

論文の内容の要旨

論文題目

軟 X 線発光分光による高分子電解質ブラシ中の水の水素結合様式に関する研究
(Hydrogen-bonding configuration of water in polyelectrolyte brushes studied by
soft X-ray emission spectroscopy)

氏名 山添 康介

序論

基板上に高密度にグラフトされた高分子電解質は高分子電解質ブラシと呼ばれ、その超親水的性質から水中において基板表面の防汚性や濡れ性の制御という機能を付与できるため、新たな表面高機能化のアプローチとして注目されている^{1,2}。高分子電解質ブラシの機能は、高分子電解質ブラシ中の水が形成する水素結合様式やブラシの表面構造の影響を受ける^{3,4}。したがって、高分子電解質ブラシの機能を理解するためには、高分子電解質ブラシ中の水が形成する水素結合構造ならびにブラシの表面構造の両側面を知る必要がある。

高分子電解質ブラシ中の水の水素結合様式を詳細に調べる上で、強力なツールとなるのが放射光軟 X 線吸収・発光分光である。軟 X 線吸収・発光分光は水素結合に直接関与する水の価電子状態を抽出するため、水素結合の強さや一つの水分子から見た結合の対称性など、他の手法では得られない独自の情報を提供する。実験的な困難さから液体、溶液の軟 X 線吸収・発光分光が利用され始めたのは 2000 年に入ってからであるが、近年の実験装置の開発によって、液体や溶液中の分子の電子状態に関する研究は急速な進展を見せている^{5,6,7}。本研究では、東大で開発された高分解能軟 X 線発光装置^{ref}を用いて微細な水素結合変化を捉えることに成功した。また高分子電解質ブラシの表面構造の観測には、液中において原子スケールの空間分解能をもつ表面計測技術である周波数変調原子間力顕微鏡 (FM-AFM)⁸を用いた。実験の概要を Fig.1 に示す。

本論文では高分子電解質ブラシ中の水に焦点を当てその水素結合様式に焦点を当て、ブラシの機能との相関を実験的に明らかにすることを目的として、具体的には次に挙げる 4 つの課題に取り組んだ。

1. 高分子電解質ブラシ中に閉じ込められた水の水素結合様式 [第 4 章]
2. グラフト密度が高分子電解質ブラシ中の水の水素結合様式に与える効果 [第 5 章]
3. 対イオンが高分子電解質ブラシ中の水の水素結合様式ならびに表面構造に与える効果 [第 6 章]

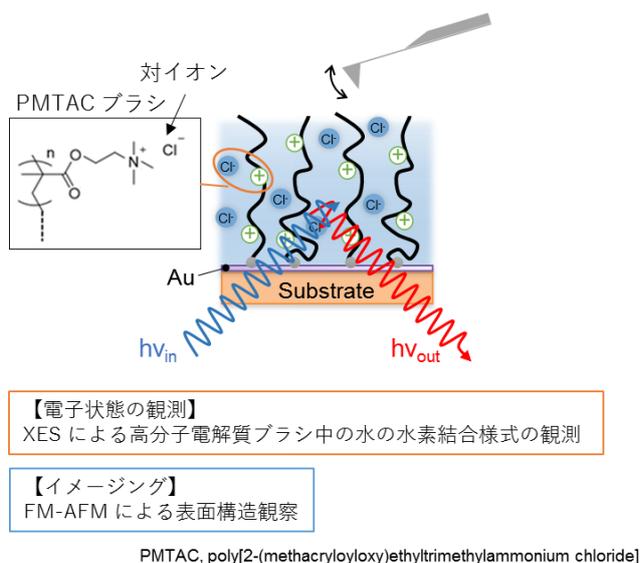


Fig. 1 高分子電解質ブラシにおける XES ならびに FM-AFM 実験の概要

4. 双性イオン型ポリマーブラシ中の水の水素結合様式 [第 7 章]

さらに、第 8 章でポリマーブラシの濡れ性と水の水素結合様式について総合的な議論を行い、第 9 章で本研究のまとめと展望を述べている。

水の軟 X 線吸収・発光分光

軟 X 線を物質に照射すると内殻電子の外殻軌道への遷移が起こる。内殻軌道を基準とした非占有状態の情報が得られる手法を軟 X 線吸収分光 (XAS: X-ray

Absorption Spectroscopy)

