

マトリクス支援レーザー脱離イオン化(MALDI)法における

脱離イオン化過程の再考察

(首都大院理工) 村上和雅, 藤野竜也, 松本淳, 城丸春夫, 橋本健朗

Mechanisms in Matrix-Assisted Laser Desorption Ionization

(Tokyo Metropolitan University) Kazumasa Murakami, Tatsuya Fujino, Jun Matsumoto,
Haruo Shiromaru, Kenro Hashimoto

【序】ペプチドやタンパク等生体関連物質に代表される難揮発性分子のイオン化法として、マトリクス支援レーザー脱離イオン化法(MALDI)がある。MALDI法は主に飛行時間型の質量分析装置と組み合わせられ、分子量を観測する手法として幅広く利用されているが、生体関連分子を気相中に生成させて分光等の基礎研究を行う上でも極めて有効な手法となる。MALDI法にはイオン化と脱離といった重要な二つのプロセスがある。イオン化に関しては、(1)マトリクス分子の多光子イオン化が重要とする Ehring らによる光化学イオン化モデル、(2)エレクトロスプレーイオン化法と同様の過程でイオン化が行われるとする Karas らによるクラスターイオン化モデル、(3)マトリクスと試料の混合の過程でプロトンが移動した錯体が形成されるとする Chang らによる偽プロトン移動モデルが提案されている¹⁾。しかしながら、このように広く知られているモデルのすべてが、マスペクトルだけをもとに議論を行っているため、化学的根拠に乏しい。また一般的に用いられているマトリクス分子について、なぜこのマトリクスが機能するのか、という根本的な問いには答えられていない。一方、脱離過程に関しては特定のモデルはこれまで無く、照射レーザーによって蓄えられた熱による膨張や揮発といったイメージが一般に認識されているにとどまっていたが、最近我々が行った MALDI 法を模擬したモデル系での研究により、結晶中に生じる励起子の消滅に伴う振動エネルギーの伝搬が、脱離に関与していることが理解された²⁾。

今回我々は、MALDI法の脱離イオン化のメカニズムを、マトリクス分子の構造、電子励起、試料分子の役割、振動エネルギーの伝搬といった考え方から再考察を行ったので報告する。

【実験】2,4,6 トリヒドロキシアセトフェノン(THAP)、ジヒドロキシ安息香酸(DHBA)、及び水酸基の位置の違う誘導体をマトリクスとして用い、モデルペプチドのプロトン付加イオンを観測した。マトリクスと試料それぞれを体積比 7:3 のアセトニトリル-水混合溶媒に溶解し、59.5 mM、72.4 μ M の溶液を調整した。マトリクス及び試料溶液を 1 μ L づつ測りとり、ステンレス基板上に滴下し溶媒を揮発させ、混合結晶を得た。結晶からのイオンの測定には市販の質量分析装置(waters, 337 nm)及び、二光波のナノ秒ポンプ・プローブ質量分析法が可能な自作の質量分析装置(266 nm, 1064 nm)を用いた。

【結果と考察】各種マトリクス分子における誘導体を用いた実験から、分子内水素結合を持つ σ -OH 基の存在がマトリクスのイオン化には必須であることが分かった(図1)。プロトン供与基

と受容基を分子内に持つ分子(A)は、電子励起状態において分子内プロトン移動反応($A^* \rightarrow T^*$)を起こすことが知られている³⁾。アセチルサリチル酸等、分子内水素結合を持つ分子の気相における研究では、分子内電荷分離した T 状態は、電子基底状態で安定に存在できず、バリアレスに $T \rightarrow A$ と緩和することが知られている。しかしながら実際の MALDI 質量スペクトル上では、電子基底状態の $[\text{matrix}+\text{H}]^+$ イオンが観測されているため、分子内電荷分離した状態を安定化させる機構が必要である。

我々は、電子基底状態において $[\text{matrix}+\text{H}]^+$ イオンの存在を安定化させるものとして試料分子の存在に注目した。近赤外光ポンプ、紫外光プローブのナノ秒時間分解質量分析法を行った結果、ペプチドなど双極子モーメントの値が大きい試料を用いた場合には近赤外励起によるプロトン付加

体のピーク増強が確認されたが、無極性試料を用いた場合では、試料のピーク自体が観測されなかった。これは、MALDI 法が主に試料とする難揮発性分子の持つ大きな双極子モーメントにより、マトリクス分子及びプロトン化したマトリクス分子の存在が電子基底状態で安定化されることを意味していると考えた。またプロトン付加体を生成するためのプロトン源は溶媒分子であることを、重水を用いた実験より確認してある。

これまでに行った脱離過程の考察も含めると、MALDI 過程の詳細を以下のように考察することができた。(1) レーザーの励起波長に吸光係数を持ち、試料に対し存在量が圧倒的に多いマトリクス分子が励起光を吸収する。(2) マトリクス結晶中を自由励起子が伝搬する($<5\text{ps}$)。その後、双極子モーメントの値が大きい試料近傍に存在し、試料により安定化されているマトリクス分子に励起が局在化する。(4) 試料近傍のマトリクス分子内で電子励起状態分子内プロトン移動が起き、分子内電荷分離を起こしたマトリクスに溶媒からプロトンが供給される。(5) 電子緩和により生じた振動余剰エネルギーによりマトリクス - 試料間のバリアを越え試料にプロトンが付加する。($\sim 3\text{ps}$)。(6) 最初の光励起によって生じた (マトリクスのイオン化に関与しない) 励起子が消滅することによって生じる振動エネルギーが MALDI 結晶中を伝搬し、マトリクス - 試料間の振動が多量子励起され、脱離が行われる($\sim 100\text{ps}$)。

【参考文献】 1) Ehring, H.; Karas, M.; Hillenkamp, F. *Org. Mass Spectrom.* **1992**, 27, 427., Karas, M.; Glückmann, M.; Schafer, J. *J. Mass Spectrom.* **2000**, 35, 1., Chang, W. C.; Huang, L. C. L.; Wang, Y.-S.; Peng, W.-P.; Chang, H. C.; Hsu, N. Y.; Yang, W. B.; Chen, C. H. *Anal. Chim. Acta* **2007**, 582, 1. 2) Minegishi Y.; Morimoto D.; Matsumoto J.; Shiromaru H.; Hashimoto K., Fujino T. *J. Phys. Chem. C* **2012**, 116, 3059. 3) Douhal A.; Lahmani F.; Zewail A.H. *Chem. Phys.* **1996**, 478, 477.

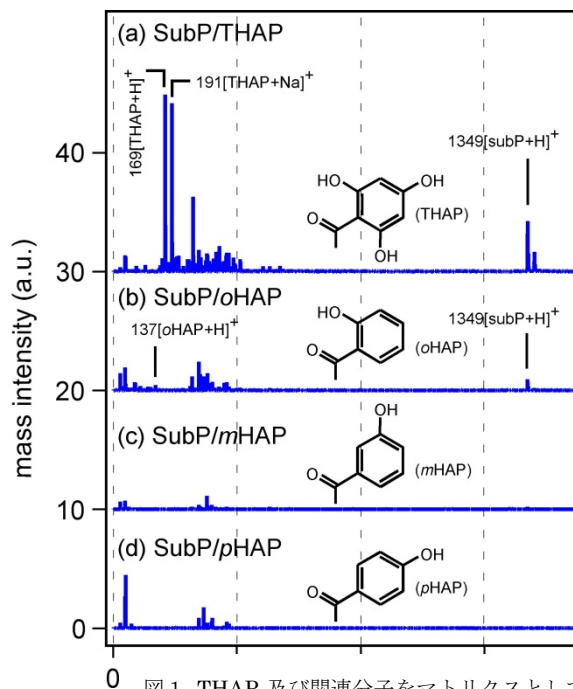


図1 THAP 及び関連分子をマトリクスとして用いた際のペプチドのマススペクトル

Ne matrix 中の銅原子の電子状態

(中京大学情報理工¹、中京大学国際教養²、名古屋市システム自然科学³、中京大学人工知能高等研究所⁴) 秦野 やす世¹、山本 茂義²、舘脇 洋^{3,4}

Lower excited states of a Cu atom in a Ne matrix

(School of Information Sciences and Technology, Chukyo University¹, School of International Liberal Studies, Chukyo University², Graduate School of Natural Sciences, Nagoya City University³, Institute of Advanced Studies in Artificial Intelligence, Chukyo University⁴) Yasuyo Hatano¹, Shigeyoshi Yamamoto², Hiroshi Tatewaki^{3,4}

[これまでの実験]

実験による貴金属クラスターの不活性ガスマトリックス中の電子状態の研究は 1960 年代末に始まる。2011 年までに数十は下らない報告があり、銅原子を含む系に限っても 1970-2011 年の間に 15 の報告がある。なかでも Ne マトリックス中の銅原子の電子状態は興味深い。というのは Ar、Kr、Xe マトリックス中では Cu $4s^1$ (基底状態) $\rightarrow 4p^1$ (励起状態)に対応する 3 励起状態が観測されるが、Ne マトリックス中では観測される状態数が 3 であったり 4 であったりする。表 1 に Ne マトリックス中並びにガス状 Cu 原子の $4s^1 \rightarrow 4p^1$ 励起エネルギーを掲げる。

Table 1 Experimental Cu $4s^1 \rightarrow 4p^1$ -like excitation energy (cm^{-1}) in Ne Matrix.

