

## 赤外外部反射法による水面上ステアリン酸薄膜の分子構造解析

—低密度分子膜から多層膜までの凝集状態と分子配向について—

(昭和大・教養<sup>1</sup>、名工大・しくみ<sup>2</sup>) ○山本雅人<sup>1</sup>、稲垣昌博<sup>1</sup>、森博也<sup>2</sup>、吉田大輔<sup>2</sup>、山本靖<sup>2</sup>

【緒言】近年、両親媒性分子からなる Langmuir 膜の凝集過程について、蛍光顕微鏡やブルースター角顕微鏡を用いた形態観察で、滴下法と圧縮法での凝集状態の違いが調べられている<sup>[1]</sup>。本研究では圧縮法と比較して極限分子占有面積が大きくなる滴下法を用いて、ステアリン酸 Langmuir 膜を作成し、その凝集状態を赤外外部反射 (IER) 法で調べたので報告する。今回は特に滴下量依存性について、単分子層を形成する滴下量よりも多い場合を含めて検討を試みた。

IER 法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。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、大気-Langmuir 膜-水の 3 層モデルを仮定して解析できる。反射スペクトルから、縦軸が複素屈折率の虚部 ( $k$ ) の吸収スペクトル ( $k$  スペクトル) が、気-液界面にある薄膜について得られる<sup>[2-4]</sup>。一方、測定で用いる赤外領域の入射光が、気-液界面分子に与える影響も議論されており<sup>[5]</sup>、今後 IER 法が探索的手法として一般的に用いられるためには、基礎データの蓄積が重要と考えられる。

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>[4]</sup>。また、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>[6]</sup>。昨年発表では、Dipalmitoyl phosphatidyl choline (DPPC) の Langmuir 膜の炭化水素鎖の炭素骨格平面の配向について検討しており<sup>[7]</sup>、今回の結果との比較検討もしていきたい。

【実験・計算】測定、機器、解析に関しては前回まで<sup>[4,6,7]</sup>と同様である。測定は室温で行われた。超純水を深さ 7 mm のトラフに入れ、その水面上にステアリン酸/クロロホルム溶液を滴下してステアリン酸 Langmuir 膜を作成した。滴下量 1.5~30 分子数/nm<sup>2</sup> (単分子層数に置き換えると 0.25~4.9 層分程度) の場合について、偏光・入射角を変えて IER スペクトルを測定した。s 偏光では入射角 (法線からの角度、 $\theta$ ) が 8~80°、p 偏光では  $\theta$  が 65~80° の条件で測定した。その後、補正と最適化計算を行い、 $k$  スペクトルに変換した<sup>[2-4]</sup>。

CH 伸縮振動領域でのフィッティング処理において、強く観測される 2 種類のバンド、メチレン基の CH<sub>2</sub> 対称伸縮振動 ( $\nu_s(\text{CH}_2)$ ) と CH<sub>2</sub> 逆対称伸縮振動 ( $\nu_{as}(\text{CH}_2)$ ) のみを仮定した。速やかな収束と滴下量依存性の同条件での比較のため、今回は仮に  $n_\infty$  を 1.5 に、膜厚を 2 nm (直鎖状ステアリン酸分子の長軸長さ) に固定して計算し、その結果については定性的な議論にとどめることとした。

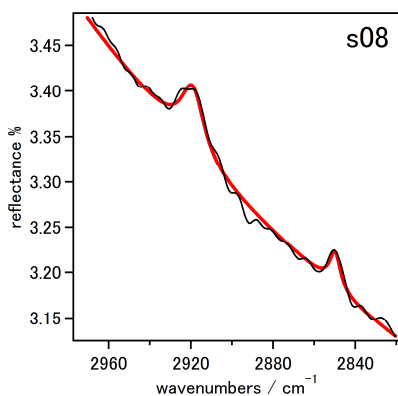


図1 IER スペクトル  
(s 偏光、8° 入射)

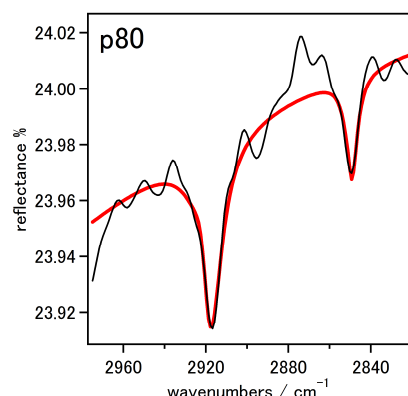


図2 IER スペクトル  
(p 偏光、80° 入射)

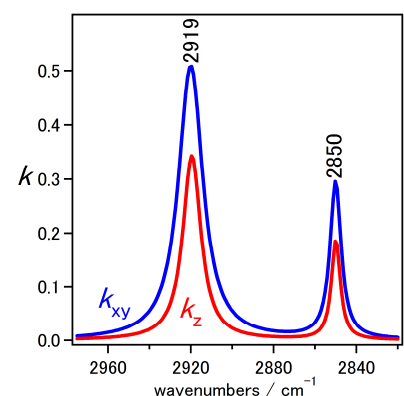


図3 CH 伸縮振動領域の  $k$   
(ピーク数 2 個で計算)

