

# 全内部反射分光法による固液および液液界面の分析化学\*

樋上照男\*\*

1. はじめに一真空系の表面研究から溶液系の界面研究へ

自然現象の多くは界面で起こる。身近な例では、金具の錆は地鉄と湿った空気の界面で生じるし、衣服の油汚れとその除染（洗濯）は、繊維と水との界面と油脂の相互作用である。大自然に目をやると、雨滴や雪氷の生長には埃の微粒子の表面が不可欠であるし、海洋や湖沼の溶存化学元素の動きもやはり懸濁体や堆積物の表面を抜きにしては語れない。同様に、生体内では、物質の代謝や輸送には生体膜が直接的に関与する。著者はこれらの界面で起こる諸現象に興味を惹かれ、界面を分子論的な視野から検討するために分光学的方法の開発に取り組んだ。海洋化学で界面を研究するといえば、地球規模での界面、例えば、陸と大気と海が構成する界面や、それらの内部構造に由来する種々の層間界面の研究が一般的であるかもしれない。その意味で、私が行ってきた分光学的な界面研究は地球化学的な界面の研究とは大きく異なり、今回の小論が海洋化学研究にすぐさま寄与することはないと思いますが、私なりに描いた界面の化学像を以下にまとめました。

大阪大学理学部化学科池田研究室で

は、X線光電子分光法による金属表面分析の研究が行われていた。私は学部生として真空中でガラス上に蒸着した金属薄膜上での金属と有機試薬の反応を検討することになった。このときはじめて、電極-電解質界面に触れたが、特に、図1に示されるような電極-電解質界面のモデル[1]の見事さに驚

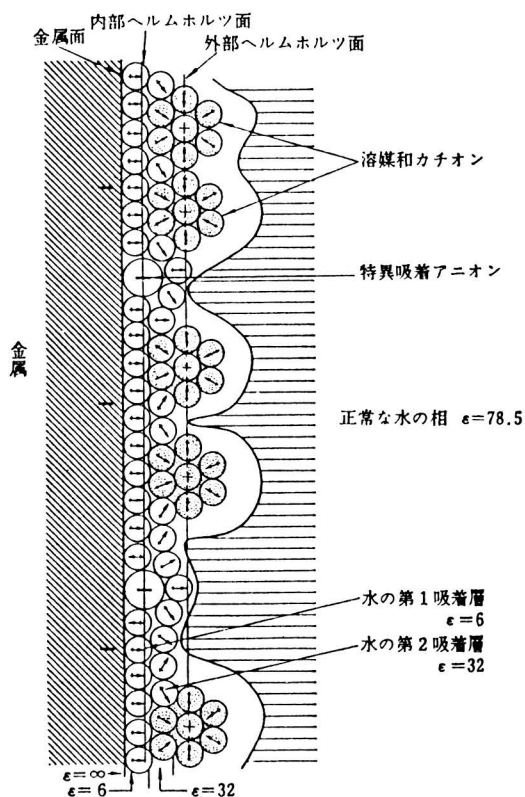


図1 Bockrisらが描いた電気二重層 (文献[1]より引用)

\* 第77回京化クラブ [1996.11.2] 講演と第11回緑陰セミナー [1995.9.3: 分析化学会北海道支部] 講演をもとにしたものである。 \*\* 大阪大学大学院理学研究科化学専攻

き、このような構造を直接観察する手段を創ってみたいと感じた。現在この構造はX線定在波を用いる方法によってようやく見えてきた。また、この界面は $10^7 \text{ Vcm}^{-1}$ もの電場が存在する極限の世界であることを知り、この電場によって分子の電子構造が歪むはずであると考えた。習いたての摂動論を用いて電子軌道の変化の計算にも取り組んだ。これは、今考えれば、シュタルク効果の計算である。池田重良教授から全内部反射分光法を紹介して頂いたことも、界面への興味をそそるものであった。

京都大学藤永研究室に移り、大学院生として全内部反射分光法の検討を始めたが、藤永研究室では「超希薄標準溶液の調製」に関する研究 [2] が進んでいて、界面を分子構造化学と直結させるという、別の視野から眺める機会を得ることになった。図2は溶液中のCdのpHに伴う化学種の変化とガラス容器に長時間保存されたCdイオン標準溶液に対する溶液中のCd残存率のpH依存性を示したものである。この図をもとに、ガラス容器壁に吸着する化学種は $\text{Cd}(\text{OH})^+$ であるとの見事な結論が導かれていた。私は、直ぐに、ガラス壁に吸着している $\text{Cd}(\text{OH})^+$ の実際の構造(ガラスとの結合状態や溶媒和)がどのようなものであるのかを知りたいと願った。現在、このような分析化学的研究(平衡論)と分子化学的研究(構造論)を融合させて、界面化学反応を理解する方法を目指している。

