

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 1 日現在

機関番号：17102

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2015～2016

課題番号：15K13727

研究課題名(和文)全反射XAFS法による液/液界面でのイオン分布・分子配向の解明

研究課題名(英文)Elucidation of ion distribution and molecular orientation at liquid/liquid interface by total reflection XAFS

研究代表者

灌上 隆智 (TAKIUE, Takanori)

九州大学・基幹教育院・教授

研究者番号：40271100

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,900,000円

研究成果の概要(和文)：液/液界面近傍におけるイオンの水和構造を明らかにするため、蛍光X線の検出に基づいた全反射XAFSの測定手法を構築した。新たに設計した溶液試料セルを用い、アルカン/水界面における陽イオン界面活性剤(DTAB)の吸着膜に対して全反射XAFS測定を行った。臭化物イオンのK吸収端ジャンプ値の解析より、界面活性剤吸着量の定量が可能となった。イオンの水和構造を決定するためのEXAFS領域の振動構造解析にはさらなるS/N比の向上が必要であることも判明した。

研究成果の概要(英文)：Total-reflection XAFS technique on the basis of detection of fluorescence X-ray was developed in order to know the hydration structure of ions distributed underneath liquid/liquid interface. This was applied to the adsorbed film of cationic surfactant (DTAB) at alkane/water interface by using newly constructed sample cell. One of the important results is the possibility to quantify the interfacial density of Br ion by K-edge absorption jump value in the XAFS spectrum. The improvement of S/N ratio in the EXAFS region is further needed to examine the hydration structure of Br ion at liquid/liquid interface.

研究分野：界面物理化学

キーワード：全反射XAFS 液/液界面 イオン水和 界面濃度

1. 研究開始当初の背景

気/液、液/液界面のような変形可能な柔らかい界面(ソフト界面)に形成される両親媒性分子の吸着膜は、エマルション、生体膜等の複雑で柔らかいソフトマターの基本骨格である。従って、ソフトマターの構造と機能の相関解明や新規ソフトマテリアルの創製にはソフト界面膜の性質や構造の解明が不可欠である。

特に、液/液界面は、溶媒抽出などの物質分離、二次元超分子構造の合成反応場、また生体膜のモデル反応場として利用されることから、そこにおけるイオンの分布や分子の配向の解明は不可欠であるという認識があるにもかかわらず、適切な手法が存在しないため未踏の課題であった。

2. 研究の目的

申請者はこれまでに、イオン性界面活性剤の水溶液表面での吸着膜を対象に、表面張力法およびシンクロトロン X 線を利用した表面全反射 XAFS 法を利用し、表面での対イオンの水和構造や分布、さらに活性剤イオンの吸着膜構造を明らかにしてきた。

本研究では全反射 XAFS 法を液/液界面に適用可能にし、ターゲット原子やイオンの XAFS スペクトルの解析から界面濃度の精密定量および未だ達成されていない原子やイオンの局所構造(溶媒和構造)の解析を通して界面でのイオン分布を決定することを目的とした。

3. 研究の方法

(1)測定原理・手法

液/液界面全反射 XAFS 法は全反射条件下で X 線を表面に入射し、そのエネルギーを掃引することで表面領域に存在する化学種の吸収スペクトルを得るもので、その観測深さはエバネッセント波の浸み込み深さ(約 10 nm)程度であり表面選択的な分析手法である。本研究では質の良い XAFS スペクトルを得るために、レーザーフォーカス変位計を用いて液/液界面位置を高精度($\pm 0.5 \mu\text{m}$)で一定に保つための制御システムとペルチエ素子による精密温度制御システムを組み込んだ試料セルの作製を行った。

(2)研究実施内容

研究は以下の年次計画で遂行した。

平成 27 年度：SPring-8 における液/液界面全反射 XAFS 測定基盤の構築

平成 28 年度：臭化物イオンをターゲットとして液/液界面全反射 XAFS 計測の実施

界面近傍に存在する臭化物イオンの XAFS スペクトルの解析により、油(アルカン)分子の存在が界面活性剤イオンの吸着構造に及ぼす効果および臭化物イオンの水和構造(bound 種と free 種)解析による界面でのイオン分布の評価を試みた。

