総 説

固体表面へ吸着した界面活性剤分子の
吸着状態と表面状態

藤 井 政 俊

東京都立大学理学部

(〒192-03 東京都八王子市南大沢 1-1)

Adsorption States and Surface Conditions of Surfactants on Solid Surfaces

Masatoshi FUJII

Department of Chemistry, Faculty of Science, Tokyo Metropolitan University

(1-1 Minamioosawa, Hachiohji-shi, Tokyo, 〒192-03)

Abstract : This review describes recent developments in the characterization of the adsorbed layer and the adsorption feature of ionic surfactant molecules on solid surfaces. Attention was especially paid to the nano-scale and *in situ* measurements. The ionic surfactants adsorbed on polar solid surfaces, *e.g.*, silica and mica, interact with both the solid surface and adsorbed molecules each other. Therefore, various structures of aggregate form on the solid surface based on the contribution of these interactions. The information about the structure and the feature of the aggregated ionic surfactants on the solid surface is reviewed together with the newly developing experimental techniques, especially focused on scanning force microscope.

Key words : adsorption, ionic surfactant, aggregation, nano-scale, SPM

1 はじめに

固体表面への溶質分子の吸着は電極反応、不均一触媒反応など固体表面を利用した反応で重要な現象・過程の一つであるばかりではなく、有益な機能を有した分子を積極的に固体表面に吸着させることにより、本来固体表面が持っていない機能を固体表面に付加する表面改質の素過程としても大変重要である。

吸着分子を界面活性剤に限っても、コロイド粒子の安定化に代表される固体表面改質を始めとして、マイクロエレクトロニクス、肺医学、化学分離、油回収、高分子化学、材料科学など応用例は多岐にわたっている。このため、固体表面への界面活性剤分子の吸着状態の理解は、これらを工業的に応用する上で大変重要な課題となっている。

しかし、吸着した界面活性剤分子が固/液界面で形成する凝集構造は、ミセルなど水溶液中でとる構造と異なり、分子/水の相互作用に加えそれぞれが固体表面との間に働く相互作用によっても支配されているため、より複雑な現象となることが予想される。従って、界面活性剤分子が固体表面という場のもとで示す凝集構造が、固体表面からの相互作用とどのようにかかわっているかの解

明は基礎的にも大変興味深い課題である。

2 固体表面への溶質分子の吸着

2-1 吸着過程

吸着状態解明のための第一歩である吸着量測定には、粉末の吸着剤と界面活性剤溶液を混合し、混合前の溶液濃度と混合後の上層溶液の濃度の減少分から吸着量を求める方法がよく用いられてきた¹⁾。この方法を用いた種々の組み合わせの吸着剤/吸着物に関する研究が多数報告例されている。これらの研究結果より吸着等温線の挙動は、吸着分子と吸着固体の組み合わせの違いで大きく異なることが明らかになっている。一般に、界面活性剤は大きくイオン性と非イオン性に区別されており、イオン性界面活性剤はさらにカチオン性とアニオン性とに分けられている。一方の固体表面も、まず親水表面と疎水表面とに、さらに親水表面は+荷電を持つ表面と-荷電を持つ表面に分けられる。従って、これらの組み合わせ方の違いで分子/固体表面間に働く相互作用が異なり、それが吸着等温線の挙動の違いに反映されることが容易に想像できる。

疎水表面に対しては界面活性剤分子の疎水基による疎水性相互作用が主要因となって吸着が進み、界面活性剤

の極性にあまりかわることなく吸着状態が決定されていくと一般的に考えられている。実際、報告されている吸着等温曲線はおおむね Langmuir 型 (Fig. 1) になっており固体表面と分子の間に働く相互作用は主に 1 種類であるとしてよい。

固体表面が親水性の場合は、表面の荷電と界面活性剤の極性の符号の組み合わせの違いにより大きく挙動が異なる。固体表面と分子の極性が同じ符号であれば、疎水表面の場合とほぼ同様な Langmuir 型になる。一方、それぞれの極性が異符号の場合、一般的に吸着等温曲線は両対数プロットで 4 つの領域に分けられるような形をしている (Fig. 2)。それぞれの領域で吸着量の濃度依存性が異なることは、各濃度領域で吸着の支配要因になっている相互作用が異なることを表している。水溶液濃度の低い単純な系では、固体表面の荷電と界面活性剤の極性基の間に働く静電相互作用が吸着の支配的要因になっている。吸着量が増えるにしたがい表面が疎水的性質を帯びるようになり、疎水性相互作用も吸着の因子と

してその寄与を増大させ、吸着表面で凝集体を形成させていると考えられている。

しかし、吸着量の測定からだけでは、表面での界面活性剤の吸着形態まで直接明らかにすることはできない。また、吸着過程の複雑さは固体表面が物理的・化学的に均一でないため、吸着に関与している相互作用の強さが固体表面で不均一になっていることもその要因の一つである。特に低濃度領域においては固体表面自身が持っている不均一に加え、両親媒性分子の吸着の有無がさらに不均一さを増大させているため、吸着挙動がより複雑なものとなっている。これまで、各濃度における吸着形態および凝集体の形成過程について様々な実験結果から考察がなされ、種々の凝集体構造モデルが提案されているが、詳細まではまだ明らかにされていない。

