

## レーザー二光子イオン化法を用いた水面における多環芳香族炭化水素の分析

磯田, 美紀

<https://hdl.handle.net/2324/4784727>

---

出版情報 : Kyushu University, 2021, 博士 (工学), 論文博士  
バージョン :  
権利関係 :

レーザー二光子イオン化法を  
用いた水面における  
多環芳香族炭化水素の分析

令和4年  
磯田 美紀

## 目次

### 第一章 序論

1-1 水面の分析法	1
1-2 芳香族炭化水素	3
1-3 本研究の背景と目的	5
1-4 本論文の構成	6
参考文献	7

### 第二章 原理

2-1 レーザー二光子イオン化法	8
2-2 水面でのレーザー多光子イオン化信号	9
2-3 水面での分子の検出限界	11
2-4 イオン化しきい値と余剰エネルギーの関係	12
参考文献	13

### 第三章 実験

3-1 レーザーを用いた二光子イオン化電流測定	15
3-1-1 水面でのレーザー二光子イオン化電流測定	15
3-1-2 ヘキサン中でのレーザー二光子イオン化電流測定	17
3-2 シンクロトロン放射光を用いた水面での一光子イオン化電流測定	18
3-3 試薬	19
3-4 水面への試料の展開方法	23
3-4-1 ステンレススチール製セルを用いたとき	23
3-4-2 Langmuir トラフを光イオン化セルとして用いたとき	24
3-4-3 蛍光スペクトル測定	24
3-5 表面圧-分子面積曲線 ( $\pi$ -A 曲線) 測定	24
3-6 イオン化しきい値の計算	25
参考文献	25

## 第四章 ピレン誘導体の pH 依存性

4-1	序論	26
4-2	イオン化信号の時間変化	26
4-2-1	二光子イオン化信号波形	26
4-2-2	水面から水中への溶解過程	27
4-3	ピレンスルホン酸ナトリウム	29
4-3-1	レーザー強度依存性	29
4-3-2	pH 依存性	30
4-3-3	塩濃度依存性	31
4-4	ピレン酪酸	32
4-4-1	レーザー強度依存性	32
4-4-2	濃度依存性	33
4-4-3	イオン化効率	34
4-4-4	酸解離定数の決定	35
4-5	アミノピレン	39
4-5-1	レーザー強度依存性	39
4-5-2	濃度依存性	40
4-5-3	水中での酸塩基解離定数の決定	41
4-5-4	イオン化効率	43
4-5-5	酸塩基解離定数の決定	45
4-6	まとめ	48
	参考文献	50

## 第五章 ピレンヘキサデカン酸単分子膜の状態分析

5-1	序論	51
5-2	表面圧-分子面積曲線 ( $\pi$ -A 曲線)	51
5-3	蛍光スペクトル	52
5-4	レーザー強度依存性	53
5-5	表面濃度依存性	54
5-6	偏光依存性	56
5-7	まとめ	58

参考文献	59
第六章 塩素化およびニトロ芳香族炭化水素の二光子イオン化	
6-1 序論	60
6-2 一光子イオン化による水面でのイオン化しきい値の決定	60
6-3 DFT 計算による気相中でのイオン化しきい値の決定	63
6-4 吸着係数とオクタノール/水分配係数の関係	65
6-5 オクタノール/水分配係数とイオン化しきい値の関係	66
6-6 濃度依存性 (水面・ヘキサン中)	67
6-7 検出限界と物性値の関係	68
6-8 まとめ	71
参考文献	72
第七章 総括	73
謝辞	75

## 第一章 序論

### 1-1 水面の分析法

水は我々にとって極めて身近で重要な物質である。特異な物性を持つ水を理解することは、科学の多分野にわたって重要であるため、これまで多くの研究がなされてきた。

水は完全な水素ネットワーク構造を作って安定化している。一方、水の水素結合は不完全なネットワーク構造を持ち、それが特殊な物性をもたらしている。しかしながら、分子間相互作用や熱運動のため、水の微視的構造を観測するのは困難で、長い間未解明であった。近年、シミュレーションとX線散乱実験により、水は正四面体の規則的な構造と、乱れた構造の二種類の構造が共存しており、温度が低下すると、正四面体構造の割合が増加することが報告された<sup>1)</sup>。このように、水のバルクの特異性は徐々に解明されつつある。

本研究の研究対象である水面は上に気相が存在するため、水素結合ネットワークが切断され、バルク中（水中）のような正四面体構造にはならない。そのため、水面はバルクの水とは異なった構造であり、異なった物性を持つことが知られている。水面は環境中の海、雨、霧等への環境汚染物質の吸着や不均一反応、生体関連物質の形成や機能発現等、我々の生活に密接に関わっている重要な場である。例えば、生命現象において重要な微小液滴や微小空間では、全体に占める表面積の割合が増大するため、水面での現象が支配的になる。しかし、真空中での実験が不可能であり、バルク中分子と水面上分子の信号を分けて観測することが難しく、水面上分子の絶対数がバルク中分子に比べて極めて少ないことから、水面の微視的構造や物性の解明は容易ではない。

水面をありのままの状態を観測できる手法として、古くから表面張力測定法が知られている。しかし、表面張力測定は分子選択性がなく、感度にも問題がある。高感度検出には、分光学的手法が用いられるのが一般的である。

分光学的手法は光照射により放出された光を検出する手法（分光法）と光電子を検出する手法（光電子分光法）に分類される。

光を検出する代表的な手法には第二高調波発生法、和周波発生法、ラマン分光法、蛍光法がある。

- ・第二高調波発生法 (SHG、Second harmonic generation)

第二高調波発生とは、入射光の二倍の振動数の光（入射光の半波長の光）が発生する非線形光学現象のことである。水中では水分子の配向が等方的であり、二次の非線形感受率  $\chi^{(2)}$  はゼロとなる。しかし、水面では  $\chi^{(2)}$  は有限の値を持つため、水面からのみ SHG 光が発生する。SHG 法は 1980 年代から水面観測手法として盛んに用いられ、Shen ら<sup>2)</sup> や Eisenthal<sup>3)</sup> が水面での分子の配向、平衡定数や速度定数を求め、バルクとの違いを報告した。

- ・和周波発生法 (SFG、Sum-frequency generation)

周波数が異なる二つの光を入射したときに、入射周波数の和の周波数を持つ光 (SFG 光) が発生する。SFG 法の特殊な例が SHG 法である。レーザー技術の進展に伴い、1990 年代からは SHG 法とともに、SFG 法も用いられるようになった。田原ら<sup>4)</sup> はヘテロダイン検出振動和周波発生法と分子動力学シミュレーションを用いて、重水希釈の水面は乱雑な構造ではあるが、水面にはバルクより強い水素結合で結ばれた水分子のペアが存在することを明らかにした。

- ・ラマン分光法

光を物質に照射したときに出てくる散乱光のうち、入射光と同じ波長の光をレイリー散乱光（弾性散乱）、入射光と異なる波長の光をラマン散乱光という。入射光とラマン散乱光の波長差は物質の分子振動のエネルギーに相当する。ラマン分光法は得られたラマンスペクトルより分子の構造解析をする手法である。由井ら<sup>5)</sup> は水側から励起光を入射することで全反射条件として、水面のラマンスペクトルの測定を行い、水面環境の考察を行った。

- ・レーザー誘起蛍光法 (LIF、Laser induced fluorescence)

レーザーによって励起された物質が一次励起状態の最低振動準位から基底状態に戻る際に発する光（蛍光）を検出する手法である。LIF はレーザー利用の分光法の中で最も高感度な手法である。例えば、Donaldson ら<sup>6)</sup> は水面に強反射条件でレーザーを照射することで、水面や水面薄膜での環境汚染物質（芳香族炭化水素）の蛍光スペクトル測定や大気汚染ガスとの反応速度定数決定の報告をしている。しかしながら、水面からの蛍光とバルクからの蛍光の分離は難しく、蛍光法での水面観測はあまり行われていない。

測定対象範囲を水面に絞るために、共焦点顕微鏡を利用するという試みもなされている<sup>7)</sup>。但し、この手法は蛍光性物質に限定されるため、対象物質は少ない。

光電子分光法では、放出される光電子を計測する。光電子の物質中を進む距離（平均自由行程）は水中では数 nm であるため、水面での分析深さは水面近傍の数 nm となる。非常に表面選択性に優れた手法である。一般的に、用いる光源によって、X 線光電子分光法（XPS、X-ray Photoelectron Spectroscopy または ESCA、Electron Spectroscopy for Chemical Analysis）と紫外光電子分光（UPS、Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy）に分類される。XPS と UPS は真空中での測定が必要であり、蒸気圧がある液体試料では、冷却の工夫などをしなければ、測定することはできない。渡辺<sup>8)</sup> は真空紫外光（ $\sim 9$  eV）を用いて、水溶液を冷却、空気を排気し、光路長を短くすることで真空紫外光吸収を抑制して実験を行った。このように、X 線や真空紫外光照射によって放出された光電子を計測する手法ではありのままの状態でも水面を観測することは困難であった。

空気中を透過する紫外光を利用すれば、装置構成が容易になるが、一光子では光電子放出にはエネルギーが不足する。紫外レーザーを適度に集光照射することで、分子は複数の光子を吸収する。本研究で用いたレーザー二光子イオン化法は、分子が二光子吸収した結果、放出する光電子を電流信号として計測する手法である。水面にレーザーを強反射条件で集光照射することで、水面分子のみを選択的、高感度に検出できる。

以上述べた水面計測法は、水面からどのくらいの深さまでが測定対象となっているのか、また、対象分子によって高感度検出できる手法は異なる。複数の計測法を用いて、多角的に水面観測をし、考察することが重要である。

## 1-2 芳香族炭化水素

芳香族炭化水素は原油や石炭に含まれ、医薬、染料、爆薬等の原料になる物質であるが、発がん性等の毒性を持ち、環境汚染物質でもある。本研究で用いた芳香族炭化水素は下記のように分類される。

### (1) ニトロベンゼン系芳香族炭化水素

ベンゼン誘導体は塗料や工場排水に含まれ、揮発性、水溶性が高いことから、汚染が拡散しやすい<sup>9)</sup>。ニトロ置換体であるニトロベンゼン系芳香族炭化水素は染料の原料と



して用いられている。複数のニトロ基の導入によって、爆発性を有する化合物も存在するが<sup>10)</sup>、強い蛍光性を持たないため、高感度に検出する手法が求められている。

## (2) 多環芳香族炭化水素 (PAH, Polycyclic aromatic hydrocarbon)

化石燃料などの有機物の不完全燃焼で生成し、環境中に排出される。米国環境保護庁 (EPA) では重点汚染物質、国際癌研究機構 (IARC) では発癌性物質としてリストアップされている物質も含まれる。高い暴露は健康被害をきたし、例えば PAH 吸入による肺癌誘発の可能性が指摘されている<sup>11)</sup>。PAH は直径 2.5  $\mu\text{m}$  以下の微粒子物質 (PM2.5) と結合することも知られている。北京では石炭、バイオマス使用により、冬に PAH 濃度が増加する<sup>12)</sup>。中国由来の PAH は春になると、日本にも飛来することが明らかとなっている<sup>13)</sup>。PAH のほとんどが蛍光性を持つため、高感度検出には蛍光法が用いられる。以下にニトロ基置換体のニトロ多環芳香族炭化水素と塩素置換体の塩素化多環芳香族炭化水素の特徴を述べる。

### ・ニトロ多環芳香族炭化水素 (NPAH, Nitro polycyclic aromatic hydrocarbon)

PAH は大気中で OH ラジカルや  $\text{NO}_3$  ラジカルとの反応で NPAH を生成する<sup>14)</sup>。ニトロベンゼン系芳香族炭化水素及び NPAH は変異原性を示し、ニトロ基の位置によって突然変異が大きく誘発される<sup>15)</sup>。PAH より大気中濃度が低く、強い蛍光性を持たないので、高感度検出は還元して蛍光検出もしくは化学発光検出によって行われる<sup>13)</sup>。

### ・塩素化多環芳香族炭化水素 (CIPAH, Chlorinated polycyclic aromatic hydrocarbon)

CIPAH は廃棄物焼却施設から排出され、環境中の二次生成物としても検出されている<sup>16)</sup>。発がん性も指摘されているが<sup>17)</sup>、PAH や NPAH と比較すると、報告例は非常に少ない。健康被害や環境汚染で問題となっているダイオキシン、PCB (ポリ塩化ビフェニル) や DDT (ジクロロジフェニルトリクロロエタン) は塩素化芳香族化合物である。塩素化が難分解性、生体蓄積性を増し、環境中に残留していることが報告されている。

環境中に放出された多環芳香族炭化水素は、その疎水性の性質のために、霧、雲、雨、エアロゾル、川、海等の水面に濃縮吸着して存在する。一部はオゾンやラジカル等と反応して、ニトロ多環芳香族炭化水素や塩素化多環芳香族炭化水素など新たな反応物に変化していく。環境中の水面は有機物等の膜に覆われていることも多いが、こういった有

機膜被覆水面では純粋な水面、気相中や水中よりも反応速度が大きくなる<sup>18)</sup>。更に、水面では太陽光により効率的な光化学反応が起こると考えられている。

### 1-3 本研究の背景と目的

大気中で常温の水面に存在する分子をありのままの状態を観測可能な手法は限られている。レーザーの非線形効果を用いた気液界面観測は、1969年にSHG法によるベンゼン等の有機溶媒表面観測の報告が最初であり<sup>19)</sup>、SFG法では1991年にメタノール表面の観測が報告されている<sup>20)</sup>。

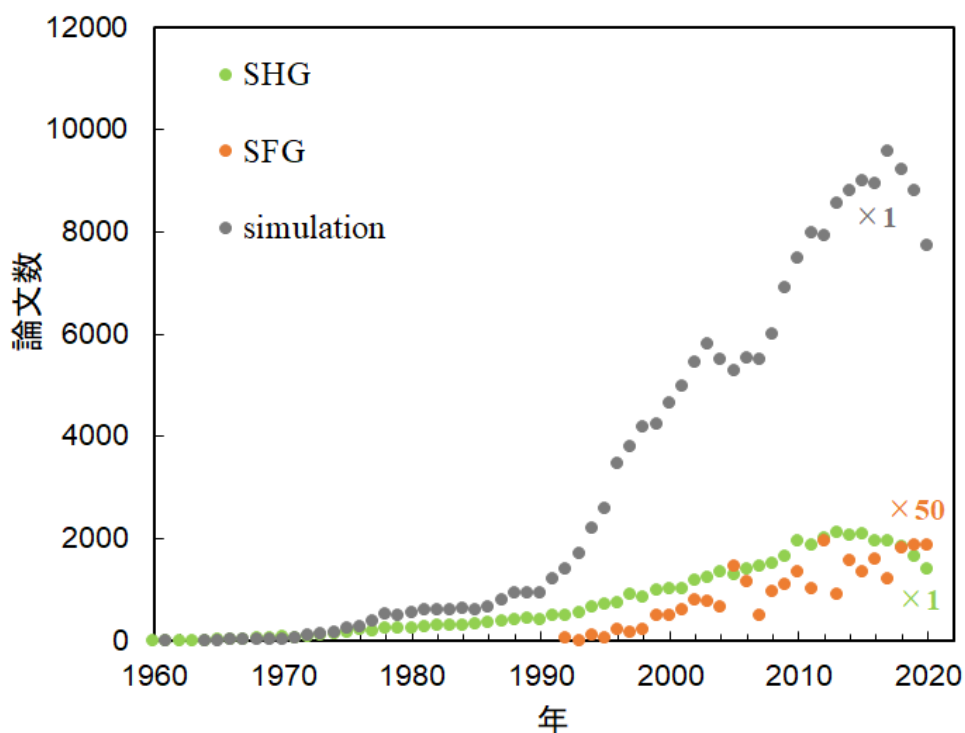


図 1.1 CAS SciFinder-n でキーワード検索した論文数(2021年8月5日現在)

- “SHG and water interface”
  - “SFG and water interface”
  - “simulation and water interface”
- 全て言語は英語のみとして検索

図 1.1 は CAS SciFinder-n を用いて、水面と、水面観測の代表的な手法である SHG 法、SFG 法、そしてシミュレーションをキーワードとして検索した論文数を示したものであ

る。1980年代からSHG法で、2000年頃からはSFG法での研究が盛んになっているが、最近ではSHG法の論文は減少傾向にある。また、昨今の飛躍的な計算機の進歩により、水面を理論的に検討する論文数の増加は著しく、実験的アプローチによる水面観測は益々重要となっている。

本論文の第四章は1998-2004年に、第五章は2001年に発表した論文をまとめたものであり、2000年頃の実験結果が中心である。SHG法やSFG法では感度の問題から、現在でも測定対象は高濃度領域または純溶媒が多い。本論文の低濃度領域での水面観測は先駆的な研究であるといえる。

本論文の目的は、レーザー二光子イオン化法により水面上に存在する芳香族炭化水素を観測することで、水面の特性についての考察、そして水面上分子の状態分析を行うことである。水溶液特性の水面環境への影響や水面分子の存在状態変化を観測し、水面とバルクの環境が化学種の物性パラメーターにどう影響するのかを考察する。最後に、本法はどういった物性を持った多環芳香族炭化水素の検出に有利であるか、ということを探っていく。対象化学種によって適切な水面分析法は異なる。予め物性を把握することで、本法で感度良く測定できる化合物の予測ができれば、時間も短縮でき、他の水面計測法との補完にも役立つと考えられる。

#### 1-4 本論文の構成

本章の序論では一般的な水面計測手法の紹介と本論文の研究背景、対象物質とした芳香族炭化水素と研究目的について述べた。第二章ではレーザーイオン化法の原理を述べる。第三章ではレーザー二光子イオン化電流測定とシンクロトロン放射光一光子イオン化電流測定の装置構成、試料調製、試料の水面への展開方法について記載する。第四章ではピレン誘導体のpH依存性から水面での中性種とイオン種の平衡について議論し、水面極性について考察する。第五章ではピレンヘキサデカン酸単分子膜の水面での会合状態および配向状態の議論を行う。第六章ではイオン化信号の検出感度が対象分子の物性から予測できることを明らかにする。第七章ではすべての結果をまとめ、総括とする。

## 参考文献

1. R. Shi, H. Tanaka, *J. Am. Chem. Soc.*, 2020, **142**, 2868–2875.
2. Y. R. Shen, V. Ostroverkhov, *Chem. Rev.*, 2006, **106**, 1140-1154.
3. K. B. Eisenthal, *Chem. Rev.*, 2006, **106**, 1462-1477.
4. S. Nihonyanagi, T. Ishiyama, T. Lee, S. Yamaguchi, M. Bonn, A. Morita, T. Tahara, *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, **133**, 16875–16880.
5. 由井宏治, 澤田嗣郎, *分光研究*, 2004, **53**, 69-79.
6. B. T. Mmereki, D. J. Donaldson, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2002, **4**, 4186-4191.
7. H. Yang, Y. Imanishi, A. Harata, *Anal. Sci.*, 2015, **31**, 1005-1010.
8. 渡辺 巖, *ぶんせき*, 2006, **3**, 102-108.
9. 瀧 寛則, *大成建設技術センター報*, 2002, **35**, 43-1-43-6.
10. 大下浄治, 安達洋平, 洞田勝博, 重岡健太, 北 弘志, 伊藤 司, 佐藤匡史, 加川哲哉, *Konica Minolta Technology Report*, 2020, **17**, 102-107.
11. Ki-Hyun Kim, Shamin Ara Jahan, Ehsanul Kabir, Richard J.C. Br International, 2013, **60**, 71-80.
12. Y. Lin , Y. Ma , X. Qiu , R. Li , Y. Fang , J. Wang , Y. Zhu , D. Hu, *J. Geophys. Res. Atmos.*, 2015, **120**, 7219-7228.
13. 早川和一, *大気環境学会誌*, 2012, **47**, 105-110.
14. R. Atkinson, J. Arey, *Environ. Health Perspect.*, 1994, **102**, 117-126.
15. V. Purohit, A. K. Basu, *Chem. Res. Toxicol.*, 2000, **13**, 673-692.
16. H. Yu, *J. Environ. Sci. Health*, 2002, **C20(2)**, 149-183.
17. Y. Horii, J. S. Khim, E. B. Higley, J. P. Giesy, T. Ohura, K. Kannan, *Environ. Sci. Technol.*, 2009, **43**, 2159-2165.
18. B. T. Mmereki, D. J. Donaldson, *J. Phys. Chem. A*, 2003, **107**, 11038-11042.
19. C. Wang, *Phys. Rev.*, 1969, **178**, 1457-1461.
20. R. Superfine, J. Y. Huang, Y. R. Shen, *Phys. Rev. Lett.*, 1991, **66**, 1066-1069.

## 第二章 原理

### 2-1 レーザー二光子イオン化法

光イオン化とは、イオン化しきい値を超えるエネルギーの光を吸収した分子が電子を放出することで、分子がイオン化することである。図 2.1 に光イオン化過程の概略を示す。

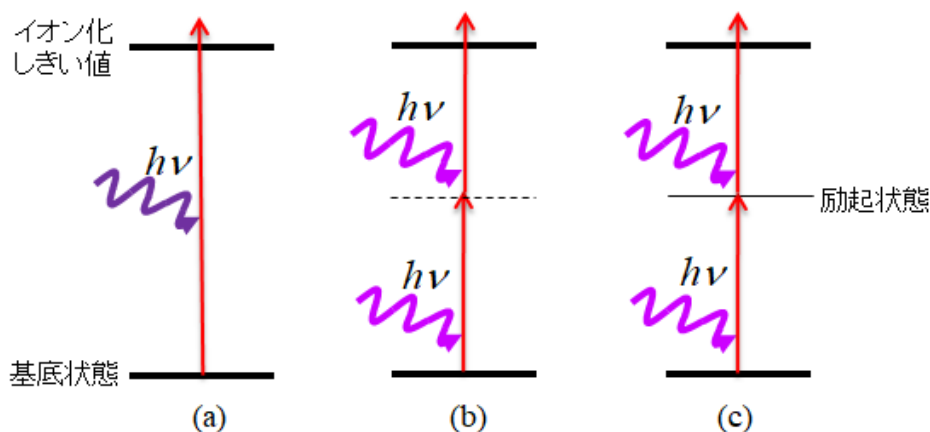


図 2.1 光イオン化過程の概略

(a)一光子イオン化 (b)非共鳴二光子イオン化 (c)共鳴二光子イオン化

(a)では、イオン化しきい値を超えるエネルギーを持つ光源を用いることで、分子は一光子吸収によりイオン化する。6章ではシンクロトロン放射光により一光子イオン化スペクトルを測定し、イオン化しきい値を決定した結果をまとめている。

(b)は、分子が同時に二つの光子を吸収するイオン化である。高強度のレーザーを用いれば、一光子目の吸収波長に実励起状態を持たなくても分子をイオン化することができる。

(c)は、分子が一光子目の吸収による実励起状態を経由し、励起状態の寿命の間に次の光子を吸収して、イオン化する過程である。

(a)一光子イオン化や(b)非共鳴二光子イオン化では、多くの場合、対象物質だけではなく、主成分である溶媒もイオン化してしまう。一方、本研究で主に利用した(c)共鳴二光子イオン化は吸光性分子のみがイオン化するため、微量成分の検出に適している。検出は、電位勾配のある電極間に励起光を照射して、イオン化によって生じた過渡電流を測定する手法を用いた。この手法は装置が比較的簡便であり、当研究室においても、

気相中<sup>1)</sup>、非極性溶媒中<sup>2)</sup>、金属表面上<sup>3)</sup>を対象とした研究に応用されてきた。電流測定では、水のような極性溶媒ではリーク電流が大きく、高感度検出は困難とされてきたが、気液界面を利用することにより、水面对象の高感度計測が可能となった<sup>4)</sup>。

本法を水面に適用する利点は以下の通りである。

- ・ 空気中の常温の水溶液をありのままの状態で測定することができる。
- ・ 対象分子が広く、無蛍光分子にも適用できる。
- ・ レーザー光波長が対象分子の励起準位と共鳴するとき、対象分子のみを選択的・高感度に検出することができる。
- ・ 水中での電子の平均自由行程が数 nm であるため、水面選択性に優れる。
- ・ 光検出器を必要とせず、散乱光や迷光の影響を受けないため、簡易な検出系が良い。
- ・ SHG 法や SFG 法と比較すると、簡単な装置設計、光学調整で良く、信号検出に熟練を必要としない。

