水面上単分子膜の凝集構造の新しい分類

梶山 千里・大石 祐 司

九州大学工学部応用物質化学教室 ☎ 812 福岡市東区箱崎 6-10-1

Novel classification of aggregation structure of monolayers on the water surface

Tisato Kajiya, Yushi Oishi

The melting temperature (T_m) and the crystalline relaxation temperature ($T\alpha_c$) of monolayers on the water surface were evaluated by a combination of two kinds of measurements, the subphase temperature (T_s) dependence of monolayer modulus based on the π -A isotherm and also, the T_s dependence of the electron diffraction (ED) patterns of monolayer. T_m and $T\alpha_c$ of monolayers on the water surface are important to decide the phase structure or molecular aggregation state in the monolayers and also, formation of a large-area defect-diminished monolayer. Monolayer prepared from fatty acid molecules with nonionic hydrophilic groups is classified into a crystalline monolayer and an amorphous one in the case of T_s below and above T_m of the monolayer on the water surface, respectively. Formation of the crystalline or amorphous monolayers is independent of the magnitude of surface pressure. The π -A isotherm for fatty acid monolayer represents the aggregating process of isolated domains grown right after spreading a solution on the water surface. The crystalline monolayer is further classified into the two types; crystalline domains are assembled, resulting in aligning along their crystallographic axes due to an induced sintering at interfacial region among monolayer domains by surface compression at T_s below $T\alpha_c$ and also, domains are gathered without any special orientation among domains above $T\alpha_c$. Monolayer prepared from amphiphilic molecules with ionic hydrophilic groups is classified into a compressing-crystallized monolayer (pressure-induced crystallization) and an amorphous one at T_s below and above T_m , respectively. In a region of very low surface pressure, even though T_s is below T_m , spontaneous crystallization is suppressed from strong repulsion among hydrophilic groups. This indicates that a pressure-induced crystallization is induced by compressing the amphiphilic molecules on the water surface.

Key words : monolayer, aggregation structure, fatty acid, anionic amphiphile, melting temperature, crystalline relaxation temperature, two-dimensional modulus, transmission electron microscopy, Fourier transform infrared spectroscopy

1. はじめに

分子レベルで構造制御が可能な単分子膜 (ラングミュア (L) 膜) やラングミュア・プロジェクト (LB) 膜は、

光集積回路, フォトクロミック素子, 光電変換素子等の機能性有機超薄膜としての応用が期待され, その開発研

図1 従来の単分子膜の構造モデル

究が進展している¹⁾。LB膜に極限機能性を発現させるためには低欠陥あるいは無欠陥LB膜の構築が不可欠であり、この要請からLB膜の構成単位である単分子膜の凝集構造および低欠陥あるいは無欠陥単分子膜の構築法に関心が寄せられるようになってきた。親水部と疎水部を化学的に結合した両親媒性分子が、分子内における表面自由エネルギーの大きく異なる親・疎水部のため、水-空気界面で単分子膜を形成することが Pockels²⁾, Rayleigh³⁾, Langmuir⁴⁾ らにより明らかにされた。それ以来、単分子膜の構造はその圧縮過程で得られる等温曲線に基づいての議論され、次節で示す単分子膜の構造概念が広く受け入れられていた。近年、単分子膜という極限超薄層における分子集合体の構造評価が可能な透過型電子顕微鏡、全反射 X 線回折法、FT-IR 分光法、ラマン散乱法、蛍光顕微鏡、原子間力顕微鏡等の様々な手法が開発され、これらの手法による形態構造論的検討から水面上単分子膜の凝集構造の実像が明らかになりつつある。本報では、透過型電子顕微鏡、FT-IR 分光法を用いた著者らの最近の研究結果をまとめ、単分子膜の凝集構造の新しい概念と低欠陥単分子膜の構築法について解説する。

2. 従来の水面上単分子膜形成の概念

図1は、水面上の両親媒性分子をバリエーで圧縮する過程で得られる表面圧-表面積 ($\pi - A$) 曲線と各表面圧でのそれら分子凝集状態の模式図である。三次元気体の凝集過程で得られる圧力-体積曲線に基づき、二次元の水面上における両親媒性分子は低圧・大面積下で気体膜 (a-b) となり、圧縮にともない気液共存膜 (b-c)、液体膨脹膜 (c-d)、中間膜 (d-e)、液体凝縮膜 (e-f)、固体凝縮膜 (f-g) という凝集状態をとると考えられていた⁵⁾。しかし、水面上での単分子膜形成過程は必ずしも熱力学