最近極性を持たない非イオン界面活性剤の吸着の研究例^{2)~7)}も増え、その吸着状態についての提案⁸⁾もなされてきてはいる。しかし、イオン性の場合に比べさらに複雑な吸着機構が予想されており、また議論も定まっていないので本稿では特にはふれないことにする。

2.2 吸着状態の測定法

溶液の濃度変化から吸着量を測定する従来からの方法に加え、現在では他の様々な測定方法を用いた複合的な研究により、イオンもしくは分子の吸着状態を直接明らかにする試みが進められている。これらを用いる固体の形状で二通りに大別できる。第一は粉末試料を用い固体の表面積を大きくすることで、吸着の絶対量を大きくしたうえで測定する方法である。第二は、表面で感度が高い検出手段を用い、より制御しやすい平板状の固体表面に吸着した分子の状態を直接測定する方法である。

2.2.1 粉末試料を用いた測定法

前述の濃度差を利用した吸着量の測定は粉末を利用した測定例の代表であるが、その他の測定方法として、(1) 熱測定^{3), 4), 9)~12)}, (2) 蛍光寿命測定^{2), 7), 13)}, (3) NMR¹⁴⁾, (4) ζ 電位^{4), 15)}を利用した例などが報告されている。これらは、主に吸着表面における凝集体構造の解明の手段として利用されている。

それぞれは、(1) 水溶液濃度を徐々に増加させながら「熱測定」をすることにより、吸着状態形成に伴って生じる発熱および吸熱現象を検出し、凝集体形成の予想をする方法。(2) プロブ分子から発生する蛍光スペクトルの微細構造、寿命や偏光状態からプロブ分子の存在環境を明らかにできる「蛍光測定」法を界面活性剤吸着層に微量のプロブ分子を導入することにより適用し、吸着状態を推定する方法。(3) 分子凝集体の界面曲率を決定できる「NMR residual quadrupole coupling」法により固体表面に吸着した界面活性剤分子凝集体の界面曲率を決定する方法。(4) 測定感度を上げるために粉末を用いているわけではないが、「 ζ 電位」を各溶液濃

Fig. 1 Typical Adsorption Isotherm of Langmuir Type.

Fig. 2 Adsorption Isotherm of Ionic Surfactants on Oppositely Charged Surfaces. Schematic representation of two different aggregation models, hemimicelle (left), and admicelle (right) were also shown³⁶⁾.

度で測定し、固体表面に吸着した分子・イオンによる粉体の帯電の程度から吸着種の静電的な情報を得る方法などである。

ここで紹介した例は、従来より行われてきた方法に加え近年開発されたものも含まれており、現在様々な系に対して適用されている。しかし粉末試料を用いた場合、測定に使用する固体表面の状態を完全に規定することができず、表面状態の不均一性を考慮した評価は困難である。

2・2・2 平板試料を用いた測定法

そこで、表面感度の高い測定方法で、表面状態を規定しやすい平板試料を用いた研究も進められている。これらの方法は、用いる固体表面をあらかじめ規定する事ができる点で粉末試料を用いる場合よりも優れているが、測定している表面が実在・実用表面とは異なる場合もあり注意が必要である。

(5) 平板試料での表面吸着量を求める方法として代表的なものは「だ(楕)円偏光解析」法であろう。光学的な方法であるため工夫した測定セルを使用すれば *in situ* での測定もでき、吸着状態の経時変化や、濃度変化に伴う吸着状態の変化等の測定も可能である^{5),16)~18)}。さらに、吸着が層状になっているとの仮定のもとでは吸着層の厚さと屈折率を求めることができ、吸着層の密度などの吸着状態に関する情報を得ることができる。

(6)「蛍光測定」法は、従来より粉末試料で主に行われてきた方法であるが、近年、光検出器の感度の向上など光学測定技術が進歩してきているため、平板状基板を用いた報告¹⁹⁾がなされている。(7) 蛍光法と同様に「 δ 電位」も平板を使用して測定している報告^{20),21)}がある。(8) ミセル等、溶液中の凝集状態の研究にしばしば用いられている中性子線小角散乱と同様な原理で、平板試料表面からの中性子の反射を測定する「中性子線反射」法²²⁾では試料表面に吸着している分子凝集体の構造を決定できる可能性がある。ただし、現在のところでは、まだ解析に任意性があり、ドメインの大きさや層構造に関する知見が得られるにとどまっている。

(9)「角度分解型 XPS」は以上に紹介した方法と異なり、*ex-situ* 測定であるため、実際の吸着状態をそのまま測定しているとは言い難い。しかしこの方法では、吸着層内の深さ方向に分布する原子の情報を得る事ができるため、層内における分子の配向方向や向きを決定²³⁾する際には、他の測定結果を補完できる手段となる。