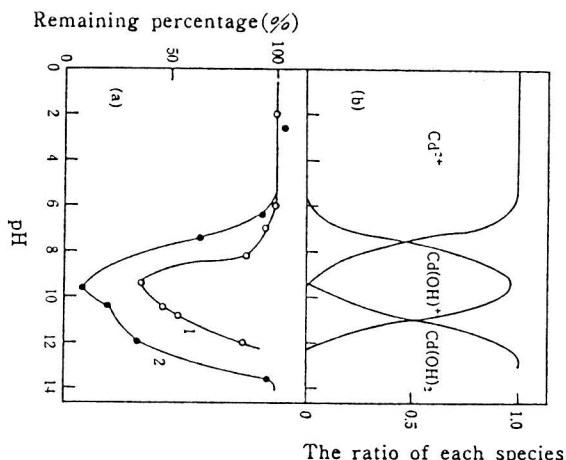


図2 Cdの化学種のpH依存性(上)とガラス容器に保存された標準溶液中のCd残存率のpH依存性(文献[2]より引用)

## 2. 界面の分光学的研究法としての全内部反射分光法

背景：全内部反射分光法 (Total Internal Reflection Spectroscopy, TIRS) は1960年の初頭、Harrick及びFahrenfortらにより赤外領域の減衰全反射法 (Attenuated Total Reflection, ATR) として開発された。装置の開発と並行して、HarrickやHansenはTIRSを理論的に取り扱い、基本的な問題はこの時点で解決した [3]。TIRSの特徴(詳細後述)は、表面や界面のin situ観察に有効であり、実際、ATRは赤外分光法の汎用的な方法として蒸着薄膜や高分子フィルムの研究に広く利用されている。TIRSには、研究対象に合わせて種々の改良法があり、全内部反射を利用した様々な分光法、全内部反射ラマン分光法、全内部反射蛍光分光法、全内部反射光音響分光法などが開発さ

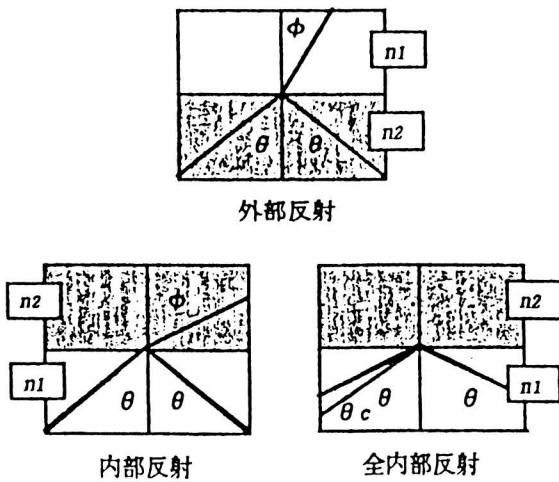


図3 外部反射と内部反射 ( $n_1 > n_2$ )

れている。また、全内部反射時に界面に生じるエバネセント波 (evanescent wave) は、表面プラズモンの励起や走査型顕微鏡のプロブとして、その将来が期待されている。

TIRSの原理:

(i) 外部反射と内部反射— 図3は屈折率の異なる二つの相の境界に光線が入射し、反射、屈折される様子を示したものである。ここでは、固液界面における可視光線の反射を想定し、高屈折相はガラス (屈折率  $n_1$ )、低屈折相は水 ( $n_2$ ) の相と考える。光線が屈折率の低い相から高い相に入射して反射するとき、この反射を外部反射 (external reflection) といい、その反対を内部反射 (internal reflection) という。外部反射の場合、屈折角  $\phi$  は入射角  $\theta$  よりも小さいので、入射角が  $0^\circ \sim 90^\circ$  の範囲にわたって変化しても、必ず屈折光が現われる。しかし、内部反射の場合、屈折角が入射角よりも大きいため、屈折光が現われない入射角の範囲が生じる。すなわち、入射角が

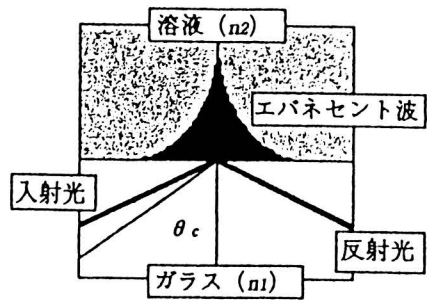


図4 全内部反射とエバネセント波

$$\theta_c = \sin^{-1} (n_2 / n_1) \quad (1)$$

で表わされる臨界角  $\theta_c$  のとき、屈折角は  $90^\circ$  となり、それ以上の入射角では、もはや屈折光は現われず反射光だけが現われる。この状態を全内部反射 (total internal reflection, 以後、全反射と略記) という。