図2 パルミチン酸単分子膜の $\log K_{s(max)}$ の水相温度依存性と 20 mN m^{-1} での単分子膜の電子線回折像

的に閉じた系ではなく、気体の凝縮過程での閉じた系と同様な議論が可能であるのか、また、通常固体膜と呼ばれる単分子膜の表面圧は数 10 mN m^{-1} であり、このような非常に低い圧力のみで非晶相から結晶相への転移が可能であるのか、という疑問点は充分議論されていない。

3. 単分子膜の熱的挙動

水面上単分子膜の凝集状態は表面圧のみならず、両親媒性分子の化学構造、サブフェーズ (水相) の状態、溶媒種に強く依存するが、特に単分子膜の分子熱運動状態が決定的影響を与える。私共が単分子膜研究を始めた、今から5年前には水面上単分子膜の熱力学的因子の解明が十分でないことには驚かされた。そこで、水面上単分子膜の融点と結晶緩和温度の評価を試みた。

単分子膜の面積弾性率 (K_s) は、表面圧 (π)-表面積 (A) 曲線に基づき次式により算出できる⁶⁾。

$$K_s = -A(d\pi/dA)$$

K_s は、単分子膜内の分子鎖のパッキングが最も緻密になったときに最大値 ($K_{s(max)}$) をとる。このときに圧縮力は単分子膜に均一に伝播すると考えられ、 $K_{s(max)}$ を単分子膜の凝集状態を表す指標とした。

図2は、純水面上に展開したパルミチン酸単分子膜の $\log K_{s(max)}$ の水相温度 (T_{sp}) 依存性および表面圧 20 mN m^{-1} で親水性基板上に移しとった単分子膜の電子線回折 (ED) 像である。単分子膜の形態学および構造論的研究には、水面上の単分子膜の結晶構造を保持し

図3 ポリエチレン単結晶の(110)回折によるモアレ図形

図4 融点のアルキル鎖長依存性

たまま移しとることが可能な親水性の SiO_2 基板を用い⁶⁾, ED 像の撮影は単分子膜調製時の水相温度と同じ温度で行った. $\log K_s (max)$ 対 T_{sp} の傾きは $T_{sp} = 291$, 301 および 308 K 近傍で顕著に変化した.

291 K 以下の低温域では ED 像が鋭い結晶性の 6 点スポットを示したのに対し, 高温域では結晶性のデバイリングになり, 291 K より高温域では結晶軸の方位が乱れることが明らかとなった. また, ED 像から評価した単分子膜の二次元結晶の (10) の面間隔の熱膨張係数が 291 K 近傍で変化し, 増大した⁶⁾. これら 291 K におけるパルミチン酸単分子膜の $\log K_s (max)$ の低下および熱膨張係数の増大は, 結晶性高分子の単結晶マットや球晶を形成する溶融結晶化物あるいは合成ポリペプチドで詳細に研究された力学的結晶緩和挙動のそれと類似している⁷⁻¹³⁾. 結晶緩和とは結晶相内の分子鎖の熱運動性が活発となり分子間ポテンシャルの非調和項が増加するため結晶が粘弾的となる現象であり, 動的損失弾性率の極大温度の結晶厚依存性⁷⁾, 結晶の熱膨張係数¹⁰⁾ や音

図5 ステアリン酸単分子膜の極限面積の水相温度依存性

速の圧力依存性と圧縮率より評価される Grüneisen 定数の温度依存性¹¹⁾ からその機構が明らかとなっている. 結晶相の融点よりはるかに低い結晶緩和温度域でも図3に示すように結晶相内で著しい構造変化が生じている. 図3は, 70°C で等温結晶化した PE 単結晶の電子顕微鏡暗視野像 (モアレ像) である. 結晶格子中の分子鎖配列に高度な規則性がある単結晶の結晶方位が僅かにずれて重なっている場合には, 単結晶の暗視野像には, ずれの角度に依存してモアレ図形或いは転位網が観察される. この単結晶を高密度ポリエチレンの $T_m = 140^\circ\text{C}$ よりはるかに低い結晶緩和温度域の 75 と 85°C で熱処理した暗視野像は, 結晶相中の分子鎖間隔あるいは結晶方位の不整のため転位網が乱れ, 格子欠陥 (刃状転位) の増殖 (図中○で囲まれている) が著しくなっていることを示している¹²⁾. また, X 線回折強度の温度依存性より,

