

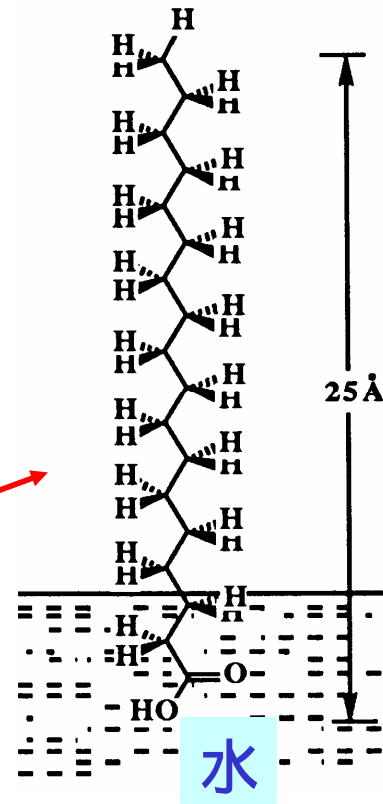
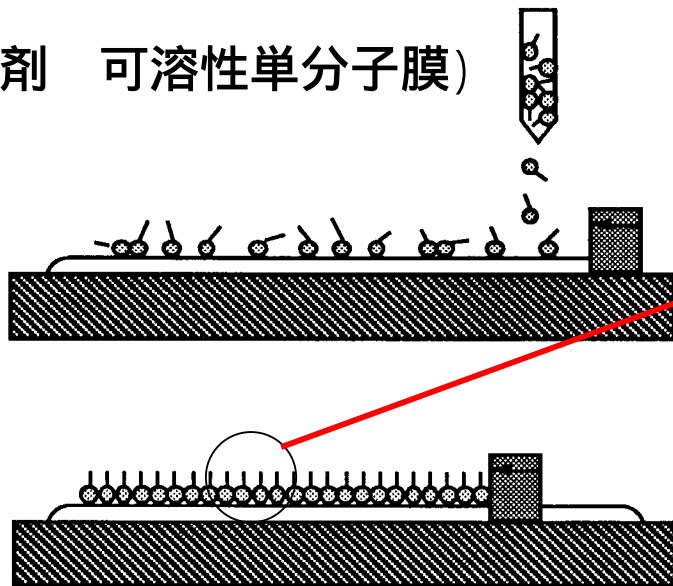
4. 単分子膜

単分子膜—液体の表面に二次元的に分子が一層並んだ状態

ステアリン酸、水にはほとんど溶解しない。
ベンゼンに溶解すると水面上を拡がり、ベンゼンが蒸発すると
ステアリン酸の薄い層が形成される

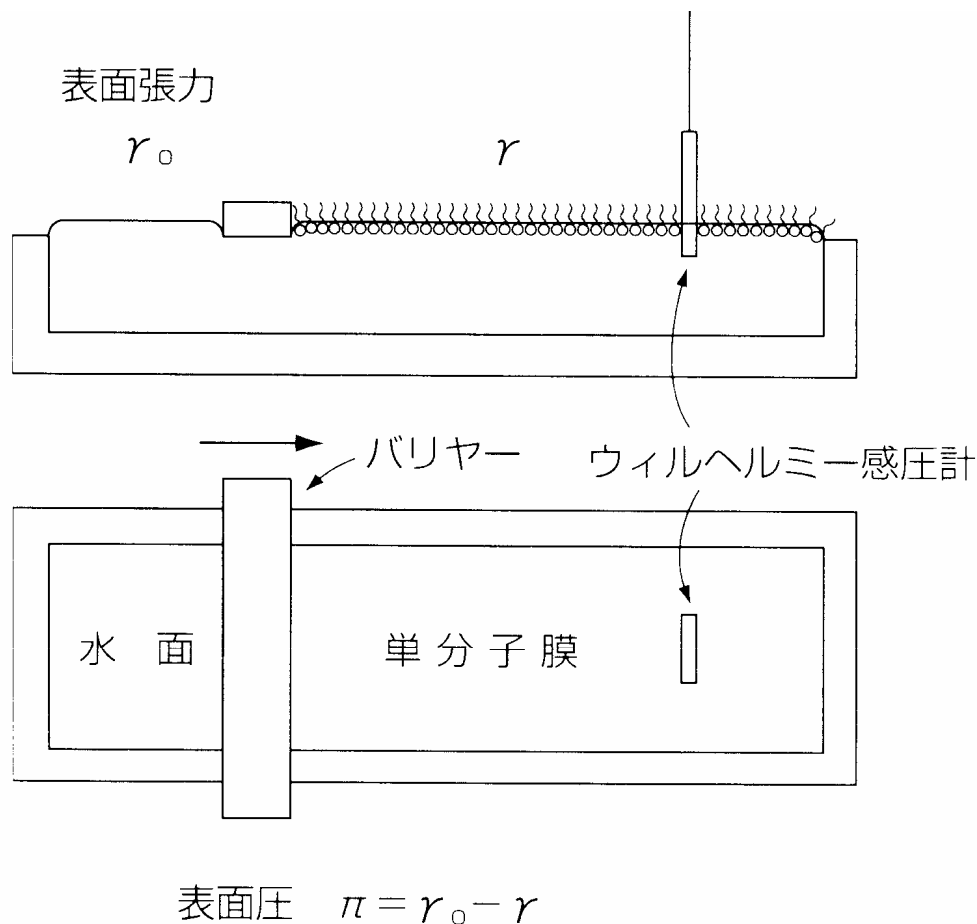
カルボキシル基を水に浸し、
炭化水素部を気相に配向した単分子膜
(不溶性単分子膜)

(界面活性剤 可溶性単分子膜)



4.1 表面圧-面積曲線

移動式の仕切板(バリアー)のついた水槽(トラフ)を用いて単分子膜の1分子あたりの面積(分子占有面積、 A)と、水面と単分子膜の表面張力の差(表面圧、 π)を評価する。



展開した分子の量を $m \text{ mol}$

水面の面積 $S \text{ m}^2$

占有面積 $A \text{ nm}^2 \text{ mol}^{-1}$

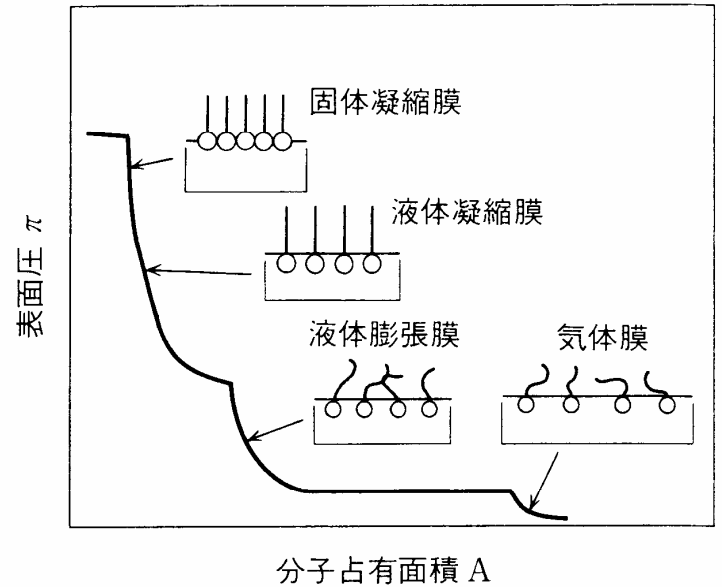
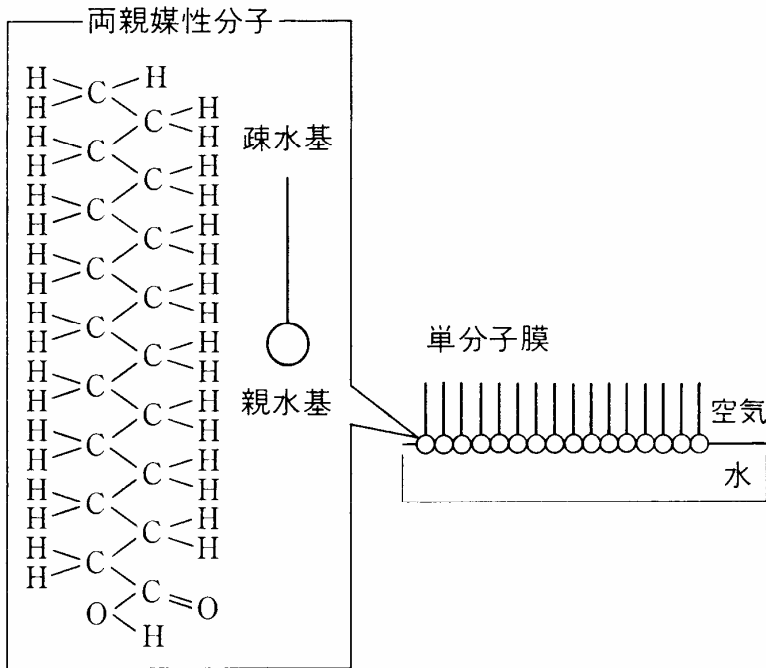
$$A = \frac{S \times 10^8}{m \times N_A}$$