(ii) 全反射と減衰全反射— 図4は全反射の様子を示したものである。全反射時における反射率は、記すまでもなく1である。入射した光線は、そのエネルギーを損失することなく完全に反射される。しかし、ここで注目すべきことは、エバネセント波といわれる電磁波が境界に沿って低屈折率相に現われる。この波は通常の進行波ではなく、境界から低屈折率相側に進むに従って、強度が指数関数的に減少していく特殊な電磁波である。高屈折率相 (ガラス) は透明であるように実験系が設定されるが、このとき低屈折率相も透明であれば、エバネセント波は吸収されず全反射が観測される。低屈折相が光を吸

収するもので構成されていると、エバネセント波は吸収され、反射率が1より小さい減衰全反射 (attenuated total reflection) が観測される。

(iii) エバネセント波の侵入深さ—エバネセント波の存在する領域を見積もることは反射や屈折についての電磁気学の問題である。この領域はエバネセント波の強度が、低屈折率相において、境界での強度の1/eの強度に減衰するまでの距離と定義され、次式で表わされる。

$$d = -\lambda / (4\pi \times \text{Im } \xi_2) \quad (2)$$

$$\xi_2 = (\hat{n}_2^2 - n_1^2 \times \sin^2 \theta)^{1/2} \quad (3)$$

ここで、dは侵入深さ (penetration depth)、 $\lambda$ は真空中での光の波長、 $\hat{n}_2$ は低屈折率相の複素屈折率である。この複素屈折率は、屈折率 $n_2$ 及び消衰係数 $k_2$ を用いて

$\hat{n}_2 = n_2 - ik_2$ のように表わされる。また、

$$k_2 = (\alpha_2 \times \lambda) / 4\pi \quad (4)$$

となり、 $K_2$ 吸収係数 $\alpha_2$ に比例する。Imは複素数の虚数部を示す記号である。通例、教科書には $k_2 = 0$ 、すなわち、低屈折相に光の吸収がない場合の侵入深さとして

$$d = \lambda / [4\pi \times (n_1^2 \times \sin^2 \theta - n_2^2)^{1/2}] \quad (5)$$

が示されるが、実際の試料溶液は多か

れ少なかれ吸収があるので、侵入深さの精密な表現は(2)式となる。また、Harrickによると[3]、侵入深さは

$$d_p = \lambda / [2\pi \times (n_1^2 \times \sin^2 \theta - n_2^2)^{1/2}] \quad (6)$$

となるが、これはエバネセント波の光電場に関する式であり、我々が通常問題にする、電場の二乗に比例する光の強度に関する式でないことに注意する必要がある。

(iv) 侵入深さの実験条件に対する依存性—(2)式より、侵入深さが波長程度の距離であることがわかる。このことが、TIRSが表面や界面領域の研究に適していることの原因である。更に、侵入深さをいくつかの実験条件のもとで計算してその性質を調べよう。計算には(2)式を用いて、侵入深さを波長で割った相対侵入深さ $d/\lambda$ について行う。まず、我々が最も関心のある試料溶液の光吸収(吸光種のモル吸光係数や濃度)の影響を調べる。溶液の吸収の程度を示す吸光度Aは

$$A = \varepsilon \times c \times l \quad (7)$$

で表わされる。ここで、 $\varepsilon$ 、 $c$ 及び $l$ はそれぞれ吸光種のモル吸光係数、濃度及び光学セルの光路長である。(4)式の右辺の吸収係数 $\alpha_2$ はモル吸光係数及び濃度との間に

$$\alpha_2 = 2.303 \times \varepsilon \times c \quad (8)$$

の関係があるので、結局、(4)式の消衰

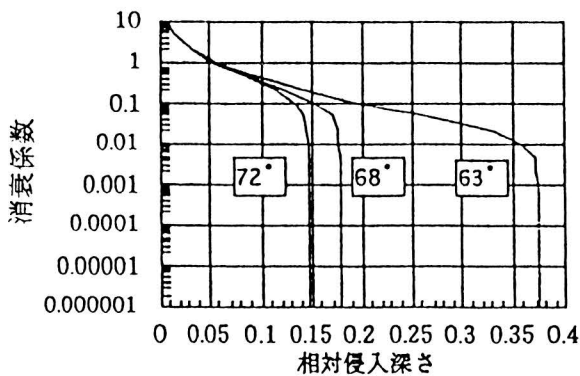


図5 相対侵入深さの消衰係数依存性  
( $n_1 = 1.515$ ,  $n_2 = 1.333$  として計算した。)