図6 パルミチン酸単分子膜の π - A 曲線と各表面圧での明視野像と電子線回折像
(a) 283 K ($T_{sp} < T_{\alpha c}$), (b) 293 K ($T_{\alpha c} < T_{sp} < T_m$), (c) 303 K ($T_{sp} > T_m$)

結晶緩和温度域において分子軸周りの回転や振動により結晶不整を含む結晶格子が増加することが報告されている¹³⁾。以上の結果より、高分子単結晶と同様に結晶性単分子膜も粘弾的結晶緩和特性を示すと考えて良い。

図2のパルミチン酸の水面上単分子膜のED像が293 Kでデバイリング、303 Kでアモルファスハローとなる

ことより、 $\log K_{s(max)}$ が急激に減少する 301 K は単分子膜の融解に対応していると考えてよい (パルミチン酸の三次元結晶の融点は 335.6 K である)。同様の方法でアルキル鎖長の異なる脂肪酸単分子膜の融点 (T_m) と結晶緩和温度 ($T_{\alpha c}$) を評価することができる。

図4は、脂肪酸の単分子膜、三次元結晶およびパラフィンの三次元結晶の T_m のアルキル鎖長依存性である。パラフィンの T_m は Broadhurst の式¹⁴⁾ より算出した。上述した $\log K_{s(max)}$ と ED 像の T_{sp} 依存性より評価したミリスチン酸 (C_{14})、パルミチン酸 (C_{16})、ステアリン酸 (C_{18}) 単分子膜の T_m は、各々 278 K, 301 K, 317 K であった。これら T_m の実測値に基づき T_m -アルキル鎖長依存性を補外することによりアラキジン酸 (C_{20})、ベヘン酸 (C_{22})、リグノセリン酸 (C_{24}) の T_m を予測し、図4に加えた。脂肪酸の T_m は、単分子膜の方が三次元結晶より低く、その差はアルキル鎖長の増加とともに減少する。この事実は、アルキル鎖長と共に分子間凝集力が増加し熱力学的により安定な単分子膜が形成されることを示している^{6, 15)}。

図5は、ステアリン酸単分子膜の極限面積の T_{sp} 依存性である。極限面積は、 π - A 曲線を $\pi = 0$ に補外することにより評価した。極限面積の T_{sp} 依存性は、 $T_{sp} = 298\text{ K}$ および 317 K 近傍で変化した。これらの温度は $\log K_{s(max)}$ と ED 像の T_{sp} 依存性より評価したステアリン酸単分子膜の各々 $T_{\alpha c}$ と T_m とよい一致を示すことより、298 K および 317 K の極限面積の増加は、それぞれ結晶格子の熱膨張係数の増加および固-液相転移による分子占有面積の顕著な増加に対応している。図5の結果は、図2で示した $\log K_{s(max)}$ と ED 像の T_{sp} 依存性に基づく水面上単分子膜の $T_{\alpha c}$ と T_m の決定法が正しいことを支持するものである⁶⁾。 $T_{\alpha c}$ と T_m は、以下に示すように単分子膜の凝集構造の決定のみならず、低欠陥あるいは無欠陥単分子膜の構築法の探索に重要な因子となる。

4. 単分子膜の凝集構造

種々の表面圧で一定温度に保った水面上の単分子膜をその凝集状態を保ったまま累積することのできる SiO₂ 基板上に移しとり、透過型電子顕微鏡 (TEM) 観察を行った。明視野像観察の際には、単分子膜の外形と表面状態を鮮明にするため、23° の角度をつけて白金-カーボンでシャドウイングをした。