純水の表面張力 γ_0

単分子膜の表面張力 γ

$$\pi = \gamma_0 - \gamma$$

表面圧対面積のプロット
 π - A 曲線

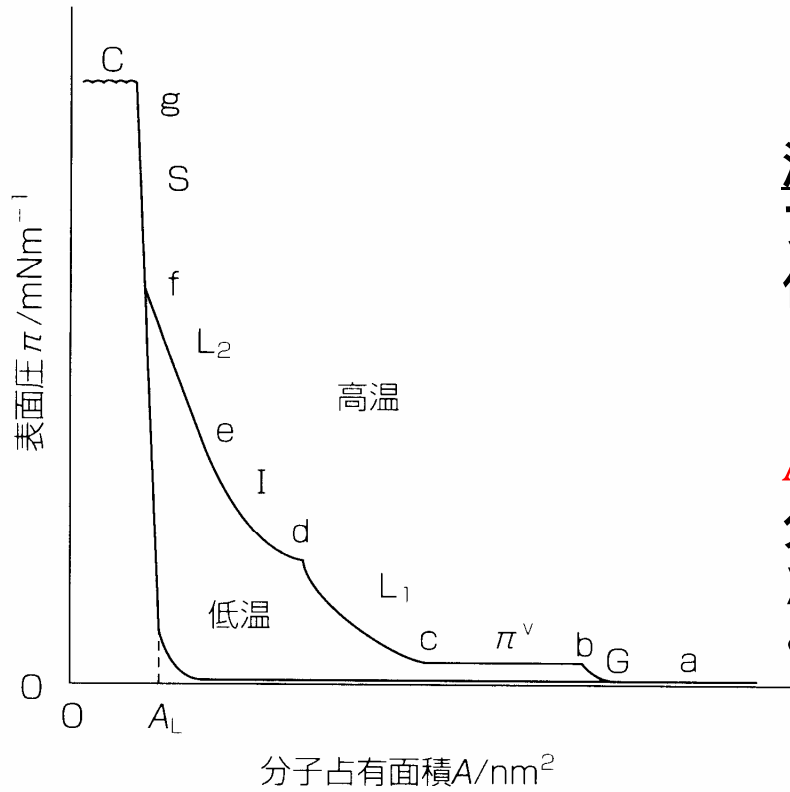


π -A 曲線の形
 膜を形成する分子の化学構造
 温度
 に依存する。

典型的な単分子膜の π -A 曲線

- Aが大 気体膜
- 液体膨張膜
- 液体凝縮膜
- 固体膜

↓
 圧縮



温度の上昇

アルキル基の分子の運動が活発化し分子占有面積が増える

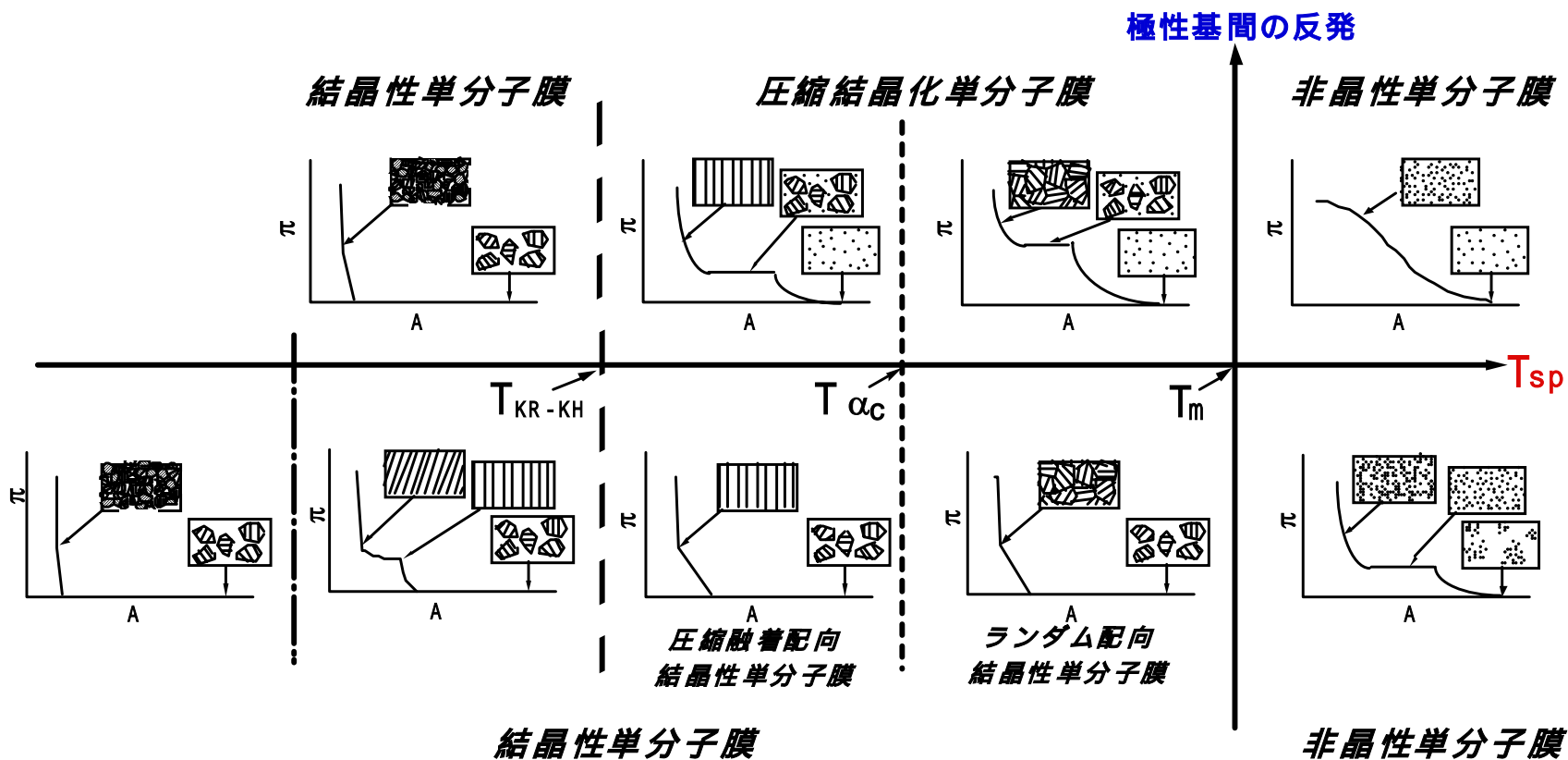
A_L 極限断面積

分子1本あたりの面積

X線回折により評価された値とよく一致

記号	膜の状態	記号	転移点
G	気体膜 (gaseous film)	a	G 膜の圧縮状態
π^v	二次元の飽和蒸気圧	b	G 膜中に L ₁ 膜が形成しだす
L ₁	液体膨張膜 (liquid expanded film)	c	G 膜から L ₁ 膜への転移
I	中間膜 (intermediate film)	d	L ₁ 膜から I 膜への転移
L ₂	液体凝集膜 (liquid condensed film)	e	I 膜から L ₂ 膜への転移
S	固体膜 (solid film)	f	L ₂ 膜から S 膜への転移
C	崩壊膜 (collapsed film)	g	S 膜の崩壊

水面上単分子膜の分類体系化(梶山、大石ら)



電子線回折、ギブス弾性率の温度依存性に基づき単分子膜の凝集状態を評価

どのような分子が単分子膜を形成しやすいか C16の場合

Very Weak (no film)	Weak (unstable film)	Strong (stable film with C ₁₆ chain)	Very Strong (C ₁₆ compounds dissolve)
Hydrocarbon -CH ₂ I -CH ₂ Br -CH ₂ Cl -NO ₂	-CH ₂ OCH ₃ -C ₆ H ₄ OCH ₃ -COOCH ₃	-CH ₂ OH -COOH -CN -CONH ₂ -CH=NOH -C ₆ H ₄ OH -CH ₂ COCH ₃ -NHCONH ₂ -NHCOCH ₃	-SO ₃ ⁻ -OSO ₃ ⁻ -C ₆ H ₄ SO ₄ ⁻ -NR ₄ ⁺

