

プローブ顕微鏡による単分子膜系のダイナミクス

加 藤 貞 二

宇都宮大学工学部応用化学科 ☎ 321-8585 栃木県宇都宮市陽東 7-1-2

(2000 年 7 月 4 日受理)

Ordered Structure Formation Dynamics of Monolayers Studied by Using Probe Microscopes

Teiji KATO

Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Utsunomiya University
7-1-2 Yoto, Utsunomiya, Tochigi 321-8585

(Received July 4, 2000)

Dynamics of nm to μm size ordered structure formation of adsorbed monolayers at solid surfaces and spread monolayers on water surface studied by probe microscope is reviewed. The most important requirement for forming ordered molecular films on the solid surfaces is the constrained movement of the adsorbed molecules at the solid surface potentials. Two-dimensional cluster formation of nm size is a rather general phenomenon of the spread monolayers of the materials forming condensed films. However, they generally fuse into large domains spontaneously for simple amphiphiles such as long-chain acids. Partially fluorinated long-chain acids form very stable monodisperse nm size clusters in the spread monolayers by the mismatch of cross sections of hydrocarbon and fluorocarbon parts. Some other examples of forming such structures are shown.

1. は じ め に

最近、界面活性物質の水溶液表面の吸着単分子膜にも、吸着分子濃度がある臨界値を越すと、分子配列に規則性のある凝縮相が形成される場合があることがわかってきた。というよりむしろ、吸着単分子膜に形成される凝縮相構造の方が、不溶性単分子膜の圧縮によって形成される凝縮相構造よりもはるかに広範囲に規則性が広がり、しかも分子配列の規則性も高い。それは、吸着過程の方が、不溶性単分子膜の圧縮よりはるかに平衡に近い過程で、膜分子の 2 次元濃度が高まるからである。吸着単分子膜の吸着過程における相転移による規則構造形成と、不溶性単分子膜の圧縮による凝縮相形成の関係、あるいは不溶性単分子膜における各種の緩和現象については、最近別に小論を書いた¹⁾。これはこの小論とは別の意味での、そしてもっと大きなスケールでの、水または水溶液表面の単分子膜のダイナミクスを扱っている。興味のある方は参照頂きたい。

この小論では溶液表面での吸着単分子膜は除いて、固

体表面に吸着によって形成される自己組織化単分子膜と、水面への展開によって形成される不溶性単分子膜中に観察される、nm サイズから μm サイズの高次構造について、AFM, STM 等の、いわゆる走査プローブ顕微鏡を用いた研究を示し、その形成のダイナミクスを考えたい。

2. 自己組織化単分子膜における規則構造形成

固体表面に形成される自己組織化(単分子)膜(Self-Assembled Monolayers, SA 膜)にも、固体表面と化学的に結合する SA 膜もあれば、単に固体表面に物理吸着している SA 膜もある。いずれの場合も、固体基板上に SA 膜が形成される過程では、バルクからの膜分子の固体表面への接近、吸着、固体の表面ポテンシャルに捕らえられた中での 2 次元移動、膜分子間相互作用による規則構造形成、そして固体表面との物理的あるいは化学的結合、固着などを考えると、その構造形成はまさにダイナミクスである。

固体表面への分子吸着の特別な状況として、清浄表面への気相からの吸着単分子膜がある。岩澤らは TiO_2 単結晶表面に気相から化学吸着した脂肪酸イオンの表面拡散

E-mail: teiji@cc.utsunomiya-u.ac.jp

速度を、STMの時系列観察から直接求めている²⁾。まず最初に、超高真空中でTiO₂(110)の清浄表面を用意し、そこに重水素化ギ酸を気相から吸着させる。吸着して表面と反応したギ酸単分子膜を、4 Vという高いバイアス電圧をかけたSTMで、14 × 14 nm² だけはぎとる。その後の周辺のギ酸イオンの、はぎ取られた領域への2次元拡散を、STMイメージを時系列に観測することにより追跡する。この結果から、ギ酸イオンの2次元拡散速度には強い異方性があり、[001]方向で0.15 nm/min、これに直交する方向で0.02 nm/minとかなり異なることがわかった。これは固体表面と化学結合した分子の表面拡散の一例で、化学結合の組み替えを伴っているため非常に遅い。

同じく超高真空中でのアルカリハライド結晶等の清浄表面に対する、平面分子の分子線エピタキシャル成長分子膜形成のダイナミクスを、小間らが報告している³⁾。彼らは金属 phthalocyanine, coronene, TCNQ 誘導体等の平面分子が結晶表面にエピタキシャル成長する指針をまとめている⁴⁾。