## 2-2 水面でのレーザー多光子イオン化信号<sup>5, 6)</sup>

レーザー光を水面に照射すると、水面上の吸光性分子がイオン化する。イオン化によって生じた電子は水面上部に正電極を設置することで、電流信号として観測される。m-光子イオン化電流の信号強度  $S$  は、水面のみの分子の光イオン化を反映するため、次のように表される。

$$S = A_0 I_{\text{pump}}^m \left[ \eta_{\text{surf}} \sigma_{\text{surf}} N + \frac{1}{2} \eta_{\text{bulk}} \sigma_{\text{bulk}} C \lambda \right] \quad (2.1)$$

$A_0$  : 比例定数、 $I_{\text{pump}}$  : 励起光強度、

$\eta_{\text{surf}}$  および  $\eta_{\text{bulk}}$  : 水面およびバルク水溶液中での分子の光電子放出の検出効率、

$\sigma_{\text{surf}}$  および  $\sigma_{\text{bulk}}$  : 水面およびバルク水溶液中での分子の光イオン化断面積、

$N$  : 表面分子密度、 $C$  : 深さ依存がないと仮定したときの分子のバルク濃度、

$\lambda$  : バルクからの電子の脱出長

$\lambda$  は水中の電子 (<1 eV) に対して数 nm と見積もられている<sup>7)</sup>。脱出長が短いため、水面選択性が高くなる。

水面上の目的分子の吸着が Langmuir 吸着等温式で説明できるとき、 $N$  と  $C$  は以下

のような関係がある。

$$N = \frac{N_{\max} K_{\text{ad}} C}{1 + K_{\text{ad}} C} \quad (2.2)$$

$K_{\text{ad}}$  : 吸着平衡定数、 $N_{\max}$  : 目的分子の最大表面密度

表面被覆率( $\theta$ )は $\theta = N/N_{\max}$ で表される。表面活性を持つ分子に対しては、 $\lambda$ は数 nm であるから、 $N \gg C\lambda$  となり、式(2.1)の右辺第二項は無視できる。検出限界近傍の希薄試料溶液では  $1 \gg K_{\text{ad}} C$  の関係が成り立つので、式(2.1)は以下のように表される。

$$S = A_0 I_{\text{pump}}^m \eta_{\text{surf}} \sigma_{\text{surf}} N_{\max} K_{\text{ad}} C \quad (2.3)$$

Wilkerson ら<sup>8)</sup>は、真空中での分子の二光子イオン化について、イオン化効率を支配するパラメーターを4つ提案している。

- (1)基底状態から励起状態への吸収断面積 $\sigma_0$
- (2)励起状態からイオン化連続状態への吸収断面積 $\sigma_1$
- (3)励起状態の寿命 $\tau$
- (4)レーザー光強度  $I_{\text{pump}}$

水面上での分子の二光子イオン化に関しては、遷移確率から $\sigma_{\text{surf}}$ が $\sigma_1 \sigma_0 \tau$ に線形に依存し、 $\eta_{\text{surf}}$ は光励起直後のイオン対の余剰エネルギー $E_{\text{excess}}$ の関数と予想される。そのとき、式(2.3)は以下のように書き換えられる。

$$S = A_1 I_{\text{pump}}^2 f(E_{\text{excess}}) \xi_1 \sigma_1 \xi_0 \sigma_0 N_{\max} K_{\text{ad}} C \quad (2.4)$$

$A_1$  : 比例定数

$\xi_0$  および  $\xi_1$  : 基底状態から励起状態および励起状態からイオン化連続状態に遷移するときの分子配向因子

関数  $f(E_{\text{excess}})$  は経験的なパワー則として示され<sup>5,6,9)</sup>、 $E_{\text{excess}} > 0$  では、 $f(E_{\text{excess}}) = E_{\text{excess}}^n$  である。ここで、 $n$  は一般的に 1.5 から 3.5 である<sup>5)</sup>。

### 2-3 水面での分子の検出限界<sup>6)</sup>

共鳴二光子イオン化により、水面分子を検出するとき、S/N比=3となるときの試料濃度を検出限界 (DL) とすると、式(2.4)は次のように表される。

$$DL = \frac{3\sigma_N}{A_1 I_{\text{pump}}^2 f(E_{\text{excess}}) \xi_1 \sigma_1 \xi_0 \sigma_0 N_{\text{max}} K_{\text{ad}}} \quad (2.5)$$

$\sigma_N$  : ノイズの標準偏差

式(2.5)において、 $\sigma_N$ 、 $A_1$ 、 $I_{\text{pump}}$  は実験による固定値であるため、 $E_{\text{excess}}$ 、 $\xi_1$ 、 $\xi_0$ 、 $\sigma_1$ 、 $N_{\text{max}}$ 、 $K_{\text{ad}}$  のすべての値が適切に評価されれば、未測定分子の DL を推定できる。 $E_{\text{excess}}$  は次節で示されるような光子エネルギーの関数であり、他は対象分子の物理化学特性を示す定数である。吸収断面積 $\sigma_0$  はモル吸光係数 $\varepsilon$  ( $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ) に比例し、以下のように表される<sup>10)</sup>。

$$\sigma_0 = (\varepsilon/N_A) 0.1 \ln 10 = 3.825 \times 10^{-24} \varepsilon \quad (2.6)$$

$N_A$  : アボガドロ数

式(2.5)には、実験で求めるのが難しい未知のパラメーターも含まれる。ここで、以下を仮定する。

- ・分子配向の化学種依存性を無視
- ・励起状態からイオン化連続状態への吸収断面積 $\sigma_1$  は化学種に依存しない
- ・吸着が飽和したとき、すべての分子が水面で分子面積  $1/N_{\text{max}}$  を持つ
- ・余剰エネルギー $E_{\text{excess}}$  依存を無視

結果として、式(2.5)は簡単な関係で表される。

$$DL = \frac{3\sigma_N}{A_2 \varepsilon K_{\text{ow}}} \quad (2.7)$$

$A_2$  : 比例定数、 $K_{\text{ow}}$  : オクタノール/水分配係数

式(2.5)で示したように、DL は吸着平衡定数  $K_{\text{ad}}$  に反比例する。しかしながら、芳香族炭化水素の  $K_{\text{ad}}$  の報告値は少ない。ここで、水の溶解度に関するパラメータであるオクタノール/水分配係数に着目する。オクタノール/水分配係数とは、対象物質が 1-オク



タノールと水の二つの溶媒相で平衡状態にあるときの各相の濃度比で表される。

$$K_{ow} = C_{org} / C_{aq} \quad (2.8)$$

$C_{org}$  : 1-オクタノール相の濃度、 $C_{aq}$ 相の濃度

その常用対数値  $\log K_{ow}$  の値は大きいほど、油脂に溶けやすく、水に溶けにくいことから、生体内で濃縮されることを示す。 $K_{ow}$  は生体内での濃縮・蓄積や創薬での吸収・代謝等の薬物動態の指標となっており、分子構造から  $K_{ow}$  を推定する各種の計算方法が提案されている<sup>11-13)</sup>。式(2.5)の  $K_{ad}$  を式(2.7)で  $K_{ow}$  に置き換えたことに関しては、6章で説明する。また、式(2.7)には励起光強度  $I_{pump}$  の項が入っていないが、ノイズレベル  $\sigma_N$  は  $I_{pump}$  に依存する。

#### 2-4 イオン化しきい値と余剰エネルギーの関係<sup>6)</sup>

液相中や水面上での分子の1光子イオン化では、イオン化しきい値近傍での光イオン化により生成する電流強度  $S$  は

$$S = A_3 I_{pump} f(E_{excess}) \xi_0 \sigma_0 N_{max} K_{ad} C \quad (2.9)$$

$A_3$  : 比例定数

ここで、余剰エネルギー( $E_{excess}$ )は、以下のように表される。

$$E_{excess} = h\nu - E_{th} \quad (2.10)$$

$h\nu$  : 入射光子エネルギー、 $E_{th}$  : 目的分子のイオン化しきい値

非共鳴二光子イオン化過程では、全励起エネルギーはレーザー光子エネルギーの二倍で定義される。

$$E_{excess} = 2h\nu - E_{th} \quad (2.11)$$

共鳴二光子イオン化では、最初の光子によって、目的分子の励起状態（主に最低励起一重項状態  $S_1$ ）に励起されるため、以下のように表される。

$$E_{\text{excess}} = h\nu - (E_{\text{th}} - E_{S1}) \quad (2.12)$$

$E_{S1}$  :  $S_1$  状態のエネルギー

目的分子の  $S_1$  状態のエネルギーは吸収スペクトル、蛍光スペクトルから実験的に求められる。以上のように、 $E_{\text{excess}}$  は対象分子によって、別の式によって見積もられる。

液相や水表面では気相中より電子やイオン種が安定である。液相や水面でのイオン化しきい値は以下のように表される。

$$E_{\text{th}} = IP + P^+ + V_0 \quad (2.13)$$

$IP$  : 気相中でのイオン化しきい値、 $P^+$  : イオンの分極エネルギー

$V_0$  : 溶媒の電子親和力

$P^+$  と  $V_0$  は負の値を持つため、溶液中のイオン化しきい値は気相中より 1-3 eV 低い値となる<sup>14)</sup>。水面上での光イオン化しきい値も気相中より低くなる。ペリレンで  $IP - E_{\text{th}} = 0.95$ <sup>15)</sup>、ローダミン B で  $IP - E_{\text{th}} = 1.1$  eV<sup>16)</sup> との報告がある。

## 参考文献

1. 山田 淳, 足立 尚志, 河津 博文, 小川禎一郎, 分析化学, 1988, **37**(5), 216-220.
2. S. Yamada, K. Hino, K. Kano, T. Ogawa, *Anal. Chem.*, 1983, **55**, 1914-1917.
3. T. Ogawa, T. Yasuda, H. Kawazumi, *Anal. Chem.*, 1992, **64**, 2615-2617.
4. T. Inoue, K. Masuda, K. Nakashima, T. Ogawa, *Anal. Chem.*, 1994, **66**, 1012-1014.
5. A. Harata, M. Sato, T. Ishioka, Ionization of Solute Molecules at the Liquid Water Surface, Interfaces, and Self-Assembled Systems. In *Charged Particle and Photon Interactions with Matter: Recent Advances, Applications, and Interfaces*. Yoshihiko Hatano, Yosuke Katsumura, A. Mozumder (eds.), Boca Raton: CRC Press, 2011, pp.445-472.
6. M. Sato, Y. Maeda, T. Ishioka, A. Harata, *Analyst*, 2017, **142**, 4560-4569.
7. S. K. Jo, J. M. White, *J. Chem. Phys.*, 1991, **94**, 5761-5764.
8. C. W. Wilkerson, S. M. Colby, J. P. Reilly, *Anal. Chem.*, 1989, **61**, 2669-2673.
9. J. Casanovas, R. Grob, D. Delacroix, J. P. Guelfucci, D. Blanc, *J. Chem. Phys.* 1981, **75**, 4661-4668.
10. J. W. Verhoeven, *Pure & Appl. Chem.*, 1996, **68**(12), 2223-2286.

11. M. M. C. Ferreira, *Chemosphere*, 2001, **44**, 125-146.
12. F. A. L. Ribeiro and M. M. C. Ferreira, *J. Mol. Struct. (Theochem)*, 2003, **663**, 109-126.
13. G. N. Lu, X. Q. Tao, Z. Dang, X.Y. Yi, C. Yang, *Cent. Eur. J. Chem.*, 2008, **6** (2), 310–318.
14. T. Ogawa, Laser Two-Photon Ionization in Solution and on Surface in Ambient Air: Investigations through Conductivity Measurement. In *Photoionization and Photodetachment*. C. Y. Ng (ed.), Singapore: World Sci. Book, 2000, pp. 601-633.
15. T. Ogawa, H. Chen, T. Inoue, K. Nakashima, *Chem. Phys. Lett.*, 1984, **229**, 328-332.
16. K. Seno, T. Ishioka, A. Harata, Y. Hatano, *Ana. Sci.*, 2001, **17 Suppl.**, i1177- i1179.

### 第三章 実験

#### 3-1 レーザーを用いた二光子イオン化電流測定

##### 3-1-1 水面での二光子イオン化電流測定

励起光にはNd:YAG レーザーの第三高調波 (355 nm) または窒素レーザー (337 nm) を用いた。励起レーザーを石英レンズで集光し、ステンレス容器内の水表面に対して $85^\circ$  で照射した。この入射角度では、入射光の大部分は水面で反射する。水面上方8 mmにステンレスメッシュの電極を設置し、正の高電圧を印加した。イオン化電流信号はステンレス容器側から取得し、電流/電圧増幅器で電圧に変換・増幅され、オシロスコープで観測し、積算平均化処理を行った。レーザー強度はビームスプリッターでレーザー光の一部をシリコンフォトダイオードに入射することで計測し、パワーメーターで絶対値に換算した。Nd:YAG レーザー (355 nm) の偏光制御には $\lambda/2$ 板 (シグマ光機、WPQ-3550-2M) をビームスプリッターとレンズの間に挿入し、直線偏光の偏光方向を回転させた。

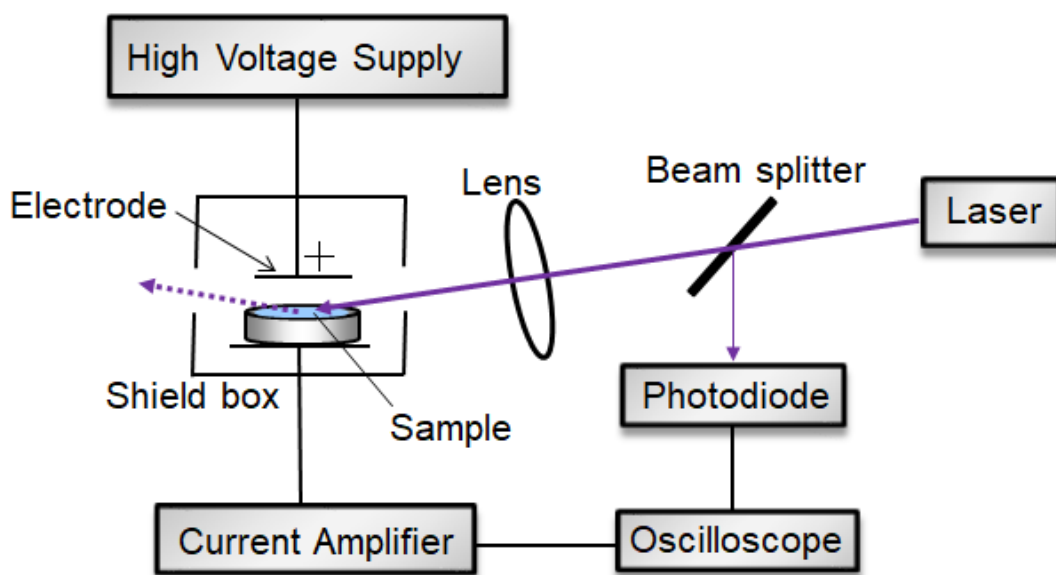


図 3.1 水面でのレーザー二光子イオン化実験装置概略図

光源

Nd:YAG レーザー 第三高調波 (355 nm)

Continuum Minilite2 出力 8 mJ/pulse、繰り返し周波数 10 Hz、パルス幅 3–5 ns

窒素レーザー (337 nm) Molectron UV24、出力 9 mJ/pulse、パルス幅 10 ns  
計測機器、実験条件等

パルスジェネレーター PHILIPS PM5705

(窒素レーザーを光源として使用する際のみ利用。繰り返し周波数 10 Hz で発振)

オシロスコープ

Tektronix TDS-520C、岩崎通信 DS-6411、または Kenwood DCS-8200

高圧電源：印加電圧 1.5 kV

Ikegami HD 1.5K-M、または 浜松ホトニクス(株) C3550、

電流/電圧増幅器：時定数 10  $\mu$ s

Keithley 428、または Keithley 427

フォトダイオード 浜松ホトニクス(株) S1336-8BQ

パワーメーター OPHIR Laser Power Meter Model AN/2

#### 光学部品

石英レンズ：焦点距離  $f = 300$  mm

色ガラスフィルター：東芝 C-50S、UV-29、UV-D33S

#### イオン化セル

ステンレス製：容積 600  $\mu$ l、表面積 2.56  $\text{cm}^2$  または

容積 500  $\mu$ l、表面積 2.56  $\text{cm}^2$

Langmuir トラフ：容積 70 ml、表面積 100  $\text{cm}^2$

### 3-1-2 ヘキサン中での二光子イオン化電流測定

励起光にはNd:YAG レーザーの第三高調波 (355 nm) を用いた。市販の標準石英セル (4×1×1 cm) 内に2枚の銅電極 (5.0×0.7 cm) を2 mmの間隔で設置し、その電極間に高電圧を印加した。励起光は石英レンズによって電極間の中央に集光照射した。イオン化電流信号は電流/電圧増幅器で電圧に変換・増幅され、オシロスコープで観測し、積算平均化処理を行った。

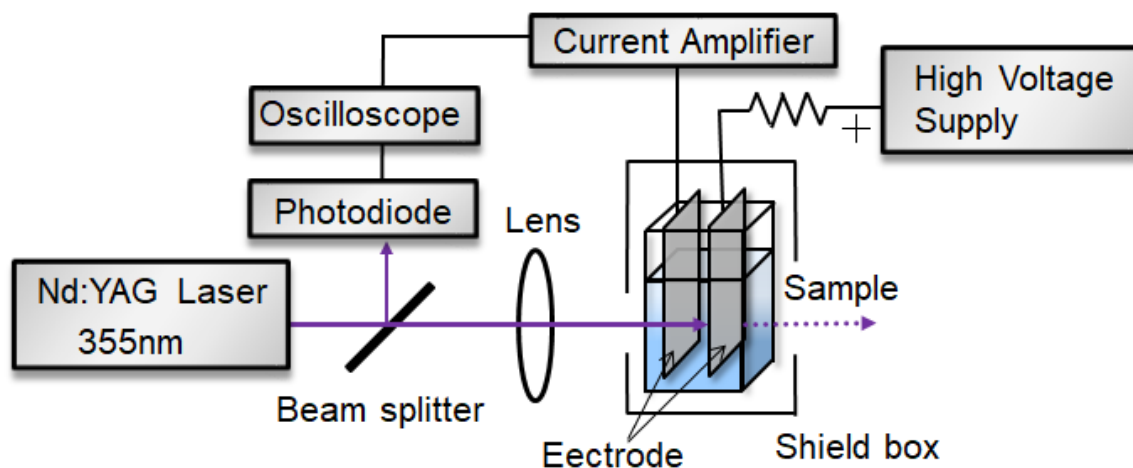


図 3.2 ヘキサン中でのレーザー二光子イオン化実験装置概略図

#### 光源

Nd:YAG レーザー 第三高調波 (355 nm)

Continuum Minilite2 出力 8 mJ/pulse 繰り返し周波数 10 Hz パルス幅 3–5 ns

#### 計測機器、実験条件等

オシロスコープ Tektronix TDS-520C

高圧電源：印加電圧 1.5 kV、浜松ホトニクス(株) C3550

電流/電圧増幅器 Keithley 428 時定数 10  $\mu$ s

パワーメーター OPHIR Laser Power Meter Model AN/2

#### 光学部品

石英レンズ 焦点距離  $f = 300$  mm

### 3-2 シンクロトロン放射光を用いた水面での一光子イオン化電流測定

実験装置の概略図を図 3.3 に示す。分子科学研究所(岡崎市)の極端紫外光研究施設(UVSOR)のビームライン 1B からの放射光を瀬谷-波岡型分光器を通して、He ガスを充填させた金属ボックス内部に導入後、ミラーで反射光と透過光に分けた。反射光を水溶液で満たされたステンレス製光イオン化セルに照射した。水面上方 5.5 mm に電極を設置し、正の高電圧を印加することによって生じた電流を電流計により測定した。シンクロトロン放射光は波長によってエネルギー強度が異なる。透過光をサリチル酸ナトリウム被覆の亚克力樹脂板に照射し、サリチル酸ナトリウムの蛍光強度を光電子増倍管 (PMT) でモニターすることで、強度を観測した。

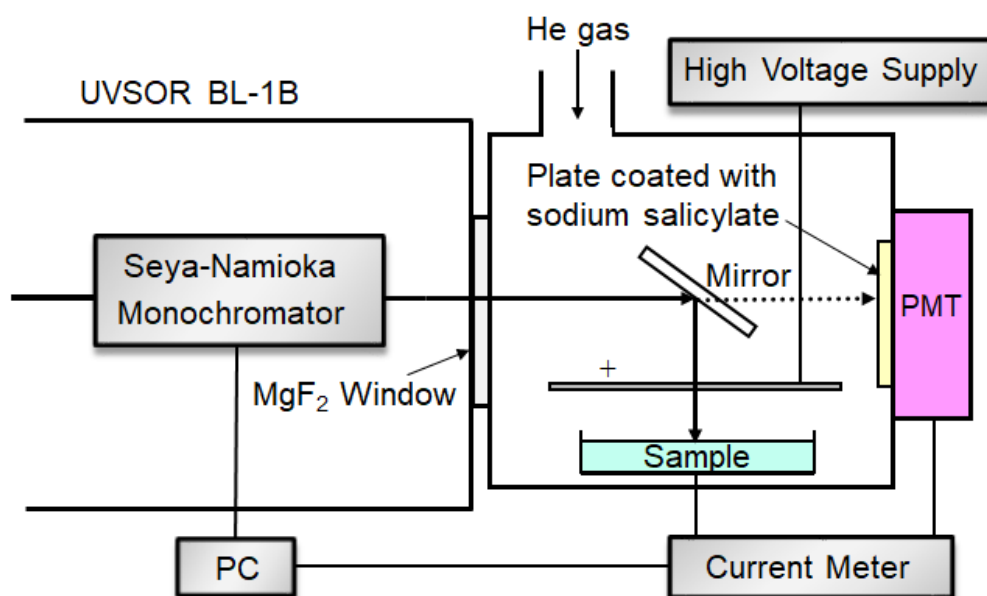


図 3.3 一光子イオン化実験装置概略図

#### 光源

シンクロトロン放射光 光子エネルギー 4~12 eV

ヘリウムガス流量 2 L/min (170 nm~)、10 L/min (100 nm~)

#### 計測機器、実験条件等

高圧電源 : 印加電圧 500 V、浜松ホトニクス(株) C3550

電流計 Keithley 617

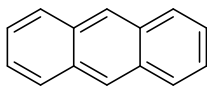
光電子増倍管 浜松ホトニクス(株) R4220

イオン化セル ステンレス製 容積 5 ml、表面積 9.07 cm<sup>2</sup>

### 3-3 試薬

溶質

○多環芳香族炭化水素 (PAH)

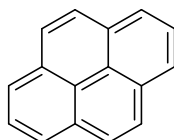


anthracene

アントラセン

$C_{14}H_{10}$

キシダ化学、特級

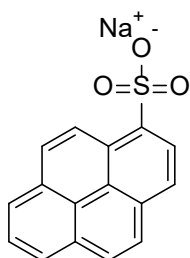


pyrene

ピレン

$C_{16}H_{10}$

JANSSEN CHIMICA、99+%

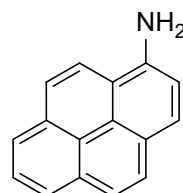


1-pyrenesulfonic acid, sodium salt

1-ピレンスルホン酸ナトリウム

$C_{16}H_9NaO_3S$

Molecular Probes

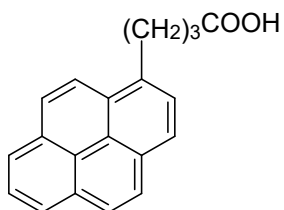


1-aminopyrene

1-アミノピレン

$C_{16}H_{11}N$

東京化成

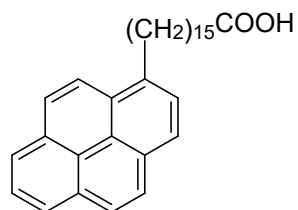


1-pyrenebutyric Acid

1-ピレン酪酸

$C_{20}H_{16}O_2$

Molecular Probes



1-pyrenehexadecanoic acid

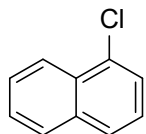
1-ピレンヘキサデカン酸

$C_{32}H_{40}O_2$

Molecular Probes



○塩素化多環芳香族炭化水素 (CIPAH)