(10)「表面間力測定」では表面間力のプロファイルにより相互作用を解析するための研究が中心に行われている²⁴⁾。しかし、相互作用のプロファイルから表面電荷や表面に存在する疎水基の有無を調べることで、逆に表面の吸着状態を推定する研究もなされている²⁵⁾。従来型の表面間力測定装置(SFA)では基板としてマイカし

か利用できず、マイカ表面の系の測定例が中心であった。最近 Parker らによりシリカ球を固体表面として用いる装置が開発され、シリカ系での吸着表面についての報告もなされてきている^{26),27)}。また、原子間力顕微鏡(AFM)²⁸⁾を顕微鏡としてではなく、力検出装置として用い SFA と同様な表面間力を測定する研究例^{6),29)}も報告が多い。この場合はプローブの形状・材質を工夫することにより種々の固体表面でなされた測定が報告されている。(11)「原子間力顕微鏡(AFM)」を本来の顕微鏡として用い、マイカ、シリカ、HOPG、MoS₂基板の上に吸着した分子を観察した報告^{21),30)~33)}も最近なされている。ただし、固/液界面での *in situ* 観察はある程度の大きさを持った凝集構造体に限られ、個々の分子を観察している例はまだない。分子分解能で観察するには吸着分子が強固に固体表面に吸着している必要があり、固/液界面で物理吸着している系では困難とされている。

3 吸着状態解析のケーススタディ

3・1 金属酸化物への吸着

これまで研究の対象となった代表的な系としては次のものがあげられよう。シリカ表面に対するカチオン界面活性剤であるハロゲン化アルキルトリメチルアンモニウム、また、アルミナに対するアニオン界面活性剤、硫酸アルキル=ナトリウムなどである。これらの系は比較的単純であるため、吸着現象のモデル系として多くの報告例がある。ここで用いられているシリカやアルミナを始めたとする金属酸化物はクロマトグラフ、フィルター、不均一触媒の担体としてよく用いられ、それらの表面に対する吸着現象は応用の面からも多くの関心が寄せられている。

シリカの等電点は 2~3^{15),34)} であるので、極端な酸性条件でなければ水溶液中では表面シラノール基が解離し O⁻ の状態になっている。一方のアルミナは等電点が 7~9^{15),34)} であるので中性領域の水溶液では + 荷電を持った状態になっている。従ってシリカ表面には + 荷電を持っているアルキルトリメチルアンモニウムイオンが、また、アルミナ表面には - 荷電を持っているアルキル硫酸イオンがそれぞれの表面に対し静電的に吸着するとされている。

これらの系に対する吸着量の溶液濃度依存性、pH 依存性、対イオン効果、添加塩効果等から深められてきた吸着過程に関する知見は基本的には静電的吸着を支持している。ただし、吸着等温線が構造を持ち 4 つの領域に区分できること (Fig. 2) は単に静電的な要因のみだけで吸着機構が支配されているのではない、とするのが一般的な認識である。従って、それぞれの濃度領域において、様々な測定方法を用いた複合的な研究により、吸着

の機構および状態を明らかにする試みが進められている。

3・1・1 低濃度領域における吸着と固体表面の状態

低濃度領域での吸着は無機イオンが荷電表面に吸着する場合と同様に静電的な相互作用だけで支配されていると考えられている。ただし、固体表面の不均一性、すなわち、固体表面に存在する極性基の分布状態や副イオンとなる不純物の存在状態などは吸着量が多くなった際の吸着形態に大きな影響を及ぼすことが指摘されている。これらの影響を明らかにするため、あらかじめ不純物イオンが多く含まれている表面で、吸着量だけではなく表面から溶液中へ脱離したイオンの濃度を測定した結果、吸着分子は主に不純物サイトに結合しているとしている^{9), 11)}。表面不純物ばかりではなく溶液中の副イオンの濃度を制御した測定で、副イオン濃度と吸着量に強い相関があることを示している報告¹⁰⁾もある。

また、極低濃度領域でも吸着等温線に分子の疎水性の強さすなわちアルキル基の長さに依存した変化があるとの指摘 (Fig. 3)³⁵⁾ もある。このことは、低濃度領域においても、単に静電的な効果だけではなく、疎水的な効果が吸着現象に影響を与えることを示している。この理由として、表面近傍に生じている電気二重層の限られた空間内にとらえられた分子同士がダイマー等の複合体を形成し、その状態で吸着が進むため、二重層内における複合体のできやすさの違いが吸着挙動に影響を与えていると考えられている。

これらの測定例では各々の吸着量が非常に少ないため基質として粉体を使用し検出する吸着量を多くすることで精密な測定を可能にしている。固体表面の不均一さなどが吸着挙動に大きな影響を与えることが指摘されているこの濃度領域においては、表面の制御や規定が困難な粉体試料ばかりでなく平板状固体試料を使った研究の進展も期待されている。

Fig. 3 Influence of Alkyl Chain Length on the Adsorption of C_n TAB onto SiO_2 . (■) C_{16} TAB, (○) C_{14} TAB, (●) C_{12} TAB³⁵⁾.