係数  $k_2$  は吸収係数を通して、吸光種のモル吸光係数と濃度に比例する。図5は、相対侵入深さの消衰係数依存性を示す。いずれの入射角においても、消衰係数が 0.01 以下では侵入深さはほとんど一定であるが、それ以上になると急激に減少していく様子がよく分かる。一例として、実験で用いる試料溶液の消衰係数がどの程度であるのか見積もってみる。波長 500 nm で  $\epsilon = 1 \times 10^5 \text{ mol}^{-1}\text{dm}^3\text{cm}^{-1}$ 、 $c = 1 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$  の溶液の消衰係数は

$$2.303 \times (1 \times 10^5) \times (1 \times 10^{-3}) \times (500 \times 10^{-7}) / (4 \times 3.14) = 9.17 \times 10^{-4}$$

である。この溶液は  $\epsilon$  が大きく非常に強く光を吸収する。光路長  $l = 1 \text{ cm}$  の光学セルで吸光度  $A = 100$  となる。このように強い吸収をもつ溶液でもその消衰係数はたかだか  $10^{-3}$  である。つ

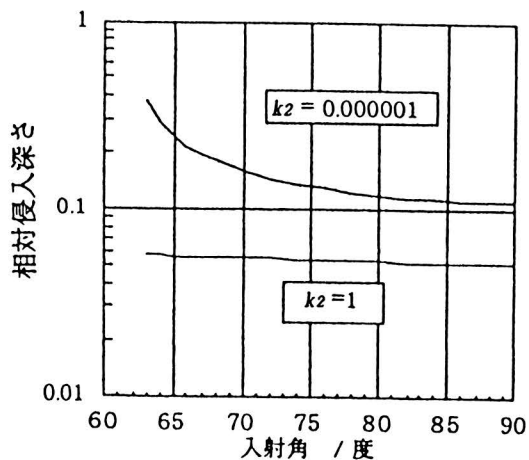


図6 相対侵入深さの入射角依存性  
( $n_1 = 1.515$ ,  $n_2 = 1.333$  として計算した。)

まり、我々の通常用いる溶液では、侵入深さは溶液の吸収係数に依存しないと考えてよく、適当に小さな消衰係数で、一旦、(2)、(3) 式を用いて侵入深さを計算しておけば、吸光種の濃度を变化させる測定においても測定系の侵入深さとしてその値を用いればよい。但し、消衰係数を零として、(5) 式を用いない方がよい。なぜなら、入射角が臨界角に近い場合は大きな誤差を生ずることになる。

実界面の光学的測定で入射角を何度に設定すればよいかを決定するのは重要である。図6は相対侵入深さの入射角依存性を示したものである。入射角の大きなところでは相対侵入深さは小さく、また、入射角の変化に対してもあまり変化しない。しかし、入射角が小さくなり臨界角に近づくにつれて、相対侵入深さは大きくなり、入射角のわずかな変化に対しても大きく変化するようになる。このことが、TIRSの測

定において入射角を臨界角から少なくとも  $5^\circ$  以上大きく取らなければならない理由である。入射角を大きく取るもう一つの理由は、試料溶液の吸収帯での屈折率の異常分散の影響を避けるためである。侵入深さは空間的な意味での界面の測定領域を決定するものであるから、これを変化させて全反射スペクトルを測定すれば、界面から溶液内部への深さ方向分析が可能となる。

図7は相対侵入深さの二相の屈折率比に対する依存性を示す。屈折率比が1に近いと臨界角が大きくなり過ぎるために、臨界角以上でしかも  $90^\circ$  以下の適当な入射角を設定することが困難な場合も起こる。十分に1より小さな屈折率比の組み合わせが実現できればよいが、これはどのような界面を研究するかによって制限される。液液界面の研究では両液相の屈折率はほとんど同じような値であるため、利用できる

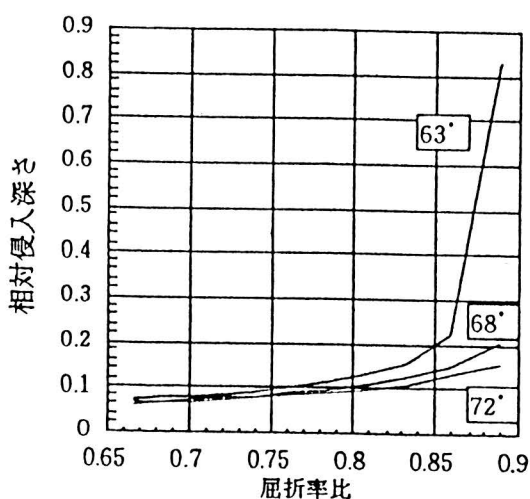


図7 相対侵入深さの屈折率比依存性  
( $k_2 = 0.001$  として計算した。)

