

## 赤外外部反射法によるステアリン酸 Langmuir 膜の複素屈折率測定を試み

(昭和大学・教養) ○ 山本 雅人、畑川 香江、稲垣 昌博

【緒言】赤外外部反射 (IER) 法では、試料の前処理が不要で、表面付近の情報が非接触で得られる。さらに、試料表面がフレネル反射を与える場合、その反射スペクトルの偏光・入射角依存性を解析することで、表層付近の分子の各官能基の配向を定量的に議論できる<sup>[1-4]</sup>。その際、反射率は複素屈折率 ( $n+ik$ ) に変換され、縦軸が  $k$  の吸収スペクトル ( $k$  スペクトル) が得られる。これらの適用範囲を広げるための基礎作りが本研究の目的の一つである。

これまで筆者らは IER スペクトルから  $k$  スペクトルへの変換を行い、 $n$ -ヘプタデカン ( $n$ -C<sub>17</sub>H<sub>36</sub>) 純液体の自由表面付近の分子構造を議論した<sup>[3-6]</sup>。また、室温の水についても、その OH 伸縮振動領域の大まかな複素屈折率を検討した<sup>[7]</sup>。さらに、室温のメタノール、エタノール、ベンゼンについても、CH 伸縮振動領域の  $k$  スペクトルについて議論してきた<sup>[8]</sup>。

本発表では、水の自由表面上に両親媒性分子であるステアリン酸 (C<sub>17</sub>H<sub>35</sub>COOH) を展開して得られる Langmuir 膜 (L 膜) について報告する。単分子層程度の膜厚で、異方的な構造が気液界面に存在する系について、大気-L 膜-水の 3 層モデルを仮定して計算を行った。その結果、 $n$  と  $k$  の波数依存性が CH 伸縮振動領域について得られた。メチル基 (-CH<sub>3</sub>) とメチレン基 (-CH<sub>2</sub>-) に由来する吸収バンドに着目して、気液界面分子の凝集状態と分子配向について検討した。

【実験】測定、機器、解析に関しては前回まで<sup>[3-8]</sup>と同様である。測定は室温で行われた。超純水を深さ 5 mm のトラフに入れ、その表面上にステアリン酸を展開した。分子の専有面積が 0.20、0.25、1.0 nm<sup>2</sup>/molecule の 3 種類について、IER スペクトルの偏光・入射角依存性を調べた。s 偏光では入射角 (法線からの角度、 $\theta$ ) が 8~65° の場合について、p 偏光では  $\theta$  が 65~80° の条件で測定した。その後、補正・シミュレーション計算を行い、 $k$  スペクトルにした<sup>[1-3]</sup>。

【結果】分子専有面積が 0.25 nm<sup>2</sup>/molecule の L 膜試料について、s 偏光 80° 入射 (s80) と p 偏光 80° 入射 (p80) の IER スペクトルを図 1 に示す。同一試料の他の測定条件の IER スペクトルと併せて、反射スペクトルの偏光・入射角依存性は、図 2 に示す複素屈折率 ( $n$  および  $k$  スペクトル) でほぼ再現できた。図 1 の黒色の線が実験結果 (補正後) を、緑色の線がシミュレーションの結果を示す。図 2 の青い線は表面内の方向 ( $xy$ ) の、赤い線は法線方向 ( $z$ ) の値を示す。 $n$  の左端の漸近値 ( $n_{\infty}$ ) は、エリプソメトリーを用いた文献<sup>[9]</sup>より、面内方向は 1.48 ( $n_{xy\infty}$ )、面外方向は 1.56 ( $n_{z\infty}$ ) とした。下層の水については、以前に報告した値<sup>[7]</sup>を主に用いた。

