

オクタデカノール L 膜の緩和挙動[†]

酒井 健一・桑原 健・今村真美子

太田 英二・佐藤 徹哉・坂田 亮*

慶應義塾大学理工学部 223 横浜市港北区日吉 3-14-1

* 杏林大学医学部 181 三鷹市新川 6-20-2

(1993 年 2 月 25 日受付, 1993 年 4 月 5 日掲載決定)

Relaxation Behavior of a Langmuir Monolayer of Octadecanol

Ken-ichi SAKAI, Takeshi KUWABARA, Mamiko IMAMURA,

Eiji OHTA, Tetsuya SATO and Makoto SAKATA*

Department of Instrumentation Engineering, Faculty of Science and Technology,
Keio University, 3-14-1, Hiyoshi, Kouhoku-ku, Yokohama 223

* School of Medicine, Kyorin University, 6-20-2, Shinkawa, Mitaka, Tokyo 181

(Received February 25, 1993: Accepted April 5, 1993)

An octadecanol monolayer on water was investigated with regard to surface pressure relaxation and area creep at 283 K. Under surface pressure less than 20 mN/m, the relaxation and creep completed within a few ten minutes and the monolayer showed a homogeneous morphology. The monolayer under higher surface pressure continued to relax. FT-IR spectra of monolayer films indicated that an absorption band of the CH₂ asymmetric stretching mode shifted to low energy with increasing the surface pressure. Molecules in the monolayers after pressure relaxation and area creep preferred to gauche- and trans- configuration, respectively. The compression and dilatation of the monolayer gave rise to a hysteresis curve in the surface pressure(Π)-area(A) relationship and the dynamic viscosity measured by canal method was $2\sim3\times10^{-6}$ Pa.s.m. These could be related with the gauche-trans transformation. The collapses of the monolayer were found at high surface pressure. Homogeneous octadecanol monolayers could be formed after creep at about 20 mN/m.

1. はじめに

有機材料の薄膜化技術として、水面上単分子膜を累積する手法—ラングミュア・プロジェクト (LB) 法—が注目されている¹⁾。しかし、LB 法で作製された膜は数多くの不均一性を有していると指摘されており^{2,3)}、分子エレクトロニクスやバイオエレクトロニクスなどの分子素子の研究開発には、大面積・低欠陥である高品質の LB 膜を作製する技術の確立が必要である。このような認識により、LB 膜の前駆体である水面上単分子膜 (L 膜) の微視的な構造・物性の評価が盛んに行われるよう

になった^{4,5)}。

単分子膜の初期の研究では Langmuir⁶⁾の気水界面での 2 次元単分子膜に関する報告などがあるが、それ以来単分子膜の構造は膜の圧縮過程で得られる表面圧 (Π)-面積 (A) 等温線に基づいて議論されることが多く、膜の凝集に伴う 2 次元の相転移現象としてとらえられてきた⁷⁾。そこでは単分子膜の状態を 3 次元的な名称でとらえており、表面圧が低く近接分子間距離が十分に離れている場合には気体膜、さらに圧縮されるに従って気液二相共存状態・液体拡張膜・液体凝縮膜・固体膜へ転移してゆくものと考えられていた。しかし最近、透過型電子顕微鏡、原子間力顕微鏡、全反射 X 線回折法、FT-IR 分光法、ラマン散乱法などを用いた研究により、しだい

[†] 第 12 回表面科学講演大会 (1992 年 12 月 15~17 日) にて発表

に未知であった水面上単分子膜の構造が明らかになりつつある。これらの単分子膜の構造の解明と合わせて、単分子膜の緩和・流動などの力学的性質の解明は良質のLB膜提供の鍵になるものと思われる。

単分子膜の物性のうち緩和現象の測定法には静的な方法と動的な方法がある。前者には単分子膜を一定表面圧まで圧縮した後、膜面積を一定に保ちつつ表面圧の減少を観測する表面圧緩和測定、逆に表面圧を一定に保ちつつ膜面積の減少を観測する面積クリープ測定などがある。また、後者には Π - A ヒステリシスおよび粘性測定が含まれる。これらは、単分子膜中の分子の再配列および膜の変形と関連している。

