロンにおける分子間相互作用の違いがこの $\pi\pi^*$ 遷移のピーク波長として観測されることを示唆する。ピーク波長の違いを詳しく観測すると、一般的にナイロン n よりもナイロン n/m のほうが長波長側に観測されていることが分かった。そこで、ナイロン 6 とナイロン 6/6 に対して、3 ユニットが重合した鎖を、1 本 (monomer)、2 本 (dimer)、3 本 (trimer) と α 晶の構造で相互作用をさせた構造について励起エネルギーを TD-DFT 法によって計算した。Fig. 13 には計算結果から得られたシミュレーションスペクトルを示す。ナイロン 6、ナイロン 6/6 いずれにおいても低エネルギーシフトを示しているが、実験結果と同様にナイロン 6/6 の方が大きくシフトした。計算で得られたシフト量の違いは 0.06 eV であり、これは実験のピーク位置の差 (0.11 eV) と近い値となっている。ピークシフトの違いを考察するために、計算によって得られた遷移の二量化、三量化における

Fig. 14 Distribution of the $\pi\text{-}\pi^*$ transitions with relatively strong ($f \geq 0.1$, solid line) and weak ($f < 0.1$, dotted line) intensity calculated with three models of nylon-6 and nylon-6/6, obtained from Ref. 20

変遷を Fig. 14 に示した。計算結果ではナイロン 6 もナイロン 6/6 も $\pi\text{-}\pi^*$ 遷移の励起エネルギーは monomer においては 7.2~7.3 eV 付近にあり, dimer, trimer においては 7.0~7.3 eV へと低エネルギー側へ遷移が広がる。しかし, 実線で示した振動子強度の大きな遷移について比べると, ナイロン 6 においては 7.0~7.3 eV にまんべんなく存在するのに対して, ナイロン 6/6 においてはより低エネルギー側の 7.0 eV 付近に強度が大きくなることが示された。 $\pi\text{-}\pi^*$ 遷移は水素結合を受けた時により強い相互作用に対して, 低エネルギーシフトを示すことが知られている。今回の観測結果から, ナイロン 6 とナイロン 6/6 において, そのポリマー結晶内での水素結合で違いが存在し, ナイロン 6/6 のほうがより強い水素結合を形成することを分光学的に示すことができた。このことを利用することで, 今後 ATR-FUV 分光分析法を用いたナイロンの結晶性や水素結合の強さに関する定性的な分析が期待される。

5 無機半導体粉末

5.1 無機半導体粉末への ATR-FUV 装置の適用

酸化チタン (TiO_2) に代表される無機半導体粉末は, バンドギャップ以上の光を照射することで電荷分離を引き起こすことから, 光触媒や次世代太陽電池材料として注目を集めている⁵⁷⁾。特に TiO_2 や硫化亜鉛 (ZnS) は, バンドギャップエネルギーが大きく (アナターゼ型 TiO_2 で約 3.2 eV⁵⁸⁾, 閃亜鉛鉱型 ZnS で約 3.5 eV⁵⁹⁾), 紫外域で各物質固有のバンド構造を持つ⁵⁸⁾⁵⁹⁾。これら無機半導体材料の FUV 領域を含んだバンド構造は, 放射光施設などの大型施設を使って測定されてきたが⁵⁸⁾⁵⁹⁾, 著者らは ATR-FUV 装置を用いて, はるかに容易にこれらの物質のスペクトルを測定できることを示した。

Fig. 15 に ATR-FUV 装置によって測定された閃亜鉛鉱型 ZnS 粉末 (粒径数百 nm) のスペクトルを示した²²⁾。波長 ~180 nm と ~220 nm に明瞭なバンド構造が測定されて

Fig. 15 Typical FUV spectrum and (inset) an SEM image of ZnS , obtained from Ref. 22

