

ヘテロダイン電子和周波発生 (HD-ESFG) で観る界面の pH プロブ分子

(理研\*, IACS\*\*) ○山口祥一\*, Kankan Bhattacharyya\*\*, 田原太平\*

【序】酸塩基平衡は最も基本的な化学平衡である。水素イオン指数 (pH) は、化学的環境を規定する最も重要なパラメータであり、酸解離指数 (pKa) は、与えられた pH において酸がどの程度解離するかを表す基本的なパラメータである。バルク水溶液中での pH と pKa の測定方法は完全に確立されているが、界面での pH と pKa の測定は依然としてとても困難である。エアロゾル表面などに代表される気液界面、生体膜のような液液界面、電極表面などの固液界面といった、興味深い様々な液体界面における化学過程を理解する上で、局所的な pH と pKa の情報は必要不可欠であるにもかかわらず、液体界面での酸塩基平衡はほとんど解明されていない。

界面 pH, 界面 pKa の測定にこれまでよく用いられてきた方法は、第二高調波発生 (SHG) 分光法である。SHG の信号光は、界面分子の電子共鳴により増大する。従って、酸塩基指示薬の紫外可視吸光度からバルク水溶液の pH または pKa を決定するルーチン測定と等価なことを、SHG によって界面について行うことが原理的に可能である。具体的には、界面活性な指示薬からの SHG 光強度の pH 依存性がある一波長について測定して pKa を決める、という実験方法が採られていた。これは、バルクの場合で言えば、ある一波長での紫外可視吸光度の pH 依存性を測定することに相当する。しかし、そのような方法では信頼のおけるバルク pKa は得られない。通常は、紫外可視吸収スペクトルを複数の pH において測定することが必須である。pH の増加と共に、指示薬の酸とその共役塩基の吸収バンドが各々減少、増大する様子を観測し、かつ両吸収バンドの間に isosbestic point を認めることで、得られる pKa の信頼性が担保されるのである。しかし、そのような実験は、界面についてはこれまで全く行われていなかった。それは、スペクトルを得るということと、分子種の濃度に比例する信号を得ること、という (紫外可視吸収分光ではごく当然の) 二点が SHG 分光では実験的に非常に困難であったためである。

我々は、これまでに、界面の分子種の濃度に比例する界面選択的電子スペクトルの測定を可能にするヘテロダイン検出電子和周波発生 (HD-ESFG) 分光法を開発した。今回は、HD-ESFG を界面活性剤/水界面の酸塩基平衡の研究に応用した。

【実験】用いた指示薬 mordant orange 1 (MO1) の酸塩基平衡を図 1 に示す。ここでは MO1 のアニオンとジアニオンの平衡に注目した。紫外可視吸収スペクトルの pH 依存性測定から、MO1 のバルク水溶液中の pKa は 10.8 と決定した。界面活性剤として、カチオン性の cetyl trimethyl ammonium bromide

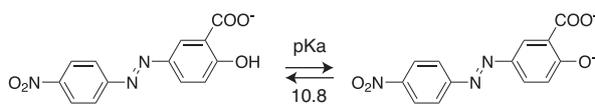


図 1. MO1 のアニオンとジアニオンの酸塩基平衡。

(CTAB) と、中性 (非イオン性) の Triton X-100™ (TX100) を用いた。HD-ESFG の実験方法は本討論会予稿集の 4P086 に記述した。HD-ESFG によって実際に測定したのは MO1 と界面活性剤が溶解した水溶液と空気の界面であるが、この界面は界面活性剤分子によって覆われていて、HD-ESFG の信号を与える MO1 は界面活性剤/水界面に吸着している。

【結果】CTAB / 水界面の MO1 の二次非線形感受率 ( $\chi^{(2)}$ ) の虚部と実部のスペクトルを各々図 2(a) と (b) に示す。まず、紫外可視吸収に対応する形状のスペクトルを与える虚部 (図 2(a)) に注目する。バルクの pH が 11 以下では波長 395 nm にピークを持つ単一のバンドが見られるが、pH が高くなるにつれてこのバンドが弱くなると共に 450 ~ 490 nm の信号強度が強くなっている。ばらつきはあるものの、445 nm 付近には isosbestic point が見られる。バルクの紫外可

視吸収スペクトルとの対応から、低い pH で支配的な 395 nm を中心とするバンドは MO1 のアニオンによるもので、高い pH で見られる 450 ~ 490 nm の信号は（紫外可視吸収では 520 nm にピークを持つ）ジアニオンによるものと帰属される。実部のスペクトル（図 2(b)）は分散形を示していて、虚部と良く対応している。すなわち、pH 10.1 では分散形のスペクトルが 395 nm でゼロラインと交差し、pH 13.0 では分散形のうち短波長側の負の部分だけが観測波長範囲に入っている。また実部でも、390 nm 付近に isosbestic point が確認される。