親水基の極性が強いと水に溶解、弱すぎると膜を形成しない

4.2 単分子膜の構造と物性の評価

水面上の構造と物性

1. 粘性
2. 弾性率
3. 赤外吸収スペクトル
4. 水面上でのX線回折

基板上での構造

1. 電子線回折
2. 原子間力顕微鏡観察
3. 赤外吸収スペクトル

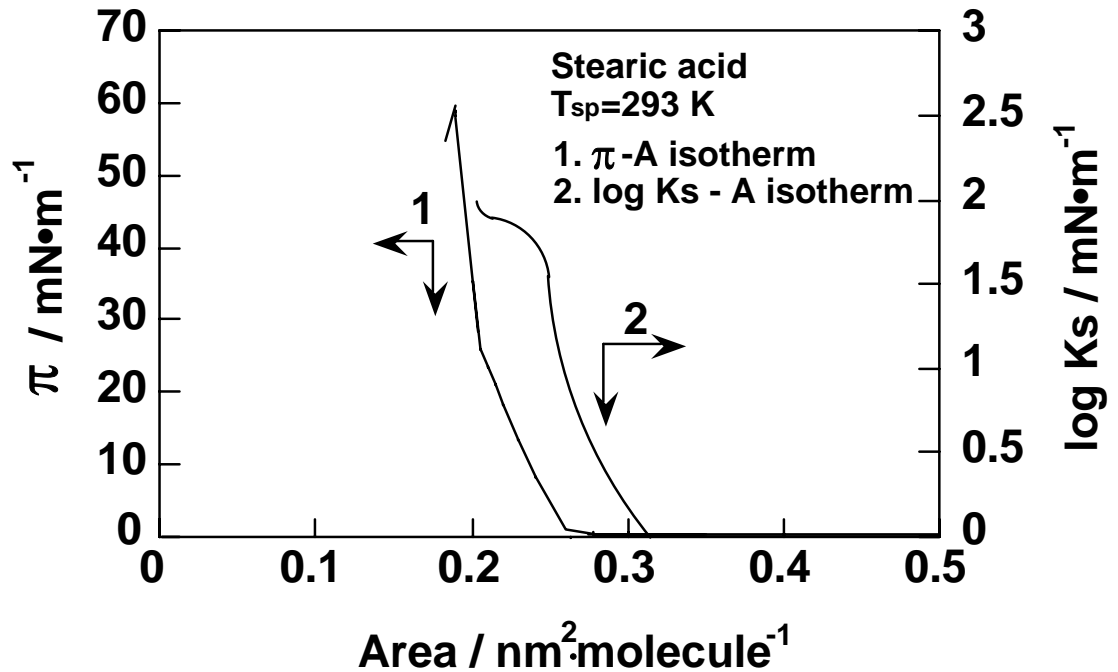
単分子膜の弾性率

二次元の圧縮率、

$$\beta = \frac{1}{A} \left(\frac{\partial A}{\partial \pi} \right)_{T,n}$$

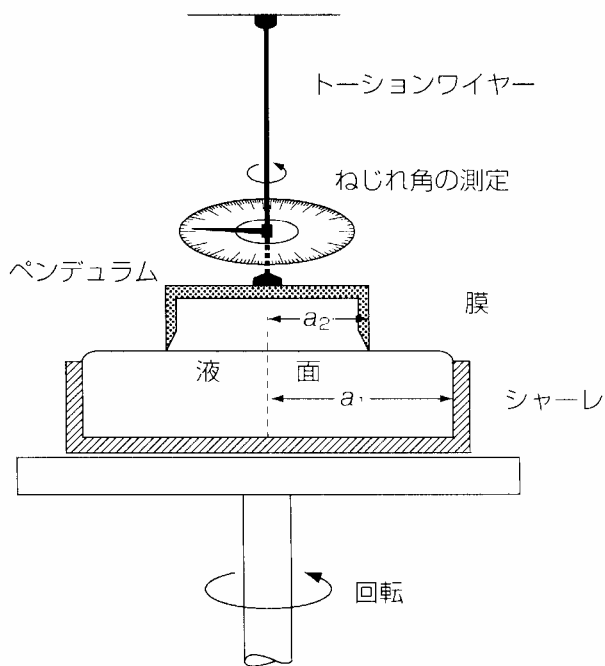
Gibbs弾性率

$$E_G = A \left(\frac{\partial \pi}{\partial A} \right)_{T,n} = -\frac{1}{\beta}$$



単分子膜	$E_G / \text{mN m}^{-1}$
清浄水面	0
理想単分子膜 ($\pi A = \text{const.}$)	π
タンパク質膜 ($A \sim 1 \text{ m}^2 \text{ mg}^{-1}$)	1~20
液体膨張膜	12.5~50
液体凝縮膜	100~250
固体膜	1 000~2 000

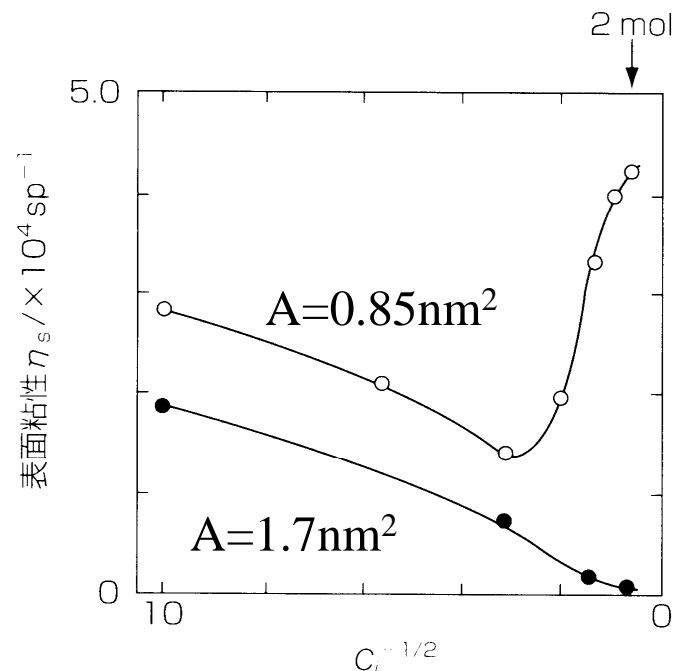
膜の粘性一回転粘度法



$$\eta_s = \frac{\Delta\theta K_T}{4\pi\omega_T} \left\{ \frac{1}{a_2^2} - \frac{1}{a_1^2} \right\}$$

ねじれ角

K_T トーションワイヤーの定数

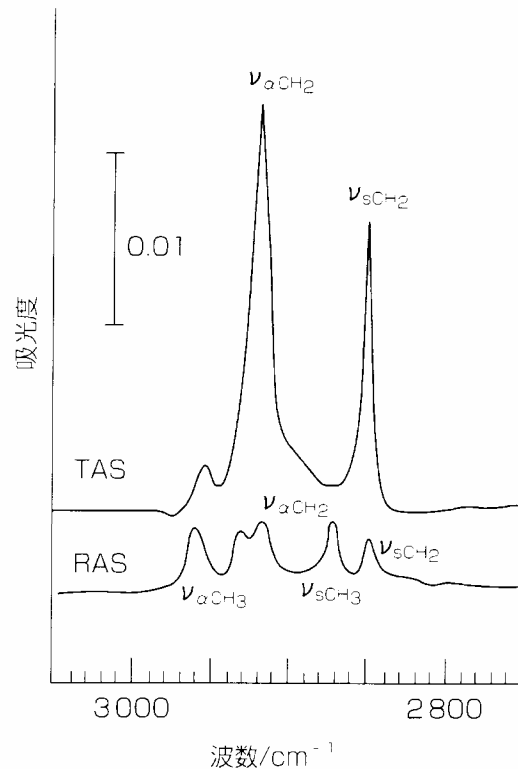
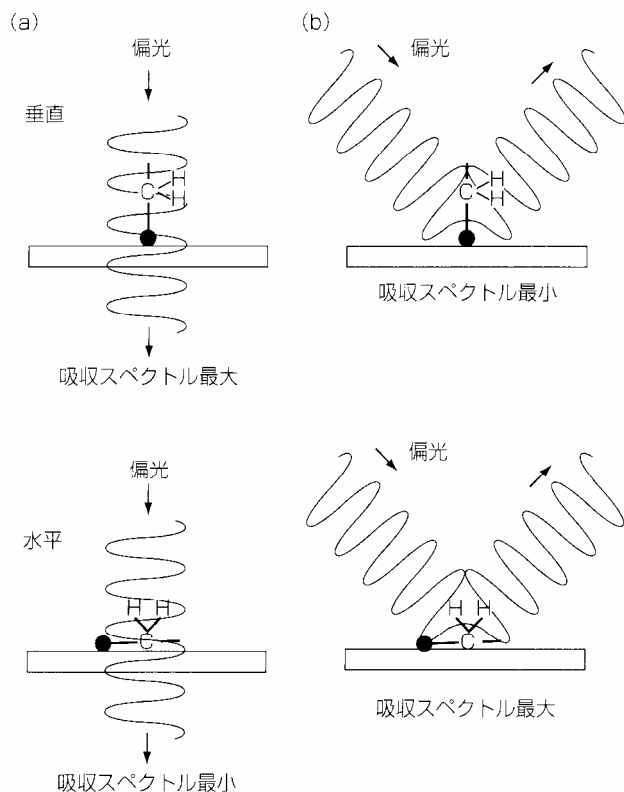