Author	Year	Spectra (cm^{-1})					
Armstrong <i>et al.</i>	1980		32000	32400		33100	
Kolb <i>et al.</i>	1984	31746	32173.4	32528.3	32891.3		
Lecoultre <i>et al.</i>	2011	31778.2		32504.1		33391.3	34036.6
Experimental Cu $4s^1 \rightarrow 4p^1$ excitation energy (cm^{-1}) in gaseous Cu							
Moore	1952	30535.3	30783.7	30783.7			

直感的には p 軌道は 3 重に縮退しているから、 $4s^1 \rightarrow 4p^1$ から生ずる励起状態は多くて 3 となる。平均励起エネルギー(LS 結合)は Cu 原子の場合 30700.9 cm^{-1} 、Ne マトリックス中では Armstrong *et al.* の場合で 32500 cm^{-1} であり気相の実験とは 1799 cm^{-1} の差がある。他の実験でも平均励起エネルギーは 32300 cm^{-1} 、あるいは 32900 cm^{-1} である。従って Ne マトリックスの $4s^1 \rightarrow 4p^1$ 励起エネルギーの大きさへの影響は 1800 cm^{-1} 程度として良いであろう。ここでは a) Ne マトリックス中の 4 個の $4s^1 \rightarrow 4p^1$ 励起状態の存在、b) 1800 cm^{-1} 程度の励起エネルギーのブルーシフトを問題とする。

[Cu 原子の電子状態]

電子状態の計算方法は SCF、CASSCF、MCQDPT2、Spin-orbit-CI(SOCI)である。基底関数は古賀-舘脇のそれを Raffanetti-Huzinaga の方法で縮約化し Noro らの電子相関用の基底を加えた [15,15,15,15,1,1,1,1,1/8,8,1,1,1,1,1/5,1,1,1,1/2,1/2]である。LS 結合下で MCQDPT2 計算を行うと Cu $4s^1 \rightarrow 4p^1$ 励起エネルギー値は 28271.1 cm^{-1} となり実験値 30700 cm^{-1} との差は 2430 cm^{-1} ある。この

誤差は Ne マトリックス中の Cu 原子の励起に於いても保持されると考えこの誤差の補正を常に行う。気相実験では Cu $4p^1\ ^2P_{1/2}$ と $^2P_{3/2}$ が観測され励起エネルギーは各々 30535.3 cm^{-1} と 30783.7 cm^{-1} である。MCQDPT2 で得られた LS 結合下での励起エネルギーに 2430 cm^{-1} の修正を施しさらに SOCI で得られた LS 項の補正を行うと $4p^1\ ^2P_{1/2}$ と $^2P_{3/2}$ の計算値は 30575.7 cm^{-1} と 30765.2 cm^{-1} となりほぼ完全に実験値を再現する。

[Ne マトリックス中の Cu の電子状態]

Ne マトリックス中で Cu 原子がどこに存在するのかは未解決のままである。Ne マトリックスは fcc 構造を持つが Ne の一つを Cu で置き換え最も近くにある 12 個の Ne 原子を考慮に入れた計算を行った。格子間隔を実験のそれに固定した MCQDPT2 によるブルーシフトは 6170 cm^{-1} であり実験値 1800 cm^{-1} の 3.4 倍程度となった。Cu-Ne 間の最適化を行うとブルーシフトは 1171 cm^{-1} となり実験値に近づくが Cu-Ne 間が 8.666 bohr となり第 2 近接 Ne と Cu の距離 8.704 bohr とほぼ同じになる。現実にこの様な変化が Ne マトリックス中で起こっているとは考えにくい。そこで Ne マトリックスには Ne 原子が所定の位置に存在しないという空洞モデルを採用する。Cu 原子を中心に置き 12 個の最近接 Ne 原子層を取り除き第 2 近接-第 5 近接 Ne 原子層を考慮に入れたクラスターで Ne マトリックスを近似する。このクラスターは 66 個の Ne 原子で構成され $\text{Ne}_{(0|6|24|12|24)}$ と表される。”|”で分離される整数は n 近接層の Ne 数を表す。 $\text{Ne}_6_{(0|6|0|0|0)}$ 、 $\text{Ne}_{30}_{(0|6|24|0|0)}$ 、 $\text{Ne}_{42}_{(0|6|24|12|0)}$ 、 $\text{Ne}_{66}_{(0|6|24|12|24)}$ と変化させ軌道エネルギー、ブルーシフト等の物理量の変化を調べ $\text{Ne}_{66}_{(0|6|24|12|24)}$ は十分に Ne マトリックスを近似できることが示されたがここでは割愛する。表 2 に Ne マトリックス中の Cu $4s^1 \rightarrow 4p^1$ 的励起状態の励起エネルギーを掲げる。なお Ne の基底関数は Tatewaki-Koga の最小基底(53/5)である。

Table 2 Theoretical Cu $4s^1 \rightarrow 4p^1$ -like excitation energy (cm^{-1}) given by Mod-MCQDPT2 + SO

Cu in Ne_x	Year	Spectra (cm^{-1})					
Cu in Ne_{66}	2012		32153.4	32402.8 ^a	32405.8		
CuNe_{a1} in Ne_{66}	2012	31764.3	31935.8			33492.2	
$\text{CuNe}_a\text{Ne}_{a2}$ in Ne_{66}	2012	31677.6		32501.5			34139.1

$\text{Ne}_{66}_{(0|6|24|12|24)}$ 中の Cu $4s^1 \rightarrow 4p^1$ 励起は 32153 cm^{-1} と 32403 cm^{-1} と 32406 cm^{-1} の 3 状態に分かれるが後ろの 2 状態は極めて近いので実質上は 2 状態に分離していると見た方が良さそうである。計算によるこの励起エネルギーは表 1 の Armstrong 等による 32000 cm^{-1} と 32400 cm^{-1} にきわめて近い。ブルーシフトは実験値 1799 cm^{-1} に対して計算値 1619 cm^{-1} である。Cu の他に $\text{Ne}_{66}_{(0|6|24|12|24)}$ に Ne を 1 個あるいは 2 個を加え励起エネルギーを計算した。結果を表 2 の 3, 4 行目に掲げる。Armstrong 等の 33100 cm^{-1} にある状態は、計算の $\text{Ne}_{66}_{(0|6|24|12|24)} + \text{Ne}_1$ 個系の 33492 cm^{-1} にある状態に対応すると解釈できる。Kolb 等の 32891 cm^{-1} にある状態を除き表 2 の励起エネルギーにより表 1 の実験による励起エネルギーは全て説明できる。

[結論]

実験による Ne マトリックス中の Cu $4s^1 \rightarrow 4p^1$ スペクトルは 10–12 個の Ne 原子が取り去られた空洞系に取り込まれた Cu 原子の $4s^1 \rightarrow 4p^1$ 遷移によるスペクトルと結論する。

ジナフトチエノチオフェン薄膜トランジスタ中のキャリアの吸収スペクトルにおける分子集合構造の影響

(京大院・理¹、阪大産研²、広大院・工³、日本化薬⁴)

宮田 潔志¹、石野 雄太¹、杉本 敏樹¹、渡邊 一也¹、三輪 一元²、植村 隆文²、姜 明辰³、瀧宮 和男³、桑原 博一⁴、濱田 雅裕⁴、竹谷 純一²、松本 吉泰¹

Effect of molecular assembled structure on carrier absorption spectra of DNTT thin film transistors

(Kyoto Univ.¹, ISIR, Osaka Univ.², Hiroshima Univ.³, Nippon Kayaku⁴)

K. Miyata¹, Y. Ishino¹, T. Sugimoto¹, K. Watanabe¹, K. Miwa², T. Uemura², M. Kang³, K. Takimiya³, H. Kuwabara⁴, M. Hamada⁴, J. Takeya², Y. Matsumoto¹

【序】 近年、次世代の半導体材料として有機半導体が注目を集めている。有機半導体を用いたデバイスの一つとして、有機電界効果トランジスタ (OFET) がある。特に最近、ジナフトチエノチオフェン (DNTT、図 1) 薄膜を有機半導体として用いた薄膜トランジスタ (TFT) が薄膜としては高い移動度 ($\sim 3 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$) を示すことが見出され、その伝導機構の詳細は興味を持たれている。また、DNTT の両端にアルキル基を導入した誘導体である C₁₀-DNTT を用いた TFT は、ファスナー効果による結晶性の改善と結晶構造の変化により DNTT TFT よりも優れた移動度 ($\sim 8 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$) を示すことが知られている[1]。このような薄膜の集合構造・特性の異なる TFT について、キャリアの電子状態を明らかにすることは伝導機構を理解する上で重要な知見を与える。そこで、本研究では DNTT と C₁₀-DNTT を用いた TFT について電荷変調分光 (CMS) [2]、および溶液中に存在するこれらの分子のカチオンの吸収分光を行い、スペクトルの比較検討を行った。

