

## 博士論文（要約）

### 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



# Contents

謝辞	1
略称	3
<b>1 序論</b>	<b>5</b>
1.1 緒言	5
1.2 高分子電解質ブラシ	8
<b>2 シンクロトロン放射光</b>	<b>11</b>
2.1 シンクロトロン放射	11
2.1.1 放射光の特徴	15
2.1.2 放射光発生原理	15
2.1.3 放射光のスペクトル	16
2.1.4 輝度	18
2.1.5 挿入光源の放射光	19
2.1.6 特殊なアンジュレーター	22
<b>3 実験手法</b>	<b>23</b>
3.1 軟 X 線領域の分光	23
3.1.1 X 線吸収・発光分光	24
3.1.2 軟 X 線発光分光による水の研究	28
3.1.3 軟 X 線分光用の溶液フローセル	29
3.1.4 軟 X 線発光スペクトルと水の液体構造	34
3.1.5 $1b_1$ ピークの分裂の起源に関する仮説	36
3.2 原子間力顕微鏡	39
3.2.1 原子間力顕微鏡の測定モード	40

<b>4</b>	<b>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</b>	<b>45</b>
4.1	序論	45
4.2	実験	47
4.2.1	サンプル調製	47
4.2.2	軟 X 線分光の実験セットアップ	47
4.3	結果と考察	49
4.4	本章のまとめ	54
<b>5</b>	<b>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</b>	<b>55</b>
5.1	序論	55
5.2	実験項	55
5.2.1	サンプル調製	55
5.2.2	実験セットアップ	55
5.3	結果と考察	55
5.4	本章のまとめ	55
<b>6</b>	<b>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</b>	<b>57</b>
6.1	序論	57
6.2	実験項	57
6.2.1	サンプル調製	57
6.2.2	軟 X 線発光分光	57
6.2.3	周波数変調原子間力顕微鏡 (FM-AFM)	57
6.3	結果と考察	58
6.3.1	軟 X 線発光分光	58
6.3.2	FM-AFM による表面構造の観察	58
6.4	本章のまとめ	58
<b>7</b>	<b>双性イオン型ポリマーブラシ中の水の水素結合様式</b>	<b>59</b>
7.1	序論	59
7.2	実験項	59
7.2.1	サンプル調製	59
7.2.2	軟 X 線発光分光	59
7.3	結果と考察	59
7.4	本章のまとめ	59

## CONTENTS

---

<b>8</b>	<b>総合的な議論</b>	<b>61</b>
8.1	ポリマーブラシ表面の濡れ性と水の水素結合様式 . . . . .	61
<b>9</b>	<b>まとめと今後の展望</b>	<b>63</b>
	参考文献	<b>64</b>
	発表論文	<b>82</b>



# 謝辞

本研究は、東京大学物性研究所の原田慈久准教授の指導のもと行われました。ここに感謝を申し上げます。さらに、研究活動を進めるにあたり多くの方々のご協力をいただきました。ここに深く御礼申し上げます。

原田慈久准教授には、実験の詳細から研究の進め方、研究発表の仕方等、研究全般にわたって指導して頂きました。充実した研究環境を与えて頂き、研究に打ち込む事ができたことを大変感謝しております。宮脇淳助教には、当初から実験に関して基礎的なことから熱心に指導して頂きました。BL07LSUにおける実験の詳細についてのご指導を頂き非常に感謝しております。ミーティング等を通じて、様々な助言を頂きました。本研究を完成させる際の多くの困難において、崔囁涛博士のアドバイ스가解決の鍵となりました。丹羽秀治博士（現筑波大学助教）には、実験技術について貴重なご指摘を頂きました。木内久雄博士（現京都大学特定助教）には、特に軟 X 線分光において助言を頂きました。赤田圭史博士は、1 年程同じ実験グループで実験を行って来ました。着任当初から精力的に実験を行う姿に非常に感銘を受けました。井上高延氏と一緒に夜遅くまで一緒に実験を行ったことも良い思い出です。実験を進める上で助けてもらい、また議論にも付き合ってもらい感謝しております。王浩氏とは、別のテーマでしたが放射光実験を共に行いました。氏の斬新な切り口で実験に臨む姿勢にしばしば刺激を受けました。

九州大学先導物質化学研究所の高原淳教授には共同研究を通して、研究に関する様々なご助言に加え、多くの研究者の方々と触れ合う機会をくださった事を感謝しております。檜垣勇次助教には、お忙しい中打合せなどを通して様々な実験結果へのご助言を頂きました。また、実験結果についても興味をもって頂き、大変うれしく思っております。檜垣助教と犬塚仁浩氏とで、はじめて PMTAC ブラシを窓材に固定化することに成功した日のことは今でも鮮明に覚えております。本研究の進展は、犬塚仁浩氏の正確なサンプル調製技術によって支えられました。坂巻達記氏には、PMAPS ブラシのサンプルを調製して頂き、あわせて有益な議論もしていただきました。またその他にも共同研究を通して多くの方々にご支援・ご指導を頂きま

した。ここにまとめてお礼を申し上げます。

この研究は「物質・デバイス領域共同研究拠点」における「人・環境と物質をつなぐイノベーション創出ダイナミック・アライアンス」の次世代若手共同研究プログラムの助成を受けたものです。

第5回バイオ AFM 夏の学校において金沢大学福間剛士教授には、ディスカッションを通じて様々なご助言を頂きました。様々な鋭いコメントを頂き、大変お世話になりました。実験を進める上での大きな糧となりました。稲田なつみ博士には、AFM 実験や理論について教えて頂きました。また宮澤佳甫氏の実験に対する深い経験と知識、熱意には感銘を受けました。本論文内の FM-AFM のデータは、夏の学校の期間中に得たものです。

松田巖准教授、松田研究室の山本達助教、山本真吾博士、久保田雄也博士、劉若亞氏、染谷隆史氏、伊藤俊氏は、実験グループは別でしたが、隣で着実に実験を進めていく姿に非常に刺激を受けました。和達大樹准教授、和達研究室の平田靖透助教、田久保耕博士、横山優一氏、山本航平氏より、研究生活における会話・議論等を通して様々な刺激を受けました。

技術補佐員の荒木美穂子さん、小瀬川友香さんには研究を進める上で必要な様々な場面で、多くの助言・助力を頂き非常に感謝しております。事務の手続きに際しましては、堤有美子さん、満田恵美さん、原田美佐さんには大変なご助力を賜りました。その他、ミーティングや議論を通して様々な方々に研究活動支えて頂きました。改めてお礼を申し上げます。本研究に係る BL07LSU における放射光実験は、東京大学物性研究所・放射光連携研究機構の利用課題・選定委員会の承認のもと行われました。(Proposal No. 2015B7403, 2016A7507, 2017A7538)

本博士論文は原田慈久准教授、高原淳教授、伊藤耕三教授、岡本敏宏准教授、加藤和明講師により審査されたものです。審査員の方々には有益な議論を頂いたことを感謝します。最後に研究生活を支えてくれた家族に心から感謝します。

山添 康介  
2017 年 8 月

## 略称

CCD: Charge Coupled Device

EXAFS: Extended X-ray Absorption Fine Structure

XAS: X-ray absorption spectroscopy

XES: X-ray emission spectroscopy

IR: Infrared

SI-ATRP, Surface-Initiated Atom-Transfer Radical Polymerization

PMTAC: poly(2-(methacryloyloxy)ethyl trimethylammonium chloride)

PMAPS: poly-(3-[dimethyl(2-methacryloyloxyethyl) ammonium] propane-sulfonate)

SPring-8: Super Photon ring-8 GeV

XEFL: X-ray Free Electron Laser

ERL: Energy Recovery Linac

USR: Ultimate Storage Ring

STM: Scanning Tunneling Microscope

SPM: Scanning Probe Microscope

AFM: Atomic Force Microscopy

AM AFM : Amplitude Modulation Atomic Force Microscopy

FM AFM: Frequency Modulation Atomic Force Microscopy

SAM: Self-Assembled Monolayer

SFG: Sum-Frequency Generation

SFA: Surface Force Apparatus

WCA: Water Contact Angle

MD: Molecular Dynamics

PEG: PolyEthylene Glycol



# Chapter 1

## 序論

### 1.1 緒言

物質に光を当てることで物質の電子のエネルギー状態や構造など様々な情報が得られる。1895 年 Röntgen によって発見された X 線は、今日空港の手荷物検査ならびに医療分野、物質のナノ構造を調べるために利用されている。X 線と物質中の電子との相互作用の結果、X 線の吸収・散乱ならびに光電子・蛍光 X 線の放出などの現象が起こる。このような相互作用は、物質中の電子のエネルギー状態や電子密度分布を反映しているため、X 線は物質の電子状態や構造を調べるための有用なツールであり、これまでも研究の未知の領域に光をともしてきた。

水は、私たちにとって最も身近な物質の 1 つであると同時に、多様な性質を示すため古くから科学者の興味の対象となっている。Röntgen は、水は「氷に似ている成分」と「未知の成分」の 2 つから成るというモデルを 1892 年に提案した [1]。1933 年に X 線回折の結果から、水は「1 つの水分子に対して 4 つの水分子が水素結合している氷の構造から水分子の位置が少しずつずれている構造で、密度が均一な液体」であるという連続体モデルが発表された [2]。その後長らく、この描像は X 線・中性子線回折 [6, 7]、赤外線 (IR) およびラマン分光法 [8, 9]、超高速ポンププローブ振動分光法 [10]、分子動力学 (MD) シミュレーション [11–13] によって支持された。また、上記 2 つの対照的なモデル（水は不均一な液体であるとする「2 状態モデル」と水は均一な液体であるとする「連続体モデル」）の提案に端を発し、その後、様々な水の構造モデル<sup>1</sup>が提案されている。

2004 年の Wernet らによる「液体の水は 2 つの異なる局所構造をもつ成分の混合

---

<sup>1</sup>混合物モデル、格子間モデルなどがある。

である」という X 線のラマン散乱法<sup>2</sup>による報告 [3] は、これまで信じられていた「連続体モデル」に一石を投じる結果であったため、その後、水の水素結合様式に関するの未曾有の活発な議論を引き起こした [4]。その成果として、水を含む溶液試料の軟 X 線吸収・発光分光の研究は、広く認識されるようになったと思われる。しかし、スペクトルをどのように解釈・理解すべきかという点については諸説存在<sup>3</sup>し、現在でも理論的な解決には至っていない。その理由は、水の水素結合は非常に複雑で、今日の物理化学ではこれを正確に取り扱う方法論が確立されていないためである。裏を返すと、最新の水に関わる研究の流れにおいて、水の水素結合の理解がいかに重要であり、それにもかかわらず不完全でかつ難しいということである。したがって、基礎物理化学において、水の水素結合が重要な中心課題であるといえる。また、生物学・工学においても、例えば、タンパク質における水和水の役割 [14–16]、疾病につながるタンパク質の異常凝集と水和水の関係 [17]、高分子電解質表面が自発的に油汚れを清浄にするという高機能材料における水の状態 [18–20] など様々な領域においても高分子電解質と相互作用した水の水素結合様式の理解が望まれている。

高分子電解質ブラシ（表面に固定化されたポリマー層）[21–23, 28] という構造は合成高分子のみならず、タウタンパク質 [24] などの生体高分子電解質にもみられる構造である。したがって、今回は合成高分子から出発し、今後、生体高分子まで展開可能な拡張性の高いサンプル系である。

本研究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関する電子状態を実験的に明らかにすることを目的とした。本実験で採用した軟 X 線吸収・発光分光法は、水の水素結合の環境に極めて敏感であることから水素結合様式を観測する最も適した実験手法といえる。高分子電解質ブラシの水和膨潤時膜厚は数 100 nm で、軟 X 線発光分光で観測可能な深さは 1  $\mu\text{m}$  であり、高分子電解質ブラシ中の水をすべて観測することができる。水和水と高分子電解質ブラシの機能とのかかわりを知るためには、1 つの測定手法に限定せずに他の実験手法を用い、複眼的に検討することも重要である。そこで、本研究では主に軟 X 線吸収・発光分光から水の電子状態を観測し、周波数変調原子間力顕微鏡により液中の高分子電解質ブラシの表面構造の可視化を行った。

<sup>2</sup>X 線ラマン散乱は、X 線吸収分光と等価な情報が得られる [5]。

<sup>3</sup>「水の構造」と「内殻励起ダイナミクス」の観点からの 2 つの説明が存在するが、どちらの説明においても XAS/XES が水素結合の環境に敏感であるという点は、共通認識であると考えられる。

研究を遂行するにあたり次の 2 点を念頭においた。

1. 高分子電解質と相互作用した水はどのような水素結合様式であるか。
2. その水の水素結合様式は、高分子電解質ブラシの機能とどのように関係するか。

本研究ではこの課題の完全な解決には至っていないが、解決に向けて幾許か前進したと考えている。

以下、本論文の構成について記す。第 1 章の残りを使用して高分子電解質ブラシについて概説する。第 2 章ではシンクロトロン放射についてふれ、第 3 章では、実験方法について述べる。第 4 章では、高分子電解質ブラシに閉じ込められた水の水素結合様式を初めてとらえた結果を述べる。第 5 章では、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影響について述べる。第 6 章では、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高分子電解質ブラシの表面構造に与える影響を述べる。第 7 章では、双性イオン型のポリマーブラシ中の水の水素結合様式と防汚性との関連について議論する。第 8 章で、ポリマーブラシ表面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る。

## 1.2 高分子電解質ブラシ

ポリマーブラシは、高分子鎖の一端のみを基材に密に固定化した高分子薄膜である。高分子が高分子電解質<sup>4</sup>の場合、高分子電解質ブラシと呼ばれる。その名の通り、高分子鎖が固定（グラフト）された面から垂直に伸びたブラシ状の形態をとる。ポリマーブラシの調製方法は、Figure 1.1 に示すように大きく 2 つに大別される。

1 つは Figure 1.1(a) に示すように、高分子鎖の末端に反応性官能基などをもった高分子鎖を表面に化学的に固定化する grafting-to 法である [25, 26]。本手法は、比較的容易であり汎用性も高い一方で、表面への高分子鎖の結合が進むにつれて既にグラフトされた鎖の立体障害が新たに結合しようとする高分子鎖の接近を妨げるため、面密度  $\sigma$  が  $0.1 \text{ chains/nm}^2$  より高いポリマーブラシの調製ができないというデメリットがある。

もう 1 つの手法は面密度  $\sigma$  が  $0.1 \text{ chains/nm}^2$  を超えるような高密度ポリマーブラシの調製が可能な grafting from 法 [27] である [Figure 1.1(b)]。本手法では、ブラシ鎖は表面上の開始点から共に重合される。この際、隣接鎖同士がブラシ鎖の成長を妨げないので、高い密度のポリマーブラシが得られる。その反面、反応条件の管理などやや高度な重合技術が必要とされる。それぞれ一長一短がある。

グラフト密度  $\sigma$  とポリマーブラシ構造の関係について Figure 1.2 に示す。グラフト密度  $\sigma$  とは、単位面積あたりにグラフト鎖の本数である ( $\text{chains/nm}^2$ )。グラフト密度が  $0.01 \text{ chains/nm}^2$  より小さい場合は、隣接する高分子鎖同士は接触・相互作用しないため、高分子鎖は 3 次元方向に広がる（マッシュルーム構造）。準希薄溶液の状態までグラフト密度が向上すると、ブラシ鎖同士は相互作用し、基板から垂直方向に伸張し、準希薄ブラシと呼ばれる構造をとる。さらに、グラフト密度を高くするとブラシ鎖の間に高い浸透圧が生じ、垂直方向に延伸した構造体を形成する。これが高密度ポリマーブラシ構造である。高密度ポリマーブラシ内の高分子の濃度は濃厚領域に達し、ブラシ鎖間に高い浸透圧が働き、膜厚は伸びきり鎖長程まで伸長し、高い圧縮弾性率を示す。

<sup>4</sup>荷電高分子 (Charged polymer) の中に高分子電解質 (polyelectrolyte) や双性イオン型高分子 (zwitter ionic polymer) がある。高分子電解質は、高分子鎖中に解離基を含み水などの極性溶媒中で解離・イオン化して高分子イオンとなるものである。

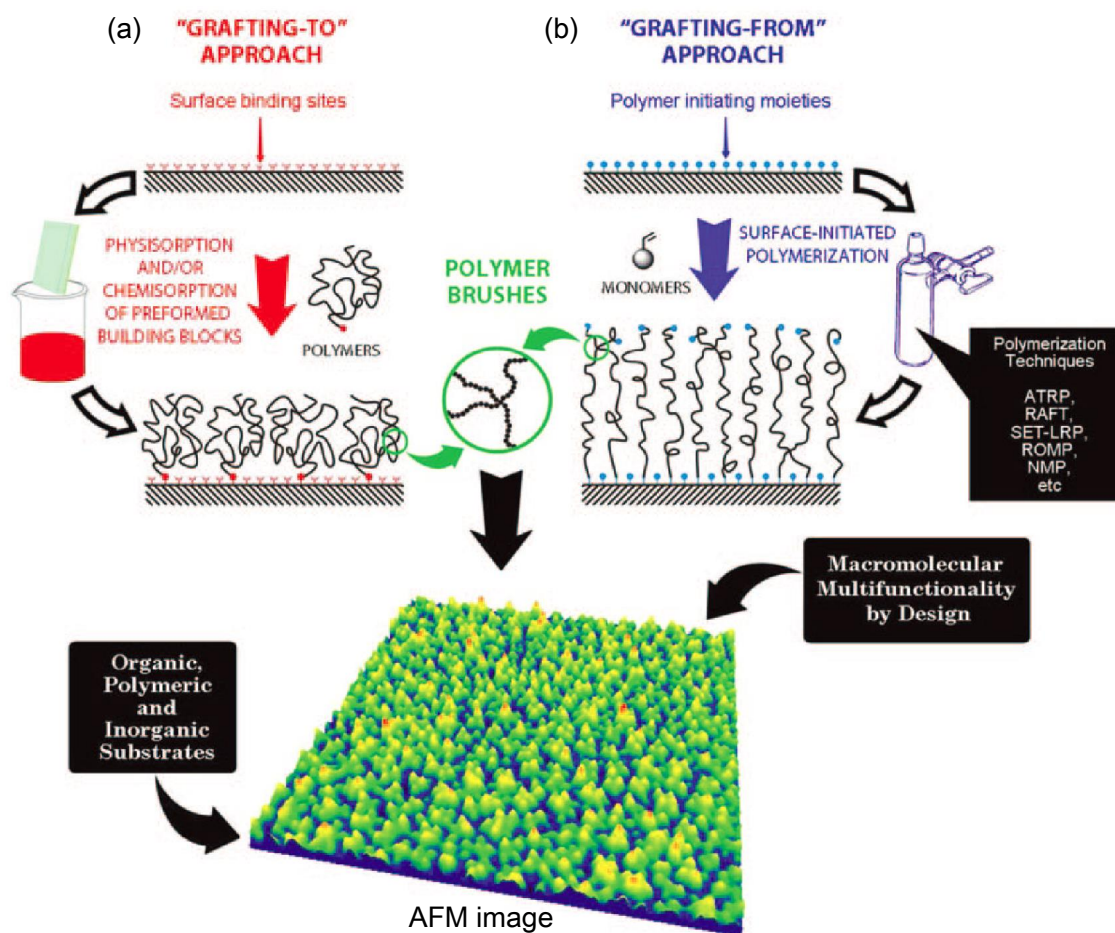


Figure 1.1: ポリマーブラシの調製方法 [(a) grafting to 法、(b) grafting from 法] の概念図。表面開始原子移動ラジカル重合 (SI-ATRP) によってシリコン基板上に成長した PMTAC ブラシの原子間力顕微鏡画像 ( $500 \times 500 \text{ nm}^2$ ) が示されている [28]。

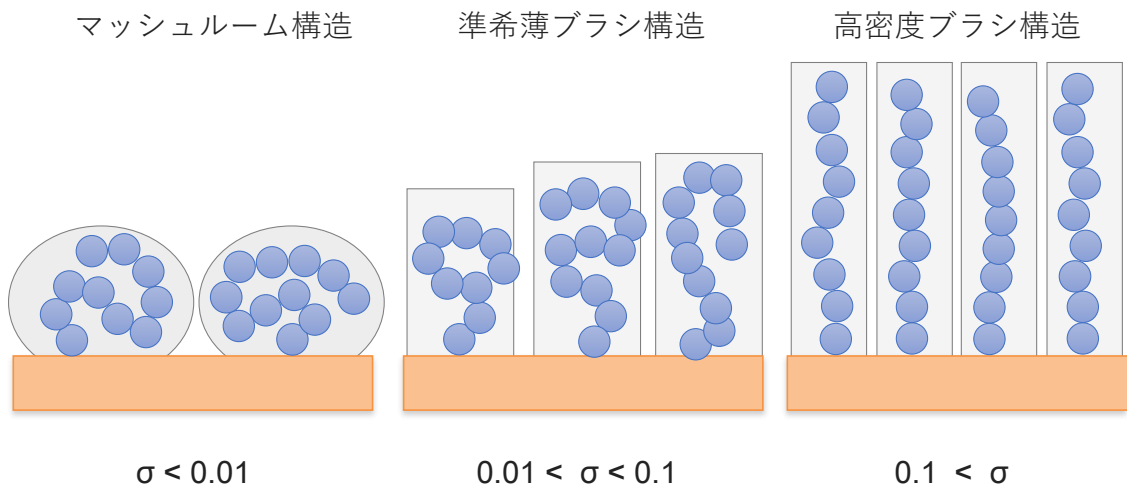


Figure 1.2: ポリマーブラシにおけるグラフト密度と構造の関係。

## Chapter 2

# シンクロトロン放射光

X線は1895年にRöntgenによって発見され、今日では物質の構造を調べる有用なツールとなっている。シンクロトロン放射光（または放射光）は、一般に高エネルギー荷電粒子が加速度運動するときに放出される電磁波のことをいう。円形加速器の場合、高エネルギー電子（光速近くまで加速された電子）が磁場によって曲げられる際に、軌道の接線方向へ電磁波が放射される。放射光の出現は、材料・物質科学の多くの分野の研究の発展に貢献している。本章は、放射光の発生原理に関して簡単に述べる。

