

HD-VSFG分光法で観測された空気／混合界面活性剤水溶液界面の水分子の配向のアルキル鎖長依存性

筑波大院数理物質

○佐々木伸一，奥野将成，石橋孝章

Alkyl chain length dependence of orientations of water molecules at air/catanionic surfactant mixture solution interfaces observed by HD-VSFG spectroscopy

○Shinichi Sasaki, Masanari Okuno, Taka-aki Ishibashi

Graduate school of pure and applied sciences, University of Tsukuba, Japan

【Abstract】 Equimolar mixtures of cationic and anionic surfactants (catanionic surfactants) are more surface active than single ionic surfactants. Aqueous catanionic surfactant solutions form adsorbed monolayers at lower concentration. Many studies of catanionic surfactant solutions have been reported. However, the structures in the vicinity of air/catanionic surfactant solution interfaces, especially orientations of water molecules are unknown. In this study, we have investigated orientations of water molecules at air/ $SC_mS:C_nTAB$ (1:1) (Fig. 1) catanionic surfactant solution interfaces by heterodyne-detected vibrational sum frequency generation (HD-VSFG) spectroscopy. This method has high interface selectivity and capability to distinguish molecular orientations. Varying alkyl chain length of compounds, we measured 12 aqueous catanionic surfactant solutions. $Im[\chi^{(2)}]$ spectra in the CH and OH stretching regions indicate that adsorbed monolayers of catanionic surfactants induce orientations of interfacial water molecules. Moreover, we found that orientations of interfacial water molecules are independent of alkyl chain length of cationic surfactants but dependent on that of anionic surfactants.

【序】 陰イオン性界面活性剤 SC_mS ($C_mH_{2m+1}SO_4Na$) と陽イオン性界面活性剤 C_nTAB ($C_nH_{2n+1}N(CH_3)_3Br$) (Fig. 1) の混合物は単一の界面活性剤と比較して界面活性が高く、その水溶液は低濃度で界面に吸着膜を形成することが報告されている[1]。この系についてこれまでに様々な研究が行われているが、界面近傍の構造については不明な点が多く、界面の水分子の配向も未解明な点のひとつである。本研究では高い界面

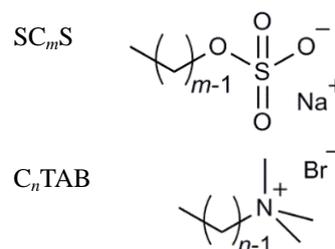


Fig. 1. Chemical structures of SC_mS and C_nTAB .

選択性を持ち、分子の配向の情報を得ることのできるヘテロダイン検出振動和周波発生 (HD-VSFG) 分光法を用いて、界面活性剤のアルキル鎖長 m 、 n ($m=10, 12, 14$ 、 $n=10, 12, 14, 16$) の異なる 12 種類の全濃度 $5 \mu M$ $SC_mS:C_nTAB$ (モル濃度比 1 : 1) 混合水溶液界面を測定し、CH 伸縮領域の信号から界面活性剤の膜の形成の有無を判断した。そして OH 伸縮振動バンドの符号から界面の水分子の配向の上下を、強度から配向度を推定した。さらにそれらのアルキル鎖長 m 、 n 依存性を検討した。

【方法】 全濃度 $5 \mu\text{M}$ $\text{SC}_m\text{S}:\text{C}_n\text{TAB}$ 水溶液は $5 \mu\text{M}$ SC_mS 、 $5 \mu\text{M}$ C_nTAB 水溶液を同量ずつ混合することで調製し、トラフに注いでその空気/水溶液界面を測定した。HD-VSFG 分光法では試料に2つの異なる振動数の光を入射してこれらの和の波数をもつ SFG 光を発生させ、これと位相の規定された光である局部発振器 (LO) が干渉した信号を得る。プローブ光として波長 630 nm の可視光と、波数 $2800\text{-}3100 \text{ cm}^{-1}$ (CH 伸縮領域)、 $3000\text{-}3500 \text{ cm}^{-1}$ (OH 伸縮領域) の IR 光を用いた。偏光配置は SSP (SFG 光と可視光が S 偏光、IR 光が P 偏光) とした。