図7 一定表面積保持によるベンゼン酸単分子膜の電子線回折像変化
(a) 100 秒, (b) 1000 秒, (c) 2000 秒, (d) 3000 秒

4. 1. 結晶性単分子膜と非晶性単分子膜

図6 (a) は、パルミチン酸単分子膜の T_{α} 以下の $T_{sp} = 283$ K における π -A 曲線と各表面圧における TEM による明視野像および ED 像である。 π -A 挙動は、表面積の減少とともに表面圧が急激に増加する。表面圧 0 mN m^{-1} における明視野像ではコントラストの明確な海島構造が観察され、さらに ED 像が結晶性のデバイリングを示すことから、水面上にパルミチン酸希薄溶液を展開した直後から、すでに結晶方位のランダムな二次元結晶性ドメインが析出していることが明らかである。表面圧の増加にともない明視野像では、二次元結晶性ドメインが凝集していく過程が観察され、ED 像は 6 点スポットへと変化した。これらの結果は、試料溶液展開時にすでに結晶性ドメインが形成され、圧縮操作はそれらドメインを寄せ集める過程であることを示しており、ポリジアセチレン単分子膜の偏光・蛍光顕微鏡観察^{16, 17)}、脂肪酸・脂肪酸塩の電子顕微鏡観察^{18, 19)} においても同様の結論が得られている。さらに、圧縮によるデバイリングから 6 点スポットへの ED 像の変化は、圧縮により結晶性ドメイン間の融着が生じ、大きな二次元単結晶となったためと考えられる。図7 は、 T_{α} 以下の $T_{sp} = 293$ K で表面圧 35 mN m^{-1} まで圧縮後、100~3000 秒間一定表面積を保持したベンゼン酸単分子膜の ED 像である。長時間保持するに従い、ED 像は方位角方向に鋭い結晶性 6 点スポットになる。したがって、 T_{sp} が T_{α} 以下でも高表面圧まで圧縮した直後では、二次元結晶性ドメインの界面での融着結晶配向化は不完

全であるが、一定表面積で数千秒保持することにより融着結晶配向化が十分に進行し、結晶方位が高度に揃った大面積単分子膜が形成されることは明らかである²⁰⁾。融着結晶配向化は速度論的過程であるので、単分子膜の大面積化には圧縮速度といった圧縮の操作方法も考慮する必要がある。これらの結果から、結晶緩和現象が結晶性ドメイン界面における融着に多大な影響を与えていることが明らかである⁶⁾。以上のように $T_{sp} < T_{\alpha}$ の場合は、圧縮により結晶性ドメイン間の融着が起こる『圧縮融着配向・結晶性単分子膜』となる。

図6 (b) は、パルミチン酸単分子膜の T_{α} 以上で T_m 以下である 293 K で水面展開した場合の π -A 曲線と TEM 観察結果である。 π -A 挙動および結晶性ドメインが凝集する過程は図6 (a) に示した T_{sp} が T_{α} 以下の場合とほとんど同様であるが、高表面圧においても ED 像は 6 点スポットとならず結晶性デバイリングのままであった。以上のように T_{sp} が T_{α} 以上で T_m 以下の場合には、結晶性ドメインが凝集しても結晶方位が揃わない『ランダム配向・結晶性単分子膜』となる。

図6 (c) は、パルミチン酸単分子膜の T_m 以上である 303 K における π -A 曲線と TEM 観察結果である。図6 (a)、図6 (b) の結晶性単分子膜の場合とは異なり、 π -A 曲線にはプラトー領域が観測された。表面圧 0 mN m^{-1} においては、コントラストの弱い海島構造が観察されるが ED 像はアモルファスハローであり、溶液展開直後には非晶状態の構造体が存在することが明らかである。圧縮により非晶性ドメインが凝集する過程が観察されるが ED 像はアモルファスハローのままであり、圧縮に

図8 単分子膜の表面圧および CH_2 逆対称伸縮振動の極大波数の表面積依存性
(a) ステアリン酸結晶性単分子膜
(b) ミリスチン酸非晶性単分子膜

よる非晶相から結晶相への相転移は観測されなかった。以上のように T_{sp} が T_m 以上の場合は、溶液展開直後に形成された非晶性ドメインが圧縮により凝集する『非晶性単分子膜』となる。

結晶性および非晶性単分子膜の圧縮過程における分子鎖凝集状態の変化、すなわち単分子膜の分子鎖のコンホメーション変化を赤外分光法に基づき検討した。アルキル鎖のトランスコンホメーションの分率が増加するに従い CH_2 対称および逆対称伸縮振動バンドの波数が低波数側にシフトすることが報告されている^{21, 22)}。 $T_{sp} = 293 \text{ K}$ の水面上で調製したステアリン酸結晶性単分子膜 ($T_m = 317 \text{ K}$) およびミリスチン酸非晶性単分子膜 ($T_m = 278 \text{ K}$) を、各表面圧で、垂直引き上げ法により CaF_2 板に SiO_2 を蒸着した基板に移しとり、透過法による赤外吸収スペクトルを測定した。図8 (a) は、ステアリン酸結晶性単分子膜の π -A 曲線と各表面圧での CH_2 逆対称伸縮振動の極大波数である。 CH_2 逆対称伸