おり, これらのバンドは放射光測定によって得られる単結晶の反射スペクトルで観察されるバンド波長とよく一致した⁵⁸⁾。Fig. 15 のスペクトルは, ATR-FUV 装置にセットしたサファイヤプリズム上に ZnS 粉末を押し付けて両者を密着させながら測定したが, ZnS の屈折率 (~2.3⁵⁹⁾) はプリズム材質であるサファイヤ (~1.8⁶⁰⁾) よりも大きいいため, サファイヤ側から入射した光は両者の界面で全反射しないはずである。それにもかかわらず, 測定されたスペクトルは ZnS の光学特性を適切に反映したものであった²²⁾。また, 放射光測定によって測定された反射スペクトル (R スペクトル) から, クラマース・クローニツヒ変換によって屈折率の実部 n と虚部 k のスペクトルを得ることができる⁵⁹⁾。これらのスペクトル (R スペクトル, n スペクトル, k スペクトル) と比較すると (Fig. 16), ATR-FUV 装置によって得られるスペクトルは R スペクトルや k スペクトルよりも n スペクトルにその形状 (特に二つのバンドの強度比や長波長側 (>240 nm) のスペクトル強度がよく類似していることが分かる。このような対応関係は, 試料形態の違いによるものと推察される。すなわち, 放射光測定では単結晶試料を測定したのに対して, ATR-FUV 装置では粉末を測定したため, 後者のスペクトルでは散乱 (乱反射) の影響をより強く受ける。散乱強度は屈折率の実部 n に強く依存することから, ATR-FUV 装置によって測定されたスペクトルは n の影響をより強く受けた形状をしていると考えられる²²⁾。また, 有限差分時間領域法 (Finite-difference time-domain method, FDTD 法) による理論計算から, サファイヤ上に粉末を想定した形態の硫化亜鉛を載せたモデル (Fig. 17a) において, 測定結果とよく一致するスペクトルがシミュレーションされた (Fig. 17b)²²⁾。

以上のように, プリズムよりも高い屈折率を持つ無機半導体粉末材料においても, ATR-FUV 装置によってその光学特性を適切に反映したスペクトルを測定することができる。本測定手法は, 従来の放射光測定と比較すると, 真空

Fig. 16 Reported (a) Reflective, (b) n , and (c) k spectra in the 150–300 nm region for a ZnS single crystal, obtained by synchrotron radiation spectroscopy, obtained from Ref. 22

Fig. 17 (a) An FDTD simulation model and (b) a calculated spectrum for ZnS nanoparticles, obtained from Ref. 22

雰囲気が必要とせず、装置も小型で簡便に測定できるというメリットを持つ。ただし、上で議論した散乱などの影響は、粒子形態やサイズにも依存することから、シミュレーションを併用して慎重に議論する必要がある。そして、シミュレーションによって n の影響を考慮したうえで、材料のバンド構造の測定などにも応用可能になると期待できる。

5.2 金属ナノ粒子修飾に伴う TiO_2 の電子状態及び光触媒活性の変化

上で述べた ATR-FUV 装置の簡便性を活かして、材料の様々な因子を系統的に変えながら検討していくことができる。例えば、表面に白金 (Pt)、パラジウム (Pd)、金 (Au) のナノ粒子 (粒径数 nm) を修飾したアナターゼ型 TiO_2 粉末のスペクトル測定結果を Fig. 18a に示す²¹⁾。図から分かるように、 TiO_2 に金属ナノ粒子を修飾することで、①長波長側の吸収は減少し、②短波長側の吸収は増大した。これらのスペクトル変化の解釈については、放射光測定や XPS

