固液界面における陽イオン両親媒性分子集合体の AFM による力学的測定[↑]

最上理映・藤井政俊・加藤直

東京都立大学大学院理学研究科化学専攻 192 0397 東京都八王子市南大沢11

(2004年4月3日受付;2004年4月26日掲載決定)

Mechanical Properties of Molecular Assemblies of Cationic Amphiphiles Adsorbed at Solid/Liquid Interfaces

Rie MOGAMI, Masatoshi FUJII and Tadashi KATO

Department of Chemistry, Graduate School of Science, Tokyo Metropolitan University Minamiohsawa, Hachioji, Tokyo 192 0397

(Received April 3, 2004; Accepted April 26, 2004)

The aggregates properties of amphipathic molecules formed at solid-liquid interfaces are influenced by the environmental conditions: solution concentration, temperature, kind of counterion, etc. The effect of the counterions on the adsorbed aggregates was investigated by atomic force microscopy in surface force mode and in surface imaging mode for alkyltrimethylammonium salts (hexadecyltrimethylammonium bromide; CTABr, hexadecyltrimethylammonium chloride; CTACl) at silica-aqueous solution interfaces. The surface force data was analyzed by using DLVO theory. The aggregate of CTABr had smaller surface potential than that of CTACl, and thus, the dissociation degree for CTABr aggregate was lower than that for CTACl. The collapse pressure for CTABr aggregate was smaller than that for CTACl. Although adsorbed aggregates with circular projections were observed for both CTABr and CTACl, the diameter of the circles for CTABr was greater than that for CTACl. Therefore, the aggregates of CTABr on the surface were softer and larger than those of CTACl. It will be considered that the aggregates of CTABr and CTACl were formed with a hemimicelle adsorbed on a flat monolayer and an admicelle on a solid surface, respectively.

1.はじめに

両親媒性分子は一分子内に親水部位と疎水部位を併せ 持った分子である。そのため水溶液中ではミセルを始め, 様々な形態の分子集合体を形成することが知られてい る。これら水溶液中における集合体の形成は親水部位間 に働く斥力と疎水部位間に働く引力とのバランスで主に 決まっている。特に,親水部位がイオン性の場合,その イオンと結合している対イオンも分子集合体形成に大き な影響を及ぼす1~4)。

これまで吸着両親媒性分子集合体は,単分子膜や二分

子膜などの平坦な構造として取り扱われてきたが,溶液 中と同様に多様な形態をとることが明らかになってきて いる⁵⁻⁸)。さらに固/液界面で形成される集合体の形態 は,分子自身の特性に加え,溶液中における固体表面の 性質も大きな役割を持つため,分子と固体の組み合わせ によって異なる形態をとるなどの多様性がある。

水溶液中の分子集合体を直接個々に測定するのは困難 であるが,固体表面に固定化されている吸着層では直接 測定が可能である。中でもAFMは水溶液中で分子集合 体の形状をその場で観察できる点で大変有用であり,既 に固/液界面で形成される種々の集合体について形状観 察の報告がある^{9~11})。また,表面間力測定はイオン性両 親媒性分子集合体の形成において,特に重要な役割を果 たす集合体の表面電荷を測定するのに有効な方法^{12~14})

[†] 第 23 回表面科学講演大会 (2003 年 11 月 26 日~11 月 28 日) にて発表

E-mail: fujii-masatoshi@c.metro-u.ac.jp

であるばかりでなく 吸着集合体に圧力をかけることで, 集合体の力学的特性の情報も得ることができる^{15,16}。

本研究では吸着集合体の形状観察に加え,AFMによ る表面間力測定を行い,吸着層表面の荷電状態や吸着層 の圧縮強度から,対イオン種が吸着構造に与える影響に ついての知見を得ることを目的とした。固体表面として はAFM測定に適切な表面粗さがナノメーター程度であ る平坦な表面を作成できる熱酸化シリコンを用いた。ま た,この表面は親水性で水溶液中では負の電荷を帯びる ので,吸着させる両親媒性分子には陽イオン性のものを 用いた。