本報告では、単分子膜(L膜)の表面圧緩和現象・面積クリープ現象を調べると共に、明視野電子顕微鏡観察や粘弾性測定に加え、単分子膜の緩和挙動について考察し、分子素子の開発に対して満足のゆく高品質のLB膜を提供しうる条件を検討する。

また一般に直鎖アルコールは多層累積が困難で多層膜を得ることが困難であることが知られている⁹⁾が、水中における膜の構造は脂肪酸に比べて安定である⁹⁾ことが報告されており、湿潤な条件下でのセンサーなどへの適用が期待できる。またアルコールは、親水基の構造が脂肪酸と比べて単純であり、密なパッキング状態をとることができると考えられる。

2. 実験

2.1 単分子膜作製

成膜物質としては、直鎖アルコールであるオクタデカノール(C_{18}) (東京化成)を精製せずに用いた。これをクロロホルム展開溶媒(純正化学)に溶かし 3×10^{-3} Mとした。この溶液を水面上に展開して単分子膜を形成した。その後クロロホルムを十分に揮発させるため10分間そのまま放置した。下層液にはMilli-Q(ミリポア)システムによる抵抗率 $18 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ 以上の脱イオン水を用いた。また単分子膜の展開および累積には、ムービングウォールタイプLB膜製造装置(日本レーザー電子NL-LB 240S-MWA)を用いた。この装置はトラフの上部が製膜部、下部が冷却水導入部の二重構造になっており、下部に冷却水を循環させることで、水面温度を 283 K に保つことができた。

2.2 表面圧緩和測定

水面上に展開された単分子膜を、所望の初期表面圧(Π_0)に達するまで圧縮速度 $550 \text{ mm}^2/\text{min}$ (バリア幅 50 mm)で圧縮した。所望の初期表面圧に達した時刻を $t=0$ とし、単分子膜の圧縮を止めて単分子膜面積を一定に保持した状態で表面圧緩和を1200秒間測定した。

表面圧測定はWilhelmy型の表面圧計を使用した。

2.3 面積クリープ測定

水面上に展開された単分子膜を、所望の表面圧(Π_0)に達するまで圧縮速度 $550 \text{ mm}^2/\text{min}$ で圧縮した。そして Π_0 に達した時刻を $t=0$ とし、さらに表面圧を一定に保つことによる膜面積の減少を8000秒間測定した。

2.4 明視野電子顕微鏡観察

面積クリープ前後の単分子膜の凹凸を可視化するために電子顕微鏡観察による明視野像観察を行った。単分子膜表面に凹凸がある場合、重金属を斜め蒸着すると凸部の影になる部分には重金属微粒子が蒸着されず、有機単分子膜のように電子線の透過しやすい材料の凹凸を強調して観察することができる(シャドウイング法)。

明視野像観察用試料は、以下のように作製した。まず純水中に沈めたスライドガラス基板上に銅メッシュを置く。その後水面にホルムバル膜を作製し、しばらくして水面を降下させスライドガラス上に置かれた透過電子顕微鏡用の銅メッシュに単分子膜累積用のホルムバル膜を固定した。さらに、このホルムバル膜表面の親水度を高めるため SiO_2 を蒸着した。 SiO_2 を蒸着した基板は、水面上単分子膜の凝集構造をそのまま保持することが報告されている¹⁰⁾。一定の表面圧に保持しながら単分子膜をこの基板上に垂直引き上げ法により1層累積した。さらにPt-Cを角度 23° で斜め蒸着し、透過型電子顕微鏡(日本電子JEM-2000 FX II)を用いて観察した。

2.5 単分子膜の赤外吸収スペクトル測定

表面圧緩和および面積クリープ前後での膜の凝縮状態を観察するために、FT-IRによる CH_2 逆振動伸縮ピーク測定を透過法で行った。この CH_2 逆振動伸縮ピークは、 2920 cm^{-1} 付近で観測される吸収ピークである。この際用いる基板は、赤外線に対し透明でかつ水に対し不溶であるSi単結晶を用いることとした。まずSi基板をアルカリアルコール溶液(純水:エタノール=1:1にKOHを溶解させたもの)中で超音波洗浄することにより有機物を取り除き、その後フッ酸に浸すことにより疎水化処理を行った。この基板を用いて水平付着法により、表面圧緩和前後の膜を1層累積した。この基板をさらに煮沸させた硝酸溶液に漬け、基板表面を親水化した。この基板を用いて垂直引き上げ法により、面積クリープ前後の膜を1層累積した。表面圧緩和前後の膜累積に水平付着法を用いた理由は、垂直浸漬法で膜を累積するには一定表面圧を加えておく必要があるが、表面圧緩和では緩和した膜に一定圧をかけておくことができないことによるものである。これらの基板に累積した単分子膜をフーリエ変換赤外分光装置(バイオラッドFTS-

