

赤外外部反射法によるアルコール、ベンゼンの CH伸縮振動領域の複素屈折率測定を試み

(昭和大学・教養)

山本 雅人、流石 恵子、畑川 香江、稲垣 昌博

【目的】近年の光学技術の進展で、光と生体組織の相互作用を二次元映像で高感度で出力することが可能になってきた。例えば、赤外ATR法を利用することで、正常組織と病変部位の高い精度での区別が可能になりつつある^[1]。このようにバイオフォトンクスにおいて光の内部反射、透過、散乱、吸収が有効利用される一方、測定光を気相から入射させ、その正反射光を検出する外部反射法は、SN比が悪く、試料表面の形状に依存するなど、適用への課題は多い。赤外外部反射(IER)法では、試料の前処理が不要で、表面付近の情報が非接触で得られる。さらに、試料表面がフレネル反射を与える場合、その反射スペクトルの偏光・入射角依存性を解析することで、表層付近の分子の各官能基の配向を定量的に議論できる。その際、反射率は複素屈折率($n + ik$)に変換され、縦軸が k の吸収スペクトルが得られる。これらの長所を利用可能にするための基礎作りが本研究の目的の一つである。

これまで著者らはFTIRで測定したIERスペクトルの偏光・入射角依存性から吸収スペクトルへの変換を行い、 n -ヘプタデカン(n -C₁₇H₃₆)純液体の自由表面付近の分子構造を議論した^[2-5]。また、室温の水についても、そのOH伸縮振動領域の大まかな複素屈折率を検討した^[6]。本発表では、室温のメタノール、エタノール、ベンゼン液体について同様に調べた結果を報告する。これら基本的な液体物質は複素屈折率など物理量に関する正確な情報の蓄積^[7-9]がすでに多くあり、今回のIER法による結果の比較、検証が可能である。そして自由表面に特有な分子構造が存在する可能性や測定光として入射する赤外線が気液界面分子の挙動に与える影響、気相中の光路に拡散する蒸発分子の吸収など、物理化学の新しい知見を議論することが主要な目的である。その結果、IER法の表面分析手段としての可能性や課題を探りたいと考えている。

【実験と計算】測定、機器、解析に関しては前回まで^[2-6]とほぼ同様である。液体試料を深さ5 mmのトラフに入れ、試料温度は27 - 28°Cとした。s偏光で入射角(法線からの角度、 θ)が8 - 70°の場合、およびp偏光で θ が30 - 65°の条件でIERスペクトルを測定した。その後、下記のように補正・シミュレーションを行い、吸収スペクトルにした。その際、ローレンツの振動子モデルに、空気とバルクの2層を仮定して、フレネルの式を用いた回帰計算を行った^[10,11]。

反射率(R)は反射光強度(I)/入射光強度(I_0)で定義され、それを赤外領域の連続する波数に対してプロットするとIERスペクトルになる。実際には正確な反射率を実験からそのまま得るのは難しい。液体試料の自由表面の微妙な湾曲や測定光の口径の広がり、液面の高さの経時変化などのため、検知器に届く光量が入射角によって多少の差が生じるためと考えられる。光源から検知器までの光学系について、実験では I_0 と I の両測定時で光学系の差が最小になるよう試みた。その上で、反射率を複素屈折率に変換する回帰計算の中で、次の式(1)のように反射率の補正も同時に行われるようにした。

$$S = \sum_{r=N_{sp}} \sum_{q=Q_L}^{Q_H} [W_r R_{obs,r}(\nu_q) - R_{cal,r}(\nu_q)]^2 \quad \text{式(1)}$$

反射率は振動数に依存し、その実験値が R_{obs} で、計算値が R_{cal} である。入射角など光学系の設定によって生じる幾何学的な誤差は、測定光の振動数に依存しないと仮定し、同一のIERスペクトル内の一連の R_{obs} に一定の係数 μ をかけて補正した。気液界面の微視的な領域で散乱の効果が重要な場合は、振動数に依存する補正項も必要な場合もあると考えられるが、今回の液体試料の自由表面では一般的なフレネルの式のみで R_{cal} を表現した。振動数が $Q \sim Q_H$ の範囲(今回はCH伸縮振動領域)において、偏光・入射角の異なる N_{sp} 個のIERスペクトルについて計算した。この S が0に近づくようにフィッティングを行い、 R_{cal} を構成する(n と k を含む)各種パラメータ^[10,11]と μ の値を収束させた。気相中の光路にある蒸発分子による吸収の影響は、IERスペクトルから気体分子のスペクトルを減算して除いた^[6]。