【実験】 DNTT、C₁₀-DNTT の *o*-ジクロロベンゼン飽和溶液に酸化剤として FeCl₃ 溶液を添加することによりそれぞれの分子のカチオンを生成し、酸化剤添加前のスペクトルを参照とした差スペクトルを観測することでカチオンの吸収スペクトルを得た。また、CMS 実験のための DNTT 薄膜、C₁₀-DNTT 薄膜を用いたトップコンタクト型の TFT を作製した。移動度はそれぞれ $1 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ 、 $5 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ であった。直線偏光としたハロゲンランプの白色光をチャネル領域に照射し、鏡面反射光のスペクトルをゲート電圧 (V_g) の関数として観測し、 $V_g > V_{th}$ (V_{th} : しきい値電圧) のときの反射スペクトルを参照とした差スペクトルを得ることで、キャリアの吸収スペクトルを得た (図 2)。

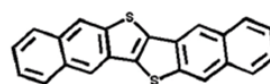


図 1 DNTT 分子構造

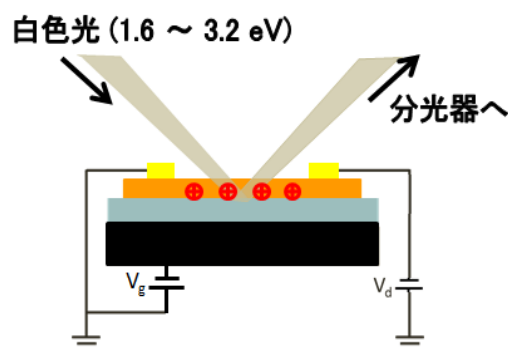


図 2 CMS 実験の模式図

【結果】 図3にDNNT、C₁₀-DNNTの溶液中カチオンの吸収スペクトルを示す。アルキル鎖の有無にかかわらず、2.1~2.6 eVに強い振電構造(矢印)を示す吸収と、1.7 eV付近から高エネルギーにかけて弱い振電構造を示す吸収が観測された。これらの振電構造のエネルギー間隔は0.18 eVであり、C-C伸縮振動のエネルギーに対応する。また、量子化学計算(TD-DFT)との比較から、これらのバンドはそれぞれHOMO-3 → SOMO、SOMO → LUMOの遷移と帰属された。

図4にDNNT、およびC₁₀-DNNT TFTについてキャリア注入による反射率変化($\Delta R/R$)を縦軸にとったCMSを示す。両分子ともに1.8 eV付近から高エネルギー側にかけてブロードな吸収が観測された。この領域は中性薄膜のバンドギャップの領域であり、これらの吸収は注入されたホールに由来する。特に、1.9 eV付近にピークを持つバンド(矢印)については、カチオンでのHOMO-3 → SOMOの遷移に対応する、キャリア注入に伴って一部非占有になった価電子帯への遷移と帰属した。カチオンの吸収スペクトルにおいて強い振電構造がCMSではほとんど消失しているのは分子の集合構造の違い、およびそれに伴うホール輸送が影響していると考えられる。

注目すべきことはDNNT TFTでは弱いながら振電構造(矢印)が残存するのに対し、C₁₀-DNNT TFTではほとんど消失している点である。今回の場合、振電構造の強度は、振電バンドに現れる骨格振動周期に対するホールの電子励起状態の寿命の長さと共に、ホールの移動度に依存すると考えられる。両分子ともホールの電子励起状態の寿命はほぼ同じと考えられるので、C₁₀-DNNT TFTにおける振電構造の消失はホールがC₁₀-DNNT一分子に留まる時間が骨格振動周期よりも十分短いことを示している。すなわち、この結果はC₁₀-DNNT薄膜の方がDNNT薄膜に比べてトランスファー積分が大きく、キャリアの非局在性が高いことを示唆しており、これはC₁₀-DNNT TFTがDNNT TFTに比べてより高い移動度を示していることと一致する。

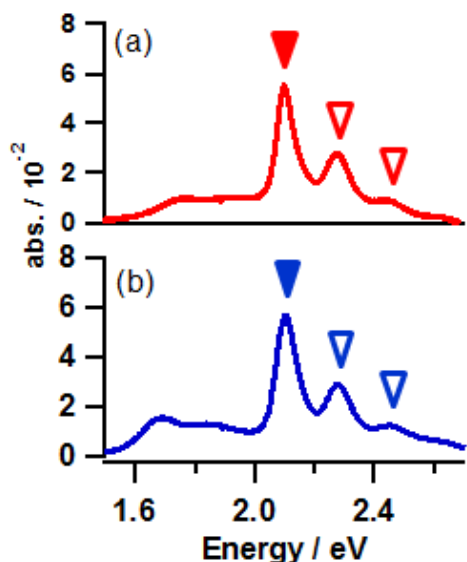


図3 カチオンの吸収スペクトル
(a) DNNT (b) C₁₀-DNNT

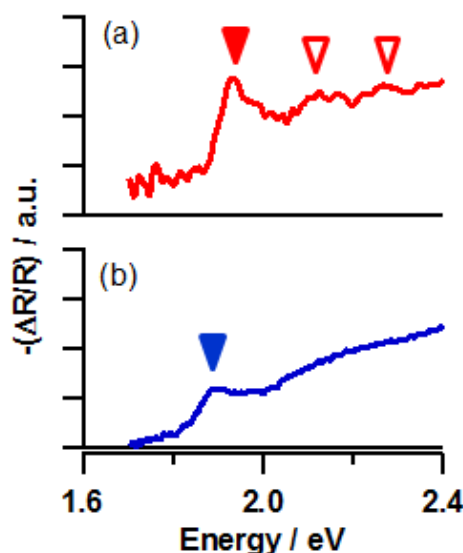


図4 キャリアの吸収スペクトル
(a) DNNT (b) C₁₀-DNNT

【参考文献】

- [1] M. Kang, et al., *Adv. Mater.*, (2011) 23, 1222.
- [2] T. Sakanoue and H. Sirringhaus, *Nature Mater.* 9 (2010) 736.

配位高分子 [Cu(mtpm)]X₂ の電気化学特性と イオン取り込み挙動

(京大院理¹、九大院理²、JST-CREST³) 山田 鉄兵¹、重松 明仁^{1,2}、北川 宏^{1,2,3}

Electrochemical property and ion uptake behavior of a porous coordination polymer [Cu(mtpm)]X₂

(Kyoto Univ.¹, Kyushu Univ.², JST-CREST³)

Teppei Yamada¹, Akihito Shigematsu^{1,2}, Hiroshi Kitagawa^{1,2,3}

【序】我々はこれまで、酸点を有する配位高分子を構築し、内部に水分子を導入することで、プロトン伝導性を示す配位高分子を見出してきた。ここで、プロトン伝導性配位高分子のプロトンは遊離可能であると考えられ、プロトンの代わりにカチオンを取り込むことができれば、イオン吸着材料としての用途が期待される。同様にカチオン性の配位高分子骨格の内部にアニオンを取り込むことができれば、アニオン交換材料としての用途が拓けると考えられる。我々はカチオン性骨格を有する[Cu(mtpm)]X₂ (mtpm = テトラキス-(*m*-ピリジルオキシメチレン)メタン、X = カウンターアニオン)に着目し、イオン交換特性および電気化学特性の評価を行った。

【実験】配位子 mtpm は、糖類の一種であるペンタエリスリトールをトシル化し、*m*-ヒドロキシピリジンと反応させることで得た。配位高分子[Cu(mtpm)]Cl₂の合成は、mtpm 配位子および塩化銅を H 字菅による拡散により反応させることで行った。単結晶 X 線構造解析により図 1 の構造を得た。

同様に mtpm と *p*-トルエンスルホン酸銅から[Cu(mtpm)](tosyl)₂ を得た。

イオン交換能の評価は[Cu(mtpm)]Cl₂の粉末を種々の電解質水溶液中で攪拌し、濾過・洗浄することで行った。イオン交換後に元素分析を行うことで、イオン交換量を評価した。

得られた配位高分子をグラッシーカーボン電極上に塗布して作用極とし、銀/塩化銀電極を参照極としてサイ

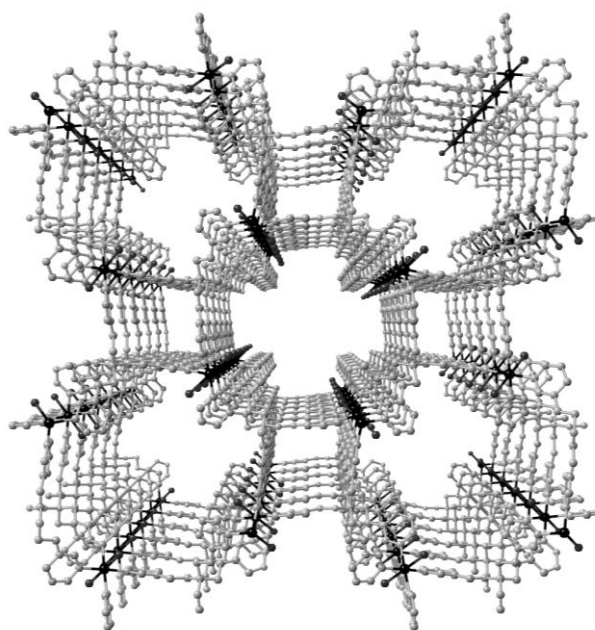


図 1 [Cu(mtpm)]Cl₂ の結晶構造 (*c* 軸方向)。
黒は銅イオンを表す。

クリックボルタンメトリー法により種々の電解質水溶液中での電気化学特性を評価した。

【結果と考察】単結晶 X 線構造解析により得られた構造を図 1 に示す。 $[\text{Cu}(\text{mtpm})]\text{Cl}_2$ は c 軸方向に、大きさの異なる 2 種類の一次元細孔を有し、小さい方は 2 つの配位子と 2 つの銅イオンからなる四角形構造、大きい方は 4 つの配位子と 4 つの銅イオンからなる八角形構造の細孔を有していることが分かる。また銅イオンには 4 つのピリジンと 2 つの塩化物イオンが配位しており、八面体六配位構造を取っていることが分かった。この構造は、ESR スペクトルの g 値からの見積もりや、EXAFS による解析結果とも一致する。

