

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 :

氏 名 : 磯田 美紀

Name

論 文 名 : 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

Title

区 分 : 乙

Category

論 文 内 容 の 要 旨

Thesis Summary

水表面は特異な性質を持つことが知られており、水面に存在する分子の状態や特性の理解は物理・化学・生物学に新しい知見をもたらすことが期待できる。昨今、計算技術の進歩により、水面を理論的に研究する論文は著しく増加している。しかしながら、実験手法が限られるため、実験によって水面を研究・考察する報告例は著しく少なく、新たな水面観測手法が求められている。

そこで本研究では吸光性分子のみを高感度に検出できるレーザー二光子イオン化法に注目した。この方法はレーザー照射により水面上分子をイオン化し、その際に放出された電子を電流信号として検出する手法である。電子の平均自由行程は表面から数 nm であるため、深さ分解能にも優れる。

環境中の多環芳香族炭化水素 (PAH) は水に難溶性のため気相中よりも雨、霧、海などの表面に濃縮吸着して存在する。PAH の検出には、通常は蛍光検出が用いられるが、蛍光法では水面選択性に劣る。代表的な水面計測法である第二高調波発生法や和周波発生法では感度不足である。従って、レーザー二光子イオン化法は水面上の PAH を観測するのに、最適な方法であるといえる。

本研究では、レーザー二光子イオン化法を用いて水面上の PAH を観測することで、水面の極性についての考察や水面上会合体形成、そして、これまで他の水面計測法で観測することが困難であった低濃度領域での分子配向について議論する。最後に、検出感度と各種化学種物性との相関から検出感度と相関のあ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の提案をする。

レーザー二光子イオン化法は水面からの深さ分解能や高感度検出可能な化学種が他の水面計測法と異なり、特に低濃度領域の表面分子観測に秀でているという特徴を持つ。本法を含めた様々な実験手法や計算科学を駆使して、水面上での化学種の挙動や水面の特異な性質そのものを理解することは、物質科学・生命工学・地球科学といった広範な分野へ波及効果を持つと期待される。

第一章では、水表面の観測手法として、代表的な第二高調波発生法、和周波発生法、レーザー誘起

蛍光法等と、レーザー二光子イオン化法の説明とそれらの比較を行った。次に、測定対象物質である芳香族炭化水素の性質、環境汚染の現状等について述べた。最後に、レーザー二光子イオン化法を用いて、水面環境の考察、水面分子の状態分析、イオン化信号と関連のある物性パラメータの検討を行うことを本研究の目的として掲げた。

第二章では、光イオン化の原理や共鳴二光子イオン化法の利点、光イオン化信号強度や検出限界、イオン化しきい値を決定するパラメータについて述べた。

第三章では、レーザーを用いた二光子イオン化及びシンクロトロン放射光を用いた一光子イオン化実験装置を説明した。次に、試料の芳香族炭化水素や溶媒を記載し、芳香族炭化水素の水面への展開方法を述べた。

第四章では、水面でのピレン誘導体の酸解離定数と分配係数を決定することで、水面環境の考察および表面濃度の見積りを行った。弱酸のピレン酪酸では、水面での酸解離定数はバルクの酸解離定数より大きく、弱塩基のアミノピレンでは、その逆となった。この結果は中性種が水面に、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。また、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、表面吸着性が低いことがわかった。アミノピレンでは、単分子膜の $1/100 \sim 1/1000$ 程度の表面濃度での測定に成功し、本法が水面分子を高感度に検出できることを示した。

第五章では、水面上での疎水性分子(ピレンヘキサデカン酸)の会合状態および配向状態を論じた。具体的には、エキシマーの有無により、イオン化信号の濃度依存性の傾きが変化することを確認し、低濃度範囲での偏光依存性から、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増加とともに、変化することを示した。

第六章では、イオン化信号に影響する化学種の物性を把握する目的で、本法での PAH の検出限界と化学種物性の相関を調べた。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た実験値、他の物性値は文献値または計算値である。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。PAH は水面に吸着しやすいため、ヘキサン中よりも水面の方が $3 \sim 10^3$ 倍感度が良かった。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。本法がレーザー波長を吸収し、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。

第七章では本研究で得られた結果をまとめ、総括として述べた。