と呼ぶ。また、内殻電子の励起後、不安定な内殻の正孔に

価電子が遷移する際に軟 X 線領域の発光を伴うことがある。この発光をエネルギー分析することで、占有状態に関する情報が得られる。これが、軟 X 線発光分光 (XES: X-ray Emission Spectroscopy) である。Fig. 2 は既報の気体、液体、固体の水の酸素 1s XES スペクトルと XAS スペクトルである。液体の水の XES では、面白いことに 526 eV 付近にピーク分裂が観測される。1b₁ 軌道に対応するこの分裂した 2 本のピークは、水蒸気に近い位置にピークをもつ、水素結合に欠損がある成分 (1b₁'': Distorted)、氷に近い位置にあるピークをもつ、氷に似た 4 配位の水素結合をもった成分 (1b₁': ice-like) にそれぞれ対応すると考えられる⁵。XAS スペクトルの 535 eV 付近には、高温の水や水蒸気で顕著に見られるピーク構造 4a₁ がある⁹。これは、水素結合が弱められるまたは水素結合の切断に対応するピークと考えられる。したがって、軟 X 線吸収・発光分光は液体の水の水素結合に関与する電子状態を観測する強力な手段となる。

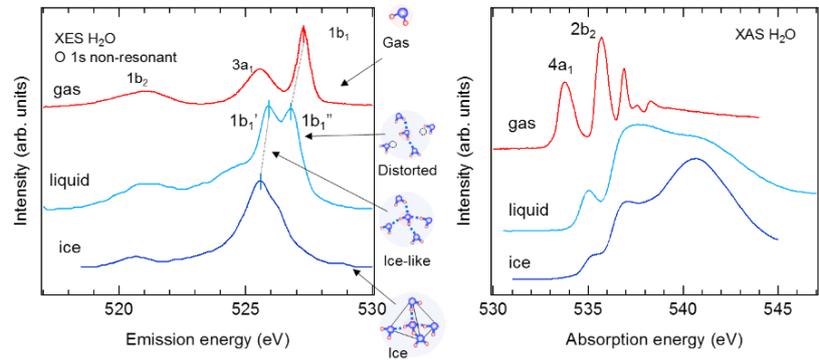


Fig. 2 水の 3 状態の酸素 1s XES・XAS スペクトル^{5,9,13}

高分子電解質ブラシ中に閉じ込められた水の水素結合様式

室温において高分子電解質ブラシ内に閉じ込められた水分子の大部分は、氷のように 1 種類の水素結合様式であることを示した¹⁰。Fig. 1 に示すような化学式を持つ PMTAC ブラシ中に閉じ込められた水の O 1s XAS/XES の結果を Fig. 3 に示す。PMTAC ブラシ中の水と氷の XES スペクトルは非常によく似ている [Fig. 3(a)]。液体の水のスペクトルで観察される 1b₁'' ピークはほぼ見られない。PMTAC ブラシに閉じ込められた水は、ice-like を示す 1b₁' のピークのみを有し、水が基本的にすべて水素結合でつなが

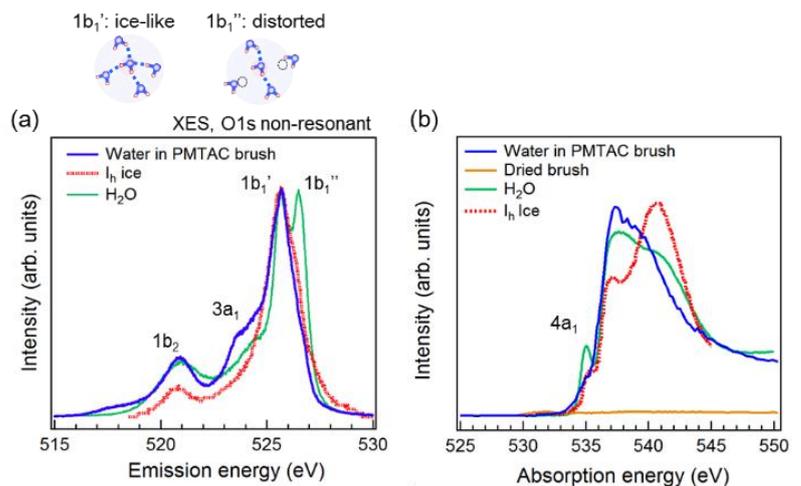


Fig.3 (a) PMTAC ブラシ中の水の水素 1s の XES¹⁰ と氷¹⁴ ならびに液体の水の XES をあわせて示す。(b) PMTAC ブラシ中の水の水素 1s XAS と氷¹⁵ ならびに液体の水¹¹ の XAS もあわせて示す。Dried brush は乾燥状態の PMTAC ブラシである。