$[\text{Cu}(\text{mtpm})]\text{X}_2$ は、イオン交換を行うとほとんどのイオン種を取り込んだが、テトラフェニルホウ酸イオン (BPh_4^-) は取り込まず、サイズもしくは極性によりイオン種を排除している可能性が示唆された (図 2)。

さらに $[\text{Cu}(\text{mtpm})]\text{X}_2$ の電気化学特性をサイクリックボルタンメトリー法により評価したところ (図 3)、銀塩か銀電極基準で 0.3 V 付近から銅の還元波に帰属されるピークが見られたが、アニオン種により還元電位が大きくシフトした。さらに、 BPh_4^- に対しては還元ピークが消失した。これはアニオンが細孔内の銅イオン付近に存在するためと考えられる。

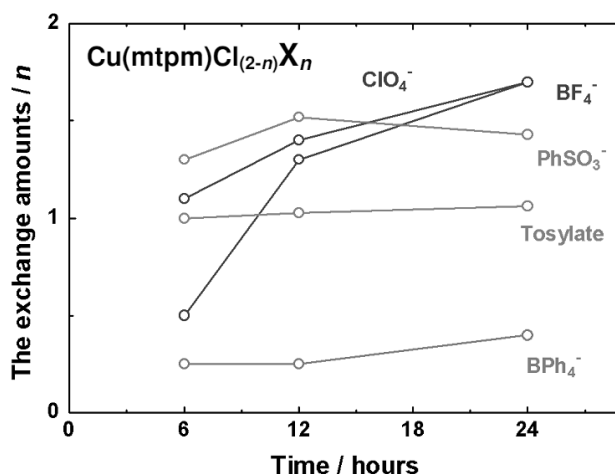


図 2 $[\text{Cu}(\text{mtpm})]\text{Cl}_2$ のイオン交換能

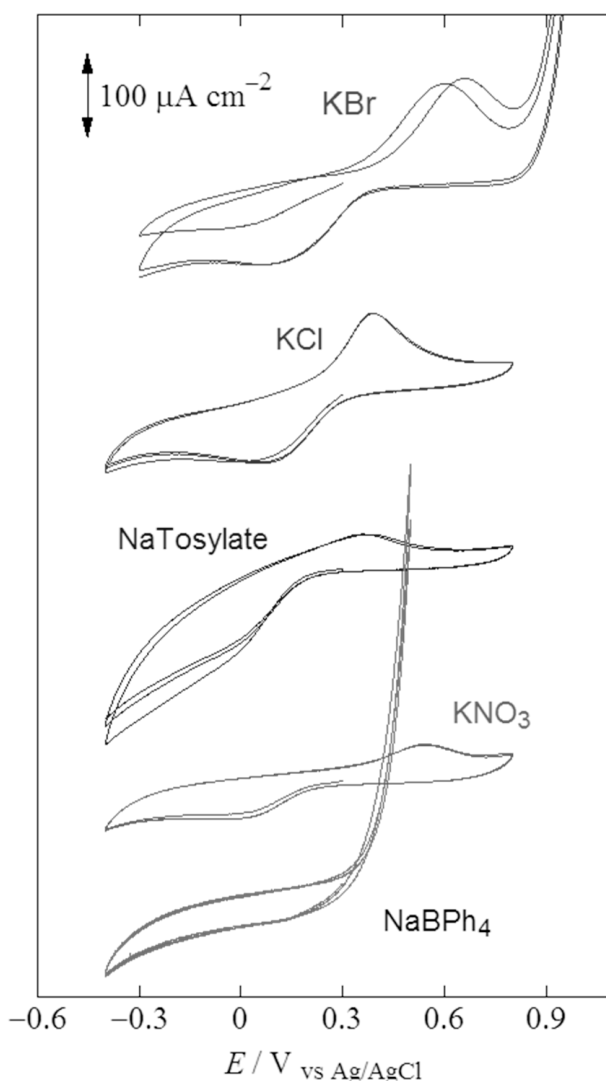


図 3 $[\text{Cu}(\text{mtpm})]\text{X}_2$ の種々の電解質水溶液下におけるサイクリックボルタモグラム

4B05

定量位相－反射干渉顕微鏡による垂直石鹼膜の薄膜化観測
(広島市大院・情報) 藤原 久志, 磯部 耕兵, 信藤 慎平, 石渡 孝

Thinning dynamics of a vertical soap film as revealed
by quantitative-phase and reflection-interference microscopy
(Hiroshima City Univ.) H. Fujiwara, K. Isobe, S. Nobutou, and T. Ishiwata

【序】 定量位相顕微鏡¹⁾は、試料透過光の位相情報を定量的に計測可能であり、様々な位相物体（生細胞や有機超薄膜など）の観測に応用できる。我々は、この定量位相顕微鏡に反射干渉像観察機能を付与した定量位相－反射干渉顕微鏡²⁾を開発している。定量位相－反射干渉顕微鏡を用いると、石鹼膜の薄膜化ダイナミクスを広い膜厚範囲で計測することが出来る。

【実験】 コの字型の針金の枠を、石鹼水に浸し引き上げると枠内に「垂直石鹼膜」が形成される。石鹼膜を作製・保持する金枠の位置制御に精密さと再現性を加えるために、4台の自動ステージを導入し²⁾、0.1 M オレイン酸ナトリウム水溶液から垂直石鹼膜を作製した。

図1に、定量位相－反射干渉顕微鏡の模式図を示す。光源を684 nmのスーパールミネッセントダイオード (SLD) とし、金属顕微鏡に「定量位相イメージング (QPI) ユニット」³⁾ および高精細 CCD カメラ

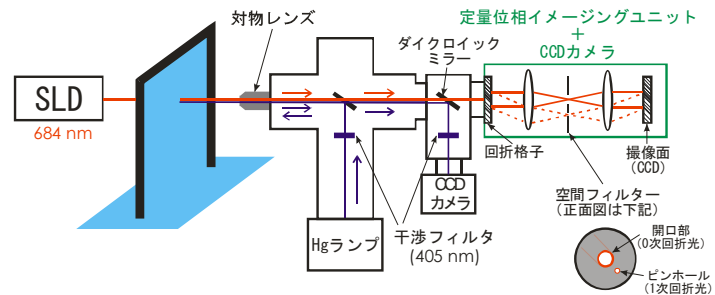


図1 定量位相－反射干渉顕微鏡

(1600×1200 画素・30 枚/秒) を接続し構成した。SLD を用いることでコヒーレントノイズの少ない干渉縞画像が得られている。

一方、反射干渉顕微鏡は、金属顕微鏡の落射照明 (405 nm) による反射光 (膜の前面と後面から) の干渉像をダイクロイックミラーで高速度 CCD カメラ (640×480 画素・200 枚/秒) に導く形で構成した。二台の CCD カメラの撮像データはハードディスクを利用した画像記録装置 (自作) により長時間連続記録が可能である。

【定量位相顕微鏡の概要】^{4,5)} QPI 内の透過型回折格子に、SLD 光による石鹼膜像を結像させる (図1 参照)。0 次回折光 (実線) は、観察物体 (石鹼膜) の位相情報を保持したまま、空間フィルターの開口部を通過し、撮像面上に再結像する。一方、1 次回折光 (点線) は空間フィルターのピンホール部にて点光源に変換され、その後レンズにて平面参照波となって撮像面に照射される。こうして、撮像面には 0 次回折光と 1 次回折光による干渉縞像が形成される。何も物体がない時には、干渉縞は、撮像面上に等間隔で形成される。そして、試料 (位相物体) が存在する場合、干渉縞にズレが生じ、これを解析することにより試料透過による位相遅れを算出することが可能