## 2.1 シンクロトロン放射

1947年に、シンクロサイクロトロンで周回する電子からシンクロトロン放射がはじめて観測された。シンクロトロン放射光源は、第1世代から第3世代に分けられている (Figure 2.1)。

第1世代は、高エネルギー物理実験のために開発された円形加速器の副産物と考えられていた。その後、発生する光のエネルギーが赤外線から硬X線領域まで広範囲に分布するため、分光研究のための放射線源とみなされるようになった。1970年代まで、高エネルギー物理学の実験に寄生する形で研究が行われた。

第2世代はX線の発生を目的として建設された放射光光源のことである。円周上に配置された偏向電磁石で、電子を円軌道で周回させることにより、放射光を発生させる。

第3世代は、挿入光源が主な放射光光源のことである。挿入光源は、周期的に並べられた磁石によって電子を何度も蛇行させ、放射光を発生・増幅する装置のこと

である。挿入光源によって電子は蛇行運動し、蛇行の度に光を発生することができるため従来よりも高い輝度の光が得られる。

Figure 2.2 に典型的な第 3 世代のシンクロトロン放射光源の模式図が示されている。現在は、第 3 世代光源から第 4 世代の光源への移行時期である。第 4 世代の光源の代表である X 線自由電子レーザー (XFEL: X-ray Free Electron Laser) は、新たな科学の発展をもたらすと期待されている。

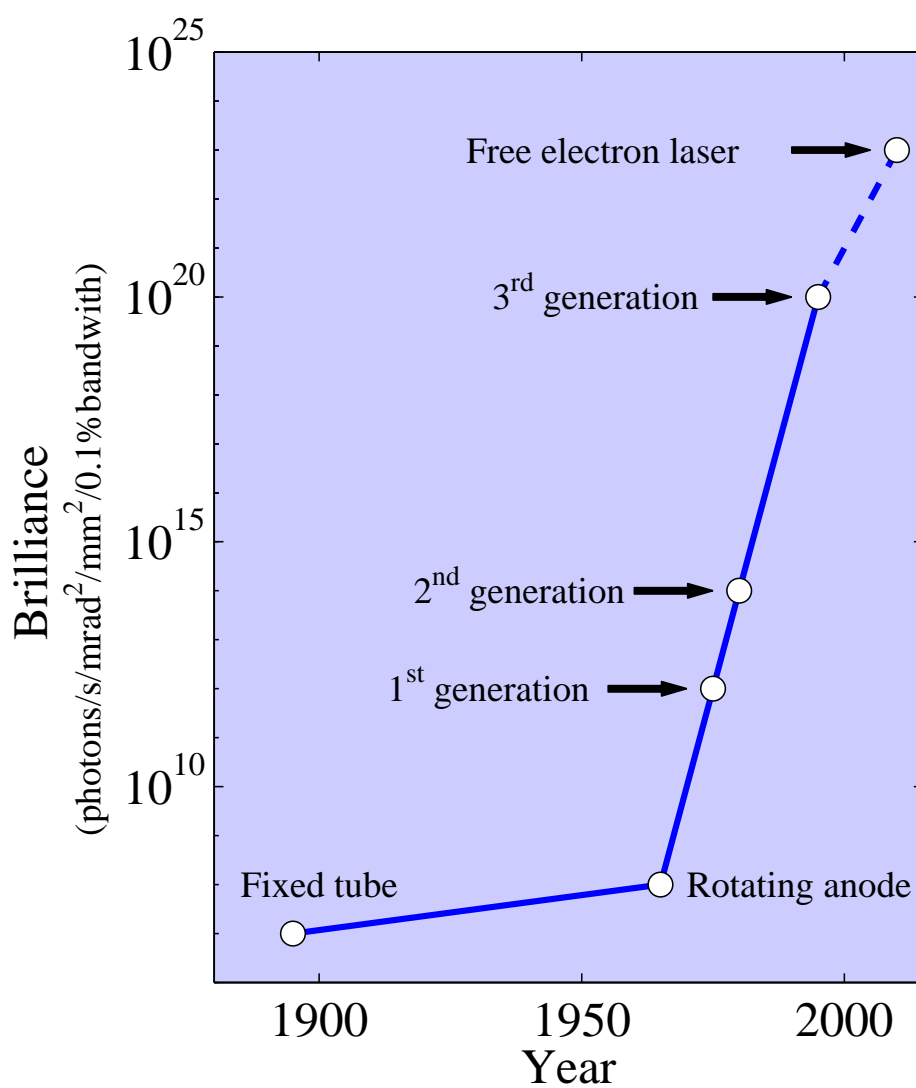


Figure 2.1: X 線の高輝度化の歴史に関する図。[30]

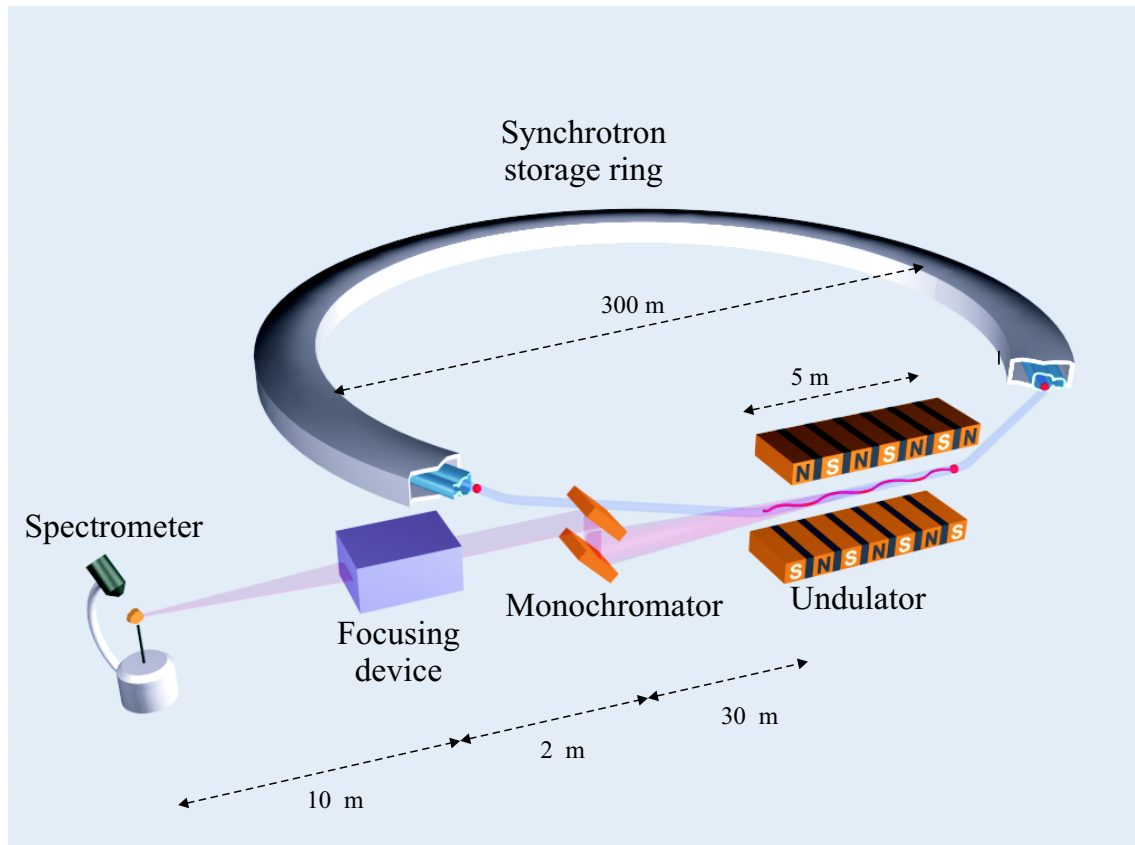


Figure 2.2: 第3世代のシンクロトロン放射光源の概念図。蓄積リングの直線部には、アンジュレーターと呼ばれる挿入光源がある。アンジュレーターは、周期的に多数並べられた磁石によって電子は何度も蛇行させ、放射光を発生・増幅する装置のことである。その放射光がいくつかの光学系（単色光器や集光装置）を通り、サンプルに照射される。[30]

### 2.1.1 放射光の特徴

放射光にはつぎのような特徴がある [29,30]。

#### 高輝度

従来の X 線管などの実験室系の光源と比較して  $10^4$  倍から  $10^8$  倍くらいと桁違いに明るい。挿入光源のアンジュレーターからの放射光では、輝度が偏向電磁石よりさらに 4 ～ 5 桁高い。

#### 連続スペクトル

偏向電磁石光源では、赤外光から硬 X 線領域に及ぶ、非常に幅広い連続スペクトルが得られる。一方、アンジュレーター光源からは準単色光が得られる。挿入光源では磁石列の間隔を変えることでエネルギーを変えることが可能である。

#### 指向性

指向性が高く、ほとんど平行光に近い。発散角は数 mrad から数十  $\mu$ rad である。

#### 偏光性

偏光性が高い。偏向電磁石光源では、主成分は軌道面内に電場ベクトルをもつ直線偏光である。挿入光源では、磁石列の配列の仕方により水平・鉛直の直線偏光、左右の楕円・円偏光が得られる。

#### パルス性

一定の間隔で繰り返されるパルス光で、パルス幅は 0.1 ns 程と短い。

### 2.1.2 放射光発生 の原理

加速度をもつ荷電粒子から電磁波の放射は多くの場合起こる。電子の速さ  $v$  が光の速さに比べて十分に小さい非相対論的な場合 ( $\beta = v/c \ll 1$ )、Figure 2.3(a) のように円運動する電子は、中心方向へ向く加速度方向を軸とした電子双極子放射をする。電気双極子放射に基づく放射パワーの角分布は、特徴的な  $\sin$  の 2 乗に比例する。一方、電子の速さが光の速さに近いときは ( $\beta = v/c \approx 1$ )、Figure 2.3(b) のようになる。相対論的な電子が円運動している場合でも、電子静止系の場合には Figure 2.3(a) に示すように、非相対論的な場合と同じように加速度方向を軸とする双極子放射をする。一方、観測系では、Figure 2.3(b) に示すように、放射光は電子の進行方向に鋭く極端に歪む [29]。

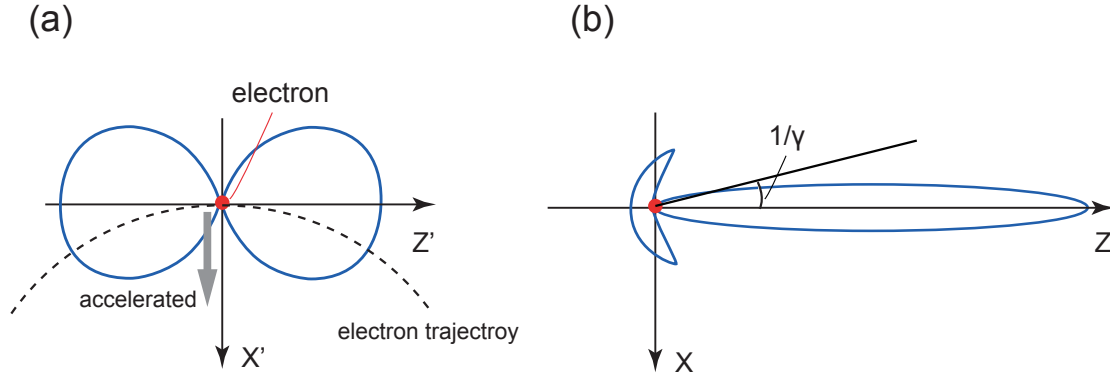


Figure 2.3: 円運動する電子からの放射 (a) 非相対論的な場合 ( $\beta \ll 1$ ) (b) 相対論的な場合 ( $\beta \approx 1$ )。

静止している座標系 [Figure 2.3(b)] – 観測系 – に対して速さ  $v$  で  $z$  方向に動いている座標系 [Figure 2.3(a)] – 電子系 – はローレンツ変換で結ばれる。電子系における電子双極子放射において加速度方向に放射は起こらない。観測系では、角度  $1/\gamma$  に対応する。 $\gamma$  は電子エネルギー  $E$  を電子の静止エネルギー  $mc^2$  ( $= 511 \text{ keV}$ ) を単位としており、

$$\gamma = \frac{E}{mc^2} = \frac{1}{\sqrt{1 - \beta^2}} \quad (2.1)$$

として表される。放射光は全体として接線方向を中心としたごく鋭い円錐の内側に集まる。具体的に、8 GeV のとき、 $1/\gamma \sim 64 \mu\text{rad}$  である。平行光に極めて近く、光源から 50 m 離れたところで 3 mm 程度しか広がらない。

### 2.1.3 放射光のスペクトル

偏向電磁石光源から放出される放射光は、スペクトル幅を有する。Figure 2.4 の状況において、電子が点 A と点 B の間に発生する光のみが観測者に届く。観測者は各点におけるパルス光をみていることになる。観測者が光をみる時間の間隔  $\Delta t$  は、電子が円弧 AB を進むのにかかる時間から光が弦 AB を進むのにかかる要する時間を引き算したものになる。

$$\Delta t = \frac{2R}{v\gamma} - \frac{2R}{c} \sin\left(\frac{1}{\gamma}\right) \approx \frac{R}{c\gamma^3} = \frac{1}{\gamma^3 \omega_0} \quad (2.2)$$

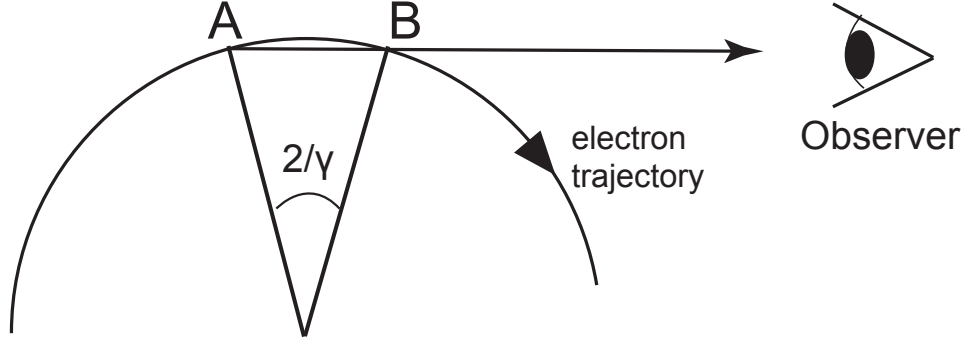


Figure 2.4: 観測点 (A, B) における時間幅を有するパルス状の放射光。

また、 $\omega_0 = c/R$  は電子の円運動の角周波数である。 $v = c(1 - 1/(2\gamma^2))$  ( $\gamma \gg 1$ ) の関係を用いた。この時間間隔は  $\gamma^3$  に逆比例するので、きわめて短いパルスである。パルス光の電場の時間変化  $E(t)$  をフーリエ変換することにより、 $E(\omega)$  が計算され、電場の角振動数の依存性がわかる。スペクトル分布は  $|E(\omega)|^2$  から決まる。 $E(\omega)$  は Figure 2.5(a) に模式的に示されているように周期的なパルスで、パルス幅は  $R/(c\gamma^3)$ 、パルスの間隔は、 $2\pi R/c$  である。 $|E(\omega)|^2$  は Figure 2.5(b) のように、基本角振動数  $\omega_0 = c/R$  の高調波からなる。その主要部は、概算で高次のフーリエ成分が主である。

$$\omega_p = \frac{2\pi}{\Delta t} = 2\pi\gamma^3 \omega_0, \quad (2.3)$$

全体のスペクトルは、 $\omega_0$  の狭い間隔で並んだ多数の線スペクトルからなる。実際には、光子放出による電子のエネルギーのゆらぎなどによってならされ、連続スペクトルとなる。 $2\pi/\Delta t$  の程度の周波数の光が放射の典型である。とくに

$$\omega_c = \frac{3}{2}\gamma^3 \omega_0 \quad (2.4)$$

は、臨界角振動数  $\omega_c$  (critical angular frequency) がピークの目安として使用される。また、 $E_c = \hbar\omega_c$  のことを臨界エネルギーと呼ぶ。偏向電磁石からの放射の典型的な光子エネルギーを表している。

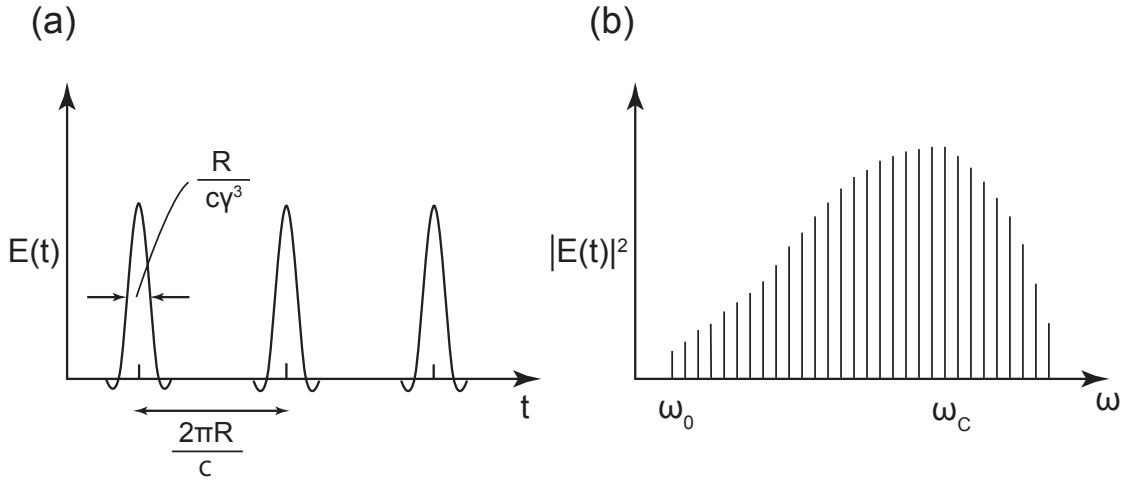


Figure 2.5: 放射光電場の時間変化 (a) と放射パワーのスペクトル分布 (b)  $\omega_p$  はスペクトル分布のピークの角振動数である。

#### 2.1.4 輝度

指向性が高くかつよくコリメートされた光を使用すると、迅速にサンプルを分析することができ、さらに、サンプルをより小さく、より薄くすることができる。輝度  $B$  (brilliance) は放射光光源の性能を示す物理量である。輝度は、0.1 % 相対バンド幅・単位時間当たりの光子数をビームの角度発散 ( $\text{mrad}^2$ )、光源サイズ (単位は  $\text{mm}^2$ ) で割った量で定義される。

$$\text{Brilliance} \equiv \frac{\text{Photons / second}}{\text{mrad}^2 \cdot (\text{mm}^2 \text{ source area}) \cdot 0.1\% \text{ bandwidth}}. \quad (2.5)$$

Figure 2.1 に示されているように第 3 世代の放射光光源の輝度は、実験室系の光源の輝度の約 10 桁大きい。

### 2.1.5 挿入光源の放射光

先に述べたように、放射光は蓄積リング内の偏向電磁石部の軌道を走る電子から放射されるものである。挿入光源 (insertion device) における蛇行軌道を利用すれば、電子は周期的な加速度を受け、干渉効果により桁違いに高輝度の放射光が得られる (蛇行軌道放射)。Figure 2.6 のように挿入光源は、蓄積リング内の直線部に設置されている。磁場周期は  $\lambda_u$  として電子は周期的な磁場の影響を受け、挿入光源と周期  $\lambda_u$  で蛇行する。小さな磁場の下では蛇行は小さくなり、逆に大きな磁場の下では電子の蛇行は大きくなる。蛇行運動する電子の進行方向と挿入光源の軸との最大ずれ角を  $K/\gamma$  とすると、

$$K = \frac{eB_0\lambda_u}{2\pi mc} \quad (2.6)$$

となる。 $\lambda_u$  は磁場周期である。また、 $B_0$  は挿入光源の磁場の振幅である。放射光の広がり、電子の運動に対して  $1/\gamma$  ほどであるので  $K$  パラメーターがより 1 より小さい場合と大きい場合で放射光の性質が異なる。

#### ウィグラー

$K \gg 1$  のときの挿入光源をウィグラーと呼ぶ。Figure 2.7(a) に示すようにウィグラーの軸上での放射光は、電子が正弦波的な運動の頂点付近にある場合だけ、電子ビーム方向において放射光は観測される。これは、この頂点付近の曲率半径を  $R$  とすると各頂点からの放射光のスペクトルは、曲率半径  $R$  の偏向電磁石光源の放射光スペクトルと類似している。磁石が周期数  $N$  だけ配列していると、電子は  $N$  回蛇行し、放射光の輝度は  $2N$  倍になる。

#### アンジュレーター

$K < 1$  のときの挿入光源をアンジュレーターと呼ぶ。Figure 2.7(b) に示されているように、アンジュレーター軸上で放射光を観測する時は、各電子から放射されたすべての放射光が観測される。そのため偏向電磁石光源と異なり、1つの電子からの放射光は長い時間幅を持つことになり、得られる光のスペクトル幅は狭い。電子の軌道が周期的であり、観測される放射光は周期的である。アンジュレーターからの放射光はピーク状のスペクトルをもち、準単色性を示す。このピークでは各周期の等価な点で放射された光が同じ位相で観測されることに対応する。放射光の輝度は磁場周期の数  $N$  の 2 乗に比例する。