縮振動の極大波数は表面圧にほとんど依存せず、高表面圧での CH_2 逆対称伸縮振動の極大波数は 2917.7 cm^{-1} であり、この値は CH_2 鎖の全てがトランスであるステアリン酸単結晶の 2917.1 cm^{-1} の値に非常に近い値であった。この結果は、ステアリン酸結晶性単分子膜中のアルキル鎖のコンホメーションが全トランス型に近いことを示している。表面圧の増加にともなう CH_2 逆対称伸縮振動の極大波数の変化は非常にわずかであり、圧縮過程で結晶性単分子膜中のアルキル鎖のコンホメーションはほとんど変化しないと考える良い。

図8 (b) は、ミリスチン酸非晶性単分子膜の π -A 曲線と各表面圧での CH_2 の逆対称伸縮振動の極大波数である。低表面圧での極大波数は 2923.8 cm^{-1} であった。四塩化炭素溶液中のミリスチン酸およびステアリン酸単結晶の極大波数が各々 2927.3 cm^{-1} と 2917.1 cm^{-1} であることより、低表面圧での非晶性単分子膜中のアルキル鎖のコンホメーションは溶液中の脂肪酸分子のそれに近く、ゴーシュコンホメーションの分率がかかなり高いことを示唆している。表面圧の増加にともない、特に π -A 曲線のプラトー領域で CH_2 逆対称伸縮振動の極大波数が顕著に減少することから、プラトー領域での単分子膜の圧縮により非晶性単分子膜中のアルキル鎖のトランスコンホメーション分率が増加し、分子鎖の配向秩序化が進行することが明らかである。これより、 π -A 曲線上でのプラトーの出現は、分子鎖の秩序化に圧縮エネルギーが消費される擬平衡状態と考えられる^{2, 3)}。

以上の結果より、純水上での脂肪酸単分子膜は T_m と T_{sp} との関係から『結晶性単分子膜』と『非晶性単分子膜』に大別できることが明らかとなった^{6, 2, 3)}。

4. 2. 圧縮結晶化単分子膜

前節 (4. 1) で解説した脂肪酸は純水上で極性基のほとんどがノニオン性であり、単分子膜の相状態は水面上単分子膜の T_m と T_{sp} との関係で決まる。しかし、分子間の反発力の強いイオン性極性基をもつ両親媒性分子から構成される単分子膜の場合には、前節で解説した結晶性あるいは非晶性単分子膜とは異なる凝集構造を示す。

図9は、親水部がスルホン酸ナトリウムであるアニオン性両親媒物質の化学構造とその単分子膜の $T_m = 316 \text{ K}$ 以下の $T_{sp} = 293 \text{ K}$ での π -A 曲線と透過型電子顕微鏡観察による明視野像と ED 像の表面圧依存性である。 π -A 曲線には表面圧約 17 から 21 mN m^{-1} の範囲で

2C₁₄SNa (Anionic Amphiphile) 図9 アニオン性人工両性物質の化学構造およびその π -A 曲線と各表面圧での明視野像と電子線回折像

プラトー領域が観測された。いずれの明視野像も均一であり、低表面圧で明確なドメイン構造を示した脂肪酸単分子膜の場合と対照的である。これは、極性基の静電的反発力のために分子同士が凝集できずドメインを形成しないと考えられる。ED 像は、プラトー以下の表面圧ではアモルファスハローであったが、プラトーとなる 17 mN m⁻¹ では方位角方向に幅広い結晶性の 6 点像となった。これより圧縮により単分子膜が非晶状態から結晶状態へ相転移したことは明らかである。アニオン性両性分子の極性基間には強い静電的反発力が働くため、分子が結晶化する程互いに近づくためには高い表面圧を必要とすることを示唆している²⁴⁾。 π -A 曲線のプラトーの表面圧より僅かに高い 21 mN m⁻¹ から 35 mN m⁻¹ の間では、ED 像は方位角方向により鋭く配向した 6 点像となり、結晶性ドメインの結晶方位がさらによく揃って単分子膜が結晶学的に大面積化する過程が観察された。これはプラトー以上の表面圧における圧縮操作により結晶性ドメインの界面が融着するためと考えられ