図 2 の  $\chi^{(2)}$  スペクトルの強度は分子種の濃度に比例するので、バルクの紫外可視吸収スペクトルと全く同じ解析を行うことが出来る。線形結合によるフィッティング解析から、CTAB / 水界面の MO1 の解離度は図 3 のようになり、pKa は 11.7 と決定された。解離度とは、界面の MO1 の全分子数に対するジアニオンの割合である。ここでの pKa は見かけの値であり、解離度が 0.5 となるときのバルクの pH である。図 3 には、比較のために、（中性の）TX100 / 水界面と（界面活性剤なしの）バルク水溶液のデータも示した。バルク水溶液で 10.8 だった pKa は、TX100 / 水界面では 1.5 上がり 12.3 となる。この pKa の上昇は、バルクの水よりも極性の低い TX100 / 水界面においてジアニオンがより不安定化され、ジアニオンからアニオンへの反応速度がより速くなるためである。TX100 は中性であるから、TX100 / 水界面とバルク水中の pH は同一と見なしてよい。CTAB の界面では pKa は 11.7 で、TX100 よりも 0.6 低くなっている。CTAB の極性の効果は TX100 と同じと考えると、この pKa の 0.6 の低下は、CTAB の正電荷がプロトン を静電斥力によって界面から遠ざけて、局所的 pH をバルクよりも 0.6 だけ高めていることを意味している。

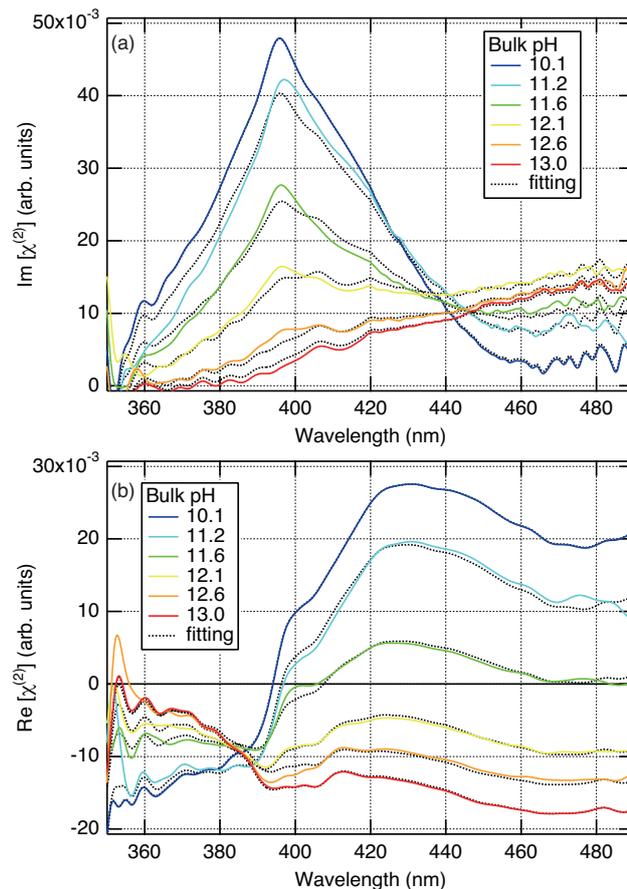


図 2. HD-ESFG によって得られた CTAB / 水界面の MO1 の  $\chi^{(2)}$  スペクトルの (a) 虚部と (b) 実部。バルクの pH を図中に示した。線形結合のフィッティング (点線) によってアニオンとジアニオンの寄与に分解し、pKa と解離度を決定した。

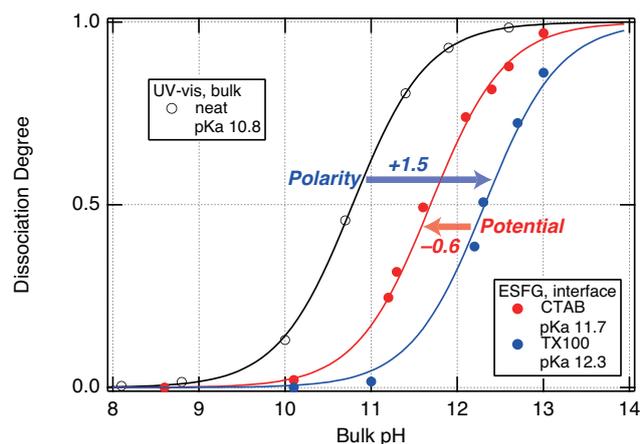


図 3. MO1 の解離度の pH 依存性。赤色は CTAB / 水界面、青色は TX100 / 水界面、黒色はバルク水溶液。丸は実験データで、実線は理論曲線。バルクの水から TX100 / 水界面へのシフトは極性の効果によるもので、TX100 / 水界面から CTAB / 水界面へのシフトは正電荷の作る電場の効果による。