分光便利帳

ラングミュア・ブロッジェット膜の FTIR スペクトル*

1 分子中に親水基と疎水基(長い炭化水素鎖)とを共に含む両親媒性物質を水面上に展開し圧縮すると配向単分子膜ができる。約50年前に、米国GE社のI. LangmuirとK.B. Blodgettは、この配向単分子膜をそのままの状態ですべて板上に積み重ねる技術を開発した^{1,2)}。ラングミュア・ブロッジェット膜(LB膜)と呼ばれるこの膜は、高度の分子秩序性をもつとともに、厚さ・組成・分子配向が比較的容易に制御できるという分子組織体としての特長と、それから期待される(電子デバイスやレジスト膜などとしての)諸機能とのために、最近特に注目を集めており、その基礎としての膜のキャラクタリゼーションが関心をもたれている。そのための手段としては多くの方法があるが、中でもFTIR分光法は、分子の構造や配向に関する直接的な情報を高感度で与える点で高く評価されている。特に最近では、薄膜測定技術の発達と相俟って、単分子膜の測定さえも可能となってきた。ここではLB膜のFTIRスペクトルに関する新しい動向と、それによって得られた結果とを簡単に紹介する。

最近著者らはGe板上にステアリン酸のLB膜を1, 2, 3, 5 および9層移し取り、FTIR-ARTスペクトル(入射角45°, 全反射25回, 分解能4cm⁻¹, 積算5000

回)を測定して、層数による膜の構造変化を検討した³⁾。得られたスペクトルをFig. 1に示す。層数の増加につれてバンド強度が直線的に増大するほか、スペクトル自身に変化が見られる。例えば1470cm⁻¹附近に現われるCH₂はさみ振動は、1層膜では1本のバンドを与えるのに対し、3層膜以上では2本に分裂する。2層膜では構造をもった1本のバンドが得られるが、2層膜のスペクトルから1層膜のそれを差し引いて得られる第2層膜のバンドは明らかに2本となる。このことは第1層膜では平面ジグザグ構造をとった炭化水素鎖が六方晶型のパッキングをして、結晶のc軸に沿った分子軸のまわりで自由な回転をしているのに対し、第2層膜以上では斜方晶型のパッキングをして、分子鎖面が(c軸方向から見ても)互い違いに交差していることを示している。このことは同時に、第1層膜では分子軸がGe面に対してほぼ垂直に配列していることを示し、第2層膜以上では(単斜晶系として)約60°傾いていることを示している。

一方、1380~1180cm⁻¹に現われるCH₂たてゆれ振動のプログレッションバンドの波数は、第1および2層膜では、ステアリン酸のC=O結合とC_α-C_β結合とがシス構造をとった時のそれ⁴⁾と一致するが、第3層膜以上では、その他に、トランス構造によるバンド⁴⁾が1300cm⁻¹附近に現われ始め、層数とともに強度を増す。このことは、ステアリン酸のLB膜では第2層と第3層の間で始めて水素結合によるリングダイマーが形成されるようになり(Fig. 2)、プロトンの移動によるシストランス間の構造変化が起り得るようになることとよく対応する。以上の議論から、ステアリン酸LB膜の最初の数層はFig. 2に図示した構造をもつものと結論できる。

Fig. 1. ステアリン酸LB膜(1, 2, 3, 5, 9層)のFTIR-ATRスペクトル³⁾

Fig. 2. ステアリン酸LB膜の配列モデル³⁾

* FTIR Spectra of Langmuir-Blodgett Films

なお、1層のステアリン酸 LB 膜では C=O 伸縮振動バンド (1700 cm^{-1}) 附近が全く現われず、2層以上でのみ現われる (Fig. 1)。この原因は今のところ明らかでないが、一つの可能性として、C=O の振動双極子が、Ge 面上でのイメージ双極子と打ち消しあう⁵⁾ことが考えられる。

さらに著者らは、これら有機薄膜の ART スペクトルをより高感度で測定する試みの一つとして、ステアリン酸 LB 酸に表面電磁波法 (Surface Electromagnetic Wave Spectroscopy)^{6,7)}を適用した。前述の Ge の ART プリズムにステアリン酸の単分子 LB 膜を移し取り、その上に島状の Ag (または Au) を蒸着したところ、ステアリン酸が一部 Ag 塩 (または Au 塩) に変化し、その分子振動のうち、遷移モーメントが金属表面に垂直な成分だけが数十倍の強度増大を示すことがわかった⁸⁾。

一方、米国 IBM の Rabolt らは反射・吸収法 (Reflection-Absorption Spectroscopy) を用いてアラキジン酸カドミウム LB 膜の赤外スペクトルを測定した^{9,10)}。結果の一例を Fig. 3 に示す。(a) は6層膜の反射・吸収スペクトル、(b) は18層膜の透過スペクトルである。両者を比較して明らかのように、 CH_2 伸縮振動 (2919 と 2850 cm^{-1})、 COO^- 逆対称伸縮振動 (1544 cm^{-1})、 CH_2 はさみ振動 (1474 cm^{-1}) など、平面ジグザグ構造をとった分子の長軸に垂直な遷移モーメントをもつバン

ドはいずれも (b) の透過スペクトルで強く、 COO^- 対称伸縮振動 (1432 cm^{-1})、 CH_2 たてゆれ振動のプログレーションバンド ($1380\sim 1180\text{ cm}^{-1}$) など、分子の長軸に平行な遷移モーメントをもつものはいずれも (a) の反射・吸収スペクトルで強い。この事実は、反射・吸収スペクトルにおける表面選択律を考慮すると、分子軸が膜面にはほぼ垂直に立っていることを示すものと思われる。