日比野らはグラファイト(HOPG)に対する各種長鎖化合物の溶液からの吸着SA膜に関する一連の研究を報告している⁵⁾。phenyl-octaneを溶媒としてこれに長鎖化合物を飽和溶解度近くまで溶解し、この溶液をHOPG上に1滴セットしこの中でSTMを観察する。脂肪酸のような長鎖化合物の骨格炭素原子1個1個が解像された見事なSTM像が得られている。分子は炭素鎖のall trans zigzag面をグラファイト面に平行にして、1本おきに逆方向を向きながらside by sideでならび、隣の列の分子のカルボキシル基と水素結合を形成している。カルボキシル基の列はSTMでは暗く見えるため、アルキル基の明るいバンドとカルボキシル基の暗いバンドが交互に見える。

日比野らは、溶液濃度を下げることにより分子の脱着を含む吸着膜構造変化のダイナミクスを時系列に観察した⁶⁾。また、ベヘン酸とミリスチン酸の混合吸着で、それぞれの物質の吸着ドメインが動き回ることを時系列観察で見だしている⁷⁾。

同じく溶液バルクから固体表面への平面分子のSA膜の研究を国武らが報告している⁸⁾。平滑な金属面、例えば金の(111)面に有機分子が吸着する場合、裸の金属面では相互作用が強すぎて表面に衝突した分子はそのままその場に固定されてしまい、規則正しく配列できない。規則正しく配列したSA膜を形成するためには、吸着分子が固体表面のポテンシャルに捕らわれた状態で適当に動けることが必要である。表面を動き回る平面分子は、吸着分子間の相互作用により自己組織化し、規則正しい

配列をとる。国武らは金の表面にまずヨウ素を単原子吸着させ、金表面と有機分子間の引力相互作用を適当に弱めて、有機分子が規則構造を形成する条件を見出した。つまり吸着分子が固体表面を動きまわれるようにすることが、その後の吸着分子の規則配列SA膜形成にはessentialである。しかし動き回っている分子はSTMでも見えない。分子間の静電的引力相互作用により数分子が規則配列を始め、固体表面に固着される⁹⁾。これが2次元結晶相の核発生に相当する。この核が消滅せず、さらにその周辺に規則配列分子を集めれば成長を始め、数十nmにおよぶ大きな結晶相ドメインになる。

国武らはさらに、基板金属の電位をコントロールすることにより、金属基板と吸着分子間の引力相互作用を制御し、吸着の平衡状態や吸着速度を変えることができることを見出した。彼らは電位を変化させながらcyclodextrinの吸着自己組織化をSTMで観察し、基板の電位が適正なときにのみ、cyclodextrinがnano-tube構造を形成して規則配列をすることを報告している¹⁰⁾。

以上3つの固体表面上のSA分子膜では、細長い、あるいは平面分子が固体表面に対して横たわった形の規則配列をしている。分子がバルクから固体表面に接近する状況はそれぞれかなり異なるにもかかわらず、すべての系に共通して言えることは、分子次元で規則配列したSA膜が得られるための要件は、固体表面のポテンシャルの中で吸着分子が2次元に移動できることであり、その中で吸着分子間の静電的相互作用が、分子の規則配列を誘起する。

一方これから述べる2つの例では、長鎖分子が固体表面に垂直に近い配向をとったSA膜を形成する。

分子の末端にSまたはS-Sを有する長鎖化合物、長鎖チオールや長鎖ジスルフィドは金や銀の表面と化学結合し、SA膜を形成することがよく知られている。玉田らは炭素数4, 12, 18のアルキル基を有するアルカンチオールのAu(111)面への自己組織化機構を報告している¹¹⁾。C12とC18は吸着初期に、大きさ100 nm程度の明確なドメインを形成し、このドメインの数と大きさが増える形でSA膜が完成してゆくが、C4の場合は孤立したドメインではなく、メッシュのような構造を形成する。ドメインあるいはメッシュの高さは、伸び切ったそれぞれの分子が30°傾いて立って並んだ高さに一致する。長時間吸着させて完成したSA膜に対しては、分子解像度のSTM像が得られるが、完成途中のSA膜においては膜分子が液体的で、分子が熱運動により静止していないため、STMによる分子像観察はできない。言い方を変えれば、SA膜が完成してゆく過程で、2次元の液体から固体への相転移が起こると考えられる¹²⁾。さら

に原らは、C 6チオールをまず吸着させ、その後に C 18チオールを吸着させて、C 6と C 18の交換過程を STMで観察するとともに、Thermal Desorption Spectroscopy (TDS) を用いて脱着過程の追跡を行い、以下のような SA 膜形成のダイナミクスを提案している¹³⁾。すなわち、吸着したチオールの一部がダイマーになり、モノマーとダイマーが別々にドメインを形成する。このダイマーは吸着力が弱く、ドメイン境界から優先的に C 18に置換されてゆく。C 18もまたダイマーを形成し、TDS ではダイマーがまず脱着する。