る⁹⁾。他方、 T_m よりわずかに低い $T_{sp}=315$ K では、圧縮による非晶状態から結晶状態への相転移は観察されたが、高表面圧でも結晶方位は揃わなかった。前節 (4. 1) で解説した脂肪酸分子の T_{α} のアルキル鎖長依存性から予測すると、アニオン性両性分子単分子膜の T_{α} は 293 から 315 K の間に存在すると考えられ、アニオン性両性分子単分子膜の場合にも脂肪酸単分子膜の場合と同様に T_{α} 以上の 315 K では結晶性ドメイン間での融着が生じないと考えられる。また、 T_m 以上の $T_{sp}=318$ K の場合には ED 像は各表面圧ともアモルファスハローであり、アニオン性両性分子は非晶性単分子膜を形成することが明らかとなっている。圧縮による単分子膜の非晶から結晶への相転移は極性の強いリン酸基を親水部に有するリン脂質単分子膜でも生じることが、電子線回折法²⁵⁾ およびシンクロトロン放射光を用いた水面上での全反射法²⁶⁾ により確認されている。以上より、強い極性基を有する両親油性分子の場合には極性基同士に強い静電的反発力が働き、表面圧が低く分子の占有面積が十

表 1. 単分子膜の凝集構造の分類表

			形態学的構造	
			Π_0	Π
結晶性 単分子膜	融着 結晶 配向	$T_{sp} < T\alpha_c$		
	集合 ランダム 配向	$T\alpha_c < T_{sp} < T_m$		
非晶性 単分子膜		$T_{sp} < T_m$		
圧縮結晶化 単分子膜		$T_{sp} < T_m$		
冷却結晶化 単分子膜		$T_{sp} > T_m$ ↓ $T_{sp} < T_m$		

 T_{sp} : 水相温度 $T\alpha_c$: 結晶緩和温度 ($T\alpha_c < T_m$) T_m : 融点

分大きい領域では単分子膜は非晶状態となる。しかし、非晶状態での圧縮により分子密度が増加するとアルキル鎖間の凝集力のために結晶化が起こる。プラトー領域は単分子膜の二次元結晶化が進行し、結晶相と非晶相の共存する平衡状態であると考えられる。この様な凝集過程を示す単分子膜を『圧縮結晶化単分子膜』とよぶ^{24, 25)}。

以上、4節に解説したように、単分子膜の融点 T_m ・結晶緩和温度 $T\alpha_c$ と水相温度 T_{sp} との関係から、表 1 のように単分子膜中の分子鎖凝集状態に基づく分類が可能となる。

5. 新しい単分子膜形成に関する概念

表 1 に示した単分子膜構造の分類は水面上単分子膜の分子凝集特性に基づくものであるが、両親媒性分子の熱力学的特性 (T_m と $T\alpha_c$) と化学構造特性 (極性基間の反発) という観点にたてば、水面上単分子膜の凝集構造は図 10 のように分類できる。単分子膜形成分子の親水部がイオン解離していない場合 (T_{sp} と極性基間の反発力を両軸としたときの第 3, 4 象限に相当) には、試料溶液が水面上に展開された直後に、熱拡散により接触し

図 10 熱的および化学構造因子に基づく新しい単分子膜の構造モデル

た両親媒性分子同士がファンデルワールス力により凝集し、ドメインを形成する。これら単分子膜ドメインは圧縮操作により寄せ集められ、見かけ上形態学的に均一な単分子膜を形成する。単分子膜の相状態は、 T_{sp} が単分子膜の T_m 以下(第3象限)であれば結晶相、 T_m 以上(第4象限)であれば非晶相となり、各々「結晶性単分子膜」と「非晶性単分子膜」とに分類される。さらに、結晶性単分子膜は T_{α_c} と T_{sp} の関係より、圧縮過程で結晶性ドメインが融着し結晶方位が揃う「圧縮融着配向・結晶性単分子膜」と結晶性ドメインの結晶方位が揃わない「ランダム配向・結晶性単分子膜」に分類される。 T_m 以上の T_{sp} で形成された非晶性ドメインを圧縮しても結晶化しないのは、二次元での結晶化表面圧に達する以前に単分子膜が崩壊するためと考えられる。また、単分子膜の崩壊は熱力学的には系外への物質移動を意味するから、単分子膜が熱力学的に閉じた系ではなくなるために、非晶-結晶相転移が起こらないと換言してもよい。このことが、圧縮過程での単分子膜の凝集構造を熱力学的に閉じた系である気体の圧縮過程と対応づけて議論できない理由である。しかし、単分子膜形成分子の親水部がイオン解離している場合には、例外的に単分子膜の崩壊圧以下で非晶-結晶相転移が起こる。