3・1・2 中濃度領域からプレミセル領域での凝集構造

この領域での急激な吸着量の増大は、あらかじめ吸着している分子を核として、そのまわりに凝集体が形成していくという協同現象が起きているためと考えられている。現状は凝集体の形状や形成機構については多くの研究がなされ、幾つかのモデルが提案されている段階にある。

2・2節で紹介した実験例の多くはこの濃度領域を対象にしたものである。凝集体の形状について報告している

Fig. 4 Schematic Representation of the Adsorbed C_{16} TAB Bilayer²²⁾.

Fig. 5 Cross Section of Four Proposed Geometries¹⁴⁾.

例の一つとして, McDermott らの水晶板に吸着した C_{16} TAB の凝集構造の中性子線反射法による測定²²⁾があげられよう。彼らによると, 直径約 8 nm, 厚さ 3.4 nm の円柱状の admicelle がパッチ状に吸着 (Fig. 4) しているとしている。また Quist らはアルミナ粉末に吸着した SDS の NMR の信号を解析することで得た凝集体の表面曲率から, 偏長ミセル, 偏平ミセル, リボン状, 多孔性 2 層膜のどれかであるとしている (Fig. 5)¹⁴⁾。これらの例では, 変形したミセル状の凝集体が吸着していると考えている。

一方, Somasundaran ら³⁶⁾は ESR, ルミネッセンス, ラマン分光などの結果を考え合わせると, Scamehorn らにより提唱された³⁷⁾アルキル鎖同士が interdigitate 構造をした hemimicelle 状での吸着が進んでいると主張している (Fig. 2)。

どちらの様式で吸着しているのかを決定するには, 凝集体の厚さが明らかになればよい。吸着層の厚さの測定は, シリカ球を用いた表面力測定²⁷⁾, 楕円偏光解析法¹⁶⁾などで行われている。しかし前者では, 固体表面の位置をあらかじめ決めておくことができないため, 真の厚さを決定できず, また後者では, ある領域の平均値しか導出できないために個々の凝集体の厚さを決定することは難しい。このため, これらの測定結果からも吸着形態を判断することはできない。

3.1.3 濃い濃度領域 (飽和吸着を越える領域)

充分濃い濃度領域では, 吸着は飽和し安定な構造をとるため, 条件を適切に選べば, AFM による凝集体の直接観察が可能となる。Manne らは個々の分子の配列を観察するのではなく, 観察領域を少し広げ, 吸着分子の凝集構造を AFM で観察した例を報告している。ここでは, シリカ表面に対する C_{14} TAB 分子の凝集体が 6 nm 程度の球状で表面に分布している様子が観察されている (Fig. 6)³²⁾。現時点では凝集形状の直接観察の例

Fig. 6 A 100 nm by 100 nm AFM Micrographs of C_{14} TAB Aggregates on SiO_2 in 7 mM Aqueous Solution at pH 6.3, A, and pH 2.9, B. Inset of A shows the Fourier transform of a larger AFM image at pH 6.3³²⁾.

はまだ少なく, 比較が充分でないため凝集体のありのままの形状を AFM で観察できている保証はない。また, 凝集体の高さの情報は, AFM プローブの針圧の影響で正しく測定されていない可能性もある。今後は吸着した凝集体に AFM の走査時にかかるストレスができるだけ小さな測定条件下での観察が進み, 凝集構造の成長過程の解析も進むと思われる。

3.2 マイカへの吸着

ゼオライトを始めとしたケイ酸塩鉱物は, ミクロポア中や, 層間, 表面に様々な分子を吸着することが知られており, この特性を利用した応用例が数多くある。ケイ酸塩層状鉱物であるマイカ (白雲母) の場合, 層間にはイオンや分子が侵入せず, 表面に現れているカリウムイオンだけがイオン交換する。従って, 表面のみの現象であるマイカ表面のイオン交換は, 吸着現象を理解する上でのモデル系として良く利用されてきている^{38), 39)}。これまでの研究より, 1 価の無機陽イオンはマイカ表面のカリウムイオン量 ($1/0.48 \text{ nm}^{-2}$) と当量だけ³⁹⁾, また 2 価以上では当電荷量だけ⁴⁰⁾イオン交換することが知られている。

マイカ表面は AFM の較正用試料として用いられているせいもあり, AFM 観察の試料基板として普及している。無機イオンで交換したマイカ表面の AFM 観察の例⁴¹⁾もあるが, この場合, 元の K^+ イオンと他のイオンの区別を画像の上でするのは困難であり, 得られた像だけから吸着表面の状態を議論するのは難しい。

一方, 有機イオンの場合, 分子自身が持つ大きさが無機イオンと極端に異なる点, 疎水基のため表面自由エネ

Fig. 7 AFM Micrographs of Fully Adsorbed Mica Surface. (a) bare mica, (b) C_{18} TAB, (c) $2C_{18}$ DAB, (d) $4C_1$ AC. Each area is $5 \text{ nm} \times 5 \text{ nm}$.