長鎖クロロシランの SA 膜形成においても、同様の凝縮相ドメインが形成される。Fig. 1 に docosyltrichlorosilane (DTS) のガラス表面への、5 $\times$ 1 μm^2 における SA 膜形成を時系列に追った AFM イメージを示す¹⁴⁾。基板であるガラス板を DTS の bicyclohexyl 溶液に浸漬して 3 分ですでに、凝縮相の核が発生しておりこれが成長するが、同時に新たな核の発生も見られる。イメージ B, C で見られる凝縮相ドメインの大きさが 100 nm 程度である。最終的には数時間かかって、基板全面が一様な DTS

の SA 膜で覆われる。

この基板の FT-IR を測定すると、膜中の分子の状態を知ることができる。基板がガラスであるために、透過する赤外線波数が 2500 cm^{-1} 以上に限定されるが、アルキル基のメチレンの対称 (ν_s) および非対称伸縮振動 (ν_a) 領域は、十分見ることができる。 ν_s が 2849 cm^{-1} 、 ν_a が 2917 cm^{-1} 付近にピークを示すアルキル基は all trans zigzag 構造の結晶的配列にあり、それぞれが 2855 cm^{-1} および 2925 cm^{-1} 付近にピークを示すアルキル基は多くの gauche を含む液体的な状態にある。Fig. 1 の DTS の SA 膜は、吸着のごく初期を除いて ν_s 、 ν_a とともに低波数にピークを示し、時間とともに吸収強度が上昇する。このことは、吸着の初期から凝縮相ドメインの内部では DTS 分子が 2 次元の結晶的な配列をとり、そのドメインの数および大きさが増加する形で最終的に一様な SA 膜になることを意味する。ところがこの DTS でも、吸着温度を上昇させると、SA 膜形成の機構が変化することを、上記 ν_s と ν_a の吸着温度依存性から知ることができる。すなわち、30 $^{\circ}\text{C}$ を境としてそれより上の温度では、DTS の SA 膜が 2 次元液体的な膜になる。AFM の観察でも凝縮相ドメインの形成は見えず、最初から最後まで一様で、ただ吸着量が平衡に達するまで増加する。この吸着機構が固体的膜形成から液体的膜形成に変わる温度は、長鎖シランのアルキル鎖長に依存し、C 16 では 0 $^{\circ}\text{C}$ 、C 18 では 10 $^{\circ}\text{C}$ となる。C 14 では相転移温度が 0 $^{\circ}\text{C}$ 以下になり、凝縮相の形成はまだ観察していない¹⁴⁾。

長鎖クロロシラン SA 膜の形成機構を模式的に説明すれば以下になる。吸着シラン分子が基板表面をはしりまわる。この時点ですでに、クロロシランは基板表面の吸着水と反応して、トリシランオールになっていると考えられる。基板表面のシラン 2 次元濃度が高まると、相転移温度以下では凝縮相の核が発生する。核の中心となるのは、基板表面の OH 基と反応して動けなくなった分子と考えられる。核の中ではシラン分子はアルキル基が all trans zigzag 構造をとり、基板表面にほぼ垂直の 2 次元結晶的配列をしている。周辺で動き回っている 2 次元液体的分子がこの核に捕獲され、核が成長する。成長した凝縮相ドメイン中のシラン分子の OH 基のいくつかは、基板表面にある OH 基と縮合反応を起こし、分子膜は基板表面に化学結合により固定される。

OTS を水面に展開しても凝縮した単分子膜が形成されるが、この場合は下地と化学結合により固定されることはないで、全ての分子が水面を動き回ることができ、mm サイズの巨大な凝縮相ドメインに成長する¹⁵⁾。

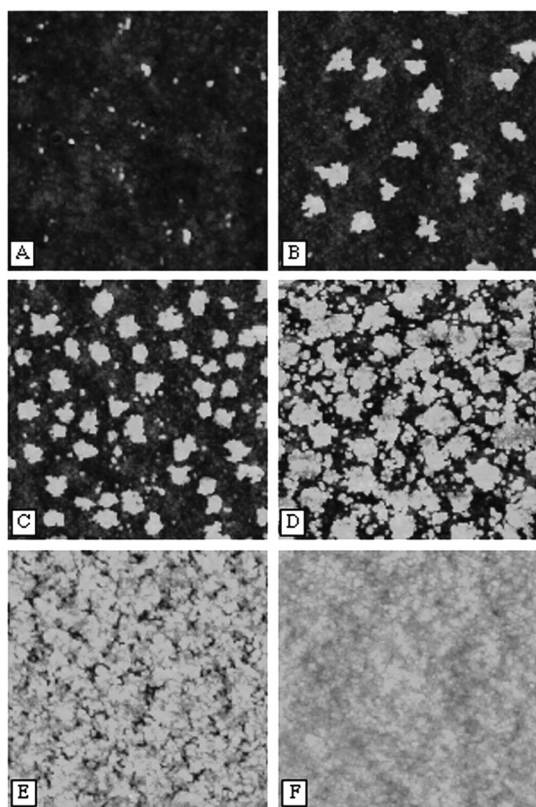


Fig. 1 Time series AFM images of DTS SA monolayers on the glass substrate (5 $\times$ 1 μm^2). (A) 3 min, (B) 10 min, (C) 20 min, (D) 1 h, (E) 2 h, (F) 4.5 h.