などによるさらなる測定と考察が必要だが、現在のところ以下のように考えている。 TiO_2 と金属が接触した場合、その界面部分では両者のフェルミ準位が一致するまで TiO_2 から金属への電子移動が起こることが知られており⁶¹⁾、①の長波長側のスペクトル強度の減少は、 TiO_2 中の比較的エネルギー準位の高い電子が TiO_2 から金属中へと流入した結果、 TiO_2 中の長波長の光で励起される電子数が減少したことによるものだと考えられる。また、 TiO_2 表面に修飾された金属ナノ粒子は、紫外光照射による TiO_2 中の励起電子の電子プールとして機能することが知られており⁶²⁾、②の短波長域でのスペクトル強度の増大は、この金属ナノ粒子修飾による TiO_2 の電荷分離効率の向上を反映していると考えられる。

また、 TiO_2 と各金属の仕事関数 (TiO_2 , Au, Pd and Pt ~ 4.0, 4.7, 4.9 and 5.7 eV) の差を横軸に、長波長域 (270 ~ 300 nm) に対する短波長域 (150 ~ 180 nm) のスペクトル強度を縦軸にとってプロットすると (Fig. 18b), 両者に強い正の相関が見られた²¹⁾。なお、長波長域 (270 ~ 300 nm) の吸収は、バンドギャップでの大きな吸収の裾に対応している⁵⁸⁾。これは、仕事関数の大きな金属を修飾するほど、①より多くの電子が TiO_2 から金属へと移動し、また②より電化分離効率が向上したことを示す。

さらに、メチレンブルーの光脱色反応から各粉末試料の光触媒活性を見積もったところ (Fig. 18c), Fig. 18b と同様に修飾金属の仕事関数との間に強い正の相関がみられた²¹⁾。

このように、ATR-FUV 法により測定された金属ナノ粒子修飾に伴う TiO_2 の電子状態の変化は、その光触媒活性とも強い相関があることが分かった。さらに、修飾金属依存性だけでなく²¹⁾、修飾金属のサイズや形状に対する依存性⁶³⁾や、 TiO_2 の結晶形やサイズ依存性⁶⁴⁾についても、同様に ATR-FUV 装置によって得られるスペクトルと光触媒活性との関係を議論することができ、本手法の材料評価の可能性を示唆している。

Fig. 18 (a) FUV spectra of TiO₂ and Au-, Pd-, Pt- modified TiO₂. (b) Integrated intensity ratio of absorption in the 150–180 nm region to that in the 270–300 nm region plotted against work function difference between TiO₂ and each metal. (c) Photocatalytic activity ($1 - [I/I_0]$) plotted against work function difference between TiO₂ and each metal, obtained from Ref. 21.

6 結 言

本総合論文では最近の FUV 分光法の進歩について概説した。FUV 領域と DUV 領域とはもちろんシームレスではあるが、それぞれに特徴がある。水やアルカンのように FUV 領域にしか吸収帯を示さないという物質も非常に多い。また $\sigma\text{-}\sigma^*$ 遷移や Rydberg 遷移のように FUV にしか観測されない遷移もある。したがって ATR-FUV 法の確立によって電子分光の世界が大きく広がり、固体や液体の電子遷移の研究が大きく進展すると期待される。とくに FUV 分光法と量子化学計算法を組み合わせた研究は、測定されたスペクトルの帰属をするうえで重要である。

本論文で紹介したように、FUV 分光は水分子から無機半導体材料まで幅広い物質群において、各物質の環境も反映した特有のスペクトルを示す。最後に紹介した TiO₂ の例のように、測定されたスペクトル変化と材料の機能性との関係を明らかにすることで、材料機能評価といった分析技術へと応用展開させることもできる。今後期待される分野や応用には以下のようなものがある。1) 時間分解 FUV 分光法の進展、ラジカル反応や光化学反応の研究、2) ATR-FUV 法を用いた表面、界面、超薄膜の研究、多角入射 ATR の利用、3) FUV-DUV-UV の広範囲な領域を用いたポリマーナノコンポジットなどの複合体の電子状態の研究、4) 電気化学と ATR-FUV 分光の組み合わせ手法の確立、5) FUV 領域での表面プラズモン共鳴、6) オンライン分析のための小型 FUV 装置の開発、7) FUV を用いた環境、地質分析。以上のように期待される展開は限りがない。今後ますます発展しそうな非常に夢の多い分野といえる。

