

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 2 年 5 月 29 日現在

機関番号：17102

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2017～2019

課題番号：17K19141

研究課題名（和文）水面分子科学の開拓：深紫外共焦点レーザー分光顕微鏡の開発と半水和クラスターの観測

研究課題名（英文）Pathfinding water-surface molecular science: Development of deep-ultraviolet laser-excitation confocal microscope for observing hemihydrate clusters

研究代表者

原田 明 (Harata, Akira)

九州大学・総合理工学研究院・教授

研究者番号：90222231

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 4,800,000円

研究成果の概要（和文）： 化学反応により環境毒性が誘発される比較的小さな芳香族化合物（ビフェニル、ナフタレン、ベンゼン等）およびそれらが原料となる反応生成物が、日常的にありふれている水面でどのような挙動をしているかについては、水面選択的かつ極微量（被覆率～10のマイナス6乗）でも観測できる優れた方法が無いために不明である。そこで、新規な高感度観測法として、深紫外光励起により紫外可視蛍光スペクトルの偏光面選択的な観測が可能である共焦点レーザー分光顕微鏡を開発し、これら芳香族化合物の水面上への集まり方などを観測した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

水面分子科学という新分野の開拓を目指して、そのために不可欠な新規計測法を提案できたことに学術的意義がある。水面を対象とする実験系はヴァリエーションに優れる。分子の供給が溶液中からも行われること、溶媒の液性の制御方法に多様性があることは、真空系での実験には無い特徴である。最もありふれた不均一場である水面を対象とした新しい化学の領域は、環境科学の発展につながるという社会的意義がある。水面選択的な観測能と高感度を前提条件として、比較的小さな芳香族化合物も観測対象にできる汎用性も併せ持つ計測手法として、紫外可視蛍光スペクトルの偏光面選択的な観測が可能である共焦点レーザー分光顕微鏡を開発した。

研究成果の概要（英文）： New types of confocal ultraviolet-fluorescence microscopes are developed for surface-selectively observing small aromatic molecules adsorbed on the water surface. The small aromatics such as biphenyl, naphthalene, benzene, and so on as well as their chemical reaction products in our surrounding environment are sometimes toxic and tend to concentrate on the water surface although surface density of these molecules are still as low as 10 to the power of -6 coverage. Thus, a highly sensitive and surface-selective observation method, namely confocal fluorescence microscope, is essential to investigate their behaviors, while excitation of deep-ultraviolet absorption bands is important to observe ultraviolet-fluorescence from the target molecules. Ultraviolet-fluorescence from biphenyl and other aromatic molecules adsorbed on the water surface is successfully observed. Polarization-dependence is tested with a z-polarizer.

研究分野：分析化学

キーワード：共焦点レーザー分光顕微鏡 深紫外励起 紫外可視蛍光スペクトル 偏光 水面 二光子励起 多環芳香族 水面分子科学

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

(1) 水面(気水界面)は最も身近な不均質系の一つである。しかし、気液界面で起こる化学反応の理解と制御、特に分子論的な観点からの理解は、気相反応はもとより溶液内反応に比べて極端に遅れている。最大の問題は、観測手段が限られ界面の構造やそこでの溶質分子特性の理解が進んでいないことにある。

(2) 水面吸着化学種についてはその場、高感度測定が本質的である。特に、ベンゼンを初めとする紫外域にしか光吸収を持たない小さな芳香族分子(分子量 <200)は、重要度が高く、極微量であっても環境毒性が無視できず、環境中において水面に濃縮する傾向を持つ等々にも関わらず、極低濃度における水面その場での観測事例のまとまった報告は無い。

(3) 近年盛んに開発されてきた非線形光学現象を用いた表面選択的な化学種の観測手法(表面光和周波発生法、表面光第二高調波発生法など)は感度不足である。

(4) 水面吸着した微量化学種の観測手法として、申請者らは、蛍光性化学種に対しては共焦点レーザー蛍光法を、また、蛍光性を持たない化学種に対しても利用できるレーザー多光子イオン化法を開発・適用してきた。しかし、前者は紫外域にしか光吸収を持たない化学種を対象としている研究の例が無く、後者は非線形分光法には1~2桁程度勝るとはいえ幾分感度不足である。また、両者とも、分子配向を議論する手法となっていない。

2. 研究の目的

(1) 深紫外励起・紫外可視蛍光スペクトルの偏光面選択的な観測が可能な共焦点レーザー分光顕微鏡を開発する。

(2) 水面に吸着した極微量(分子密度 ~ 1 分子/ μm^2 、被覆率 $\sim 10^{-6}$)の小分子量(分子量 <200)芳香族化合物を主要なターゲットとして、測定・解析する。装置開発の目標として、最も単純な芳香族化合物であるベンゼンとその誘導体を、水面に吸着した状態を選択的に、高感度観測の対象とできることを目指す。