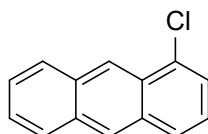


1-chloronaphthalene

1-クロロナフタレン

$C_{10}H_7Cl$

ナカライテスク、特級

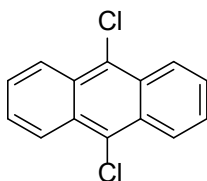


1-chloroanthracene

1-クロロアントラセン

$C_{14}H_9Cl$

Aldrich、97%

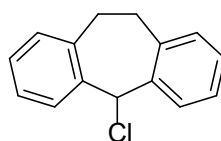


9,10-dichloroanthracene

9,10-ジクロロアントラセン

$C_{14}H_8Cl_2$

Sigma-Aldrich、98%



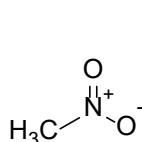
5-Chlorodibenzosuberone

5-クロロジベンゾスベラン

$C_{15}H_{13}Cl$

Sigma-Aldrich、96%

○ニトロベンゼン系芳香族炭化水素

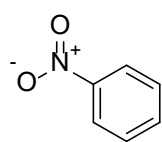


nitromethane

ニトロメタン

$CH_3O_2N$

和光純薬、特級

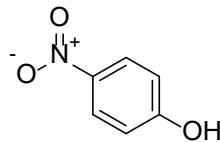


nitrobenzene

ニトロベンゼン

$C_6H_5O_2N$

キシダ化学、特級

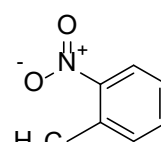


p-nitrophenol

p-ニトロフェノール

$C_6H_5O_3N$

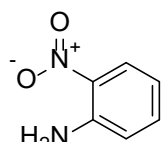
東京化成



o-nitrotoluene

o-ニトロトルエン

$C_7H_7O_2N$

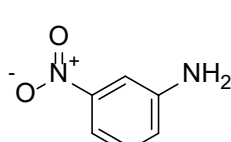


o-nitroaniline

o-ニトロアニリン

$C_6H_6O_2N_2$

和光純薬

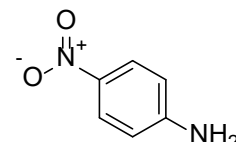


m-nitroaniline

m-ニトロアニリン

$C_6H_6O_2N_2$

キシダ化学、特級



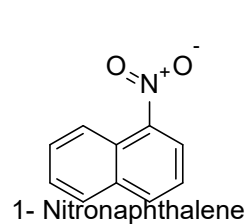
p-nitroaniline

p-ニトロアニリン

$C_6H_6O_2N_2$

キシダ化学、特級

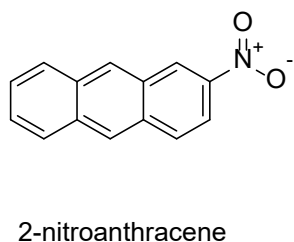
○ニトロ多環芳香族炭化水素 (NPAH)



1-ニトロナフタレン

C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>NO<sub>2</sub>

和光純薬

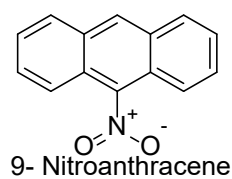


2-ニトロアントラセン

C<sub>14</sub>H<sub>9</sub>NO<sub>2</sub>

(100μg/mL in Toluene)

AccuStandard

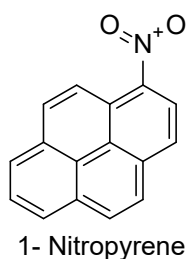


9-ニトロアントラセン

C<sub>14</sub>H<sub>9</sub>NO<sub>2</sub>

(100μg/mL in Toluene)

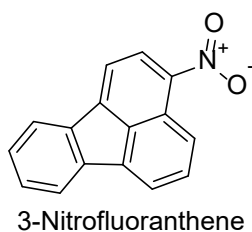
AccuStandard



1-ニトロピレン

C<sub>16</sub>H<sub>9</sub>NO<sub>2</sub>

ACROS ORGANIC、99%



3-ニトロフルオランテン

C<sub>16</sub>H<sub>9</sub>NO<sub>2</sub>

(100μg/mL in Toluene)

AccuStandard

試料のモル吸光係数および第一励起状態 (S<sub>1</sub>) のエネルギーは紫外可視吸収スペクトルから算出した。また、アミノピレン緩衝液及び水面上のピレンヘキサデカン酸の蛍光スペクトルは蛍光光度計で測定した。

装置 吸光光度計 : SIMADZU UV-2550

蛍光光度計 HITACHI F-4010

○溶媒・緩衝液等

水 Millipore Milli-Q を用いて18 MΩ cm 以上に精製して使用

n-ヘキサン キシダ化学、特級を常圧下で蒸留して使用

ベンゼン キシダ化学、特級、99.5%

メタノール キシダ化学、特級

エタノール キシダ化学、特級  
リン酸 キシダ化学、特級、85%  
リン酸二水素ナトリウム（二水和物） キシダ化学、特級  
塩酸 キシダ化学  
アンモニア水 キシダ化学、特級、28%  
水酸化ナトリウム キシダ化学、特級、96%  
塩化ナトリウム キシダ化学、特級  
塩化カリウム キシダ化学、特級

#### 緩衝液等の調製方法

##### ○4-2 節（溶質：ピレン酪酸とアミノピレン）

緩衝液はリン酸水溶液と水酸化ナトリウム水溶液で pH を調整した。

##### ○4-2、4-3 節（溶質：ピレンスルホン酸ナトリウム）

緩衝液はリン酸水溶液とアンモニア水で pH を調整した。

4-3 節では  $10^{-3}$  M ピレンスルホン酸ナトリウム/メタノール溶液の一定量をメスフラスコに移し、メタノールを蒸発させた後、緩衝液により希釈し、目的濃度の溶液を調製した。

##### ○4-4 節（溶質：ピレン酪酸とピレンヘキサデカン酸）

リン酸水溶液と水酸化ナトリウム水溶液で pH を調整後、  
塩化カリウムの添加でイオン強度を 0.5 M とした。

##### ○4-5 節（溶質：アミノピレン、ピレンヘキサデカン酸）

リン酸二水素ナトリウム（二水和物）水溶液と塩酸で pH を調整後、  
塩化カリウムでイオン強度を 1 M とした。

##### ○5 章 Langmuir トラフの下層液

リン酸二水素ナトリウム（二水和物）水溶液と水酸化ナトリウム水溶液で pH6.8 に調整した。

装置 pH メーター Horiba M-8E

### 3-4 試料の水面への展開方法

#### 3-4-1 ステンレススチール製セルを用いたとき

イオン化セルの半ばまで溶媒（水、または緩衝液）を入れ（600  $\mu\text{l}$  の容積のセルの場合は 500  $\mu\text{l}$ ）、溶媒表面に芳香族炭化水素の有機溶媒（ヘキサン、ベンゼン またはエタノール）溶液または芳香族炭素水素の原液を滴下した。このとき、試料がセルの壁に付着しないよう、更に試料が有機溶媒の蒸発に伴って凝集しないように、目視で確認した。有機溶媒が完全に蒸発したのを確認後、残りの溶媒（水、または緩衝液）を入れて（600  $\mu\text{l}$  の容積のセルの場合は 100  $\mu\text{l}$ ）、イオン化セルの縁と水面を同じ高さとした。

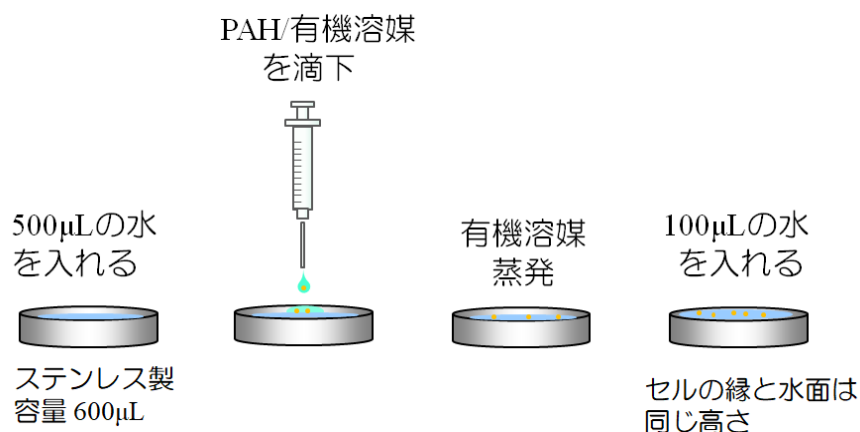


図 3.4 水面上への試料の展開方法（セル容積 600  $\mu\text{l}$  の場合）

但し、4-2-2 節と 4-3 節のみ試料の展開方法が異なる。4-2-2 節では各 pH の水（緩衝液）面上にピレン誘導体/ベンゼン溶液  $5 \times 10^{-6}$  M を 10  $\mu\text{l}$  滴下して、イオン化信号を測定した。4-3 節では、予め作製したピレンスルホン酸ナトリウム/緩衝液をそのままイオン化セルに移して実験を行った。

#### 展開溶媒

ヘキサン

アミノピレン、アントラセン、1-クロロアントラセン、

9,10-ジクロロアントラセン、1-クロロナフタレン、5-クロロジベンゾスベラン

エタノール

1-ニトロナフタレン、1-ニトロピレン、o-ニトロアニリン、m-ニトロアニリン、

p-ニトロアニリン

ベンゼン

ピレン酪酸、ピレンヘキサデカン酸

トルエン

2-ニトロアントラセン、9-ニトロアントラセン、3-ニトロフルオランテン

原液を水面に展開

o-ニトロトルエン、p-ニトロフェノール、ニトロベンゼン、ニトロメタン、  
1-クロロナフタレン

### 3-4-2 Langmuir トラフを光イオン化セルとして用いたとき

$2 \times 10^{-6}$  M ピレンヘキサデカン酸/ベンゼン溶液 (0.01-0.6 ml) を Langmuir トラフ (10 cm $\times$ 10 cm) 内の緩衝液上に数点に散らして滴下した。溶媒であるベンゼンが蒸発した後、水面上に残ったピレンヘキサデカン酸をテフロン板で一方向から圧縮し、ピレンヘキサデカン酸の表面密度を制御した。テフロン板を止めて数分放置後、表面濃度が安定してから、光イオン化信号を測定した。

### 3-4-3 蛍光スペクトル測定

市販の石英セル (1cm $\times$ 1cm) に緩衝液または純水を入れ、Xe ランプが溶液表面に当たるように、溶液量を調整した。石英セル内の溶液表面にピレンヘキサデカン酸/ベンゼン溶液を滴下した。ベンゼン蒸発後、励起波長を 284 nm として蛍光スペクトルを測定した。

### 3-5 表面圧-分子面積曲線 ( $\pi$ -A 曲線) 測定

トラフ内の下層液面にピレンヘキサデカン酸/ベンゼン溶液を数点に散らして、滴下した。ベンゼン蒸発後のピレンヘキサデカン酸薄膜をテフロン板によって、一定速度で圧縮し、 $\pi$ -A 曲線を観測した。

生体類似有機累積膜微小領域解析装置 (株)大隈エンジニアリング SRY-300S

圧力精度  $\pm 0.01$  mN/m、恒温槽 DCI-K15、温度  $22 \pm 2$  °C

### 3-6 イオン化しきい値の計算<sup>1),2)</sup>

13種の芳香族炭化水素の気相中でのイオン化しきい値は、Gaussian 03 プログラムを用いて、密度汎関数法(DFT) であるB3LYP法により計算した。まず、6-31G(d)の基底関数を使用し、芳香族炭化水素分子とそのカチオンの構造最適化を行った。次に最適化された構造に基づいて、6-311+G(2d,p)の基底関数系を使用し、中性種とそのカチオンの振動エネルギーとゼロ点エネルギーを計算した。気相中での断熱イオン化しきい値は分子から一個の電子を除くのに必要なエネルギーと定義され、中性種とそのカチオンのエネルギー差で決定される。

#### 参考文献

1. James B. Foresman, Áleen Frisch, 電子構造論による化学の探究 第二版, ガウシアン社, 1998.
- 2.和佐田 (筒井) 祐子, 和佐田裕昭, 名古屋大学情報連携基盤センターニュース, 2006, 5(3), 258-270.

## 第四章 ピレン誘導体の pH 依存性

### 4-1 序論

水面の pH はバルクの pH とどのくらい違うのか、より酸性なのか塩基性なのかという問いに対して、未だ様々な議論がある。4-2 節では、典型的なイオン化信号波形とピレン誘導体（ピレンスルホン酸ナトリウム、ピレン酪酸、アミノピレン）の水面からバルクへの溶解過程の pH 依存性を示した。4-3 節以降では、ピレン誘導体のイオン化信号の pH 依存性を測定し、水面での酸解離定数、分配係数、表面濃度、水面の pH の決定や水面環境の考察を行った。測定対象物質には、4-3 節にピレンスルホン酸ナトリウム（強酸）、4-4 節にピレン酪酸（弱酸）、4-5 節にアミノピレン（弱塩基）そして、4-4、4-5 節には水に不溶性のピレンヘキサデカン酸の四種類のピレン誘導体を用いた。4-6 節には本章のまとめを示した。

### 4-2 イオン化信号の時間変化

#### 4-2-1 二光子イオン化信号波形

レーザーを水面に照射したときに得られる典型的な光イオン化信号を図 4.1 に示す。信号は空気中では二つの成分から構成され、速い成分は水面から飛び出した電子が直接電極に到達したものの、遅い成分は飛び出した電子が酸素に捕獲されて生じた酸素アニオンが電極に到達したものに帰属されている<sup>1)</sup>。しかしながら、本研究で用いた電流/電圧増幅器の時間分解能は  $10\ \mu\text{s}$  であり、電子の動きに追従することはできない。詳細を明らかにするためには、高速な時間分解能での測定が必要となる。

イオン化信号強度は信号波形を積分して得られた面積を電荷量、または、早い成分のピークの高さをイオン化電流として観測した。

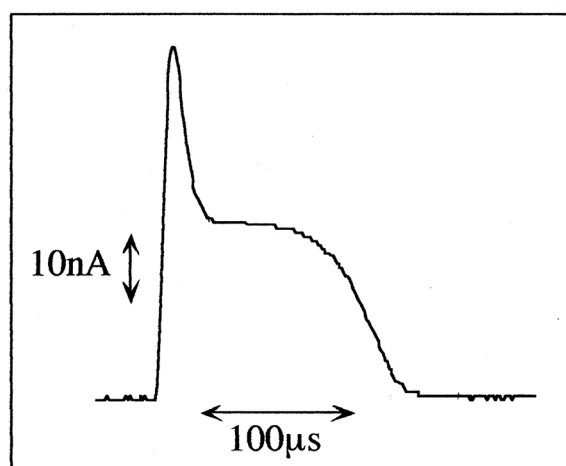


図 4.1 典型的なイオン化信号波形<sup>2)</sup>  
励起光：窒素レーザー (337 nm)  
試料：ピレン水溶液  $10^{-6}\text{M}$   
電流/電圧増幅器の時間分解能： $10\ \mu\text{s}$

#### 4-2-2 水面から水中への溶解過程

水面上にピレン誘導体のベンゼン溶液を滴下したときの光イオン化信号の経時変化の pH 依存性を図 4.2 に示す。縦軸は各 pH の緩衝液面上にピレン誘導体のベンゼン溶液を 10  $\mu\text{l}$  滴下後、2 分経過時のイオン化信号強度で規格化した値である。ベンゼンは滴下後、2 分以内に揮発することを目視で確認した。

(a) のピレンスルホン酸ナトリウムでは、経過時間に伴うイオン化信号強度の変化は観測されなかった。ピレンスルホン酸ナトリウムは強酸性の官能基を持つため、水溶液中で完全に解離する。従って、水面に滴下したピレンスルホン酸ナトリウムの水中への溶解過程は非常に早く、最初の測定である 2 分後までに水面と水中（バルク相）間の分配が平衡に達したと考えられる<sup>3)</sup>。

(b) のピレン酪酸では、pH5 と pH12 のイオン化信号は、時間の経過とともに減少し、pH2.8 では時間変化は観測されなかった。水中のピレン酪酸の酸解離定数が、構造の類似した 4-フェニル酪酸の  $\text{pK}_a = 4.76$ <sup>4)</sup> と同等と仮定すると、pH12 では pH5 よりもイオン種の割合が高く、pH2.8 では主に中性種として存在する。水溶性の高いイオン種が多く存在する pH12 では、水面からバルクへの溶解が進むため、pH5 より減少率が大きくなる。pH5, pH12 ともに、7 分以降で信号強度が一定値になっており、水面/バルク相の分配平衡まで 7 分を要することがわかる。

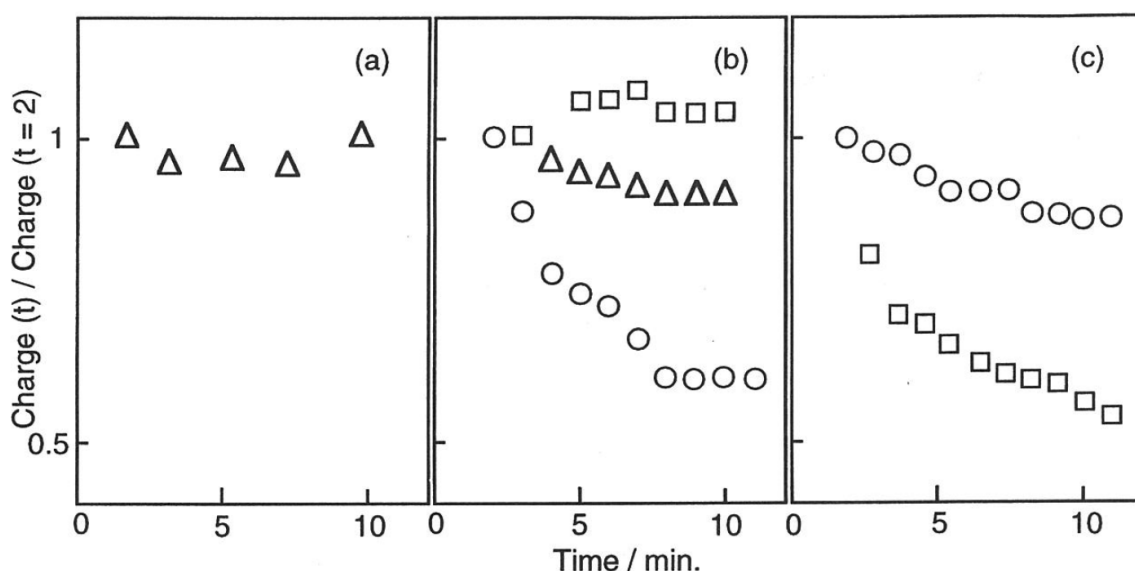


図 4.2 イオン化信号の経時変化の pH 依存性（濃度： $10^{-7}$  M）  
 (a) ピレンスルホン酸ナトリウム、(b) ピレン酪酸、(c) アミノピレン  
 $\square$  : pH2.8 、  $\triangle$  : pH 5.0 、  $\circ$  : pH12  
 励起光：窒素レーザー (337 nm)



一方、ほとんどが中性種として存在する pH2.8 では、水中への溶解度が低く、水面に留まるため、イオン化信号の経時変化が観測されなかったと考えられる。

(c) のアミノピレンのイオン化信号も、(b) ピレン酪酸と同様に、時間の経過とともに減少する傾向を示した。弱塩基性のアミノピレンでも、大多数がイオン種として存在する pH2.8 において時間経過に伴う信号強度の減少率が大きかった。ピレン酪酸と異なるのは、ほとんどが中性種として存在する pH12 においても、イオン化信号が減少したことである。これは、ピレン酪酸よりもアミノピレンの中性種の方が水溶性であり、水面からバルクへの溶解が進んだためであると考えられる。

以上のように、時間とともに弱酸、弱塩基のピレン誘導体のイオン化信号の減少が観測され、水面からバルクへの拡散、溶解に長い時間を要することがわかった。水面からバルクへのピレン誘導体の溶解過程はピレン誘導体の電荷の有無や、水への溶解度の大小によって決定される。各 pH での電荷および水への溶解度は、水面・バルクでの酸塩基解離平衡と水面・バルクでの pH および水面/バルク間の分配係数に依存すると考えられる。詳細を明らかにするために、次節以降において、ピレンスルホン酸ナトリウム、ピレン酪酸、アミノピレンの pH 依存性の測定を行い、水面での酸解離定数、分配係数、水面 pH 等の決定を行った。

### 4-3 ピレンスルホン酸

#### 4-3-1 レーザー強度依存性

m-光子光イオン化電流の信号強度はレーザー強度の m 乗に比例する。窒素レーザー励起のときのピレンスルホン酸ナトリウムと水の光イオン化信号のレーザー強度依存性を図 4.3 に示す。

ピレンスルホン酸のイオン化信号はレーザー強度の二乗に比例して増加した。窒素レーザー (337 nm、3.68 eV) の二光子のエネルギーは 7.36 eV である。2 章で述べたように、溶液中や水面でのイオン化しきい値は、電子やイオンの溶媒和による安定化のため、気相中のイオン化しきい値より低い。6 章で決定する他の水面上での多環芳香族炭化水素のイオン化しきい値 (5.56~6.11 eV) からもピレンスルホン酸は二光子でイオン化すると考えられる。

一方、水の信号は窒素レーザー及び Nd:YAG レーザー 第三高調波 (355 nm、3.49 eV) 励起のとき<sup>5)</sup>、レーザー強度の三乗に比例して増加した。337 nm、355 nm のどちらのレーザー励起に対しても水が三光子過程でイオン化すると仮定すれば、水面での水のイオン化しきい値は 7.36~10.47 eV と見積もられ、水のイオン化しきい値の文献値 (水面で 10.06 eV<sup>6)</sup>) と一致する。なお、水のイオン化しきい値は気相中で、12.61 eV<sup>4)</sup>、水中で 6.5 eV<sup>7)</sup> と報告されている。

以上より、ピレンスルホン酸は二光子過程、水は三光子過程でイオン化していることが判明した。

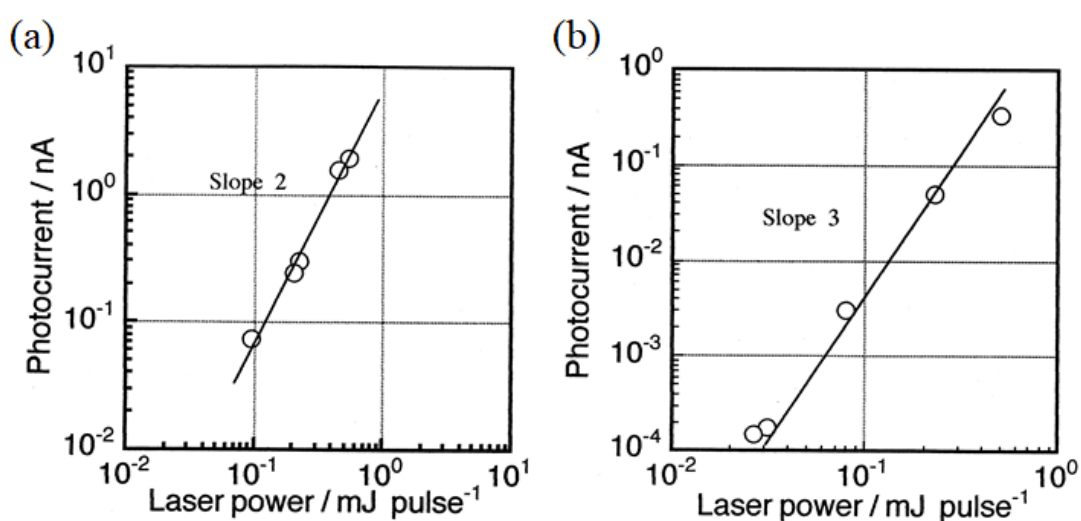


図 4.3 イオン化信号のレーザー強度依存性

(a) ピレンスルホン酸ナトリウム/pH7 緩衝液 10<sup>-3</sup> M (b) 水

### 4-3-2 pH 依存性

ピレンスルホン酸ナトリウムの光イオン化信号に対する緩衝液の pH 依存性を図 4.4 に示す。緩衝液のバルク相の pH が増加するとともに、信号量は減少した。信号量の減少は表面濃度の減少を意味する。この挙動は各 pH でのモル吸光係数と酸解離定数に関係すると考えられる。

紫外可視吸収スペクトル (図 4.5、pH 2 のみ) から、337 nm におけるモル吸光係数 ( $\epsilon$ ,  $\text{cm}^{-1}\text{M}^{-1}$ ) を計算すると、18300 (pH 2)、19300 (pH 7)、16200 (pH 11) となり<sup>2)</sup>、モル吸光係数は pH に依存しないことがわかった。ここで、酸解離定数はブタン酸で  $\text{pK}_a=4.81^{4)}$ 、4-フェニルブタン酸で  $\text{pK}_a=4.76^{4)}$  であり、置換基にほとんど依存しない。従って、文献値のないピレンスルホン酸の  $\text{pK}_a$  をベンゼンスルホン酸の値 ( $\text{pK}_a=0.70^{4)}$ ) で代用する。ピレンスルホン酸は強酸であり、ほとんどの分子はアニオンとして存在し、ごく一部のみが中性分子として存在する。 $\text{pK}_a=0.70$  としたときに、水中でのピレンスルホン酸の中性分子としての存在確率は、pH2 で 4.8 %、pH11 で  $0 \times 10^{-9}$  %と計算される。水への溶解性が低い中性分子は疎水的な水面に濃縮され、レーザー照射時により大きな光イオン化信号を与える<sup>9,10)</sup>。pH が小さくなると、中性分子の割合が増加するため、光イオン化信号が増加すると考えられる。