である。

【干渉縞画像の解析】⁴⁻⁶⁾ 干渉縞画像の位置(x,y)における輝度値をg(x,y)とする。ここで、ある一定の y 座標における x 方向の輝度値変化は以下のように表せる⁶⁾。

$$g(x,y) = a(x,y) + b(x,y)\cos[2\pi f_0 x + \varphi(x,y)] \quad (1)$$

ここで、a(x,y)およびb(x,y)は光源の光量むらや光学系の不均一性によって生じる空間的な光強度分布である。そして、 $\cos[2\pi f_0 x + \varphi(x,y)]$ が干渉縞に相当する。この時、 f_0 が等間隔でならぶ干渉縞の空間周波数であり、 $\varphi(x,y)$ が位相物体の厚さに応じた位相遅れである。(1)式からの位相遅れの抽出は、通信工学における角度変調信号の復調問題と見なすことができ、フーリエ変換を利用して行う⁶⁾。得られた位相遅れと水の屈折率から膜厚変化を追跡可能である。

【結果】 金枠引き上げ後より、垂直石鹸膜は上部ほど薄くなる形状で薄膜化する。その様子は反射干渉顕微鏡で観測することができる(図は割愛)⁷⁾。すなわち、0 秒(金枠引き上げ停止を基準)では膜厚に応じた反射干渉縞が確認できる。そして、6~8 秒付近では、「段階的薄膜化(stratification)」と呼ばれる階段状の厚み変化(一段10~20 nm 程度)が観測できる^{7,8)}。

図2に11秒付近における定量位相画像(輝度が大きいほど位相遅れが大きい)とその解析結果を示す。図2より石鹸膜内で400 nm程度の急峻な膜厚変化(段差)が生じていることが分かる。この膜厚変化は、これまで良く知られている「段階的薄膜化」に比べて遥かに大きく、石鹸膜研究における新たな知見と考えている。

【参考文献】

- 1) <http://www.piphotonics.co.jp/qpm/index.html>
- 2) 藤原久志、池田貴裕、磯部耕兵、石渡孝、分子科学討論会(大阪)、4P049(2010)。
- 3) <http://www.piphotonics.co.jp/qpm/unit.html>
- 4) T. Ikeda et al., *Opt. Lett.*, **30**, 1165 (2005).
- 5) 磯部耕兵、藤原久志、石渡孝、分子科学討論会(札幌)、1P057(2011)。
- 6) Takeda et al. *J.Opt.Soc.Am* **72**, 156 (1982).
- 7) 信藤慎平、藤原久志、石渡孝、分子科学討論会(札幌)、1P056(2011)。
- 8) A. A. Sonin and D. Langevin, *Europhys. Lett.* **22**, 271 (1993).

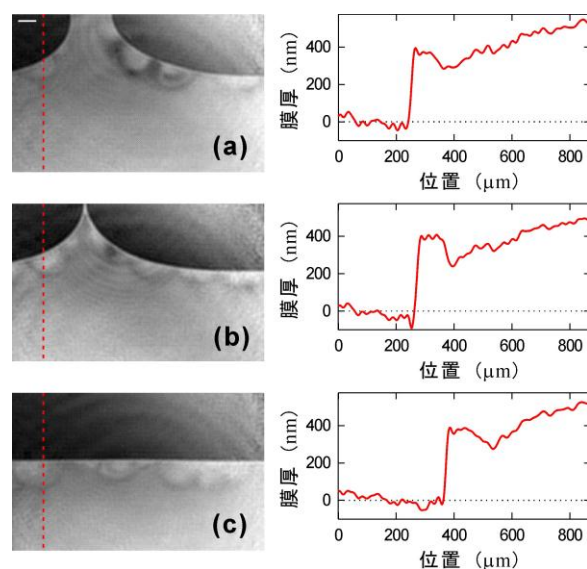


図2 0.1 M オレイン酸ナトリウム水溶液から作製した垂直石鹸膜の定量位相画像(左側)と点線部分の厚み変化(右側)。金枠引き上げ後(a) 10.5 秒、(b) 11 秒、(c) 11.5 秒にデータを取得している。図中の白線は0.1 mmに相当する。

水の界面の酸性度の実験的解明

(京大・白眉¹, 京大・生存研², JST・さきがけ³, Caltech⁴) 江波進一^{1,2,3}, H. Mishra⁴,

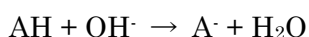
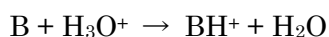
M. R. Hoffmann⁴, A. J. Colussi⁴

Acidity and basicity of the air-water interface

(The Hakubi Center, Kyoto Univ.¹, RISH, Kyoto Univ.², PRESTO, JST³, Caltech⁴)

Shinichi Enami^{1,2,3}, H. Mishra⁴, M. R. Hoffmann⁴, A. J. Colussi⁴

水の界面は空気-雲や水-生体膜に代表されるように大気環境中や生体内に普遍的に存在している。そこにおけるプロトン(H_3O^+)の挙動は極めて重要な役割を担っていると予想されているが、そのメカニズムなどはいまだによくわかっていない。特に水の界面における酸性度の決定は現在もっとも重要な課題の一つである。ある物質が酸性であるか、もしくは塩基性であるかは反応相手がいて、初めて定義される。



現在、水の界面における酸性度に関して実験と理論の両方から広く議論されている。しかしこれまでの手法では水の界面における水分子の構造やイオンの偏在につ

いて明らかにすることはできたが、酸性度を決定することは難しかった。上記のように酸性度を決定するためには本質的には酸塩基反応を見なくては行けないからである。我々のグループはエレクトロスプレー質量分析法(ESMS)とマイクロジェット発生装置の原理を応用し、これまでにない界面反応測定装置を開発した(図1)。この新規手法を用いて水の気液界面における酸性度を直接決定した。気体の塩基であるトリメチルアミン(TMA)と気体

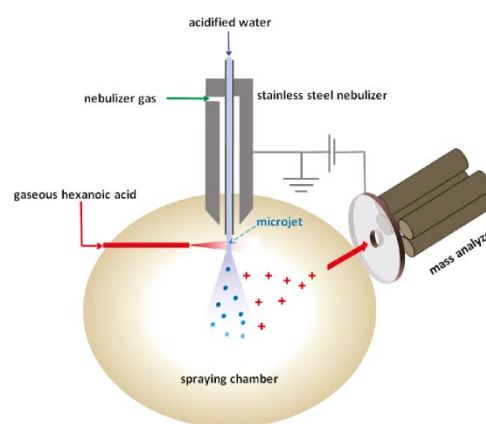


図 1 Schematic diagram of the present experimental setup: Creation of a microjet in the spraying chamber of an electrospray mass spectrometer by injecting water through an electrically grounded nebulizer.

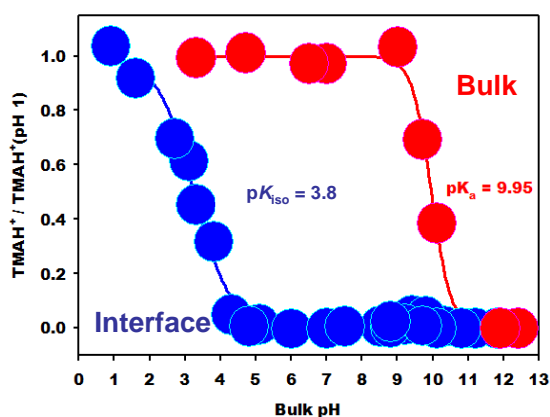


図 2 H_3O^+ is available at the air-water interface only at bulk pH < 4.

の酸であるヘキサノ酸 (PCOOH) をそれぞれ水のマイクロジェットに吹き付け (図1)、その表面部分(深さ< ~1 nm) に生成する TMAH⁺と PCOO⁻をそれぞれ質量分析法で検出することで気液界面の酸性度・塩基性を「気相側」と「液相側」の両面から決定することに世界で初めて成功した。その結果、H₃O⁺は液中の pH が 4 以下にならないと水の表面に出てこないのに対して、OH⁻は液中の pH が 2 以上ですでに存在していることがわかった (図 2, 3)。すなわち pH = 7 の純水の表面は H₃O⁺よりも OH⁻が支配的に占有しており、pH ~ 3 で中性([H₃O⁺] = [OH⁻])になることが明らかになった。以上のようにブレンステッドの酸性度の定義からすると pH = 7 の純水の表面(深さ< ~1 nm)は「塩基性」であるといえる。

本結果は気液界面だけではなく、すべての疎水物質-水の界面で成り立つ可能性が高いため、大気環境化学だけに限らず、生化学や材料化学においても極めて重要である。

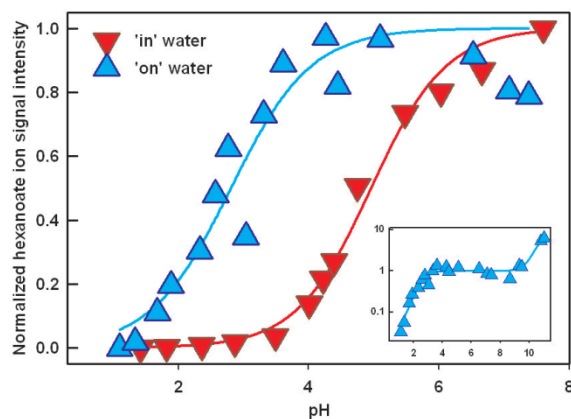


図 3 OH⁻ is available at the air-water interface at bulk pH > 2.