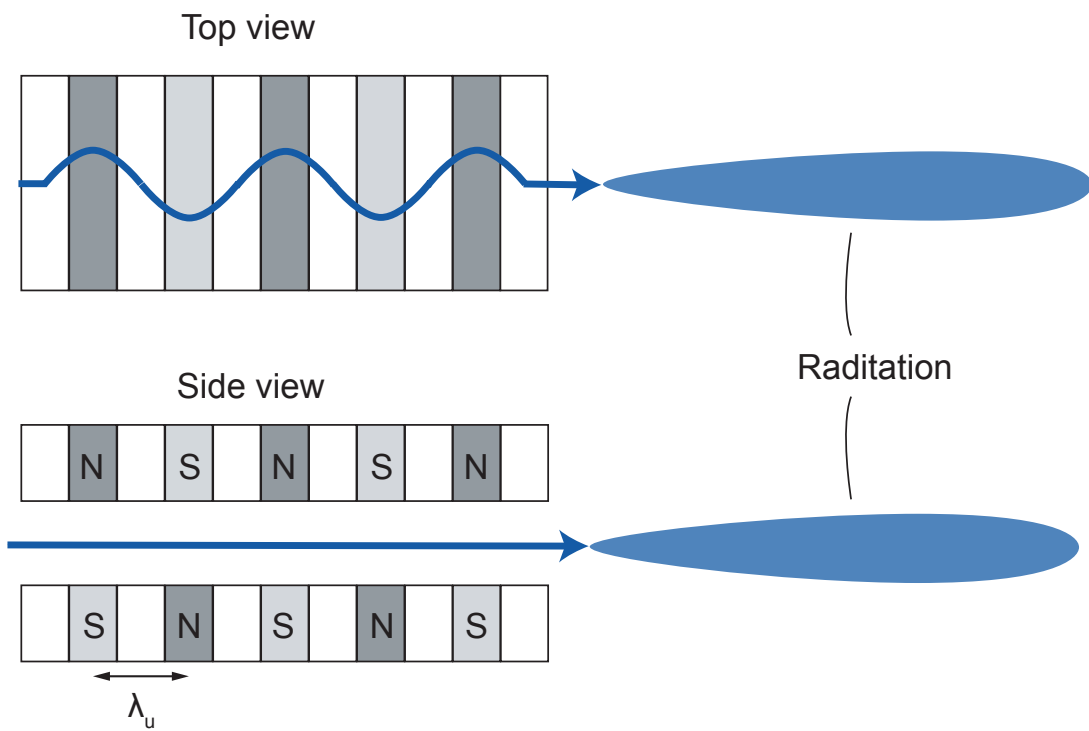
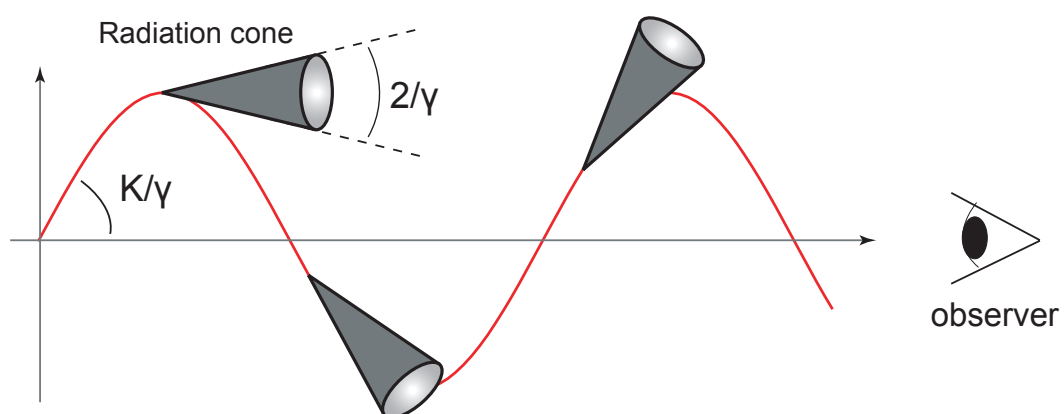


Figure 2.6: 挿入光源の模式図。(ウィグラーやアンジュレーターのような挿入光源からの放射光は、偏向電磁石光源からの放射よりも極めて明るい放射光を生成する。) [30]

(a) Wiggler



(b) Undulator

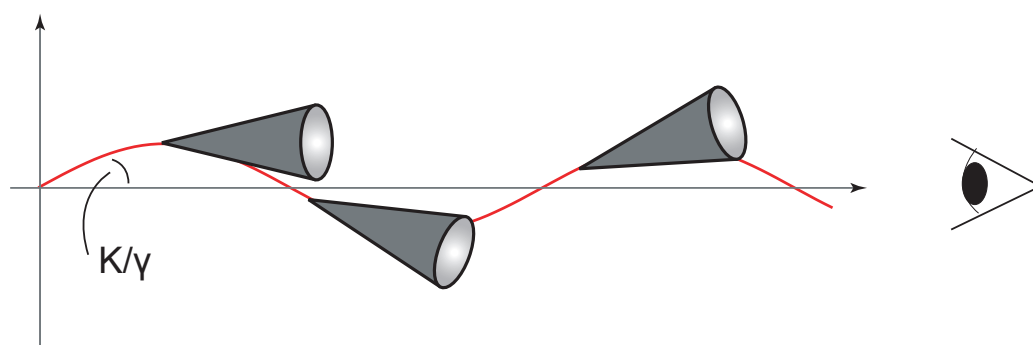


Figure 2.7: (a) ウィグラーの場合の放射の様子 ( $K \gg 1$ ) (b) アンジュレーターの場合の放射の様子 ( $K < 1$ )。 [30]

### 2.1.6 特殊なアンジュレーター

磁石列の配置の工夫により、電子の軌道を 3 次元で制御するアンジュレーターが開発され、特徴的な放射光が得られる。これらは、磁場を 3 次元的に電子に加えることによって 3 次元の電子軌道を作り出している。ヘリカルアンジュレーター [31] や 8 の字アンジュレーター [32] はそれぞれアンジュレーターの軸から見た際、名前にある通り電子が円軌道を描いたり、8 の字に動いたりする。ヘリカルアンジュレーターは電子を螺旋状の軌道に沿って運動させることにより、円偏光の放射光を得るためのものである。このアンジュレーターの特長のひとつは、軸上では基本波しか観測されないことである。これは光軸の観測者からみると電子は等速円運動しているため、得られる X 線の電場の大きさは常に一定で、その向きが同じ角速度で変化しているからである。

SPring-8 では蓄積リング内の電子のエネルギーが高いため、アンジュレーターで軟 X 線を得るためには  $K$  値を大きくする必要がある。しかし、従来の平面アンジュレーターの場合、 $K$  値が増加するにつれ高調波強度が増大し、熱負荷が発生してしまうという問題がある。8 の字アンジュレーターはヘリカルアンジュレーターの低熱負荷という特長を有したまま、直線偏光を得るために開発された挿入光源である。電子を 8 の字状の軌道に沿って運動させることによって、低熱負荷の直線偏光の放射光が得られる。8 の字軌道を作り出すために、ヘリカルアンジュレーターの磁石配列を修正している。具体的には、両側磁石の ( $z$  軸方向の) 長さを 2 倍にする [33]。

# Chapter 3

## 実験手法

軟 X 線は、紫外線や真空紫外線より波長が短く、硬 X 線より波長が長い光である。一般にエネルギーの範囲は 100-2000 eV 付近の光の呼称である。軟 X 線分光法は、物質の化学的および電子の状態を調べるために広く使用されている方法である。軟 X 線吸収分光法 (XAS: X-ray Absorption spectroscopy) は非占有状態を観察しているのに対して、軟 X 線発光分光法 (XES: X-ray Emission Spectroscopy) は占有状態を観察している。両者を併用することで、価電子帯の全体像を観察できる。さらに、これらの 2 つを組み合わせた共鳴軟 X 線発光分光では、ある特定の電子状態の情報を選択的に得られる。本章では、XAS、XES、実験装置の進歩などにより可能となった軟 X 線を用いた液体の実験について記す。後半において、周波数変調原子間力顕微鏡 (FM AFM: Frequency Modulation Atomic Force Microscopy) についてふれる。

### 3.1 軟 X 線領域の分光

軟 X 線の 1 つの特徴は、物質との相互作用、特に吸収が強く起こることである。そのため、物質に対する透過率が低く、軟 X 線の利用には高真空環境が必要とされてきた。物質により強く吸収されるという軟 X 線の性質は、吸収分光法に非常に適している。軟 X 線のエネルギー領域に軽元素の吸収端が存在することから、特に軽元素の電子状態や化学状態の分析手法として、基礎から応用まで広く利用されている。エネルギー可変の光源を必要とする軟 X 線領域の吸収分光は、放射光光源の発展と共に、1970 年代頃から進展してきた。透過率が低く、ランベルト・ベールの法則に基づいた透過法の適用は一般に困難である。軟 X 線の領域では、今日でも 2 次生成物の収量を用いた吸収測定が利用されることが多い [5]。

真空環境は、物質が本来の機能する環境とは異なっていることがよくある。例えば、生物試料や高分子材料など、湿度環境下に存在する試料を真空中に導入すると、含有された水分は蒸発し、試料の性質が大きく変化してしまう。1987 年に 150 nm 厚の  $\text{Si}_3\text{N}_4$  窓を使用した透過型のセルにより測定された、水の EXAFS スペクトルが報告されている [35]。昔から真空環境が測定試料を限定することを課題と捉え、それを回避する方法が考え出されていた [36]。

このような軟 X 線の利用において、1990 年代前半の高輝度第 3 世代光源の登場と高分解能分光器技術の進歩は、大きな質的変化をもたらした。光源の進歩と同調して集光技術や計測技術も大きく進展した。微小分析、微量分析、深さ分析など、軟 X 線分光法は単なる電子状態や化学状態の分析に止まらず、そこからより多くの情報を引き出すことが最先端の研究対象となっている [36]。

### 3.1.1 X 線吸収・発光分光

X 線吸収分光法は、入射 X 線のエネルギー  $h\nu_{in}$  の関数として吸収スペクトルを測定することで、非占有電子状態を調べる。XAS は、第 3 世代のシンクロトロン光源に見られるように、エネルギーが可変である光源を必要とする。

物質に軟 X 線を照射すると内殻電子は、非占有軌道へ遷移する、あるいは光電子として放出されることによって吸収される。内殻電子は原子核の近くに局在しており、物性や化学結合に寄与しない。したがって、軟 X 線の吸収スペクトルを取得すると内殻から非占有軌道への遷移によって、内殻をエネルギーの基準とした非占有軌道の情報が得られる。これが軟 X 線吸収分光と呼ばれる手法の原理である [37]。また、硬 X 線を用いて軟 X 線領域の吸収分光と同等の情報が得られる X 線ラマン散乱 (XRS: X-ray Raman Scattering) という手法がある [3, 55]。X 線ラマン散乱は、信号強度や分解能の点で軟 X 線吸収分光に劣るが、硬 X 線を利用する手法であるため、軟 X 線では実現が非常に難しい高圧における測定も可能であるという利点がある。

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。この軟 X 線発光  $h\nu_{out}$  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 線発光分光である [38–40]。

光子の放出と吸収の理論的記述は 1927 年に Dirac [41] によって提案され Fermi's golden rule [42] として知られており、式 3.1 で与えられる。

$$W_{i \rightarrow f} \propto \langle f | \mathbf{H}' | i \rangle^2 \delta(E_f - E_i \pm h\nu). \quad (3.1)$$

この式において、 $W_{i \rightarrow f}$  はハミルトニアン  $\mathbf{H}'$  によって記述される摂動によって引き起こされる初期状態  $|i\rangle$  から最終状態  $|f\rangle$  への遷移の確率である。Dirac のデルタ関数はエネルギー保存則を表す。すなわち、元の状態  $|i\rangle$  (エネルギー  $E_i$ ) にあった系がエネルギー  $h\nu$  の摂動を受けてエネルギー  $E_f$  の状態  $|f\rangle$  に遷移する確率を表す。マイナスは吸収プロセス、プラスは発光プロセスに対応する。双極子近似における光と電子の相互作用に関する電子の波動関数の電場が空間において一定であると近似し、多光子過程を無視して、Fermi's golden rule は次のように書くことができる。

$$W_{i \rightarrow f} \propto \left| \sum_k \langle f | \mathbf{p}_k \cdot \mathbf{A} | i \rangle \right|^2 \delta(E_f - E_i \pm h\nu). \quad (3.2)$$

ハミルトニアンは、電子の運動量演算子  $\mathbf{p}_k$  とベクトルポテンシャル  $\mathbf{A}$  との積として表される。式 (3.2) の和は光子場と相互作用する全ての電子である。これはそれぞれ吸収過程および発光過程に対応する。

$$I_{XAS}(h\nu_{in}) \propto \left| \sum_f \sum_k \langle f | \mathbf{p}_k \cdot \mathbf{A} | i \rangle \right|^2 \rho_f(E_f) \quad (E_f = E_i + h\nu_{in}). \quad (3.3)$$

$$I_{XES}(h\nu_{out}) \propto \left| \sum_f \sum_k \langle f | \mathbf{p}_k \cdot \mathbf{A} | i \rangle \right|^2 \rho_i(E_i) \quad (E_i = E_f + h\nu_{out}). \quad (3.4)$$

$\rho_f$  と  $\rho_i$  は非占有状態と占有状態の状態密度を表す。双極子遷移行列要素  $|\langle f | \mathbf{p}_k \cdot \mathbf{A} | i \rangle|^2$  において双極子選択則が満たされた際に遷移が起こる。スペクトル強度は行列要素で重み付けされるので、局所的な状態密度 (local partial density of states) のみが XAS および XES によって得られる。

吸収ならびに緩和過程における電子遷移の概略図を Figure 3.1 に示す。非共鳴および共鳴励起における吸収過程を Figure 3.1(a) に示す。非共鳴励起の場合、試料は真空レベルより上に内殻電子を励起することによってイオン化される。共鳴励起の場合、励起エネルギーは内殻電子を非占有状態に励起する。いずれの場合も、内殻に正孔が形成される。その後 Figure 3.1(b) および Figure 3.1(c) に示すような異なる 2 つの緩和過程がある。オージェ崩壊過程 (b) では、緩和過程で得られたエネルギー

ギーは励起されて分子を離れる電子に移動する。蛍光減衰過程 (c) では、励起光子のエネルギーによって与えられたエネルギーを有する光子が放出される。オージェ電子（電子収率）と光子（蛍光収率）両方の信号は、原則的に吸収過程を調べるために使用することがでる。オージェ電子の非弾性平均自由行程は、真空隔離膜 (150 nm) を貫通するには短いため、この論文では蛍光収率を用いた。軽元素の場合、オージェ崩壊が支配的な緩和チャネルである [43]。そのため、XES 実験には放射光のような明るい光源と効率的な検出器が必要である。

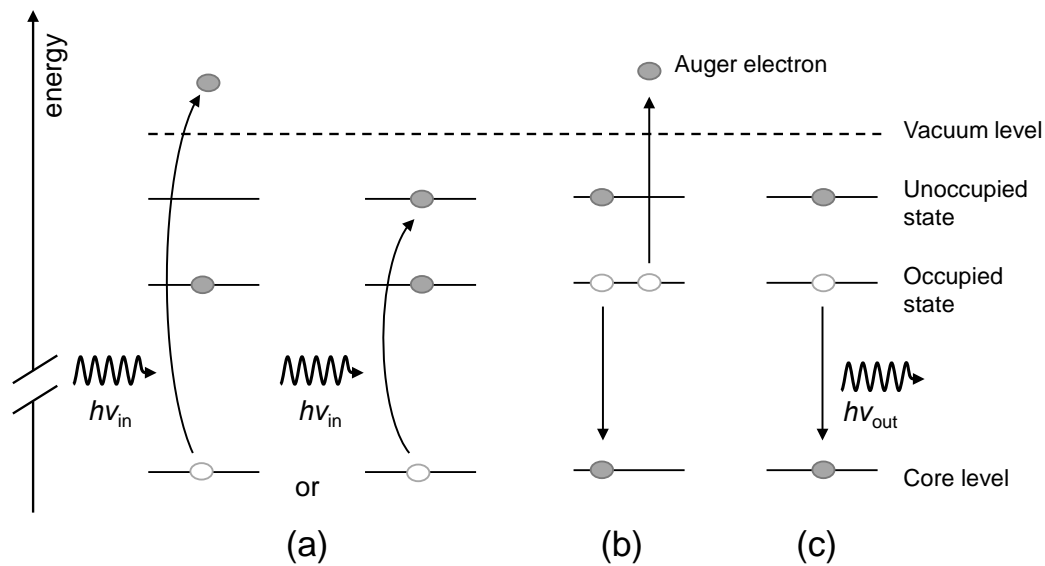


Figure 3.1: X線吸収プロセスの概略図 (a) 左：非共鳴、右：共鳴。2つの緩和過程があり、(b) オージェ電子の放出を伴う過程ならびに (c) 光子の放出を伴う過程である。

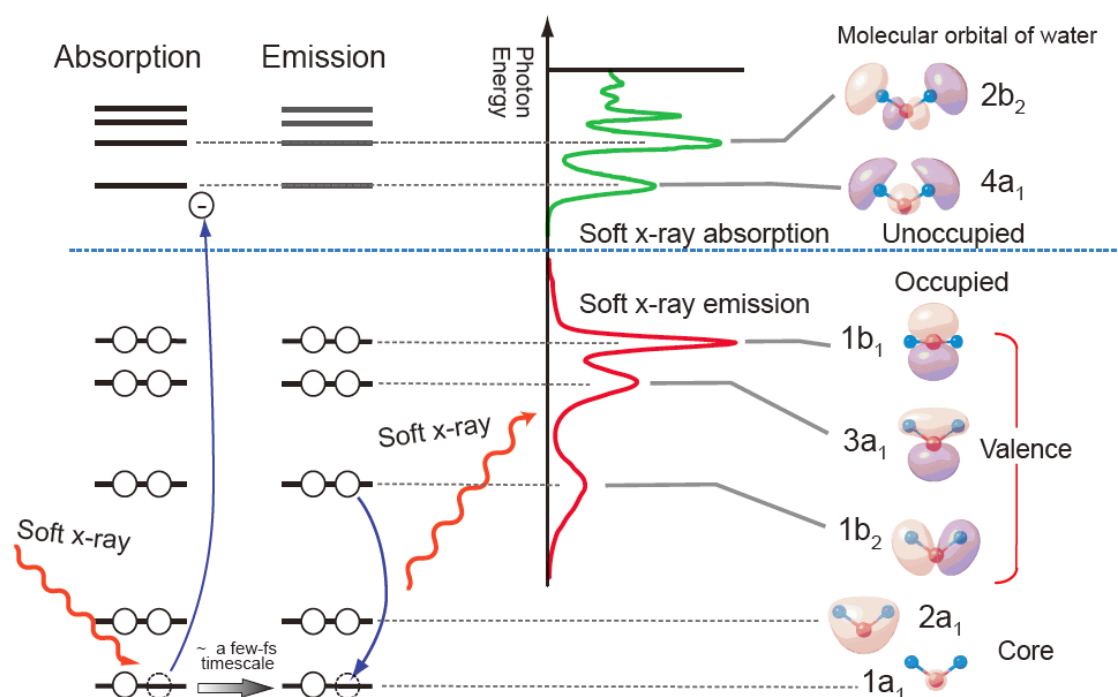


Figure 3.2: 軟 X 線吸収および発光分光法の概略図。水分子の分子軌道とスペクトル特徴との関係を示す。[48]

### 3.1.2 軟 X 線発光分光による水の研究

液体の水の軟 X 線発光分光は、古くは 1975 年に X 線管励起源として測定が行われた [44]。2002 年に放射光を用いた測定結果が報告された [45]。2008 年に日本とドイツの 2 つのグループによって報告された高分解能軟 X 線発光分光スペクトル [46,47] は、これまで観測できなかった  $1b_1$  ピークの分裂が報告された。この  $1b_1$  ピークの分裂と緒言で触れた水の構造モデルとの関係・解釈をめぐり、白熱した議論が巻き起こっている [4]。

Figure 3.2 は、軟 X 線吸収分光 [37] ならびに軟 X 線発光分光 [38,50] の原理を模式的に示したものである。水分子の場合、酸素の  $1s$  電子を 540 eV 付近の軟 X 線で励起することができ  $4a_1$  や  $2a_2$  などの分子軌道への遷移に由来するピークが吸収スペクトルに現れる。一方、酸素  $1s$  の発光として 525 eV 付近に  $1b_2$ 、 $3a_1$ 、 $1b_1$  の酸素原子の  $p$  軌道に由来する 3 つのピークが観測される。内殻電子の束縛エネルギーが元素ごとに違うため、吸収や発光のエネルギー領域が元素ごとに違うという性質

がある。本性質を利用し軟 X 線分光では、元素選択的に占有・非占有電子状態の情報を得られる。

### 3.1.3 軟 X 線分光用の溶液フローセル

液体の軟 X 線分光実現のためには、試料は大気圧下かつ軟 X 線は真空中という要求を満たす必要がある。その要求を満たす一つの方法は、薄膜の窓材を使用して真空と大気を仕切り、薄膜表面に試料を直に流すというコンセプトである。(Figure 3.3)

#### 薄膜の窓材を利用した溶液フローセル

薄膜を窓材にするというコンセプトは単純ではある。しかし、実際に窓材として使用できる高強度で質の良い材料を利用した研究が本格化したのは、2000 年代になってからだろう。放射光を使った軟 X 線発光の最初の例は 2002 年に J. H. Guo らが行った窒化ケイ素 ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) 薄膜を窓材として利用した、封入型のセルによる液体の水の測定 [45] である。Figure 3.3 に示すように溶液フローセルは、薄膜窓材で真空と大気圧下の液体試料を仕切り、大気圧側で液体試料を送液するようになっている。集光された入射軟 X 線は、溶液フローセルの窓材を透過し試料に照射される。軟 X 線の照射によって生じた発光は同じ窓を通して再び真空側に戻り、分光器の CCD 検出器で検出される。

窓材はシリコンのウエハ上に形成された薄膜である。窓枠にあたるシリコンウエハの部分を 1 対のシート状のゴム部品でフランジとセルとの間に挟み込む構造である。シート上のゴムの材料は、耐薬品性が高くシール性があるパーフルオロエラストマーである。Figure 3.3 に示すように、溶液フローセルには溶液を流すため導入用ポートと排出用ポートがある。