3. 展開単分子膜の規則構造形成のダイナミクス

水面上の不溶性単分子膜の構造について、分子の次元にまでいたる細部の研究が始まったのは比較的最近のことである。走査プローブ顕微鏡が身近に使用できるようになり、大気中で高解像度での分子膜の構造解析が盛んになってきた。

不溶性単分子膜は、hexane や chloroform のような揮発性の有機溶媒を用いた溶液からの、展開という操作によって水面上に形成されるので、展開単分子膜の名がふさわしい。そこでこれ以降は不溶性単分子膜の代りに、「展開単分子膜」を用いることにする。この揮発性有機溶媒を用いた展開という操作で膜が形成されることが、単分子膜の構造にどのような効果を及ぼすかということが、この節の主要なテーマである。展開された直後の膜分子は、水面上の(1 μm 程度の)非常に薄い展開溶液の薄膜から急速に蒸発する溶媒分子の中で、大きな擾乱状態にある。この高い擾乱状態から結果としてミクロな規則構造が形成されれば、それはまさにダイナミクスというにふさわしい。単分子膜中の分子配列の規則性を in situ に直接観察できるのが Brewster Angle Microscope (BAM) であり、展開単分子膜の構造形成の研究に威力を発揮しているが、BAM は可視レーザー光を光源としていることと、水面法線から 53° と、水面をかなり斜めに覗くため焦点距離の短い高倍率の対物レンズが使えないことが理由で、その解像度はたかだか数 μm にしかすぎない。したがって以下に記述する、展開単分子膜中のミクロ構造に関する情報は、AFM や STM、あるいは電子顕微鏡 (TEM) を用いて得られる。

まず最初に、長鎖脂肪酸の展開単分子膜について述べる。Fig. 2 に、pH 3、10 の下層水上に展開されたステアリン酸単分子膜の AFM イメージを示す。基板は親水性のシリコンウエハーで、膜の移行は scooping up 法で行われた。画面右側の大きな組織は、その周辺に μm サイズの fingering 構造を示している。下村らは、両親媒性化合物を含む液滴の、平滑な基板上での乾燥後の構造を AFM で観察し、規則的な fingering 構造の形成を報告した¹⁶⁾。fingering の間隔は 20 から 80 μm 程度である。彼らは液滴の乾燥過程を蛍光顕微鏡で in situ に観察し、規則的 fingering の形成は、まさに蒸発しつつある液滴の内部で発生する、蒸発に伴う表面冷却に起因する微小な Berard セルと、それにともなう温度不均一によるマランゴニ効果で、気/液/固の 3 相線における液相の表面張力と物質濃度が不均一になることが原因であることを明らかにした。下村らの結果から類推すれば、Fig. 2 のステアリン酸単分子膜に観察される fingering 構造は、

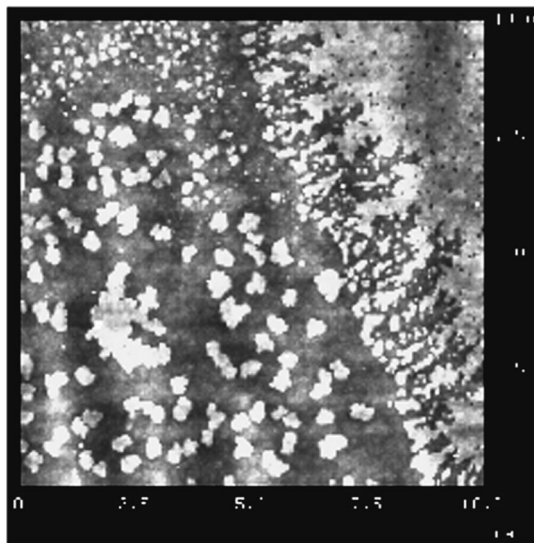


Fig. 2 AFM image of a spread stearic acid monolayer before compression at 10 on pH 3 subphase (See text in detail).