謝 辞

本研究の一部は、科研費 (JSPS) の基盤研究 (B) [23350037] の支援を受けた。また、共同研究者である東昇氏 (倉敷紡績株)、池羽田晶文氏 (農研機構)、立花慎氏 (倉敷紡績株)、江原正博氏 (分子科学研究所) に謝意を表します。

文 献

- 1) Y. Ozaki, Y. Morisawa, A. Ikehata, N. Higashi : *Appl. Spectrosc.*, **66**, 1 (2012).
- 2) Y. Ozaki, S. Kawata : “*Far- and Deep Ultraviolet Spectroscopy*”, (2015), (Springer, Berlin).
- 3) 池羽田晶文, 後藤剛喜, 森澤勇介, 東 昇, 尾崎幸洋 : 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **60**, 19 (2011).
- 4) 森澤勇介, 立花 慎, 泰永愛佳, 佐藤春実, 尾崎幸洋, 池羽田晶文, 東 昇 : 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **61**, 591 (2012).
- 5) 後藤剛喜, 池羽田晶文, 森澤勇介, 東 昇, 尾崎幸洋 : 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **64**, 173 (2015).
- 6) 後藤剛喜 : ふんせき (*Bunseki*), **2016**, 90.
- 7) 森澤勇介 : 分光研究, **65**, 92 (2016).
- 8) Y. Ozaki, I. Tanabe : *Analyst*, **141**, 3692 (2016).
- 9) A. Ikehata, N. Higashi, Y. Ozaki : *J. Chem. Phys.*, **129**, 234510 (2008).
- 10) S. Tachibana, Y. Morisawa, A. Ikehata, H. Sato, N. Higashi, Y. Ozaki : *Appl. Spectrosc.*, **65**, 221 (2011).
- 11) A. Ikehata, M. Mitsuoka, Y. Morisawa, N. Kariyama, N. Higashi, Y. Ozaki : *J. Phys. Chem. A*, **114**, 8319 (2010).
- 12) T. Goto, A. Ikehata, Y. Morisawa, N. Higashi, Y. Ozaki : *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **14**, 8097 (2012).
- 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. A*, **117**, 2517 (2013).
- 15) T. Goto, A. Ikehata, Y. Morisawa, Y. Ozaki : *J. Phys. Chem. Lett.*, **6**, 1022 (2015).
- 16) I. Tanabe, Y. Kurawaki, Y. Morisawa, Y. Ozaki : *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **18**, 22526 (2016).
- 17) Y. Morisawa, A. Ikehata, N. Higashi, Y. Ozaki : *Chem. Phys. Lett.*, **476**, 205 (2009).
- 18) Y. Morisawa, A. Ikehata, N. Higashi, Y. Ozaki : *J. Phys. Chem. A*, **115**, 562 (2011).
- 19) Y. Morisawa, M. Yasunaga, R. Fukuda, M. Ehara, Y. Ozaki : *J. Chem. Phys.*, **139**, 154301 (2013).
- 20) Y. Morisawa, M. Yasunaga, H. Sato, R. Fukuda, M. Ehara, Y. Ozaki : *J. Phys. Chem. B*, **118**, 11855 (2014).
- 21) I. Tanabe, Y. Ozaki : *Chem. Commun.*, **50**, 2117 (2014).
- 22) I. Tanabe, Y. Yamada, Y. Ozaki : *ChemPhysChem*, **17**, 516 (2016).
- 23) M. Mitsuoka, H. Shinzawa, Y. Morisawa, N. Kariyama, N. Higashi, M. Tsuboi, Y. Ozaki : *Anal.*

