

科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成25年5月27日現在

機関番号：17102

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2011～2012

課題番号：23655067

研究課題名（和文） 水面分子クラスター化学の開拓

研究課題名（英文） Study for Water-Surface Cluster Chemistry

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

研究成果の概要（和文）：実験データに基づき、水面分子クラスター化学とでもいうべき新研究分野の開拓を図ることを目的とした。具体的には、紫外光励起共焦点蛍光分光顕微鏡を開発して用い、“水面に吸着した小分子量 (<300) の有機化合物は、極微量であっても水面上ではクラスターを形成する”ことを実験的に検証すべく、芳香族化合物や色素を観測対象として検討を進めた。“紫外光励起共焦点蛍光分光顕微鏡の開発”を目指し、高出力キセノン光源と全反射励起を用いて新たに設計・試作したセミ共焦点蛍光顕微鏡装置について、波長分解能、波長再現性等を評価した。特に、水面選択的に蛍光励起スペクトルを測定する汎用手法が皆無であることに注目して、光源の分光強度および蛍光分光感度の補正をし、250～500nm 帯で波長可変という特徴を持つ装置として完成した。“水面吸着芳香族化合物の測定と状態解析法の開発”について、ピレンをターゲットに絞り、吸収・発光特性の溶媒依存性を検討し、水面吸着分子に特有なスペクトルが観測できることを確認した。水面 pH の新規決定法を提案し、pH の測定範囲を酸性側から中性～塩基性領域まで拡大した。研究成果の一部は国内・国際学会等で発表済みであり、一部はより詳細な検討を必要とする課題としてまとめている。

研究成果の概要（英文）： The aim of this study is to establish water-surface cluster chemistry, based on the experimental data. An ultraviolet-excitation confocal fluorescence microscope is newly developed to confirm that organic molecules form cluster on the water surface even if the molecules have a smaller molecular weight than 300 and are spread with an extremely low surface density. A semi-confocal microscope has been designed and developed, which covers excitation wavelength ranging from 250 nm to 500 nm to observe surface-selective excitation spectra. Polycyclic aromatic hydrocarbon was selected as target molecules. The semi-confocal microscope utilizes excitation with monochromated high-power Xe-lamp in the total internal reflection geometry. Performance of the microscope was evaluated. Surface-specific spectra were observed for some chemicals including pyrene. New method for determining surface-pH was proposed. Some of the results are presented in academic domestic and international conferences and the other parts were summarized as matters to be under further investigation.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	3,100,000	930,000	4,030,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学・分析化学

キーワード：機器分析

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(1) 化学反応の理解と制御、特に微視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も極端に遅れている。観測手段に限られ、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が最大の問題である。水面吸着化学種についてはその場、高感度測定が本質的に重要である。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<300）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の特性を有するにも関わらず、極低濃度における水面その場での観測事例の報告は皆無である。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、単分子層以下の表面吸着量の状態での解析には感度不足である（原田、ぶんせき、2006年4号146頁）。

(2) 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（Zheng, Harata 他, *Spectrochim. Acta Part A*, 2004年60巻1085頁）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（Sato, Harata 他, *Langmuir*, 2001年17巻8167頁）を開発・適用してきた。しかし、前者で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例は無い。後者は、非線形分光法には1~2桁程度勝るものの、感度不足である。また、両者ともいまだ、分子配向を議論する手法とはなっていない。

2. 研究の目的

(1) 本研究は、実験データに基づき、水面分子クラスター化学とでもいべき新研究分野を開拓する試みである。具体的には、紫外光励起共焦点レーザー蛍光分光顕微鏡を開発し、開発した装置等を用いて、水面吸着分子をその場観測し、水面分子の化学的特徴、水面の化学反応場としての特徴を明らかにすることを目的とする。

(2) 特に、水面に吸着した小分子量（<300）の有機化合物は、極微量であっても水面上ではクラスターを形成することを実験的に

証明し、その状態を解析することを課題の一つとした。ここで極微量とは、吸着分子密度 ~ 1 分子/ μm^2 （被覆率 $\sim 10^{-6}$ ）程度で、通常、溶質分子間に相互作用は無いと信じられている低濃度域である。このために、まず、基本的な芳香族化合物（ベンゼン、ピレン、ペリレン等）を観測対象とし、新規実験手法の確立を図った。

(3) 共焦点レーザー蛍光分光顕微鏡の水面観測手法としての応用展開の一つとして、“水面のpHがバルクのpHより高いか、低い”という相反する議論に結論を出すべく、水面pHを決定する新しい手法を提案する。