(3) 主な観測対象は多環芳香化合物とする。有する官能基にもよるが、これらの化学種が水面吸着した状態にあるとき、バルク中にある時とは異なって完全に水和しきっていない状態(半水和状態と呼ぶ)にあると考えられる。動的挙動を解析することで、水面分子のダイナミクスを分子論的に理解するための、また、水面化学反応を理解するための、新規な実験手法を確立する。実験データに基づき、水面分子科学とでもいふべき新研究分野の開拓を図る。

3. 研究の方法

(1) 研究の根幹となる柱は、「偏光面選択的深紫外励起・紫外可視蛍光観測共焦点レーザー顕微鏡開発」であり、成否を決定づけるものである。この装置開発には2つのポイントがある。

(i) 対象とする化学種(ベンゼン等)に合わせた深紫外波長可変レーザー光源の利用。

(ii) 深紫外~紫外波長域で用いることが可能な共焦点光学系の試作。

(2) 重要な観測対象であるベンゼンの蛍光励起波長は220nm~280nmの範囲に、蛍光発光波長は260~350nmの範囲にある(シクロヘキサン中)。この波長帯に対応できる装置が必要となる。水面分子観測用に自作した可視光励起型の共焦点レーザー蛍光顕微鏡をベースに改良を加えた。

(3)(i) に関しては、主にTi:サファイアレーザーの第3高調波(240~313nm)を用いて対応した。また、研究遂行に伴って、表面選択性を向上させるために多光子励起を利用するという着想に到り、第2高調波(420~470nm)の2光子励起、基本波(760~880nm)の2光子励起および3光子励起を利用する可能性も検討した。

(4)(ii) に関しては、紫外用光学素子が不可欠である。主要問題は対物レンズ性能にあり、紫外光の透過率が高く、開口数が大きく、色収差が少ないレンズ系が必要で、主に2種類の対物レンズを用いた。一方は紫外対応のガラスレンズ系を用いた紫外対物レンズ(特注品)であり、他方は反射型の対物レンズである。多光子励起の検討では、可視域の観測に用いる一般的な対物レンズを用いて検討した。検出部として、ファイバー入力型でイメージインテンシファイア付CCD検出器をつけた分光器を用いた。これは紫外域から可視域に渡って十分な感度を持っている。

(5) 分子配向を紫外光対応のz-偏光子(特注品)を用いて検討した。これにより液面に垂直な遷移モーメントを持つ化学種と液面に平行な遷移モーメントを持つ化学種を分けて観測できる。

(6) 水面上に適切な分子密度となるように散布した芳香族化合物を主な観測対象とした。ピフェニル、ナフタレン、アントラセン、ピレン等を主に検討した。後者の2つは、多光子励起での検討にも用いた。

4. 研究成果

(1) 開発した偏光面選択的深紫外励起・紫外可視蛍光観測共焦点レーザー顕微鏡の概略図と写真を図1に示した。

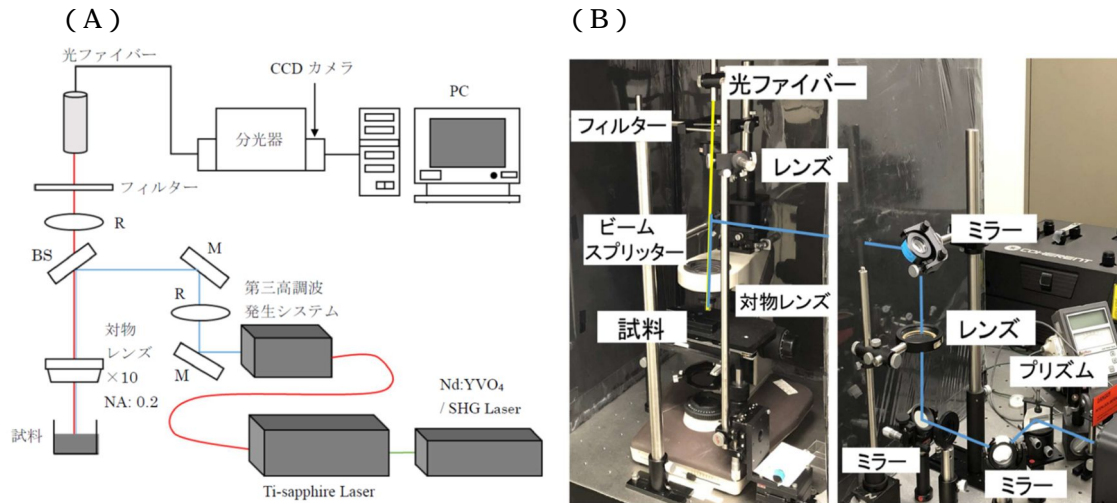


図1 深紫外励起・紫外可視蛍光観測共焦点レーザー顕微鏡の概略図(A)と写真(B)
 対物レンズに深紫外用(倍率10倍、開口数0.2)を用いた場合。対物レンズの上方に紫外z-偏光子(λ=266nm用4分割半波長板)を挿入し、励起レーザー光の偏光面とのなす角度を調整することで偏光面選択的測定を可能とした(図中には示していない)。写真(B)中の青線が励起レーザー光の光路を、黄色線で蛍光の光路を示した。M: ミラー、R: レンズ、BS: ビームスプリッター、PC: パーソナルコンピュータ。