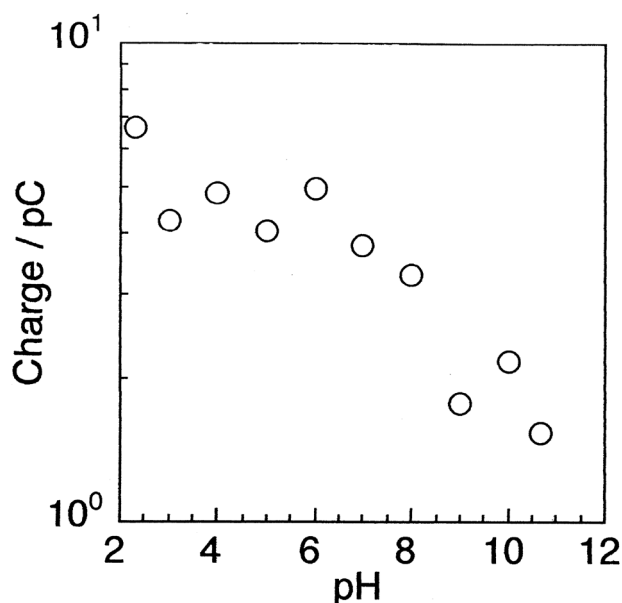


図 4.4 イオン化信号の pH 依存性<sup>8)</sup>  
試料：ピレンスルホン酸ナトリウム/緩衝液  $10^{-3}$  M  
励起光：窒素レーザー (337 nm)

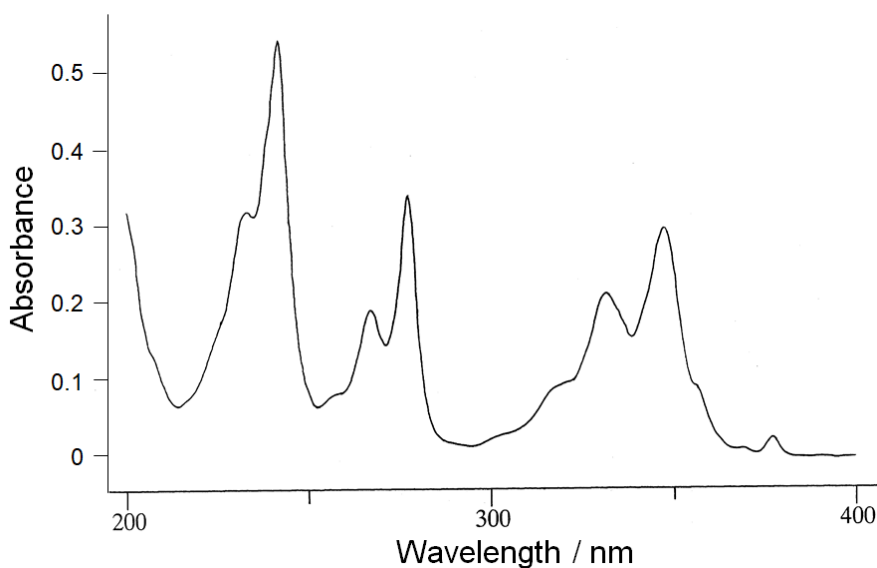


図 4.5 ピレンスルホン酸ナトリウム  $10^{-5}$  M / pH2 溶液の吸収スペクトル<sup>2)</sup>

### 4-3-3 塩濃度依存性

イオン化信号への塩濃度（イオン強度）の影響を調べるため、ピレンスルホン酸緩衝液（pH11、イオン強度  $5 \times 10^{-4}$ ）に添加した塩化ナトリウム濃度依存性を測定した。図 4.6 に示したように、NaCl 濃度の増加とともに、光イオン化信号は増加した。NaCl の添加による共存塩（ $\text{Na}^+$ ）の増加は、ピレンスルホン酸が中性分子としてより多く存在する方向へ平衡状態をシフトさせ、その結果、表面濃度が増加したと考えられる。しかしながら、NaCl 濃度が 10 倍になっても、イオン化信号は約 1.2 倍にしかならなかった。以上から、塩濃度（イオン強度）のイオン化信号への影響は小さいことがわかった。

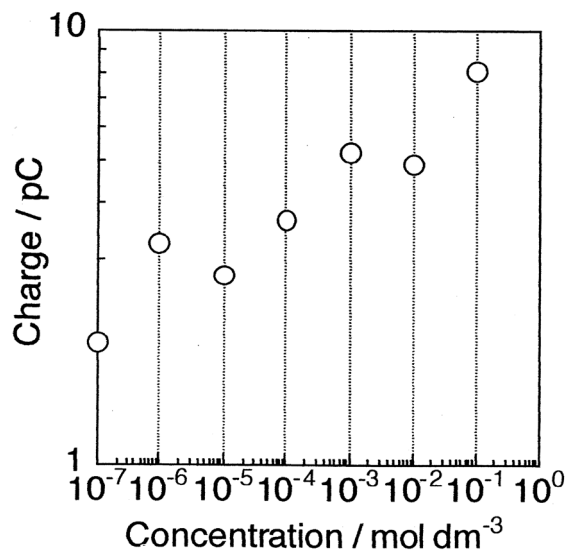


図 4.6 イオン化信号の NaCl 濃度依存性  
試料：ピレンスルホン酸ナトリウム / pH11 溶液  $10^{-3}$ M  
励起光：窒素レーザー (337 nm)

## 4-4 ピレン酪酸

### 4-4-1 レーザー強度依存性

ピレン酪酸のイオン化信号のレーザー強度依存性の結果を図 4.7 に示す。

10–200  $\mu\text{J}/\text{pulse}$  のレーザー強度範囲において、両対数プロットで傾き 2 の直線関係が得られ、二光子でイオン化していることを確認した。ピレン酪酸のすべての実験は、このレーザー強度範囲内で行った。

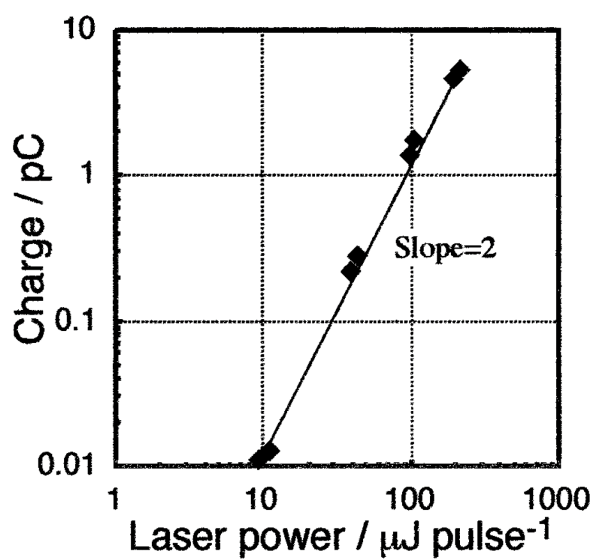


図 4.7 イオン化信号のレーザー依存性

試料：ピレン酪酸 0.600 nmol / pH 4 緩衝液

光イオン化セル：容量 600  $\mu\text{l}$ 、表面積 2.56  $\text{cm}^2$

励起光：窒素レーザー (337 nm)

#### 4-4-2 濃度依存性

図 4.8 にイオン化信号の濃度依存性を示す。光イオン化信号はセル内の溶質量が 0.70 nmol までは溶質量に比例し、0.70 nmol 以上では飽和した。図 4.7 に示すように、電荷量 5 pC 以上でも信号は直線的に増加することから、この飽和は電氣的または光学的な問題ではなく、水面に存在する溶質の飽和によるものである。以下のすべての実験は、光イオン化信号が溶質量に比例する、単分子の被覆率をはるかに下回る濃度で行った。また、この濃度範囲では目視では分子の凝集は観測されなかった。

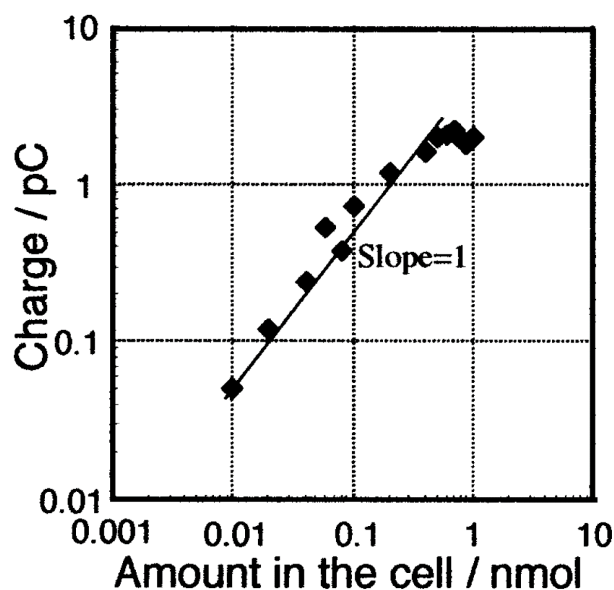


図 4.8 イオン化信号の濃度依存性

試料：ピレン酪酸/pH 4 緩衝液

光イオン化セル：容量 600  $\mu\text{l}$ 、表面積 2.56  $\text{cm}^2$

励起光：窒素レーザー (337 nm)

レーザー強度：100  $\mu\text{J}/\text{pulse}$

#### 4-4-3 イオン化効率

次節においてピレン酪酸の水面での表面濃度や酸解離定数を求めるためには、ピレン酪酸の中性型とイオン型のイオン化効率の比を決定する必要がある。ピレン酪酸の構造に類似し、長い炭化水素鎖を持つピレンヘキサデカン酸は水に不溶性のため、中性型とイオン型のすべてが水面に存在する。図 4.9 にピレンヘキサデカン酸のイオン化信号の pH 依存性を示す。表面濃度  $7.8 \text{ pmol/cm}^2$  は、ピレンヘキサデカン酸の分子占有面積  $0.34 \text{ nm}^2$  (5-2 節に示す) から、表面被覆率 0.016 に相当する。ピレンヘキサデカン酸は低い pH では中性型、高い pH ではイオン型になるが、pH2.2 から pH11 までの領域で、イオン化信号は実験の誤差範囲内で一定の値を示した。この結果は中性型とイオン型のイオン化効率が同等であり、イオン化効率は炭化水素鎖とは関係なく、ピレン環の電子特性のみに依存することを示す。従って、ピレン酪酸の中性型とイオン型のイオン化効率も同等であると推測される。

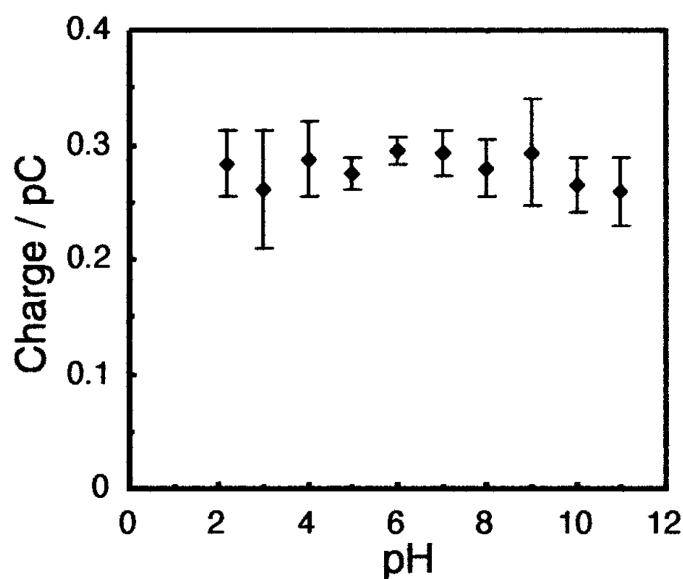


図 4.9 イオン化信号の pH 依存性

試料：ピレンヘキサデカン酸  $7.8 \text{ pmol/cm}^2$  (表面被覆率 0.016)

イオン強度 0.5 M

光イオン化セル：容量  $600 \text{ }\mu\text{l}$ 、表面積  $2.56 \text{ cm}^2$

励起光：窒素レーザー (337 nm)

レーザー強度： $100 \text{ }\mu\text{J/pulse}$

#### 4-4-4 酸解離定数の決定

図 4.10 にピレン酪酸のイオン化信号の pH 依存性を示す。縦軸は pH2 の値で規格化したものである。pH が高くなると、水への溶解度が高いイオン型が増えるため、光イオン化信号は減少する傾向を示した。

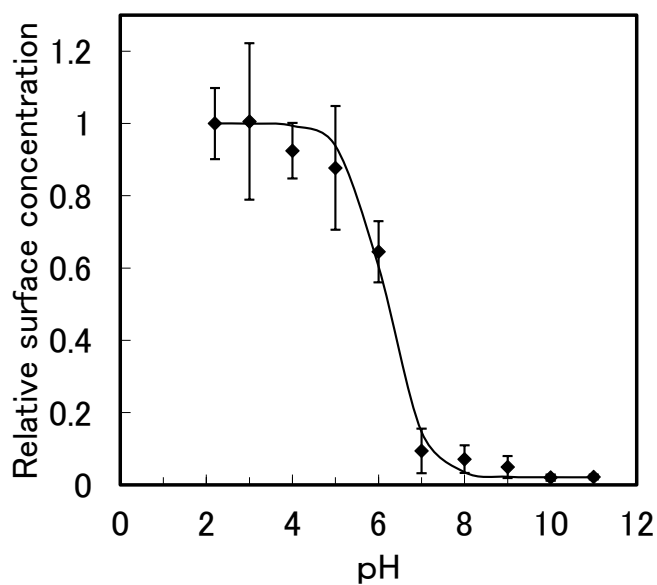


図 4.10 ピレン酪酸のイオン化信号の pH 依存性

◆：観測値

—：式(4.1)～(4.5)を用いたフィッティング ( $K_{ab}=3.6$ )

試料：ピレン酪酸 0.600 nmol、イオン強度 0.5 M

光イオン化セル：容量 600  $\mu$ l、表面積 2.56  $\text{cm}^2$

励起光：窒素レーザー (337 nm)

水面を一つの相と仮定し、ピレン酪酸が表面相とバルク相に分配されると考えれば、光イオン化信号の pH 依存性は中性種とアニオン種の分配係数と水面およびバルクでの酸解離定数に関係する。



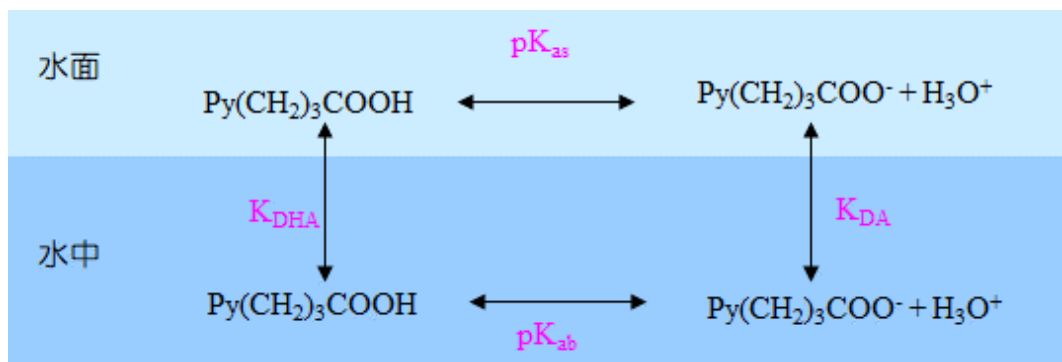
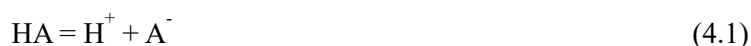


図 4.11 ピレン酪酸の水面/水中での酸解離平衡と分配平衡

ピレン酪酸の中性型 (HA) と陰イオン型 (A<sup>-</sup>) の分配係数を  $K_{DHA}$ 、 $K_{DA}$  とすると、二相の分配係数と酸解離定数は以下のように表される<sup>11)</sup>。



$$K_{a_s} = [A^-]_s [H_3O^+]_s / [HA]_s \quad (4.2)$$

$$K_{a_b} = [A^-]_b [H_3O^+]_b / [HA]_b \quad (4.3)$$

$$K_{DHA} = [HA]_s / [HA]_b \quad (4.4)$$

$$K_{DA} = [A^-]_s / [A^-]_b \quad (4.5)$$

下付きの  $s$  は水面上の、 $b$  はバルクでの濃度を示し、水面濃度は電子の脱出深さ領域内の濃度を意味する。光イオン化信号は水面でのピレン酪酸の濃度、すなわち、 $[A^-]_s + [HA]_s$  に比例する。

短い炭化水素鎖を持つピレン酪酸は、中性型とイオン型のどちらも、バルクと水面の両方に存在するが、ピレン酪酸の中性種は水面に、イオン種は水中に存在する方が安定である。従って、イオン化信号の急激な増加/減少は水面の中性種の濃度の急激な増加/減少を示し、水面およびバルクでの酸塩基平衡に関する。pH2~3 の信号はほぼ水面上の中性種の濃度を表し、pH10~11 の小さな信号は表面上のイオン種の濃度を表すと予想される。

図 4.10 には式(4.1)~(4.5)を用いてフィッティングした結果を実線で示した。必要なパラメーターとして、水中のピレン酪酸の酸解離定数には、構造の類似した 4-フェニル酪酸の  $pK_a = 4.76$  ( $K_{ab} = 1.738 \times 10^{-5}$ )<sup>4)</sup> を用いた。例えば、酪酸  $CH_3(CH_2)_2COOH$

の  $pK_a = 4.83^{4)}$  は、4-フェニル酪酸  $C_6H_5(CH_2)_3COOH$  とほぼ同等の値である。このように、末端が  $-(CH_2)_3COOH$  であれば、解離定数は結合する官能基に依存しないことから、この仮定は妥当である。

もう一つの必要なパラメーターは、 $pH2.2$  での水面でのピレン酪酸の量 ( $mol/m^2$ ) である。以下の値のときに、実験結果と最もよく一致した。

$$pH2.2 \text{ での水面でのピレン酪酸の量 } (HA + A^-): 2.25 \times 10^{-6} \text{ mol/m}^2$$

$$(\text{総量 } 0.600 \text{ nmol のうち } 0.577 \text{ nmol})$$

$$K_{a_s} = 1.42 \times 10^{-8} \text{ (} pK_{a_s} = 7.85\text{),}$$

$$K_{DHA} = 5.9 \times 10^{-2} \text{ m, } K_{DA} = 4.82 \times 10^{-5} \text{ m,}$$

$$K_{DHA}/K_{DA} = 1.2 \times 10^3.$$

表 4.1 にピレン酪酸の各  $pH$  でのイオン化信号の測定値と水面とバルクでの中性種とイオン種の溶質量の計算値を示す。計算値は比較を容易にするために、絶対値で示した。水面の  $1.000 \text{ nmol}$  は  $3.906 \times 10^{-6} \text{ mol/m}^2$  の表面濃度、バルクの  $1.000 \text{ nmol}$  は  $1.667 \times 10^{-3} \text{ mol/m}^3$  の濃度に相当する。 $pH4 \sim 7$  での信号の減少は中性種の減少によるものである。

表 4.1 ピレン酪酸の各  $pH$  でのイオン化信号の測定値およびその測定値から算出したセル内の水面とバルクでの中性種とイオン種の量 (光イオン化セル内のピレン酪酸の全量は  $0.600 \text{ nmol}$ )

pH	Observed signal (pC)	Amount on the surface (nmol)			Amount in the bulk (nmol)		
		neutral	anion	total	neutral	anion	total
2.2	2.16	0.577	0	0.577	0.023	0	0.023
3	2.17	0.577	0	0.577	0.023	0	0.023
4	2.00	0.573	0	0.573	0.023	0.004	0.027
5	1.89	0.541	0.001	0.541	0.022	0.037	0.059
6	1.39	0.345	0.005	0.349	0.014	0.237	0.251
7	0.202	0.074	0.011	0.085	0.003	0.512	0.515
8	0.154	0.008	0.012	0.020	0	0.580	0.580
9	0.106	0.001	0.012	0.013	0	0.587	0.587
10	0.0433	0	0.012	0.012	0	0.588	0.588
11	0.0473	0	0.012	0.012	0	0.588	0.588

また、水面とバルクでは pH が異なる。解離定数を決定するために、その pH 差を考慮する必要がある。帯電表面での表面 pH ( $\text{pH}_s$ ) とバルクの pH ( $\text{pH}_b$ ) は以下のような関係がある<sup>12)</sup>。

$$\text{pH}_s = \text{pH}_b + e\Phi/2.3RT \quad (4.6)$$

ここで、表面電位  $\Phi$  は電気二重層の Gouy Chapman モデルを用いて、次のように表される<sup>12)</sup>。

$$\Phi = 2kT/e \sinh^{-1}(eN_{\text{HA}^+} \sqrt{\pi/2C\epsilon kT}) \quad (4.7)$$

$N_{\text{HA}^+}$  : 水面でのイオンの数密度 ( $\text{cm}^{-2}$ )、 $C$  : バルクでのイオン総数 ( $\text{cm}^{-3}$ )、  
 $\epsilon$  : 溶媒の誘電率、 $T$  : 温度 (K)、 $k$  : ボルツマン定数、 $e$  : 電気素量

ピレン酪酸のように負に帯電したイオン種の  $\Phi$  は負である。負に帯電した界面は水素イオンを引き付けるため、 $\text{pH}_s$  は  $\text{pH}_b$  より小さくなる。ピレン酪酸は pH2.2 では中性、pH11 ではアニオンとして存在する。式(4.6)、(4.7)に以下の値を代入すると、

$$C = 3 \times 10^{20} \text{ molecules/cm}^3 \text{ (緩衝液のイオン強度 } 0.5 \text{ M)}$$

$$N_{\text{HA}^+} = 4.73 \times 10^{-8} \text{ mol/m}^2 \text{ (pH11 でのイオン数であり、水面で } 0.012 \text{ nmol に相当)}$$

$$T = 298 \text{ K}$$

水面とバルクの pH の差は 0.073 となった。この pH 差は実験誤差より小さいため、水面とバルクでは pH の差は無視できる。

## 4-5 アミノピレンのイオン化

### 4-5-1 レーザー強度依存性

アミノピレンのイオン化信号のレーザー強度依存性の結果を図 4.12 に示す。35-450  $\mu\text{J/pulse}$  のレーザー強度範囲において、光イオン化信号はレーザー強度の二次に比例して増加し、アミノピレンが二光子でイオン化していることを確認した。アミノピレンのすべての実験は、二光子イオン化の成り立つレーザー強度範囲内で行った。

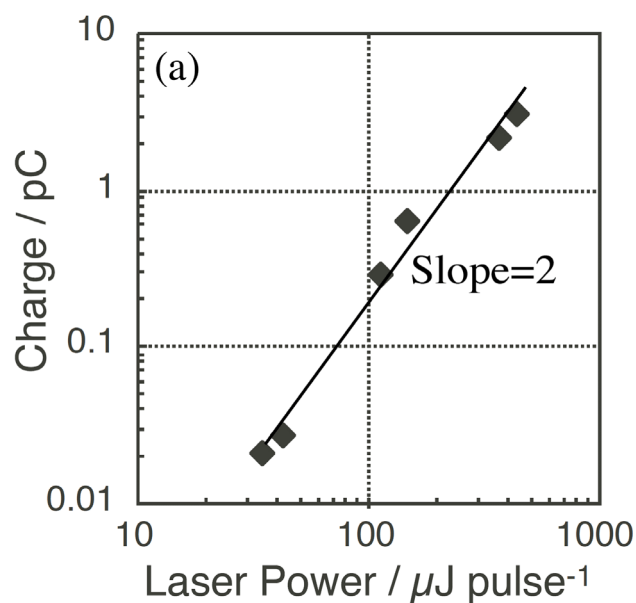


図 4.12 イオン化信号のレーザー依存性  
試料：アミノピレン 4.0 nmol / pH 7 緩衝液  
光イオン化セル：容量 600  $\mu\text{l}$ 、表面積 2.56  $\text{cm}^2$   
励起光：窒素レーザー (337 nm)