入射角の範囲が制限されるという問題が生じる。

(v) 有効厚— TIRSにおいても分光光度法における Lambert-Beer 則と同様な法則が成り立ち、測定された反射吸光度や反射率を容易に解析することができる。但し、この法則は近似則であるため、実際の使用には近似の条件を意識しておく必要があるが、詳細は省略する。近似 Beer 則を次式に示す。

$$A = \epsilon \times be \times c \quad (9)$$

ここでA は反射吸光度で、反射率 R を用いて

$$A = \log_{10} ( 1/ R ) \quad (10)$$

と定義される。 $\epsilon$  と c は吸光種のモル吸光係数と濃度である。be は有効厚 (effective thickness) と呼ばれ、形式的には分光光度法の光路長に対応するものである。しかし、吸光種が界面活性であるような場合、吸着層の光学定数が明らかでないために (実際、私の研究では、吸光種が界面活性であることが多く、突き詰めれば吸着層の光学定数を知ることが研究目的である)。be の計算に必要な界面での光の強度や侵入深さを正確に見積もることはできない。仮に溶液のバルクの光学定数を用いて be を計算したとしても、その物理的内容は曖昧となる。TIRSの有効厚は通常分光光度法の光路長に対応する距離というよりは、むしろ、TIRSの感度の尺度であるにとらえた方がよい。ガラス上に金などの金属を蒸着し

て界面での光の強度を変化させ、測定感度を向上させる研究も行われている。

### 3. 全内部反射分光法 (TIRS) による固液、液液界面の研究

(i) 深さ方向分析 [4,5] — 入射角を少しずつ変化させて侵入深さを変えると、界面から溶液内部への深さ方向分析が可能である (前節参照)。界面から溶液内部への深さ方向を  $x$  座標とし、吸光種の濃度分布関数を  $c(x)$  で表わすとすると、測定される反射吸光度は入射角の関数として次式で与えられる。

$$A(\theta) = S(\theta) \times \int_0^{\infty} c(x) \times \exp[-x/d(\theta)] dx \quad (11)$$

この式から分かるように、反射吸光度  $A(\theta)$  は  $1/d(\theta)$  をパラメータとする  $c(x)$  のラプラス変換である。すなわち、反射吸光度を一連の入射角で測定しておき、これを逆ラプラス変換すれば濃度分布関数を決定することができる。しかし、これは原理的な話で逆積分を解くのは困難なため、実際の解析では、 $c(x)$  にモデル関数を置換して (11) 式を解き、測定した反射吸光度をこの解を用いてフィティングし、モデル関数の中に含まれるパラメータ (例えば、層の厚さ) を求める。侵入深さは可視領域ではせいぜい数十ナノメートルにまでしか浅くすることができないので、それ以下の界面に近い領域を観察するには更に工夫が必要である。また、吸着層など溶液のバルク

とは異なった光学定数をもつ相が界面に存在するときにはこの方法は利用できない。

次に、反射率を厳密に測定して、単分子層レベルの吸着層を検討した例について述べる。ラプラス変換による深さ方向分析には限界があるため、TIRSの基本に戻り、測定される反射率を厳密に吟味することによって、ガラス-溶液界面のメチレンブルー (MB) 分子の吸着層の厚さの測定を試みた。この検討では、入射角を精密に設定しなければならないので、入射光として本質的に平行光であるレーザー光を用いる必要がある。また、MBの吸収領域にレーザー光の波長があることも必要である。これらを満足するレーザーとして He-Ne レーザー (波長、632.8 nm) が打って付けであった。図8は吸着層のある界面のモデルを示す。ここでの検討はこのモデルの上でのMBの吸着層の厚みを求めることである。このモデ

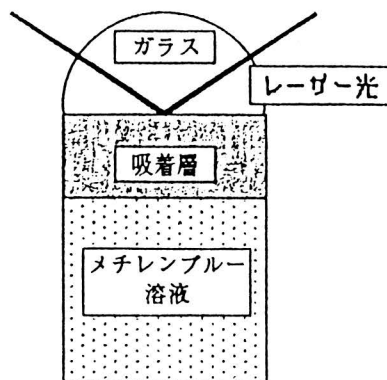


図8 吸着界面のモデル

ルに対する反射率は

$$R = 1 - \left( \frac{1}{n_g \cos \theta} \right) \times \left( n_{ad} \alpha_{ad} \langle E^2 \rangle_{ad} h_{ad} + n_s \alpha_s \langle E^2 \rangle_{sd} \right) \quad (12)$$