窓材として使用している薄膜は、窒化ケイ素 ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) もしくは炭化ケイ素 ( $\text{SiC}$ ) である。窒化ケイ素等は、MEMS (Micro Electro Mechanical Systems) と呼ばれるマイクロマシンに利用される材料である。その技術は、カンチレバー、携帯電話、プリンターのヘッドなど、幅広い分野における製品において必要不可欠なデバイスとして利用されている。窓材の開口部分を  $0.3 \times 3 \text{ mm}$  まで小さくすることで、軟 X 線を透過させることが可能な膜厚 150 nm でも大気圧に耐える強度を達成できる。この窒化ケイ素等の窓材は NTT アドバンステクノロジー株式会社製である。窒化ケイ素の表面に製膜したシリコンのウエハをエッチングにより削ることで中央部分に窒化ケイ素の薄膜の窓を形成している。Figure 3.4 に示すように窓材全体の形状は 15

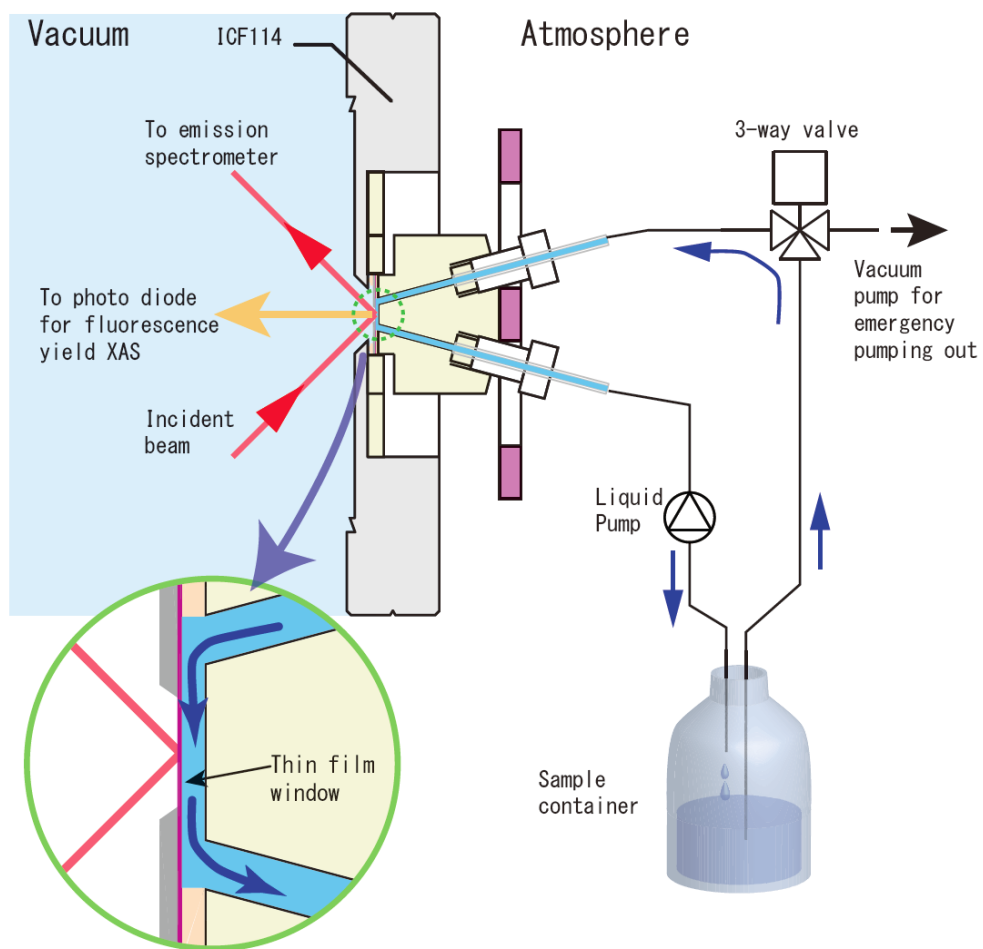


Figure 3.3: 軟 X 線分光法のための溶液フローセルの断面図。[48]

× 10 mm の長方形である。

軟 X 線の照射によって生成されるラジカル等によると考えられるダメージによって窓材が短時間で破損することを回避するために、窓材の液体に接する側に金の蒸着膜を形成したものを実験に使用している。高分子電解質ブラシは、この金を利用して窓材に固定化している。それでも、同じ位置に軟 X 線を照射し続けると 3 時間ほどで破損に至ることもある。そのため、軟 X 線ビームを照射する位置は、モーター駆動のステージを用いて 4 分ごとに移動するようにしている。

### 試料近傍の湿度測定が可能な溶液フローセル

Figure 3.4 は溶液フローセルにおいて、薄膜窓材近傍の湿度をモニターできるように改良したものを示している。湿度は水蒸気発生装置 (HUM-1、リガク製) より溶液フロー内に送り込む水蒸気と乾燥窒素の混合比によって制御可能である。サンプル近傍の湿度は、Figure 3.5 に示すように温湿度センサーにてモニターしている。湿度センサーは、神栄テクノロジー株式会社の TRH-7X である。高分子電解質ブラシは、窓材の液体に接する側に蒸着された金を利用して窓材に固定化している。

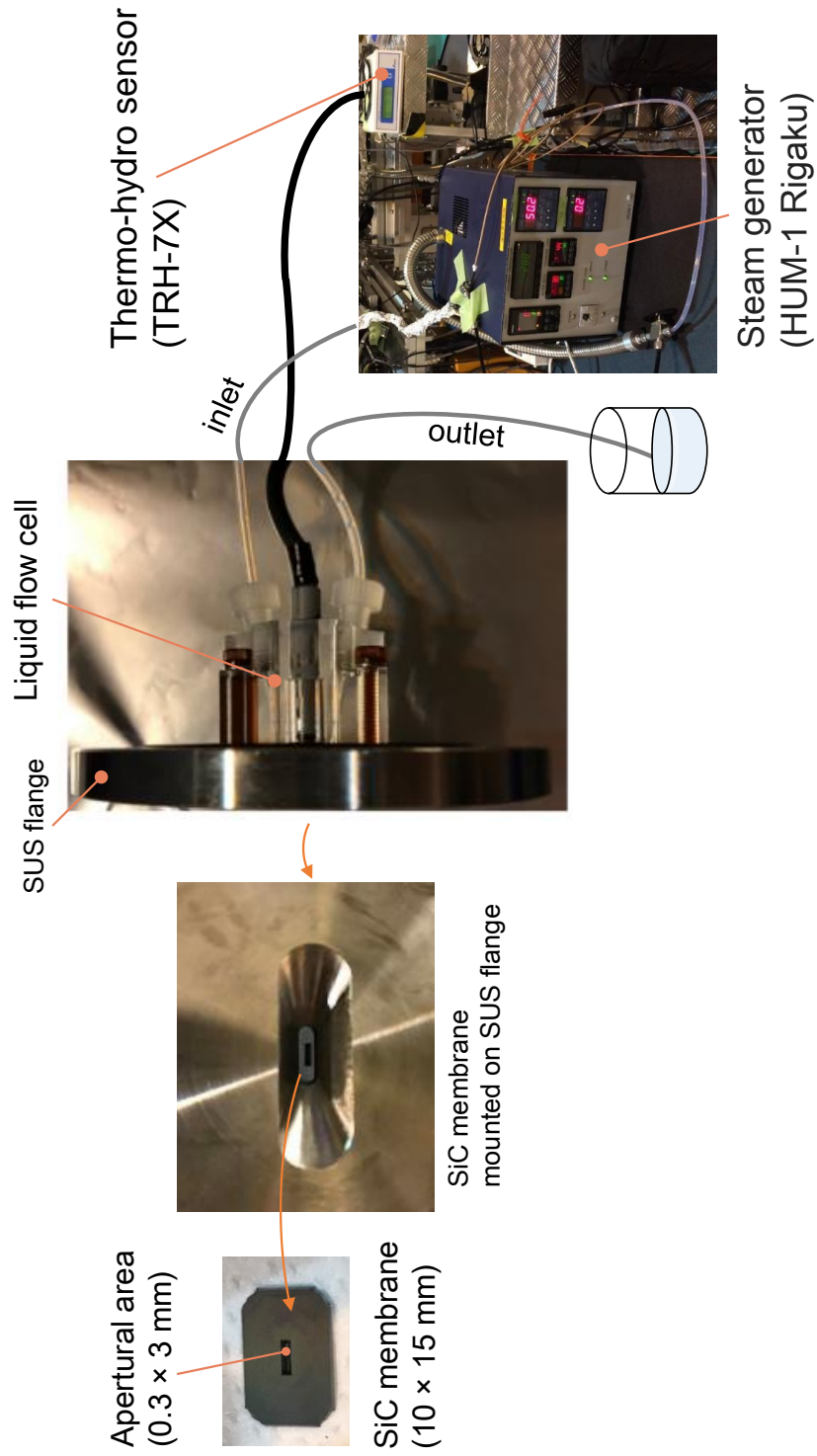


Figure 3.4: 溶液フローセルならびに水蒸気発生装置を用いた加湿実験のセットアップ。

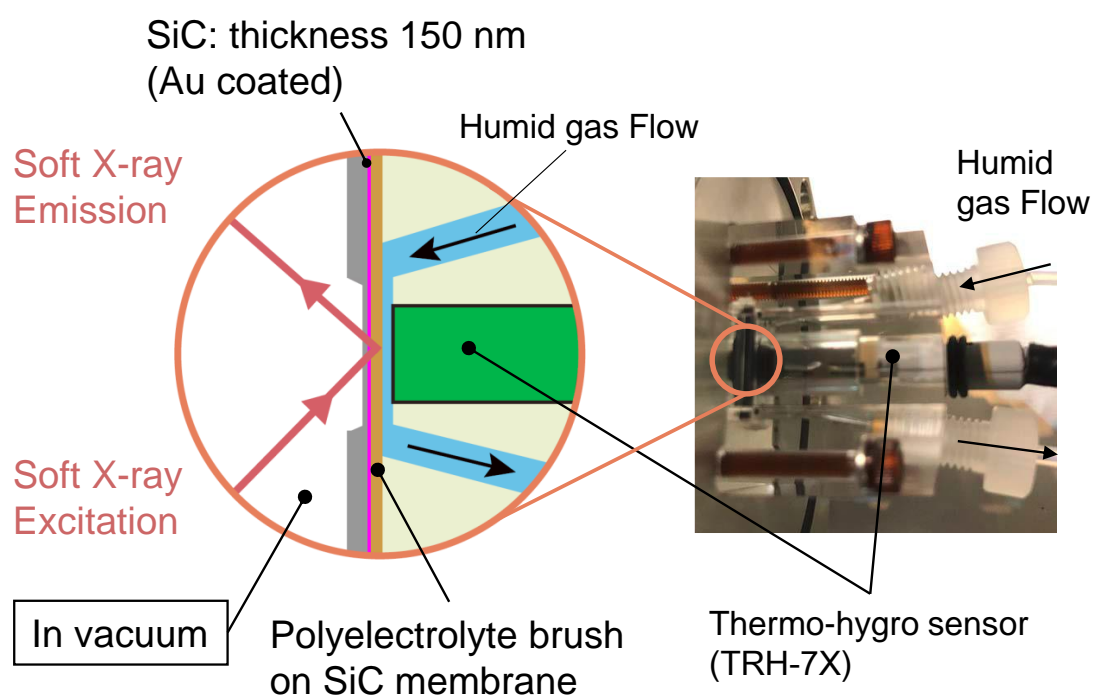


Figure 3.5: 湿度を測定できるように改良した溶液フローセルの断面図ならびに写真。温湿度計にて窓材近傍の湿度をモニターできる。

### 3.1.4 軟 X 線発光スペクトルと水の液体構造

Figure 3.6 に既に報告されている固体、液体、気体の水の酸素 1s の軟 X 線発光スペクトル（左）ならびに軟 X 吸収スペクトル（右）を示す。水蒸気の場合、軟 X 線発光スペクトルには 3 本のピークが観測される。これらのピークは、 $1b_2$ 、 $3a_1$ 、 $1b_1$  の 3 つの p 軌道から O 1s への電子遷移による発光である。ところが、前述のように液体の水では  $1b_1$  軌道に対する部分が 2 つのピークに分かれている。この 2 本のピークにおける高エネルギー側のピークは、水温を上昇に呼応し相対的に強度が増加する。同時に高エネルギー側へピークシフトする。一方、低エネルギー側のピークは水温を上昇させると相対強度は減少するが、ピークはエネルギーシフトしない。このような 2 本のピークの温度に対する応答は、それぞれ異なる 2 の成分であると考えたと説明できる。現在のところ、液体の水に存在するこの 2 成分の起源については理論的な研究の進展が待たれる。しかしながら、温度の上昇にともなって、水分子間の水素結合が切断される確率は増加する。高温になると水蒸気に近い位置にピークをもつ成分は水素結合に歪みや欠損がある成分という意味で “distorted” と呼ばれる。また、低温で増加する氷に近い位置にあるピークは氷に似た 4 配位の水素結合をもった成分であると考えられ “Tetrahedral (ice-like)” と呼ばれる [46]。

結晶の氷の発光スペクトルは、全体的に  $1b_1$  軌道に対応するピークが液体の水より低エネルギー側にシフトしている。そのピークの高エネルギー側に弱いピークがある。銅の上に成長させた氷は、単結晶の水ではなく多結晶になっており、結晶中の水の水素結合に歪みあるいは欠陥が存在すると予想される [48]。よって、 $1b_1$  の高エネルギー側に現れる弱いピークは結晶の歪み等であると考えることができる。液体の水の中に水素結合の様式が異なる存在すなわち水の不均一性を確認するため、液体の水の小角 X 線散乱の温度依存性の測定が行われた。液体の水に不均一性すなわち密度の異なる構造の存在を示す結果が報告されている [54]。2013 年に高分解の軟 X 線発光測定 [57] も行われたが、 $1b_1$  軌道に対応するピークの分裂は 2 本しか観測されていない。

軟 X 線吸収スペクトルは、O 1s から非占有状態への電子遷移である。水蒸気では非占有状態に帰属されるピークが観測されている。一方、液体や固体では、分子軌道に由来するピークには大きな変化が観測される。また、気体で観測される Rydberg 軌道に由来するピーク群は、分子周辺に他の分子が存在するため、液体では観測されなくなる。540 eV 付近には、水蒸気には観測されないが、低温の水で増大し、氷で顕著になるピークがある。これは、水素結合による水分子周りの配位数の増加などに起因すると考えられている [3, 58, 59]。

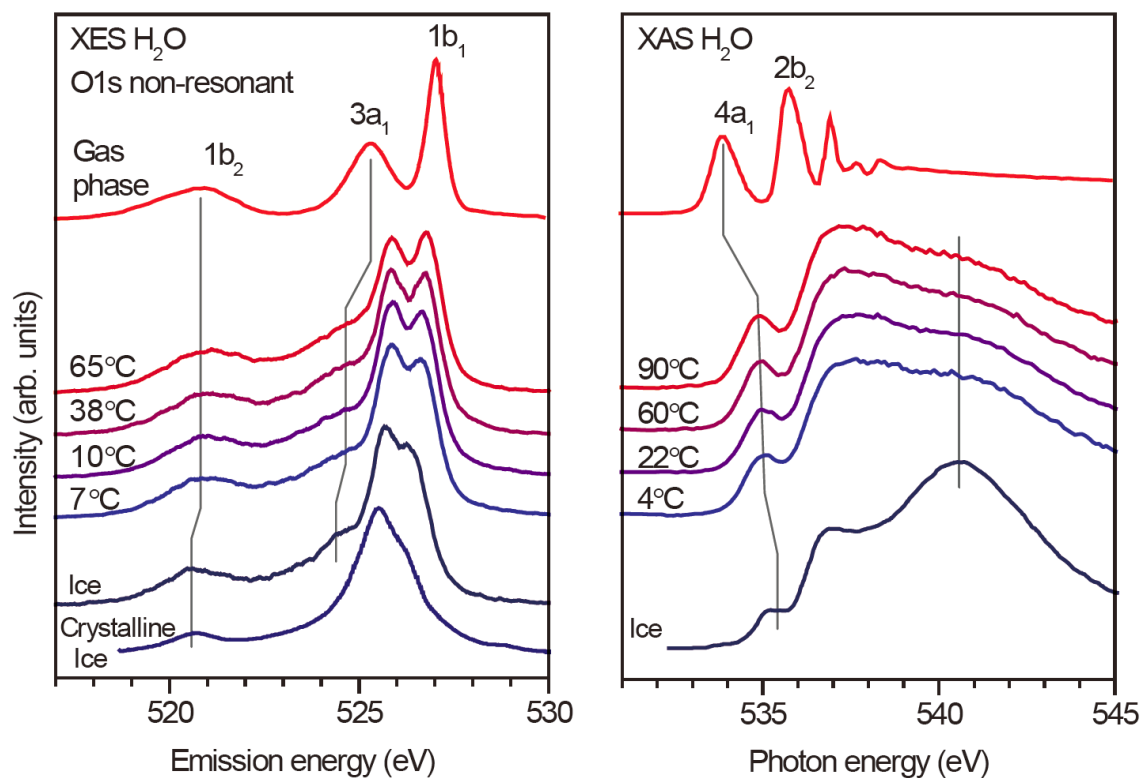


Figure 3.6: 既に報告されている気体、液体、固体の水の O 1s 軟 X 線発光スペクトル（左）と吸収スペクトル（右）の結果がまとめられている [48]。左図は、液体の水・氷 [46] および水蒸気 [51] の軟 X 線発光スペクトルである。X 線管励起を用いた結晶質氷 [52] の X 線発光スペクトルである。右図は、水蒸気・氷の X 線吸収スペクトル [53] と液体の水の X 線ラマン散乱スペクトル [54] である。

### 1b<sub>1</sub> ピークの分裂の起源

液体の水で観測される 1b<sub>1</sub> 軌道に対応するピーク構造の起源について調べるために、重水素置換効果 [60]、偏向依存性 [61] などの詳細な測定が行われた。その結果、少なくとも軟 X 線発光が観測するフェムト秒の時間スケールにおいては、水素結合の状態に違いがある 2 つの構造があるためにピーク分裂が観測されるという結論に至っている [48]。加えて、小角 X 線散乱の測定結果より、過冷却水で観測され議論されている密度のゆらぎが常温常圧の水においても残っている、すなわち、過冷却状態での水の構造との連続的なつながりが明らかとなった [54]。また、過冷却水において異なる 2 つの局所構造の存在が報告されている [62]。

### 1b<sub>1</sub> ピークの分裂の起源の考察：光電子分光との比較から

1b<sub>1</sub> 軌道に対応するピークの分裂の起源に関しては現状では結論は出ていないが、光電子分光による測定結果との比較から考察が可能である。光電子分光による液体の水の実験では、1b<sub>1</sub> 分子軌道に帰属されるピークの分裂は観測されていない [63, 64]。しかし、O 1s 内殻準位については、半値幅が 2 eV ほどと幅が広い。このピーク内に、水素結合の様式が異なる成分が含まれているという結果も報告されている [65]。

よって、内殻準位に水の水素結合によるシフトがあるため、内殻を基準とする軟 X 線発光分光では分子間の結合に関与していない、孤立電子対に対応する 1b<sub>1</sub> 分子軌道が分裂として観測されると考えられる [48]。

### 3.1.5 1b<sub>1</sub> ピークの分裂の起源に関する仮説

2008 年に日本 [46] とドイツ [47] のグループにおいて、各々、液体の水の発光分光の測定結果を報告している。実験結果については一致している。しかし、その解釈は異なっている。Tokushima らの仮説は、ピーク分裂の由来を異なる 2 つの水素結合様式に由来する、すなわち水の液体構造に求めるものである。他の解釈には、気体の水分子が軟 X 線照射によって超高速解離すること [66, 67] をその解釈の背景として、重水と軽水の軟 X 線発光スペクトルが異なることから内殻励起による解離 [47] や分子内での原子の運動 [68, 69] が影響するという説がある。これらの仮説の違いは、結局のところ、軟 X 線発光が検出している数フェムト秒の内殻の寿命の範囲内で、どこまで観測されていると考えるかである [48]。

Figure 3.7 に各仮説を模式的に示す [48]。日本の Tokushima らの仮説（図中の仮説 B）は、解離する前に発光が起きるため、もともとの水分子の水素結合様式をほぼ反映

したものが、発光のスペクトルとして観測され则认为する説である [3,4,46,54,60,61]。内殻励起による影響と考える説には、解離に至る過程で、分子内での原子の運動の影響が観測され则认为する説 [68,69] (図中の仮説 A')、と解離が高速で起きるために解離の前後の状態が、両方とも観測され则认为する説 [47] (図中の仮説 A) の 2 つの説が存在する [48]。

具体的には、仮説 A は、水 (intact water<sup>1</sup>) と内殻励起によって解離した OH が、それぞれがピークとして観測されるという考え方である [47]。仮説 A' は、水 (intact water) と内殻励起に伴う超高速解離の過程で、3a<sub>1</sub> ピークがシフトし、1b<sub>1</sub> の低エネルギーに出現することで、ピークが分裂したように見えるという説明である [68]。

内殻励起による影響と考える立場では、水分子間の「水素結合」によって、水分子内の OH の間の「共有結合」の強度が弱くなると考えられている。一般に、内殻励起をすると分子は電荷と余剰エネルギーを得た状態になり、分子が不安定になって解離する。つまり、内殻励起後、結合を維持するのに必要なポテンシャルカーブで安定な場所がなくなり、解離しやすいポテンシャルカーブに変化すると説明されている。このような内殻励起に付随する過程において、高速に解離する場合があります、これが超高速解離と呼ばれる。