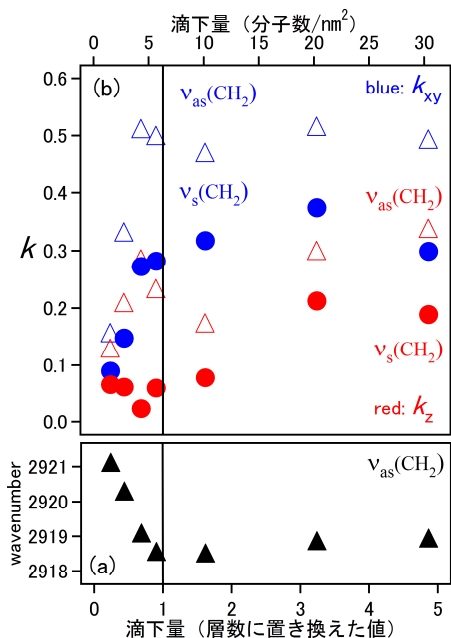


図4 CH<sub>2</sub>伸縮振動バンドの強度と波数（ピーク数2個を仮定した場合）

**【結果・考察】** 図1は、滴下量 30 分子数/nm<sup>2</sup> (4.9 層分程度) のステアリン酸 Langmuir 膜について、s 偏光を入射角 8° (s08) で測定した IER スペクトルである。黒線は実験結果(補正後)、赤線はシミュレーションの結果である。同条件の試料について p 偏光、入射角 80° (p80) で測定した IER スペクトルを図2に示す。これらの結果から得られた  $k$  スペクトルを図3に示す。青線は層状モデルの面内方向(xy)、赤線は法線方向(z)のスペクトルを示している。CH伸縮振動領域の吸収ピークは、ステアリン酸分子内の疎水基、すなわち長鎖アルキル基によるものである。図3より、CH<sub>2</sub>逆対称伸縮振動 ( $\nu_{as}(\text{CH}_2)$ ) が 2919 cm<sup>-1</sup> に、CH<sub>2</sub>対称伸縮振動 ( $\nu_s(\text{CH}_2)$ ) が 2850 cm<sup>-1</sup> に見出された。これらのピーク位置から、長鎖アルキル基は gauche 形を少し含む可能性はあるが、ほぼ直鎖状であると考えた。

図4(a)は  $\nu_{as}(\text{CH}_2)$  の波数の滴下量依存性、また図4(b)は  $\nu_{as}(\text{CH}_2)$  と  $\nu_s(\text{CH}_2)$  のバンドのピーク強度の滴下量依存性を示している。(a)より、1層程度以上の滴下量では低波数側の

2918~2919 cm<sup>-1</sup>程度となっており、水面上で単分子層を形成した後は、滴下量が増加しても gauche 形が少ないことがわかる。また(b)より、 $k_{xy}$  スペクトルに見出されるピーク強度の方が  $k_z$  の場合よりも強い傾向であり、ステアリン酸分子の長鎖アルキル基が直鎖状で、水表面に垂直の法線に沿う形で立っていることと対応する。一方、1層程度までの滴下量における  $k_{xy}$  スペクトルと  $k_z$  スペクトルにおける  $\nu_s(\text{CH}_2)/\nu_{as}(\text{CH}_2)$  の相対強度の差は、主に分子配向で説明できると考えている。すなわち、gauche 形を含む長鎖アルキル基の中で、平均として分子長軸が傾いており、trans 形が連続する部分でメチレン基の炭素からなる骨格平面に異方性があるためと考えられる。

バルク状態でのステアリン酸の  $\nu_{as}(\text{CH}_2)$  と  $\nu_s(\text{CH}_2)$  の  $k$  値は、それぞれ 0.264、0.200 程度と考えられる<sup>[3]</sup>。図4(b)から、1層程度以上の滴下量の  $\nu_{as}(\text{CH}_2)$  の  $k_{xy}$  値は 0.5 程度であり、それ以上の滴下量ではほぼ一定である。薄膜の密度がバルクの密度より2倍も高いとは考えにくく、実際は膜厚が仮定値 2 nm よりも大きいと考えられる。また、 $k_{xy}$  値が滴下量に比例して増加していないことから、界面で安定なステアリン酸膜を形成している以外の分子は、赤外光照射による効果で測定領域外に追い出されている可能性がある<sup>[5]</sup>。

**【文献】**

[1] Yoshida, D.; Yokoyama, T.; Shimoaki, T.; Tomita, T.; Yoshida, T.; Yamamoto, Y.; Taga, K.; Sumino, A.; Dewa, T.; Nango, M.; Yamamoto, M.; Sheravani, Z. *in preparation*.  
 [2] Yamamoto, K.; Ishida, H. *Appl. Spectrosc.* **1994**, *48*, 775.  
 [3] Hasegawa, T.; Takeda, S.; Kawaguchi, A.; Umemura, J. *Langmuir* **1995**, *11*, 1236.  
 [4] Yamamoto, M.; Suzuki, M.; Kimura, T.; Itoh, K. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112(34)*, 13232.  
 [5] Sakai H. and Umemura, J. *Langmuir* **1997**, *13*, 502.  
 [6] 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.  
 [7] 山本雅人、稲垣昌博、横山高視、吉田大輔、山本靖 分子科学討論会予稿集 2010 大阪, 1P051.