展開溶液の蒸発の最終段階で最後に残った微小液滴の蒸発過程で、同じ機構で形成され、たまたま画面に入ったものと考えられる。

画面左上のほぼ均一な、大きさ数十 nm の不定形の分子集合体に注目してほしい。これがステアリン酸を chloroform のような揮発性の溶媒を用いて水面上に展開したとき最初に形成される分子集合体で、いわば一次粒子である。これはステアリン酸、約 2 千分子からなる集合体であるから、2 次元のコロイドのように水面をばねしく Brown 運動し、他の集合体と衝突するたびに融合して急速に大きさを増す。画面左下の大きな集合体はこのようにして形成された二次粒子、三次粒子に相当する。分子集合体は融合して大きくなるほど動きは緩慢になるが、放置しておけばいずれ mm を越す巨視的な大きさにまで成長し、BAM でこの不定形凝集構造を in situ に観察することができる。

単分子膜を形成する両親媒性物質の小さな三次元水和結晶を清浄な水面に置いたとき、この結晶から自発的に展開してくる単分子膜が示す 2 次元の圧力を、平衡拡張圧 (Equilibrium Spreading Pressure, ESP) といい、大気圧下の実験では物質と温度にのみ依存する熱力学的定数である。 π -A 等温線がほとんど垂直線になるような凝縮膜形成物質、あるいは条件、たとえば低温におけるステアリン酸やアラキジン酸単分子膜では、ESP はかなり小さな値である。したがって、そのような状態における 2 次元膜分子密度も非常に小さい。ところが、通常の濃

度の展開溶液が展開されたとき、溶媒が蒸発した後水面に残された、たとえばステアリン酸分子の表面密度は、ESP における分子密度よりはるかに高い。このことは、展開直後の膜分子は非常に高い過飽和状態にあり、不安定であることを意味する。したがって直ちに 2 次元固体の核が一斉に発生し、成長を始めるが、多数の結晶核が一斉に成長するため、ばらばらに存在する膜分子は短時間にほとんどすべて成長核に捕らえられ、なくなってしまい、核の成長も停止する。Fig. 2 に見える数十 nm の粒子は、このように形成された一次粒子であり、次の段階では一次粒子の衝突融合が始まり、二次粒子、三次粒子が形成されて大きくなる。下層水中の 2 価あるいは 3 価の金属イオンと塩を形成する条件ではさらに ESP が下がるため、展開時の過飽和度はさらに高くなり、より小さなクラスターが形成される。つまり、長鎖脂肪酸に限らず、凝縮膜を形成するような条件で展開された単分子膜では、nm サイズのクラスターの形成は一般的な現象である。

長鎖脂肪酸のようにアルキル基が 1 本で、親水基もコンパクトで単純な構造の膜物質では、このような擾乱状態においても膜分子が 2 次元の結晶構造を形成してゆくことを、水面の単分子膜の FT-IR の、光弾性素子 (PEM) を用いた *in situ* 測定で知ることができる¹⁷⁾。筆者らも最近この装置を手に入れ、純水上のベヘン酸やアラキジン酸単分子膜について *in situ* 測定を行ったが、アルキル基は all trans 構造をとり、2 次元結晶配列に相当するスペクトルを示した¹⁸⁾。特に下層水中の 2 価あるいは 3 価の金属イオンと塩を形成する条件ではそうである¹⁹⁾。水面の単分子膜における 2 次元結晶的分子配列を研究する手段は他に、X 線回折 (Grazing Incidence X-ray Diffraction, GIXD)²⁰⁾、中性子回折²¹⁾等があるが、定性的には BAM による観察でも知ることができる。すなわち BAM では、分子が規則配列している領域は様な明るさとして観察される。逆に明るさの異なるドメインが隣接していれば、この両者間では分子の 2 次元結晶系が異なるか、同じ結晶系でも分子の傾く方向が異なっていることを知ることができる。

単純な長鎖脂肪酸あるいはその金属塩の単分子膜では分子が自発的に結晶的に配列しやすいと書いた。しかしその中で、2 次元単結晶的領域の広さはせいぜい数十 nm だと言われている。特に金属塩の場合は凝縮相に組み込まれた分子がそのまま動けなくなってしまうため、局所的には単結晶のように並んでも、全体では多くの欠陥を含む。この欠陥を取り除くためには熱処理が有効である。一定表面圧に保ってある高い温度まで上昇させ、再び低温まで戻す。この操作により、多くの場合面積は 2, 3

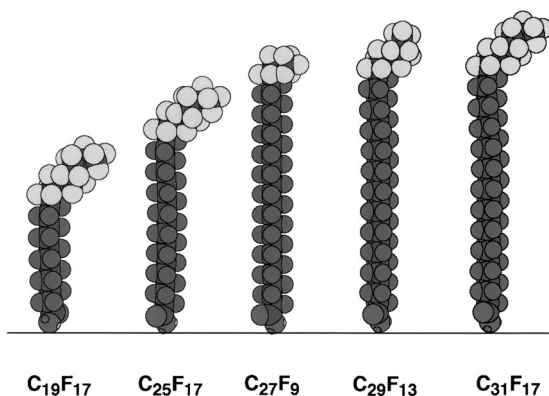


Fig. 3 Energetically stable structures of partially fluorinated long-chain acids (names are abbreviated by total carbon and fluorine number).