#### 4-5-2 濃度依存性

検量線を図 4.13 に示す。光イオン化信号はセル内の溶質量 0.4~10 nmol の範囲で直線関係となったが、10 nmol 以上で信号は飽和した。図 4.12 に示すように、電荷量 3 pC 以上でも信号は直線的に増加することから、この飽和は電氣的または光学的な問題ではなく、水面に存在する溶質の飽和によるものである。以下のすべての実験は、光イオン化信号が溶質量に比例する範囲、すなわち、表面被覆率の低い濃度で行った。

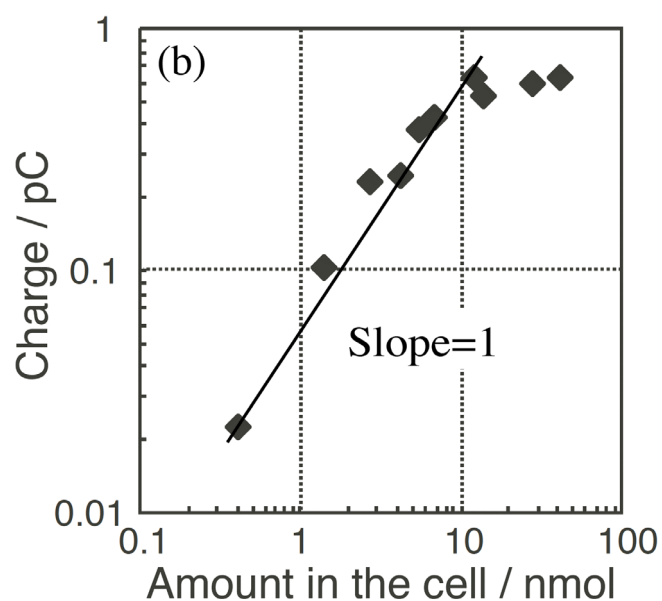


図 4.13 イオン化信号の濃度依存性  
試料：アミノピレン/pH 7 緩衝液  
光イオン化セル：容量 600  $\mu\text{l}$ 、表面積 2.56  $\text{cm}^2$   
励起光：窒素レーザー (337 nm)  
レーザー強度：100  $\mu\text{J/pulse}$

#### 4-5-3 水中の酸解離定数の決定

図 4.14 (a) に各 pH でのアミノピレンの蛍光励起スペクトル、(b) に蛍光スペクトルを示す。蛍光励起スペクトルの蛍光波長は蛍光スペクトルのピークである 440 nm とした。一方、蛍光スペクトルの励起波長は窒素レーザーの波長である 337 nm とした。

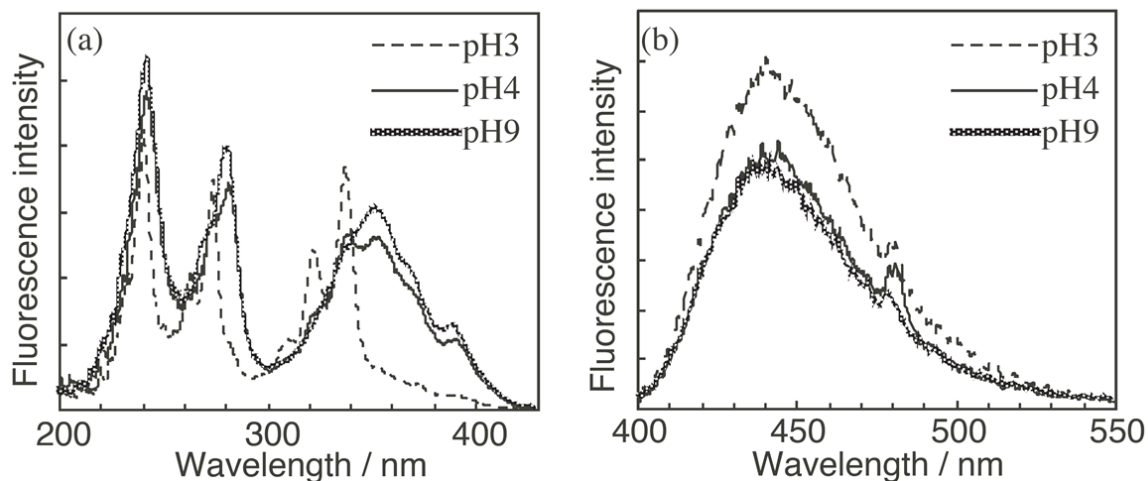


図 4.14 アミノピレンの (a) 蛍光励起スペクトル 蛍光波長 440 nm  
(b) 蛍光スペクトル 励起波長 337 nm

アミノピレンの蛍光スペクトルでは、大多数がイオン種として存在する pH3 では 240、263、273、322、337 nm に、中性種として存在する pH9 では 241、281、352 nm にピークを示した。イオン種のピークである 273 nm の蛍光強度( $I_{273}$ )と中性種のピークである 281 nm の蛍光強度( $I_{281}$ )の比  $I_{273}/I_{281}$  を縦軸として、pH 依存性をプロットしたものが、図 4.15 である。 $I_{273}/I_{281}$  は pH の増加とともに減少した。ここで、 $I_{273}$  と  $I_{281}$  は次の式で与えられる。

$$I_{273} = a B_{273} + (1-a) C_{273} \quad (4.8)$$

$$I_{281} = a B_{281} + (1-a) C_{281} \quad (4.9)$$

B : アミノピレン中性種の蛍光強度、C : アミノピレンカチオンの蛍光強度

a アミノピレン中性種のモル分率

アミノピレン(A:中性種、A<sup>+</sup>:イオン種)の酸塩基解離平衡は



$$K_{ab} = [A]_b [H_3O^+]_b / [HA^+]_b = a / (1-a) [H_3O^+]_b, \quad (4.11)$$

と表される。下付きの  $b$  はバルクを意味する。pH 0.3 では蛍光のほとんどがイオン種から生じ、pH9 では中性種から生じると予想される。図 4.15 より  $B_{273}/B_{281} = 0.70$ 、 $C_{273}/C_{281} = 7.4$  であるから、式(4.8)、(4.9) は次のように書き直される。

$$I_{273} = (0.70 K_{ab} B_{281} + 7.4 [H_3O^+]_b C_{281}) / ([H_3O^+]_b + K_{ab}) \quad (4.12)$$

$$I_{281} = (K_{ab} B_{281} + [H_3O^+]_b C_{281}) / ([H_3O^+]_b + K_{ab}) \quad (4.13)$$

図 4.15 の実線は式(4.12)、(4.13)を用いてフィッティングをした結果である。以上より、水中のアミノピレンの酸解離定数は  $pK_{ab} = 3.6$  と求められた。 $\alpha$ -ナフチルアミンの酸解離定数は  $pK_{ab} = 3.92^{4)}$ と報告されている。従って、本研究で求めた値は妥当な値であると判断できる。

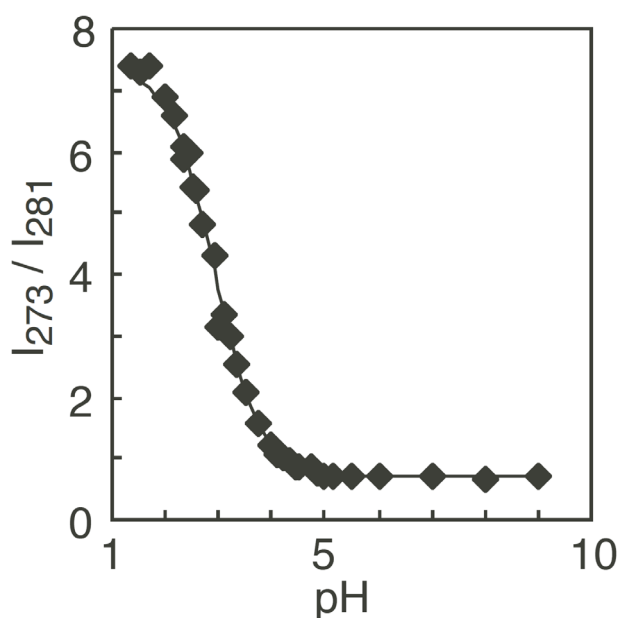


図 4.15 アミノピレンの蛍光強度の pH 依存性  
 ◆ : 観測値  
 — : 式(4.12)、(4.13)を用いたフィッティング

#### 4-5-4 イオン化効率

4-4-4 節のピレン酪酸の場合と同様に、この節ではアミノピレンの中性種とイオン種のイオン化効率の比を決定する。

4-4-4 節では、ピレン酪酸のイオン化効率は中性種とイオン種で同一であるとした。ピレン酪酸はピレン環とカルボキシ基が離れた構造をもつため、イオン化効率は主にピレン環の電子特性のみに依存すると考えられる。一方、アミノピレンはアミノ基がピレン環に直接結合した構造である。アミノ基の電荷の有無は、ピレン環のイオン化に大きな影響を及ぼすと予想される。

図 4.14(a)のアミノピレンの蛍光励起スペクトルの形状はイオン種の多い pH3 では振動構造を持ち、中性種の多い pH4 と pH9 では比較的幅広いピークを示した。図 4.16 の吸収スペクトルにおいても、同様の傾向を示した。一方、図 4.14(b)の蛍光スペクトルでは強度の差はあるものの、pH に依らず、類似した形状となった。Thomas ら<sup>13)</sup> は励起したアミノピレンイオン種はすぐに解離して、励起したアミノピレン中性種とプロトンを生成すると報告している。以上から、レーザー光を照射すると、アミノピレンの中性種、イオン種のどちらも、同じ励起状態を経由して、イオン化されると考えられる。共鳴二光子イオン化のイオン化効率が基底状態から第一励起状態への遷移の効率で決定されると仮定すれば、イオン化効率はモル吸光係数に比例する。溶液中<sup>14)</sup>、水面上<sup>15)</sup>において多くの対象分子の光イオン化信号はモル吸光係数に比例することが報告されている。アミノピレンの 337 nm でのモル吸光係数は図 4.16 の吸収スペクトルから中性種で  $3,200 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ 、イオン種で  $30,000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$  である。以上より、水面でのアミノピレンの中性種のイオン化効率( $\eta_A$ )とイオン種のイオン化効率( $\eta_{HA}$ )の比を  $\eta_{HA}/\eta_A = 9.4$  と決定した。



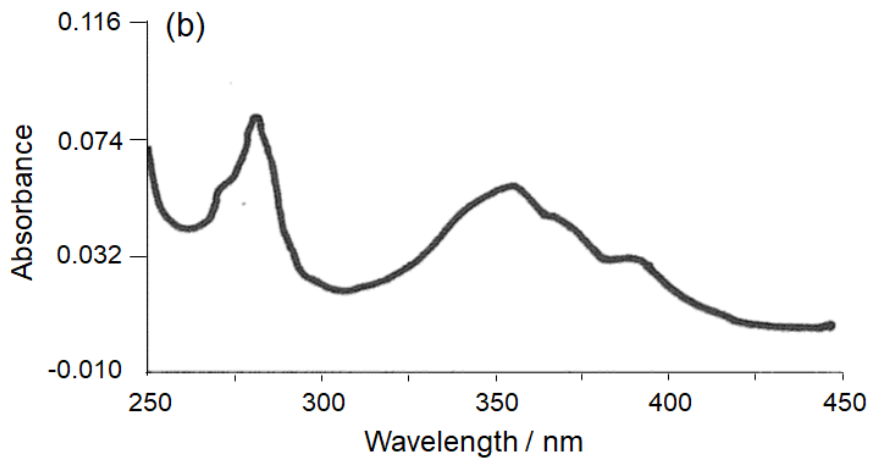
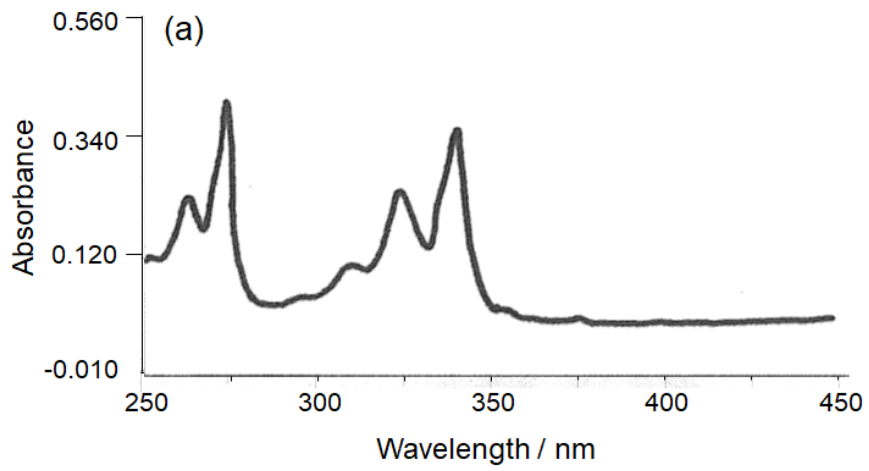


図 4.16 アミノピレンの吸収スペクトル  
(a) アミノピレン/pH0.25 緩衝液  $10^{-5}$  M  
(b) アミノピレン/pH7 緩衝液  $10^{-5}$  M

#### 4-5-5 酸解離定数の決定

アミノピレンのイオン化信号の pH 依存性の結果を図 4.17 に示す。後の議論のために、ピレンヘキサデカン酸の pH 依存性も示している。縦軸は pH8 の信号強度で規格化した値である。アミノピレンの信号強度は pH とともに、増加する傾向を示した。イオン化信号は図 4.13 に示したように、アミノピレンの溶質量に比例する。アミノピレンの中性種、イオン種ともに水面と水中の両方に存在するが、中性種は水面、イオン種は水中の方に安定して存在する。イオン化信号は pH 0-1 では主にイオン種から、pH 6-8 では主に中性種から生じていると考える。

4-4-4 節のピレン酪酸の議論と同様、光イオン化信号の pH 依存性は中性種とカチオン種の分配係数と水面およびバルクの酸解離定数に関係していると考えられる。

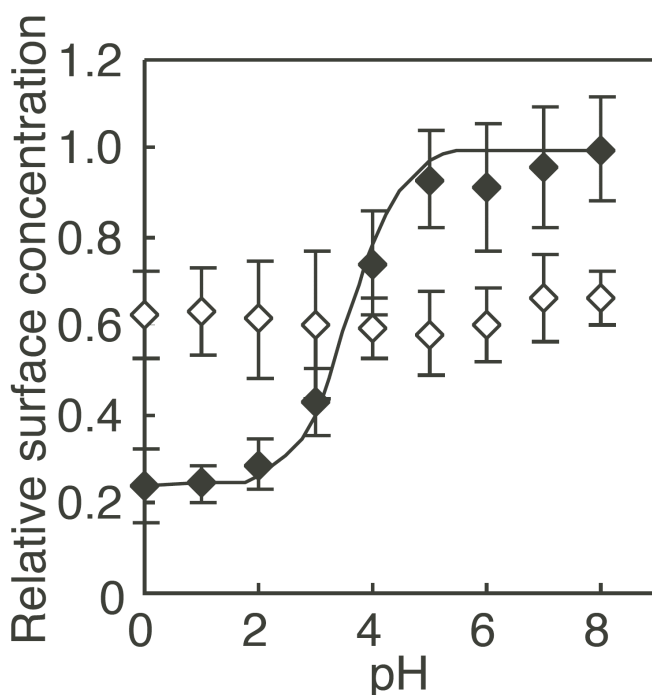


図 4.17 イオン化信号の pH 依存性

◆ : アミノピレン 4.0 nmol    ◇ : ピレンヘキサデカン酸 0.02 nmol

— : 式(4.14)~(4.17)を用いたフィッティング

光イオン化セル : 容量 600  $\mu$ l、表面積 2.56  $\text{cm}^2$

励起光 : 窒素レーザー (337 nm)    レーザー強度 : 100  $\mu$ J/pulse

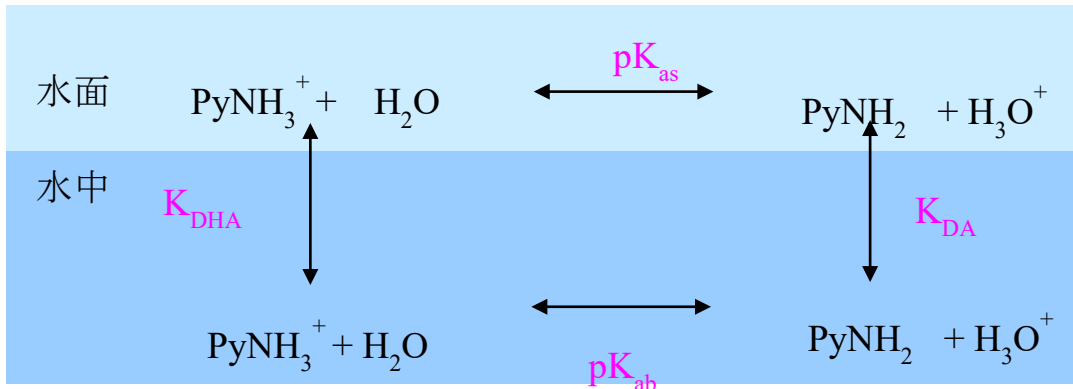


図 4.18 アミノピレンの水面/水中での酸解離平衡と分配平衡

アミノピレンのカチオン型 ( $\text{HA}^+$ ) と中性型 (A) の分配係数を  $K_{\text{DHA}}$ 、 $K_{\text{DA}}$  とすると、二相の分配係数と酸解離定数は以下のように表される<sup>16)</sup>。

$$K_{\text{as}} = [\text{A}]_{\text{s}} [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{s}} / [\text{HA}^+]_{\text{s}} \quad (4.14)$$

$$K_{\text{ab}} = [\text{A}]_{\text{b}} [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{b}} / [\text{HA}^+]_{\text{b}} \quad (4.15)$$

$$K_{\text{DHA}} = [\text{HA}^+]_{\text{s}} / [\text{HA}^+]_{\text{b}} \quad (4.16)$$

$$K_{\text{DA}} = [\text{A}]_{\text{s}} / [\text{A}]_{\text{b}} \quad (4.17)$$

アミノピレンの中性種とイオン種のイオン化効率を $\eta_{\text{A}}$ 、 $\eta_{\text{HA}}$ とすると、観測されるイオン化信号は $\eta_{\text{A}}[\text{A}]_{\text{s}} + \eta_{\text{HA}}[\text{HA}^+]_{\text{s}}$  に比例する。

次に pH8 でのアミノピレンの水面での溶質量 ( $\text{mol}/\text{m}^2$ ) を見積もるために、ヘキサン中のアミノピレンとピレンヘキサデカン酸の濃度依存性を測定した (図 4.19)。どちらも濃度が約  $1 \text{ mol}/\text{m}^3$  まで光イオン化信号は濃度に比例して増加した。同じ濃度で比較すると、アミノピレンの信号強度はピレンヘキサデカン酸より約 1.9 倍大きくなった。また、図 4.17 の pH 依存性の図のアミノピレン中性種の信号強度 (pH6-8 の平均値 0.96) はピレンヘキサデカン酸の信号強度 (pH0-8 の平均値 0.62、表面濃度  $7.8 \text{ pmol}/\text{cm}^2$ ) と比較して、1.5 倍大きい。イオン化効率は水面上とヘキサン中では異なるが、

$$\begin{aligned} & (\text{水面上アミノピレンのイオン化効率}) / (\text{ヘキサン中アミノピレンのイオン化効率}) \\ &= (\text{水面上ピレンヘキサデカン酸のイオン化効率}) / (\text{ヘキサン中ピレンヘキサデカン} \end{aligned}$$

酸のイオン化効率)

であると仮定すると、アミノピレンの pH8 水面での表面濃度は  $6.3 \text{ pmol/cm}^2$  と見積もられる。この値はイオン化セルに  $4 \text{ nmol}$  を添加したときに、 $16 \text{ pmol}$  が表面に存在するということを意味する。pH0 水面でのアミノピレンカチオンの量はアミノピレンの中性種とイオン種のイオン化効率の比  $\eta_{\text{HA}}/\eta_{\text{A}} = 9.4$  を用いて、 $0.17 \text{ pmol/cm}^2$  と見積もることができる。これは光イオン化セルに  $4 \text{ nmol}$  のアミノピレンを展開したときに、水面に  $0.42 \text{ pmol}$  存在することに対応する。

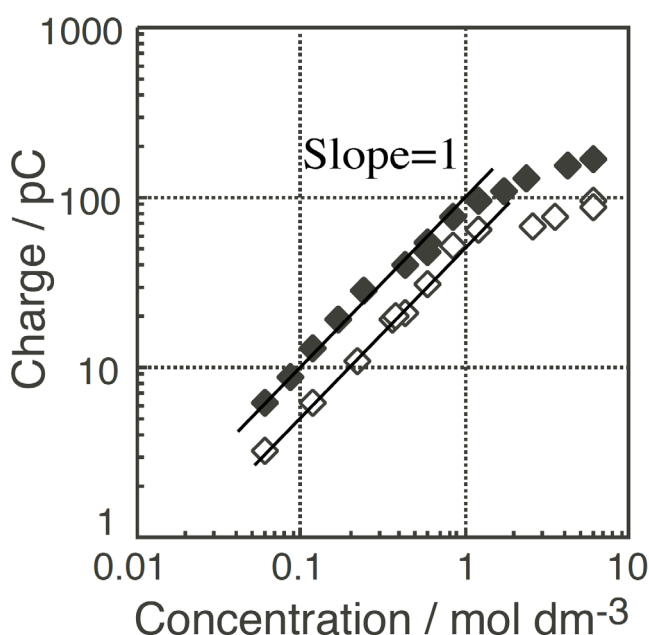


図 4.19 アミノピレンとピレンヘキサデカン酸のイオン化信号の濃度依存性

- ◆ アミノピレン/ヘキサン溶液
  - ◇ ピレンヘキサデカン酸/ヘキサン溶液
- 励起光：窒素レーザー (337 nm)  
レーザー強度：50  $\mu\text{J/pulse}$

ここで、4-4-4 節と同様に、式(4.6)、(4.7)に以下の値を代入し、表面とバルクでの pH の差を計算する。

$$C = 6.0 \times 10^{20} \text{ molecules / cm}^3 \text{ (緩衝液のイオン強度 } 1.0 \text{ M)}$$

$$N_{\text{HA}^+} = 1.64 \times 10^{-9} \text{ mol/m}^2 \text{ (pH0 でのイオン数)}$$

$$\text{温度 } T = 298 \text{ K}$$

水面とバルクの pH の差は最大で 0.0018 となった。この pH 差は実験誤差より小さいため、無視できる。

以上より、式(4.14)~(4.17)から、分配係数  $K_{DA}$ 、 $K_{DHA}$ 、 $pK_{as}$  を得る。

$$K_{DHA} = 2.5 \times 10^{-7} \text{ m}, K_{DA} = 9.6 \times 10^{-6} \text{ m}, \\ pK_{as} = 2.0$$

図 4.17 の実線はこれらの平衡定数を用いて、フィッティングした結果である。pH が小さいときの表面濃度の減少はアミノピレンの中性種の減少と一致している。従って、アミノピレン中性種はイオン種よりも表面に存在する可能性が高いことがわかる。

#### 4-6 まとめ

本章ではバルク溶液の環境 (pH、イオン強度) が水面のイオン化信号にどのように影響するのか観測し、その結果から水面環境の考察を行った。

ピレン誘導体を水面に展開した後の、水面からバルクへの溶解過程の pH 依存性では、溶解過程はピレン誘導体の水面・バルクでの酸塩基解離平衡と水面・バルクでの pH に依存することがわかった。

ピレンスルホン酸ナトリウム水溶液に塩化ナトリウムを添加する実験では、塩濃度増加とともに、イオン化信号強度の増加が確認された。共存塩である  $\text{Na}^+$  の増加で中性種増加の方向に化学平衡が移動したと考えられる。但し、塩濃度を 10 倍にしてもイオン化信号は約 1.2 倍しか増加せず、共存塩効果は弱いことを示した。

次に、ピレン酪酸とアミノピレンのイオン化信号の pH 依存性から、中性種、イオン種の分配係数および水面での酸解離定数を求めた。

アミノピレンの中性種、イオン種の分配係数は、それぞれピレン酪酸の中性種、イオン種の分配係数より小さい値となった。これはアミノピレンの方が水溶性であり、ピレン酪酸より表面濃度が低いことを意味する。本法で測定した金属表面での芳香族炭化水素の検出限界の平均値は  $0.25 \text{ pmol/cm}^2$ <sup>17)</sup> と報告されている。一方、pH0 のとき、アミノピレンの表面濃度は  $0.17 \text{ pmol/cm}^2$  であった。このように、本法は水面吸着性の低い分子の観測も可能であることを示した。