NaCl溶液上に展開された $C_{18}H_{37}N^+(CH_3)_3$ 膜の分子面積一定での表面粘性

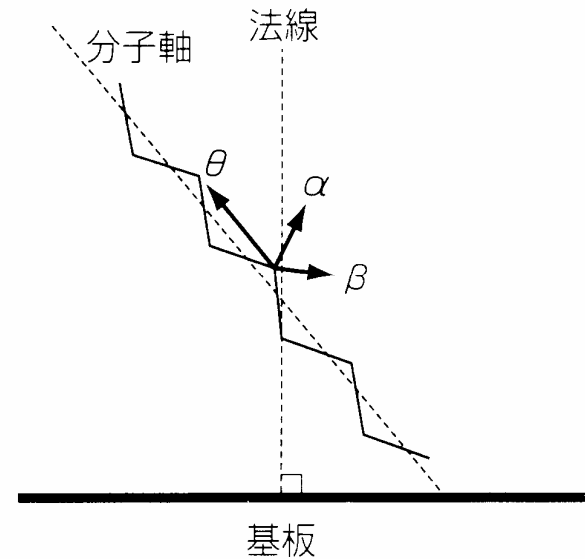
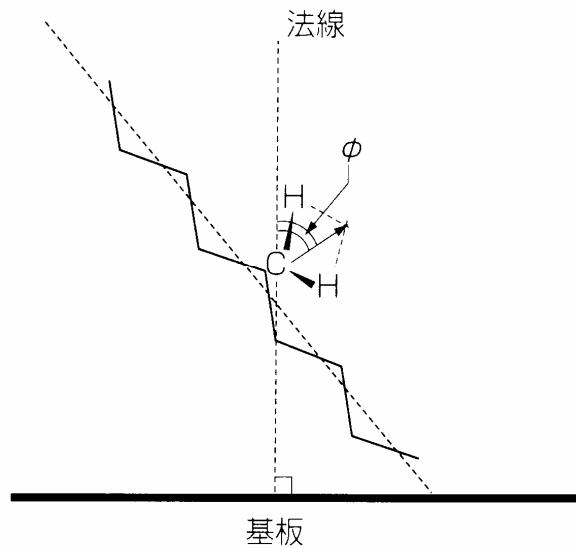
1. $A=1.7 \text{ nm}^2$ の分子が自由に運動できる膜の場合、表面粘性はイオン濃度の増加とともにイオン解離が抑制されるために減少
2. $A=0.85 \text{ nm}^2$ の膜の場合、表面粘性はイオン解離が抑制されるために減少するが、さらに塩濃度が増加するとアンモニウム部が塩析され、アンモニウム部位が接触し、粘性が増加

赤外吸収スペクトル

透過法(TAS)と反射吸収スペクトル(RAS)



TASとRASの吸光度比から
分子の傾きが評価できる



$$\frac{A_T}{A_R} = \frac{\sin^2 \phi}{2m_z \cos^2 \phi + m_x \sin^2 \phi}$$

A: 吸光度

φ: 遷移モーメントが基板の法線となす角

m: z, x軸方向の透過吸収スペクトルに対する反射吸収スペクトルの強度増大率(m_xはm_zの1/100以下)

1. CH₂の対称伸縮振動で を求める。この の値を
2. CH₂の逆対称伸縮振動で を求め、これを
3. 配向角 は 、 と直交するので

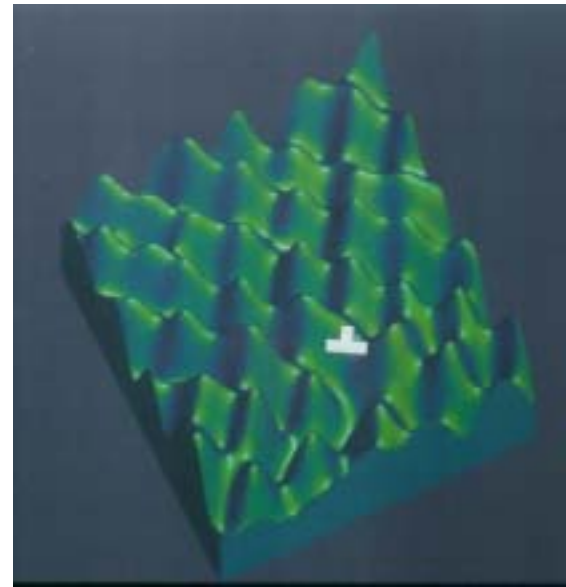
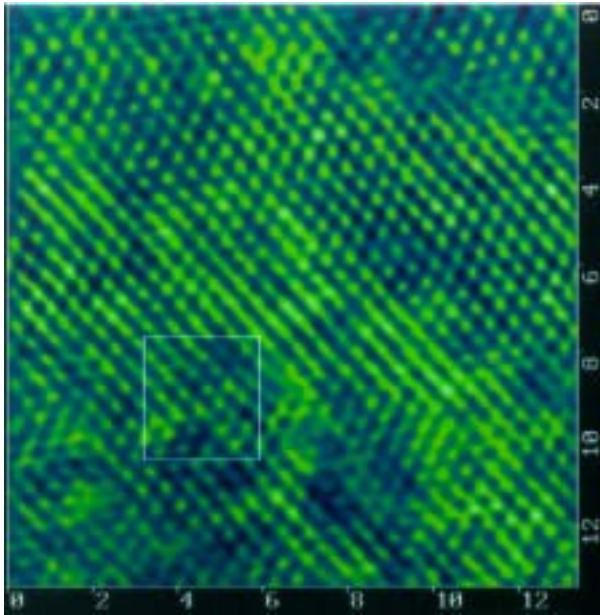
$$\cos^2 \alpha + \cos^2 \beta + \cos^2 \theta = 1$$

脂肪酸 25-35 °

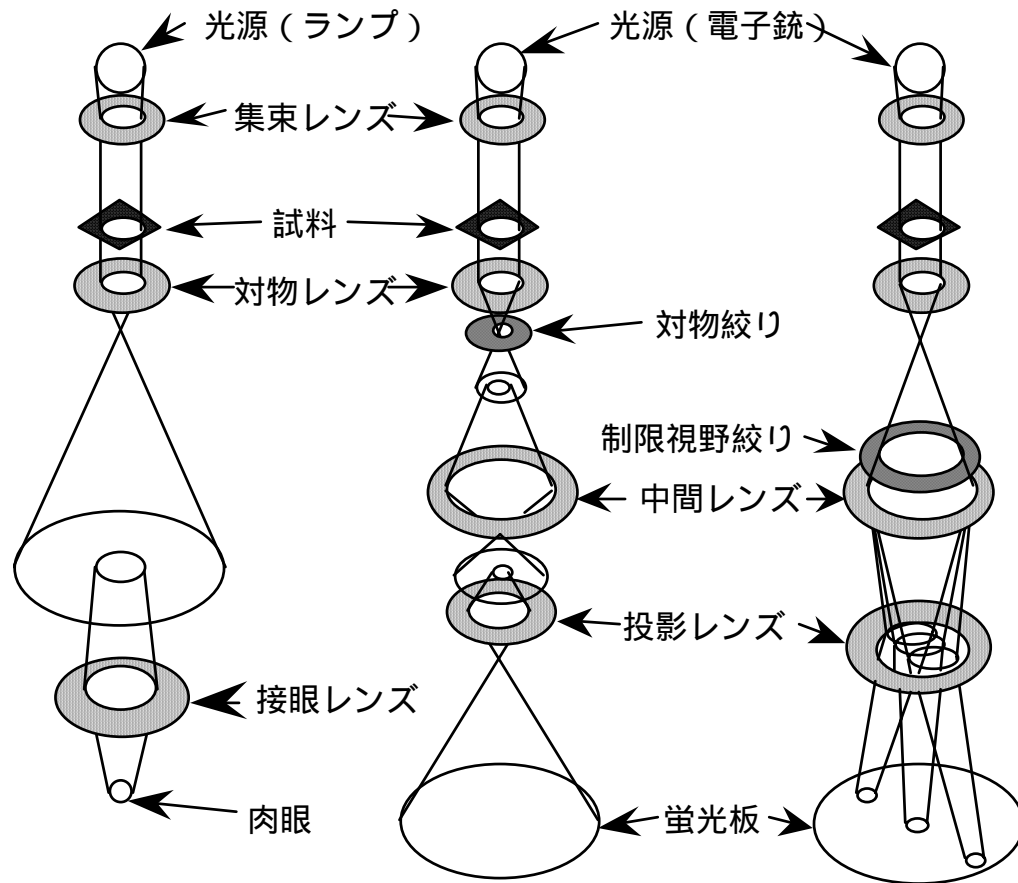
脂肪酸塩 8 ± 5 °

AFM

高い二次元分解能—分子1個の識別、欠陥の評価が可能



リグノセリン酸単分子膜の分子像(梶山、大石ら)