Fig. 8 AFM Micrographes of $C_{18}TAB$ Aggregates on Mica Treated with (a) 1×10^{-7} M, and (b) 1×10^{-6} M (c) 1×10^{-4} M Aqueous Solution, $500 \text{ nm} \times 500 \text{ nm}$.

ルギーがマイカと大きく異なる点で交換前後での画像の違いを判断しやすい。Tsao らはマイカ表面に吸着させたジアルキルジメチルアンモニウム塩の AFM 分子像から、吸着密度はマイカ表面に存在する K イオン密度だけではなく、分子の疎水鎖の長さによっても変化している³⁰⁾。

筆者らは、この鎖長依存性は反応時の熱的效果であると考え、低温で充分長い時間をかけてイオン交換処理した。その結果、ジアルキル基の場合、鎖長に依存せずマイカのイオン交換密度 (Fig. 7 a) とほぼ同等の密度まで吸着すること (Fig. 7 c) がわかった。同様な処理条件でモノアルキル基を吸着させた場合は、2 本鎖の場合に比べ約 2 倍の吸着量であることが AFM 像解析より明らかになった (Fig. 7 b)。さらに $4C_1AC$ 吸着表面の AFM 測定から、1 分子内の 2 個のメチル基がマイカと同じヘキサゴナルの構造に重畳して、その一軸方向に沿って並んでいる構造が観察された (Fig. 7 d)³³⁾。

これらのことから、1 本鎖の系および $4C_1AC$ での吸着はイオン交換作用とさらに別の相互作用が共に働いて起こっていると考えられる。イオン交換密度より過剰な吸着は無機イオンでは報告されておらず有機イオン特有の現象であると思われる。

また、1 本鎖分子 ($1C_{18}TAB$) の未飽和吸着表面 (吸着率約 0.5) の AFM 像 (Fig. 8) では、飽和吸着表面においては観察されないドメイン構造がみられた⁴²⁾。さらに、この構造の単位は濃度が高くなるにつれて大きくなっている。これらの観察は一たん試料を溶液から取り出して行っているため、一概に溶液中での吸着機構と比較する事はできないが、シリカなどの報告例と同様に、低濃度領域では分散した凝集構造を形成し、濃度が高くなるにしたがって構造体が成長し、吸着が進んでいくと考えるのが妥当であろう。残念ながら現在までのところ、未飽和吸着表面上の構造体内の分子像がとらえられていないため、それぞれの領域における吸着密度の変化や凝集体の成長に伴う吸着様式の変化はまだ明らかでない。これらの究明が今後の課題である。

4 吸着膜の性質 (走査型力検出顕微鏡を用いたマイクロ領域の測定)

分子の吸着形態の解析ばかりではなく、吸着膜の物性や表面状態の解明に着目した研究も進みつつある。現在では、様々な測定手段で多角的な研究が進められているが、ここでは走査型力検出顕微鏡 (SFM; Scanning Force Microscope) を用いた研究例についていくつか紹介する。SFM は AFM を拡張したものであり、表面と探針の間に働く種々の力を検出する装置の総称である。対象としている力には、垂直抗力、摩擦力、吸着力、ファンデルワールス力などがあげられる⁴³⁾。

4.1 シリカ表面の吸着膜の圧縮強さ

筆者らは、吸着層内の分子間相互作用の強さを見積もるために、AFM 装置を用い、標準的に像を観察する場合以上の圧力を探針/吸着層/基板の間に印加し、その際、探針が感知する力の変化を印加圧力との関係で調べている。

飽和吸着している濃度領域のアルキルアンモニウム塩水溶液中で酸化シリコンと探針間距離を縮めていくと吸

Fig. 9 (a) Force, F , between Silica Surface and Silicon Nitride Probe of AFM Immersed in $C_{18}TAB$ Solution. ($\square$) 0.01, ($\circ$) 0.04, ($\diamond$) 0.32 mM. (b) Adhesion Force, F_{out} , as a Function of Maximum Probe Pressure, 0.24 mM $C_{18}TAB$.

着膜の存在による斥力がまず観察される。さらに圧力を加えて行くと膜の構造が突然変化することに伴う面間距離の急激な減少が見られた (Fig. 9 a: $\diamond$ 0.32 mM)。膜の構造変化は探針を表面から引き離す際に要する力、すなわち付着力に反映されるため、加える最大の圧力 (最大針圧) を順次変えつつ付着力を測定してみた。その結果、最大針圧が小さい領域では付着力はほぼ一定の小さな値を示しているが、最大針圧が 120 nN に達すると突然付着力が大きな値を示した (Fig. 9 b)⁴⁴⁾。この針圧に相当する圧縮を受けると、吸着膜が大きな構造変化を起こす。つまり、面間にあった膜が印加された圧力に抗しきれずに一部もしくは大部分が周辺に排除される現象に対応している。従って、付着力が突然増大する最大針圧値は、吸着膜の圧縮に対する力学的強度の指標と考えることができ、吸着分子膜の物性値の一つになると期待できる。