と表わされる。 $\langle E^2 \rangle$  は各相界面での光の強度である。また、添字、g、ad、s はそれぞれ、ガラス、吸着層、溶液を示す。吸着層が単分子レベルであるので、吸着層が存在していないと仮定して  $\langle E^2 \rangle_{ad}$  を計算し、入射角の関数として測定した反射率を (12) 式によってフィティングしたところ、積  $n_{ad} \alpha_{ad} h_{ad}$  を得ることができた。最終的には、 $n_{ad}$  と  $\alpha_{ad}$  に対して真空中で求められた文献値を代入して、吸着層の厚さを  $0.65 \pm 0.18 \text{ nm}$  と決定した。この値はファンデルワールス半径から求めたMB分子の厚さとほぼ一致しており、分子がガラスに平行に単分子吸着していることが示唆される。更に、界面活性剤のMBの吸着への影響を調べた結果、陽イオン界面活性剤は吸着を阻害し、反対に陰イオン界面活性剤は吸着を促進することが確かめられた。このことはMBが陽イオンであることから優先的に界面に吸着した界面活性剤の静電的な効果として理解できる。

(ii) ガラス-溶液界面のMBの状態分析 [6] — ここでは界面吸着種のスペクトルについて述べる。MBはガラスなどによく吸着する色素で、この性質のために古くから染料として利用されている。著者らは分光光度計 (島津製作所、UV200S) に多重反射用の全反射セ

ル (紀本電子工業製) を取り付け、ガラスと水、メタノール、水・メタノール混合溶液といった界面でのMBの全反射スペクトルを測定した (図 9、10、11)。図9に示すように、メタノール中では透過スペクトルと全反射スペクトルは同じ形となり、MBが溶液中でも界面でも単量体で存在することが示される。しかし、水を溶媒とすると透過スペクトルと全反射スペクトルは形が大きく異なり (図10)、更に、反射吸光度が濃度比例性を示さなくなることから、ガラス-水溶液界面にMB分子が多量化して吸着している様子がうかがえる。水にメタノールを加えていくと、図11の一連のスペクトルが観測される。因子分析によるスペクトル解析の結果を図12に示す。この図の三つの「ピュアー」なスペクトルは、各々、メタノール中のMB単量体 (a)、ガラスに吸着したMB単量体 (b) 及び水溶液中のMB二量体 (c) に帰属された。相対濃度 (relative concentration) を参考にして化学種の変化の様子を追っていくと、最初、純水中では、MBはガラスに吸着するとともに溶液中に二量体として存在し、メタノールの割合が増していくに従い、二量体は減少し始め単量体が増加する。更に、メタノールの割合を多くすると、ガラスに吸着していた単量体が溶液中に移り、純粋メタノール中では単量体だけとなる。

(iii) 水溶性ポルフィリンのイオン会合吸着 [7] — 最後に液液界面のイオン会合吸着について述べる。ここで用いた手段は全反射蛍光分光法である。蛍光法は感度が高いことが特徴であ



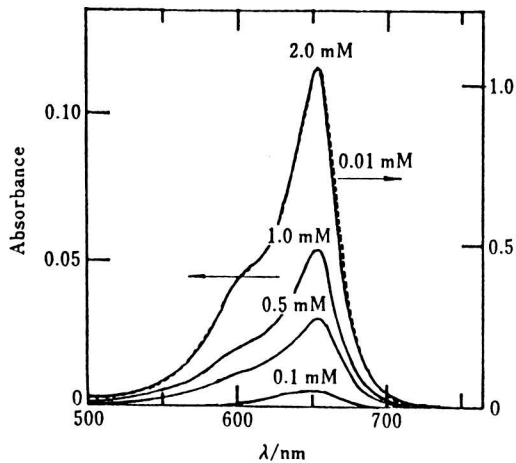


図9 メタノール溶液中のMBの全反射(実線)及び透過スペクトル(点線)