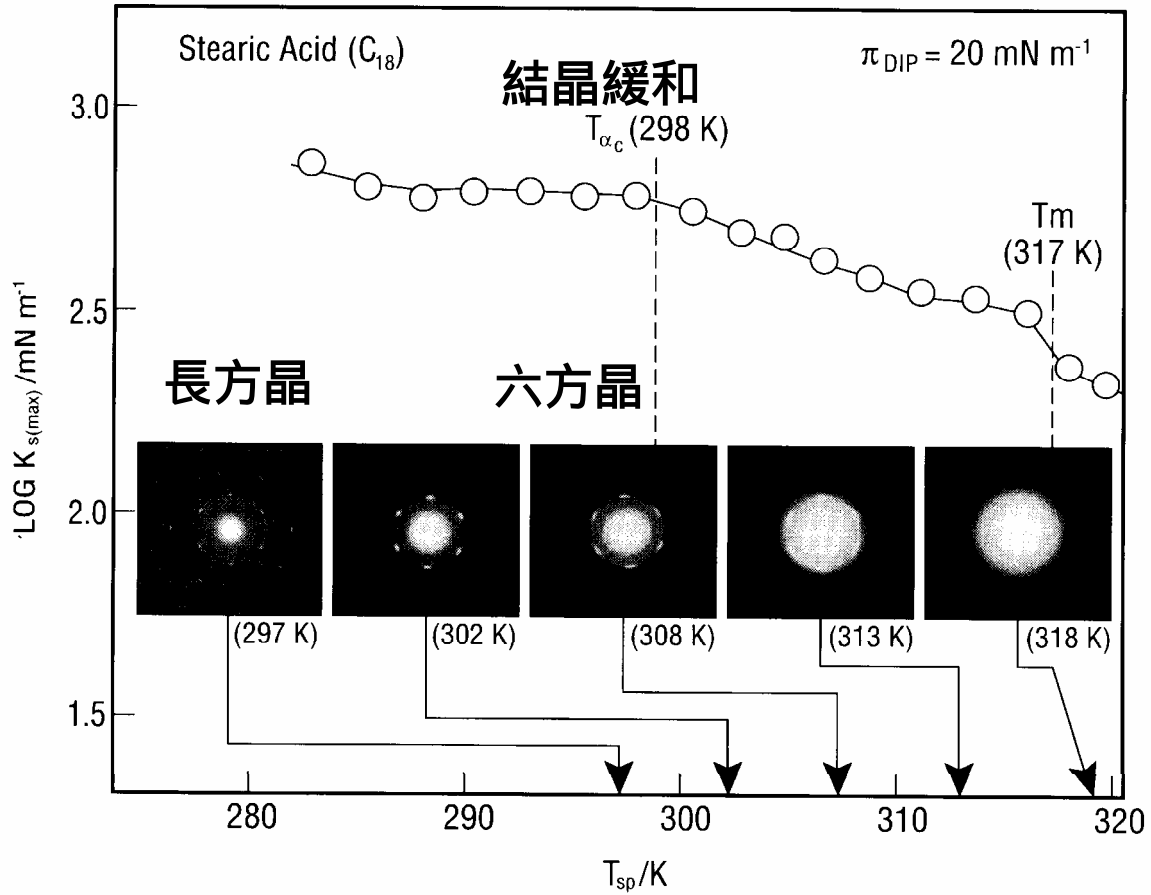


透過型電子顕微鏡

光学顕微鏡

明視野像
(BF)

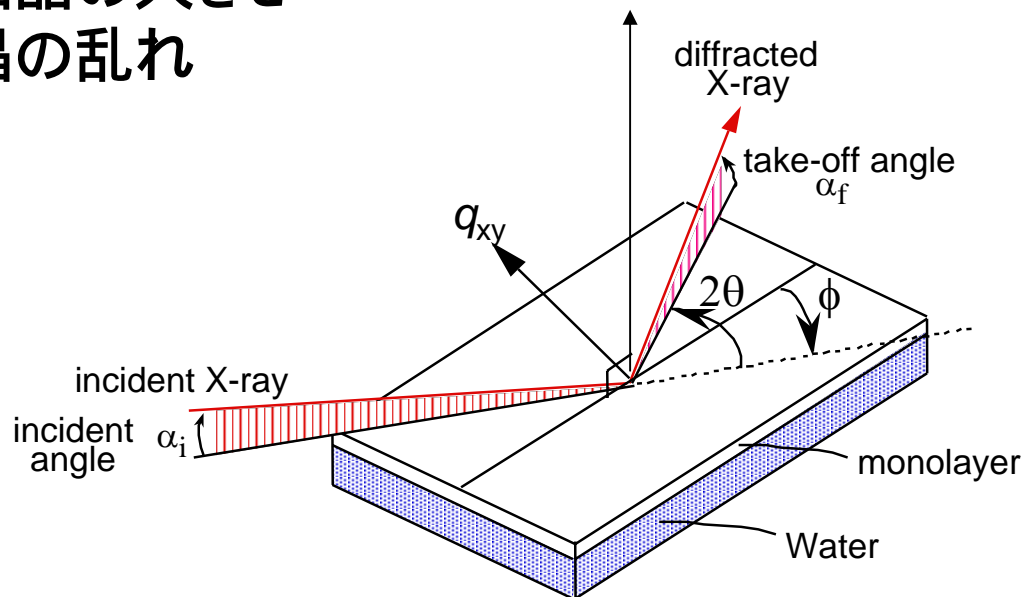
電子線回折像
(ED)



ステアリン酸単分子膜のGibbs弾性率と電子線回折像の温度依存性(梶山ら)

水面上でのX線回折

1. 単分子膜の結晶生成機構
2. 微結晶の大きさ
3. 結晶の乱れ

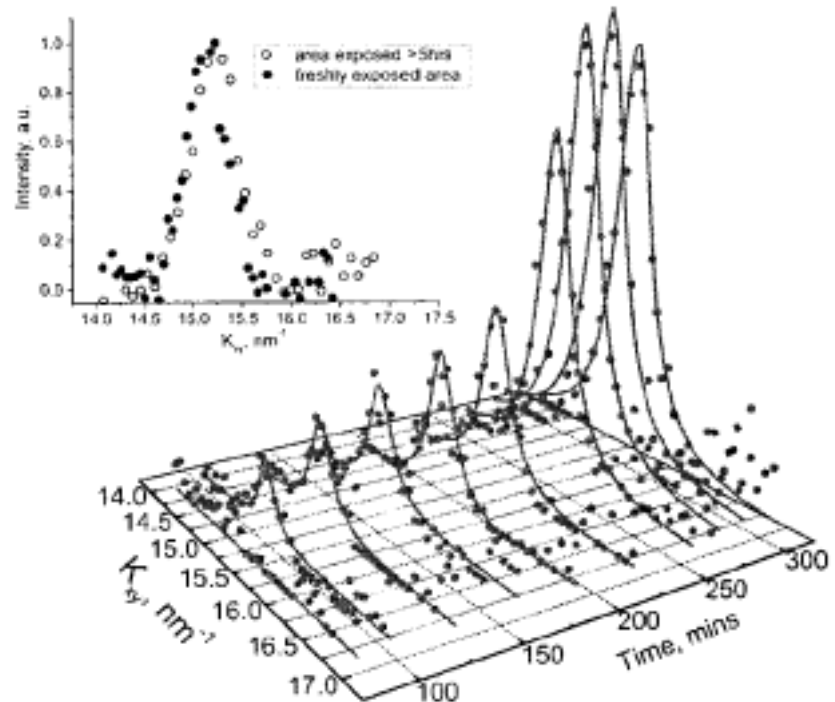
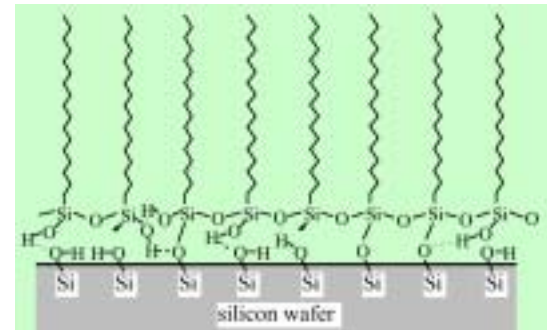


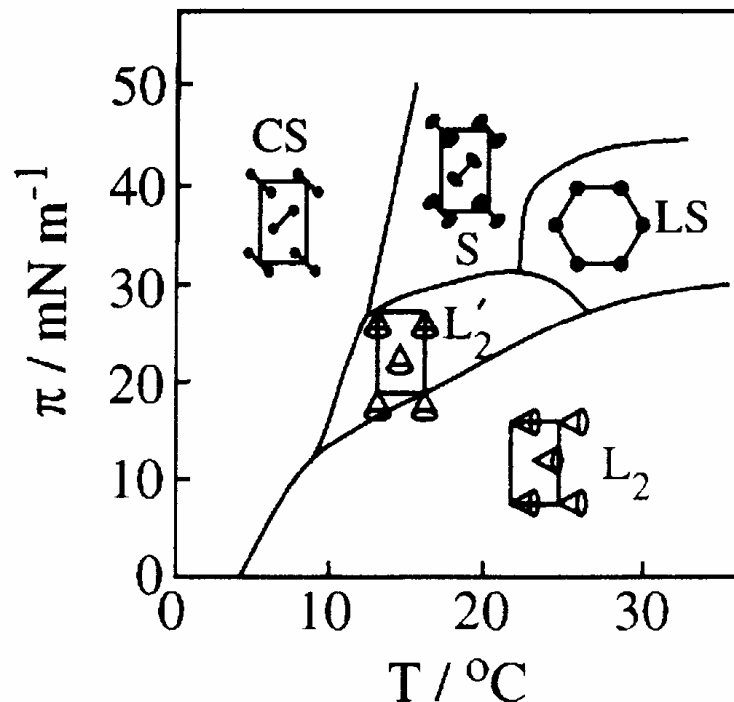
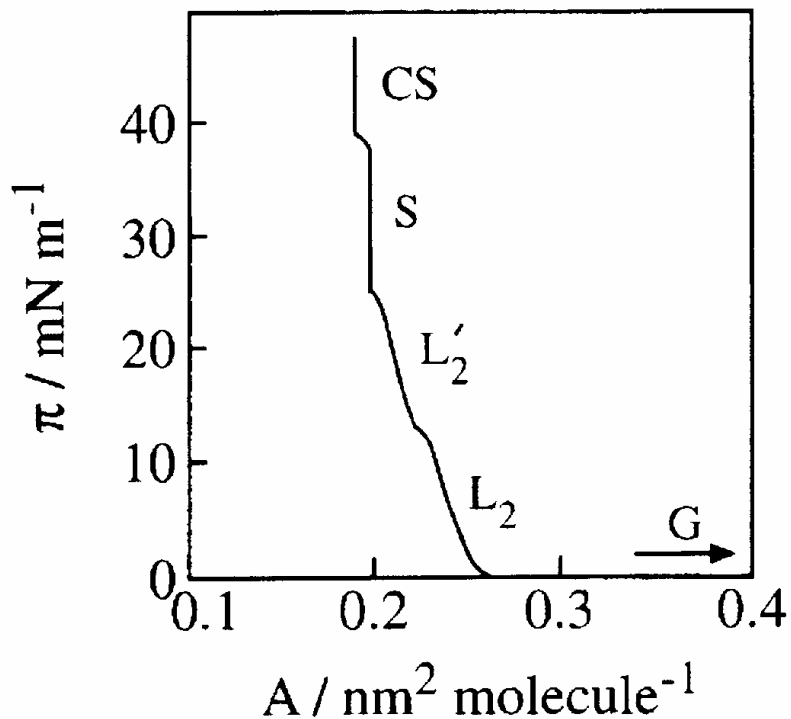
強力なX線源(放射光)