65) を用いて、赤外吸収スペクトルを測定した。分解能は 4 cm^{-1} で 0.1 cm^{-1} の桁まで再現性がある。さらに比較試料として本実験で成膜物質として用いたオクタデカノールのパウダーについても KBr 錠剤法により、また展開溶媒と同濃度のオクタデカノールについても溶液法で赤外吸収スペクトル測定を行った。

2.6 粘弾性および粘性測定

多くの単分子膜は、圧縮した後再び拡張すると、圧縮時とは異なる表面圧 (Π) - 面積 (A) 曲線を示す。そこで、2.1 で準備したオクタデカノール単分子膜を速度 $550\text{ mm}^2/\text{min}$ で圧縮・拡張し、ヒステリシス特性を測定した。ただし、単分子膜の圧縮時に崩壊が生じないように 25 mN/m 以下の表面圧範囲で実験を行った。

さらに、canal 法 (細隙流動法) を用いて粘性を測定した。用意した canal は、幅 1.5 mm 、長さ 15 mm で、ある表面圧に達するまで成膜物質が洩れることのないようにシャッターを取り付けている。まず、2.1 で準備したオクタデカノール単分子膜を圧縮し、canal を介して隔てた二つの領域に表面圧差をつくる。その後シャッターを開き、一定の表面圧差を保つようにバリアを移動し膜物質を canal に導くことにより粘性率を得た。

表面粘性率 η (Pa·s·m) は (1) 式で与えられる。

$$\eta = w^3(\Pi_h - \Pi_l) / 12QL \quad (1)$$

ただし w , L は、canal の幅および長さであり、 Q は canal を通った単分子膜の流速、 Π_h , Π_l はそれぞれ単分子膜で覆われた領域での表面圧および純水に覆われた領域での表面圧であり、後者の領域が前者に比べて広いため $\Pi_l = 0$ と見なし表面粘性を求めた。

3. 結 果

3.1 表面圧緩和

所望の初期表面圧 ($15, 20, 25, 30\text{ mN/m}$) に達した後の表面圧緩和挙動を Fig. 1 に示す。縦軸は所望の表面圧からの減少分である。これらの挙動は低圧側 ($15, 20\text{ mN/m}$) と高圧側 ($25, 30\text{ mN/m}$) の二つに分けることができる。低圧側では緩和時間内に緩和が終了し、一定の表面圧を保持するが、高圧側ではなおも表面圧が減少し続ける。また 20 mN/m の表面圧において最も早く緩和が終了する。これら低圧側と高圧側の挙動の違いは、Bois らによっても指摘されている¹¹⁾。低圧側ではほぼ指数関数的な表面圧減少を示しており、Bois らの結果¹¹⁾と一致している。

3.2 面積クリープ

所望の表面圧 ($15, 20, 25, 30\text{ mN/m}$) に達した後の面積クリープ挙動を Fig. 2 に示す。縦軸は所望の表面圧に達したときの膜面積を 100% とし、減少分を相対値

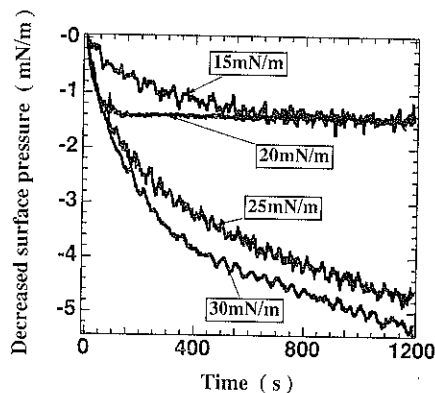


Fig. 1 Surface pressure relaxation of octadecanol monolayer at initial surface pressures of 15, 20, 25 and 30 mN/m .