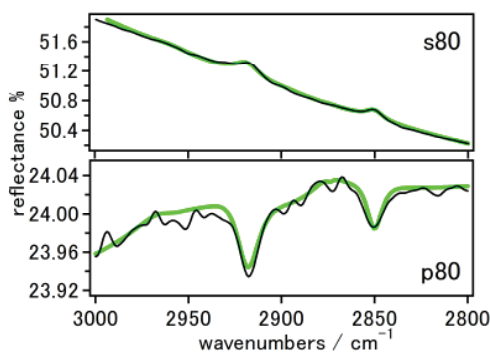


図 1 IER スペクトル

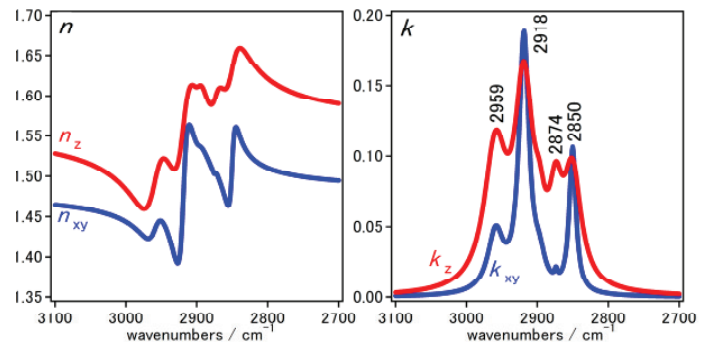


図 2 CH 伸縮振動領域の  $n$  と  $k$

【考察】CH 伸縮振動領域に吸収ピークを与えるのはステアリン酸の長鎖のアルキル基である。メチレン基の  $\text{CH}_2$  対称伸縮振動 ( $\nu_s(\text{CH}_2)$ ) が  $2850\text{ cm}^{-1}$  に、 $\text{CH}_2$  逆対称伸縮振動 ( $\nu_{as}(\text{CH}_2)$ ) が  $2918\text{ cm}^{-1}$  に観測されている。分子の疎水基側の末端にあるメチル基は、 $\text{CH}_3$  対称伸縮振動 ( $\nu_s(\text{CH}_3)$ ) を  $2874\text{ cm}^{-1}$  に、 $\text{CH}_3$  逆対称伸縮振動 ( $\nu_{as}(\text{CH}_3)$ ) を  $2959\text{ cm}^{-1}$  に与えている。メチレン基の与えるピーク位置から、長鎖アルキル基がほぼ all trans zigzag 構造をとり、分子の長軸が揃った規則構造をとると考えられる。分子専有面積 ( $0.25\text{ nm}^2/\text{molecule}$ ) が長軸に垂直な断面積に近いことから、L 膜中では分子軸が表面に垂直方向を向いて凝集していることが確認できる。

$k$  スペクトルのピーク強度は界面における官能基の配向と密度に依存する。図 2 の赤い線で示される面外 ( $z$ ) 方向の  $k$  スペクトルでは、青い線で示される面内 ( $xy$ ) 方向の  $k$  スペクトルの場合と比較して、メチル基に由来するバンド強度が相対的に強く観測されている。IER スペクトルを与える界面分子が配向していることで、反射面からの深さ方向におけるメチル基とメチレン基の密度分布が異なることが影響していると思われる。測定光が表面に平行に近い入射角になればより表面敏感になるためである。

メチル基の配向を議論するために、同一の  $k$  スペクトル内での相対強度  $\nu_s(\text{CH}_3)/\nu_{as}(\text{CH}_3)$  を法線 ( $z$ ) 方向について求めると、分子専有面積が  $0.20$ 、 $0.25$ 、 $1.0\text{ nm}^2/\text{molecule}$  それぞれの L 膜試料について  $0.6\sim 0.7$  程度となった。無配向のバルク試料の値である約  $0.3$  と比べて大きいことから、メチル基の対称軸が立って配向していることが、上記の各密度の L 膜について確認できた。一方、メチレン基の配向を同様に調べると、分子専有面積が  $1.0\text{ nm}^2/\text{molecule}$  の分子密度が低い場合に、炭化水素鎖の炭素骨格からなる平面が表面で寝る傾向の異方性 (flat on 配向) が見出された。分子密度が高くなり、分子軸が立つと、この異方性は解消される。

今回の解析で仮定した 3 層系モデルはパラメーター数が多いため、回帰計算の収束には工夫と時間が必要である。現段階ではいくつかのデータについてまだ最適化の途中であり、高精度でより定量的な解析は今後行っていきたい。上記の図に結果が示された分子専有面積が  $0.25\text{ nm}^2/\text{molecule}$  の L 膜試料では、膜厚の仮の収束値が  $6.1\text{ nm}$  となり、分子の長軸方向の長さ ( $2\text{ nm}$  程度) より大きい。測定光の波長による精度の限界も含めて、今後の検討課題としたい。

## 【文献】

- [1] Yamamoto, K.; Ishida, H. *Appl. Spectrosc.* **1994**, *48*, 775.
- [2] Hasegawa, T.; Takeda, S.; Kawaguchi, A.; Umemura, J. *Langmuir* **1995**, *11*, 1236.
- [3] Yamamoto, M.; Suzuki, M.; Kimura, T.; Itoh, K. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*(34), 13232.
- [4] 山本雅人、鈴木正子、木村哲宏、伊藤紘一 分子構造総合討論会予稿集 2004 広島, 3B16.
- [5] 山本雅人、鈴木正子、伊藤紘一 分子構造総合討論会予稿集 2005 東京, 3P132.
- [6] 山本雅人 分子構造総合討論会予稿集 2006 静岡, 1P130.
- [7] 山本雅人、流石 恵子、畑川 香江、稲垣 昌博 分子科学討論会予稿集 2007 仙台, 4P116.
- [8] 山本雅人、流石 恵子、畑川 香江、稲垣 昌博 分子科学討論会予稿集 2008 福岡, 3P076.
- [9] Paudler, M.; Ruths, J.; Riegler, H. *Langmuir* **1992**, *8*, 184.