%減少して高密度化し、欠陥が減少する²²⁾。

筆者らは、一連の部分フッ素化長鎖脂肪酸の展開単分子膜において、下層水が 2 価あるいは 3 価の金属イオン、たとえば Cd^{2+} や La^{3+} を含んでいる場合には、非常に大きな揃った nm サイズの単分散クラスターが形成されることを見いだした²³⁾。Fig. 3 にこれらの物質の、分子動力学で計算されたエネルギー的安定構造を示す。ただしこの計算では孤立分子を扱っており、分子間相互作用は入っていない。Fig. 4 (A) に C19F17 で La^{3+} の場合の AFM イメージを示す。(A) 図の白いラインに沿った信号のパワースペクトルには、クラスターの単分散性に相当する鋭いピークが見える。クラスターの直径は約 16 nm である。これらのナノクラスターが形成される原因として前述の、展開時における過飽和度の高さが多数の核を発生させ、それらが一斉に成長する機構が考えられたが、展開溶液濃度を変えたり展開温度を変えてもクラスターサイズがほとんど変わらないため、別の機構を考える必要がある。

現在は以下のような形成機構を考えている。Fig. 3 の分子構造をみればわかるように、炭化水素部分とフッ化炭素部分は分子断面積がかなり異なる (炭化水素鎖の断面積が $0.19 \text{ nm}^2/\text{molec.}$ 、フッ化炭素鎖の断面積が $0.35 \text{ nm}^2/\text{molec.}$)。all trans zigzag 構造をとった炭化水素鎖間には強い凝集力が働く。多価金属イオンと塩を形成する条件では特にそうである。一方分子上端のフッ化炭素鎖間にも弱い凝集力が働くが、分子断面積の違いが大きいため、フッ化炭素鎖は炭化水素鎖がエネルギー的に安定な分子間距離に近づくのを妨害してしまう。この炭化水素鎖間の強い凝集の傾向と、フッ化炭素鎖が炭化水素鎖の凝集を妨げる傾向のバランスとして、クラスターのサ

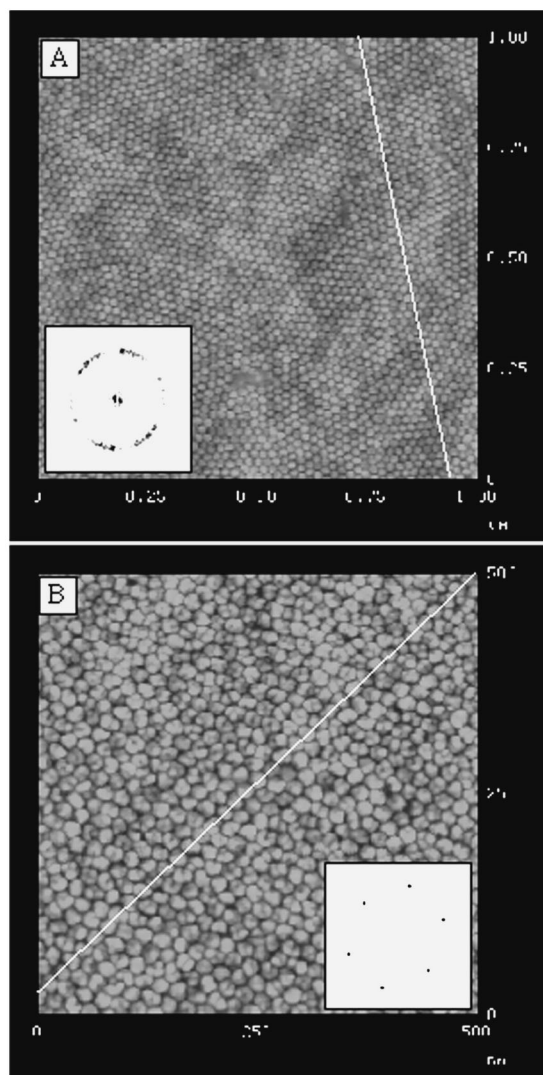


Fig. 4 (A) AFM image showing ordering of C19F17 mono-disperse nano-clusters ($1000 \times 1000 \text{ nm}^2$), insert is the 2-dimensional FT of the image, (B) AFM image showing higher ordering of C19F17 monodisperse nano-clusters by adding 10 % of C₁₀F₂₁ COOH ($500 \times 500 \text{ nm}^2$), insert is the 2-dimensional FT of the image (See text in detail).

