

無機物表面における水の科学：振動分光法によるアプローチ Water Science on Inorganic Surfaces: from Vibrational Spectroscopic Approaches

東理大理 〇由井 宏治

Department of Science, Tokyo University of Science, 〇Hiroharu Yui

E-mail:yui@rs.tus.ac.jp

「固体は神が創りたもうたが、表面は悪魔が創った。」というのは、排他原理の発見で1945年のノーベル物理学賞を受賞したWolfgang Pauli博士の言葉である。原子や分子が規則性を持って整然と並ぶ結晶内部に対して、固体表面の構造のあまりの複雑さとそれに起因する物性の取り扱いにくさを表現している。これが真空中であれば、量子ビームを用いた優れた計測・分析手法により取りつく島がまだありそうである。一方我々が生活する大気下、すなわち水蒸気や酸素分子が豊富な世界では、水分子の固体表面への吸着度合が湿度に応じて変わり、さらに酸素分子との反応で表面の化学状態が複雑に変化していることも予想される。しかし固体表面で見られる水の様々な動態や機能、すなわち吸着や濡れの度合、親水・撥水性、潤滑・摩擦特性などを原子・分子レベルから理解・制御しようとする、大気中における吸着水や表面化学状態の解明は欠かせない。しかし大気中、すなわち水の蒸発・散逸を許す解放系においては量子ビームを持ち込むこと自体が困難を伴うことも多い。本講演では大気中における「水蒸気存在下」かつ無機固体「表面選択的」というキーワードのもと、限られた例ではあるが、非線形光学効果と偏光変調法による2つのアプローチを紹介したい。前者では信号自体が反転対称性の崩れた表面・界面のみからしか発生しないヘテロダイン検出振動和周波発生法(HD-VSFG)を用いたシリコン自然酸化膜表面における吸着水の[1,2]、後者では大気中の水蒸気やバルクの吸着水といった等方配向成分をリアルタイムキャンリングする、偏光変調外部反射赤外吸収分光法(PM-ER-IR)を用いた酸化チタンの表面水酸基の検出例を紹介する[3]。また時間が許せば、試料表面の酸化状態を予め知る、ないしは制御するための試料準備の重要性を、小惑星リュウグウ試料の分析例を通じて紹介したい[4]。

[1] Urashima, S., Uchida, T., Yui, H., “Hydrogen-bonding structure in self-formed nanodroplets of water adsorbed on amorphous silica revealed by surface-selective vibrational spectroscopy”, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 22 (2020) 27031-27036.

[2] Uchida, T., Urashima, S., Uchino, S., Nagai, S., Suga, K., Hayashi, Y., and Yui, H., “Structural Anomaly of the Adsorbed Water on Al-Doped Silica Revealed by Heterodyne-Detected Vibrational Sum-Frequency Generation Spectroscopy”, *J. Phys. Chem. C*, 127 (2023) 19055-19063.

[3] Takahashi, K., and Yui, H. “Analysis of Surface OH Groups on TiO₂ Single Crystal with Polarization Modulation Infrared External Reflection Spectroscopy”, *J. Phys. Chem. C*, 113 (2009) 20322-20327.

[4] Yui, H. *et al.* “Pyrrhotites in asteroid 162173 Ryugu: Records of the initial changes on their surfaces with aqueous alteration”, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 379 (2024) 172-183.