

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<sup>1</sup>。彼らは、水の表面とバルクでのヒドロニウムイオン ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ) 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  $\text{H}_3\text{O}^+$  は表面ではバルクよりも  $3 \text{ kcal mol}^{-1}$  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)<sup>2,3</sup> と第二高調波発生 (SHG)<sup>4,5</sup> 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 ( $\text{OH}^-$ ) よりも水に対する親和性が高く、 $\text{OH}^-$  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<sup>6</sup>。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<sup>7</sup>。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<sup>8</sup>。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<sup>9</sup>。

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<sup>10-15</sup> 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  $2.6 \text{ nm}^{-2}$  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

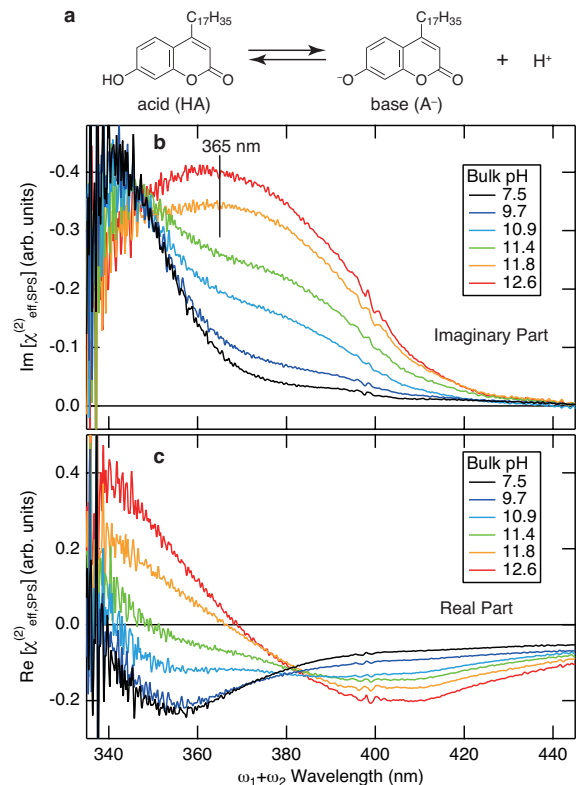


図 1. (a) pH 指示薬の酸塩基平衡. (b, c) 水の表面の pH 指示薬の  $\chi^{(2)}$  スペクトルの (b) 虚部と (c) 実部. バルクの pH を図中に示す.

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  $\Delta$  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 ( $\mu^\ominus$ ) で決まる。 $\mu^\ominus$  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<sup>16</sup>。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<sup>17</sup>。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+ $\Delta$  と、溶媒和発色から求められた  $pK_a$  9.0 は同一なので、 $\Delta$  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.

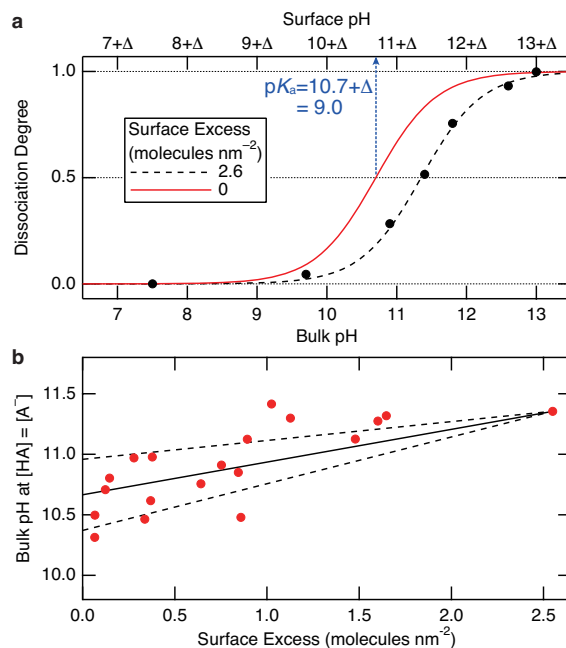


図 2. (a) pH 指示薬の解離度の pH 依存性。黒丸は図 1(b, c) のデータから得られた解離度で、破線はフィット。赤線は (b) から得られた、表面過剰ゼロの極限での解離度。(b) 解離度 0.5 を与えるバルク pH の表面過剰依存性。赤丸は実験データで、実線はフィット。破線は誤差の範囲を表す。

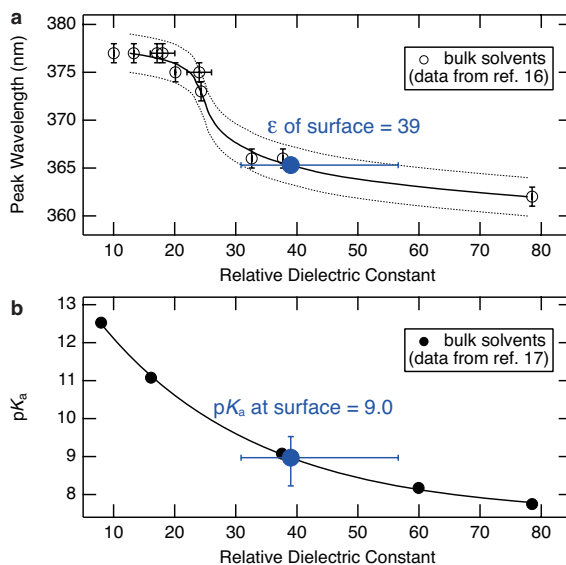


図 3. (a) pH 指示薬の共役塩基の紫外可視吸収のピーク波長と比誘電率の関係。白抜き丸と実線は文献 16 のデータで、点線は誤差の範囲を表す。青丸は水の表面の pH 指示薬のピーク波長 365.3 nm を実線上にプロットしたもので、表面の実効的比誘電率 39 を与える。(b) pH 指示薬の  $pK_a$  と比誘電率の関係。黒丸と実線は文献 17 のデータ。青丸は水の表面の実効的比誘電率 39 を実線上にプロットしたもので、表面での  $pK_a$  9.0 を与える。