単分子膜形成分子の親水基がイオン解離している場合

(第1, 2象限)には、それら分子は親水基の静電的反発により低表面圧では凝集できず、水面上に均一に分散し明確なドメイン構造は形成しない。単分子膜の T_m 以上(第1象限)では、分子鎖の熱運動性が高く、数 10 mN m^{-1} の低い表面圧での圧縮でも非晶状態の自由エネルギーの方が結晶状態のそれより低く非晶-結晶相転移は生じない。他方、単分子膜の T_m 以下(第2象限)では、分子同士が近接すればファンデルワールス相互作用の寄与により結晶化できる。しかし、低表面圧では極性基の反発により分子同士が近づけないために単分子膜は非晶状態である。この非晶状態の単分子膜を圧縮すると分子同士を近接させることとなり、アルキル鎖の凝集力により結晶化が起こる。この凝集特性を示す単分子膜を「圧縮結晶化単分子膜」とよぶ。なお、単分子膜の T_m 以上で親水基が非解離の場合(非晶性単分子膜)と T_m 以下で親水基がイオン解離している場合(圧縮結晶化単分子膜)には、 π -A 曲線にプラトーが観測される。非解離系分子の場合はプラトー領域で分子鎖のコンホメーションがゴーシュからトランス化するのに対し、解離系分子の場合には、単分子膜の非晶-結晶相転移が生じる。これら分子鎖の秩序化と相転移に圧縮エネルギーが消費されるためにプラトーが現われると考えてよい。この事実、 π -A 曲線のみに基づいて単分子膜の凝集構造を議

表2 結晶性および結晶化単分子膜の結晶学的乱れと連続性

Stearic acid	Crystallographical distortion (%)	Crystallographical continuity (nm)
Crystalline monolayer (26 mN m ⁻¹ , 293 K)	4.9	6.4
Cooling-crystallized monolayer (15 mN m ⁻¹ , 303 K)	1.5	1.2×10 ²

論することができないことを示している。

6. 低欠陥単分子膜の構築

分子流動性が高く、ドメイン界面が存在しないと考えられる非晶性単分子膜を見掛け上、平衡状態で結晶化すれば(表1の冷却結晶化単分子膜)、大面積・低欠陥の単分子膜の構築が可能となる。

ステアリン酸のベンゼン溶液を単分子膜の $T_m = 317$ K 以上の温度である 320 K に保った純水上に展開し、非晶性単分子膜を形成させる。これを 15 mN m⁻¹ まで圧縮し、この表面圧を保ったまま水面上単分子膜の T_m 以下の T_c まで約 40 K hr⁻¹ で冷却後、そのままその温度で3時間保持し、結晶化させた。その冷却結晶化単分子膜を表面圧 26 mN m⁻¹ で基板上に移しとり、電子線回折法に基づく single line 法²⁷⁾ を適用し、結晶学的な規則性(乱れ度)と連続性を評価した。表2は、293 K, 26 mN m⁻¹ で調製したステアリン酸結晶性単分子膜と、303 K, 15 mN m⁻¹ で結晶化させたステアリン酸冷却結晶化単分子膜の、結晶学的乱れと連続性である。結晶性単分子膜と比較して、冷却結晶化単分子膜の方が結晶学的連続性と結晶相の規則性は著しくよく、非晶性単分子膜の冷却結晶化により、結晶性単分子膜よりもはるかに低欠陥の単分子膜が構築できることが明らかとなった²⁸⁾。表2の冷却結晶化単分子膜の結晶の質に関する特性はポリエチレン単結晶の場合とほぼ同じであり、熱力学的に温和な条件下で調製した高分子単結晶と同等の結晶状態を有する単分子膜の構築が可能となった。