4. 研究成果

(1)液/液界面全反射 XAFS 測定基盤の構築 全反射 XAFS 測定

液/液界面はメニスカスなどの影響によっていくらか湾曲する場合があるものの、地面に対し水平である。本研究で利用する X 線はシンクロトロン放射光であり、放射光は水平に出射される。よって、水平な液/液界面に対して光を超低角度で入射するように振り下ろす必要がある。この装置図を図 1 に示す。シンクロトロン放射光はシリコン単結晶面などの分光結晶を有する分光器によって単色化される。シンクロトロン放射光は水平偏光であるが、本研究で利用した SPring-8 のビームライン BL39XU ではダイヤモンド移相子によって偏光面を調整することができる。X 線は偏光方向に対して吸収原子の構造依存性があり、偏光面と一致した構造をより強く反映する。偏光面を調整することで、液/液界面に対する吸収原子の配向構造などの情報も得ることができる。

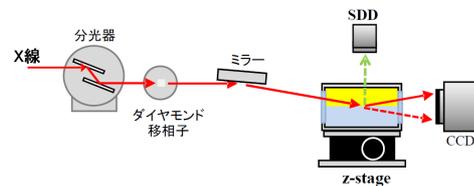


図 1 全反射 XAFS 測定装置概略図

X 線はシリコンの全反射ミラーによって反射され、下方へ振り下ろされる。水平出射されている X 線はミラーの角度を調整することで、液/液界面に対して任意の入射角で照射することができる。液/液界面に対する X 線の照射位置は XAFS 測定セルを Z ステージ上に設置して上下させることによって調節することができる。検出器へ効率よく蛍光 X 線を導入するため、測定セル中心に X 線が照射するように調整した。

液/液界面に対する入射角度はミラーによって決まるが、液/液界面は常に水平であるが、ミラーの基準となる面が水平であるとは限らないため、その正確な入射角度はミラーの傾き角から決定することはできない。特に本研究では 1 mrad 以下の入射角に設定する必要があり、入射角の設定は XAFS 測定を大きく左右するため、より正確な調整が求められる。図 1 のように、測定セルの下流に CCD などの X 線位置センサを設置し、液/液界面からの反射光と、界面に X 線が当たらない位置まで十分に下げて X 線に上相(油相)を透過させ(図 1 破線矢印)その位置をモニターした。反射光と透過光の位置の差と測定セルから位置センサまでの距離を基に液/液界面に対する入射角を正確に求めることができた。

全反射蛍光 XAFS 測定セルの作製

気/液界面は界面が非常に揺らぎ、周囲からの振動や風などの影響を受けやすい。一方、液/液界面は液相間に形成されているため、気/液界面に比べると比較的安定している。しかしながら、気/液界面に比べ界面全体に渡って緩やかに湾曲した面となったり、セル内部の器壁でメニスカスがずれたりし、結果的に平滑な界面とならないことが多い。十分に広い界面を作れば平滑な面ができるものの、照射 X 線の光路（フットプリント）が長くなり X 線強度を大きく損失する。また、湾曲によって全反射条件を満たさない界面領域が生じることもなるため、液/液界面を平滑に保つことは XAFS 測定を行う上で最も重要な事項の一つである。

液/液界面での全反射蛍光 XAFS 測定セルの概略を図 2 に示す。このセルでは平滑な液/液界面を容易に作成できるように設計されている。セル全体は外寸 80 mm × 60 mm (幅) × 65 mm (高) のアルミニウム製で、試料溶液と接するセル内部をテフロンコーティングしている。X 線を導入する窓材には 25 μm のマイラーフィルムを用いた。測定セルは底部にペルチエ素子を装着し目的とする測定温度を高精度に調整できる仕様とした。

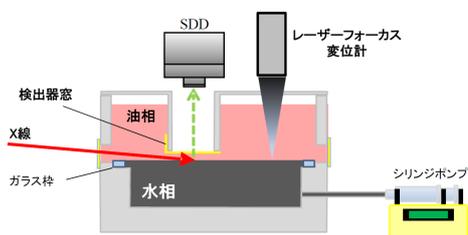


図 2 全反射 XAFS 測定セル概略図

液/液界面で全反射した X 線は下流の窓から図 1 に示した位置センサへ導入し、界面に対する入射角を決定した。液/液界面は図 2 に示す合成石英製のガラス棒によって位置を固定した。この石英ガラス棒は外径 70 mm (幅) × 50 mm (奥行) × 5 mm (厚) であり、油溶液と接する上面をジメチルジクロロシランにより疎水化処理した。石英ガラス自体は水とよくなじみ親水性であるため、ガラス棒の内壁は親水性、上面は親油性となり、石英ガラス棒内側のエッジが水相と油相を分ける境界となる。器壁と液/液界面の接面に生じるメニスカスはこのエッジに固定され、液/液界面の湾曲が非常に取り除きやすくなった。さらに下相の水溶液の量をシリンジポンプにより増減させることで、水相の湾曲を平滑に保つことができた。この平滑な液/液界面を調整した後、油相にテフロンフィルムを取り付けた円筒を界面の近傍 (界面より約 2 mm 程度) まで挿入し、界面から生じる蛍光 X 線を 7 素子の SDD (Ourstex 製) 検出器で強度を測定した。