2.実 験

2.1 試料

液中で形成される分子集合体の形態観察と力測定は原 子間力顕微鏡(NanoscopeII, Digital Instruments, USA)を 使用した液中その場測定により行った。吸着分子集合体 の形態観察には軟らかいバネ定数(k=0.06 N/m)のカ ンチレバーを用いたソフトコンタクト法によった¹⁷)。表 面間力測定には硬いバネ定数(k=0.56 N/m, 0.528 N/m) を持つカンチレバーを使用し,チップ(Si₃N₄)にシリ カ球(r=3.6 µm;(株)トクヤマ)を接着してコロイド プローブ¹⁸とした。接着にはエポシキ樹脂(Epikote 104; 油化シェルエポキシ(株))を用いた。表面間力測定に 使用するカンチレバーのバネ定数は質量付加法¹⁹により 各々決定した。各プロープは使用直前にUV-O₃クリー ナー(日本レーザ電子(株))で15分間親水・清浄化し た。表面間力測定における試料台の移動速度は10 nm/s とし,測定は溶液注入1時間以上放置の後に行った。

基板にはシリコンウエハ(信越半導体(株))を用い, まず75~80 でSC1洗浄(H₂O:H₂O₂:NH₄OH=5:1: 1 in vol%)を7分間行った後,純水ですすいだ。続い て75~80 でSC2洗浄(H₂O:H₂O₂:HCl=6:1:1 in vol%)を11分間行い,さらに純水ですすいだ後,フッ 化水素酸水で酸化膜をエッチングした。その後,1000

で熱酸化(酸素流量 50 ml/min)を 3.0 時間行い 200 nm の酸化膜を成長させた。測定直前に再び SC 1, SC 2 洗 浄を行い,表面の親水化・清浄化を行った。水中観察の AFM 像より解析した表面粗さは rms = 0.23 ± 0.02 nm で あった。

長鎖アルキルトリメチルアンモニウム塩にはアルキル 鎖 長 16の Hexadecyltrimethylammonium bromide (C₁₆H₃₃ N(CH₃)₈Br: CTABr;東京化成工業(株))と Hexadecyltrimethylammonium chloride (C₁₆H₃₃N(CH₃)₈Cl: CTACl; 東京化成工業(株))をアセトンから2回再結晶して用 いた。測定に用いた水溶液濃度は共に 5.0 mM である。

2.2 解析

溶液中で帯電した表面間距離 D の二表面間に働く全 相互作用エネルギー W_{to}(D)は DLVO 理論より分散力 相互作用エネルギー W₄(D)と拡散電気二重層相互作用 エネルギー W₄(D)の和(1)で表せる。

 Wto(D)=W(D)+W(D)
 (1)

 電解質中の帯電二平面間に働く拡散電気二重層相互作用

 は電解質濃度(デバイ長 κ^{-1}),表面電位 Ψ s,から非線

 形 Poisson-Boltzmann 方程式を数値解析することにより

 求めることができる²⁰)。また,媒質中の二平面間に働く

 分散力相互作用エネルギーは Hamaker 定数 A を用いる

 と

 $W_{d}(D) = -A/12 \pi D^{2}$ (2)

と表せる。Derjaguin 近似²¹は曲面を持つ物体間に働く 力と平行平面間に働く単位面積あたりのエネルギーとを 関係づけることができ,半径Rのコロイドプローブを 用いた表面間力の測定系では,球と平板間に働く力F (D)は全エネルギーWto(D)を用いると

F(D)=2πRWto(D) (3) で表せる。

以上の関係より,測定によって得られた力 F(D) に Derjaguin 近似式(3)を適用し,表面電位 ¥s をパラメ ータとした DLVO 理論式でフィッティングした。