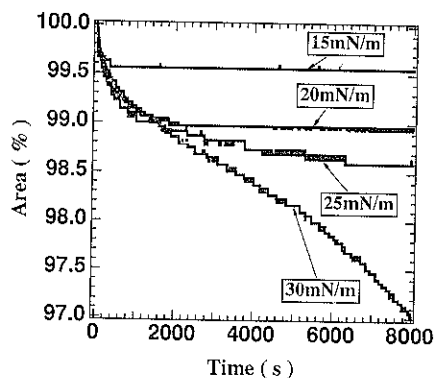


Fig. 2 Area creep behavior of octadecanol monolayer at surface pressures of 15, 20, 25 and 30 mN/m .

で示した。これらの挙動も低圧側 ($15, 20, \text{mN/m}$) と高圧側 ($25, 30\text{ mN/m}$) の二つに分けることができる。低圧側では約 $10\sim 30$ 分にてクリープが終了し一定面積を保持するが、高圧側ではクリープが継続し、 30 mN/m では2時間以上もクリープが進行する。低圧側ではほぼ指数関数的な面積減少を示した。

3.3 明視野電子顕微鏡観察

電子顕微鏡像を Fig. 3 に示す。LB 膜を累積していないホルムバル膜の表面 (Fig. 3(a)) には、一様に Pt-C 粒子が存在しており凹凸がない状態を表わしている。 20 mN/m での面積クリープ前 (Fig. 3(b)) とクリープ後 30 分 (Fig. 3(c)), 170 分 (Fig. 3(d)) では、さほど構造に乱れのない均一な膜を形成しているが、これより高い表面圧 30 mN/m (Fig. 3(e)), 40 mN/m (Fig. 3(f)) では、面積クリープ 30 分後にはすでに膜面に凹凸が存在する。シャドウイングの影から凹凸の高さを見積もったところ約 $4\sim 5\text{ nm}$ であって、これはオ

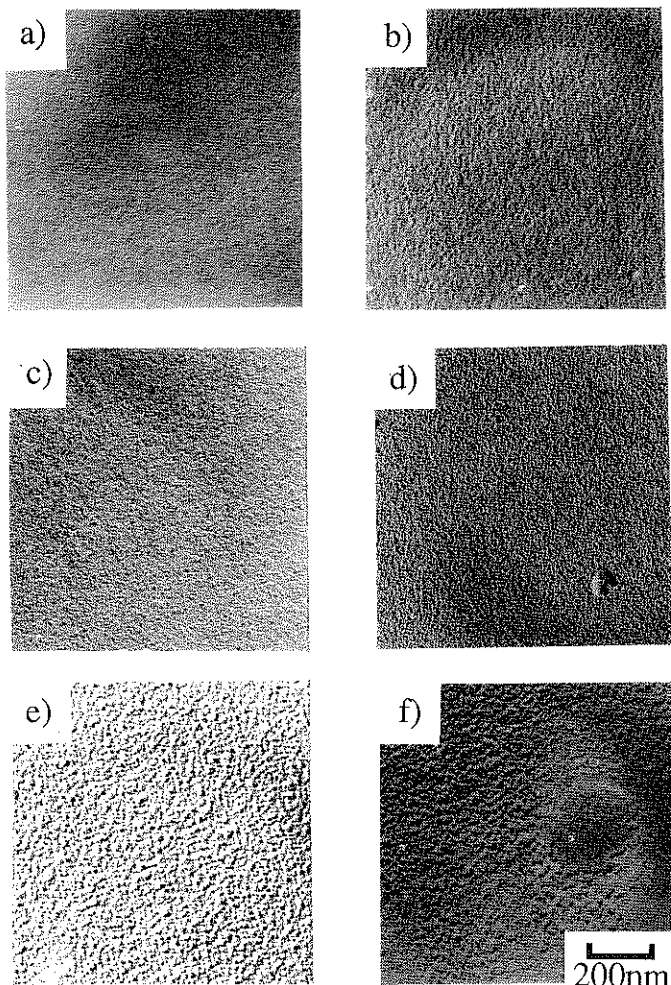


Fig. 3 Transmission electron micrographs of octadecanol monolayer :
 a) without monolayer, b) before area creep, c) area creep for 30 min
 at 20 mN/m, d) area creep for 170 min at 20 mN/m, e) area creep for
 30 min at 30 mN/m and f) area creep for 30 min at 40 mN/m.