Grazing Incidence X-ray Diffraction(GIXD)

Real-Time Grazing Incidence X-ray Diffraction Studies of Polymerizing n-Octadecyltrimethoxysilane Langmuir Monolayers at the Air/Water Interface

S. R. Carino, H. Tostmann, R. S. Underhill,, J. Logan, G. Weerasekera, J. Culp, M. Davidson, R. S. Duran, *J. Am. Chem. Soc.* 123, 767-768(2001).

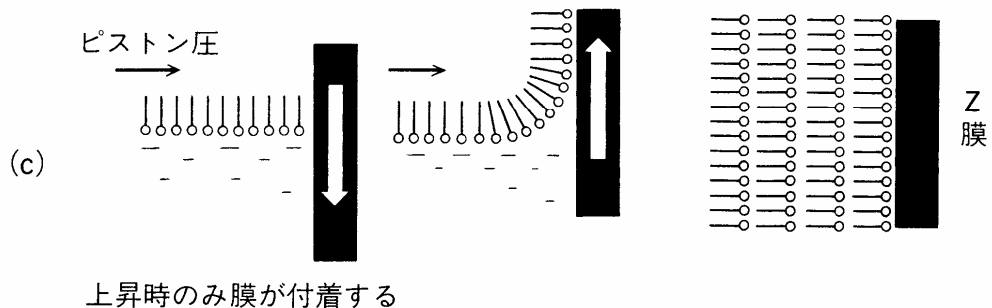
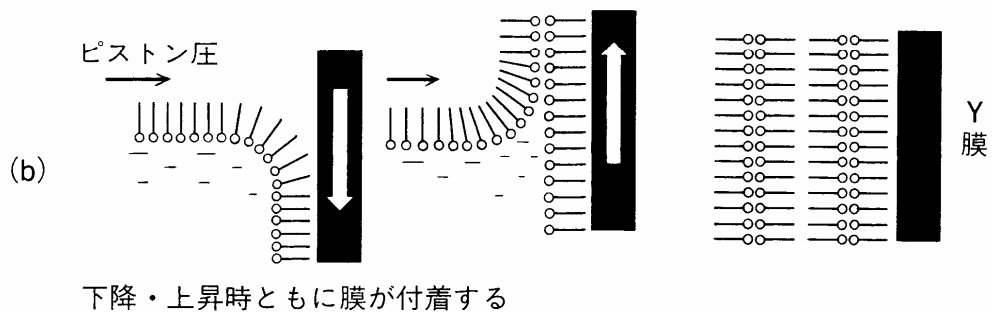
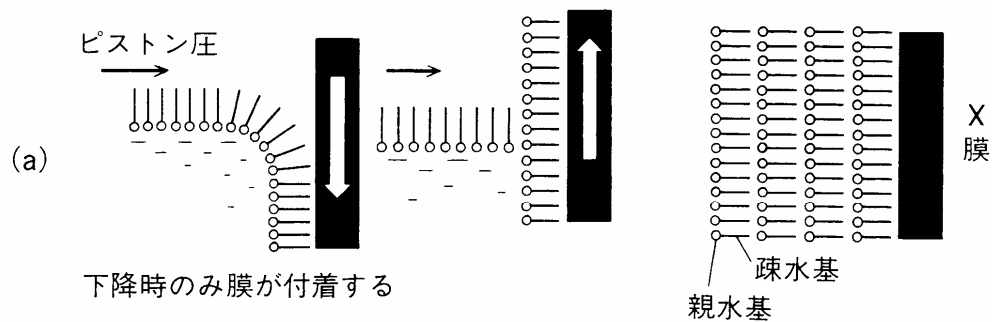




n-docosanoic acidの0.01M HCl水溶液上での π -A曲線とGIXDにより決定された相図(R. M. Kenn, J.Phys.Chem., 95, 2092(1991))

- CS 最密充填固体相 長方晶
- S 固体相 長方晶 軸の回りの回転無し、分子振動大
- L₂ 液体圧縮相 傾いた六方晶 最近接分子の方向に傾斜
- L₂' 液体膨張相 傾いた六方晶 第2近接分子の方向に傾斜
- LS 六方晶 軸回りに回転

4.3 LB膜



水面上の単分子膜を基板に
積層(累積)

—Langmuir-Blodgett膜

3種類のLB膜

化学構造、累積速度により

X膜

Y膜

Z膜

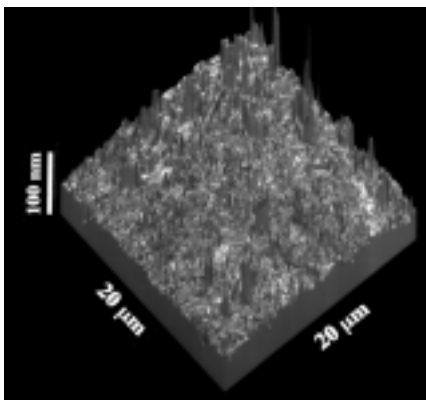
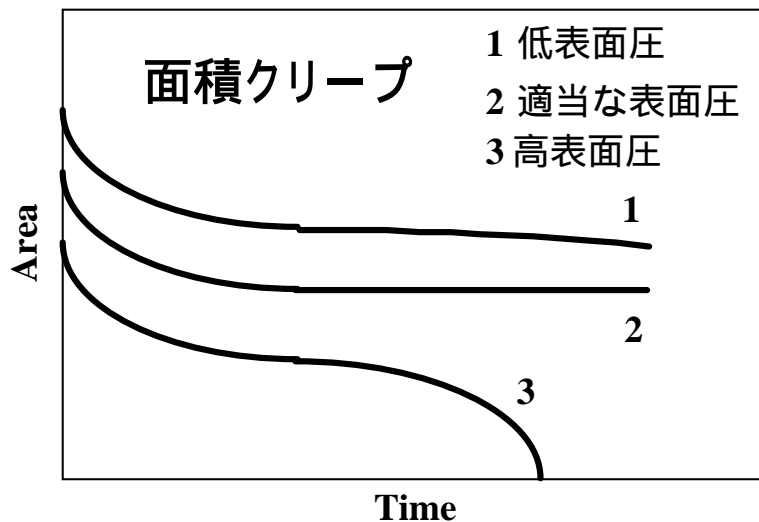
分子が基板に垂直に配向し
た分子組織体

基板

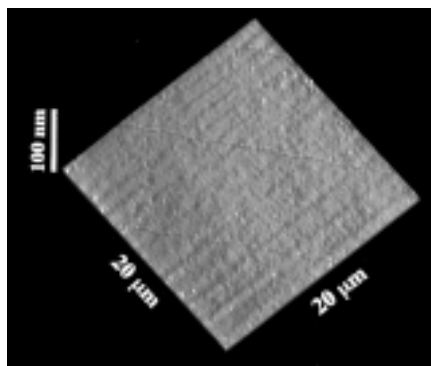
平滑なガラス、Si-wafer

AFMによるマイクロメートルスケールの構造観察

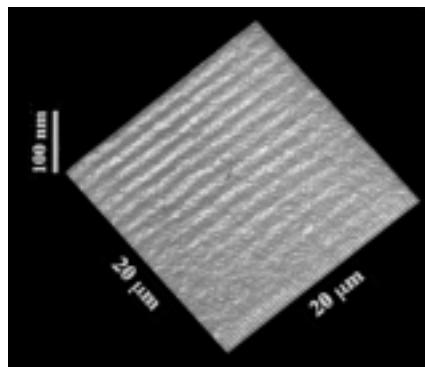
—マクロな欠陥、凹凸の存在



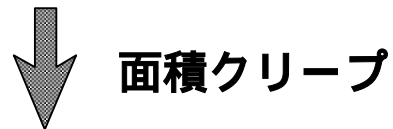
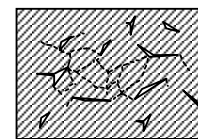
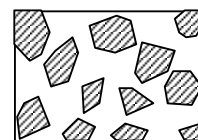
(a) 連続圧縮法