彼らはさらに、室温から 125°C まで加熱する過程での反射・吸収スペクトルの変化を追跡した結果¹⁰⁾、炭化水素鎖の無秩序化は 60°C 附近で始まって 110°C の融点まで徐々に進行し、融点以上で特に顕著になるのに反し、 COO^- 基に関する秩序性は融点まで持続され、そこで始めて失われることがわかった。

最近 LB 膜の機械的・熱的強度を増す立場から、さらにはフォトレジストとしての応用の立場から、ジアセチレン長鎖誘導体の LB 膜に紫外線などを照射して、重合させる試みが盛んである。Fig. 4 A は 13-8 ジアセチレンのカドミウム塩 $\{\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-(\text{CH}_2)_8\text{COO}\}_2\text{Cd}$ の LB 膜の反射・吸収スペクトル (a) と透過スペクトル (b) である¹¹⁾。ここではアラキジン酸カドミウム LB 膜の両スペクトル (Fig. 3 (a) および (b)) 間にみられたような、各バンド強度の明確な分離はみられない。このことは分子が全体として膜面に垂直に立っていないことを意味するが、 CH_3 伸縮振動バンド (2962 と 2877 cm^{-1}) が Fig. 4 A(a) の反射・吸収スペクトルだけに現われて、

Fig. 3. アラキジン酸カドミウム LB 膜の FTIR スペクトル⁹⁾
 (a) 6層膜の反射・吸収スペクトル (電氣ベクトルは膜面に垂直)
 (b) 18層膜の透過スペクトル (電氣ベクトルは膜面に平行)

Fig. 4. 13-9 ジアセチレンのカドミウム塩の FTIR スペクトル¹¹⁾

A: 紫外線照射前, B: 紫外線照射後

(a) 5 層膜の反射・吸収スペクトル (電気ベクトルは膜面に垂直)

(b) 6 層膜の透過スペクトル (電気ベクトルは膜面に平行)

(b) の透過スペクトルに全く現われないことから, メチル基を含む炭化水素鎖 ($\text{CH}_{13}\text{H}_{26}$) は膜面にはほぼ垂直で, 分子の他の部分が傾いているとみてよい。

この LB 膜に N_2 中で紫外線を 40 分間照射するとジアセチレン部分で重合が起り, Fig. 4 B の反射・吸収スペクトル (a) と透過スペクトル (b) を与える¹¹⁾, 重合前に比べてのスペクトル変化が著しく, しかも (a)・(b) スペクトル間の差が小さい。このことは, 重合によって

二つの炭化水素鎖部分に再配列が起り, それの (a)・(b) 両スペクトルへの寄与が同程度になったことを示している。今一つ興味深いのは, 紫外線照射後のスペクトルで CH 伸縮振動バンドが弱くなっていることで, 紫外線照射によって炭化水素鎖が切断されたことを示唆している。

以上の他に磷脂質の LB 膜に関する著者らの研究¹²⁾, アラキジン酸カドミウムに関する坪村らの研究¹³⁾, 種々の長鎖化合物の LB 膜と吸着膜との類似性に関する Sagiv らの研究^{14, 15)} などがあるが, 紙数の関係で説明を省略する。なお, ラマン分光法による LB 膜の研究も最近緒についたところで, 今後の発展が期待されている。

文 献

- 1) K. B. Blodgett: J. Am. Soc. **57**, 1007 (1935).
- 2) K. B. Blodgett and I. Langmuir: Phys. Rev. **51**, 964 (1937).
- 3) F. Kimura, J. Umemura, and T. Takenaka: Langmuir **2**, 96 (1986).
- 4) S. Hayasni and J. Umemura: J. Chem. Phys. **63**, 1732 (1975).
- 5) H. Lüth: Festkörperproblem/Advances in Solid State Physics, Ed by J. Treusch (Braunschweig, 1981).
- 6) A. Hartstein, J. R. Kirtley, and J. C. Tsang: Phys. Rev. Lett. **45**, 201 (1980).
- 7) A. Hatta, T. Ohshima, and W. Suëtaka: Appl. Phys. **A29**, 71 (1982), **A35**, 135 (1984).
- 8) T. Kamata, A. Kato, J. Umemura, and T. Takenaka: in preparation.
- 9) J. F. Rabolt, F. C. Burns, N. E. Schlotter, and J. D. Swalen: J. Chem. Phys. **78**, 946 (1983).
- 10) C. Naselli, J. F. Rabolt, and J. D. Swalen: J. Chem. Phys. **82**, 2136 (1985).
- 11) J. F. Rabolt, B. Hupfer, and J. D. Swalen: private communication.
- 12) E. Okamura, J. Umemura, and T. Takenaka: Biochim. Biophys. Acta **812**, 139 (1985).
- 13) T. Ohnishi, A. Ishitani, H. Ishida, N. Yamamoto, and H. Tsubomura: J. Phys. Chem. **82**, 1989 (1978).
- 14) R. Maoz and J. Sagiv: J. Colloid Interface Sci. **100**, 465 (1984).
- 15) J. Gun, R. Iscovici, and J. Sagiv: J. Colloid Interface Sci. **101**, 201 (1984).

(京都大学化学研究所 竹中 亨*)

* Tohru TAKANAKA

Institute for Chemical Research, Kyoto University, Uji, Kyoto-fu 611