- Sci.*, **27**, 177 (2011).
- 24) N. Higashi, H. Yokota, S. Hiraki, Y. Ozaki : *Anal. Chem.*, **77**, 2272 (2005).
- 25) I. Tanabe, Y. Tanaka, T. Ryoki, K. Watari, T. Goto, M. Kikawada, W. Inami, Y. Kawata, Y. Ozaki : *Optics Express*, **24**, 21886 (2016).
- 26) R. S. Mulliken : *J. Chem. Phys.*, **3**, 506 (1935).
- 27) M. B. Robin : "*Higher Excited States of Polyatomic Molecules, volume III*", (1985), (Academic Press Inc., Orlando, USA).
- 28) K. Watanabe, M. Zelikoff : *J. Opt. Soc. Am.*, **43**, 753 (1953).
- 29) L. Painter, R. Hamm, E. Arakawa, R. Birkhoff : *Phys. Rev. Lett.*, **21**, 282 (1968).
- 30) M. Seki, K. Kobayashi, J. Nakahara : *J. Phys. Soc. Japan*, **50**, 2643 (1981).
- 31) D. J. Segelstein : "*The Complex Refractive Index of Water*", M. S. Thesis, University of Missouri, Kansas City (1981), available from <<https://mospace.umsystem.edu/xmlui/handle/10355/11599>>, (accessed 2016-09-10).
- 32) M. F. Fox : *Appl. Spectrosc.*, **27**, 155 (1973).
- 33) F. Williams, S. P. Varma, S. Hillenius : *J. Chem. Phys.*, **64**, 1549 (1976).
- 34) L. Kröckel, M. A. Schmidt : *Opt. Mater. Express*, **4**, 1932 (2014).
- 35) X. S. Chai, Q. Hou, J. Y. Zhu, W. Ban : *Ind. Eng. Chem. Res.*, **42**, 254 (2003).
- 36) V. Di Noto, M. Mecozzi : *Appl. Spectrosc.*, **51**, 1294 (1997).
- 37) Y. Uchiho, Y. Goto, M. Kamahori, T. Aota, A. Morisaki, Y. Hosen, K. Koda : *J. Chromatogr. A*, **1424**, 86 (2015).
- 38) S. Senapati, A. Chandra : *J. Phys. Chem. B*, **105**, 5106 (2001).
- 39) H. Sakuma, K. Otsuki, K. Kurihara : *Phys. Rev. Lett.*, **96**, 46104 (2006).
- 40) P. Fenter, N. C. Sturchio : *Progress in Surface Science*, **77**, 171 (2005).
- 41) L. Zhang, C. Tian, G. A. Waychunas, Y. R. Shen : *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 7686 (2008).
- 42) T. Shibaguchi, H. Onuki, R. Onaka : *J. Phys. Soc. Japan*, **42**, 152 (1977).
- 43) P. Cabral do Couto, D. M. Chipman : *J. Chem. Phys.*, **137**, 184301 (2012).
- 44) C. Wang, B. Wen, Y. Tu, R. Wan, H. Fang : *J. Phys. Chem. C*, **119**, 11679 (2015).
- 45) D. M. Chipman : *J. Chem. Phys.*, **122**, 44111 (2005).
- 46) Y. Harada, T. Tokushima, Y. Horikawa, O. Takahashi, H. Niwa, M. Kobayashi, M. Oshima, Y. Senba, H. Ohashi, K. T. Wikfeldt, A. Nilsson, L. G. M. Pettersson, S. Shin : *Phys. Rev. Lett.*, **111**, 193001 (2013).
- 47) M. N. Rodnikova, N. A. Chumaevskii : *J. Struct. Chem.*, **47**, S151 (2006).
- 48) P. Wang, S. M. Zakeeruddin, P. Comte, I. Exnar, M. Grätzel : *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 1166 (2003).
- 49) B. D. Fitchett, T. N. Knepp, J. C. Conboy : *J. Electrochem. Soc.*, **151**, E219 (2004).
- 50) K. R. J. Lovelock, I. J. Villar-Garcia, F. Maier, H.-P. Steinrück, P. Licence : *Chem. Rev.*, **110**, 5158 (2010).
- 51) D. Yoshimura, T. Yokoyama, T. Nishi, H. Ishii, R. Ozawa, H. Hamaguchi, K. Seki : *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, **144**, 319 (2015).
- 52) K. Kanai, T. Nishi, T. Iwahashi, Y. Ouchi, K. Seki, Y. Harada, S. Shin : *J. Chem. Phys.*, **129**, 224507 (2008).
- 53) K. Regeta, C. Bannwarth, S. Grimme, M. Allan : *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **17**, 15771 (2015).
- 54) S. Hashimoto : *J. Chem. Phys.*, **76**, 163 (1982).
- 55) S. Onari : *Jap. J. appl. Phys.*, **9**, 227 (1970).
- 56) Y. Morisawa, S. Tachibana, M. Ehara, Y. Ozaki : *J. Phys. Chem. A*, **116**, 11957 (2012).
- 57) X. Chen, S. S. Mao : *Chem. Rev.*, **107**, 2891 (2007).
- 58) N. Hosaka, T. Sekiya, M. Fujisawa, C. Satoko, S. Kurita : *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, **78**, 75 (1996).
- 59) J. L. Freeouf : *Phys. Rev. B*, **7**, 3810 (1973).
- 60) I. H. Malitson, M. J. Dodge : *J. Opt. Soc. Am.*, **62**, 1405 (1972).
- 61) A. L. Linsebigler, G. Lu, J. T. Yates Jr. : *Chem. Rev.*, **95**, 735 (1995).
- 62) M. Jakob, H. Levanon, P. V. Kamat : *Nano Lett.*, **3**, 353 (2003).
- 63) I. Tanabe, T. Ryoki, Y. Ozaki : *RSC Adv.*, **5**, 13648 (2015).
- 64) I. Tanabe, T. Ryoki, Y. Ozaki : *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **16**, 7749 (2014).