[参考文献]

- Enami et al. Proton availability at the air/water interface, *J. Phys. Chem. Lett.* **2010**, *1*, 1599.
- Enami et al. Superacid chemistry on mildly acidic water, *J. Phys. Chem. Lett.*, **2010**, *1*, 3488.
- Enami et al. Molecular control of reactive gas uptake "on water", *J. Phys. Chem. A*, **2010**, *114*, 5817.
- Enami et al. Hofmeister effects in micromolar electrolyte solutions, *J. Chem. Phys.*, **2012**, *136*, 154707 (5 pages).
- Mishra et al. Anions dramatically enhance proton transfer through aqueous interfaces, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, **2012**, *109*, 10228.
- Mishra et al. Brønsted basicity of the air-water interface, *Submitted*

水の表面はバルクよりも酸性なのか塩基性なのか、さかんに議論されている。そのきっかけは、Jungwirth らによる分子動力学 (MD) シミュレーションの研究であった¹。彼らは、水の表面とバルクでのヒドロニウムイオン (H_3O^+) の自由エネルギーの差を MD シミュレーションによって計算した。そして H_3O^+ は表面ではバルクよりも 3 kcal mol^{-1} 安定で、それによって表面の pH はバルクよりも 2.2 低くなる、と結論した。これは、振動和周波発生 (VSFG)^{2,3} と第二高調波発生 (SHG)^{4,5} のいくつかの実験によって定性的に支持された。しかし、界面・コロイド化学者からはほとんど支持されていない。純水中の気泡や油滴が負の電荷を帯びることは、長く確立された実験事実であり、これはプロトンの方が水酸化物イオン (OH^-) よりも水に対する親和性が高く、 OH^- が気体/水界面や油/水界面に優先的に吸着するためである、と解釈されている⁶。気泡の電気泳動の pH 依存性の実験では、バルクの pH 4.3 以下では気泡のゼータ電位は正 (つまり気泡は正に帯電)、4.3 以上ではゼータ電位は負になることが報告されている⁷。Beattie は、この実験結果などをもとに、水の表面の pH はバルクよりも約 3 高い、と強く主張している⁸。エレクトロスプレー質量分析の実験も電気泳動と整合する結果を与えると考えられている⁹。

以上のように、水の表面の pH について正反対の 2 つの主張がある中で、我々は独自に開発したヘテロダイン検出電子和周波発生 (HD-ESFG) 分光法¹⁰⁻¹⁵ を水の表面の pH 指示薬に適用し、初めてバルクの pH 測定と同じ原理の測定を表面に対して行なった。図 1(a) に pH 指示薬の酸塩基平衡式を示す。この pH 指示薬はそのアルキル鎖によって界面活性であり、バルクの水に溶解しない。図 1(b) と (c) は HD-ESFG によって測定した水の表面の pH 指示薬の二次非線形感受率 ($\chi^{(2)}$) スペクトルの虚部と実部である。 $\chi^{(2)}$ の虚部は紫外可視吸収スペクトルに対応する absorptive なバンド形を示し、実部は dispersive なバンド形を示す。表面の吸着脱離平衡は pH を変えても移動しないので、スペクトルのバルク pH 依存性は pH 指示薬の酸塩基平衡の移動のみによる。虚部と実部のいずれのスペクトルも、バルク pH によって値の変化しない“等吸収点”を示している。このことは測定の信頼性を担保すると同時に、紫外可視吸収スペクトルによって酸塩基平衡の定量を行なうのと全く同じようにしてこれらの $\chi^{(2)}$ スペクトルを解析できることを意味している。

図 2(a) は図 1(b), (c) のデータを解析して得られた指示薬の解離度のバルク pH 依存性である。バルクの pH 11.4 のとき解離度は 0.5 となっている。これは指示薬の表面過剰が 2.6 nm^{-2} の場合であるが、図 2(b) の実験結果が示す通り、表面過剰を減らすと解離度 0.5 を与える pH は減少する。表面過剰ゼロの極限では、バルク pH 10.7 のとき解離度 0.5 となり、図 2(a) の赤線がこれに対応する。通常、解離度 0.5 を与える pH は $\text{p}K_a$ であるが、図

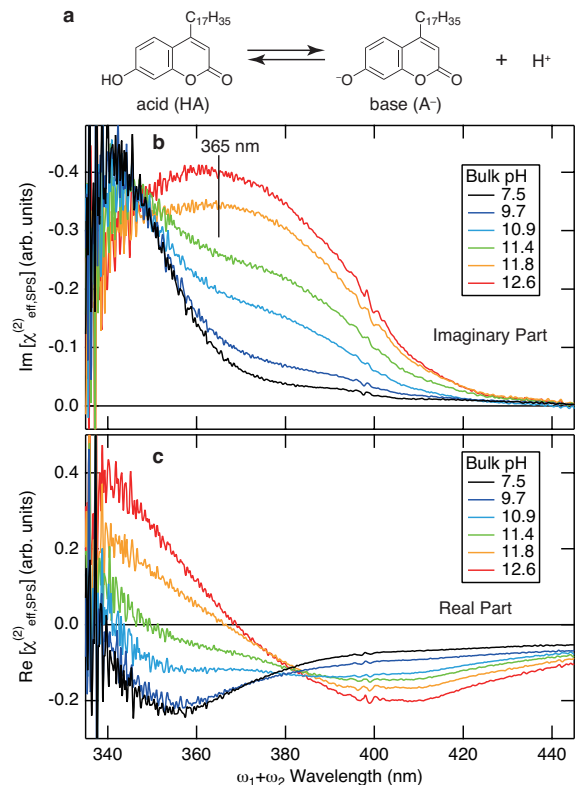


図 1. (a) pH 指示薬の酸塩基平衡. (b, c) 水の表面の pH 指示薬の $\chi^{(2)}$ スペクトルの (b) 虚部と (c) 実部. バルクの pH を図中に示す.

2(a)の赤線の示すバルク pH 10.7 は pK_a ではない。なぜなら、図 2(a) では表面の指示薬の解離度がバルクの pH に対してプロットされているからである。バルクではなく表面の pH に対してプロットすれば、 pK_a を得ることができる。そこで表面とバルクの pH の差を Δ とすると、図 2(a) の上の横軸により解離度を表面 pH に対して仮想的にプロットすることができる。その結果、表面での pK_a は $10.7+\Delta$ と表される。

pK_a は図 1(a) の酸から塩基への反応の標準反応ギブズエネルギー ($\Delta_r G^\ominus$) によって与えられる。 $\Delta_r G^\ominus$ は酸、塩基、プロトンの標準化学ポテンシャル (μ^\ominus) で決まる。 μ^\ominus はその化学種の周囲の環境に依存する。今回の酸塩基平衡系の周囲の環境は、塩基の溶媒和発色によって評価できることが報告されている¹⁶。図 3(a) は塩基の紫外可視吸収のピーク波長と環境の(実効的)比誘電率の関係を示している。図 1(b) の塩基の $\chi^{(2)}$ の虚部のピーク波長は 365 nm なので、水の表面の実効的比誘電率は 39 と決定される。さらに図 3(b) に示すように、比誘電率と pK_a の関係も混合溶媒を用いて既に測定されている¹⁷。バルクの水(比誘電率 78)では pK_a は 7.8 であるが、誘電率が低くなるほど pK_a は大きくなり、実効的比誘電率 39 の表面では pK_a は 9.0 である。解離度から求められた pK_a 10.7+ Δ と、溶媒和発色から求められた pK_a 9.0 は同一なので、 Δ は -1.7 となる。今回の研究によって、表面はバルクよりも酸性であることが初めて定量的に示された。

【参考文献】(1) Buch *et al. Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2007**, *104*, 7342. (2) Mucha *et al. J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 7617. (3) Tarbuck *et al. J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 14519. (4) Petersen *et al. J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 7976. (5) Petersen *et al. Chem. Phys. Lett.* **2008**, *458*, 255. (6) 例えば「界面・コロイド化学の基礎」北原文雄(講談社)。 (7) Takahashi *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 21858. (8) Beattie *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2008**, *10*, 330. (9) Enami *et al. J. Phys. Chem. Lett.* **2010**, *1*, 1599. (10) Yamaguchi *et al. J. Chem. Phys.* **2008**, *129*, 101102. (11) Watanabe *et al. J. Chem. Phys.* **2010**, *132*, 144701. (12) Mondal *et al. J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 3083. (13) Yamaguchi *et al. J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 4168. (14) Yamaguchi, *et al. J. Chem. Phys.* **2011**, *134*, 184705. (15) Yamaguchi *et al. J. Chem. Phys.* **2011**, *135*, 194705. (16) Drummond *et al. Photochem. Photobiol.* **1987**, *45*, 19. (17) Fernández *et al. J. Phys. Chem.* **1977**, *81*, 1755.