っている。また、氷の水素結合に特徴的な 4 面体配位からの歪みの程度を示す $3a_1$ 由来のピークが液体の水と比較して強くなっていることから、水素結合ネットワークが 4 面体配位からわずかに歪んでいることも示唆される。一方、Fig. 3(b) に示すように PMTAC ブラシ中の水の XAS においては、高温の水や水蒸気で顕著な 535 eV 付近のピーク構造 $4a_1$ が小さい¹¹。XES についての議論と同様に、XAS で 535 eV 付近にピーク構造がほとんど見られないことは、PMTAC ブラシ内の水がほぼ完全に水素結合していることを示している。

グラフト密度が高分子電解質ブラシ中の水の水素結合様式に与える効果

カチオン性の高分子電解質ブラシ (PMTAC ブラシ) の中に閉じ込められた水の水素結合構造にグラフト密度が与える効果を XES を用いて調べた。実験結果は、高分子電解質ブラシのグラフト密度の制御で室温でさえも水の水素結合様式を Distorted から ice-like に変化させることが可能であることを示した。水の水素結合様式は、それが占める空間の影響を強く受けると考えられる。XES の観測結果から ice-like を形成するためには約 500 kV/cm の電場強度が必要であると見積もられ、その電場を提供できる範囲は PMTAC ブラシ鎖表面から約 1 nm であることがわかった。これは逆に、ブラシ鎖表面から約 1 nm より離れた PMTAC ブラシ中の水は Distorted となることを示唆する。したがって、今回 PMTAC ブラシ中に “ice like” が形成される起源の傍証を捉えたと言える。

対イオンが高分子電解質ブラシ中の水の水素結合様式ならびに表面構造に与える効果

対イオンが PMTAC ブラシにおける水の水素結合様式に与える効果を XES を用いて調べた。また、対イオンが高分子電解質ブラシの表面構造に与える影響を FM-AFM を用いて可視化した。イオン対を形成した高分子電解質ブラシの特徴は、対イオンの性質に非常に敏感である。具体的には、対イオン Cl^- の PMTAC ブラシは親水的な性質を示す。一方、対イオン SCN^- の PMTA-SCN ブラシは、疎水的な性質を示す²。この特徴を用いれば、高分子電解質ブラシで修飾された基板の濡れ性を、対イオンを選択的に交換することで制御することができる²。しかし一方で、別のグループの報告では対イオン Cl^- の方が対イオン SCN^- より接触角が大きい¹²。このことから、対イオンによってブラシの構造にも変化も生じ、複合的な効果が生じていることが考えられる。このように、対イオンと PMTAC ブラシの濡れ性の関係でさえ未だに十分に理解されていない。そこで、対イオン交換によるイオン対間相互作用の変化が高分子電解質ブラシ中の水の水素結合様式に及ぼす影響を調べた。本研究で得られた対イオンの交換に係る水の水素結合様式ならびに表面構造の特徴を以下に示す。

・高分子電解質ブラシ中の水の水素結合様式

対イオン交換に伴いカチオン性の高分子電解質ブラシの親水・疎水が変わり、水の水素結合様式が変化する。PMTAC ブラシは、ice-like の水が主である。一方、PMTA-SCN ブラシは、ice-like の水と Distorted の水が生じる。本結果は、Azzaroni ら²の濡れ性の報告と相関するものと考えられる。

・表面構造

PMTA-SCN 鎖の凝集サイズは、PMTAC 鎖の凝集サイズよりも大きい。これは、対イオンの交換に伴う、対イオン間相互作用の変化と考えると説明できる。

双性イオン型ポリマーブラシ中の水の水素結合様式

双性イオン型のポリマーブラシ中の水について、XES によって水素結合に関与する電子状態を観測した。その結果、バルク水に近い水素結合様式であることが分かった。これは、