New Application of Far-ultraviolet Spectroscopy

Ichiro TANABE¹, Takeyoshi GOTO², Yusuke MORISAWA² and Yukihiro OZAKI^{*2}

* E-mail : ozaki@kwansei.ac.jp

¹ Department of Materials Engineering Science, Graduate School of Engineering Science, Osaka University, 1-3, Machikaneyama, Toyonaka-shi, Osaka 560-8531

² Department of Chemistry, School of Science and Technology, Kwansei Gakuin University, 2-1, Gakuen, Sanda-shi, Hyogo 669-1337

³ Department of Chemistry, School of Science and Engineering, Kindai University, 3-4-1, Kowakae, Higashiosaka-shi, Osaka 577-8502

(Received September 21, 2016; Accepted December 1, 2016)

Recently, spectroscopy and photonics in the far-ultraviolet (FUV) region (120 - 200 nm region) have been a matter of great attention because of rapid development of sensitive instruments in this region and an increase in the possible applications. In the present work the state-of-the-art of progress in FUV spectroscopy of the liquids and solids, which are concerned with various valence electronic transitions including σ , n , and π electrons, were outlined. FUV spectroscopy is rich in information about the electronic structure and transitions of a molecule, but the absorptivity is very high for liquid and solid states in the FUV region. Thus, spectral measurements for condensed matter in this region were difficult. To overcome this difficulty we introduced an attenuated total reflection (ATR) technique to the FUV region. ATR-FUV spectroscopy has paved a new avenue for condensed-matter FUV spectroscopy. This article demonstrates that FUV holds considerable promise in various fields of research from basic science, such as studies of electronic structure of molecules and those of hydrogen bonding, hydration, and adsorption of water, to material researches, such as polymers, inorganic semiconductors, and ionic liquids.

Keywords: far-ultraviolet spectroscopy; electronic spectroscopy; attenuated total reflection.