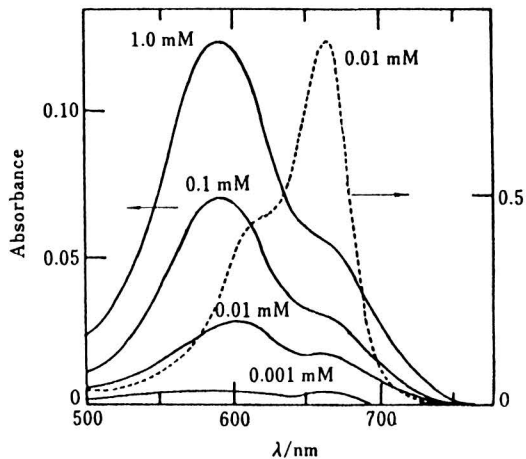


図10 水溶液中のMBの全反射(実線)及び透過スペクトル(点線)

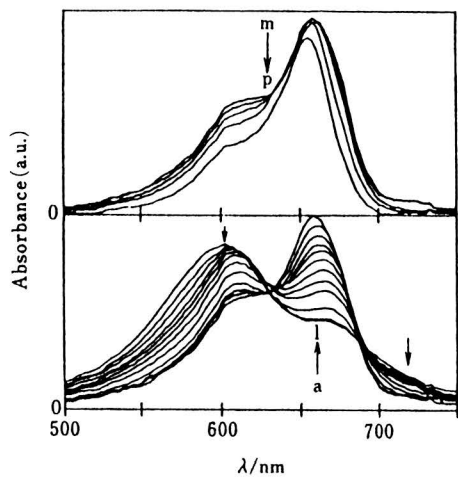


図11 水にメタノールを混合した場合のMBの全反射スペクトル変化(メタノールの割合はaからpの順に増加する。aは純水溶液のスペクトルでpは純メタノール溶液のスペクトルを示す。)

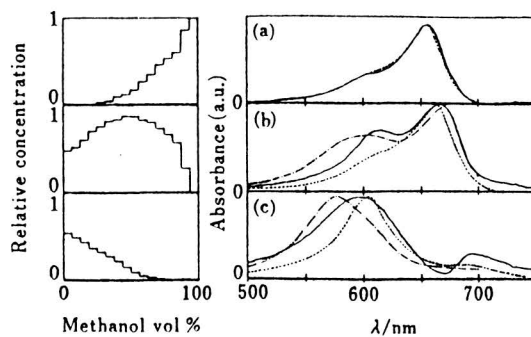


図12 因子分析法によって得られた三つの”ピュア”なスペクトル(実線)(点線や破線はスペクトルの帰属の参考に用いたスペクトル。文献[6]を参照。)

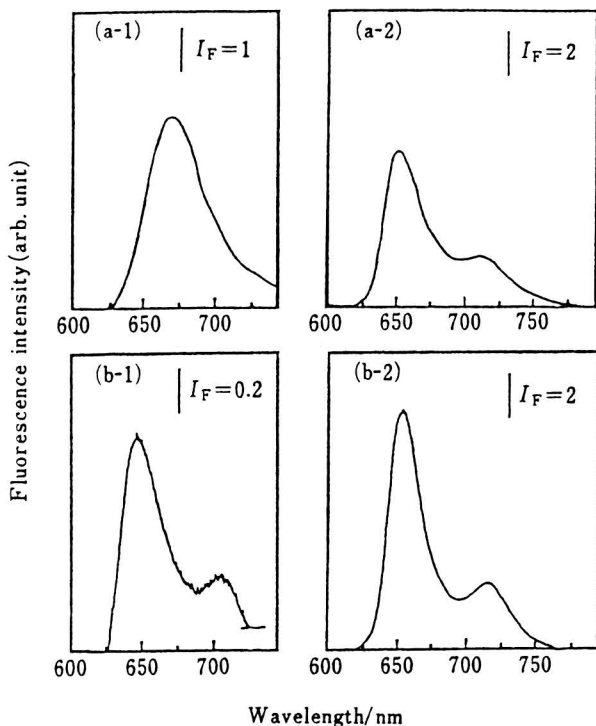


図 13 水溶性ポルフィリンの水溶液バルクの蛍光スペクトル (a-1、b-1) とトルエン-水界面での全反射蛍光スペクトル (a-2、b-2)

り、単分子レベルでの界面研究に適している。用いた界面はトルエン-水及び Di (2-ethylhexyl) phthalate, DEHP) -水系で、水溶性ポルフィリン (5, 10, 15, 20-tetraphenyl-21H, 23H-porphinetetrasulfonic acid, TPPS) が陽イオン界面活性剤 (Cetyltrimethylammonium bromide, CTAB) の存在下で界面にイオン会合吸着する現象を検討した。蛍光分光光度計の試料室内に全反射蛍光セルを置き、界面からの蛍光は励起光と直角の方向から検出した。図 13 の (a-1) と (b-1) は各々 pH3.09 と pH5.64 の水溶液バルクの蛍光スペクトルを示し、(a-2) 及び (b-2) はそれに対応する界面の全反射蛍光スペクトルである。まず、水