7. おわりに

単分子膜の静的弾性率の水相温度依存性とその形態構

造論的研究により単分子膜の融点と力学的結晶緩和温度が評価でき、これらの温度と溶液展開時の水相温度および極性基の解離状態に基づき、二次元単分子膜は結晶性単分子膜、非晶性単分子膜、圧縮結晶化単分子膜に大別できることが明らかとなってきた。LB 膜に整流特性、センサー特性、導波路特性等の極限機能性を付与するためには、単分子膜および LB 膜の構造論的、形態学的、熱的、熱機械的(粘弾性)あるいは分光学的解析と検証および理論的考察等の詳細かつ系統的な研究が必要となる。

参考文献

- 1) Proc. 4 th Int. Conf. on Langmuir-Blodgett Films : in Thin Solid Films, **178-180** (1989).
- 2) A. Pockels : Nature, **43**, 437 (1881).
- 3) L. Rayleigh : Proc. Roy. Soc., **47**, 364 (1890).
- 4) I. Langmuir : J. Am. Chem. Soc., **39**, 1848 (1917).
- 5) G. L. Gaines : "Insoluble monolayers at Liquid-Gas Interfaces", Interscience, New York (1966).
- 6) T. Kajiyama, Y. Oishi, M. Uchida, N. Morotomi, J. Ishikawa and Y. Tanimoto : Bull. Chem. Soc. Jpn., **65**, 864 (1992).
- 7) M. Takayanagi, M. Matsuo : J. Macromol. Sci. Phys., **B1**, 407 (1967).
- 8) T. Kajiyama, T. Okada, A. Sakoda, M. Takayanagi : J. Macromol. Sci., **B7**, 583 (1973).
- 9) T. Kajiyama, T. Okada, M. Takayanagi : J. Macromol. Sci., **B9**, 35 (1974).
- 10) M. Takayanagi, T. Aramaki, M. Yoshino, K. Hoashi : J. Polym. Sci., **46**, 531 (1960).
- 11) T. Kijima, K. Koga, K. Imada, M. Takayanagi : Polym. J., **7**, 14 (1975).
- 12) K. Abe, M. Niinomi, M. Takayanagi : J. Macromol. Sci., **B7**, 583 (1973).
- 13) K. Iohara, K. Imada, M. Takayanagi, Polym. J., **4**, 232 (1973).
- 14) M. G. Broadhurst : J. Res. Nat. Bur. Stand.,

- A70, 481 (1966).
- 15) T. Kajiyama, I. Hanada, K. Shuto, Y. Oishi : Chem. Lett., **1989**, 193.
 - 16) B. Tieke, K. Weiss : J. Colloid Interface Sci., **101**, 129 (1984).
 - 17) K. Miyano, A. Mori : Jpn. J. Appl. Phys., **28**, 252 (1989).
 - 18) N. Uyeda, T. Takenaka, K. Aoyama, M. Matsumoto, Y. Fujiyoshi : Nature, **327**, 319 (1987).
 - 19) T. Kajiyama, K. Umemura, M. Uchida, Y. Oishi, R. Takei : Bull. Chem. Soc. Jpn., **62**, 3004 (1989).
 - 20) T. Tanizaki, A. Takahara, T. Kajiyama : J. Soc. Rheol., Jpn., **19**, 208 (1991).
 - 21) R. G. Snyder, H. L. Strauss, C. A. Elliger : J. Phys. Chem., **86**, 5145 (1982).
 - 22) R. A. MacPhail, R. G. Snyder, H. L. Strauss : J. Chem. Phys., **77**, 1118 (1982).
 - 23) T. Kajiyama, Y. Oishi, M. Uchida, Y. Tanimoto, H. Kozuru : Langmuir, **8**, 1563 (1992).
 - 24) L. Zhang, M. Uchida, Y. Oishi, A. Takahara, T. Kunitake, T. Kajiyama : Rept. Prog. Polym. Phys. Jpn., **33**, 239 (1990) ; T. Kajiyama, L. Zhang, M. Uchida, Y. Oishi, A. Takahara : Langmuir in press.
 - 25) 大石祐司, 小鶴浩之, 梶山千里, 第44回コロイド及び界面化学討論会予稿集, 40 (1990).
 - 26) K. Kjaer, J. A. Nielsen, C. A. Helm, L. A. Laxhuber, H. Möhwold : Phys. Rev. Lett., **58**, 2224 (1987).
 - 27) D. Hofmann, E. Walenta : Polymer, **28**, 1278 (1978).
 - 28) T. Kajiyama, K. Umemura, M. Uchida, Y. Tanimoto, R. Takei : Chem. Lett., **1989**, 1515.

(受付1992年6月15日)