液/液界面へ照射する X 線強度 (フォト

ン) は高い方がよい。エバネッセント波を利用した全反射測定では照射された X 線のごくわずかしが観測には使えないためであるが、一方、単純に照射強度を上げるために照射 X 線を成形するスリットの矩形範囲を安易に広げることにはできない。特にスリットの鉛直方向を広げると、界面に照射されるフットプリントの X 線照射方向が長くなる。本来、界面からの情報を得るには広範囲な界面にフットプリントを広げるべきであるが、界面が器壁に近づくと必ずしも平滑ではなくなるため、より中央近傍のみに X 線が照射するように調整すべきである。本研究ではスリットでの成形を 20 μm (鉛直) × 2 mm (水平) とした。X 線の入射角が 0.5 mrad であれば、フットプリントは 40 mm × 2 mm である。この大きさであれば、液液界面中央部のみを利用でき、照射 X 線は全反射を維持できる条件となっている。

(2) 臭化物イオンをターゲットとした全反射 XAFS 測定

これまでに行った気/液表面に形成された可溶性吸着膜 (ギブズ膜) を対象とした全反射 XAFS 測定では、試料に照射する X 線のエネルギーを掃引すると、元素に固有の吸収端対応するエネルギーで X 線の吸収量が大きく変化することが分かっている。例えば、臭素 (Br) 原子が含まれていると、Br の K 殻電子の真空準位への励起に伴い、13400eV 付近で X 線の吸収量が大きく変化する。この吸収量は試料である Br の濃度に比例することから、吸収端における吸収量の変化と濃度との関係を利用し、Br の K 吸収端ジャンプ値 (J 値) から臭化物イオンの表面濃度の定量を行うことができる。

例えば、典型的な陽イオン界面活性剤である臭化ドデシルトリメチルアンモニウム (DTAB) 水溶液表面に対して行われた表面張力および全反射 XAFS 法による研究では、

- ・ J 値から定量された臭化物イオンの表面濃度が、表面張力 vs. 溶液濃度曲線にギブズの吸着式を適用して見積もられる臭化物イオンの表面濃度 (完全解離の状況では活性剤イオンの表面濃度と等しい) と極めて良い一致を示す
- ・ 表面張力法では求められない臨界ミセル濃度 (CMC) 以上の溶液濃度においても、表面濃度を定量出来る
- ・ CMC 近傍より以降の濃度領域では、臭化物イオンの表面濃度が、CMC での値に比べ約 1 割程度上昇する

等を見出している (図 3)。また、3 項目の結果は、Penfold らの中性子反射率測定の結果を参考にすると、活性剤イオンが静電反発を緩和するように表面においてジグザグに配列した staggered 構造に起因していると結論づけられている。

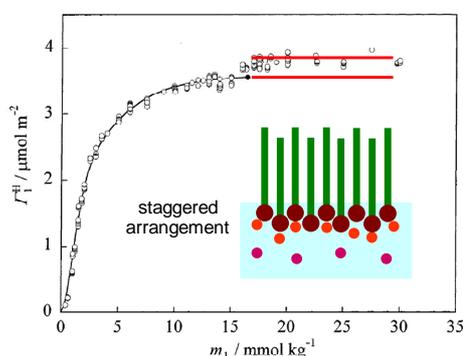


図3 DTAB 表面濃度 vs. 水溶液濃度曲線

液/液界面の代表例である油/水界面においては、吸着した活性剤イオンの疎水鎖と油分子との間の相互作用が吸着イオンの配向・配列に影響を与え、その直下における対イオンの分布にも影響を与えることが予想される。前述の蛍光法による全反射 XAFS 法をアルカン/DTAB 水溶液系に適用し、J 値の溶液濃度依存性から臭化物イオンの表面濃度を求め、これとは別途行われた界面張力法により見積もられた表面濃度と比較を行った。図4にはこの実験で得られた XAFS スペクトルの一例を示している。