(b) 多段階クリープ法

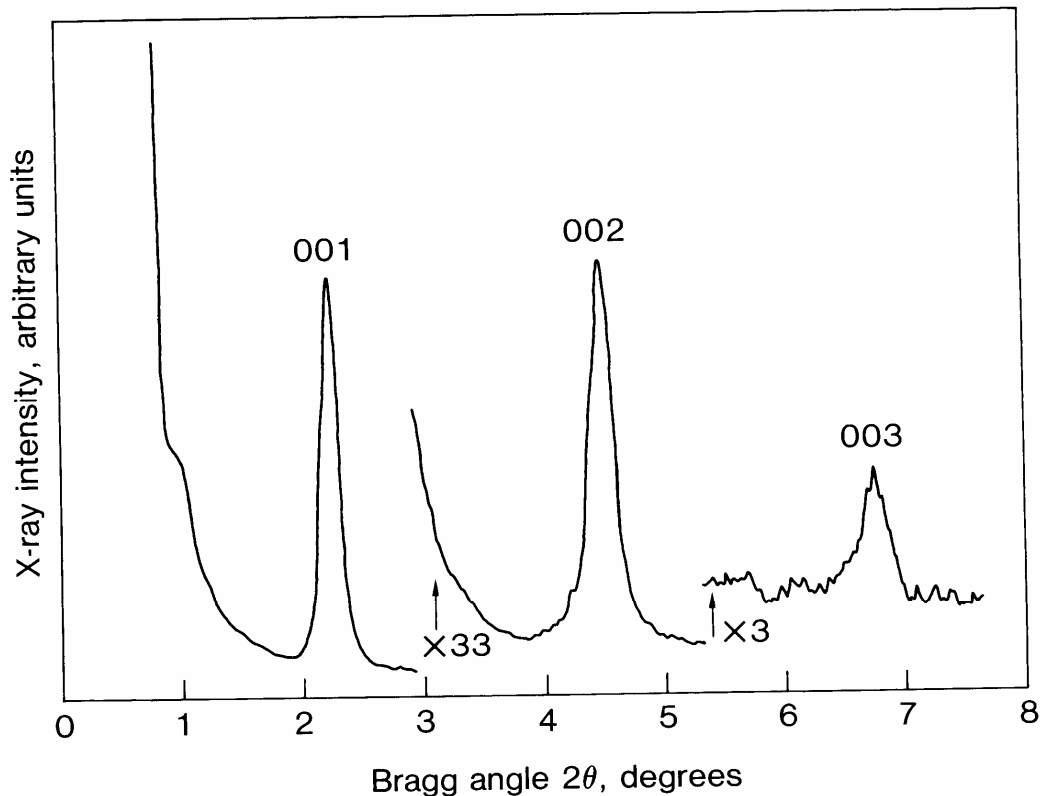


(c) 冷却多段階クリープ法

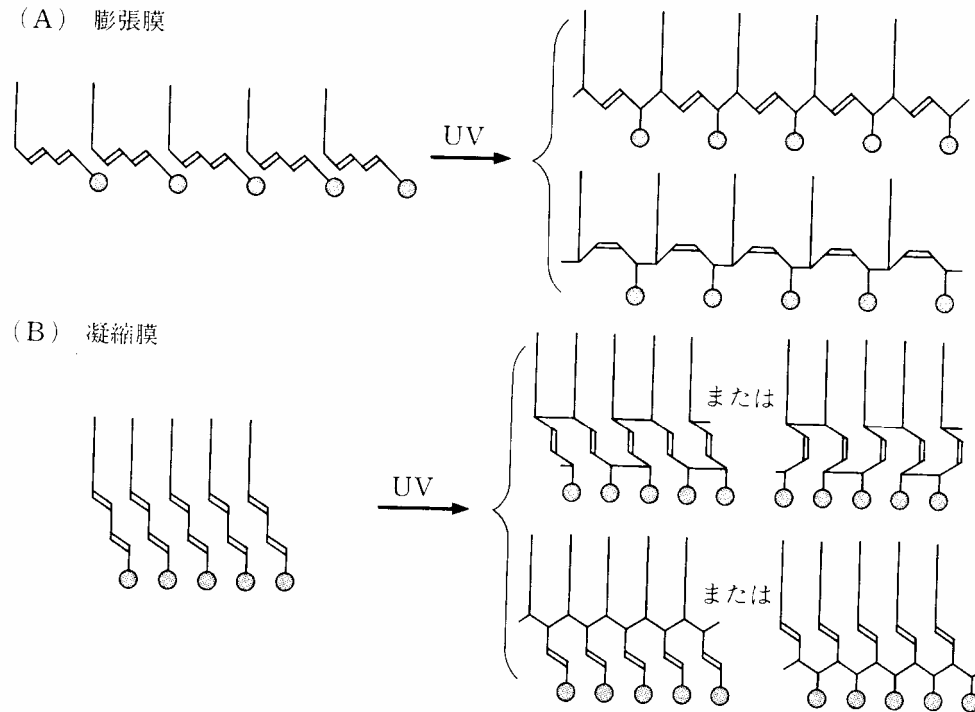


脂肪酸LB膜の表面形態の調製方法依存性(梶山ら)

X線回折によるLB膜の層間の規則性評価



Poly(octadec-1-ene-maleic anhydride) LB膜のX線回折像
(001)の回折が3次まで観測される。
秩序性が低いと1次のみ観測



単分子膜の配列状態は重合挙動に影響を及ぼす
 2,4-オクタジエン酸LB膜の光重合(福田ら)

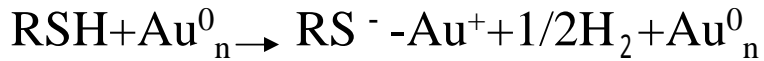
膨張膜 1,4-付加体

凝縮膜 1,1-や4,4-付加体

4.4 自己組織化単分子膜 (Self-assembled Monolayers : SAM)

溶液からの化学吸着による単分子膜形成

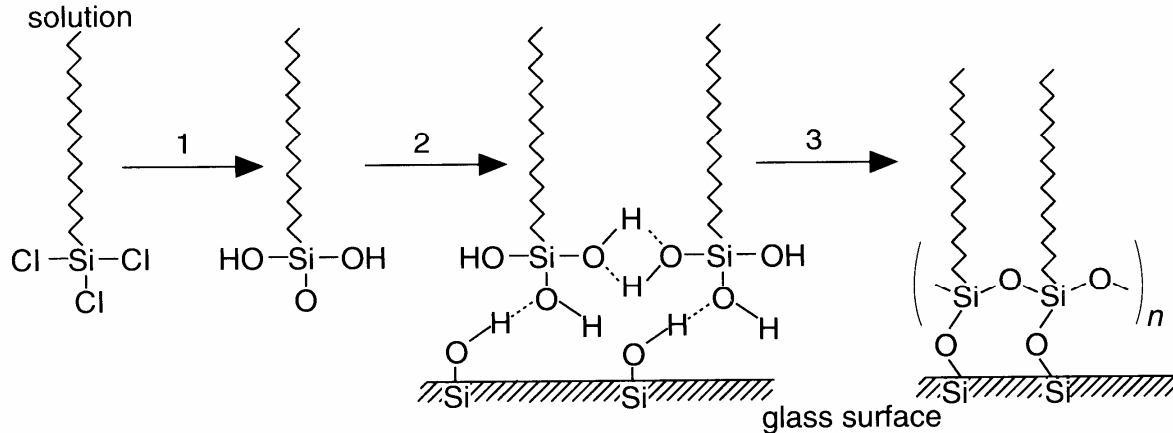
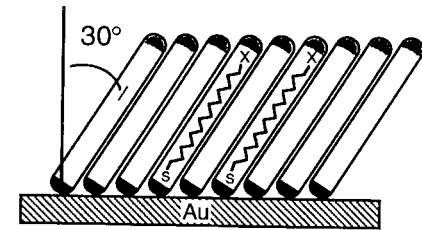
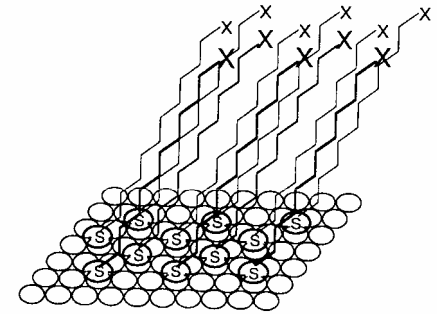
RSH Au(111)



RSiCl_3 Si-wafer, glass

基板との強い相互作用で安定な単分子膜の形成

STM, AFM, GIXD



様々な化学吸着単分子膜

脂肪酸 Zisman(1964)

有機シラン化合物 Sagiv(1979)

チオール Nuzzo(1983)

基板との強い相互作用が存在

MONOLAYERS

SURFACE	LIGAND	BINDING
Au	RSH, ArSH (thiols)	RS-Au
Au	RSSR' (disulfides)	RS-Au
Au	RSR' (sulfides)	RS-Au
SiO ₂ , glass	RSiCl ₃ ,RSIOR ₃	siloxane network
Si	[RCOO] ₂ (neat)	R-Si
Si	RCH=CH ₂ , [RCOO] ₂	R-CH ₂ CH ₂ -Si
GaAs	RSH	RS-GaAs
Ag	RSH, ArSH	RS-Ag
Cu	RSH, ArSH	RS-Cu
metal oxides	RCOOH	RCO ₂ -... MO _n
metal oxides	RCONHOH	RCONHOH ... MO _n RCONHO ... MO _n
Pt	RSH, ArSH	RS-Pt
Pt	RNC	RNC-Pt