(2) 図2と3に、開発した顕微鏡を用いて、水面に散布したナフタレンの紫外蛍光を観測した結果を示した。対物レンズの焦点位置を水面に対して変えて測定した結果である図2、水面散布後の規格化した蛍光スペクトルの経時変化を示した図3とともに、開発した共焦点顕微鏡が紫外域の蛍光発光スペクトルを表面選択的に観測できていることが示されている。

(3) 図2に示される様に、水面上に散布されたナフタレンの蛍光スペクトルは、水面上に焦点が一致したときに強い。ナフタレンの水面での濃度が高いことが示されている。また、図3に示される様に水面吸着した場合のナフタレンの蛍光スペクトルは、ガラス表面上に散布された場合のスペクトルとも異なり、かつ、時間と共に変化する。経時的な状態変化が観測できている。

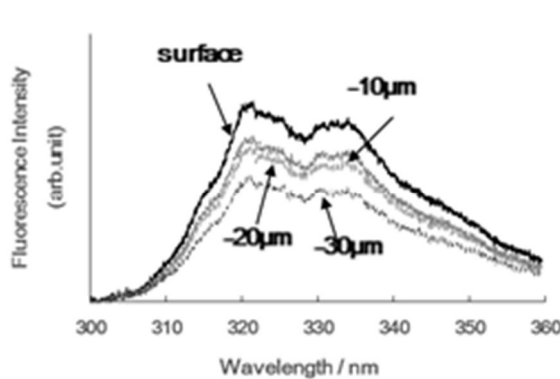


図2 水面散布したナフタレンの蛍光スペクトル。対物レンズの焦点位置依存性。

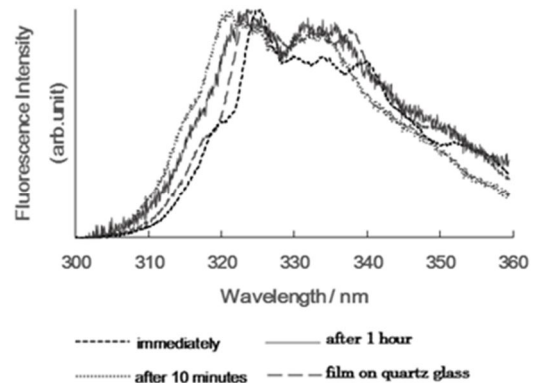


図3 水面散布したナフタレンの規格化蛍光スペクトルの経時変化。

< 引用文献 >

- 原田 明、ぶんせき、2006年4号 146~151頁
- Xue-Ying ZHENG, Mika WACHI, Akira HARATA and Yoshihiko HATANO, Spectrochimica Acta Part A, 2004年60巻5号 1085~1090頁
- Miki SATO, Hiromi AKAGISHI, Akira HARATA and Teiichiro OGAWA, Langmuir, 2001年17巻26号 8167~8171頁
- 森田 勇貴、九州大学工学部エネルギー科学科卒業研究論文(2019年3月)

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計2件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 森田 勇貴、磯田 美紀、原田 明
2. 発表標題 深紫外光励起共焦点蛍光分光法による水面吸着芳香族化学種の状態解析
3. 学会等名 第56回化学関連支部合同九州大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Yuki MORITA, Miki ISODA, Akira HARATA
2. 発表標題 Analysis of Aromatic Compounds Adsorbed on the Surface of the Water Using a Confocal Ultraviolet-Fluorescence Microscope
3. 学会等名 21st Cross Straits Symposium on Energy and Environmental Science and Technology (CSS-EEST) (国際学会)
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

九州大学大学院総合理工学府物質理工学専攻 原田・藪下研究室 http://www.mm.kyushu-u.ac.jp/lab_07/ 「原田 明」教育研究関連のデータベース http://www.mm.kyushu-u.ac.jp/lab_07/members/harata/AHDB_01.html
--

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究協力者	磯田 美紀 (ISODA Miki) (70467885)	九州大学・大学院総合理工学府・技術専門職員 (17102)	

6. 研究組織（つづき）

	氏名 (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究 協力 者	森田 勇貴 (MORITA Yuki)	九州大学・大学院総合理工学府 (17102)	