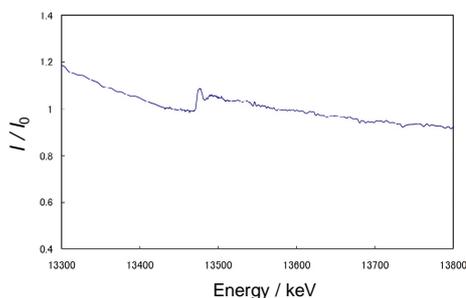


図4 XAFS スペクトル (油/水界面)

スペクトルには Br の K 吸収端 (13480 eV) 付近に明確なジャンプが見られ、その後のエネルギー領域では、振動構造も確認された。この J 値を規格化して、界面張力で得られた実線の界面濃度とともにプロットしたものが図5中に黒丸で示されている。

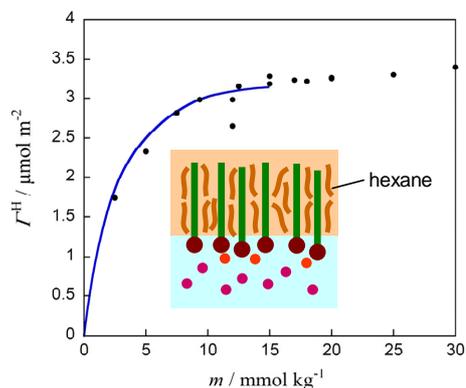


図5 DTAB 界面濃度 vs. 水溶液濃度

CMC (約 15 mmol kg⁻¹) 以下の濃度領域では、両者はほぼ良い一致を示しており、蛍光 X 線の検出を利用した全反射 XAFS 法が、液液界面における表面濃度の定量に適用可能であることを示している。

さらに、空気/水溶液表面とは異なり CMC 以降の高濃度においても臭化物イオンの表面濃度の明確な上昇は認められなかった。CMC における表面濃度の値がヘキサン/水界面 (図5) では空気/水表面 (図3) に比べ約 0.4 μmol m⁻² 程度低いことも併せて考えると、吸着した活性剤イオンの疎水鎖間に油分子が貫入するなどして、極性基間の平均的な距離が広がり、静電反発が緩和されることで、staggered 配列をとりにくくなっていることが示唆された。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計2件)

B.M.Law, S.P. McBride, J.Y. Wang, H.S. Wi, G. Paneru, S. Betelu, B. Ushijima, Y. Takata, B. Flanders, H. Bresme, H. Matsubara, T. Takiue, M. Aratono, Line tension and its influence on droplets and particles at surfaces, Progress in Surface Science, 査読有、92 巻、2017、1-39
DOI:10.1016/j.progsurf.2016.12.002

K. Mitani, Y. Imai, K. Nitta, H. Tanida, T. Uruga, H. Matsubara, M. Aratono, T. Takiue, Effect of Hydrophobic Chain Structure on Phase Transition and Domain Formation of Hybrid Alcohol Films at the Hexane/Water interface, Journal of Physical Chemistry B, 査読有、119 巻、2015、12436-12455
DOI:10.1021/acs.jpcc.5b07632

〔学会発表〕(計3件)

瀧上隆智、界面膜の不均一構造と線張力、第 52 回熱測定討論会 (招待講演) 2016 年 9 月 29 日、徳島大学 (徳島市)

T. Takiue, R. Fukuhara, K. Mitani, S. Hiraki, H. Tanida, K. Nitta, T. Uruga, Domain formation and line tension in adsorbed films at oil/water interface, International Colloid Conference, 2016 年 6 月 19 日、ベルリン (ドイツ)

瀧上隆智、液/液界面膜におけるドメイン形成、第 66 回コロイドおよび界面化学討論会、2015 年 9 月 11 日、鹿児島大学 (鹿児島市)

〔その他〕
ホームページ等
[http://www.artsci.kyushu-u.ac.jp/~softint
erface/](http://www.artsci.kyushu-u.ac.jp/~softint
erface/)

6．研究組織

(1)研究代表者

瀧上 隆智 (TAKIUE, Takanori)
九州大学・基幹教育院・教授
研究者番号：4 0 2 7 1 1 0 0

(4)研究協力者

谷田 肇 (TANIDA, Hajime)
日産アーク・研究員
研究者番号：7 0 3 0 1 7 6 0