イズが決まる。クラスターの中心付近では炭化水素鎖は all trans zigzag 構造をとり、強い凝集力で固体相を形成しているが、クラスター中心から遠くなるにつれフッ化炭素鎖との断面積ミスマッチが大きくなり、炭化水素鎖は相互安定距離まで近づけず、gauche 構造が入るため液体的になる。C19F17 の Cd 塩の単分子膜をシリコンウエハー上に 1 層移行し、この FT-IR RAS を測定した

ところ、all trans 構造の炭化水素鎖に相当する 2850 cm^{-1} と 2918 cm^{-1} の吸収ピークが非対称になっており、gauche 構造の寄与が考えられた²⁴⁾。C19F17 のクラスターの周辺部は中心より 1 nm 程度高さが低くなっており、これも周辺部の炭化水素鎖が液体的構造をとることを支持する。これらのクラスターは非常に安定で、高い表面圧をかけても長時間放置しても融合しないが、その理由も上記の形成機構から説明される。

一連の部分フッ素化長鎖脂肪酸の中で、炭化水素鎖が長くなれば凝集力が強まり、フッ化炭素鎖が短くなれば妨害する傾向が弱まるため、クラスターのサイズは大きくなる。C₂₇F₉ および C₂₉F₁₃ ではクラスターの中心に 20 nm くらいの孔が形成されるが、この原因は全くわかっていない²³⁾。C19F17 のクラスターを例にとれば、この物質のバルクの融点は 90° 、その金属塩の融点をもっと高いと予想されるにもかかわらず、水面上の単分子膜中のクラスターは 30° 程度の低温で、時間とともに融合が進行し、融合部の高さが低くなることも、上記フッ化炭素鎖による炭化水素鎖の凝集妨害の作用で説明できる²⁵⁾。

Fig. 4 (A) の AFM イメージでは、非常に単分散性の高いクラスターが配列していることがわかるが、配列の規則性はそれほど高くない。4 (A) の挿入にイメージの 2 次元 FT 図を示すが、クラスターの直径に相当するリング (Debye-Scherrer ring に相当) が見えるだけで、配列の規則性は低い。個々のクラスターは周辺が 6 個のクラスターに囲まれているが、クラスター間に長距離相関は存在しない²³⁾。このことは、クラスター間にかなりの引力があり、形成された単分散クラスターがこの引力により自発的に凝集し、一度凝集すると動けなくなって、配列構造が固定されてしまうことを意味する。ところがこの C19F17 とは分子的に混合しない膨張膜形成物質 (C₁₀F₂₁COOH) を 10 モル% 添加して展開すると、この単分散クラスターのみごとな 2 次元規則配列を実現できる²⁶⁾。Fig. 4 (B) にその AFM イメージを示す。挿入は、このイメージの 2 次元 FT 図であるが明確な六点スポットを示し、数百 nm を越える長距離の相関があり、単分散クラスターの規則的な 2 次元最密充填構造を表している。これは、添加された膨張膜形成物質がクラスター間に入り、クラスター間の凝集力を弱め、クラスターの再配列を可能にしたからである。

このような単分散の nm サイズ分子クラスターの形成は、部分フッ素化長鎖脂肪酸という特殊な分子の特殊なケースかもしれない。しかしこの例のように何らかの理由で展開後に形成される分子クラスターの大きさが制限され、その後の融合が進まないか進み難いことがあると

すれば、同様な構造を観測できる。例えば Chi らは、下層水中に polyethyleneimine のような水溶性ポリカチオンを溶解し、この上にステアリン酸を展開すると、ステアリン酸とポリカチオンとの間のポリイオンコンプレックスが nm サイズのクラスターを形成することを報告している²⁷⁾。クラスターのサイズを決めているのは、ポリカチオンの分子量であるが、このクラスターは圧縮により相転移類似の機構で融合を始める。

Eisenberg らは、スチレンとイオン解離性成分とのブロック共重合体が、展開単分子膜中で数十 nm の規則構造を形成することを報告し、これらの構造を surface micelle と呼んでいる²⁸⁾。ここでサイズを決めているのはブロック共重合体のブロックの分子量である。しかしこの構造は要するにブロック共重合体の、2次元のミクロ相分離の結果であり、ミセルという名称は適当ではない。むしろ筆者等の単分散ナノクラスターの方が、表面ミセルと呼ぶにふさわしい構造をしている。

最近佐野らは、安定な単分子膜を形成するにはアルキル基が短く、結晶として析出するには長すぎるアゾベンゼンカルボン酸誘導体について、水面に展開し、マイカ上に移行して AFM で観察すると、幅 80 nm、長さ 100 μm におよぶテープ状の組織が形成されることを見出した²⁹⁾。このテープ状組織をさらに拡大して観察すると、数十 nm のクラスターが特異的に凝集してテープ状構造を形成している。クラスターもそれが凝集したテープも展開の過程で形成されており、あとから時間とともに構造が発達したものではない。佐野らはクラスターの凝集に対する金属イオンの効果を検証し、2次元の Schulze-Hardy の法則で説明を試みている。しかしクラスターそのものの形成の起源については明確な説明が与えられていない。末崎らが、筆者らの単分散ナノクラスター形成の理由を説明するために、膜分子間の電気的反発とラインテンションのバランスでクラスターのサイズが決まるという理論を提出したが、筆者らの系よりもむしろ佐野らの系のクラスター形成にこれが当てはまるかもしれない³⁰⁾。