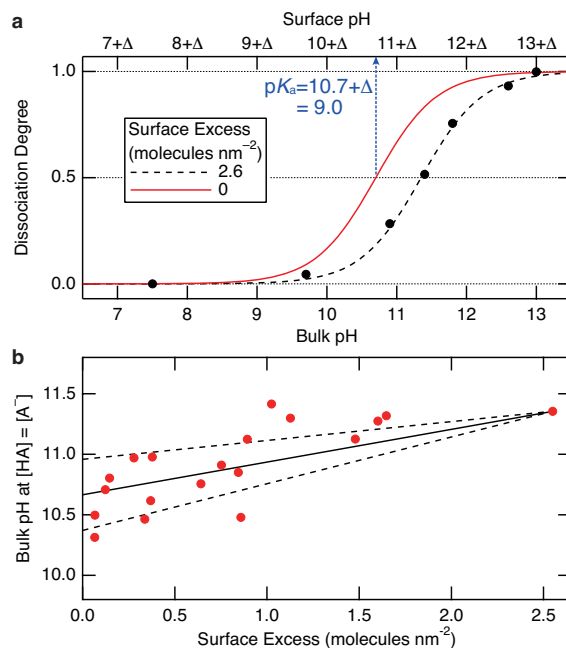


図 2. (a) pH 指示薬の解離度の pH 依存性。黒丸は図 1(b, c) のデータから得られた解離度で、破線はフィット。赤線は (b) から得られた、表面過剰ゼロの極限での解離度。(b) 解離度 0.5 を与えるバルク pH の表面過剰依存性。赤丸は実験データで、実線はフィット。破線は誤差の範囲を表す。

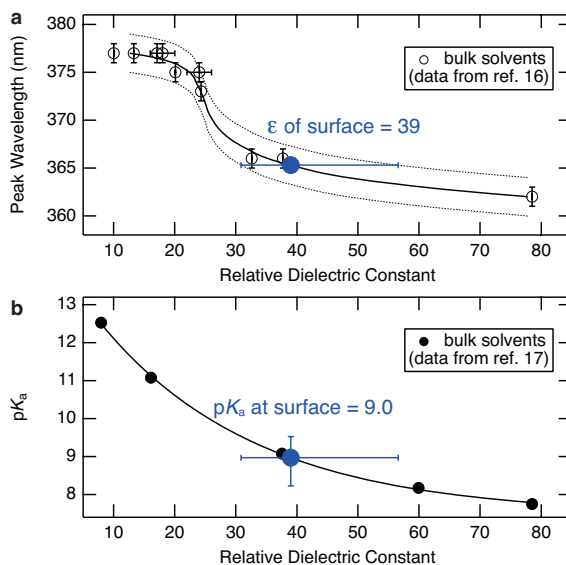


図 3. (a) pH 指示薬の共役塩基の紫外可視吸収のピーク波長と比誘電率の関係。白抜き丸と実線は文献 16 のデータで、点線は誤差の範囲を表す。青丸は水の表面の pH 指示薬のピーク波長 365.3 nm を実線上にプロットしたもので、表面の実効的比誘電率 39 を与える。(b) pH 指示薬の pK_a と比誘電率の関係。黒丸と実線は文献 17 のデータ。青丸は水の表面の実効的比誘電率 39 を実線上にプロットしたもので、表面での pK_a 9.0 を与える。

4B08 pH at the Lipid/Water Interfaces Revealed by Heterodyne-Detected Electronic Sum Frequency Generation

(Mol. Spectrosc. Lab., RIKEN) KUNDU, Achintya; YAMAGUCHI, Shoichi; TAHARA, Tahei

The biological cell membrane is a complex mixture of lipids, proteins, carbohydrates, and cholesterol. The pH and polarity at the cell membrane are very important for many biological processes, such as proton transfer, ion transfer, etc. Despite their importance, however there is no systematic study of the pH and polarity at the cell membrane. Because the complexity of the real cell membrane makes it difficult to probe, we use a lipid monolayer on a water surface (air/lipid/water interface) as a model of a cell membrane. We report that heterodyne-detected electronic sum frequency generation (HD-ESFG) with a surface-active pH indicator dye allows us to estimate the pH and polarity at the model cell membrane.

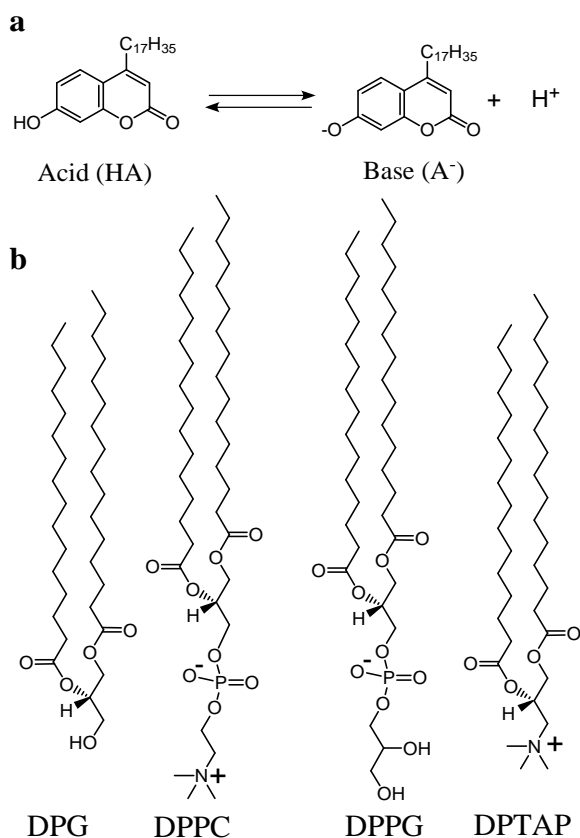


Figure 1. **a**, Acid-base equilibrium of the surface-active pH indicator, HHC. **b**, Chemical structure of the four model lipids: DPG (nonionic), DPPC (zwitterionic), DPPG (anionic) and DPTAP (cationic).

The most reliable method of determining bulk pH is UV-visible spectrometry with a pH indicator dye. It is also possible to apply spectrometry to the lipid/water interface by using HD-ESFG, which can provide the second-order nonlinear optical susceptibility ($\chi^{(2)}$) of the interfacial molecules. Using this technique, we systematically determine the pH at lipid/water interfaces. Figure 1a shows the equilibrium the acid (HA) and base (A^-) of a pH indicator, 4-heptadecyl-7-hydroxycoumarin (HHC). Studies were performed at the water surface with each of four model lipids, shown in Figure 1b: 1,2-dipalmitoyl-*sn*-glycerol (DPG, nonionic), 1,2-dipalmitoyl-*sn*-glycero-3-phosphocholine (DPPC, zwitterionic), 1,2-dipalmitoyl-*sn*-glycero-3-phospho-(1'-*rac*-glycerol) (DPPG, anionic), 1,2-dipalmitoyl-3-(trimethyl-ammonium) propane (DPTAP, cationic).

Figures 2a and 2b show the surface-selective $\text{Im}[\chi^{(2)}]$ and $\text{Re}[\chi^{(2)}]$ spectra of the indicator at the DPG/water interface, with the bulk pH regulated by sodium hydroxide. By analyzing the bulk-pH dependence of the $\chi^{(2)}$ spectra, the bulk pH at which $[\text{HA}] = [\text{A}^-]$ is determined as 9.6. Generally, the pH is equal to the $\text{p}K_a$ (negative logarithm of the acid dissociation constant) when $[\text{HA}] = [\text{A}^-]$. However, this bulk pH at which $[\text{HA}] = [\text{A}^-]$ is not the $\text{p}K_a$ of the indicator at the DPG/water interface, because the pH is measured in the bulk. If we analyze the $\chi^{(2)}$ spectra against the interfacial pH, we can obtain the $\text{p}K_a$. Assuming interfacial pH = bulk pH + Δ , $\text{p}K_a$ is given as $9.6 + \Delta$.

The $\text{p}K_a$ is equal to the standard reaction Gibbs energy of $\text{HA} \rightarrow \text{H}^+ + \text{A}^-$ divided by $RT \ln 10$. The standard reaction Gibbs energy is given as a function of the effective relative dielectric constant of the surrounding medium which can be estimated by the solvatochromism of A^- . The peak wavelength of the $\text{Im}[\chi^{(2)}]$ spectrum of A^- in Figure 2a allows us to estimate the effective relative dielectric constant of the DPG/water interface as 12. From this effective relative dielectric constant, the $\text{p}K_a$ of HHC at the DPG/water interface is evaluated as 11.6. Because this $\text{p}K_a$ should be equal to $9.6 + \Delta$, Δ is obtained as +2.0. In the same manner, the values of Δ for the other lipid/water interfaces are obtained as shown in Table 1. This work clearly shows that the interfacial pH is substantially deviated from the bulk pH and that it changes largely depending on the head group of the lipids.

Table 1. Peak position of the base (A^-), effective relative dielectric constant, and pH difference Δ .