水の XES スペクトルが液体の水よりも 1b<sub>1</sub> の低エネルギー側のピーク<sup>2</sup>が強い理由は、氷の方が液体の水よりも水分子間の水素結合が強いため、氷の H<sub>2</sub>O 分子内の OH 間の共有結合は弱く、超高速解離し易いためと考えられている [68]。つまり、水の水素結合が強い氷の場合、H<sub>2</sub>O 分子内の OH の間の共有結合が弱くなるため、超高速解離もより速くなり、解離後の OH などが XES で観測されるとダイナミクスの立場で解釈をする研究者は考えている。したがって、水の水素結合の強弱が、超高速解離を通して観測される。すなわち、ダイナミクスの立場でも、XAS/XES が水素結合の環境に敏感であるという点は、共通認識であると緒言で述べたことにつながる。内殻励起ダイナミクスによって生成される低エネルギー側のピークは、酸素 1s 内殻正孔の寿命を 10 fs 程にしないと実験結果を再現しない [49]。軟 X 線発光が検出している内殻の寿命は数フェムト秒であるため、内殻励起ダイナミクスによって生成される OH がどの程度観測されているのかについては議論の余地がある。

前述の仮説 A および A' においては、重水素置換の効果は、重水素原子が水素原子の約 2 倍の質量であるため、重水素原子の運動は水素原子よりも遅くなると内殻励起ダイナミクスの観点では説明されている [48]。

<sup>1</sup>Intact water は、軟 X 線による内殻励起の影響を受けていない水という意味である。

<sup>2</sup>仮説 B の立場では、ice like に由来するピークと説明されている。

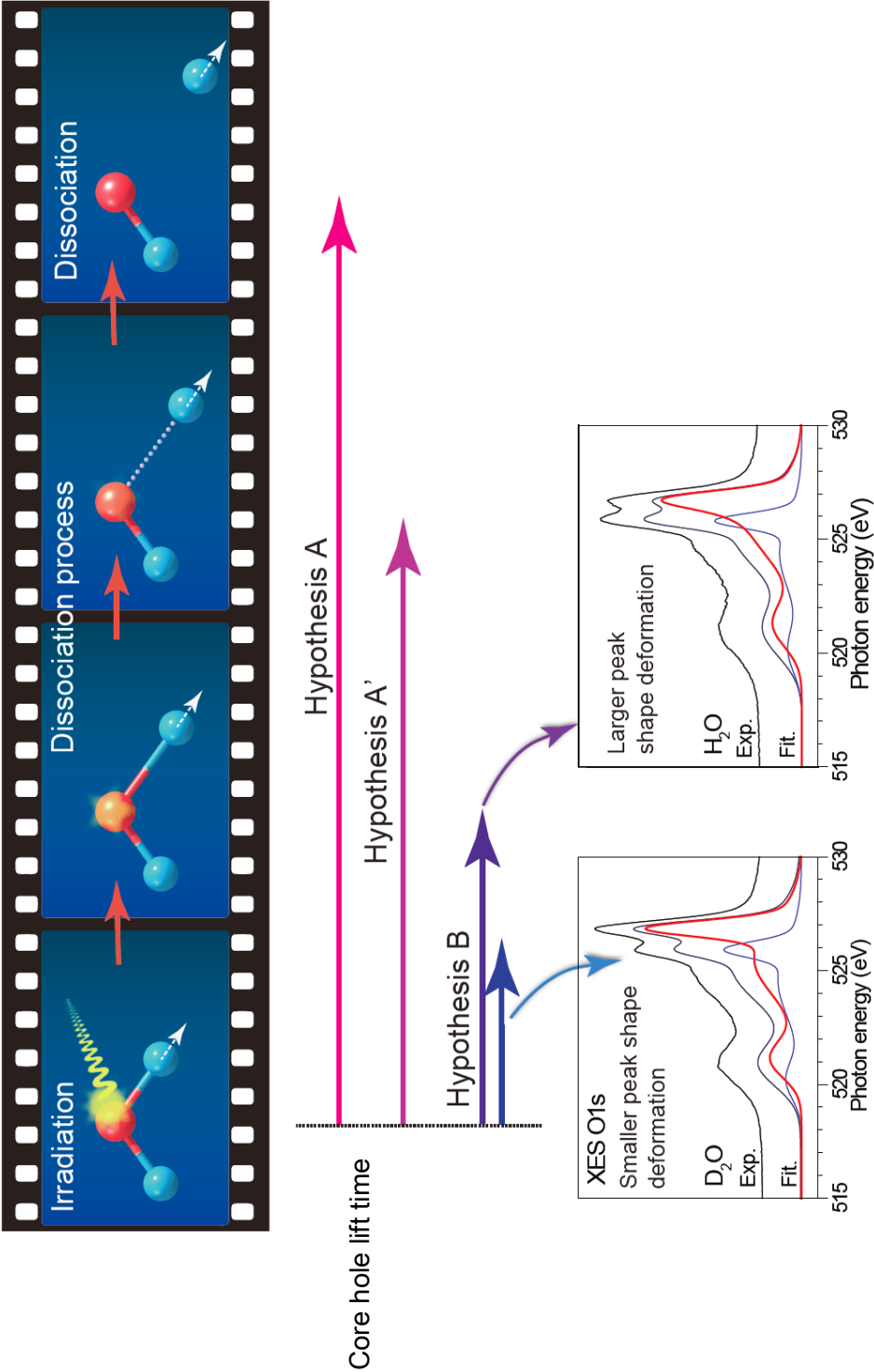


Figure 3.7: 仮説 A、A' ならびに B を説明する概念図および軟 X 線による水分子の解離を説明するための模式図 [48]。

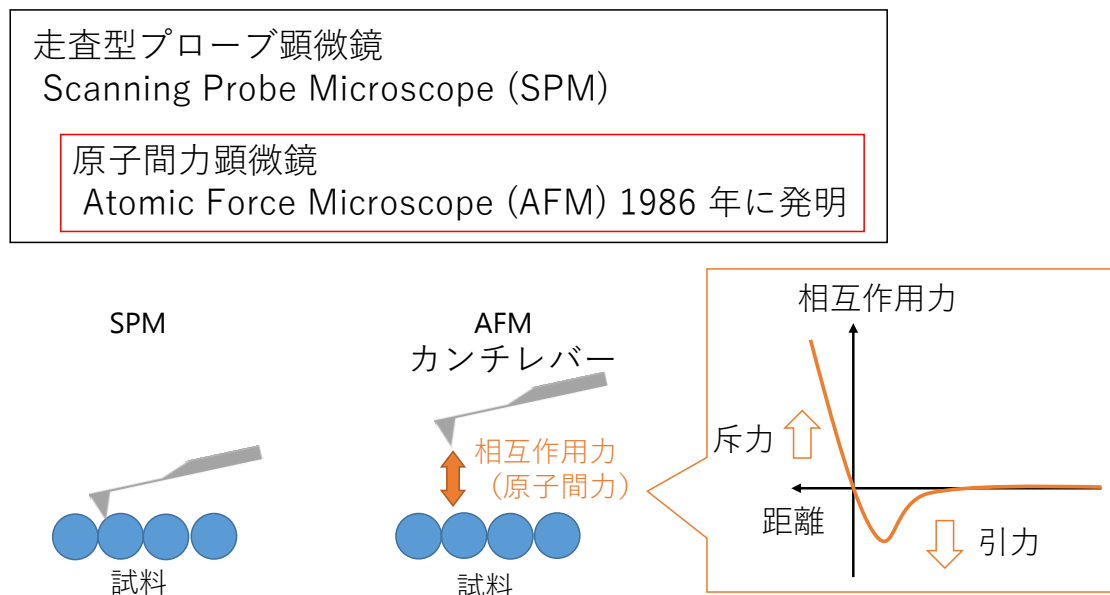


Figure 3.8: 走査プローブ顕微鏡ならびに原子間力顕微鏡の測定原理。[71]

## 3.2 原子間力顕微鏡

走査型トンネル顕微鏡 (STM: Scanning Tunneling Microscope) は、測定試料の表面に尖った針の先端を近づけ、針と試料の間に流れる微少なトンネル電流を計測する。針を表面に対して水平方向に走査し、表面の像を得る。トンネル電流が、表面のローカルな情報を含むため、個々の原子の像を取得可能なほど高い空間分解能が得られる。このように、鋭い針の先端から試料のローカルな情報を取得する顕微鏡を総称し、走査プローブ顕微鏡 (SPM: Scanning Probe Microscope) と呼ぶ。原子間力を利用する原子間力顕微鏡<sup>3</sup> (AFM) は、尖った針の先端にかかる相互作用力を板バネによって計測することで、絶縁体を含む様々な試料表面を高い空間分解能で可視化できる。AFM の特徴は、様々な環境（超高真空、大気中、液中）で動作可能であり、様々なサンプル（金属、半導体、絶縁体）の観測が可能な点である。生物試料や軟質の有機物の観測で威力を発揮する。

<sup>3</sup>STM の発展形の AFM は約 30 年前に提案された [70]。2016 年に発明者 3 氏はカブリ賞を受賞している。

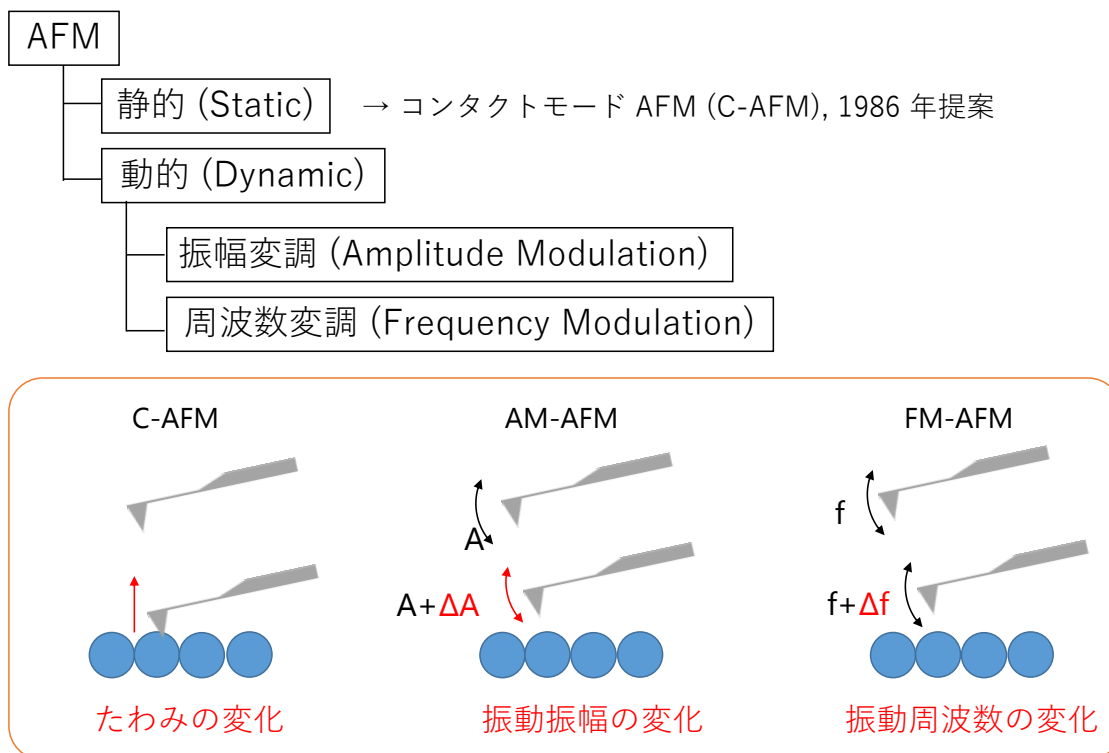


Figure 3.9: 原子間力顕微鏡の測定モードについて。[71]

### 3.2.1 原子間力顕微鏡の測定モード

AFM は、カンチレバー（鋭く尖った針）を試料に近づけて、針-試料間の相互作用力を検出し、力を一定に保ったままカンチレバーを水平方向に走査することで等相互作用力面、すなわち表面形状の像を取得する計測手法である。Figure 3.8 に概念図を示している。Figure 3.9 に示すように AFM には、コンタクトモードと呼ばれるカンチレバーのたわみ量から相互作用力を検出するモードとカンチレバーを振動させ、相互作用によって生じる共振周波数のシフト量から相互作用量を検出するダイナミックモードに大きく分かれる。ダイナミックモードは別名“non-contact”モードと呼ばれ、コンタクトモードと比較して操作時における試料へのダメージリスクが低いため、生物試料や柔らかいの有機物のイメージングに用いられることが多い。ダイナミックモードには、振幅変調 AFM (AM-AFM : Amplitude Modulation AFM) と周波数変調 AFM (FM-AFM : Frequency Modulation AFM) がある。AM-AFM は従来、大気中・液中で最も一般的に使われており、市販装置はほぼ AM-AFM である。

FM-AFM [74] は 1991 年以降から技術の進展とともに近年急速に発展してきた技術である。当初は、超高真空中での原子分解能観察に応用されてきた。最近では、表面の構造に加え表面の電位の分布も原子レベルの分解能で観察可能となり [75]、ひとつ一つの原子を識別・操作するという極限的な研究も行われている [76,77]。しかしながら、これらの最新技術には真空が必要であった。

2005 年に液中での FM-AFM の動作を実現する新しい技術が開発され [72]、Fukuma らによって世界に先駆けて液中 FM-AFM による原子分解能の観察に成功した [73]。液中 FM-AFM の性能は向上し、これまでの技術では難しかった生体分子 [78] や水和層 [79] の分子分解能での観察が続々行われた。さらに、2 次元情報を得る手法であった AFM を改良し、3 次元分布を原子分解能で可視化する技術も開発された [80,81]。

本研究では、液中における表面の構造は高分子電解質ブラシの機能に密接に関わると考え FM-AFM による表面構造のイメージングを試みた。

### FM-AFM の特徴

Figure 3.10 に示すように FM-AFM は、コンタクトモードや AM モードと比べて、探針制御位置におけるフィードバック信号（FM の場合周波数シフト）の変化率が探針 Z 位置と比較して急峻である。FM は、Z 位置に対して指数関数的に変化するが、AM は、Z 位置に対して線形に変化する。この変化率が大きいほど、探針制御位置において探針の Z 位置をより精密に制御することが可能である。すなわち、FM モードは原理的に原子レベルの探針走査制御が可能となり、AM モードよりも高分解能のイメージングができる [82]。

### 超高空間分解能化に関する工夫

金沢大学福間研究室の自作 AFM においては、次のようなノイズを極限まで低減する工夫がなされている [82]。

1. カンチレバーの超微小振幅（市販: 10 nm → 自作: 0.1 nm）
2. 硬い小型カンチレバーを使用（市販: 数 N/m → 小型: 数十 N/m）

ダイナミックモードでは、カンチレバーを振動させ、その際の力の変化量を計測している。振幅が大きい場合、振動 1 周期当たりの原子スケールの短距離力（試料表面近くで受ける相互作用力）を計測する時間が短くなる。一方、振幅が小さい場

合、カンチレバーの振動 1 周期全体に渡って、試料表面近傍で短距離力を検出ことになる。したがって、原子スケールの構造を観測するためには、小さな振動振幅で計測する必要がある。しかしながら、振動振幅を小さくすればするほど、ノイズの影響が大きくなる。福岡研究室では、AFM 装置各部のノイズ低減 [139, 140] をすることによって、0.1 nm 程度（水分子よりも小さい）の微小振幅を実現している。市販の AFM では、原子スケールの構造が見えるような小さな振幅を保つことは出来ないことが多い。

硬い小型のカンチレバーは、共振周波数を上昇させるために使用する。共振周波数を上昇させると、最小力検出  $F_{min}$  の限界を低下させることができ、力検出感度が向上する。カンチレバーの小型化は、ばね定数の上昇を抑制しつつ、共振周波数を大幅に上昇させることが出来るため、原理的に力検出感度が向上する。

検出可能な最小力は、下記式で与えられる [71, 74]。

$$F_{min} = \sqrt{\frac{4kk_BTB}{\pi f_0 Q}}$$

ここで、 $k$  はカンチレバーのばね定数、 $k_B$  はボルツマン定数、 $T$  は温度、 $B$  は FM 検出器の帯域幅、 $Q$  はカンチレバーの  $Q$  値、 $f_0$  は、カンチレバーの共振周波数である。

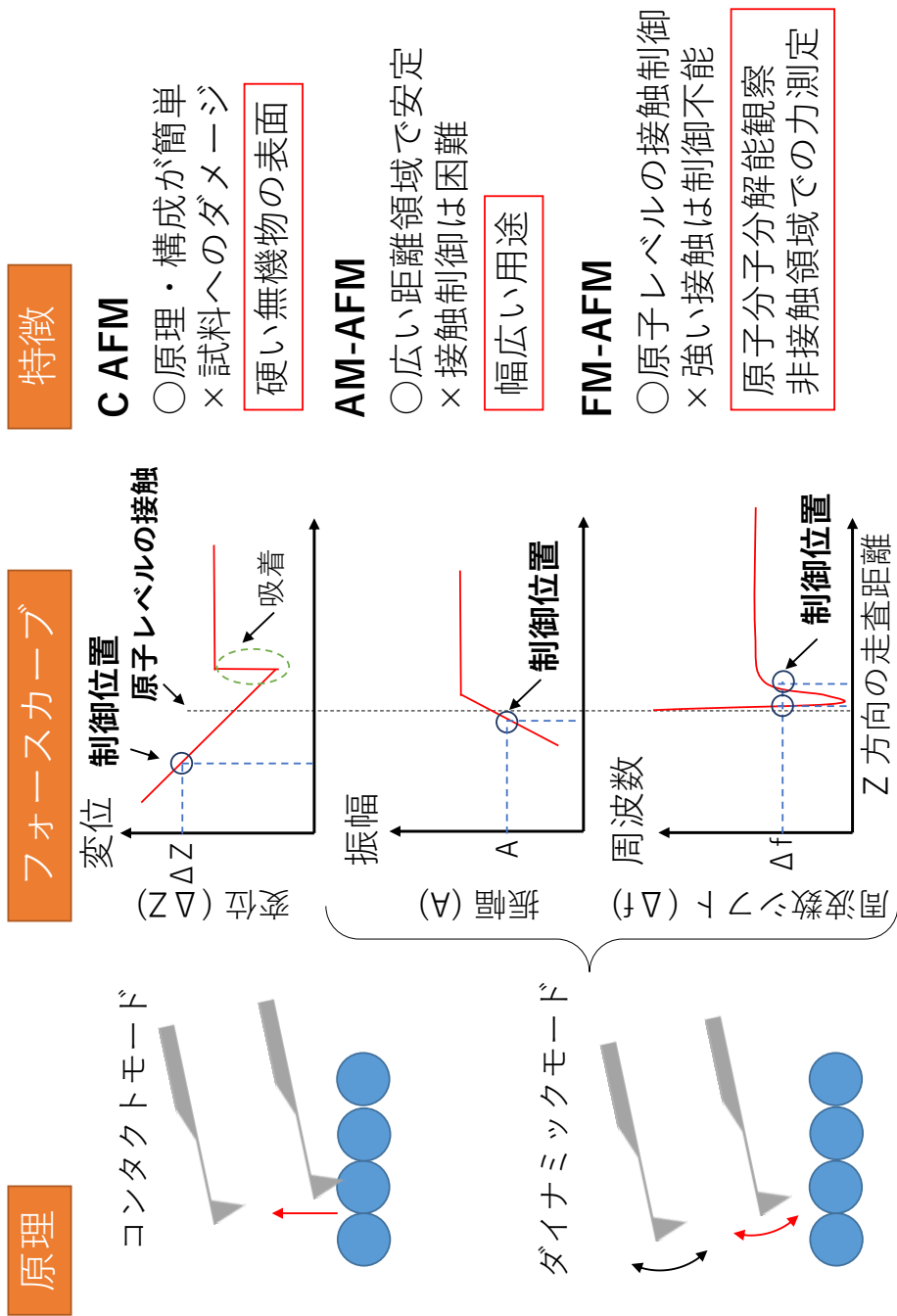


Figure 3.10: 原子間力顕微鏡における 3 の測定モードの特徴。 [82]



## Chapter 4

# 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

高分子電解質の近傍に存在する水は、生物物理、高分子化学、物理化学などにおいて重要な役割を果たし、しばしば特異な構造を示す [14–16]。本研究は、高分子電解質ブラシに閉じ込められた水の水素結合構造を軟 X 線吸収および発光分光法を用いて観測した初めての実験的アプローチである。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が、氷のように 1 種類の水素結合様式であることを示した [83]。

### 4.1 序論

細胞の中のような密な環境では、さまざまな生体分子高分子電解質（特にタンパク質、核酸、および複合糖）が密に集まっている。高分子電解質の間に閉じ込められた水は、もはや単純な空間充填媒体ではなく、その空間サイズおよび界面特性に応じて興味深い水素結合ネットワークを示す [14–16]。高分子電解質の近傍における水のこの特異な水素結合構造は、生体分子の特定の構造および機能に影響を及ぼすと考えられている [14–16]。したがって、生物系の機能の理解をするための知見を得るには、高分子電解質近傍の水の水素結合構造を詳細に調べるための方法論が重要である。

高分子電解質ブラシ（表面に固定化されたポリマー層）[21–23, 28] という構造は、合成高分子のみならず、タウタンパク質 [24] などの生体高分子電解質にもみられる構造である。したがって、合成高分子から出発し、今後、生体高分子まで展開可能な

拡張性の高いサンプル系である。一般に、高濃度また飽和高分子電解質水溶液では、隣接する高分子電解質はわずか数ナノメートルである。このような環境では、多数の親水性部位と疎水性部位をもつ密な高分子電解質の空間に水が閉じ込められる。前述の高密度なポリマーブラシでは高分子電解質が密集した環境を作り出せる [23]。

放射光近赤外 (IR) 分光法を用いた最近の研究では、高分子電解質ブラシに閉じ込められ水分子の水素結合ネットワークが構造化していることが示唆されている [84]。高分子電解質の水和層の形成と水和水の水素結合ネットワークは、潤滑性 [85] および防汚性 [19, 20, 23] のような機能に影響すると考えられている。