水中でアニオンとして存在するピレン酪酸では水面での酸解離定数がバルクの酸解

離定数より大きく、水中でカチオンとして存在するアミノピレンでは水面での酸解離定数はバルクの酸解離定数より小さくなった。酸解離定数に関しては、第二高調波発生法 (SHG)<sup>12,18,19)</sup>、和周波発生法 (SFG)<sup>20)</sup>、蛍光顕微鏡法<sup>21)</sup> により、同様の結果が得られている。但し、SHG と SFG での水面分析は表面飽和領域か溶媒そのものに関するものがほとんどである。例えば、SHG によって水面の p-ヘキサデシルアニリン<sup>12)</sup>、エオシン<sup>18)</sup>、ドコシルアミン<sup>19)</sup> の酸塩基平衡が測定されているが、水に不溶性の p-ヘキサデシルアニリンとドコシルアミンにおいては、水面での酸解離定数を求めるのは比較的容易である。一方、水溶性のエオシンの場合、解離定数は算出されたが、分配係数の決定には至っていない。近年はレーザー技術、計測技術の進展に伴い、SFG 法を用いた水面観測の報告例が増加している。例えば、田原ら<sup>20)</sup> はヘテロダイン検出電子和周波発生分光法により水に不溶性の pH 指示薬 (4-ヘプタデシル-7-ヒドロキシクマリン) を用いて、pH 依存性から水面の pH はバルクよりも pH が 1.7 低いと報告している。しかし、これも表面過剰量の大きい領域である。蛍光顕微鏡においては、空間分解能の高い共焦点を利用しても、レーザーをサブミクロン程度にしか集光することができないため、表面吸着性のある分子でなければ、水面上分子のみを選択的に検出することは難しい<sup>21)</sup>。

ピレン酪酸とアミノピレンの水面での酸解離定数から、中性種が表面に、イオン種は水中に存在する方が安定であるという結果が得られた。これは水面の極性がバルクの極性より小さいことを示している。溶媒の極性を表す指標として、代表的なものに誘電率がある。誘電率が低いほど、極性が低いことを示す。水面の誘電率は水中での値 (78) より小さいという報告は複数存在する。例えば、田原ら<sup>20)</sup> は水面とバルクでの酸解離定数の違いから、水面の比誘電率を 39 と決定し、小川ら<sup>9)</sup> は本法を用いて気相中と水面のイオン化しきい値の差から水面の誘電率を 2.2 と見積もった。Fumagalli ら<sup>22)</sup> は 2018 年に 1 nm の薄さに閉じ込めた水 (水分子 2、3 層) の局所的な静電容量測定から水の誘電率が 2 になると報告した。水面は測定の困難さから未解明の科学的性質が多く残されている。様々な実験と、実験を補完する理論計算を組み合わせることで、水面の巨視的な挙動、そして分子レベルでの解明が待たれる。

## 参考文献

1. T. Inoue, K. Masuda, K. Nakashima, T. Ogawa, *Anal. Chem.*, 1994, **66**, 1012-1014.
2. 海江田毅、平成7年度近畿大学九州工学部卒業論文.
3. H. Kawazumi, T. Kaieda, K. Ohmukai, M. Sato, T. Inoue, T. Ogawa, *Anal. Sci.*, 1997, **13 suppl.**, 49-52.
4. CRC Handbook of Chemistry and Physics, ed. D. R. Lide and H. P. R. Frederikse, CRC Press, New York, 78th edn, 1997, pp.8-47-8-54,10-220-10-234, p.16-39-16-42.
5. 小川禎一郎、角慎一郎、増田員拓、井上高教、九州大学大学院総合理工学研究科報告、1995、**17**、205-208.
6. Delahay, K. Von Burg, *Chem.Phys.Lett.*,1981, **83**, 250-254.6. D. Grand, A. Bernas, E. Amouyal, *Chem. Phys.*, 1979, **44**, 73-79.
7. D. Grand, A. Bernas, E. Amouyal, *Chem. Phys.*, 1979, **44**, 73-79.
8. M. Sato, T. Kaieda, K. Ohmukai, H. Kawazumi, T. Ogawa, *Anal. Sci.*, 1998, **14**, 855-856.
9. T. Ogawa, H. Chen, T. Inoue, K. Nakashima, *Chem. Phys. Lett.*, 1994, **229**, 328-332.
10. K. Masuda, T. Inoue, T. Yasuda, K. Nakashima, T. Ogawa, *Anal. Sci.*,1993, **9**, 297-298.
11. M. Sato, T. Kaieda, K. Ohmukai, H. Kawazumi, A. Harata, T. Ogawa, *J. Phys. Chem. B*, 2000, **104**, 9873-9877.
12. X. Zhao, S. Subrahmanyam, K. B. Eisenthal, *Chem. Phys. Lett.*,1990, **171**, 558-562.
13. P. Hite, R. Krasnansky, J. K. Thomas, *J. Phys. Chem.*, 1986, **90**, 5795-5795.
14. T. Ogawa, K. Kise, T. Yasuda, H. Kawazumi, S. Yamada, *Anal. Chem.*, 1992, **64**, 1217-1221.
15. T. Ogawa, S. Sumi, T. Inoue, *Anal. Sci.*, 1996, **12**, 455-458.
16. M. Sato, A. Harata, Y. Hatano, T. Ogawa, T. Kaieda, K. Ohmukai, H. Kawazumi, *J. Phys. Chem. B*, 2004, **108**, 12111-12115.
17. T. Ogawa, T. Yasuda, H. Kawazumi, *Anal. Chem.*, 1992, **64**, 2615-2617.
18. A. A. Tamburello-Luca, Ph. Hebert, R. Antoine, P.F. Brevet, H. H. Girault, *Langmuir* ,1997, **13**, 4428-4434.
19. H. Wang, X. Zhao, K. B. Eisenthal, *J. Phys. Chem. B.*, 2000, **104**, 8855-8861.
20. S. Yamaguchi, A. Kundu, P. Sen, T. Tahara, *J. Chem. Phys.*, 2012, **137**,151101-1-151101-4.
21. H. Yang, Y. Imanishu, A. Harata, *Anal. Sci.*, 2015, **31**, 1005-1010.
22. L. Fumagalli, A. Esfandiar, R. Fabregas, S. Hu, P. Ares, A. Janardanan, Q. Yang, B. Radha, T. Taniguchi, K. Watanabe, G. Gomila, K.S. Novoselov, A. K. Geim, *Science*, 2018, **360**, 1339-1342.

## 第五章 ピレンヘキサデカン酸単分子膜の状態分析

### 5-1 序論

本章ではレーザー二光子イオン化と Langmuir 膜作製技術を組み合わせて、水面上のピレンヘキサデカン酸単分子膜の観測を行った。5-2 節でピレンヘキサデカン酸の表面圧-分子面積曲線の測定結果を示し、5-3 節で蛍光スペクトルから会合状態を考察した。5-4 節にイオン化信号のレーザー強度依存性、5-5 節に濃度依存性を示した。5-6 節でイオン化信号の偏光依存性から水面上での分子配向を考察し、5-7 節には本章のまとめを示した。

### 5-2 表面圧-分子面積曲線 ( $\pi$ -A 曲線)

水面上のピレンヘキサデカン酸分子の挙動の観測のため、表面圧-分子面積曲線 ( $\pi$ -A 曲線) を測定した。図 5.1 は面積の減少に伴う表面圧の立ち上がりを示しており、山崎ら<sup>1,2)</sup>によって測定された  $\pi$ -A 曲線とよく一致した。彼らは、ピレンヘキサデカン酸の占有面積は、ピレン環が水面に対して垂直に配向した場合、 $0.21\sim 0.23\text{ nm}^2$  であるが、純粋なピレンヘキサデカン酸は安定した単分子膜を形成せず、 $0.34\text{ nm}^2$  で崩壊したことを報告している。ここで、占有面積  $0.34\text{ nm}^2$  は、表面濃度に換算すると、 $0.49\text{ nmol/cm}^2$  である。

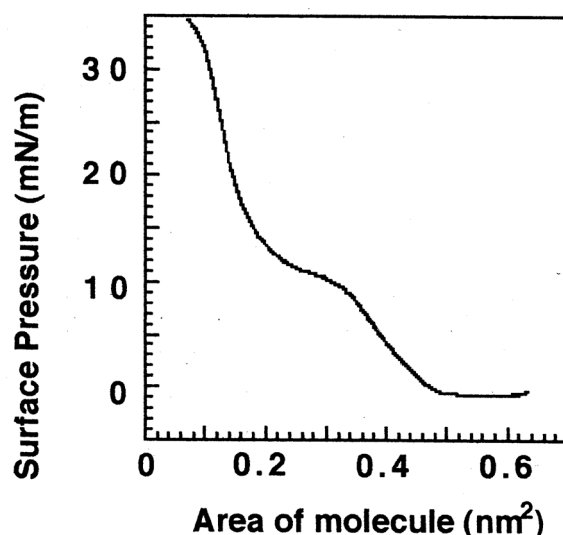


図 5.1 ピレンヘキサデカン酸の表面圧-分子面積曲線 ( $\pi$ -A 曲線)<sup>3)</sup>

下層液：pH6.8 リン酸緩衝液



### 5-3 蛍光スペクトル

水面でのピレンヘキサデカン酸の蛍光スペクトルを図 5.2 に示す。表面濃度は  $0.0010 \text{ nmol/cm}^2$  (被覆率 0.0020)、 $0.1 \text{ nmol/cm}^2$  (被覆率 0.20)、 $0.50 \text{ nmol/cm}^2$  (被覆率 1.0)、 $1.0 \text{ nmol/cm}^2$  (被覆率 2.0) である。LB 膜中でのピレンヘキサデカン酸の蛍光スペクトルでは、377、397、421 nm のモノマーのピークと 470 nm のエキシマーのピークが観測されている<sup>1,2)</sup>。また、構造が類似した 1-ピレンドデカン酸水溶液では、375、400 nm にモノマーのピーク、445 nm にエキシマーのピークが報告されている<sup>4)</sup>。従って、図 5.2 の 375~410 nm はモノマー由来、高濃度領域のみに出現する 465 nm 付近のピークはエキシマー由来の蛍光と帰属できる。

水面でのピレンヘキサデカン酸のエキシマー由来のピークは LB 膜中のエキシマーのピークよりブルーシフトし、一方、水溶液中と比較すると、大きくレッドシフトした。一般的にランダムな構造を持つ単分子膜のスペクトルは溶液中のものに類似することが知られている。以上より、水面上のピレンヘキサデカン酸は溶液中より秩序性が高く、LB 膜よりランダムな構造をしていると推測される。

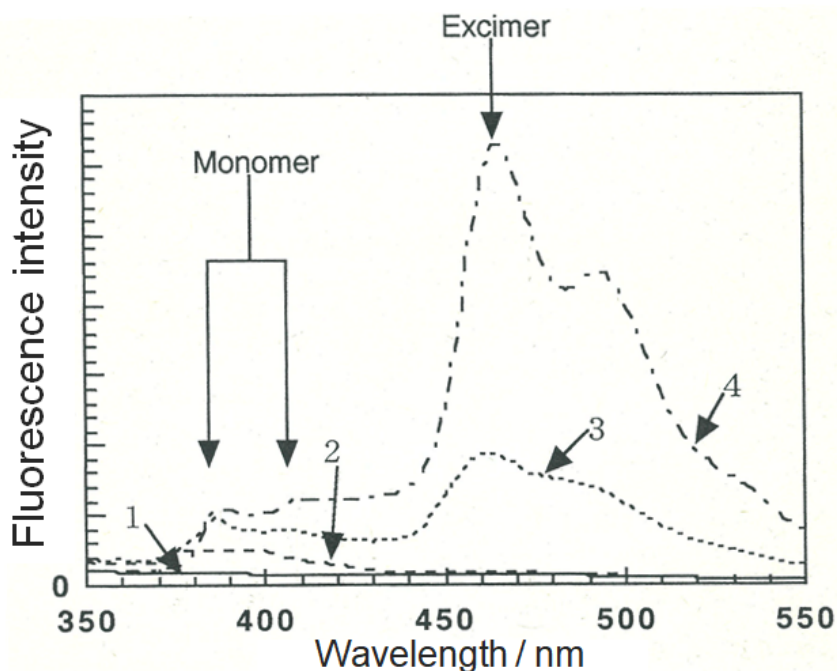


図 5.2 水面上のピレンヘキサデカン酸の蛍光スペクトル (励起波長 280 nm)<sup>5)</sup>  
——  $0.0010 \text{ nmol/cm}^2$  (被覆率 0.0020)、----  $0.10 \text{ nmol/cm}^2$  (被覆率 0.20)  
- - -  $0.50 \text{ nmol/cm}^2$  (被覆率 1.0)、- · - ·  $1.0 \text{ nmol/cm}^2$  (被覆率 2.0)

#### 5-4 レーザー強度依存性

図 5.3 に s 偏光、p 偏光のレーザーを照射したときの、水面でのピレンヘキサデカン酸単分子膜のイオン化信号のレーザー強度依存性を示す。表面濃度は  $0.0033 \text{ nmol/cm}^2$  (被覆率 0.0067)、 $0.025 \text{ nmol/cm}^2$  (被覆率 0.051)、 $0.24 \text{ nmol/cm}^2$  (被覆率 0.49) である。イオン化信号はレーザー強度の二乗に比例して増加しており、どちらの偏光のレーザー励起に対しても、ピレンヘキサデカン酸は二光子過程でイオン化した。信号の飽和のないレーザー強度において、すべて p 偏光入射のイオン化信号が s 偏光入射より若干大きかった。光電流 300 nA 以上で観測されたイオン化信号の飽和は、単分子膜よりはるかに低い表面濃度での測定であるため、表面濃度の飽和ではなく、電気的、光学的な要因により生じたものである。以下のすべての実験は、光イオン化信号がレーザー入射強度の二乗に比例するレーザー強度領域で行った。

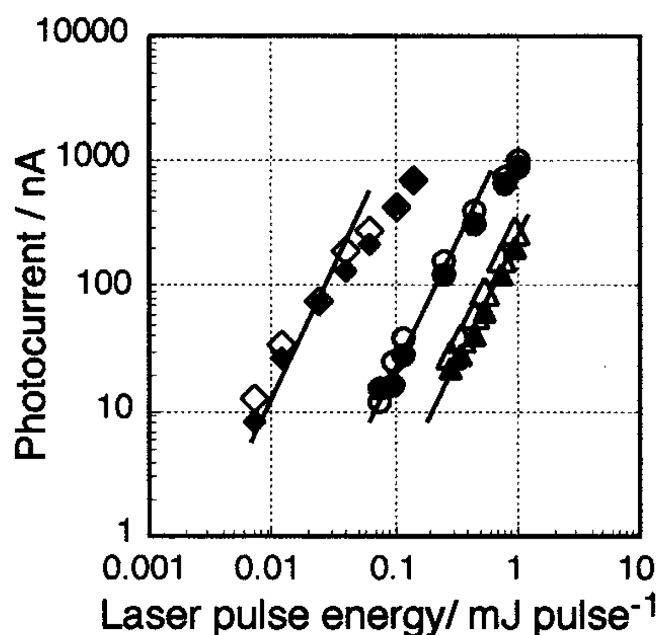


図 5.3 水面上のピレンヘキサデカン酸単分子膜の光イオン化信号のレーザー強度依存性

- ▲ : s 偏光入射、△ : p 偏光入射、 $0.0033 \text{ nmol/cm}^2$  (被覆率 0.0067)
  - : s 偏光入射、○ : p 偏光入射、 $0.025 \text{ nmol/cm}^2$  (被覆率 0.051)
  - : s 偏光入射、□ : p 偏光入射、 $0.24 \text{ nmol/cm}^2$  (被覆率 0.49)
- 励起光 : Nd:YAG レーザー 第三高調波 (355 nm)

### 5-5 表面濃度依存性

ピレンヘキサデカン酸単分子膜を圧縮したときの光イオン化信号の表面濃度依存性を図 5.4 に示す。縦軸はレーザー強度  $100 \mu\text{J/pulse}$  のときの光イオン化電流に規格化した値である。s 偏光、p 偏光入射に対して、濃度依存性は同じ挙動を示したが、すべての濃度において、p 偏光入射の方が、s 偏光入射より若干大きい光イオン化電流を観測した。光イオン化信号は表面濃度が  $0.025 \text{ nmol/cm}^2$  付近で傾きが変化し、 $0.025 \text{ nmol/cm}^2$  までは傾き 1、 $0.025 \sim 1 \text{ nmol/cm}^2$  では傾き 1 以上で表面濃度に対して直線的に増加した。 $0.025 \text{ nmol/cm}^2$  は水面および LB 膜でエキシマーが形成され始める濃度とほぼ一致した<sup>1,2)</sup>。通常、エキシマーはモノマーよりイオン化しきい値が低く、エキシマーのイオン化効率はモノマーのイオン化効率よりも大きいと考えられる。イオン化信号はモノマーとエキシマーからの信号の合計である。表面濃度の増加でエキシマーが形成され始めると、モノマーのみで構成された単分子膜よりもイオン化しやすくなるため、イオン化信号が増加したと考えられる。

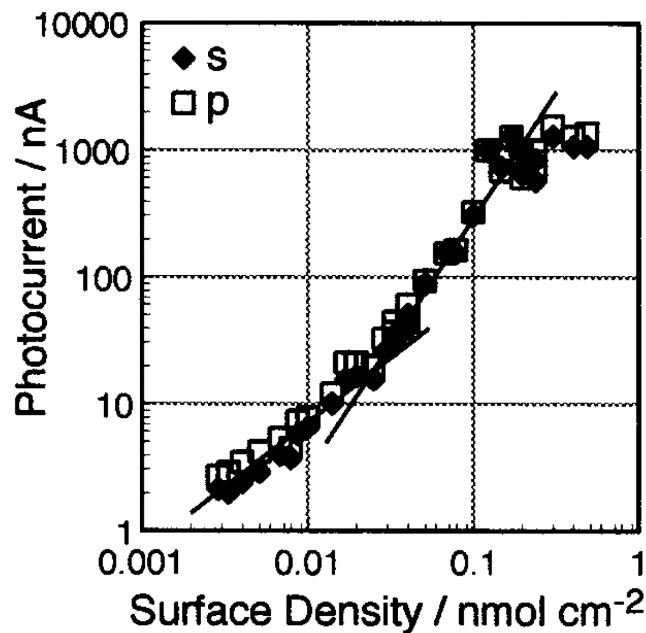


図 5.4 光イオン化信号のピレンヘキサデカン酸の表面濃度依存性

◆ : s 偏光入射、 □ : p 偏光入射

励起光 : Nd:YAG レーザー 第三高調波 (355 nm)

縦軸はレーザー強度  $0.1 \text{ mJ/pulse}$  のときの光イオン化電流に規格化した値

図 5.1 で示したように、表面濃度  $0.34 \text{ nm}^2$  ( $0.49 \text{ nmol/cm}^2$ ) で単分子膜は崩壊した。図 5.4 の濃度依存性においては、 $0.1 \text{ nmol/cm}^2$  以上で信号強度にばらつきが生じている。類似構造の 1-ピレンドデカン酸の高濃度領域では、カルボキシル基間の水素結合によってピレン環が相互作用し、水溶液上で凝集することが報告されている<sup>6)</sup>。図 5.5 に各表面濃度でのピレンヘキサデカン酸の光イオン化信号の時間依存性を示す。高い表面濃度では信号変動が大きかった。狭い領域の信号を短時間積算で観測すると、凝集体のブラウン運動によって、信号が不安定になるという報告もある<sup>7-9)</sup>。一方、 $0.1 \text{ nmol/cm}^2$  未満の表面濃度では、信号強度は安定していた。

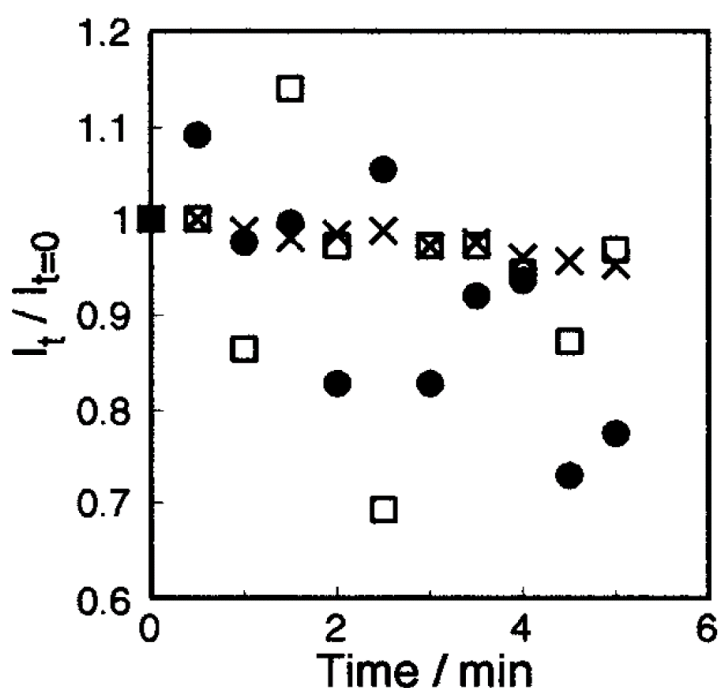


図 5.5 ピレンヘキサデカン酸の光イオン化信号の時間依存性

× :  $0.033 \text{ nmol/cm}^2$  (被覆率 0.067)

□ :  $0.24 \text{ nmol/cm}^2$  (被覆率 0.49)

● :  $0.30 \text{ nmol/cm}^2$  (被覆率 0.61)

励起光 : Nd:YAG レーザー 第三高調波 (355 nm、p 偏光)

縦軸 ( $I_t / I_{t=0}$ ) は各時間の光イオン化信号( $I_t$ )を

時間 0 分の光イオン化信号( $I_{t=0}$ )で割った値

## 5-6 偏光依存性

水面でのピレンヘキサデカン酸の典型的な光イオン化信号の偏光依存性の結果を図5.6に示す。横軸の $0^\circ$ と $90^\circ$ は励起レーザーのs偏光、p偏光に対応する。縦軸の $I/I_p$ は各表面密度での光イオン化信号をp偏光入射で得られた信号で割った値である。すべての表面密度において、 $90^\circ$ (p偏光)でピークを示した。実線、点線、破線は各濃度における余弦曲線フィッティング結果である。フィッティングは良好であり、0.033、0.010、0.025、0.040 nmol/cm<sup>2</sup>の表面濃度に対して、それぞれ $I_s/I_p$ 値は0.71、0.79、0.80、0.86となった。ここで、 $I_s$ 、 $I_p$ はs偏光、p偏光入射時のイオン化信号強度である。

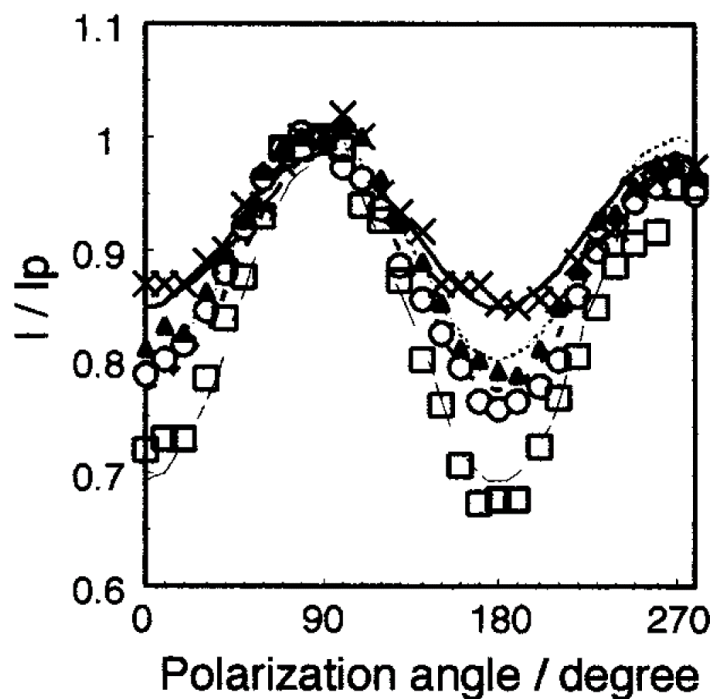


図 5.6 ピレンヘキサデカン酸の光イオン化信号の偏光角依存性

□、(---) : 0.0033 nmol/cm<sup>2</sup>、○、(····) : 0.010 nmol/cm<sup>2</sup>、  
 ▲、(-·-·-) : 0.025 nmol/cm<sup>2</sup>、×、(——) : 0.040 nmol/cm<sup>2</sup>  
 励起光 : Nd:YAG レーザー 第三高調波 (355 nm)