3.結果と考察

3.1 力測定

無機塩で特異な吸着構造体を形成しない KCl の 2.0 mM 水溶液中における表面間力 (\mathbf{F} D))の表面間距離 (D)依存性を Fig.1 に示す。表面間距離が短くなるに 従い斥力が徐々に増加している。得られた表面間力の距 離依存性を Ψ s をパラメータとして 5 nm から 20 nm の 範囲で DLVO-フィットさせた。その際,デバイ長(κ^{-1}) は水溶液濃度より算出した値(6.8 nm), プローブ半径 (\mathbf{R})は光学顕微鏡により計測した値(3.6 µm)を用い た。また,Hamaker 定数は石英/水/石英の値 0.83 × 10⁻²⁰ J²²)を基準とした。その結果, Ψ s = 70 mV で実験結果を 良く再現することができた。ここで,Grahameの式(4)²¹) を用い表面電位から水中におけるこの基板表面の電荷密 度を求めると 9.58 × 10⁻³ Cm⁻² となった。

 $\sigma = \sqrt{(8 \epsilon \epsilon_0 kT)} \sinh(e\Psi s/2 kT)/C$ (4) これより,使用しているシリカ表面は表面水酸基密度が 高い表面であることが確認された。

5 mM CTACI の表面間距離が大きい領域では同じデバ イ長²³ 濃度に設定した KCI 水溶液中とほぼ同じ挙動を した(Fig. 1)。しかし,表面間距離が短くなるに従い, 無機塩中に比べより大きな斥力が働く。さらに試料台を



Fig. 1. Force-separation curves between colloidal silica probe and oxidized silicon plate in 2 mM KCl () and 5 mM CTACl () aqueous solutions. Separation at zero point is taken from the region of constant compliance, and thus corresponds to probe-plate contact.



Fig. 2. Schematic illustration of surface contact. S₁ is the surface position of the adsorbed-layer. S₂ is the solid surface position at both the adsorbed layers contacted each other.



Fig. 3. Force-separation curves in a) 5 mM CTABr and b) 5 mM CTACl aqueous solutions. The separation at zero point is set at the surface position of the adsorbed layer. The upper curves were calculated from DLVO theory assumes interaction at constant surface charge and the lower curves at constant surface potential.

上昇させ表面に大きな圧力を加えると,表面間距離が突 然減少する現象(Jump-in)が起こる。この挙動は,プ ロープ・平板表面それぞれに吸着した分子が表面間に加 わる圧力に耐えられなくなり,接触領域から排出された ためである(Fig.2)。したがって,表面に吸着層がある 場合の DLVO フィッティングでは,表面位置は固体の 表面位置ではなく,吸着層の最表面 S1(Fig.2)が表面 位置になる。しかし,力測定の結果だけからは,吸着層 の表面位置をあらかじめ決定することができないため, Ψs に加え表面位置もフィッティングパラメータとした。 また,Hamaker 定数にはオクタン/水/オクタンでの 0.41×10⁻²⁰ J²² を用いた(Fig.3)。フィッティングによ リ求まった吸着層の表面位置 S1 と固体の表面位置 S2 との差が表面に吸着している膜厚に相当する。

CTABrとCTACIのフィッティングの結果を Table 1 にまとめた。CTABr, CTACI それぞれの表面位置の差 は5.65 および 5.25 nm であった。したがって,吸着膜 の厚さはそれぞれ 2.83 nm, 2.63 nm となり CTABrの方 がやや厚い吸着膜を形成していた。これらの値は種々の 測定手段(表面間力測定装置,中性子反射,楕円偏光解 析など)によって得られた負電荷を持つ固体表面での吸 着膜の厚さ^{6,24~27}とほぼ一致している。得られた吸着 層の厚さは炭素数 16 のアルキル鎖が伸びきったときの 長さ(約 2 nm)より長いため,吸着膜は分子一層より

Table 1. Solution conditions and fitting results of DLVO theory.

Sample	C/mM	κ - $^1/\mathrm{nm}$	$\Psi s/mV$	$\sigma/10^{-3}$ Cm ⁻²	Shift/nm
KCl	2.0	6.8	70	9.58	
CTABr	5.0	8.4	62	7.41	5.65
CTACl	5.0	6.9	60	8.74	5.25

 Table 2.
 Adsorbed aggregate thicknesses, mechanical properties and surface morphologies.