本研究は、高分子電解質ブラシに閉じ込められた水の水素結合構造を調べるために、軟 X 線吸収 (XAS) と発光分光法 (XES) に用いた。試料はカチオン性高分子電解質を用いた。XAS-XES のスペクトルから、液体の水の水素結合ネットワークに関する有益な情報が得られる [3–5, 45–47, 54, 60, 86–92]。物理化学における基礎的な興味は、液体の水の O 1s XES スペクトル中には 2 つの  $1b_1$  のピーク ( $1b_1'$  および  $1b_1''$ ) が存在する起源である。2004 年の Werent らによる報告 [3] 以降、その起源について盛んに議論されてきている [4]。一方で、氷と気相の水の解釈についてはコンセンサスが得られている。完全に水素結合した氷  $I_h$  [52] の場合、低エネルギー側の  $1b_1'$  ピークが支配的であり、水/アセトニトリル混合溶液 [93]、または水素結合していない気相分子中の水素結合していない水 [46, 51] に対しては、より高いエネルギーの  $1b_1''$  ピークが支配的である。

しがたって、今回の結果は、現在議論中である液体の水の XES スペクトルの  $1b_1$  ピーク分裂の起源に関して、有益な知見を提供するものでもある。本研究では、PM-TAC ブラシに閉じ込められた水の局所的な水素結合構造を明らかにし、PMTAC ブラシに閉じ込められた水の水素結合構造が室温でも氷に非常に類似していることを明らかにする。

Table 4.1: 軟 X 線発光分光測定に用いた高分子電解質ブラシの諸元

Polymer	$M_n$ (g/mol) <sup>[a]</sup>	$h_{\text{dry}}$ (nm)	$\sigma$ (chains/nm <sup>2</sup> )
PMTAC	186800	32.1	0.13

[a]: サイズ排除クロマトグラフィーにより決定された数平均分子量

## 4.2 実験

### 4.2.1 サンプル調製

高分子電解質ブラシは、表面に Au 層を有する厚さ 150 nm の SiC 膜 (NTT アドバンステクノロジー) 上で、表面開始原子移動ラジカル重合 (SI-ATRP: surface-initiated atom-transfer radical polymerization) により調製した。最初に、市販の表面開始剤である bis[2-(2-bromoisobutyryloxy)-undecyl] disulfid (Sigma-Aldrich) を、Au コートした SiC 膜上に、エタノール溶液 (5 mM) と 40 °C で 12 時間静置し、表面開始剤の自己組織化単分子 (SAM) 膜を形成した。次に、2-(methacryloyloxy)ethyltrimethylammonium chloride (MTAC) の SI-ATRP を、報告された手順に従い表面開始剤が固定化された SiC 膜で実施した [23]。Figure 4.1 は、poly-MTAC (PMTAC) ブラシの化学構造を示す。Table 4.1 に本実験で用いた PMTAC ブラシの諸元をまとめている。

### 4.2.2 軟 X 線分光の実験セットアップ

高分子電解質ブラシに閉じ込められた水の O 1s XAS および XES 実験は、大型放射光施設 SPring-8 BL07LSU [32] HORNET station [34] にて行った。Figure 4.1 に示すように、炭化ケイ素 (SiC) 膜上に調製された高分子電解質ブラシは、蒸気発生装置 (HUM-1、リガク製) で水蒸気を供給し、水和膨潤させた。キャリアガスとして窒素を用いた。液体の水の測定は、超純水 (Direct-Q、Millipore Inc., Billerica, MA) を用いた。

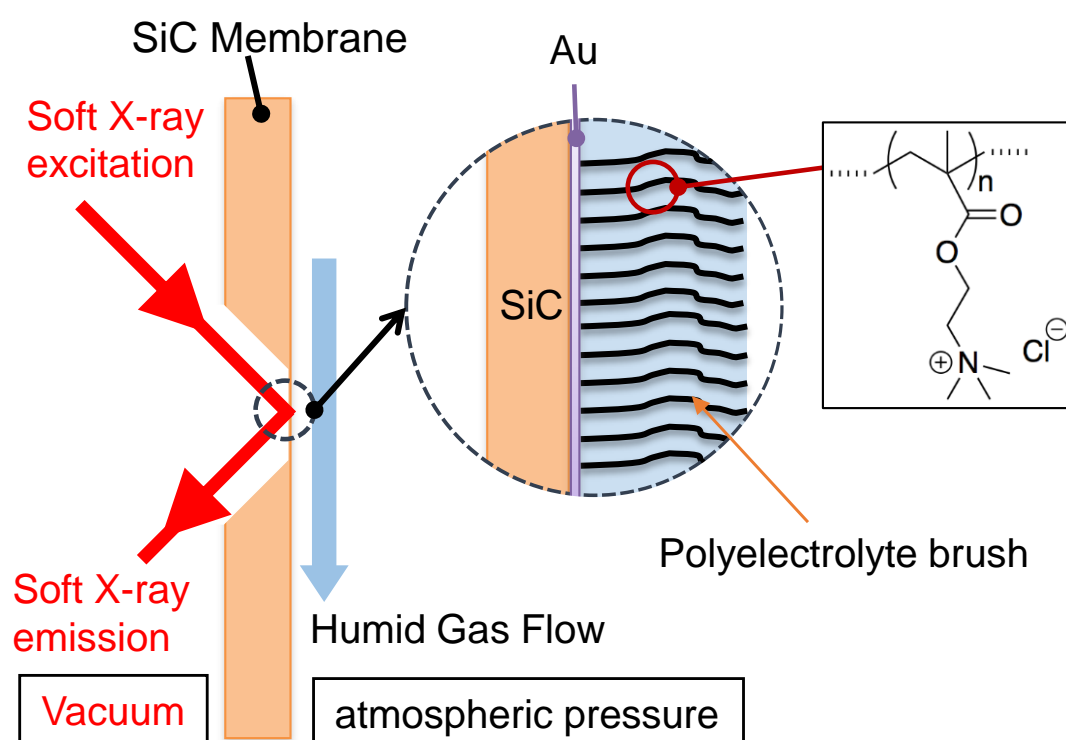


Figure 4.1: PMTAC ブラシに閉じ込められた水の XES のサンプル周りの実験装置の概略図。また、Au がコートされた SiC 基板上の PMTAC ブラシの化学構造も示されている [83]。

### 4.3 結果と考察

高分子電解質ブラシ中に閉じ込められた水の酸素の 1s XES の結果を Figure 4.2 に示す。化学式は Figure 4.1 に示されている。PMTAC に閉じ込められた水と氷  $I_h$  [52] の XES スペクトルは非常によく似ている (Figure 4.2)。液体の水のスペクトルで観察される  $1b_1''$  ピークは、ほぼない。閉じ込められた水は、4 配位の水素結合を示す  $1b_1'$  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れているといえる。2 つの発光スペクトルの類似性は、室温において PMTAC ブラシに閉じ込められた水の水素結合が強められているということに対応する。水の水素結合の切断を示すピークが、ほぼなくなっている点は特徴的で興味深い。

また、4 面体配位の水素結合の歪みの程度を示すと考えられる  $3a_1$  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、その水素結合ネットワークがわずかに歪んでいることも示唆される。 $3a_1$  ピークは、4 面体配位の水素結合ネットワークを形成する氷  $I_h$  では双極子-禁制遷移 ( $3a_1 \rightarrow 1a_1$ ) のため観測されない。液体の水の場合には、ブロードな分布として観測される。閉じ込められた水に観測される  $3a_1$  ピーク強度の増加は、PMTAC ブラシ内で水素結合が 4 面体配位から歪んでいる（すなわち直線の  $OH \cdots O$  水素結合ではない）ことによると考えると説明可能である。

PMTAC ブラシ中に閉じ込められた水の酸素の 1s XAS の結果を Figure 4.3(a) に示す。あわせて、乾燥状態のブラシ、液体の水 [3]、結晶の水 [53] の吸収スペクトルもあわせて示している。535 eV の pre-edge は、主として弱い水素結合に起因し [3,53]、540-542 eV における post-edge は、4 面体配位の水素結合に起因する [5,54,88]。537 eV 近傍の main-edge は、高密度水 [88] や  $I_{III}$ 、 $I_{VI}$ 、 $I_{VII}$  および  $I_{VIII}$  などの高圧氷 [58] で高められる。閉じ込められた水の XAS スペクトルは、高温の水や水蒸気で顕著なピーク構造  $4a_1$  は小さい。すなわち、バルク水中の “distorted” の存在の指標となる pre-edge ( $4a_1$ ) がほとんどない [3,5,54]。XES の議論と同様に、pre-edge がないことは PMTAC ブラシ内の水が ice-like の水素結合を形成していることを示す。post-edge は、結晶の水で 540.5 eV で観察され、PMTAC ブラシに閉じ込められた水の場合は 539.5 ~ 540.0 eV にシフトしている。PMTAC ブラシにおける post-edge シフトは、XES 結果から期待されるように、わずかに歪んでいるが構造化した水素結合の形成を示す。Odelius らによれば、post-edge 位置は結合長さ 8 eV/Å に対応し、約 0.5–1 eV シフトは最大で平均結合距離の約 0.1 Å の伸び、もしくは 4 面体配位からの歪みに対応すると計算されている [56]。伸びまたは歪みはポリマー表面上の実効電荷によって生成される電場によって導入され则认为られるが、pre-edge のピーク構造を高めるほど強くないと考えている [83]。XES および XAS スペクトルから得られ

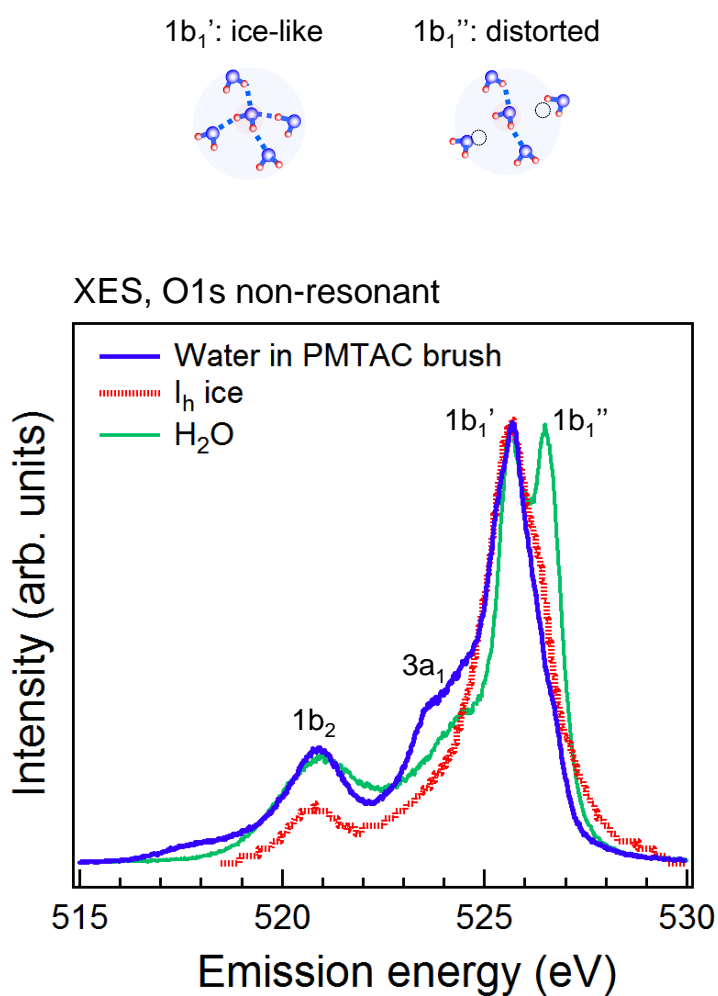


Figure 4.2: PMTAC ブラシ中の水、液体の水、氷 [52] の酸素 1s XES。測定はすべて室温で行われている。スペクトルは、1b<sub>1</sub>' の高さで規格化されている。[83]

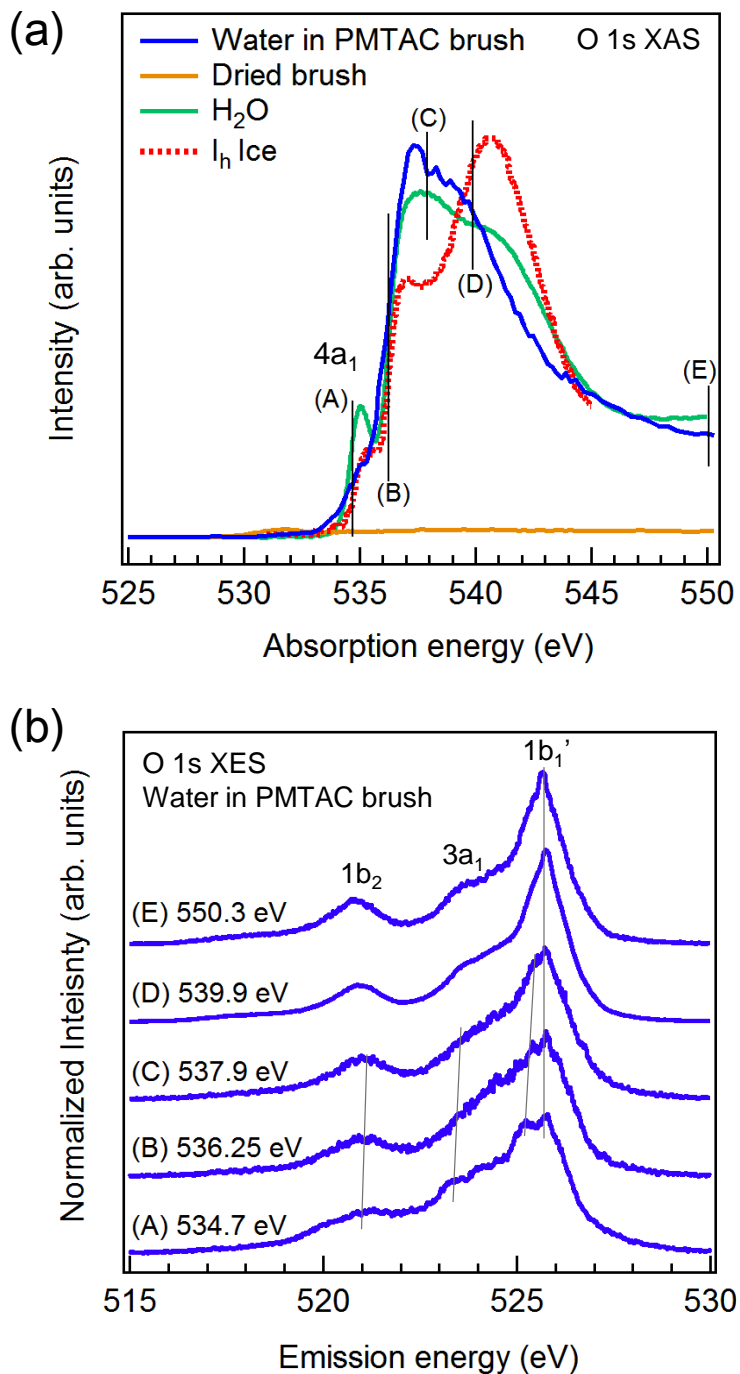


Figure 4.3: (a) PMTAC ブラシ中の水、乾燥状態のブラシ、液体の水 [3]、氷 [53] の酸素 1s XAS である。スペクトルは 545 eV 近傍の高さで規格化されている。(b) 励起エネルギー (A)~(E) における閉じ込められた水の XES の結果である。スペクトルは面積で規格化されている。[83] (Dried brush は真空中で測定した乾燥状態の PMTAC ブラシの酸素のスペクトルである。)

た結果は、PMTAC ブラシ内の水は完全に水素結合で結ばれていることを示している。したがって、XES および XAS が PMTAC ブラシ中の水の構造を示していることの証拠でもある。この水素結合様式は、IR 吸収スペクトルの OH 伸縮振動の赤方偏移 (red shift) によっても支持されている [84]。

共鳴励起を用いて XES 測定を行った。XES および XAS スペクトルを組み合わせることで、特定の水の水素結合様式を選択的に励起することができる [54,57]。前述のように、pre-edge (535 eV) および main-edge (537-538 eV) のピークは、歪んだ水素結合 “distorted” に由来し、post-edge (540-541 eV) のピークは 4 面体配位の水素結合 “ice-like” に由来する。XES の励起エネルギー依存性を調べた結果を Figure 4.3(b) に示す。Figure 4.3(b) は、Figure 4.3(a) の XAS 非共鳴 (550.3 eV)、post-edge (539.9 eV)、main または main-edge より高い励起エネルギー (537.9 eV/536.25 eV) および pre-edge (534.7 eV) で得られた PMTAC ブラシに閉じ込められた水の XES である。

Figure 4.2 に示す非共鳴励起と同様に、励起エネルギーが post-edge (539.9 eV) の時、孤立電子対領域において 1 つのピーク ( $1b_1'$ ) のみが観察される。より低い励起エネルギー (534.7-537.9 eV) では、この  $1b_1'$  ピークは 2 つのピークに分かれ、一方は同じエネルギーに残り、他方は低いエネルギーにシフトする。後者は、軟 X 線ラマン散乱の典型であるが、エネルギーシフトは励起エネルギーよりもはるかに小さい。この結果は、バルク水の  $1b_1''$  成分の場合と同様に、励起電子のスクリーニング効果によって説明することができる [90]。シフトした  $1b_1'$  成分の相対強度は、励起エネルギーが減少するにつれて増加し、これは励起電子の有効寿命によって説明することができる。539.9 eV の共鳴励起では、励起された電子がコアホールの寿命以内に散逸し、蛍光発光のような成分が得られ、これは同じ放出エネルギーのままである。一方、539.9 eV の励起から離調すると、励起電子の有効寿命が減少し、電子が散逸するのに十分な時間がなくなる。この結果、ラマン様の成分の優位になる。非共鳴励起の時、孤立対領域 ( $1b_1'$ ) には、ただ 1 つのピークが存在するので、2 つの成分は同じ (4 面体配位でわずかに歪んだ) 水素結合様式の水分子に由来する。したがって、この励起エネルギー依存性は、PMTAC ブラシに閉じ込められた水が、ほぼ均一な水素結合様式をもつこと、すなわち、わずかに歪みつつ 4 面体配位していることも示している。pre-edge の共鳴で  $1b_1''$  の成分が選択励起される可能性を排除するものではないが、その寄与は少なくともバルク水の場合と比べて 1 桁小さいだろう。エネルギー範囲 (534.7 ~ 550.3 eV) における PMTAC ブラシに閉じ込められた水の XAS スペクトルは、乾燥ブラシの XAS と明確な差がある。したがって、Figure 4.2 や Figure 4.3 に示されている XES スペクトルは、PMTAC 中の水に由来するスペクトルであるとわかる。

Figure 4.2 の  $1b_1$  が存在しないことについての 1 つの可能性は、ポリマー鎖の間隙に閉じ込められる幾何学的な制約が、閉じ込められた水分子間の水素結合の形成を促進するというものである。ポリマー表面の電荷によって生じる電場の影響で、ある種の水素結合歪みが生じる可能性もある。ポリマー中の疎水性基の近くに位置する水分子は、歪んだ水素結合構造を形成する可能性がある [94]。和周波振動分光法 (SFG: Sum Frequency Generation Spectroscopy) は、シリカ表面の水分子が氷のような水素結合であると示している [95]。中性子回折研究 [96] は、メソポーラスシリカの中において水の水素結合が強められることを示唆している。Murakami らによって PMTAC ブラシ中の構造した水が、表面の完全な水滴濡れを妨げる原因の一つであると報告している [84]。PMTAC ポリマー間の水のサイズは、平均で  $1.5 \text{ nm}^2$  と見積もられている [83]。Ohba によるモンテカルロシミュレーションでは、2-3 nm カーボンナノチューブの中において水素結合の形成が促進されると計算されている [97]。最近、ポリマーと水との間の界面における強く水素結合した水が報告されている [98]。膨潤したポリマーブラシと強く相互作用した水の水素結合構造は、タンパク質吸着を抑制し、生体適合性をもたらすと考えられている [99]。したがって、本研究で得られた結果は、先行研究の結果と一致している。今後、XAS-XES の計算の発展は、高分子電解質ブラシ中に閉じ込められた水の水素結合に関する理解をより深めるだろう。

## 4.4 本章のまとめ

XAS/XES を用いて、高分子電解質ブラシに閉じ込められた水の水素結合様式を初めて観測した。その結果、次のことが明らかとなった。

1. 室温において高分子電解質ブラシ内の水分子の大部分は、氷のように 1 種類の水素結合様式である。さらに、わずかに 4 面体配位から歪んでいるが、氷のように構造化した水素結合様式であるという対称性に関する情報も得た。
2. XAS/XES が水の水素結合状態に非常に敏感であることを示している。

PMTAC ブラシ中で “ice-like” のみが存在する起源については今後の課題である。電荷の影響または空間的な制約の影響であるのか、あるいはその両方の複合的な効果であるのかなど、“ice-like” 形成に寄与する因子を今後追究したい。

また、水の水素結合様式のモデルに関連した展開として、重水 ( $D_2O$ ) を使用した実験を考えている。本研究結果は、Tokushima ら [1,3,46] が提案する「2 状態モデル<sup>1</sup>」を支持するが、内殻励起ダイナミクスの影響が小さい  $D_2O$  において、 $H_2O$  と同様に PMTAC ブラシ内において  $1b_1'$  のみが観測されるとさらに強く「2 状態モデル」を支持することになる。

---

<sup>1</sup>第 3 章における「仮説 B」に対応する。

## Chapter 5

# 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

グラフト密度がカチオン性の高分子電解質ブラシにおける水の水素結合様式へ与える効果を軟 X 線発光分光法 (XES) を用いて調べた。本章の内容は、科学雑誌に掲載等の形で刊行される予定であるため、学位授与日から 5 年間インターネット上での公表をすることができない。