$I_s/I_p$  はピレンヘキサデカン酸の水面での分子配向に関連すると考えられる。図 5.7 に  $I_s/I_p$  の表面濃度依存性を示す。表面濃度の増加とともに、 $I_s/I_p$  は 1 に近づいた。SHG 法により、COOH 基、OH 基、長鎖のオクタデカンを持つフルオレセイン O322 は  $2.3-0.83 \text{ nm}^2/\text{molecule}$  において、水面の法線に対して傾斜角  $54^\circ$  で配向していることが報告されている<sup>9)</sup>。従って、親水基と大きな共役疎水基を持つ分子は水面に対して傾いて配向していると推測できる。

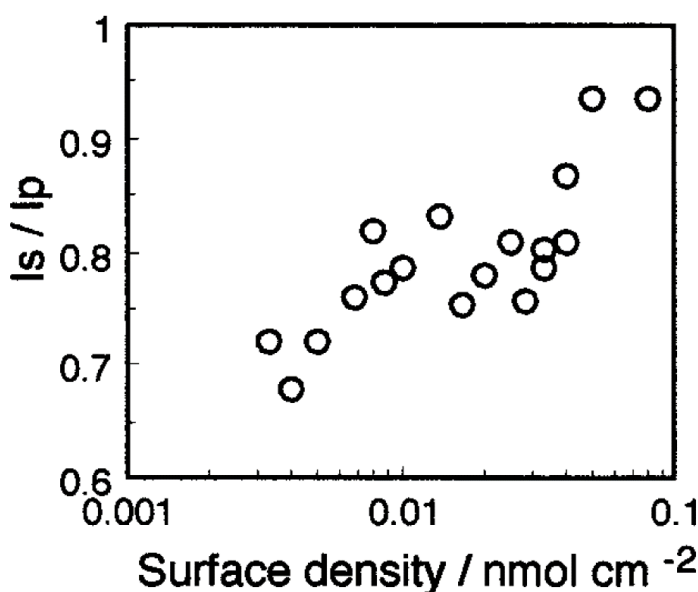


図 5.7 ピレンヘキサデカン酸の光イオン化信号  $I_s/I_p$  の表面濃度依存性  
励起光 : Nd:YAG レーザー 第三高調波 (355 nm)

しかしながら、二光子過程はイオン化するまでに以下の二つの経路があるため、複雑である。

(1)二光子を同時に吸収してイオン化

(2)一光子で基底状態から励起状態に遷移後、励起状態から1光子吸収してイオン化  
分子は数 ns のレーザーパルス幅の間に励起状態で回転することも可能である。更に解離性の未知の終状態の分子軸に対する遷移モーメントの向きを知ることも容易ではない。

イオン化効率は炭化水素鎖にはほとんど関係せず、主に芳香環の電子的性質に依存する。ピレンヘキサデカン酸の遷移モーメントはピレン面内にあり、355 nm 励起の場合、ピレン環の長軸方向の電子遷移であるとの報告がある<sup>11)</sup>。詳細は第六章に記載するが、イオン化信号はモル吸光係数、すなわち、基底状態から励起状態への遷移確率

に依存する。以上から、図 5.7 は表面濃度の増加とともに、水面に対するピレン環の配向が徐々に変化していることを示唆している。溶液中では  $I_s/I_p \approx 1$  となると予想されることから、ピレン環は濃度が薄いときは水面に対してある角度で配向しており、表面濃度増加に伴って、ランダムな配向に近づくと考えられる。

## 5-7 まとめ

水に不溶なピレンヘキサデカン酸の二光子イオン化信号を  $0.003 \sim 0.5 \text{ nmol/cm}^2$  の表面濃度範囲で測定した。光イオン化信号は、p 偏光入射の方が、s 偏光入射よりも大きく、会合体（エキシマー）の有無により濃度依存性の傾きが変化することを示した。

p 偏光入射のときのイオン化信号と s 偏光入射の信号の比は水面での分子配向を反映する。イオン化信号の偏光依存性の結果から、ピレンヘキサデカン酸のピレン環は濃度が薄いときは水面に対してある角度で配向しているが、表面濃度が増加すると、ランダムな配向に近づくと考えられる。SHG 法や SFG 法を用いて、水面上の分子配向を決定した報告は多数存在する。例えば、Ma ら<sup>12)</sup> は SFG 法を用いて、Langmuir トラフ上で脂質の Dipalmitoylphosphatidylcholine を観測し、低濃度(液体膨張膜)では炭化水素鎖が乱れているが、高濃度(液体凝縮膜)では表面法線から 25 度傾いていると報告している。しかし、低濃度といっても表面圧を有する表面濃度での測定である。本法は SHG 法や SFG 法よりも水面上の低濃度の分子を高感度に検出可能であるという利点をもつ。本法ではわずか単分子膜 0.006 層 ( $0.003 \text{ nmol/cm}^2$ ) という表面圧の観測できない低濃度領域での信号観測に成功した。途中に励起状態を経由するイオン化過程を含むため、分子配向を求めることは難しいが、今後、二色励起による時間分解測定により、二光子遷移モーメントの向きと水面上の分子の配向の解明が進むと考えられる。

## 参考文献

1. T. Yamazaki, N. Tamai, I. Yamazaki, *Chem. Phys. Lett.*, 1986, **124**, 326-330.
2. I. Yamazaki, N. Tamai, T. Yamazaki, *J. Phys. Chem.*, 1987, **91**, 3572-3577.
3. M. Sato, H. Akagishi, A. Harata, T. Ogawa, *Langmuir*, 2001, **17**, 8167-8171.
4. J. T. Kunjappu, P. Somasundaran, *Langmuir*, 1995, **11**, 428-432.
5. 赤岸浩美、平成9年度九州大学大学院総合理工学研究科修士論文.
6. F. Grieser, P. J. Thistlethwaite, R. S. Urquhart, *Chem. Phys. Lett.*, 1987, **141**, 108-114.
7. Y. Matsuzawa, T. Seki, K. Ichimura, *Thin Solid Films*, 1997, **301**, 162-168.
8. A. K. Dutta, C. Salesse, *Langmuir*, 1997, **13**, 5401-5408.
9. Y. Q. Li, M. N. Slyadnev, T. Inoue, A. Harata, T. Ogawa, *Langmuir*, 1999, **15**, 3035-3037.
10. V. Tsukanova, A. Harata, T. Ogawa, *Langmuir*, 2000, **16**, 1167-1171.
11. 松井淳、三ツ石方也、宮下徳治、*高分子論文集*、2003, 12, 673-680.
12. G. Ma, H. C. Allen, *Langmuir*, 2006, **22**, 5341-5349.



## 第六章 塩素化およびニトロ芳香族炭化水素の二光子イオン化

### 6-1 序論

二章で述べたように、レーザー二光子イオン化信号は励起レーザーの強度、エネルギー、試料濃度等の実験条件や、試料の状態、物理化学的な特性に依存する。本章では塩素化およびニトロ芳香族炭化水素を用いて、二光子イオン化信号の検出感度に関する物質の物性値を検討し、考察する。6-2～6-5 節にて水面、気相でのイオン化しきい値、オクタノール/水分配係数などの芳香族炭化水素の物性値の決定と各物性値の関係性を考察した。6-6 節で検出限界の算出、6-7 節で検出限界と物性値の相関を考察し、6-8 節にまとめを示した。

### 6-2 一光子イオン化による水面でのイオン化しきい値の決定

シンクロトロン放射光を用いて水面上の芳香族炭化水素の一光子イオン化スペクトルを測定した。図6.1は典型的な例として1-クロロアントラセンの1光子イオン化スペクトルを示す。縦軸はサリチル酸ナトリウムの蛍光強度で規格化したイオン化電流強度である。すべての芳香族炭化水素のイオン化スペクトルにおいて、イオン化電流はある光子エネルギー以上で急激に立ち上がるしきい値挙動を示した。水蒸気の吸収スペクトルは30°Cで185 nm (6.70 eV) 付近から立ち上がり、約173 nm (7.17 eV) でピークに達する<sup>1)</sup>。光イオン化セルを設置しているチャンバー内はヘリウムガスでパージされているが、常温では、水面近傍に水蒸気が発生する。図6.1において、6.7 eV 以上でのイオン化電流の急激な減少はシンクロトロン放射光が水蒸気に吸収されたことに起因する。6.7 eV 以上のしきい値を持つニトロベンゼン系芳香族炭化水素においては、ヘリウムガスの流量を大きくすること

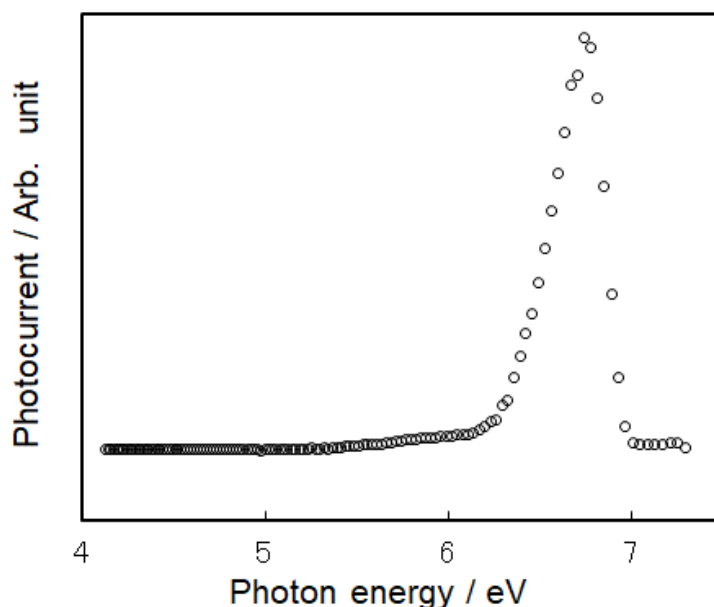


図 6.1 一光子イオン化電流スペクトル

試料：1-クロロアントラセン水溶液  $10^{-6}$  M

光イオン化セル：容量 5 ml、表面積 9.07 cm<sup>2</sup>

で、水蒸気の影響を排除した。なお、純水のイオン化電流は小さく、芳香族炭化水素のイオン化スペクトルには影響しなかった。

式(2.9)に示したように、イオン化しきい値近傍では、光イオン化電流  $S$  は分子の受け取る余剰エネルギー ( $E_{\text{excess}}$ ) に比例する。経験的に余剰エネルギーの 2.5 乗に比例することが知られている<sup>2)</sup>。

$$S = A_4 E_{\text{excess}}^{5/2} = A_4 (h\nu - E_{\text{th}})^{5/2} \quad (6.1)$$

$A_4$ : 比例定数

例として 1-クロロアントラセンのイオン化電流を式(6.1)でフィッティングした曲線を図 6.2 に示す。フィッティングから水面上でのイオン化しきい値 ( $E_{\text{th}}$ ) を求めた。同様に、17 種類の芳香族炭化水素について、水面でのイオン化しきい値 ( $E_{\text{th}}$ ) を求めた。その結果を気相中でのイオン化しきい値 ( $IP$ ) とともに表 6.1 に示す。気相中でのイオン化しきい値( $IP$ )のうち、5 種類の多環芳香族炭化水素に関しては、報告値がないため、次節に述べる手法で求めた計算値を示す。水面上でのイオン化しきい値はアントラセンと塩素化多環芳香族炭化水素では 5.56 ~6.11 eV、ニトロベンゼン系炭化水素と 1-ニトロナフタレンで 7.37~7.89 eV、ニトロ多環芳香族炭化水素では 5.98~6.07 eV であった。

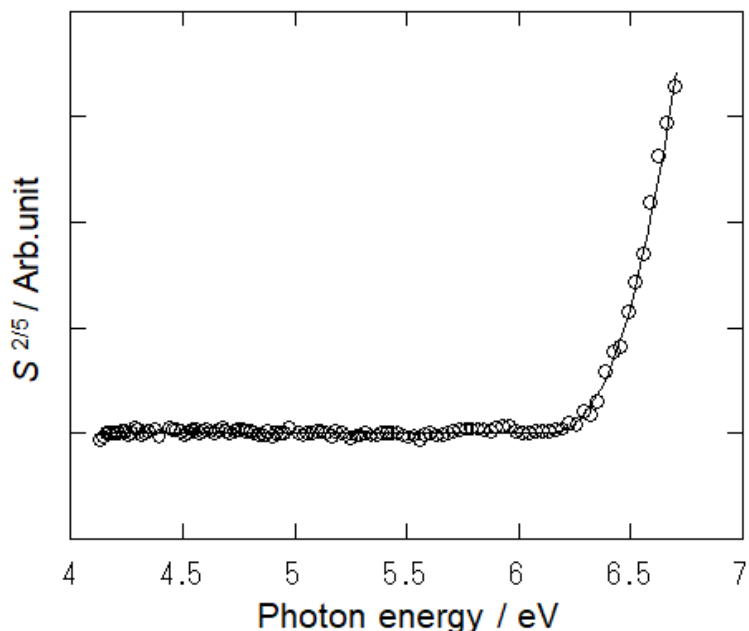


図 6.2 イオン化しきい値近傍の一光子イオン化電流スペクトル<sup>3)</sup>

試料：1-クロロアントラセン水溶液  $10^{-6}$  M

光イオン化セル：容量 5 ml、表面積 9.07 cm<sup>2</sup>

表 6.1 レーザー二光子イオン化法による水面上およびヘキサン中の芳香族炭化水素の検出限界と物性値

$E_{th}$  : シンクロトロン放射光により決定した水面でのイオン化しきい値

$IP$  : 気相中でのイオン化しきい値 (報告値または計算値)

$E_{excess}^{2.5}$  : 余剰エネルギーの2.5乗

$\log K_{ow}$  : オクタノール/水分配係数

$\epsilon$  : 355 nmでのヘキサン中でのモル吸光係数

\* : 計算値 ( $IP$ は6-3節、 $\log K_{ow}$  は6-4節を参照)

	$E_{th}$ /eV	$IP$ /eV	$E_{excess}^{2.5}$	$\log K_{ow}$	$\epsilon$ /M <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup>	Detection limit (S/N=3) / nM	
						on water	in hexane
9,10-dichloroanthracene	5.67	7.58 <sup>6)</sup>	0.77	5.92*	4900	0.22	9.4
1-chloroanthracene	6.11	7.71*	0.30	5.20*	4200	0.65	5.5
5-chlorodibenzosuberane	5.59	8.25*	-	4.97*	19	59	350000
anthracene	5.71	7.44 <sup>4)</sup>	1.27	4.56 <sup>4)</sup>	5100	1.7	0.50
1-chloronaphthalene	5.56	8.13 <sup>5)</sup>	-	3.90 <sup>4)</sup>	15	81	61000
1-nitropyrene	6.07	7.89*	0.17	5.29 <sup>7)</sup>	13000	1.2	860
2-nitroanthracene	6.03	7.87*	0.11	4.23 <sup>7)</sup>	2800	3.6	460
9-nitroanthracene	5.98	7.88 <sup>5)</sup>	0.92	4.16 <sup>7)</sup>	1400	6.4	620
3-nitrofluoranthene	6.04	8.21*	0.44	5.15 <sup>7)</sup>	9200	1.3	1900
o-nitrotoluene	7.89	9.24 <sup>4)</sup>	-	2.30 <sup>8)</sup>	-	-	-
p-nitrophenol	7.48	9.10 <sup>4)</sup>	-	1.91 <sup>8)</sup>	-	-	-
nitrobenzene	7.61	9.88 <sup>5)</sup>	-	1.85 <sup>4)</sup>	-	-	-
nitromethane	7.40	11.08 <sup>4)</sup>	-	-0.33 <sup>4)</sup>	-	-	-
1-nitronaphthalene	7.50	8.59 <sup>5)</sup>	-	2.50 <sup>7)</sup>	-	-	-
p-nitroaniline	7.61	8.34 <sup>4)</sup>	-	1.39 <sup>8)</sup>	-	-	-
m-nitroaniline	7.58	8.31 <sup>4)</sup>	-	1.37 <sup>8)</sup>	-	-	-
o-nitroaniline	7.37	8.27 <sup>4)</sup>	-	1.85 <sup>8)</sup>	-	-	-

### 6-3 DFT 計算による気相中でのイオン化しきい値の決定

5種類の芳香族炭化水素 (1-ニトロピレン、1-クロロアントラセン、3-ニトロフルオランテン、5-クロロジベンゾスベラン、2-ニトロアントラセン) については、気相中のイオン化しきい値の報告がないため、Gaussian 03 プログラムを用いて、密度汎関数法 (DFT) であるB3LYP法により求めた。

DiLabioら<sup>9)</sup> は、一置換および多置換ベンゼンに関して、DFTによる気相中でのイオン化しきい値の計算値はかなり正確に実験値を再現できるが、計算値は実測値より低くなると報告している。計算値と実測値の誤差を見積もるために、既知のイオン化しきい値を持つ8種類の芳香族炭化水素に対して、同様のDFT計算を行った。結果を図6.3と表6.2に示す。

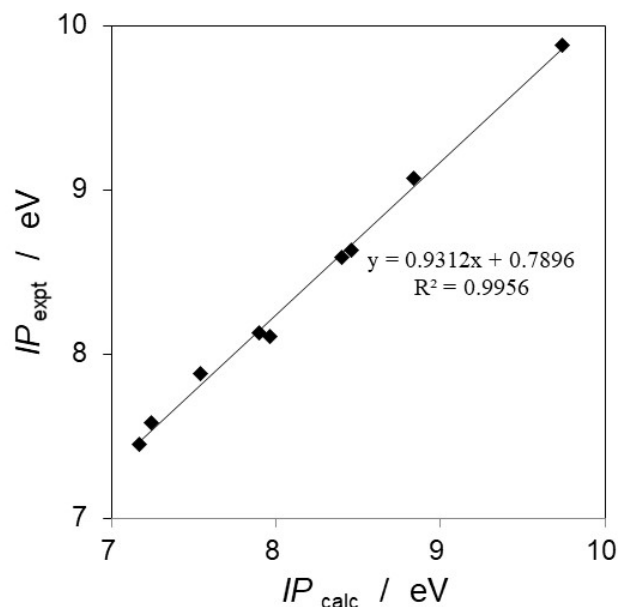


図 6.3 気相中の芳香族炭化水素のイオン化しきい値の計算値と文献値の関係

すべての計算値は実測値より 0.14~0.34 eV 小さく、計算値  $IP_{calc}$  と実測値  $IP_{expt}$  の関係は以下の式で表される。

$$IP_{expt} = 0.931 IP_{calc} + 0.790 \quad (6.2)$$

相関係数は  $R^2 = 0.996$  となり、高い相関が得られた。実測値のない5つの芳香族化合物に対して、計算値  $IP_{calc}$  を式(6.2)で補正した値を、corrected  $IP_{calc}$  値として表 6.2 に、気

相中のイオン化しきい値 ( $IP$ ) の計算値として、表 6.1 に示す。

表 6.2 気相中でのイオン化しきい値 ( $IP$ )

$IP_{\text{calc}}$  : 計算値、 $IP_{\text{expt}}$  : 実測値、corrected  $IP_{\text{calc}}$  :  $IP_{\text{calc}}$  を式(6.2)で補正した値

	$IP_{\text{calc}}$	$IP_{\text{expt}}$	corrected $IP_{\text{calc}}$
9-chloroanthracene	7.17	7.45 <sup>5)</sup>	
9,10-dichloroanthracene	7.24	7.58 <sup>6)</sup>	
9-nitroanthracene	7.54	7.88 <sup>5)</sup>	
1-chloronaphthalene	7.90	8.13 <sup>5)</sup>	
2-chloronaphthalene	7.96	8.11 <sup>5)</sup>	
1-nitronaphthalene	8.40	8.59 <sup>5)</sup>	
2-nitronaphthalene	8.46	8.63 <sup>5)</sup>	
chlorobenzene	8.84	9.07 <sup>5)</sup>	
nitrobenzene	9.74	9.88 <sup>5)</sup>	
2-nitroanthracene	7.60		7.87
3-nitrofluoranthene	7.97		8.21
1-nitropyrene	7.62		7.89
1-chloroanthracene	7.43		7.71
5-chlorodibenzosuberane	8.01		8.25

ベンゼン、ナフタレン、アントラセンのように、ベンゼン環の数  $n$  が増加すると、 $\pi$  平面の拡大、すなわち、共役系が大きくなり、極大吸収波長は長波長側にシフトする。同様に気相中でのイオン化しきい値 ( $IP$ ) はベンゼン環の数 ( $n$ ) の増加とともに、減少する。 $IP$  はベンゼン( $n=1$ ) 9.24 eV、ナフタレン( $n=2$ ) 8.14 eV、アントラセン( $n=3$ ) 7.44 eV、ピレン( $n=4$ ) 7.42 eV、ペリレン( $n=5$ ) 6.96 eV<sup>4)</sup>である。一般的には官能基の導入によって、芳香族化合物のイオン化しきい値は小さくなる。例外的に電子吸引基の導入のみが、芳香環の電子密度の低下を招き、イオン化しきい値を高くする。例えば、強い電子吸引基であるニトロ基を導入すると、気相中でのイオン化しきい値はベンゼン 9.24 eV、ニトロベンゼン 9.88 eV<sup>5)</sup>、ナフタレン 8.14 eV、ニトロナフタレン 8.59 eV<sup>5)</sup>である。本研究で求めた水面での芳香族炭化水素のイオン化しきい値も、ニトロ基の導入により高い値となった。例えば、アントラセン 5.71 eV に対して、2-ニトロアントラセン 6.03 eV、9-ニトロアントラセン 5.98 eV となった。

#### 6-4 吸着定数とオクタノール/水分配係数の関係

二章の式(2.2)～(2.5)に含まれる吸着平衡定数  $K_{ad}$  の大きさは吸着材と吸着質の相対的な親和力を表す。Joos ら<sup>10)</sup>の報告では、*n*-アルキルアルコール (C3–C10) は鎖長の増加により、吸着平衡定数が大きくなる。図6.4に *n*-アルキルアルコール(C3–C10)の Langmuir 吸着定数 (≡吸着速度定数/脱着速度定数)<sup>11)</sup> とオクタノール/水分配係数 ( $\log K_{ow}$ )<sup>4)</sup> の関係を示す。吸着平衡定数はオクタノール/水分配係数の増加とともに増加し、良好な直線関係を示した。また、dialkyl 1,3-dithiolan-2-ylidenemalonates の吸着定数 ( $K_{ad}$ ) はアルキル基の鎖長に比例して増加し、 $\log K_{ad}$  は  $\log K_{ow}$  と良好な相関があると報告されている<sup>11)</sup>。従って、二章の式(2.5)の  $K_{ad}$  を式(2.7)で  $K_{ow}$  に置き換えた。

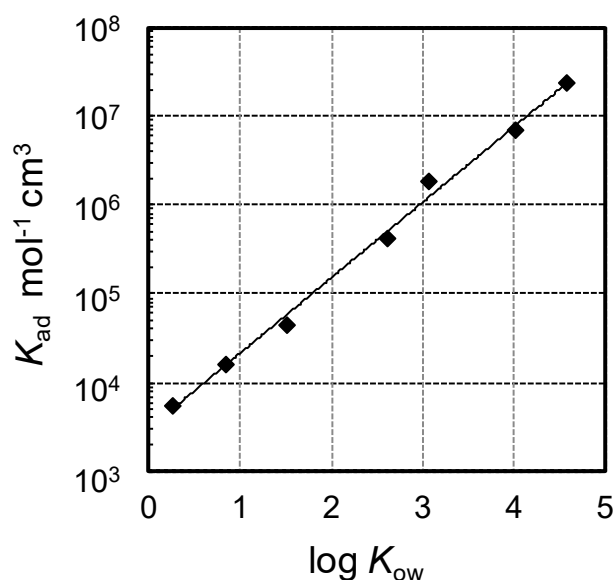


図6.4 *n*-アルキルアルコール(C3–C10)のLangmuir 吸着定数とオクタノール/水分配係数の関係

$K_{ow}$  の文献値のない3種類の芳香族炭化水素 (9,10-ジクロロアントラセン、1-クロロアントラセン、5-クロロジベンゾスベラン) に関しては、Chem3D Ultra 6.0計算プログラム(CambridgeSoft)を用いて、化学構造から $K_{ow}$ を計算した。計算結果を表6.1に示す。1-クロロアントラセンの計算値  $\log K_{ow} = 5.203$ は、9-クロロアントラセンの実測値  $\log K_{ow} = 5.27$ <sup>12)</sup> とほぼ等しく、計算値が実測値を精度良くに反映していることがわかる。