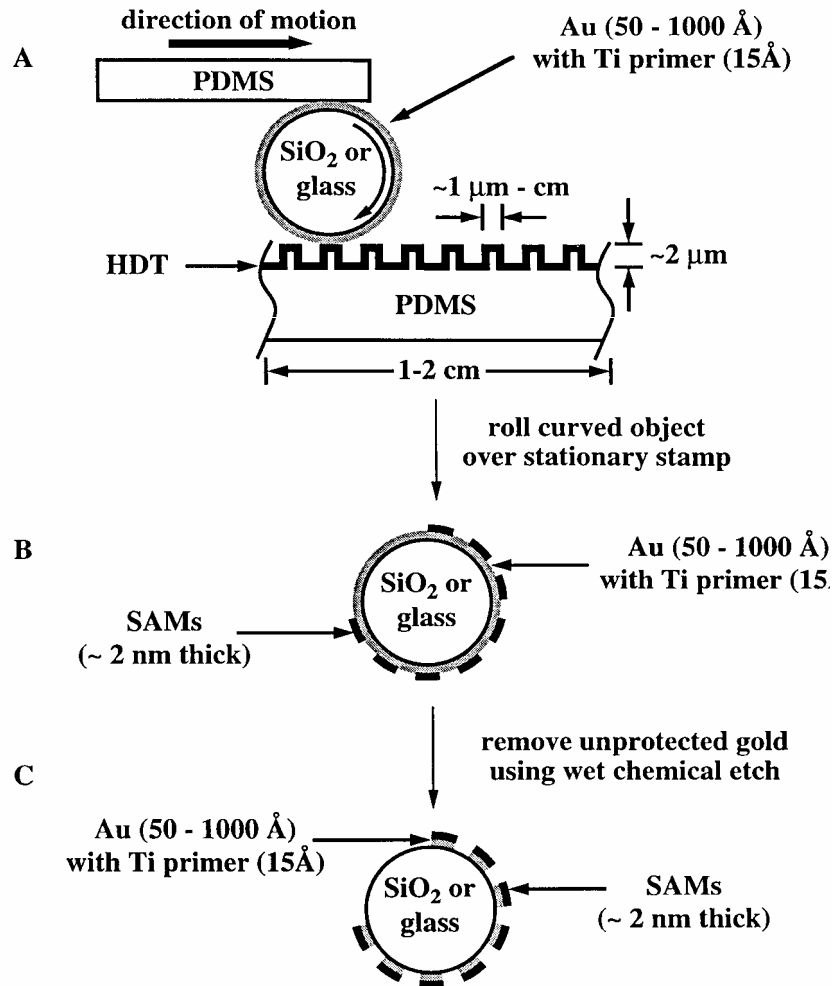
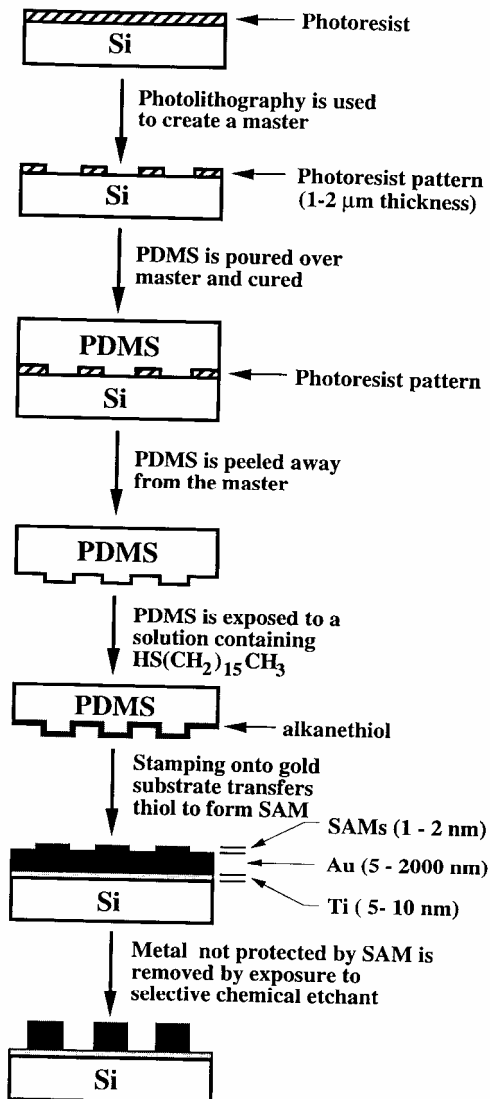
MULTILAYERS

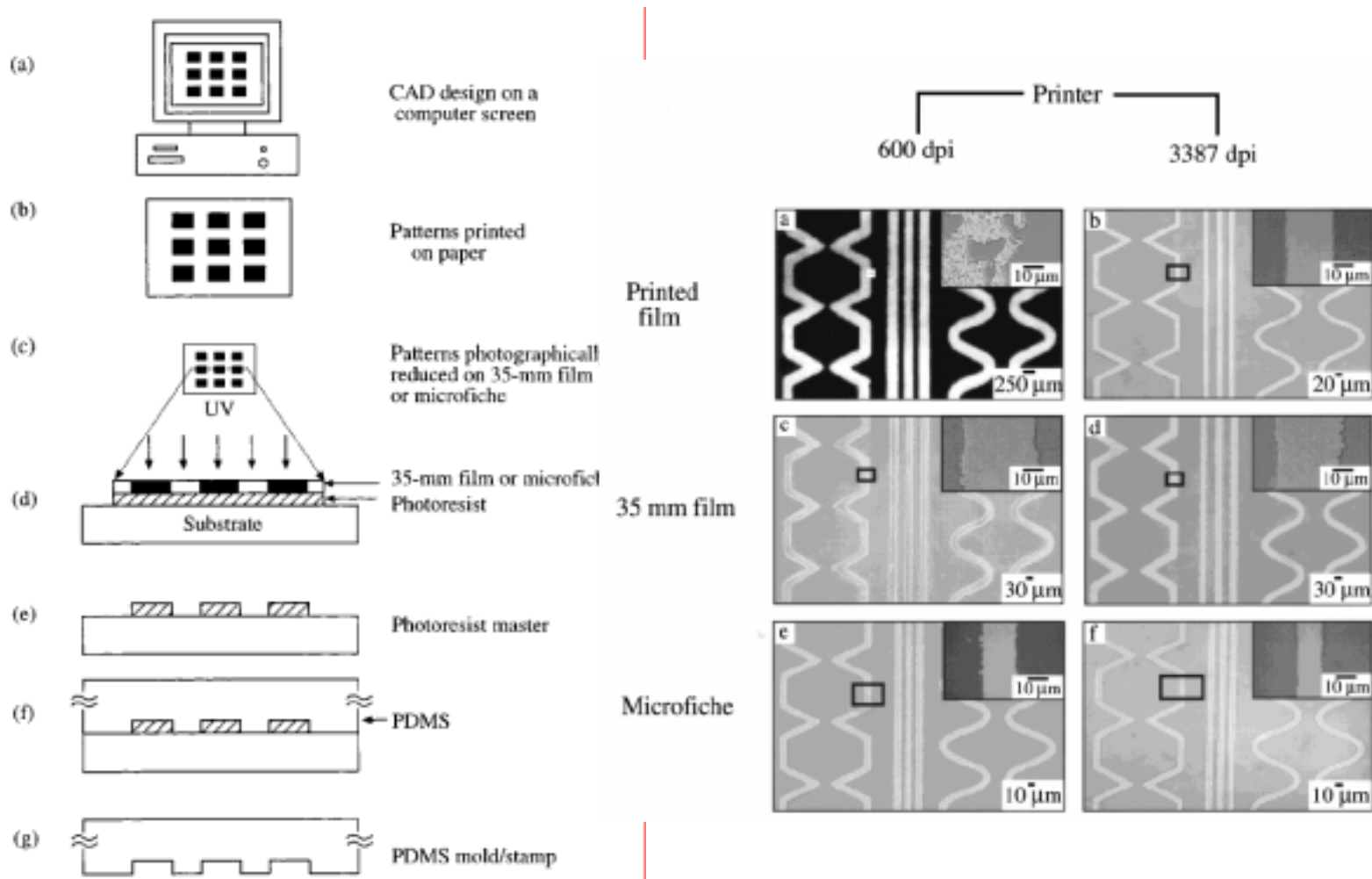
SURFACE	LIGAND	BINDING
SiO _x , Au, Ge	RPO ₃ ⁻ , Zr ⁺	ionic multilayers
Si/SiO ₂ , Au	polyelectrolytes, silicates	ionic multilayers
SiO ₂	HO-R-SiCl ₃	siloxane network
Au, Cu, Ag	RCOOH, HS(CH ₂) _n COOH	metal-ligand multilayers

自己組織化単分子膜のパターニング

METHOD	SCALE OF FEATURES
microcontact printing (μ CP)	100 nm – cm's
micromachining	100 nm – μ m's
photolithography/lift-off	> 1 μ m
photochemical patterning	> 1 μ m
photo-oxidation	> 1 μ m
focused ion beam writing	~ μ m's
electron beam writing	25 – 100 nm
STM writing	15 – 50 nm
microwriting with pen	~10 – 100 μ m
dip pen lithography	10-100nm
VUV lithography	>500nm

μ CP (Whitesides)





G. Whitesides, *Anal. Chem.*, 72,3176(2000).