### 5.1 序論

### 5.2 実験項

#### 5.2.1 サンプル調製

#### 5.2.2 実験セットアップ

### 5.3 結果と考察

### 5.4 本章のまとめ



## Chapter 6

# 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

本研究では、対イオンが高分子電解質ブラシにおける水の水素結合様式へ与える効果を軟 X 線発光分光法 (XES) を用いて調べた。本章の内容は、科学雑誌に掲載等の形で刊行される予定であるため、学位授与日から 5 年間インターネット上での公表をすることができない。

### 6.1 序論

### 6.2 実験項

#### 6.2.1 サンプル調製

#### 6.2.2 軟 X 線発光分光

#### 6.2.3 周波数変調原子間力顕微鏡 (FM-AFM)

## **6.3 結果と考察**

### **6.3.1 軟 X 線発光分光**

### **6.3.2 FM-AFM による表面構造の観察**

## **6.4 本章のまとめ**

## Chapter 7

# 双性イオン型ポリマーブラシ中の水の水素結合様式

高分子電解質表面の優れた濡れ性や防汚性などの機能は、高分子電解質の水和状態に関係する。そこで本研究では、軟 X 線発光分光を用いて荷電を有したポリマーブラシ（双性イオン型およびカチオン型）の水和状態を調べた。本章の内容は、科学雑誌に掲載等の形で刊行される予定であるため、学位授与日から 5 年間インターネット上での公表をすることができない。

### 7.1 序論

### 7.2 実験項

#### 7.2.1 サンプル調製

#### 7.2.2 軟 X 線発光分光

### 7.3 結果と考察

### 7.4 本章のまとめ



# Chapter 8

## 総合的な議論

本章の内容は、科学雑誌に掲載等の形で刊行される予定であるため、学位授与日から5年間インターネット上での公表をすることができない。

### 8.1 ポリマーブラシ表面の濡れ性と水の水素結合様式



## Chapter 9

### まとめと今後の展望

本研究の主題は、高分子電解質ブラシと相互作用した水の水素結合様式はどのようなものかというものだった。加えて、その水の水素結合様式が高分子電解質ブラシの機能とどのように関係するかというものでもあった。PMTAC ならびに PMAPS ブラシ中の水を対象にして軟 X 線吸収・発光分光スペクトル測定を行った結果、明らかになったことを次に示す。本 5～9 章の内容は、科学雑誌に掲載等の形で刊行される予定であるため、学位授与日から 5 年間インターネット上での公表をすることができないため、一部内容の記述を見送っている。

1. 高分子電解質ブラシ中の水について XES/XAS によって水素結合に参与する電子状態を初めて観測した。その結果、室温において PMTAC ブラシ内の水分子は“ice-like”であり、わずかに 4 面体配位から歪んでいるという対称性に関する情報も得た。本結果は、かつて Röntgen が提唱した水の水素結合様式に関するモデルを支持している。

上記のように本研究の成果は、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た点である。今後、高分子電解質ブラシの機能発現のメカニズムに迫るためには、動的な水素結合に関する情報や高分子電解質ブラシの深さ方向の水素結合に関する情報は欠かせない。それを実現するための時間分解軟 X 線発光分光や深さ分解が可能な軟 X 線発光分光の開発が今後の課題となるだろう。



## References

- [1] W. K. Röntgen, “Ueber die constitution des flüssigen wassers.” *Ann. Phys. Chim.*, 45, 91-97 (1892).
- [2] J. D. Bernal and R. H. Fowler, “A Theory of Water and Ionic Solution, with Particular Reference to Hydrogen and Hydroxyl Ions.” *J. Chem. Phys.*, 1 515–548 (1933).
- [3] 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, “The Structure of the First Coordination Shell in Liquid Water.” *Science* 304, 995–999 (2004).
- [4] T. Fransson, Y. Harada, N. Kosugi, N. A. Besley, B. Winter, J. J. Rehr, L. G. M. Pettersson and A. Nilsson, “X-Ray and Electron Spectroscopy of Water.” *Chem. Rev.* 116, 7551–7569 (2016).
- [5] A. Nilsson, D. Nordlund, I. Waluyo, N. Huang, H. Ogasawara, S. Kaya, U. Bergmann, L.-Å. Naslund, H. Öström, P. Wernet, K. J. Andersson, T. Schiros, L. G. M. Pettersson, “X-ray absorption spectroscopy and X-ray Raman scattering of water and ice; an experimental view.” *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, 177, 99–129 (2010).
- [6] T. Head-Gordon, G. Hura, “Water structure from scattering experiments and simulation.” *Chem. Rev.* 102, 2651-2669 (2002).
- [7] A. K. Soper, “The radial distribution functions of water and ice from 220 to 673 K and at pressures up to 400 MPa.” *Chem. Phys.* 258, 121–137 (2000).

- 
- [8] S. A. Corcelli and J. L. Skinner, "Infrared and Raman line shapes of dilute HOD in liquid H<sub>2</sub>O and D<sub>2</sub>O from 10 to 90 degrees Celsius." *J. Phys. Chem. A* 109, 6154–6165 (2005).
- [9] J. D. Smith, C. D. Cappa, K. R. Wilson, R. C. Cohen, P. L. Geissler and R. J. Saykally, "Unified description of temperature-dependent hydrogen-bond rearrangements in liquid water." *Proc. Natl. Acad. Sci.* 102, 14171–14174 (2005).
- [10] J. D. Eaves, J. J. Loparo, C. J. Fecko, S. T. Roberts, A. Tokmakoff and P. L. Geissler, "Hydrogen bonds in liquid water are broken only fleetingly." *Proc. Natl. Acad. Sci.* 102, 13019–13022 (2005).
- [11] R. Bukowski, K. Szalewicz, G. C. Groenenboom and A. van der Avoird, "Predictions of the Properties of Water from First Principles." *Science* 315, 1228–1229 (2007).
- [12] R. Bukowski, K. Szalewicz, G. C. Groenenboom and A. Van Der Avoird, "Polarizable interaction potential for water from coupled cluster calculations. I. Analysis of dimer potential energy surface." *J. Chem. Phys.* 128 094313 (2008).
- [13] Y. A. Mantz, B. Chen and G. J. Martyna, "Structural Correlations and Motifs in Liquid Water at Selected Temperatures: Ab Initio and Empirical Model Predictions." *J. Phys. Chem. B* 110, 3540–3554 (2006).
- [14] M. Chaplin, "Do We Underestimate the Importance of Water in Cell Biology?" *Nat. Rev. Mol. Cell Biol.* 7, 861–866 (2006).
- [15] M. C. Bellissent-Funel, A. Hassanali, M. Havenith, R. Henchman, P. Pohl, F. Sterpone, D. Van Der Spoel, Y. Xu and A. E. Garcia, "Water Determines the Structure and Dynamics of Proteins." *Chem. Rev.* 116, 7673–7697 (2016).
- [16] P. Ball, "Water as an Active Constituent in Cell Biology." *Chem. Rev.* 108, 74–108 (2008).
- [17] S. H. Chong and S. Ham, "Interaction with the Surrounding Water Plays a Key Role in Determining the Aggregation Propensity of Proteins." *Angew. Chem. Int. Ed.* 53, 3961–3964 (2014).

## REFERENCES

---

- [18] C. C. Chang, K. W. Kolewe, Y. Li, I. Kosif, B. D. Freeman, K. R. Carter, J. D. Schiffman, T. Emrick, “Under water Superoleophobic Surfaces Prepared from Polymer Zwitterion/Dopamine Composite Coatings.” *Adv. Mater. Interfaces* 3, 1500521 (2016).
- [19] Y. Higaki, M. Kobayashi, D. Murakami and A. Takahara, “Anti-Fouling Behavior of Polymer Brush Immobilized Surfaces.” *Polym. J.* 48, 325–331 (2016).
- [20] S. Jiang and Z. Cao, “Functionalizable, and Hydrolyzable Zwitterionic Materials and Their Derivatives for Biological Applications.” *Adv. Mater.* 22, 920–932 (2010).
- [21] M. Krishnamoorthy, S. Hakobyan, M. Ramstedt and J. E. Gautrot, “Surface-Initiated Polymer Brushes in the Biomedical Field: Applications in Membrane Science, Biosensing, Cell Culture, Regenerative Medicine and Antibacterial Coatings.” *Chem. Rev.* 114, 10976–11026 (2014).
- [22] R. Toomey, M. Tirrell, “Functional Polymer Brushes in Aqueous Media from Self-Assembled and Surface-Initiated Polymers.” *Annu. Rev. Phys. Chem.* 59, 493–517 (2008).
- [23] M. Kobayashi, Y. Terayama, H. Yamaguchi, M. Terada, D. Murakami, K. Ishihara and A. Takahara, “Wettability and Antifouling Behavior on the Surfaces of Superhydrophilic Polymer Brushes.” *Langmuir* 28, 7212–7222 (2012).
- [24] S. Wegmann, I. D. Medalsy, E. Mandelkow and D. J. Müller, “The Fuzzy Coat of Pathological Human Tau Fibrils Is a Two-Layered Polyelectrolyte Brush.” *Proc. Natl. Acad. Sci.* 110, E313–E321 (2013).
- [25] A. Halperin, M. Tirrell, T. P. Lodge, “Tethered chains in polymer microstructures.” *Adv. Polym. Sci.* 100, 31–71 (1992).
- [26] B. Zhao and W. J. Brittain, “Polymer brushes: Surface-immobilized macromolecules.” *Prog. Polym. Sci.* 25, 677–710 (2000).
- [27] Y. Tsujii, K. Ohhno, S. Yamamoto, A. Goto, T. Fukuda, “Structure and Properties of High-Density Polymer Brushes Prepared by Surface-Initiated Living Radical Polymerization.” *Prog. Polym. Sci.* 197, 1–45 (2006).

- [28] O. Azzaroni, “Polymer Brushes Here, There, and Everywhere: Recent Advances in Their Practical Applications and Emerging Opportunities in Multiple Research Fields.” *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* 50, 3225–3258 (2012).
- [29] 菊田惺志 「X 線回折・散乱技術（上）」 東京大学出版会 (1992).
- [30] J. Als-Nielsen and D. McMorrow, “Elements of Modern X-ray Physics.”, John Wiley & Sons, (2001).
- [31] 北村英男 「挿入光源ハンドブック ‘96」 *JASRI* (1996).
- [32] S. Yamamoto, Y. Senba, T. Tanaka, H. Ohashi, T. Hirono, H. Kimura, M. Fujisawa, J. Miyawaki, A. Harasawa, T. Seike, S. Takahashi, N. Nariyama, T. Matsushita, M. Takeuchi, T. Ohata, Y. Furukawa, K. Takeshita, S. Goto, Y. Harada, S. Shin, H. Kitamura, A. Kakizaki, M. Oshima, and I. Matsuda, “New Soft X-Ray Beamline BL07LSU at SPring-8.” *J. Synchrotron Radiat.* 21, 352–365 (2014).
- [33] SPring-8 Web site 「各種挿入光源の紹介」 [http://www.spring8.or.jp/ja/about\\_us/whats\\_sp8/facilities/bl/light\\_source\\_optics/sources/insertion\\_device/intro\\_insertion\\_devices/](http://www.spring8.or.jp/ja/about_us/whats_sp8/facilities/bl/light_source_optics/sources/insertion_device/intro_insertion_devices/)
- [34] Y. Harada, M. Kobayashi, H. Niwa, Y. Senba, H. Ohashi, T. Tokushima, Y. Horikawa, S. Shin and M. Oshima “Ultrahigh Resolution Soft X-Ray Emission Spectrometer at BL07LSU in SPring-8.” *Rev. Sci. Instrum.* 83, 013116 (2012).
- [35] B. X. Yang and J. Kirz, “Extended x-ray-absorption fine structure of liquid water.” *Phys. Rev. B* 36, 1361 (1987).
- [36] Y. Tamenori, “Recent Progress on In-situ and Operando Analysis using Soft X-ray Spectroscopy.” *J. Vac. Soc. Jpn.* 59, 15–22 (2016).
- [37] 太田俊明、横山利彦 「内殻分光—元素選択性を持つ X 線内殻分光の歴史、理論、実験法、応用」 アイピーシー出版 (2007).
- [38] 辛埴 「日本分光学会測定法シリーズ 40 極限状態を見る 放射光アナリシス」 尾嶋正治編 学会出版センター (2002).
- [39] A. Kotani, S. Shin, “Resonant Inelastic X-Ray Scattering Spectra for Electrons in Solids.” *Rev. Mod. Phys.* 73, 203–246 (2001).

## REFERENCES

---

- [40] L. J. P. Ament, M. Van Veenendaal, T. P. Devereaux, J. P. Hill, J. Van Den Brink, “Resonant Inelastic X-Ray Scattering Studies of Elementary Excitations.” *Rev. Mod. Phys.* 83, 705–767 (2011).
- [41] P. A. M. Dirac, “The Quantum Theory of the Emission and Absorption of Radiation.” *Proc. Roy. Soc., A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* 114, 243–265 (1927).
- [42] E. Fermi, “Nuclear Physics” University of Chicago Press, 1950.
- [43] D. Attwood, “Soft X-Rays And Extreme Ultraviolet Radiation: Principles And Applications.” Cambridge University Press, 2007.
- [44] J. Nordgren, L. P. Werme, H. Agren, C. Nordling, K. Siegbahn, “The X-ray emission spectrum of water.” *J. Phys. B At. Mol. Phys.* 8, L18–L19, (1975).
- [45] J. H. Guo, Y. Luo, A. Augustsson, J. E. Rubensson, C. S  the, H.   gren, H. Siegbahn, J. Nordgren, “X-Ray Emission Spectroscopy of Hydrogen Bonding and Electronic Structure of Liquid Water.” *Phys. Rev. Lett.* 89, 137402 (2002).
- [46] T. Tokushima, Y. Harada, O. Takahashi, Y. Senba, H. Ohashi, L. G. M. Pettersson, A. Nilsson, S. Shin, “High resolution X-ray emission spectroscopy of liquid water: The observation of two structural motifs.” *Chem. Phys. Lett.* 460, 387–400 (2008).
- [47] O. Fuchs, M. Zharnikov, L. Weinhardt, M. Blum, M. Weigand, Y. Zubavichus, M. B  r, F. Maier, J. D. Denlinger, C. Heske et al., “Isotope and temperature effects in liquid water probed by X-ray absorption and resonant X-ray emission spectroscopy,” *Phys. Rev. Lett.* 100, 27801 (2008).
- [48] T. Tokushima, “Developments of a Liquid Flow Cell for Soft x-ray Spectroscopy and Observations of Water Molecules in Liquid Solutions.” *Molecular Science* 9, A0077 (2015).
- [49] 原田慈久、徳島高、堀川裕加、丹羽秀治、木内久雄、小林正起、尾嶋正治、辛埴 「液体水分子の内殻励起ダイナミクスと局所構造」 しょうとつ 10, 14-20 (2013).

- 
- [50] J. Nordgren, G. Bray, S. Cramm, R. Nyholm, J. E. Rubensson, N. Wassdahl, “Soft x-ray emission spectroscopy using monochromatized synchrotron radiation.” *Rev. Sci. Instrum.* 60, 1690–1696 (1989).
- [51] L. Weinhardt, A. Benkert, F. Meyer, M. Blum, R. G. Wilks, W. Yang, M. Bär, F. Reinert, C. Heske, “Nuclear dynamics and spectator effects in resonant inelastic soft x-ray scattering of gas-phase water molecules.” *J. Chem. Phys.* 136, 144311 (2012).
- [52] E. Gilberg, M.J.Hanus, B. Foltz, “Investigation of the electronic structure of ice by high resolution x-ray spectroscopy.” *J. Chem. Phys.* 76, 5093–5097 (1982).
- [53] 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, “Spectroscopic probing of local hydrogen-bonding structures in liquid water.” *J. Phys. Condens. Matter.* 14, L213–L219 (2002).
- [54] C. Huang, K. T. Wikfeldt, T. Tokushima, D. Nordlund, Y. Harada, U. Bergmann, M. Niebuhr, T. M. Weiss, Y. Horikawa, M. Leetmaa, M. P. Ljungberg, O. Takahashi, A. Lenz, L. Ojamäe, A. P. Lyubartsev, S. Shin, L. G. M. Pettersson and A. Nilsson, “Spectroscopic probing of local hydrogen-bonding structures in liquid water.” *Proc. Natl. Acad. Sci.* 106, 15214 (2009).
- [55] U. Bergmann, P. Wernet, P. Glatzel, M. Cavalleri, L. Pettersson, A. Nilsson and S. Cramer, “X-ray Raman spectroscopy at the oxygen K edge of water and ice: Implications on local structure models.” *Phys. Rev. B* 66, 92107 (2002).
- [56] M. Odelius, M. Cavalleri, A. Nilsson, L. G. M. Pettersson, “X-ray absorption spectrum of liquid water from molecular dynamics simulations: Asymmetric model.” *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* 73, 024205 (2006).
- [57] Y. Harada, T. Tokushima, Y. Horikawa, O. Takahashi, H. Niwa, M. Kobayashi, M. Oshima, Y. Senba, H. Ohashi, K. T. Wikfeldt, A. Nilsson, L. G. M. Pettersson and S. Shin, “Selective Probing of the OH or OD Stretch Vibration in Liquid Water Using Resonant Inelastic Soft-X-Ray Scattering.” *Phys. Rev. Lett.* 111, 193001 (2013).

## REFERENCES

---

- [58] T. Pylkkänen, V. M. Giordano, J. C. Chervin, A. Sakko, M. Hakala, J. A. Soininen, K. Hämäläinen, G. Monaco and S. Huotari, “Role of Non-Hydrogen-Bonded Molecules in the Oxygen K-Edge Spectrum of Ice.” *J. Phys. Chem. B* 114, 3804–3808 (2010).
- [59] J. A. Sellberg, S. Kaya, V. H. Segtnan, C. Chen, T. Tylliszczak, H. Ogasawara, D. Nordlund, L. G. M. Pettersson and A. Nilsson, “Comparison of x-ray absorption spectra between water and ice: New ice data with low pre-edge absorption cross-section.” *J. Chem. Phys.* 141, 34507 (2014).
- [60] T. Tokushima, Y. Harada, Y. Horikawa, O. Takahashi, Y. Senba, H. Ohashi, L. G. M. Pettersson, A. Nilsson and S. Shin, “Comparison of x-ray absorption spectra between water and ice: New ice data with low pre-edge absorption cross-section.” *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* 177, 192–205 (2010).
- [61] T. Tokushima, Y. Horikawa, Y. Harada, H. Arai, O. Takahashi, L. G. M. Pettersson, A. Nilsson and S. Shin, “Polarization Dependent Resonant X-Ray Emission Spectroscopy of D<sub>2</sub>O and H<sub>2</sub>O Water: Assignment of the Local Molecular Orbital Symmetry.” *J. Chem. Phys.* 136, 044517 (2012).
- [62] A. Taschin, P. Bartolini, R. Eramo, R. Righini and R. Torre, “Evidence of two distinct local structures of water from ambient to supercooled conditions.” *Nat. Commun.* 4, 1–8 (2013).
- [63] B. Winter, R. Weber, W. Widdra, M. Dittmar, M. Faubel and I. V. Hertel, “Full Valence Band Photoemission from Liquid Water Using EUV Synchrotron Radiation.” *J. Phys. Chem. A* 108, 2625–2632 (2004).
- [64] K. Nishizawa, N. Kurahashi, K. Sekiguchi, T. Mizuno, Y. Ogi, T. Horio, M. Oura, N. Kosugi and T. Suzuki, “High-resolution soft X-ray photoelectron spectroscopy of liquid water.” *Phys. Chem. Chem. Phys.* 13, 413–417 (2011).
- [65] B. Winter, U. Hergenhahn, M. Faubel, O. Björneholm and I. V. Hertel, “Hydrogen bonding in liquid water probed by resonant Auger-electron spectroscopy.” *J. Chem. Phys.* 127, 094501 (2007).

- [66] M. Piancastelli, A. Hempelmann, F. Heiser, O. Gessner, A. Rüdél and U. Becker, “Resonant photofragmentation of water at the oxygen K edge by high-resolution ion-yield spectroscopy.” *Phys. Rev. A* 59, 300–306 (1999).
- [67] A. Naves de Brito, R. Feifel, A. Mocellin, A. B. Machado, S. Sundin, I. Hjelte, S.L. Sorensen and O. Björneholm, “Femtosecond dissociation dynamics of core-excited molecular water.” *Chem. Phys. Lett.* 309, 377–385 (1999).
- [68] M. Odelius, “Molecular dynamics simulations of fine structure in oxygen K-edge x-ray emission spectra of liquid water and ice.” *Phys. Rev. B* 79, 144204 (2009).
- [69] M. Odelius, “Information Content in O[1s] K-edge X-ray Emission Spectroscopy of Liquid Water.” *J. Phys. Chem. A* 113, 8176–8181 (2009).
- [70] G. Binnig, C. F. Quate and Ch. Gerber, “Atomic Force Microscope.” *Phys. Rev. Lett.* 56, 930–933 (1986).
- [71] 大藪範昭 「3次元マッピング機能を持つ周波数変調方式原子間力顕微鏡 (FM-AFM) の走査装置の開発」 京都大学 松重研究室 研究会資料 [ftp://ftp.ni.com/pub/branches/japan/fm\\_afm\\_kyoto\\_uni.pdf](http://ftp.ni.com/pub/branches/japan/fm_afm_kyoto_uni.pdf)
- [72] T. Fukuma, M. Kimura, K. Kobayashi, K. Matsushige and H. Yamada, “Development of low noise cantilever deflection sensor for multienvironment frequency-modulation atomic force microscopy.” *Rev. Sci. Instrum.* 76, 053704 (2005).
- [73] T. Fukuma, K. Kobayashi, K. Matsushige and H. Yamada, “True atomic resolution in liquid by frequency-modulation atomic force microscopy.” *Appl. Phys. Lett.* 87, 034101 (2005).
- [74] T. R. Albrecht, P. Grütter, D. Horne and D. Rugar, “Frequency modulation detection using high-Q cantilevers for enhanced force microscope sensitivity.” *J. Appl. Phys.* 69, 668–673 (1991).
- [75] S. Kitamura and M. Iwatsuki, “High-resolution imaging of contact potential difference with ultrahigh vacuum noncontact atomic force microscope.” *Appl. Phys. Lett.* 72, 3154–3156 (1998).