### 6-5 オクタノール/水分配係数とイオン化しきい値の関係

図6.5に17種類の芳香族分子のオクタノール/水分配係数とイオン化しきい値 ( $IP$  または  $E_{th}$ ) の関係を示す。一般的に芳香族化合物の共役系のサイズが大きくなると、 $\log K_{ow}$  は大きくなる<sup>13)</sup>。本研究で用いたベンゼン系芳香族炭化水素 ( $n=1$ ) の $\log K_{ow}$  は2.5以下、多環芳香族炭化水素 ( $n=2\sim 4$ ) では3.9以上であり、図6.5では、 $\log K_{ow}=3$  周りでデータが二分割されている。

$\log K_{ow}$  が大きくなると、気相中でのイオン化しきい値( $IP$ ) は減少する傾向にあるが、水面でのイオン化しきい値  $E_{th}$  は $\log K_{ow}$ と相関がなかった。これは水和の度合いが水面上分子のイオン化しきい値の差をキャンセルしたことを示しており、式(2.5)から式(2.7)に式を簡略化した理由でもある。

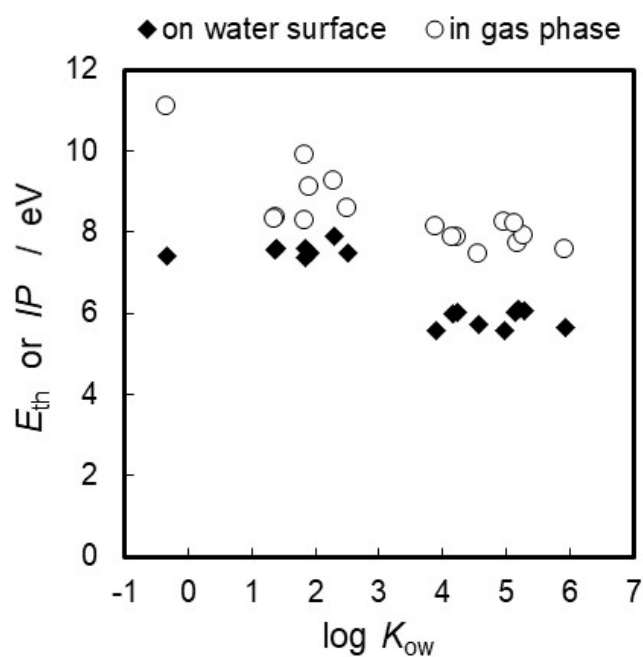


図 6.5 芳香族炭化水素のオクタノール-水分配係数  $\log K_{ow}$  と気相中または水面でのイオン化しきい値 ( $IP$  または  $E_{th}$ ) の関係

## 6-6 濃度依存性（水面・ヘキサン中）

Nd:YAGレーザーの第三高調波(355 nm) の2光子のエネルギーは7.0 eVに相当する。従って、このレーザーでは、イオン化しきい値が7.0 eV以上のニトロメタンやベンゼン誘導体は二光子イオン化されない。一方、イオン化しきい値が7.0 eV以下の9種類の多環芳香族炭化水素は二光子でイオン化される。9種類の多環芳香族炭化水素のうち、5-クロロジベンゾスベランと1-クロロナフタレンは355 nmでのモル吸光係数が小さいため、非共鳴二光子過程、他の7種類は共鳴二光子イオン化過程でイオン化される。

バルク中と水面での濃度を比較するために、水面上とヘキサン中で多環芳香族炭化水素の濃度依存性を測定した。例として、3種類の濃度依存性を図6.6に示す。光イオン化信号は1-3桁の濃度範囲で傾きが1に近い直線となった。多環芳香族炭化水素は水に溶けにくいため、バルクより水面に濃縮される。同じ化学種で比較すると、水面でのイオン化信号はヘキサン中と比較して3~10<sup>3</sup>倍大きくなった。ブランク信号（純水、ヘキサン）の揺らぎの標準偏差（ $\sigma$ ）の3倍の信号値（図6.6の破線）から、検量線を用いて検出限界の濃度を求めた。表6.1に検出限界の濃度を示す。

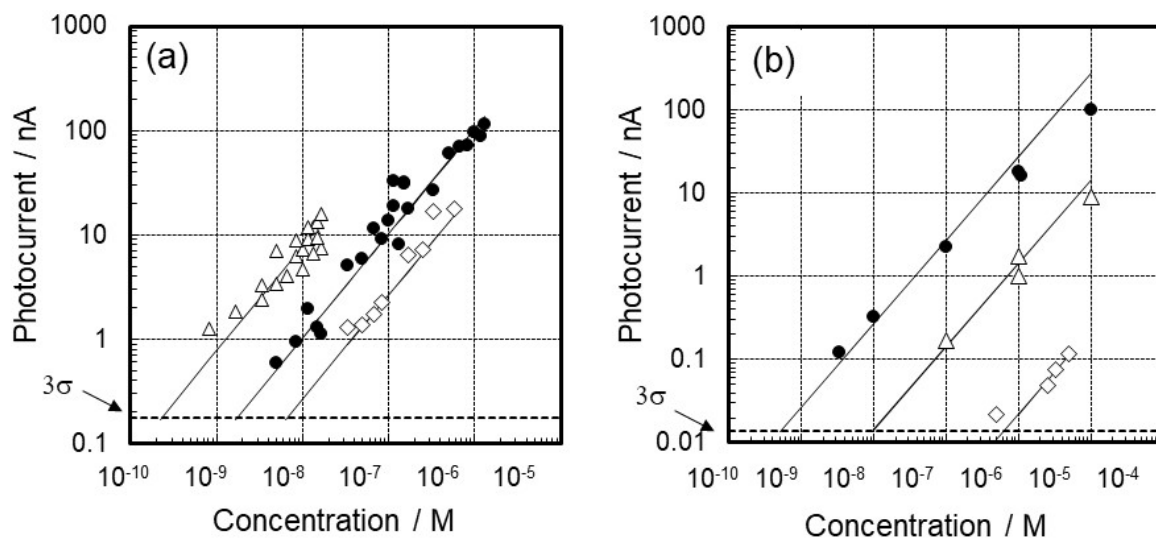


図 6.6 光イオン化信号の濃度依存性

(a) 水面 (b) ヘキサン中

$\Delta$  : 9,10-ジクロロアントラセン、 $\bullet$  : アントラセン、 $\diamond$  : 9-ニトロアントラセン

励起光 : Nd:YAG レーザー 第三高調波 (355 nm)

光イオン化セル : 容量 600  $\mu$ l、表面積 2.56  $\text{cm}^2$



### 6-7 検出限界と物性値の関係

水面での光イオン化の検出感度に影響する因子を検討するために、光イオン化信号の検出限界と、(1)余剰エネルギー、(2)モル吸光係数、(3)オクタノール/水分配係数との関係の考察を行った。

#### (1) 余剰エネルギー $E_{\text{excess}}$

光イオン化信号は余剰エネルギーの 2.5 乗に比例する。表 6.1 に 355 nm 励起で二光子イオン化したときの余剰エネルギーを示す。非共鳴二光子イオン化である 5-クロロジベンゾスベランと 1-クロロナフタレンは式(2.11)で、それ以外の共鳴二光子イオン化である多環芳香族炭化水素は式(2.12)を用いて計算した。水面での検出限界と余剰エネルギーの 2.5 乗の関係を図 6.7 に示す。両者に相関は見られなかった。

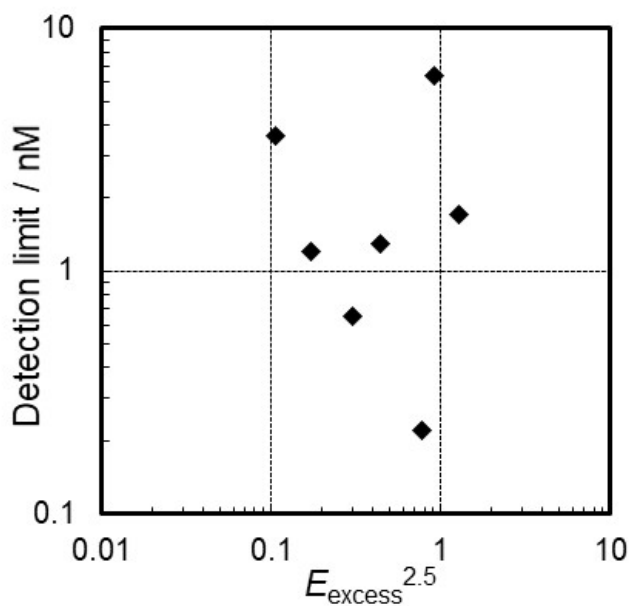


図6.7 水面での検出限界と余剰エネルギーの5/2乗の関係

(2)モル吸光係数 $\epsilon$

水面およびヘキサン中の検出限界と 355 nm でのモル吸光係数の関係を図 6.8 に示す。水面上、ヘキサン中のどちらに対しても、モル吸光係数が大きい分子ほど、高感度に検出できており、光イオン化効率が第一段階の光子吸収に依存することを示す。本法を用いた類似の依存性は溶液中<sup>14,15</sup>、金属表面上<sup>16</sup>、液滴上<sup>17</sup>、水面上<sup>18</sup>で報告されている。

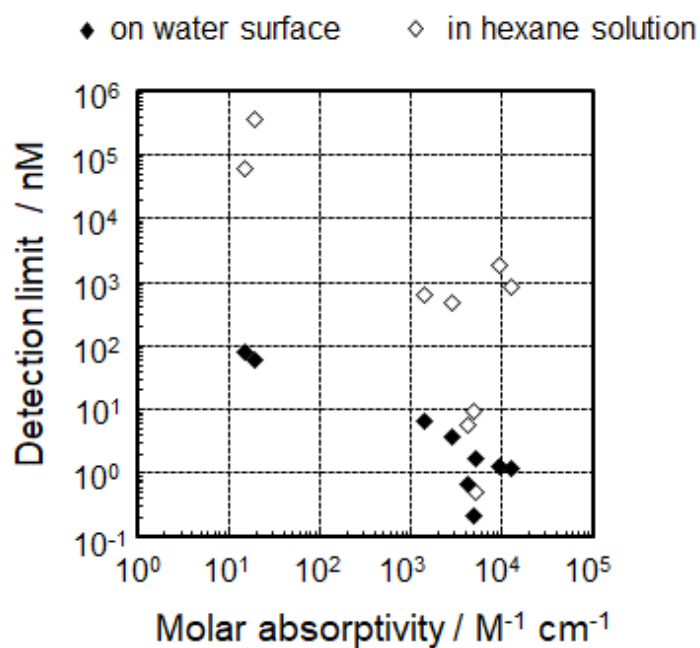


図 6.8 水面とヘキサン中の検出限界と 355nm でのモル吸光係数の関係

### (3) オクタノール/水分配係数 $K_{ow}$

図6.9に示すように、水面での検出限界はオクタノール/水分配係数に依存し、オクタノール/水分配係数が大きくなるとともに、検出限界は小さくなった。高い $\log K_{ow}$ を持つ化学種は水への溶解度が低く、水面に濃縮されるため、光イオン化信号が大きくなる。

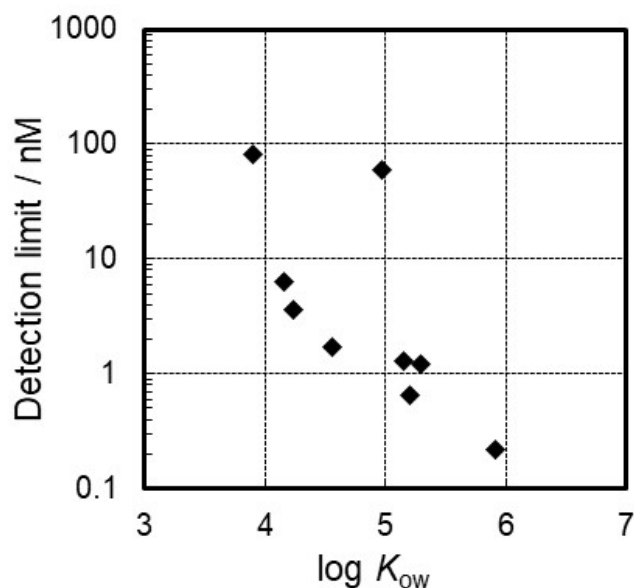


図 6.9 水面での検出限界とオクタノール/水分配係数  $\log K_{ow}$  の関係

以上、(1)~(3)から、オクタノール/水分配係数とモル吸光係数が水表面での光イオン化信号の検出感度に対して、重要なパラメーターであることがわかった。図6.10に9種類の多環芳香族炭化水素の検出限界とモル吸光係数とオクタノール/水分配係数の積 ( $\epsilon \times K_{ow}$ ) の関係を示す。両者は良好な直線関係であり、式(2.7)の妥当性を証明している。

本研究の表面技術はモル吸光係数とオクタノール/水分配係数が大きいとき、すなわち、レーザー光波長を吸収し、水に溶けにくい、すなわち、表面吸着性の高い化学種の検出に有効であることを意味する。

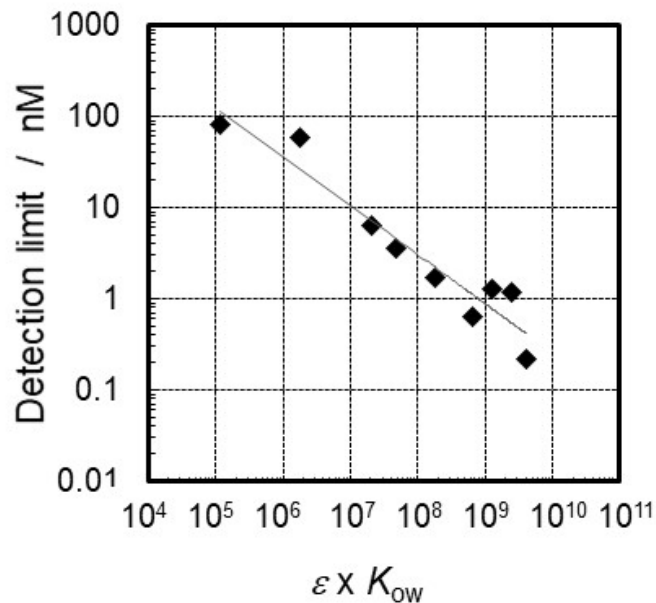


図 6.10 9 種類の多環芳香族炭化水素の検出限界と  
 モル吸光係数とオクタノール/水分配係数の積( $\epsilon \times K_{ow}$ )の関係<sup>19)</sup>

### 6-8 まとめ

本章では環境汚染物質である塩素化及びニトロ芳香族炭化水素を用いて、レーザー二光子イオン化の検出感度に寄与する物性値を明らかにすることを目的とした。

物性値の一つである水面上のイオン化しきい値はシンクロトロン放射光を用いた一光子イオン化スペクトル測定から決定し、その値から余剰エネルギーを計算した。他の物性値は文献値または計算値を用いた。具体的には、気相中のイオン化しきい値は DFT 計算、オクタノール-水分配係数は Chem3D Ultra 6.0 計算プログラムにて求めた。モル吸光係数は吸収スペクトルを測定し、355nm での吸光度から値を求めた。

検出感度と多環芳香族炭化水素の物性値（余剰エネルギー、モル吸光係数、オクタノール/水分配係数）を検討したところ、検出感度は、余剰エネルギーと相関はなく、モル吸光係数とオクタノール/水分配係数が大きいほど、高くなった。また、水面上の検出感度はヘキサン中のそれと比較すると、3~10<sup>3</sup>倍高く、本法が水面検出に有利であることを示した。更に、検出限界はモル吸光係数とオクタノール/水分配係数の積と良好な直線関係があることを見出した。これは本法がレーザー光波長を吸収し、表面吸着性の高い分子を検出するのに有効であることを意味する。この新しい指標は水面上に存在する未測定分子の検出限界の見積もりや、例えば、環境試料中のどのタイプの

分子が対象分子の検出を妨害するのかの予測に役立つ。大気から水への環境汚染分子の取り込みは、重要な環境問題である。本法の深さ分解能や検出感度はSHG法、SFG法および蛍光技術とは異なる。様々な表面検出技術を比較することで、水面の理解が一層深まると期待される。

## 参考文献

1. P. G. Wilkinson, H. L. Johnston, *J. Chem. Phys.*, 1950, **18**, 190-193.
2. J. Casanovas, R. Grob, D. Delacroix, J. P. Guelfucci, D. Blanc, *J. Chem. Phys.* 1981, **75**, 4661-4668.
3. 前田祐希、平成 17 年度九州大学大学院総合理工学府修士論文。
4. CRC Handbook of Chemistry and Physics, 78th ed., D. R. Lide and H. P. R. Frederikse, CRC Press, New York, 1997, p.10-222-10-234, p.16-39-16-42.
5. L. Klasinc, B. Kovac, H. Gusten, *Pure Appl. Chem.*, 1983, **55**, 289-297.
6. D. G. Streets, T. A. Williams, *J. Elec. Spec. Relat. Phenom.*, 1974, **3**, 71-81.
7. D. J. Kielhorn, U. Wahnschaffe, I. Mangelsdorf, Selected nitro-and Nitro-oxy-polycyclic aromatic Hydrocarbons, Environmental Health Criteria 229, 2004.
8. C. Hansch, A. Leo, D. Hoekman, *Exploring QSAR - Hydrophobic, Electronic, and Steric Constants*, Washington D.C., American Chemical Society Professional Reference Book, 1995.
9. G. A. DiLabio, D. A. Pratt, J. S. Wright, *Chem. Phys. Lett.*, 1999, **311**, 215-220.
10. G. Bleys, P. Joos, *J. Phys. Chem.*, 1985, **89**, 1027-1032.
11. M. Uchida, T. Kasai, *J. Pesticide Sci.*, 1980, **5**, 553-558.
12. K. K. Siigur, T. Nielsen, C. Gron, P. E. Hansen, C. Helweg, K. E. N. Jonassen, O. Jorgensen, U. Kirso, *J. Environ. Qual.*, 2001, **30**, 526-537.
13. M. M. C. Ferreira, *Chemosphere*, 2001, **44**, 125-146.
14. S. Yamada, K. Hino, K. Kano, T. Ogawa, *Anal. Chem.*, 1983, **55**, 1914-1917.
15. T. Ogawa, M. Kise, T. Yasuda, H. Kawazumi, S. Yamada, *Anal. Chem.*, 1992, **64**, 1217-1220.
16. T. Ogawa, T. Yasuda, H. Kawazumi, *Anal. Chem.*, 1992, **64**, 2615-2617.
17. T. Ogawa, S. Sumi, T. Inoue, *Anal. Sci.*, 1996, **12**, 455-458.
18. T. Inoue, K. Masuda, K. Nakashima, T. Ogawa, *Anal. Chem.*, 1994, **66**, 1012-1014.
19. M. Sato, Y. Maeda, T. Ishioka, A. Harata, *Analyst*, 2017, **142**, 4560-4569.

## 第七章 総括

本研究では、レーザー二光子イオン化法を用いて、水面上に存在する環境汚染物質の芳香族炭化水素を観測することで、水面特性の考察や水面上分子の状態分析を行った。吸光性分子を高感度に検出できるレーザー二光子イオン化法は化学種選択性、水面選択性に優れた手法である。本研究では、他の分光学的手法では観測が困難であった低濃度領域での測定を中心とした。具体的には、水面での化学種の酸解離定数を決定し、バルクのそれと比較することで、水面極性について考察した。次に、水面上化学種の会合体形成や分子配向変化を議論した。最後に、検出感度と各種化学種の物性との相関から、検出感度を決定する因子について検討し、予め検出感度を予測する新しい指標を提案した。以下にその結果をまとめる。

### (1) 水溶液特性（共存塩と pH）依存性

水面上にピレン誘導体を展開後、イオン化信号の時間依存性を測定することで、水面から水中へのピレン誘導体の溶解過程を観測した。その結果、溶解過程は水面、バルクの pH やピレン誘導体の酸塩基解離平衡に依存することがわかった。

共存塩（イオン強度）濃度依存性では、塩化ナトリウムの増加に伴い、ピレンスルホン酸ナトリウムのイオン化信号は増加したが、共存塩の影響は小さかった。

次に、弱酸のピレン酪酸と弱塩基のアミノピレンのイオン化信号の pH 依存性を測定し、それぞれ水面での酸解離定数、分配係数、表面濃度を決定した。実験は表面の pH とバルクの pH の差を小さくするため、高イオン強度条件下で行った。水中でアニオンとして存在するピレン酪酸では、水面での酸解離定数はバルクの酸解離定数より大きく、水中でカチオンとして存在するアミノピレンでは、その逆となった。この結果は、中性種が水面に存在し、イオン種が水中に存在する方が安定であり、水面の極性がバルクの極性より小さいことを示している。アミノピレンの分配係数はピレン酪酸のそれより小さく、表面吸着性が低い。アミノピレンでは、単分子膜の 1/100～1/1000 程度という極めて低い表面濃度での測定に成功しており、本法が水面分子を高感度に検出できることを明らかにした。

### (2) 分子配向・会合状態の観測

水面に不溶性のピレンヘキサデカン酸を Langmuir トラフに展開し、水面圧縮により表面濃度を制御し、イオン化信号を観測した。イオン化信号の濃度依存性では、エキ

シマーの存在が確認された濃度を超えると、傾きが変化し、エキシマー生成がイオン化信号に影響していることを示した。次にエキシマーの影響のない被覆率 0.006~0.2 の低濃度範囲において、p 偏光入射と s 偏光入射のときの信号比の濃度依存性から、分子間相互作用の少ない疎な表面濃度領域においても、水面に対するピレン環の傾きが濃度の増加とともに変化することを示した。

### (3) 検出感度に寄与する物性値の検討

測定対象物質は 17 種類の塩素化およびニトロ芳香族炭化水素とした。物性値として水面でのイオン化しきい値は、シンクロトロン放射光による一光子イオン化スペクトル測定から求め、その値から余剰エネルギーを計算した。他の物性値（気相中でのイオン化しきい値、オクタノール/水分配係数、モル吸光係数）は文献値または計算値を用いた。

次に水面でのイオン化しきい値から、励起光である Nd:YAG レーザーの第三高調波 (355 nm) で二光子イオン化する多環芳香族炭化水素 9 種類に関して濃度依存性を測定し、検出限界を算出した。水面上と溶液中の検出感度の比較のために、同様の実験をヘキサン中でも行い、ヘキサン中の検出限界を算出した。

水面とヘキサン中での検出限界を比較すると、水面の方がヘキサン中よりも  $3\sim 10^3$  倍検出感度が高かった。本法は水面吸着性の高い多環芳香族炭化水素に対しては、溶液中より水面での検出が有利であることを示す。次に、検出限界と各物性パラメータの関係を検討した。検出感度は余剰エネルギーと相関はなく、モル吸光係数およびオクタノール/水分配係数が大きいほど、高くなった。検出限界はモル吸光係数とオクタノール/水分配係数の積と良好な直線関係を示した。本法はレーザー光波長を吸収し水面吸着性の高い分子を検出するのに有効であることを意味する。

以上、レーザー二光子イオン化法によって、水面環境の解明と水面上分子の状態分析を試みた。本法の深さ分解能、検出感度及び高感度に検出可能な化学種は他の代表的な水面計測手法である SHG 法、SFG 法や蛍光法とは異なる。現在は、実用に適した波長可変レーザーも存在し、目的分子に最適な波長選択も可能となっている。様々な水面検出技術を駆使し、実験・計算の多方面から水面の観測及び評価を積み重ねることにより、身近であるにもかかわらず、未だ謎多き水面特性の解明に近づくと考えられる。

## 謝辞

本研究において、長きに渡って適切なお指導と数多くの有益なお助言をしていただいた原田明教授に深く感謝いたしますとともに、御礼申し上げます。

本論文の主査となっただき、数多くの有益なお助言とお指導をいただいた古屋謙治教授に心より深く御礼申し上げます。

本論文の副査を引き受けていただき、様々な観点から適切なお助言をいただきました濱本貴一教授に厚く御礼申し上げます。

興味深い研究テーマを与え、有益なお助言とお指導、叱咤激励をしていただいた小川禎一郎名誉教授に厚く御礼申し上げます。

本研究を遂行するに当たり、様々なお助言をいただきました石岡寿雄助教、近畿大学の河津博文教授、東京工業大学の籀野嘉彦名誉教授に心より深く感謝申し上げます。

研究に協力していただいた海江田毅さん、大向孝信さん、赤岸(石田)浩美さん、前田(平島)祐希さんに深くお礼を申し上げます。

小川研究室・籀野研究室・原田研究室で共に過ごした学生の皆さんには、心から感謝します。

最後に、研究を続けていくことを応援してくれた家族に感謝します。

令和4年2月