Interface	$\lambda_{\text{peak}} / \text{nm}$	Effective relative dielectric constant	Δ Interfacial pH - bulk pH
DPG/water	377	12	+2.0
DPPC/water	375	22	-1.1
DPPG/water	365	41	-2.6
DPTAP/water	376	20	+4.4

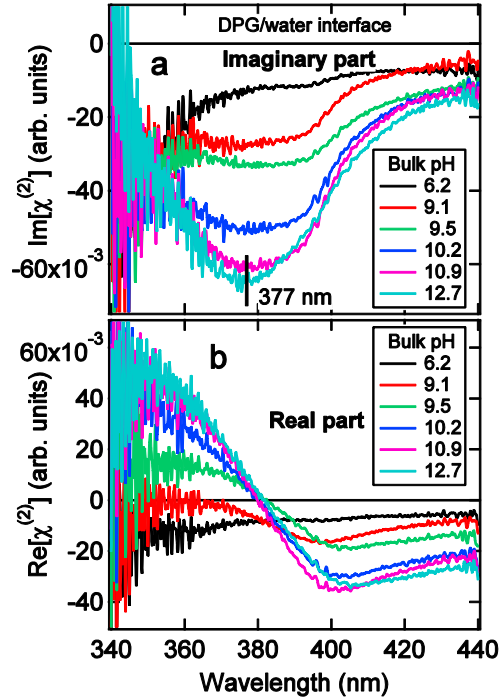


Figure 2. a, b, Surface-selective electronic spectra of the pH indicator at the nonionic lipid (DPG)/water interface. The imaginary and real parts of $\chi^{(2)}$ at different pH are shown in a and b, respectively.

4B09

ヘテロダイン検出振動和周波発生(HD-VSFG)分光法による帯電した界面の水構造の研究: ホフマイスター系列塩効果

(理研 田原分子分光) 二本柳聡史、山口祥一、田原太平

Water Structure at charged Interfaces Studied by Heterodyne-detected VSFG Spectroscopy: Hofmeister Series Salt Effect

(Molecular Spectroscopy Lab., RIKEN) S. Nihonyanagi, S. Yamaguchi and T. Tahara

【序】

たんぱく質の溶解度に及ぼす塩効果の序列はホフマイスター系列として知られている。この系列はたんぱく質の塩析のみならず、酵素活性のような複雑な生体機能から界面活性剤の臨界ミセル濃度のような単純な物性にいたるまで非常に多くの溶質の多様な物性に共通している。そのためホフマイスター系列を理解することは生物物理および物理化学の広範な学問領域において非常に重要である。しかしながら、その重要性にもかかわらず、また膨大な数の巨視的研究がなされてきたにもかかわらず、その微視的なメカニズムについてはほとんどわかっていない。ホフマイスター塩効果は微視的には界面（たんぱく質／水溶液、界面活性剤／水溶液）の問題として捉えることができる。従って、溶質分子と共存イオンおよび溶媒である水の三者がなす界面の分子構造を理解することがホフマイスター塩効果の理解にとって本質的に重要である。

界面選択的な振動分光法である振動和周波発生 (VSFG) 分光法は界面の水を選択的に観察する方法として広く用いられている。さらに我々が開発したマルチプレックスヘテロダイン検出 VSFG (HD-VSFG) 分光法を用いると、非線形感受率 ($\chi^{(2)}$) の二乗を計測する従来法と異なり、 $\chi^{(2)}$ に対して線形なスペクトルを直接かつ比較的短時間で測定することができる^{1,2}。 $\chi^{(2)}$ スペクトルの虚部 ($\text{Im}\chi^{(2)}$) は振動共鳴を直接反映し、さらに二乗による変形がないため、複雑な水のスペクトルの解析をする上で特に有利である²⁻⁵。今回、我々は HD-VSFG 分光法を用いて、正および負に帯電したイオン性界面活性剤単分子膜と種々の塩水溶液の界面における水の構造とホフマイスター系列との関係を調べた。

【実験】 HD-VSFG の光学配置は以前報告したものと同一である。和周波光、可視光、赤外光はそれぞれ、s-, s-, p-偏光である。カチオン性界面活性剤として cetyltrimethyl-ammonium bromide (CTA^+Br^-)、またアニオン性界面活性剤として sodium dodecylsulfate (Na^+DS^-) を用いた。これらの界面活性剤の臨界ミセル濃度の塩効果はホフマイスター系列に従うことが知られている⁶。溶媒は重水 (NMR 用 99.9%) で希釈した水 ($\text{HOD-D}_2\text{O}$; $\text{H}_2\text{O}:\text{HOD}:\text{D}_2\text{O}=1:8:16$) を用いた。

【結果と考察】

図1にカチオン性の CTA^+ 単分子膜と種々のナトリウムハライド塩を含む $\text{HOD-D}_2\text{O}$ 溶液の界面の OH 伸縮領域の $\text{Im}\chi^{(2)}$ を示す。図1の $\text{Im}\chi^{(2)}$ スペクトルは 3100 から 3600 cm^{-1} の広範囲に渡って負のブロードな OH バンドを示す。バンドが負符号を持つのは信号を与えている界面の水分子が

平均して水素を下向きに配向していることに由来する。バンドの強度はF⁻を含むものが一番大きく、Cl⁻, Br⁻, I⁻の順で小さくなる。これはサイズの大きなハライドほどCTA⁺界面によく吸着し電気二重層を薄くするためと考えられる。特にI⁻を含む場合は水のOHバンドがほとんど強度を持たず、この界面におけるイオンの吸着が主として接触吸着であることを示唆している。また、CTA⁺界面のOHバンド強度に見られるハロゲンの序列はホフマイスター系列と完全に一致している。従って、アニオンのホフマイスター系列はCTA⁺界面におけるアニオンの吸着力に起因すると考えられる。この結論はCremerらが行った従来型のVSFGの研究結果と一致している⁷。

一方、図2に示す負に帯電したDS⁻単分子膜界面におけるカチオンの効果は上述のアニオン効果とは異なる。ここで、図2のOHバンドが正の符号を持つのは負に帯電した界面において水分子が水素を上向きに配向していることを示す。重要な実験事実として、OHバンドの強度はカチオンのホフマイスター系列と一致しない。また、いずれのカチオンに対してもOHバンドが観測されたため、DS⁻単分子膜界面におけるカチオンの吸着は非接触であると考えられる。従って、カチオンのホフマイスター系列の起源は界面とカチオンの接触吸着による直接的な相互作用ではありえない。一方、OHバンドの重心を求めるとTetramethylammonium⁺, Cs⁺, Li⁺, Mg²⁺の順に高波数にシフトし、界面の水の水素結合強度の低下を示した。この序列はカチオンのホフマイスター系列と一致する。従って、DS⁻界面における水の水素結合構造とホフマイスター系列には明確な相関があることが強く示唆された。以上から、ホフマイスター系列は、①界面と対イオンが接触吸着する場合はその吸着力(会合定数)、②界面とイオンが接触吸着しない場合は、界面の水の水素結合構造、これら2つの因子により決定されていると考えられる。

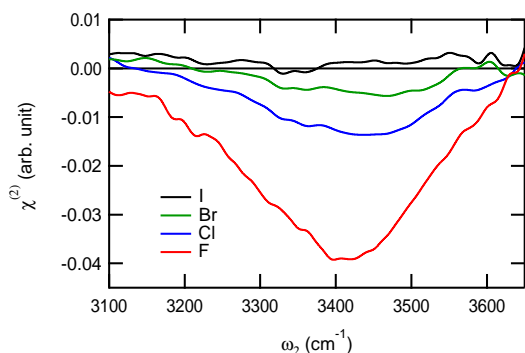


図1. 空気/CTA⁺単分子膜/0.5M ナトリウム塩水溶液界面のImχ⁽²⁾スペクトル。(赤線) NaF、(青) NaCl、(緑) NaBr、(黒) NaI。

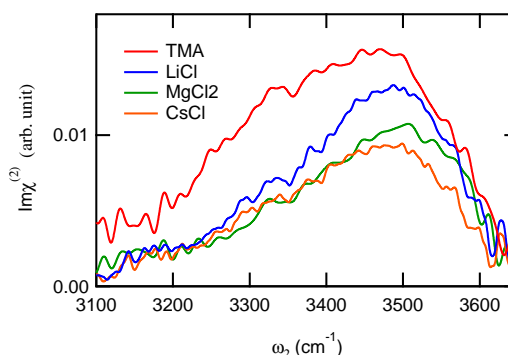


図2. 空気/DS⁻単分子膜/0.5M クロライド塩水溶液界面のImχ⁽²⁾スペクトル。(赤線) Tetramethylammonium Chloride、(青) LiCl、(緑) MgCl、(オレンジ) CsCl。

References ;

- (1) Yamaguchi, S.; Tahara, T. *J. Chem. Phys.* **2008**, *129*, 101102.
- (2) Nihonyanagi, S.; Yamaguchi, S.; Tahara, T. *J. Chem. Phys.* **2009**, *130*, 204704.
- (3) Nihonyanagi, S.; Yamaguchi, S.; Tahara, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 6867.
- (4) Nihonyanagi, S.; Ishiyama, T.; Lee, T.-k. *et al. J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 16875.
- (5) Mondal, J. A.; Nihonyanagi, S.; Yamaguchi, S.; Tahara, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 7842.
- (6) Ivanov, I. B.; Slavchov, R. I.; Basheva, E. S. *et al. Adv. Colloid Interface Sci.* **2011**, *168*, 93.
- (7) Chen, X.; Yang, T.; Kataoka, S.; Cremer, P. S. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 12272.