クタデカノール二分子鎖長に相当する。つまりこの凹凸は高い表面圧下でのクリープにより膜が崩壊¹²⁾した結果生成したものと考えられる。この二分子鎖長の値は、塩沢らの見積もった値¹³⁾と一致する。

3.4 CH₂ 逆振動伸縮ピークの表面圧依存性

アルカンにおいては、CH₂ 逆振動伸縮ピーク測定結果から、ゴーシュ-トランス転移が確認されている¹⁴⁾。ピークが高波数にシフトするときはゴーシュ構造を多くとり、低波数側にシフトするときは、トランス構造を多くとる。今回用いたオクタデカノールは、末端の基を除けばアルカンとまったく同じであり、アルカンと同様のピークシフトを示すと考えられる。

まず CH₂ 逆振動伸縮ピークの表面圧依存性を **Fig. 4** に示す。これらの膜は、すべて 10 分間面積クリープさ

せた後、垂直引き上げ法で 1 層累積している。また後に示す面積クリープ前後の結果についても併記した。ここで高表面圧になるに従って赤外吸収スペクトルは低波数側にシフトし、トランス構造を多くとることが確認できる。またオクタデカノールパウダーでは吸収ピークは 2918.4 cm⁻¹ であり、これはほぼ全トランス状態の分子に対応している。また展開溶媒中に溶解した濃度 3×10^{-3} M のオクタデカノールでは吸収ピークは 2927.4 cm⁻¹ であり、これはほとんどゴーシュ状態にある分子に対応していると考えられる。

表面圧緩和および面積クリープのオクタデカノールの CH₂ 逆振動伸縮ピークシフトへの効果は異なっている。表面圧緩和前の CH₂ 逆振動伸縮ピークは 2921.2 cm⁻¹、緩和後には 2923.5 cm⁻¹ となり、表面圧緩和により高波

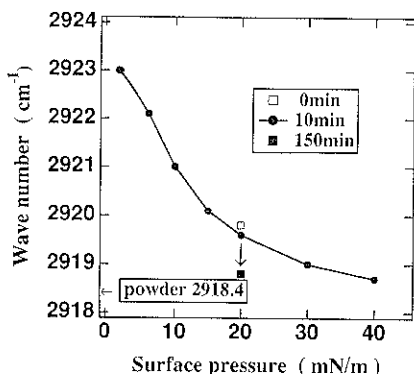


Fig. 4 Surface pressure dependence of the CH_2 asymmetric absorption band for octadecanol monolayer. Monolayer was transferred by the upward drawing method after area creep for 10 min (solid circle). Open and solid squares represent the result before area creep and after 150 min creep at 20 mN/m.

数側すなわちゴーシュ構造を多くとるほうへピークがシフトし、また面積クリープ前のピークは 2919.8 cm^{-1} 、クリープ後には 2918.8 cm^{-1} であり、面積クリープにより低波数側すなわちトランス構造を多くとるほうへピークシフトが生じている。このことは、ゴーシュトランス転移が表面圧緩和・面積クリープ挙動に密接に関連していることを示している。さらに Fig. 4 に併記した面積クリープの時間変化による低波数側へのピークシフトから 150 分後の膜はほとんどがトランス構造であると推測され、密なパッキングが 20 mN/m の表面圧におけるクリープにより達成されていることがわかる。

3.5 粘弾性と粘性

膜が完全弾性体であるならば、圧縮と拡張で表面圧 (Π)-面積 (A) 曲線は同じ軌跡を辿るはずである。しかし、膜が弾性と粘性の二つの要素を有しているならば、ヒステリシスを描くこととなる。

Fig. 5 に圧縮および拡張時の Π - A 曲線を示す。これより Π - A 曲線がヒステリシスを描くことがわかり、単分子膜が弾性と粘性の二つの要素を有していることと同時に、約 14.5 mN/m における屈曲点の存在も確認できる。この屈曲点の存在は、アルコール特有の現象として知られており、Harkins らによればオクタデカノールにおいて $7.5\sim 11^\circ\text{C}$ の温度域しか出現しないと報告¹⁵⁾されている。また膜分子が互いに接触した後の Π - A 曲線の立ち上がり特性を示す弾性係数は、屈曲点以下で $1.4 \times 10^{-1}\text{ N/m}$ であり同炭素数であるステアリン酸とほぼ同じ値であった。また屈曲点以上では約 $2 \times 10^{-1}\text{ N/m}$ と高い弾性係数を示した。