3. 研究の方法

(1) 紫外光励起共焦点レーザー蛍光分光顕微鏡を開発し、水面に極微量散布された小分子量（<300）芳香族化合物が水面上ではクラスターを形成することを実験的に証明し、その状態を解析する。まず、最も基本的な芳香族化合物（ベンゼン、ピレン、ペリレン等）を観測対象とし、その誘導体へと展開することで、水面分子挙動を分子論的に理解するための実験手法を確立する。

(2) 次の3つを柱として研究を遂行し、成果は逐次発表する。(I) 紫外光励起共焦点レーザー蛍光分光顕微鏡の開発。(II) 水面吸着芳香族化合物の測定とクラスター形成の証明、状態解析法の開発。(III) 各種芳香族化合物誘導体の水面クラスターの特徴付け。

(3) 共焦点レーザー蛍光顕微鏡を用いた水面分子観測の応用展開を図る。具体的には、バルク中での酸解離定数が既知である蛍光色素を用いて、水面pHを決定する方法、および水面分子の配向を決定する方法を検討した。

4. 研究成果

(1) 上記(I)の紫外光励起共焦点レーザー蛍光分光顕微鏡の開発の項目は、本研究計画の根幹を成し、研究の成否を決定づけるものである。装置開発のポイントは、(i)対象とする化学種（ベンゼン等）に合わせた紫外波長可変光源の利用、(ii)その波長域で用いることが可能な共焦点光学系の設計、(iii)分子配向を決定する方法の開発の3つである。

(2) 当初、紫外レーザー光源の利用を検討した。しかし、波長可変域を十分に広げるためには現有設備では不十分であり、かつ、整備

は本研究の計画範囲を大きく超える経費が必要となること、一方でキセノンランプベースの高輝度紫外光源が利用可能であることから、設計変更を行い、新規に“セミ共焦点光学系”を提案し、この光学系で水面吸着分子の表面選択的観測を実現できる条件を整理した。

(3) セミ共焦点光学系を採用したセミ共焦点蛍光顕微鏡装置を新たに設計・試作した。試作した蛍光顕微鏡では、新規導入した高出力キセノン光源、現有の分光システム、紫外ライトガイドを組み合わせて励起光学系を構成し、ライトガイド射出光を試料セル内の水面に対して全反射励起配置に設定する。蛍光観測には、共焦点レーザー蛍光顕微鏡の蛍光分光システムをそのまま用いた。

(4) 試作機について、波長分解能、波長再現性等を評価するとともに、キセノン光源の分光強度補正および検出系の蛍光分光感度補正等を進め、装置の定量性、経時安定性等を評価した。特に、水面選択的に蛍光励起スペクトルを測定する汎用手法が皆無であることに注目して、紫外域を含む 250~500nm 帯で波長可変という特徴を持つ装置として完成した。また、共焦点光学系に特徴的なスペクトル歪みの原因を整理した。

(5) 前述の(II)(III)の項目に関わる水面吸着芳香族化合物の測定とクラスター形成の証明については、ピレンをターゲットに絞り、吸収・発光特性の溶質濃度依存性、励起波長依存性、溶媒依存性、焦点位置依存性等を検討した。開発したセミ共焦点蛍光顕微鏡装置により水面吸着したピレン分子に特有なスペクトルを観測できることを確認した。また、水面分子密度によりスペクトルが変化することを観測している。

(6) 量子化学計算を用いた実験結果の検証を試みた。しかしながら、水面吸着分子の吸収スペクトル推定に十分な正確さを持って利用できる計算手法は確立されておらず、信頼できるスペクトル推定は困難であることを確認するに留まっている。この課題に対して今後の開発が待たれるところである。このこともあり、実験的に観測された水面吸着分子特有のスペクトルがクラスター由来のものであるとの確証を持つには、今後、実験データの積み重ねが不可欠であるとの結論に至った。

(7) 可視レーザー光励起を用いた実験結果をもとに水面 pH を決定する新規手法を提案した。この手法では、水面への吸着脱離平衡と、水面およびバルクでの酸塩基解離平衡と

を同時に扱い、界面張力測定から求める吸着定数と最大吸着量、表面での酸解離定数と表面 pH との関係を、表面 2 状態 (2 層) モデルを用いて定式化している。また、表面での酸解離定数の推定法を提案している。