【結果と考察】同じ試料について、異なる偏光・入射角で測定された複数のIERスペクトルは、一組の複素屈折率(n -および k -スペクトル)でほぼ表現できた。結果として、メタノール、エタノール、ベンゼン液体について、気液界面での赤外光の反射がフレネルの式で説明できた。これ

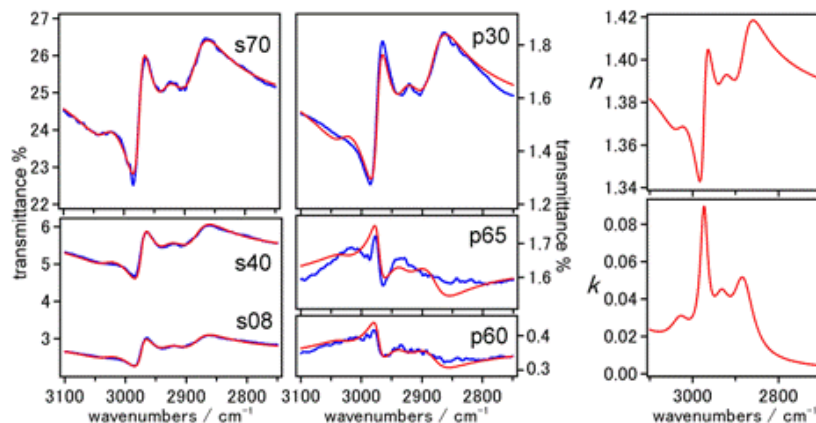


図1 エタノールの IER スペクトル 図2 エタノールの n と k

までの長鎖アルカン液体である n - $C_{17}H_{36}$ 液体などの結果^[2-6]も併せて考える、上記の仮定および吸収スペクトルへの変換方法は、液体の自由表面に適用可能と考えられる。

ベンゼンの場合、 k -スペクトルの吸収ピークの強度が文献値^[9]より3割程度小さくなった。IER法での測定部位において、ベンゼンの密度が低くなっていることを示唆しており、その原因として、気液界面であることや入射赤外線の影響、水素結合の有無などを考えている。また、入射角が大きい(液面に平行に近い入射角の場合)、IERスペクトルの気液界面近傍の寄与は大きくなるが、このとき特定の振動バンド強度が相対的に強くなる傾向が見出された。ベンゼンの気液界面での異方的な構造の存在が示唆され、赤外光による凝集状態の変化の可能性とあわせて、検討中である。試料を単一の等方的なバルク構造で平均化せず、気相と接する表面に異方的な層を設定して計算を行い、ベンゼンの分子配向が議論できればと考えている。

凝集した液体分子は重力によってフラットな面を形成し、流動性に富んだ分子の動きは赤外光で活性化される可能性がある。このような分子の動的挙動に関する情報もIERスペクトルは含み、界面付近の液体分子の構造や挙動について新しい情報を与える可能性がある。この方法を、多様な凹凸面をもつ固体表面上に適用可能にして、より汎用的に用いるためには、気固界面の微視的な領域で、散乱など複雑な効果も取り込んだ R_{cal} の算出が必要と考えられる。

【文献】 [1] Binding, U.; Garsonde, I.; Meinke, M.; Becker, Y.; Muller, G. *Spectroscopy* **2003**, *17*, 323-344. [2] Yamamoto, M.; Suzuki, M.; Kimura, T.; Itoh, K. *J. Phys. Chem. C* **2008**, in press. [3] 山本雅人、鈴木正子、木村哲宏、伊藤紘一 分子構造総合討論会予稿集 2004 広島, 3B16. [4] 山本雅人、鈴木正子、伊藤紘一 分子構造総合討論会予稿集 2005 東京, 3P132. [5] 山本雅人 分子構造総合討論会予稿集 2006 静岡, 1P130. [6] 山本雅人、流石 恵子、畑川 香江、稲垣 昌博 分子科学討論会予稿集 2007 仙台, 3P076. [7](メタノールの例) Bertie, E J.; Zhang, S L.; Eysel, H H.; Baluja, S.; Khalique Ahmed, M. *Appl. Spectrosc.* **1993**, *47(8)*, 1100. [8](アルコールの例) Sethna, P P.; Williams, D. *J. Phys. Chem.* **1979**, *83(3)*, 405. [9](ベンゼンの例) Bertie, E J.; Norman Jones, R.; Dale Keefe, C. *Appl. Spectrosc.* **1993**, *47(7)*, 891. [10] Yamamoto, K.; Ishida, H. *Appl. Spectrosc.* **1994**, *48*, 775. [11] Hasegawa, T.; Takeda, S.; Kawaguchi, A.; Umemura, J. *Langmuir* **1995**, *11*, 1236.