Sample	Thickness/nm	F/nN	P ₀ /10 ⁷ Pa	a/nm	Separation/nm
CTABr	2.83	21.8	6.25	13	69
CTACl	2.63	32.3	7.13	15	58

厚い形態を持った分子集合構造をとっていることになる。

表面電位はそれぞれ 62 mV, 60 mV であった。水溶液 のデバイ長を Pashley and Ninham²³による式を用いて算 出した結果(κ_{Br}^{-1} =8.4 nm, κ_{Cl}^{-1} =6.9 nm)を元に表 面電荷密度を計算すると,それぞれ7.41×10⁻³Cm⁻², 8.74×10⁻³Cm⁻²となった。これらの値から得られた解 離度はそれぞれ0.023,0.027 であった。これまで報告さ れている値(CTABr:0.04¹⁴),CTACl:0.06²⁸))と同程度 の低い値を示している。cmc 近傍濃度におけるそれぞれ のミセルの解離度(CTABr:0.2,CTACl:0.36²⁹))に比 べ,吸着表面ではほとんど解離せずに集合体を形成して いることがわかる。曲率が小さく平面状に膜が形成され ている場合 Packing parameter²¹の観点からは解離度が小 さく静電反発が抑制されていることが期待される。

Br イオンと Cl イオンを比較すると,電気陰性度がよ リ小さな Br の方がイオン化しにくく解離度が低い。こ れは水溶液中のミセル表面ばかりでなく,吸着分子集合 体の表面にも当てはまるため,Br 塩の解離度の方が低 くなっていることも妥当である。

Jump-in の時の力は,吸着膜が圧力に耐え切れず崩壊 して排斥される圧力,すなわち崩壊圧(分離圧)に対応 している。吸着膜崩壊によるJump-in 現象は通常の先端 が鋭い探針を用いた場合良く観察されるが,先端曲率が 不明なため定量的な評価ができない。一方コロイドプロ ープでは曲率半径がわかっているため定量的な評価がで きる。Jump-in 時の値にはばらつきがあるものの,CTACI の方が CTABr に比べより大きな力まで耐え,崩壊圧が 大きい傾向があった。シリカ球のみが外部圧力の作用で 弾性変形し,基板側は変形しないものと仮定した Hertz の接触理論では接触面の中心部の圧力 Po は加えた力 F を用いて

P₀ = 1.5 F/πa² (5) とあらわせる。ここで a は変形による接触半径であり, シリカ球の半径 R,シリカの体積弾性率 K(3.69×10¹⁰ Pa;溶融石英³⁰⁾)と

a³ = RF/K (6) の関係がある。計算の結果,崩壊時の中心圧力 P₀ は CTABr で 6.25 × 10⁷ Pa, CTACl で 7.13 × 10⁷ Pa となった (Table 2)。また,その際の接触半径はそれぞれ 13 nm と 15 nm であった。これらの崩壊圧は,境界潤滑にお ける油膜の耐圧力に匹敵する値であり,境界潤滑のモデ ル系として利用できる可能性がある。

表面間力を精密に測定できる表面間力測定装置(SFA) を用いた表面吸着層の研究も数多く行われている。しか し,SFAでは接触面積が数百 µm² に及ぶため,高い圧 力をかけることが難しく,崩壊する圧力を見出すことが できていないため,コロイドプローブ法による崩壊圧測 定が有用である。

3.2 表面モルフォロジー

ソフトコンタクトモードで水溶液中の基板表面を AFM 観察した像を Fig.4に示す。画像のサイズは全て 200 nm × 200 nm である。また,得られた AFM 画像に対 し,傾き補正以外の処理は施していない。基板の表面粗 さを評価するために 1.45 mM KCI 水溶液中,コンタク トモードで観察した結果,全体的なモルフォロジーはソ フトコンタクト像(Fig.4a))と同様に全体に大きなう ねりがあるもののその高低差は小さかった。また,短い 周期での凹凸はほとんど見られず全体的に平坦で,rms 値は 0.23 ± 0.02 nm であった。