双性イオン型では荷電基があるが、分子内および分子間会合の影響で実効電荷は中性化されており、結果としてポリマーブラシ中の水もバルク水と同様の振る舞いをすると考えられる。構造化した水が観測された PMTAC ブラシとの比較から、バルク水に近い水素結合ネットワークは防汚性にとって重要な役割を果たすと考えられる。

まとめ

本論文の主題は、高分子電解質ブラシと相互作用した水の水素結合様式が軟 X 線分光を通じてどのように見えるかというものだった。最大の成果は、軟 X 線吸収・発光分光が水素結合に敏感であることを利用して、高分子電解質ブラシ中の水の水素結合様式を詳細に捉えることができた点である。本研究で得られた結果は、高分子電解質ブラシ中の水が液体の水とは異なる水素結合を形成することによって、高分子電解質ブラシに特有の機能を発現させていることを示唆するものである

参考文献

- 1 Y. Higaki, M. Kobayashi, D. Murakami and A. Takahara, *Polym. J.*, 2016, **48**, 325–331.
- 2 O. Azzaroni, A. A. Brown and W. T. S. Huck, *Adv. Mater.*, 2007, **19**, 151–154.
- 3 D. Murakami, M. Kobayashi, T. Moriwaki, Y. Ikemoto, H. Jinnai and A. Takahara, *Langmuir*, 2013, **29**, 1148–1151.
- 4 D. Nagasawa, T. Azuma, H. Noguchi, K. Uosaki and M. Takai, *J. Phys. Chem. C*, 2015, **119**, 17193–17201.
- 5 T. Tokushima, Y. Harada, O. Takahashi, Y. Senba, H. Ohashi, L. G. M. Pettersson, A. Nilsson and S. Shin, *Chem. Phys. Lett.*, 2008, **460**, 387–400.
- 6 T. Tokushima, Y. Horikawa, Y. Harada, O. Takahashi, A. Hiraya and S. Shin, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2009, **11**, 1679–82.
- 7 T. Fransson, Y. Harada, N. Kosugi, N. A. Besley, B. Winter, J. J. Rehr, L. G. M. Pettersson and A. Nilsson, *Chem. Rev.*, 2016, **116**, 7551–7569.
- 8 T. Fukuma, K. Kobayashi, K. Matsushige and H. Yamada, *Appl. Phys. Lett.*, 2005, **87**, 34101.
- 9 A. Nilsson, D. Nordlund, I. Waluyo, N. Huang, H. Ogasawara, S. Kaya, U. Bergmann, L. -Å. Näslund, H. Öström, P. Wernet, K. J. Andersson, T. Schiros and L. G. M. Pettersson, *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena*, 2010, **177**, 99–129.
- 10 K. Yamazoe, Y. Higaki, Y. Inutsuka, J. Miyawaki, Y.-T. Cui, A. Takahara and Y. Harada, *Langmuir*, 2017, **33**, 3954–3959.
- 11 P. Wernet, D. Nordlund, U. Bergmann, M. Cavalleri, M. Odelius, H. Ogasawara, L. Å. Näslund, T. K. Hirsch, L. Ojamäe, P. Glatzel, L. G. M. Pettersson and A. Nilsson, *Science*, 2004, **304**, 995–999.
- 12 Z. He, W. J. Xie, Z. Liu, G. Liu, Z. Wang, Y. Q. Gao and J. Wang, *Sci. Adv.*, 2016, **2**, e1600345.
- 13 L. Weinhardt, A. Benkert, F. Meyer, M. Blum, R. G. Wilks, W. Yang, M. Bär, F. Reinert and C. Heske, *J. Chem. Phys.*, 2012, **136**, 144311–6.
- 14 E. Gilberg, M.J.Hanus and B. Foltz, *J. Chem. Phys.*, 1982, **76**, 5093–5097.
- 15 S. Myneni, Y. Luo, L. Å. Näslund, M. Cavalleri, L. Ojamäe, H. Ogasawara, A. Pelmeshnikov, P. Wernet, P. Väterlein, C. Heske, Z. Hussain, L. G. M. Pettersson and A. Nilsson, *J. Phys. Condens. Matter*, 2002, **14**, L213–L219.