4. お わ り に

最近の分子膜形成のダイナミクスに関する研究を概観したが、筆者の調査能力不足から、多くの重要な研究を見逃していそうである。お気づきのかたはご連絡頂けると大変ありがたい。溶液中では溶媒のおかげで2種類の膜物質が分子的に均一に混合しているが、単分子膜中では相分離を起こすような系では、nm サイズから μm サイズのミクロ相分離構造がみられる。最近研究が始まった分野であり、これについては別の機会に譲りたい。Fig. 3 の分子構造図を計算してくれた上原忠夫教授に感謝し

たい。また、関係の研究を遂行してくれた飯村兼一助手はじめ多くの大学院生に感謝したい。

文 献

- 1) 加藤貞二：油化学 **49** (印刷中).
- 2) H. Ohnishi, Y. Iwasawa: *Langmuir* **10**, 4414 (1994).
H. Ohnishi, K.-I. Fukui and Y. Iwasawa: *Colloids Surf. A* **109**, 335 (1996).
- 3) A. Suzuki and A. Koma: *Jpn. J. Appl. Phys.* **35**, L 254 (1996) **36**, 4061 (1997); *J. Appl. Phys.* **84**, 268 (1998).
- 4) 多田博一, 小間 篤: *表面科学* **14**, 452 (1993).
- 5) M. Hibino and I. Hatta: *Jpn. J. Appl. Phys.* **34**, 610 (1995), **34**, 3354 (1995), **34**, 4930 (1995).
- 6) M. Hibino and I. Hatta: *Thin Solid Films* **273**, 272 (1996).
- 7) M. Hibino and I. Hatta: *Thin Solid Films* **281/282**, 594 (1996).
- 8) M. Kunitake and K. Itaya: *Langmuir* **11**, 2337 (1995), **13**, 1607 (1997); *J. Electroanal. Chem.* **405**, 245 (1995).
- 9) M. Kunitake and K. Itaya: *Langmuir* **13**, 1607 (1997).
- 10) A. Ohira and M. Kunitake: *J. Electroanal. Chem.* **472**, 163 (1999).
- 11) K. Tamada and M. Hara: *Langmuir* **13**, 1558 (1997).
- 12) G. Hähner and M. Grunze: *Langmuir* **9**, 1955 (1993).
- 13) N. Nishida and M. Hara: *Jpn. J. Appl. Phys.* **36**, 2379 (1997).
- 14) K. Iimura and T. Kato: *Thin Solid Films* (accepted).
- 15) K. Iimura and T. Kato: *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **69**, 1201 (1996).
- 16) K. Ijio and M. Shimomura: *Supramol. Sci.* **5**, 331 (1998).
- 17) D. Blaudez and B. Desbat: *Appl. Spectrosc.* **47**, 869 (1993); *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **92**, 525 (1996).
- 18) Y. Ren and T. Kato: *J. Chem. Phys.* (submitted).
- 19) Y. Ren, K. Iimura and T. Kato: *Chem. Phys. Lett.* **325**, 503 (2000), *Langmuir* (submitted).
- 20) K. Kjaer and H. Möhwald: *J. Phys. Chem.* **93**, 3200 (1989); H. Möhwald and R. Kenn: *Thin Solid Films* **210**, 577 (1992).
- 21) G. Fragneto and J. Penfold: *Science* **267**, 5198 (1995).
- 22) T. Kato and K. Iimura: *Thin Solid Films* **178**, 37 (1989); *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **62**, 2492 (1989).
- 23) T. Kato and K. Iimura: *Thin Solid Films* **273**, 232 (1996); *Langmuir* **14**, 1786 (1998).
- 24) Y. Ren, K. Iimura and T. Kato: *J. Chem. Phys.* **113**, 1162 (2000).
- 25) 小川晶子, 加藤貞二: 第51回コロイドおよび界面化学討論会予稿, 2 P 26 (1998); T. Kato, Y. Ren and K. Iimura: *J. Colloid Interface Sci.* (submitted).
- 26) T. Kato and M. Ehara: *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **295**, 167 (1997).
- 27) L.F. Chi and H. Fuchs: *Thin Solid Films* **242**, 151 (1994).
- 28) A. Eisenberg and J. Zhu: *Macromolecules* **25**, 6547, 6556 (1992).
- 29) M. Sano and S. Shinkai: *Langmuir* **15**, 13 (1999); *J. Colloid Interface Sci.* **220**, 24 (1999).
- 30) H. Ichinose and Y. Suezaki: *Langmuir* **14**, 4705 (1999).