両親媒性分子が吸着した表面の像は,それぞれ Fig.4 b)が Br 塩水溶液中のもの, Fig.4c)が Cl 塩水溶液中 のものである。両画像とも KCl 水溶液中でのモルフォ ロジー(Fig.4a))と異なり,粒状の構造体で覆われて いる。これらの形状は S. Manne らが報告した⁹ cmc 以上 の CTABr 水溶液中の酸化シリコン表面で観察された形 状と同様のものであり,酸化シリコン表面で形成された 半球状のミセルであるヘミミセル,もしくは球状ミセル



Fig. 4. AFM images in a) 1.45 mM KCl b) 5 mM CTABr and c) 5 mM CTACl aqueous solutions under the soft contact and the deflection mode. The image sizes are 200 nm × 200 nm. The inset of each image is the autocorrelation pattern.

が表面に吸着したアドミセルと推察される^{10,31,32})。

自己相関処理像(各像中の右上図)を解析した結果, どちらの吸着像も近距離秩序性があり,それぞれの最近 接ピーク間距離はBr塩では6~9 nm Cl塩では5~8 nm であった。したがって,Br塩のピーク間距離の方が大 きく,大きな分子集合体を形成している。ピーク間距離 がBr塩の球状ミセルの直径(5~6 nm³³⁾)とほぼ同じ であることから,どちらの構造体もミセルが基本となっ た構造をとっているものと思われる。

また, Cl 塩の画像には粒状の構造の背景に長周期の 構造がある。この構造は, KCl 水溶液中での像(Fig. 4 a)) の形状に類似している。 Cl 塩では吸着層の厚さが薄い, もしくは基板の形状がよく反映される形態で覆われてい るものと思われる。一方, Br 塩の像にはそのような構 造は見られず,基板の形状を覆い隠す形態で吸着層が形 成されていることが予想される。

3.3 吸着層の構造

モルフォロジー観察の結果より、どちらの表面も最外層には半球状の分子集合体が形成されていることがわかる。力測定より得られた吸着層の厚さは、CTABrの方が少し厚いがほぼ二分子層に相当する厚さである。したがって、基板に接している内層の構造はFig.5に示す2種類が考えられる³¹⁾。それぞれ、単分子層の上に半球状のヘミミセルが乗っている構造a)、ミセルがほぼそのままの形で基板上に乗っている構造b)である。CTACIの表面観察において、粒状の構造の背景に基板の構造に似た形状が観察された点から、CTACIでは表面を一様に覆ってしまう構造ではなくミセルが少し間隔を空けて吸着したアドミセル構造(Fig.5b))をとっていることが考えられる。一方、CTABrでは基板の形状が反映されないため、全面にわたり親水基を固体に向けて吸着した単分子層が固体表面の粗さを吸収し、その上にへミミ



Fig. 5. Schematic models of adsorbed molecular assemblies for CTABr (hemimicelle adsorbed on a flat mono-layer) a) and CTACl (admicelle) b).

セルが吸着した構造(Fig. 5 a))をとっているものと思われる。同一濃度でのミセル会合数は,解離度がより大きく極性部の分子間斥力が大きい CTACIの方が CTABr に比べ約10%少なく²⁹⁾ミセル半径も小さい。力測定から得られた吸着層の崩壊圧も CTACIの方が CTABr に比べ大きく,小さく稠密な構造をしている CTACIのアドミセルが圧力に対し強いこととも矛盾しない。

対イオン種によるこれらの違いの主な要因は,対イオ ンの両親媒性分子の極性部位に対する解離度の違いにあ る。ミセルでこれまで考察されてきた事象と同様に,固 液界面でも解離度による違いが集合体の形態に影響を及 ぼしていることがわかった。