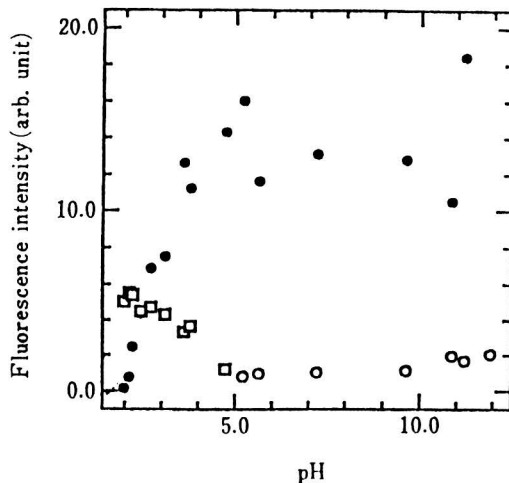


図 14 水溶性ポルフィリンの蛍光強度の pH 依存性 (黒丸は界面、白丸及び白四角は水溶液バルクの蛍光強度を示す。)

溶液のバルクのスペクトルでは pH3.09 の方が pH5.64 のものに比べて蛍光強度が強いが、全反射蛍光スペクトルでは強度の関係が逆転している。このことは pH5.64 において TPPS が界面に吸着していることを示唆する。また、スペクトルの形を比べると、pH3.09 の水溶液のスペクトル (a-1) を除き、他の三本のスペクトルには二つのピーク (もしくは肩) が見られ、吸着種が pH5.64 の水溶液中の化学種と同様の非プロトン付加体の TPPS であることが推定される。図 14 は界面と水溶液のバルクの蛍光強度の pH 依存性を示す。黒丸で示す界面の蛍光強度は pH が 5 になるまで増加し続け、より高い pH 領域ではほぼ一定となる。一方、白丸で示す水

溶液のバルクの蛍光強度は、反対に、pH5までは減少し、高いpH領域ではほとんど検出されなくなる。これらのことは、先程述べたことと同様に、吸着種がTPPSの非プロトン付加体であること及び高いpH領域では溶液中のTPPSが完全に界面に吸着していることを示している。酸解離平衡と吸着平衡を考慮して、この蛍光強度のpH依存性を解析し、TPPSの吸着平衡定数  $K_{ad} = (\text{界面でのTPPS濃度}) / (\text{溶液中のTPPS濃度})$  を求めた。その結果、トルエン-水界面におけるTPPSのイオン会合吸着定数として45 cmの値を、また、DEHP-水界面に対しては1.2 cmの値を得た。これらの吸着定数の溶媒による違いは、陽イオン界面活性剤であるCTABのアンモニウムイオンの部分が、無極性のトルエンには溶媒和されないのに対して有極性のDEHPで溶媒和されるため、これがCTABとTPPSのイオン対形成を阻害するためであると考えている。

## 5. おわりに

現在、特別に作製した入射角可変内部反射分光光度計を用いて固液、液液界面の分光学的研究を続けている。最近、界面の分光学的研究が日本でも盛んに行われるようになり、レーザーを用いる近代的な分光法が話題を呼んでいる。ここで取り上げたTIRSは古典的ではあるが、光検出器の発展とともにその応用性は益々広がっている。今後、TIRSを一層、分子構造的な研究に進展させ、併せて分光電気化学の研究にも応用していこうと考えている。

## 参考文献

- [1] ”界面電気現象-基礎・測定・応用-”, p. 40, 北原文雄、渡辺昌 編、共立出版、1972.
- [2] 藤永太一郎、桑本 融、小山睦夫、鎌野 悦、日化、No. 9、1395 (1976) .
- [3] N. J. Harrick, ”Internal Reflection Spectroscopy”, John Wiley & Sons (1976) ”Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering”, ed by P. Delahay, C. W. Tobias, John Wiley & Sons, New York (1973) , Vol. 9, pp. 1-60 J. Opt. Soc. Am., 58, 380 (1968) .
- [4] T. Hinoue, M. Kawabe, and Y. Yokoyama, Bull. Chem. Soc. Jpn., 60, 3811 (1987) .
- [5] T. Hinoue, G. Imamura, and Y. Yokoyama, Bull. Chem. Soc. Jpn., 66, 3680 (1993)
- [6] 樋上照男、横山 友、尾関 徹、分析化学、43、443 (1994) .
- [7] R. Okumura, T. Hinoue, and H. Watarai, Anal. Sci., 12, 393 (1996) .