## REFERENCES

---

- [76] Y. Sugimoto, P. Pou, M. Abe, P. Jelinek, R. Pérez, S. Morita and Ó. Custance, “Chemical identification of individual surface atoms by atomic force microscopy.” *Nature* 446, 64–67 (2007).
- [77] Y. Sugimoto, P. Pou, O. Custance, P. Jelinek, M. Abe, R. Perez and S. Morita, “Complex Patterning by Vertical Interchange Atom Manipulation Using Atomic Force Microscopy.” *Science* 322, 413–417 (2008).
- [78] H. Yamada, K. Kobayashi, T. Fukuma, Y. Hirata, T. Kajita and K. Matsushige, “Molecular resolution imaging of protein molecules in liquid using frequency modulation atomic force microscopy.” *Appl. Phys. Express* 2, 095007 (2009).
- [79] T. Fukuma, M. J. Higgins and S. P. Jarvis, “Direct imaging of individual intrinsic hydration layers on lipid bilayers at Ångstrom resolution.” *Biophys. J.* 92, 3603–3609 (2007).
- [80] T. Fukuma, Y. Ueda, S. Yoshioka and H. Asakawa, “Atomic-Scale Distribution of Water Molecules at the Mica-Water Interface Visualized by Three-Dimensional Scanning Force Microscopy.” *Phys. Rev. Lett.* 104, 016101 (2010).
- [81] H. Asakawa, S. Yoshioka, K. I. Nishimura and T. Fukuma, “Spatial Distribution of Lipid Headgroups and Water Molecules at Membrane/water Interfaces Visualized by Three-Dimensional Scanning Force Microscopy.” *ACS Nano* 6, 9013–9020 (2012).
- [82] K. Miyazawa and T. Fukuma, private discussion.
- [83] K. Yamazoe, Y. Higaki, Y. Inutsuka, J. Miyawaki, Y.-T. Cui, A. Takahara, Y. Harada, “Enhancement of the Hydrogen-Bonding Network of Water Confined in a Polyelectrolyte Brush.” *Langmuir* 33, 3954–3959 (2017).
- [84] D. Murakami, M. Kobayashi, T. Moriwaki, Y. Ikemoto, H. Jinnai and A. Takahara, “Spreading and Structuring of Water on Super-hydrophilic Polyelectrolyte Brush Surfaces.” *Langmuir* 29, 1148–1151 (2013).
- [85] U. Raviv, S. Giasson, N. Kampf, J.-F. Gohy, R. Jérôme and J. Klein, “Lubrication by Charged Polymers.” *Nature* 29, 1148–1151 (2013).

- 
- [86] A. Nilsson and L. G. M. Pettersson “The Structural Origin of Anomalous Properties of Liquid Water.” *Nat. Commun.* 6, 8998 (2015).
- [87] A. Nilsson, T. Tokushima, Y. Horikawa, Y. Harada, M. P. Ljungberg, S. Shin and L. G. M. Pettersson, “Resonant inelastic X-ray scattering of liquid water.” *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena* 188, 84–100. (2013).
- [88] J. S. Tse, D. M. Shaw, D. D. Klug, S. Patchkovskii, G. Vankó, G. Monaco and M. Krisch, “X-Ray Raman Spectroscopic Study of Water in the Condensed Phases.” *Phys. Rev. Lett.* 100, 095502 (2008).
- [89] T. Pylkkänen, V. M. Giordano, J. C. Chervin, A. Sakko, M. Hakala, J. A. Soininen, K. Hämäläinen, G. Monaco and S. Huotari, “Role of Non-Hydrogen-Bonded Molecules in the Oxygen K-Edge Spectrum of Ice.” *J. Phys. Chem. B* 114, 3804–3808 (2010).
- [90] S. Kashtanov, A. Augustsson, Y. Luo, J.-H. Guo, C. Sâthe, J.-E. Rubensson, H. Siegbahn, J. Nordgren and H. Ågren, “Local Structures of Liquid Water Studied by X-Ray Emission Spectroscopy.” *Phys. Rev. B* 69, 024201 (2004).
- [91] K. M. Lange, M. Soldatov, R. Golnak, M. Gotz, N. Engel, R. Kännecke, J. E. Rubensson and E. F. Aziz, “X-Ray Emission from Pure and Dilute H<sub>2</sub>O and D<sub>2</sub>O in a Liquid Microjet: Hydrogen Bonds and Nuclear Dynamics.” *Phys. Rev. B* 85, 155104 (2012).
- [92] J. Forsberg, J. Gråsjö, B. Brena, J. Nordgren, L. C. Duda and J. E. Rubensson, “Angular Anisotropy of Resonant Inelastic Soft X-Ray Scattering from Liquid Water.” *Phys. Rev. B* 79, 132203 (2009).
- [93] K. M. Lange, R. Kännecke, M. Soldatov, R. Golnak, J. E. Rubensson, A. Soldatov, E. F. Aziz, “Angular Anisotropy of Resonant Inelastic Soft X-Ray Scattering from Liquid Water.” *Angew. Chem. Int. Ed.* 50, 10621–10625 (2007).
- [94] T. M. Raschke, M. Levitt, “Nonpolar Solutes Enhance Water Structure within Hydration Shells While Reducing Interactions between Them.” *Proc. Natl. Acad. Sci.* 102, 6777–6782 (2005).

## REFERENCES

---

- [95] A. J. Green and B. Space, “Time Correlation Function Modeling of Third-Order Sum Frequency Vibrational Spectroscopy of a Charged Surface/Water Interface.” *J. Phys. Chem. B* 119, 9219–9224 (2015).
- [96] J. Dore, “Structural Studies of Water in Confined Geometry by Neutron Diffraction.” *J. Chem. Phys.* 258, 327–347 (2000).
- [97] T. Ohba, “Size-dependent water structures in carbon nanotubes.” *Angew. Chem. Int. Ed.* 53, 8032–8036 (2014).
- [98] C. Leng, X. Han, Q. Shao, Y. Zhu, Y. Li, S. Jiang, Z. Chen, “Role of Interfacial Water in Protein Adsorption onto Polymer Brushes as Studied by SFG Spectroscopy and QCM.” *J. Phys. Chem. C* 118, 15840–15845 (2014).
- [99] D. Nagasawa, T. Azuma, H. Noguchi, K. Uosaki, M. Takai, “Role of Interfacial Water in Protein Adsorption onto Polymer Brushes as Studied by SFG Spectroscopy and QCM.” *J. Phys. Chem. C* 119, 17193–17201 (2015).
- [100] G. Malenkov, “Liquid water and ices: understanding the structure and physical properties.” *J. Phys. Condens. Matter* 21, 283101 (2009).
- [101] J. C. Rasaiah, S. Garde, G. Hummer, “Water in Nonpolar Confinement: From Nanotubes to Proteins and Beyond.” *Annu. Rev. Phys. Chem.* 59, 713–740 (2008).
- [102] N. E. Levinger, “Water in Confinement.” *Science* 298, 1722–1723 (2002).
- [103] A. Dhinojwala and S. Granick, “Relaxation Time of Confined Aqueous Films under Shear.” *J. Am. Chem. Soc.* 119, 241–242, (1997).
- [104] S. H. Khan, G. Matei, S. Patil and P. M. Hoffmann, “Dynamic Solidification in Nanoconfined Water Films.” *Phys. Rev. Lett.* 105, 106102 (2010).
- [105] S. H. Lee and P. J. Rossky, “A comparison of the structure and dynamics of liquid water at hydrophobic and hydrophilic surfaces—a molecular dynamics simulation study.” *J. Chem. Phys.* 100, 3334–3345 (1994).
- [106] D. E. Gragson, B. M. McCarty, G. L. Richmond, “Ordering of interfacial water molecules at the charged air/water interface observed by vibrational sum frequency generation.” *J. Am. Chem. Soc.* 119, 6144–6152 (1997).

- 
- [107] K. B. Jinesh and J. W. M. Frenken, “Experimental Evidence for Ice Formation at Room Temperature.” *Phys. Rev. Lett.* 101, 036101 (2008).
- [108] J. Fitter, R. E. Lechner and N. A. Dencher, “Interactions of Hydration Water and Biological Membranes Studied by Neutron Scattering.” *J. Phys. Chem. B* 103, 8036–8050 (1999).
- [109] L. Cheng, P. Fenter, K. L. Nagy, M. L. Schlegel and N. C. Sturchio, “Molecular-Scale Density Oscillations in Water Adjacent to a Mica Surface.” *Phys. Rev. Lett.* 87, 156103 (2001).
- [110] T. G. Trudeau, K. C. Jena and D. K. Hore, “Water Structure at Solid Surfaces of Varying Hydrophobicity.” *J. Phys. Chem. C* 113, 20002–20008 (2009).
- [111] P. B. Miranda, L. Xu, Y. R. Shen and M. Salmeron, “Ice-like Water Monolayer Adsorbed on Mica at Room Temperature.” *Phys. Rev. Lett.* 81, 5876–5879 (1998).
- [112] X. Chen, W. Hua, Z. Huang and H. C. Allen, “Interfacial Water Structure Associated with Phospholipid Membranes Studied by Phase-Sensitive Vibrational Sum Frequency Generation Spectroscopy.” *J. Am. Chem. Soc.* 132, 11336–11342 (2010).
- [113] Y. R. Du, Quan; Freysz, Eric, Shen, “Surface Vibrational Spectroscopic Studies of Hydrogen Bonding and Hydrophobicity.” *Science* 264, 826–828 (1994).
- [114] S. Ye, S. Nihonyanagi and K. Uosaki, “Sum frequency generation (SFG) study of the pH-dependent water structure on a fused quartz surface modified by an octadecyltrichlorosilane (OTS) monolayer.” *Phys. Chem. Chem. Phys.* 3, 3463–3469 (2001).
- [115] S. Singla, E. Anim-Danso, A. E. Islam, Y. Ngo, S. S. Kim, R. R. Naik, A. Dhinjwala, “Insight on Structure of Water and Ice Next to Graphene Using Surface-Sensitive Spectroscopy.” *ACS Nano* 11, 4899–4906 (2017).
- [116] K. Meister, S. Strazdaite, A. L. DeVries, S. Lotze, L. L. C. Olijve, I. K. Voets, H. J. Bakker, “Observation of ice-like water layers at an aqueous protein surface.” *Proc. Natl. Acad. Sci.* 111, 17732–17736 (2014).

## REFERENCES

---

- [117] R. R. Bhat, B. N. Chaney, J. Rowley, A. Liebmman-Vinson and J. Genzer, "Tailoring Cell Adhesion Using Surface-Grafted Polymer Gradient Assemblies." *Adv. Mater.* 17, 2802–2807 (2005).
- [118] C. J. Galvin, E. D. Bain, A. Henke and J. Genzer, "Instability of Surface-Grafted Weak Polyacid Brushes on Flat Substrates." *Macromolecules* 48, 5677–5687 (2015).
- [119] C. J. Galvin, M. D. Dimitriou, S. K. Satija and J. Genzer, "Swelling of Polyelectrolyte and Polyzwitterion Brushes by Humid Vapors." *J. Am. Chem. Soc.* 136, 12737–12745 (2014).
- [120] A. Müller, E. Krickemeyer, H. Bögge, M. Schmidtman, B. Botar and M. O. Talismanova, "Drawing small cations into highly charged porous nanocontainers reveals "water" assembly and related interaction problems." *Angew. Chem. Int. Ed.* 42, 2085–2090 (2003).
- [121] S. Dalla Bernardina, E. Paineau, J. B. Brubach, P. Judeinstein, S. Rouzière, P. Launois and P. Roy, "Water in Carbon Nanotubes: The Peculiar Hydrogen Bond Network Revealed by Infrared Spectroscopy." *J. Am. Chem. Soc.* 138, 10437–10443 (2016).
- [122] M. D. Fayer and N. E. Levinger, "Analysis of Water in Confined Geometries and at Interfaces." *Annu. Rev. Anal. Chem.* 3, 89–107 (2010).
- [123] S. Kaya, D. Schlesinger, S. Yamamoto, J. T. Newberg, H. Bluhm, H. Ogasawara, T. Kendelewicz, G. E. Brown, L. G. M. Pettersson and A. Nilsson, "Highly Compressed Two-Dimensional Form of Water at Ambient Conditions." *Sci. Rep.* 3, 1074 (2013).
- [124] H. I. Okur, J. Hladílková, K. B. Rembert, Y. Cho, J. Heyda, J. Dzubiella, P. S. Cremer and P. Jungwirth, "Analysis of Water in Confined Geometries and at Interfaces." *J. Phys. Chem. B.* 121, 1997–2014 (2017).
- [125] Y. Zhang and P. S. Cremer, "Interactions between macromolecules and ions: the Hofmeister series." *Curr. Opin. Chem. Biol.* 10, 658–663 (2006).

- 
- [126] P. Lo Nostro and B. W. Ninham, “Hofmeister Phenomena: An Update on Ion Specificity in Biology.” *Chem. Rev.* 112, 2286–2322 (2012).
- [127] Y. Marcus, “Effect of Ions on the Structure of Water: Structure Making and Breaking.” *Chem. Rev.* 109, 1346–1370 (2009).
- [128] L. M. Pegram and M. T. Record, “Hofmeister Salt Effects on Surface Tension Arise from Partitioning of Anions and Cations between Bulk Water and the Air-Water Interface.” *J. Phys. Chem. B.* 111, 5411–5417 (2007).
- [129] S. Y. Willow and S. S. Xantheas, “Molecular-Level Insight of the Effect of Hofmeister Anions on the Interfacial Surface Tension of a Model Protein.” *J. Phys. Chem. Lett.* 8, 1574–1577 (2017).
- [130] E. D. Goddard, O. Harva and T. G. Jones, “The effect of univalent cations on the critical micelle concentration of sodium dodecyl sulphate.” *Trans. Faraday Soc.* 49, 980 (1953).
- [131] N. Jiang, P. Li, Y. Wang, J. Wang, H. Yan and R. K. Thomas, “Aggregation behavior of hexadecyltrimethylammonium surfactants with various counterions in aqueous solution.” *J. Colloid Interface Sci.* 286, 755–760. (2005).
- [132] P. Jungwirth and P. S. Cremer, “Beyond Hofmeister.” *Nat. Chem.* 6, 261–263 (2014).
- [133] A. S. Thomas and A. H. Elcock, “Molecular Dynamics Simulations of Hydrophobic Associations in Aqueous Salt Solutions Indicate a Connection between Water Hydrogen Bonding and the Hofmeister Effect.” *J. Am. Chem. Soc.* 129, 14887–14898 (2007).
- [134] J. D. Batchelor, A. Olteanu, A. Tripathy and G. J. Pielak, “Impact of Protein Denaturants and Stabilizers on Water Structure.” *J. Am. Chem. Soc.* 126, 1958–1961 (2004).
- [135] S. Nihonyanagi, S. Yamaguchi and T. Tahara, “Counterion Effect on Interfacial Water at Charged Interfaces and Its Relevance to the Hofmeister Series.” *J. Am. Chem. Soc.* 136, 6155–6158 (2014).

## REFERENCES

---

- [136] O. Azzaroni, A. A. Brown and W. T. S. Huck, “Tunable Wettability by Clicking Counterions Into Polyelectrolyte Brushes.” *Adv. Mater.* 19, 151–154 (2007).
- [137] Z. He, W. J. Xie, Z. Liu, G. Liu, Z. Wang, Y. Q. Gao and J. Wang, “Tuning ice nucleation with counterions on polyelectrolyte brush surfaces.” *Sci. Adv.* 2, e1600345 (2016).
- [138] S. Toda and S. Shigeto, “Hydrogen Bonded Structures of Confined Water Molecules and Electric Field Induced Shift of Their Equilibrium Revealed by IR Electroabsorption Spectroscopy.” *J. Phys. Chem. B* 121, 5573–5581 (2017).
- [139] T. Fukuma and S. P. Jarvis, “Development of liquid-environment frequency modulation atomic force microscope with low noise deflection sensor for cantilevers of various dimensions.” *Rev. Sci. Instrum.* 77, 043701 (2006).
- [140] T. Fukuma, “Wideband low-noise optical beam deflection sensor with photothermal excitation for liquid-environment atomic force microscopy.” *Rev. Sci. Instrum.* 80, 023707 (2009).
- [141] M. Chen, W. H. Briscoe, S. P. Armes and J. Klein, “Lubrication at physiological pressures by polyzwitterionic brushes.” *Science* 323, 1698–1701 (2009).
- [142] R. Godawat, S. N. Jamadagni and S. Garde, “Characterizing hydrophobicity of interfaces by using cavity formation, solute binding, and water correlations.” *Proc. Natl. Acad. Sci.*, 106, 15119–15124 (2009).
- [143] T. Farhan, O. Azzaroni and W. T. S. Huck, “AFM study of cationically charged polymer brushes: switching between soft and hard matter.” *Soft Matter* 1, 66–68 (2005).
- [144] M. Kobayashi, K. Ishihara and A. Takahara, “Neutron Reflectivity Study of the Swollen Structure of Polyzwitterion and Polyelectrolyte Brushes in Aqueous Solution.” *J. Biomater. Sci. Polym. Ed.*, 25, 1673–1686 (2014).
- [145] M. Kobayashi, K. Ishihara and A. Takahara, “Measurement of the Electrostatic Interaction between Polyelectrolyte Brush Surfaces by Optical Tweezers.” *Langmuir* 29, 16093–16097 (2013).

- [146] M. Kobayashi, Y. Terayama, M. Kikuchi and A. Takahara, "Chain dimensions and surface characterization of superhydrophilic polymer brushes with zwitterion side groups." *Soft Matter* 9, 5138–5148 (2013).
- [147] S. Jiang and Z. Cao, "Ultralow-fouling, functionalizable, and hydrolyzable zwitterionic materials and their derivatives for biological applications." *Adv. Mater.* 22, 920–932 (2010).
- [148] M. A. C. Stuart, W. T. S. Huck, J. Genzer, M. Müller, C. Ober, M. Stamm, G. B. Sukhorukov, I. Szleifer, V. V Tsukruk, M. Urban, F. Winnik, S. Zauscher, I. Luzinov and S. Minko, "Emerging applications of stimuli-responsive polymer materials." *Nat. Mater.* 9, 101–113 (2010).
- [149] M. Kikuchi, Y. Terayama, T. Ishikawa, T. Hoshino, M. Kobayashi, N. Ohta, H. Jin-nai, A. Takahara, "Salt Dependence of the Chain Stiffness and Excluded-Volume Strength for the Polymethacrylate-Type Sulfopropylbetaine in Aqueous NaCl So-lutions." *Macromolecules* 48, 7194–7204 (2015).
- [150] C. Shi, B. Yan, L. Xie, L. Zhang, J. Wang, A. Takahara, H. Zeng, "Long-Range Hydrophilic Attraction between Water and Polyelectrolyte Surfaces in Oil." *Angew. Chem. Int. Ed.* 55, 15017–15021 (2016).
- [151] X. Liu, C. Leng, L. Yu, K. He, L. J. Brown, Z. Chen, J. Cho and D. Wang, "Ion-specific oil repellency of polyelectrolyte multilayers in water: Molecular insights into the hydrophilicity of charged surfaces." *Angew. Chem. Int. Ed.* 54, 4851–4856 (2015).
- [152] K. He, H. Duan, G. Y. Chen, X. Liu, W. Yang and D. Wang, "Cleaning of Oil Fouling with Water Enabled by Zwitterionic Polyelectrolyte Coatings: Overcom-ing the Imperative Challenge of Oil-Water Separation Membranes." *ACS Nano* 9, 9188–9198 (2015).
- [153] Z. Chu, Y. Feng and S. Seeger, "Oil/water separation with selective superantiwet-ting/superwetting surface materials." *Angew. Chem. Int. Ed* 54, 2328–2338 (2015).
- [154] C. Shi, D. Y. C. Chan, Q. Liu and H. Zeng, "Probing the hydrophobic interac-tion between air bubbles and partially hydrophobic surfaces using atomic force microscopy." *J. Phys. Chem. C* 118, 25000–25008 (2014).

## REFERENCES

---

- [155] C. Shi, X. Cui, L. Xie, Q. Liu, D. Y. C. Chan, J. N. Israelachvili and H. Zeng, “Measuring forces and spatiotemporal evolution of thin water films between an air bubble and solid surfaces of different hydrophobicity.” *ACS Nano* 9, 95–104 (2015).
- [156] L. Xie, C. Shi, X. Cui and H. Zeng, “Surface Forces and Interaction Mechanisms of Emulsion Drops and Gas Bubbles in Complex Fluids.” *Langmuir* 33, 3911–3925 (2017).
- [157] Y. Terayama, M. Kikuchi, M. Kobayashi and A. Takahara, “Well-Defined Poly(sulfobetaine) Brushes Prepared by Surface-Initiated ATRP Using a Fluoroalcohol and Ionic Liquids as the Solvents.” *Macromolecules* 44, 104–111 (2011).
- [158] N. Cheng, A. A. Brown, O. Azzaroni and W. T. S. Huck, “Thickness-Dependent Properties of Polyzwitterionic Brushes.” *Macromolecules* 41, 6317–6321 (2008).
- [159] O. Azzaroni, A. A. Brown and W. T. S. Huck, “UCST wetting transitions of polyzwitterionic brushes driven by self-association.” *Angew. Chem. Int. Ed.* 45, 1770–1774 (2006).



## 発表論文

1. K. Yamazoe, Y. Higaki, Y. Inutsuka, J. Miyawaki, Y.-T. Cui, A. Takahara, Y. Harada, “Enhancement of the Hydrogen-Bonding Network of Water Confined in a Polyelectrolyte Brush.” *Langmuir* 33, 3954–3959 (2017).