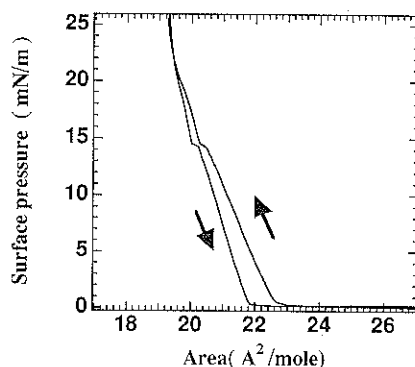


Fig. 5 The dynamic Π - A hysteresis curve for octadecanol monolayer at a barrier velocity of 11 m/min .

また canal 法を用いて表面粘性率 η を求めた結果、 $\eta = 2\sim 3 \times 10^{-6}\text{ (Pa.s.m)}$ を得た。この結果は、Naito らが、同炭素数で直鎖のステアリン酸に対して求めた値より 1 けた低い¹⁶⁾ものであり、非常に粘性が低いことがわかる。

4. 考 察

4.1 表面圧緩和・面積クリープ

単分子膜の凝集過程の可視化の試みは、蛍光プローブを用いた顕微鏡観察¹⁷⁾、シャドウイング法¹⁸⁾およびレプリカ法¹⁹⁾を用いた電子顕微鏡観察、反射率測定法²⁰⁾および位相差顕微鏡観察⁹⁾などで行われている。これらの報告から単分子膜についての従来の相転移の考え方に反して、両親媒性分子を水面上に展開した直後から分子が 2 次元的に規則正しく並んだ領域 (ドメイン) が無数に存在しており、圧縮に従ってこれらドメインが融合し、さらに大きなドメインを形成してゆくことが明らかになってきており、単分子膜はドメインの寄せ集めである¹⁰⁾との見方が支持されるようになってきた。さらにこのドメイン間には、間隙が存在していることも明らかになっている。

一般的にアルカンにおいて単結晶の状態では全トランス構造を、希薄溶液中ではゴーシュ構造をとることが知られている。つまり、オクタデカノール分子においてもトランス構造を多く含む場合とゴーシュ構造を多く含む場合があり、ゴーシュ構造とトランス構造の割合でさまざまなコンフォメーションを生ずることが Bunn²¹⁾によって調べられている。まだゴーシュ構造はエントロピー的に有利な系であるといえる。一分子当たり占める面積 (分子占有面積) を考える場合、全トランス構造では分子占有面積が最も小さく、ゴーシュ構造が増すに従って分子占有面積は大きくなる。表面圧緩和と挙動に関して

Bois らは同様に、二つの状態にある分子を考えることにより低表面圧の場合に指数関数的な減少を表わす式を導いている¹³⁾。

さらに今回の FT-IR 測定においては、表面圧緩和の後は低波数側（トランス側）から高波数側（ゴーシュ側）への CH_2 逆振動伸縮ピークシフトが見られた。上で述べたことを考慮すると、このピークシフトは表面圧緩和挙動と以下のように結び付けて考えることができる。単分子膜の展開後、膜を圧縮するに従ってしだいにドメインは成長し、トランス状態を多くとるようになる。所望の表面圧に達した直後には、ドメイン間に数多くの間隙が存在する。この間隙を穴埋めするために、分子が移動し分子の周りに余裕が生じて表面圧が緩和する。このとき、分子の占有面積を大きくすること、すなわちトランス状態からゴーシュ状態になることが可能となるであろう。Barton ら²²⁾によると Π -A 曲線における屈曲点以上では、全トランス構造をとるとのことであるが、以上のように考えることによりトランス状態からゴーシュ状態への転移は十分に考えられる。しかしながら、この場合単分子膜を水平付着法で累積しており、オーバーテニングなど²³⁾の分子の反転の影響も含まれていることは十分に考えられ、表面圧緩和の定量的な議論にはさらに詳細な研究を必要とする。