文 献

 L. Sepulveda and J. Cortes: J. Phys. Chem. 89, 5322 (1985).

- J.E. Brady, D.F. Evans, G.G. Warr, F. Grieser and B.W. Ninham: J. Phys. Chem. 90, 1853 (1986).
- B.W. Ninham and V.V. Yaminsky: Langmuir 13, 2097 (1997).
- V.K. Aswal and P.S. Goyal: Phys. Rev. E 67, 051401 (2003).
- D.C. McDermott, D. Kanelleas, R.K. Thomas, A.R. Rennie, S.K. Satija and C.F. Majkrzak: Langmuir 9, 2404 (1993).
- D.C. McDermott, J. McCarney, R.K. Thomas and A.R. Rennie: J. Colloid Interface Sci. 162, 304 (1994).
- J.C. Schulz, G.G. Warr, P.D. Butler and W.A. Hamilton: Phys. Rev. E 63, 041604 (2001).
- I. Burgess, M. Li, S.L. Horswell, G. Szymanski, J. Lipkowski, J. Majewski and S. Satija: Biophy. J. 86, 1763 (2004).
- 9) S. Manne and H.E. Gaub: Science 270, 1480 (1995).
- V. Subramanian and W.A. Ducker: Langmuir 16, 4447 (2000).
- S.B. Velegol, B.D. Fleming, S. Biggs, E.J. Wanless and R.D. Tilton: Langmuir 16, 2548 (2000).
- R.G. Horn, D.T. Smith and W. Haller: Chem. Phys. Lett. 162, 404 (1989).
- 13) P. Richetti and P. Kékicheff: Phys. Rev. Lett. 68, 1951 (1992).
- C.J. Drummond and T.J. Senden: Colloid Surf. 87, 217 (1994).
- T. Kan-no, M. Fujii, K. Fukada, T. Kato and T. Seimiya: J. Surf. Sci. Soc. Jpn. 17, 423 (1996).
- 16) T. Kan-no, M. Fujii and T. Kato: "Studies in Surface Science and Catalysis, Proceedings of the International Conference on Colloid and Interface Science", ed. by Y. Iwasawa, N. Oyama and H. Kunieda (ELSEVIER SCI-ENCE B.V., Amsterdam, 2001) p. 857.
- 17) W.A. Ducker and E.J. Wanless: Langmuir 12, 5915

(1996).

- 18) W.A. Ducker, T.J. Senden and R.M. Pashley: Nature 353, 239 (1991).
- J.P. Cleveland, S. Manne, D. Bocek and P.K. Hansma: Rev. Sci. Instrum. 64, 403 (1993).
- D.Y.C. Chan, R.M. Pashley and L.R. White: J. Colloid Interface Sci. 77, 283 (1980).
- J.N. Israelachvili: "Intermolecular and Surface Forces, 2nd. Ed." (Academic Press, San Diego, 1991).
- D.B. Hough and L.R. White: Adv. Colloid Interface Sci. 14, 3 (1980).
- 23) R.M. Pashley and B.W. Ninham: J. Phys. Chem. 91, 2902 (1987).
- R.M. Pashley and J.N. Israelachvili: Colloid Surf. 2, 169 (1981).
- 25) R.M. Pashley, P.R. McGuiggan, R.G. Horn and B.W. Ninham: J. Colloid Interface Sci. **126**, 569 (1988).
- P. Kékicheff, H.K. Christenson and B.W. Ninham: Colloid Surf. 40, 31 (1989).
- 27) M.W. Rutland and J.L. Parker: Langmuir 10, 1110 (1994).
- 28) P.J. Scales, F. Grieser, T.W. Healy, L.R. White and D.Y. C. Chan: Langmuir 8, 965 (1992).
- N.M. van Os, J.R. Haak and L.A.M. Rupert: "Physicochemical Properties of Selected Anionic, Cationic and Nonionic Surfactants." (Elsevier, The Netherlands, 1993).
- D.R. Lide: "CRC Handbook of Chemistry and Physics, 72nd Edition" (CRC Press, INC., Boston, 1991).
- 31) J.-F. Liu and W.A. Ducker: J. Phys. Chem. B 103, 8558 (1999).
- 32) J.-F. Liu, G. Min and W.A. Ducker: Langmuir 17, 4895 (2001).
- 33) S.S. Berr, E. Caponetti, J.S.J. Johnson, R.R.M. Jones and L.J. Magid: J. Phys. Chem. **90**, 5766 (1986).