4.2 未飽和吸着マイカ表面での吸着膜の強度

吸着膜の面内方向の強度に関する情報も AFM を用いた観測から定性的に調べることができる。3.2 節でもふれたドメイン構造を持つ 1 本鎖分子 (C_{18}TAB) の未飽和吸着表面 (吸着率約 0.5) を、大気中で約 100 nN の針圧下で繰り返し走査し続けた結果、表面のモルフォロジーが走査回数の増加と共に変化していくことがわかった。走査開始直後、急しゅん(峻)でかつ最大 1 nm あった表面の高低差が、100 回程度の走査の後には平坦化され、大きな構造が見られなくなった (Fig. 10)。一方、飽和吸着した表面では、繰り返し走査の後でも、走

Fig. 10 AFM Micrographes, 1000 nm $\times$ 1000 nm, of the Surfaces after Repeated Scans ; (a) Unsaturated Adsorbed Surface, 1×10^{-7} M Solution of C_{18}TAB , (b) Saturated Adsorbed Surface, 1×10^{-4} M Solution of C_{18}TAB . The repeated scan area, 500 nm $\times$ 500 nm, locates at the center of both images.

査開始直後と同様の平坦な像が得られている。このことから、飽和吸着しちゅう(稠)密にパッキングした吸着表面の機械的強度はかなり高いことが期待され、このことが AFM による分子像観察を容易にしているのであろう。また、一方で、AFM の走査機能を用いて、疎なパッキングをしている吸着表面の荒れを平坦化させ加工する可能性も期待できる。

4.3 SPM を使ったその他の研究

検出する力のプローブを適切に選択することで、様々な吸着表面の物性測定が SPM を用いて盛んに行われている。例えば付着力の違いをマッピングすることでドメイン構造をもつ混合膜の分布をあきらかにする⁴⁵⁾。弾性率の違いをマッピングすることで吸着層の機械的結合度を調べる⁴⁶⁾。プローブが試料表面を走査する際に受ける水平抗力を画像化する水平力顕微鏡 (lateral force microscopy) を用い炭化水素鎖・フッ化水素鎖など吸着分子の違いなどを検出した例⁴⁷⁾もある。

さらに、AFM で化学種を特定する試みも始められている⁴⁸⁾。プローブが感知する力の領域をより狭めることにより水平分解能がより高く改善されれば、この方法で着目した分子の配向状態までも特定することができ、固体表面への分子の吸着過程や吸着状態を微視的視野のもとで明らかにされていく期待が大きい。

5 おわりに

固体表面への溶質分子の吸着過程は長い間研究対象となってきた。しかし、現象が固/液界面で起こるため、測定手段の制約からなかなか *in situ* での情報が得られにくかった。最近では新しい測定手段が適用されるようになり、これまであまり立ち入ることのできなかった、固/液界面における分子オーダーでの情報が得られつつある。今後も、新たな情報がさらに得られることが期待され、吸着の素過程についての理解が深まり、積極的に分子オーダーでの制御までできるようになることが期待される。

(受付: 1996 年 5 月 30 日, 受理: 1996 年 6 月 13 日)

文 献

- 1) 玉井康勝, “新実験化学講座 18” 丸善 (1977) p. 128.
- 2) P. Levitz, H. van Damme, D. Keravis, *J. Phys. Chem.*, **88**, 2228 (1984).
- 3) M. Lindheimer, E. Ken, S. Zaini, S. Partyka, *J. Colloid Interface Sci.*, **138**, 83 (1990).
- 4) F. Giordano-Palmino, R. Denoyel, J. Rouquerol, *J. Colloid Interface Sci.*, **165**, 82 (1994).
- 5) a) F. Tiberg, M. Landgren, *Langmuir*, **9**, 927 (1993); b) F. Tiberg, B. Jönsson, J.-a. Tang, B. Lindman, *Langmuir*, **10**, 2294 (1994); c) F. Tiberg, B. Jönsson, B. Lindman, *Langmuir*, **10**, 3714 (1994).