一方、面積クリープに関しては、今回の FT-IR 測定において、高波数側（ゴーシュ側）から低波数側（トランス側）への CH_2 逆振動伸縮ピークシフトが見られた。これは所望の表面圧に達した直後には、ドメイン間に数多くの間隙が存在しており、その間隙を埋めるよう分子が移動するが、一定の表面圧が膜に加わっているため、分子はできる限り分子占有面積を狭めようとトランス状態をとる。しかし表面圧が高い場合には、明視野電子顕微鏡観察から明らかなように単分子膜の崩壊を伴い、面積クリープがさらに進行することとなる。

さらに溶液中およびパウダーのトランス構造の割合をそれぞれ 0 および 100% と見なし、ゴーシュ-トランスの割合と波数シフトが線形な関係で表わされると仮定すると、15 mN/m の表面圧で 10 分間の面積クリープ後には約 80% が、20 mN/m では約 90% がトランス構造であると見積もることができる。また 20 mN/m における面積クリープ前とクリープ 150 分後ではそれぞれトランス構造が約 85%、98% となり、クリープによって分子が密にパッキングされることは明らかである。

4.2 粘弾体性としての単分子膜

一般に Wilhelmy 法は表面圧が減少する測定には適していない²⁴⁾といわれる。しかし Fig. 5 の表面圧 14.5 mN/m 付近に存在する屈曲点の表面圧値は、圧縮・拡

張で大差なく、本実験での Wilhelmy 法を用いたことによる影響はほとんど無視してよい。すなわち Π -A 曲線のヒステリシスは、単分子膜の特性を表わしている。Barton らによると Π -A 曲線の屈曲点以上では、全トランス構造をとるとのことであるが²²⁾、Fig. 4 における CH_2 逆振動伸縮ピークの表面圧依存性からも、およそその屈曲点以上の表面圧においてピークシフトの傾きが緩やかになっており、密なパッキングが得られることが示唆される。

一般に 2 価金属イオンを含むステアリン酸塩の膜では、 Π -A 曲線は急激な立ち上がり特性を示すことが知られており²⁵⁾、山田の報告²⁶⁾から見積もったところ低圧部ですでに約 2×10^{-1} N/m と高い弾性係数であった。これに比較してオクタデカノール単分子膜は屈曲点以下において 2 価金属イオンを含むステアリン酸塩の膜よりやわらかい弾性特性を示しているが、屈曲点以上ではほぼトランス構造の密なパッキングが得られることが明らかとなった。しかし、25 mN/m 以上の表面圧領域では、単分子膜の崩壊が伴うことは十分に注意する必要がある。

またオクタデカノール単分子膜がステアリン酸より一けた低い粘性率をもつという結果は単分子膜の流動性が高いことを表わすもので、ドメイン間の分子の間隙を埋め、かつ密な分子パッキングをとりやすくなるという点で都合がよい。これは、親水基の構造がステアリン酸と比べ単純な構造であり立体障害がないことに起因するものと考えられる。また Nakayama らは粘性が低いほど単分子膜累積時における設定表面圧からのずれが小さいことを報告しており²⁷⁾、この点から見てもオクタデカノールは良質の成膜物質であることがうかがえる。

またオクタデカノール単分子膜の粘性の要因としては、膜中でのゴーシュ、トランスの形態の存在による分子鎖の屈曲²¹⁾、分子鎖の絡み²⁸⁾が考えられ、ドメイン間の間隙を埋める緩和・クリープに際し、膜分子移動に抵抗し、その結果が粘性として現れると考えられる。

5. ま と め

オクタデカノール L 膜は 20 mN/m 付近で安定であり、その L 膜の緩和挙動はゴーシュ-トランス転移と密接な関係にある。膜の粘弾性もまたゴーシュ-トランス転移によるものと考えられる。さらに高表面圧側では単分子膜の崩壊が伴う。

均一な単分子膜を形成するには、緩和という観点から見て最適な表面圧が存在することが確認され、オクタデカノール単分子膜の場合 20 mN/m 付近のクリープが有効である。しかし、さらにはこの表面圧にて作成した膜を銅デコレーション法²⁾などで調べるなどさらに研究を