(8) 酸性域について、ローダミン B の蛍光波長から pH の推定が可能であることを示した。ローダミン B は、バルクの pH に応じて、水面に特徴的なレッドおよびブルーシフトを示し、表面 pH の蛍光指示薬として用いることができることを見いだしている。他の蛍光色素についても検討し、中性~塩基性領域でも使える表面 pH の蛍光指示薬候補を幾つか見いだしている。

(9) z 偏光子を用いた水面分子配向測定を試みた。励起光の偏向に依存して蛍光強度が変わることを確認し、本法による分子配向評価の端緒を得ている。しかしながら、z 偏光子の位置制御、回転角制御を、再現性が十分に保たれるレベルにまでは実現できず、強度補正、偏向度評価など定量的な検討が進まなかったため、分子配向を決定するには至っていない。

(10) 以上の研究成果の一部は、国内・国際学会等で発表済みである。また、一部はより詳細な検討を必要とする課題としてまとめている。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 3 件)

- (1) 原田 明、水溶液表面の化学 - 界面ナノ環境の分光計測、九州大学グローバル COE 新炭素資源学ニュースレター、査読無、5 巻、2011、18-21
- (2) Akira HARATA、Chemistry at the water surface: Spectroscopic investigation on behaviors of molecules in interfacial nano-environments, Kyushu University G-COE program "NOVEL CARBON RESOURCE SCIENCES"、査読無、5 巻、2011、19-23
- (3) Shoichiro FURUKAWA, Nobuhiro INOUE, Toshio ISHIOKA, Kenji FURUYA, and Akira HARATA、Rapid Decomposition of Cellulose Dissolved in Ionic Liquid Using Gas/Liquid Interface Discharge, Japanese Journal of Applied Physics、査読有、51 巻、2012、070205 1-3、DOI : 10.1143/JJAP.51.070205

〔学会発表〕（計9件）

- ① Yasushi Imanishi, Akira Harata, Determination of the Water Surface pH with Water-Soluble Dyes by Observing Surface-Selective Fluorescence Spectra, IUPAC International Congress on Analytical Sciences 2011 (2011年5月23日、京都)
- ② 磯田 美紀、前田 祐希、石岡 寿雄、古屋 謙治、原田 明、イオン化法を用いた水面上多環芳香族炭化水素の状態分析、第5回分子科学討論会（2011年9月21日、札幌）
- ③ 今西 康、原田 明、蛍光色素分子の挙動解析による新規水面 pH 決定法の開発、第5回分子科学討論会（2011年9月22日、札幌）
- ④ Miki Isoda, Yuki Maeda, Toshio Ishioka, Akira Harata, nalysis of environmental polycyclic aromatic hydrocarbon at the water surface by photoionization methods using laser and synchrotron radiation, 14th International Association of Colloid and Interface Scientists, Conference (2012年5月16日、仙台)
- ⑤ Akira Harata, Yasushi Imanishi, cidity effects on the fluorescence properties of rhodamine B molecules at the air/water interface studied with a confocal fluorescence microscopy, 14th International Association of Colloid and Interface Scientists, Conference (2012年5月16日、仙台)
- ⑥ Haiya Yang, Akira Harata, Design of a semi-confocal fluorescence microscope for observing surface-selective excitation spectra of soluble molecules adsorbed at the air/water interface, 14th International Association of Colloid and Interface Scientists, Conference (2012年5月16日、仙台)
- ⑦ 原田 明、鬼木喬玄、深紫外レーザー励起による非蛍光性アミノ酸水溶液の蛍光スペクトル測定、第72回分析化学討論会（2012年5月19日、鹿児島）
- ⑧ 麻生 貴靖・古屋 謙治・原田 明、アントラセアン-水クラスターにおける吸収ペクトル変化の計算、第49回化学関連支部合

同九州大会（2012年6月30日、小倉）

- ⑨ 楊 海涯、原田 明、Design of a semi-confocal fluorescence microscope for observing surface-select excitation spectra of soluble molecules adsorbed at the air/water surface、第49回化学関連支部合同九州大会（2012年6月30日、小倉）

〔図書〕（計1件）

- (1) 原田 明、他、化学同人、化学のブレークスルー — 革新論文から見たこの10年の進歩と未来、2011、293

〔その他〕

ホームページ等

「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

(1) 研究代表者

原田 明 (HARATA AKIRA)

九州大学大学院・総合理工学研究院・教授
研究者番号：90222231

(2) 研究分担者

()

研究者番号：

(3) 連携研究者

()

研究者番号：