- 6) a) M.W. Rutland, T.J. Senden, *Langmuir*, **9**, 412 (1993) ; b) M. Rutland, *Colloids Surfaces*, **A83**, 121 (1994).
- 7) N.P. Smirnova, T.A. Kikteva, V.P. Kondilenko, V.J. Chorny, A.M. Eremenko, V.M. Ogenko, *Colloids Surfaces*, **A101**, 207 (1995).
- 8) J.T. Kunjappu, P. Somasundaran, *J. Colloid Interface Sci.*, **175**, 520 (1995).
- 9) J.L. Trompette, J. Zajac, E. Keh, S. Partyka, *Langmuir*, **10**, 812 (1994).
- 10) P. Wangnerud, D. Berling, G. Olofsson, *J. Colloid Interface Sci.*, **169**, 365 (1995).
- 11) J. Zajac, J.L. Trompette, S. Partyka, *Langmuir*, **12**, 1357 (1996).
- 12) J.E. Desnoyers, M. Bouzerda, J.F. Cote, G. Peron, *J. Colloid Interface Sci.*, **164**, 483 (1994).
- 13) P. Chandar, P. Somasundaran, N.J. Turro, *J. Colloid Interface Sci.*, **117**, 31 (1987).
- 14) P.O. Quist, E. Soderlind, *J. Colloid Interface Sci.*, **172**, 510 (1995).
- 15) 古澤邦夫, “ゼーター電位”, サイエнтиスト社, (1995) p. 114
- 16) T. Arnebrant, K. Backstrom, B. Jönsson, T. Nylander, *J. Colloid Interface Sci.*, **128**, 303 (1989).
- 17) P. Wangnerud, G. Olofsson, *J. Colloid Interface Sci.*, **153**, 392 (1992).
- 18) J. McGuire, M.C. Wahlgren, T. Arnebrant, *J. Colloid Interface Sci.*, **170**, 193 (1995).
- 19) M.J. Wirth, D.A. Piasecki-Coleman, M.E. Montgomery, Jr., *Langmuir*, **11**, 990 (1995).
- 20) a) S. Nishimura, H. Tateyama, K. Tsunematsu, *J. Colloid Interface Sci.*, **159**, 198 (1993) ; b) S. Nishimura, P.J. Scales, H. Tateyama, K. Tsunematsu, T.W. Healy, *Langmuir*, **11**, 291 (1995).
- 21) S. Nishimura, P.J. Scales, S.R. Biggs, T.W. Healy, *Colloids Surfaces*, **A103**, 289 (1995).
- 22) D.C. McDermott, J. McCarney, R.K. Thomas, A.R. Rennie, *J. Colloid Interface Sci.*, **162**, 304 (1994).
- 23) T.J. Horr, P.S. Arora, J. Ralston, R.St.C. Smart, *Colloids Surfaces*, **A102**, 181 (1995).
- 24) J.N. Israelachvili, G. Adams, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I*, **74**, 975 (1978).
- 25) a) P. Kekicheff, H.K. Christenson, B.W. Ninham, *Colloids Surfaces*, **40**, 31 (1989) ; b) M. Rutland, A. Walthermo, P. Claesson, *Langmuir*, **8**, 176 (1992).
- 26) J.L. Parker, *Prog. Surface Sci.*, **47**, 205 (1994).
- 27) M.W. Rutland, J.L. Parker, *Langmuir*, **10**, 1110 (1994).
- 28) G. Binnig, C.F. Quate, Ch. Gerber, *Phys. Rev. Lett.*, **56**, 930 (1986).
- 29) a) W.A. Ducker, T.J. Senden, R.M. Pashley, *Nature*, **353**, 239 (1991) ; b) Y.Q. Li, N.J. Tao, J. Pan, A.A. Garcia, S.M. Lindsay, *Langmuir*, **9**, 637 (1993) ; c) Y.I. Rabinovich, R.-H. Yoon, *Langmuir*, **10**, 1903 (1994) ; d) T.J. Senden, C.J. Drummond, *Colloids Surfaces*, **A94**, 29 (1995).
- 30) a) Y.-H. Tsao, S.X. Yang, D.F. Evans, *Langmuir*, **7**, 3154 (1991) ; b) Y.-H. Tsao, S.X. Yang, D.F. Evans, *Langmuir*, **8**, 1188 (1992).
- 31) S. Manne, J.P. Cleveland, H.E. Gaub, G.D. Stucky, P.K. Hansma, *Langmuir*, **10**, 4409 (1994).
- 32) S. Manne, H.E. Gaub, *Science*, **270**, 1480 (1995).
- 33) B. Li, M. Fujii, K. Fukada, T. Kato, S. Seimiya, *Langmuir*, (submit), “The AFM Studies on the Epitaxial Adsorption of Double-Chain Cationic Surfactant Homologues on Cleaved Mica Surface.”
- 34) 小口寿彦, 表面, **23**, 320 (1985).
- 35) P. Wangnerud, B. Jönsson, *Langmuir*, **10**, 3542 (1994).
- 36) J.T. Kunjappu, P. Somasundaran, *J. Phys. Chem.*, **93**, 7745 (1989).
- 37) J.F. Scamehorn, R.S. Schechter, W.H. Wade, *J. Colloid Interface Sci.*, **85**, 463 (1982).
- 38) a) R.M. Pashley, *J. Colloid Interface Sci.*, **83**, 531 (1991) ; b) R.M. Pashley, J.N. Israelachvili, *J. Colloid Interface Sci.*, **97**, 446 (1984) ; c) R.M. Pashley, *J. Colloid Interface Sci.*, **102**, 23 (1984).
- 39) P.M. Claesson, P. Herder, P. Stenius, J. Eriksson, R.M. Pashley, *J. Colloid Interface Sci.*, **109**, 31 (1986).
- 40) Y.L. Chen, S. Chen, C. Frank, J.N. Israelachvili, *J. Colloid Interface Sci.*, **153**, 244 (1992).
- 41) S. Nishimura, S. Biggs, P.J. Scales, T.W. Healy, K. Tsunematsu, T. Tateyama, *Langmuir*, **10**, 4554 (1994).
- 42) B. Li, M. Fujii, K. Fukada, T. Kato, S. Seimiya, *Langmuir*, 投稿準備中
- 43) a) ナノ表面研究会編, “走査型トンネル顕微鏡/原子間力顕微鏡利用技術集成”, ティー・アイ・シー, (1994) ; b) 藤平正道, “コロイド科学 IV. コロイド科学実験法” 東京化学同人 (1996) p. 31
- 44) T. Kan-no, M. Fujii, K. Fukada, T. Kato, T. Seimiya, *J. Surface Sci. Soc. Jpn.*, **17** (7), 423 (1996).
- 45) C.E. Berger, K.O. van der Werf, R.P.H. Kooyman, B.G.de Grooth, J. Greve, *Langmuir*, **11**, 4188 (1995).
- 46) R.M. Overney, E. Meyer, J. Formmer, H.-J. Guntherodt, M. Fujihira, H. Takano, Y. Gotoh, *Langmuir*, **10**, 1281 (1994).
- 47) a) E. Meyer, R. Overney, R. Luthi, D. Brodbeck, L. Howald, J. Frommer, H.-J. Guntherodt, O. Wolter, M. Fujihira, H. Takano, Y. Gotoh, *Thin Solid Films*, **220**, 132 (1992).
- 48) a) T. Nakagawa, K. Ogawa, T. Kurumizawa, S. Ozaki, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **32**, L294 (1993) ; b) G.U. Lee, D.A. Kidwell, R.J. Colton, *Langmuir*, **10**, 354 (1994) ; c) E.-L. Florin, V.T. Moy, H.E. Gaub, *Science*, **264**, 415 (1994) ; d) C.D. Frisbie, L.F. Rozsnyai, A. Noy, M.S. Wrighton, C.M. Lieber, *Science*, **265**, 2071 (1994).