【結果・考察】 アルキル鎖長の組み合わせが $(m, n) = (10,10)$ 、 $(10,12)$ 、 $(12,10)$ 、 $(14,16)$ の水溶液界面では、トラフに滴下後 90 分以降の測定で CH 伸縮領域に信号が検出されなかった。この結果は、この時間内で界面活性剤の膜が界面に形成しなかったことを示している。Fig. 2(a)にこれらの試料の OH 伸縮領域のスペクトルを示す。これらのスペクトルは超純水のものと同様の概形であった。このことから、膜が形成していない試料界面の水の配向は超純水のものと同様であると考えられる。

これら以外の8つの組み合わせの試料では、ある時間経過後に、CH 伸縮領域に信号が出現し界面に膜が形成した。膜形成以前の時間においては CH 伸縮領域に信号が検出されず、OH 伸縮領域のスペクトルも Fig. 2(a)の膜が形成しなかった試料と同様の概形であった。Fig. 2(b)に膜形成後のこれらの試料の OH 伸縮領域のスペクトルを示す。どのスペクトルも超純水のものとは異なっていた。 $m=10$ の水溶液ではこの領域に信号が検出されなかった。これは界面の水分子が配向をもたないことを示している。 $m=12, 14$ の水溶液では $3000\text{-}3500 \text{ cm}^{-1}$ において水素結合した OH 伸縮振動に由来する正のバンドが現れた。この結果は、これらの水溶液界面で水分子が H 原子上向きの配向をもつことを示している。膜形成前後の OH 伸縮領域のスペクトルの変化から、混合界面活性剤の膜は界面の水分子の配向を変化させることが示唆された。OH 伸縮振動バンドの強度は C_nTAB のアルキル鎖長 n には依存しなかったが、 SC_mS のアルキル鎖長 m の増加にしたがって顕著に増大した。バンド強度は分子の配向度を反映しているので、 $\text{SC}_m\text{S}:\text{C}_n\text{TAB}$ (1 : 1) 混合水溶液界面の水分子の配向度は、 m の増加にしたがって上昇することが示唆された。発表では、この特異的なアルキル鎖長依存性の要因についても議論する。

【参考文献】

[1] Lucassen-Reynders, E. H., Lucassen, J., and Giles, D. J. *Colloid Interface Sci.* **81**, 150 (1981).

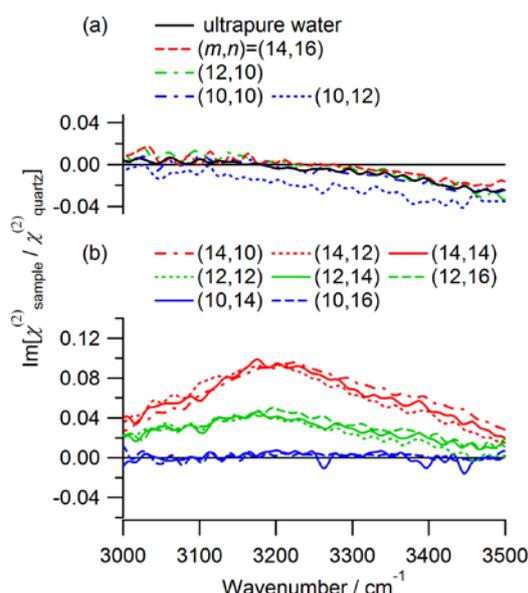


Fig. 2. $\text{Im}[\chi^{(2)}]$ spectra of air/ultrapure water and air/ $\text{SC}_m\text{S}:\text{C}_n\text{TAB}$ solution interfaces in the H-bonded OH stretching region. (a) Samples whose spectra have no peaks in the CH stretching region. (b) Samples whose spectra have peaks in the region.