行う必要がある。

謝 辞

直鎖アルコールでの単分子膜研究にご理解をいただきました鶴見大学石井淑夫先生に深く感謝いたします。また、シャドウイング法による単分子膜観察についてご教示いただきました九州大学梶山千里先生、大石祐司先生に深く感謝いたします。単分子膜観察に多忙な時間を割いていただきました慶應義塾大学三谷智明氏に感謝いたします。

本研究の遂行に当たり福澤基金による援助を受けましたことを付記します。

文 献

- 1) Proc. 4th Int. Conf. on Langmuir-Blodgett Films: in Thin Solid Films, 178-180, (1989).
- 2) I. R. Peterson: J. Mol. Electron. **2**, 95 (1986).
- 3) H. Matsuda, K. Sakai, H. Eguchi and Nakagiri: J. Mol. Electron. **5**, 107 (1989).
- 4) N. Ueda, K. Aoyama, K. Aoyama and M. Matsumoto: Nature **327**, 319 (1987).
- 5) 蛸島武尚, 増田厚子, 千原一徳, 武笠幸一: 電子情報通信学会技術研究報告 **92**, 8 (1992).
- 6) I. Langmuir: J. Am. Chem. Soc. **39**, 1848 (1917).
- 7) G. L. Gaines: "Insoluble Monolayers at Liquid-Gas Interface" (Interscience, New York, 1966).
- 8) 加藤貞二, 成瀬俊道: 日本化学会誌 **1990**, 1117 (1990).
- 9) 有賀克彦, 木村一彦, 岡畑恵雄: 高分子学会予稿集 **38**, 2552 (1989).
- 10) T. Kajiyama, Y. Oishi, M. Uchida, N. Morotomi, J. Ishikawa and Y. Tanimoto: Bull. Chem. Soc. Jpn. **65**, 864 (1992).
- 11) A. G. Bois, I. I. Panaiotov and J. F. Barnet: Chem. Phys. Lipids **34**, 265 (1984).
- 12) H. E. Ries Jr.: Nature **281**, 287 (1979).
- 13) 塩沢豊志, 福田清成: 日本化学会誌 **1987**, 2076 (1987).
- 14) R. G. Snyder, H. L. Strauss and C. A. Elliger: J. Phys. Chem. **86**, 5145 (1982).
- 15) W. D. Harkins and L. E. Copeland: J. Chem. Phys. **10**, 272 (1942).
- 16) K. Naito, T. Iwakiri, A. Miura and M. Azuma: Langmuir **6**, 1309 (1990).
- 17) B. G. Moore, C. M. Knobler, D. Broseta and F. Rondelez: J. Chem. Soc. Faraday II **82**, 1753 (1986).
- 18) T. Kajiyama, K. Umemura, M. Uchida, Y. Oishi and R. Takei: Bull. Chem. Soc. Jpn. **62**, 3004 (1989).
- 19) A. Tanaka, M. Yamaguchi, T. Iwasaki and K. Iriyama: Chem. Lett. **1989**, 1219 (1989).
- 20) 蛸島武尚, 増田厚子, 武笠幸一, 松本伍良: 電子情報通信学会技術研究報告 **90**, 15 (1990).
- 21) C. W. Bunn: Proc. Roy. Soc. A **180**, 67 (1942).
- 22) S. W. Barton, B. N. Thomas, E. B. Flom, S. A. Rice, B. Lin, J. B. Peng, J. B. Ketterson and P. Dutta: J. Chem. Phys. **89**, 2257 (1988).
- 23) E. P. Honig: J. Colloid Interface Sci. **43**, 66 (1973).
- 24) 福田清成, 石井淑夫: "新実験化学講座" (丸善, 1975) P. 451.
- 25) S. A. Gordziel, D. R. Flanagan and J. Swarbrick: J. Colloid Interface Sci. **86**, 178 (1982).
- 26) 山田 進: 苫小牧工業高等専門学校紀要第 24 号 49 (1989).
- 27) T. Nakayama, S. Egusa, N. Genma, A. Miura and M. Azuma: Thin Solid Films **178**, 137 (1989).
- 28) たとえば J. D. Ferry: "Viscoelastic Properties of Polymers" 3rd (Wiley 1980).