〔総説〕 界面活性剤会合体系の中性子小角散乱法による解析

松 岡 秀 樹

京都大学大学院工学研究科高分子化学専攻

(〒606-01 京都市左京区吉田本町)

中性子小角散乱法の概要と界面活性剤会合体系への応用例について解説した。小角散乱法は数 10 から数 100 Å のディメンジョンを有する構造調査に有力な手法であるが、ミセル会合体系に関しては、ミセル粒子の大きさと形、溶液構造、粒子間相互作用、相挙動などに関する情報を定量的に与える。特に中性子小角散乱法では同位体元素を用いるコントラストバリエーション法が可能となり、X 線小角散乱法では困難な粒子の内部構造や部分構造を知ることができる。種々の界面活性剤ミセルおよび高分子ミセルの構造解析への最新の応用例を紹介した。

(連絡者：松岡秀樹) Vol. 45, No. 10, 1087 (1996).

〔総説〕 固体表面へ吸着した界面活性剤分子の吸着状態と表面状態

藤 井 政 俊

東京都立大学理学部 (〒192-03 東京都八王子市南大沢 1-1)

本総説では固体表面に吸着したイオン性界面活性剤の吸着層の状態や吸着様式に関する最近の研究成果を概説する。特にナノスケール領域での *in situ* 観察に関する研究例に着目して紹介する。イオン性界面活性剤分子が極性固体表面に吸着した場合、その吸着分子は固体表面との間に働く相互作用に加え、吸着分子間にも相互作用が働く。これらの相互作用の釣り合いのもとで吸着分子は種々の凝集構造を固体表面で形作る。吸着分子の凝集体の構造や様子についての報告例を原子間力顕微鏡など最近開発された測定手段を交えて紹介する。

(連絡者：藤井政俊) Vol. 45, No. 10, 1099 (1996).

〔総説〕 表面力直接測定からわかる界面活性剤超分子系の特性

栗 原 和 枝

名古屋大学工学部応用物理学科 (〒464-01 名古屋市中種区不老町)

表面力直接測定は、界面活性剤超分子系の相互作用を研究する強力な手段である。当測定を用い、界面活性剤集合体の分散特性について、新たに分子レベルでの具体的な知見が得られ、理解が深まっている。例えば、(1) アンモニウム界面活性剤の対イオンを臭素イオンから酢酸イオンに変えたときの自発的なベシクル形成、(2) 非イオン性界面活性剤ミセルの曇り点、(3) NaCl 塩を加えた時のベシクルの融合と凝集、(4) 200 nm 以上に及ぶ疎水表面間の長距離引力、などの場合である。また、ポリイオンの吸着構造も研究され、ポリスチレン硫酸塩がアンモニウム膜に、化学量論的には 1:1 で平らに結合することが分かった。さらに、高分子電解質で修飾した界面活性剤を用い、従来手つかずであった高分子電解質ブラシ層の様々な構造特性が、表面力の立体力成分を解析し明らかにされている。

(連絡者：栗原和枝) Vol. 45, No. 10, 1107 (1996).