

【序】 ステアリン酸など脂肪酸の分子集合膜は既に走査型トンネル顕微鏡 (STM) によって、解析され、二分子配列することが分かっている。今回、オクチルベンゼンの液中において、無水ステアリン酸、ステアリン酸マグネシウム、トリステアリンの分子集合膜について STM 観察することに成功した。金属塩については分子軌道法による予想とは異なる興味ある分子膜を形成することがわかった。

【実験】 上記の試料、Stearic anhydride ; $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{CO-O-OC}(\text{CH}_2)_{16}\text{CH}_3$ 、Magnesium stearate ; $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{CO-O- Mg-O-OC}(\text{CH}_2)_{16}\text{CH}_3$ 、Tristearin ; $(\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COO})_3\text{C}_3\text{H}_5$ をそれぞれ Octylbenzene で飽和溶液に近い状態に溶解した。その試料溶液を新鮮な HOPG 表面上に $1.0\ \mu\text{l}$ 滴下し、大気中で STM 観察を行った。装置は Digital Instruments 社製の Nanoscope E と STM ユニットで、Tip は同社市販の径 0.2mm 白金イリジウム (Pt/Ir) 線を使用した。

【結果と考察】 ステアリン酸の STM 像では、分子は明るく平行に並んだ分子列を形成し、分子列間は暗い溝が現れる。COOH が互いに分子間水素結合して二量体をなす。しかし、長軸の分子列は水素結合部を揃えることはなく、最隣接分子とは一分子ずれた配列を繰り返す。従って、分子列間の暗い溝は水素結合部と CH_3 基が向かい合う溝とが交互に組み合っていると解釈されている。

Stearic anhydride

図 1 は Stearic anhydride の STM 像である。分子はほぼ直線に近く、周期的に明るく平行に並んだ分子列を形成している。ステアリン酸に類似して、1 種類の溝が等間隔に現れている。明るいスポット状に見える部分と、暗く見える部分が観察された。一般的に STM 像では酸素が暗く見えるので、暗い部分は CO-O-OC 結合であり、明るいスポット状の部分は CH_3 基が向かい合っていると考えられ、これらが交互に組み合い配列していると解釈できる。ダイマーの分子長は $4.7 \pm 0.02\text{nm}$ であった。

しかし、図 2 も Stearic anhydride の STM 像であり、図 1 とは別の分子配列を考えることになる。ここでは溝が広いものと狭いものと 2 種類あることが分かる。それらは無水結合部と分子末端の CH_3 の隣接部に起因する溝であり、一分子配列をしていることになる。このように異なる自己集合膜形成となるケースは他の分子においてもしばしば存在するので特異的ではない。図 1 と 2 に分子軌道計算で得られた構造を当てはめることにより、分子の配列状態をシミュレーションした。

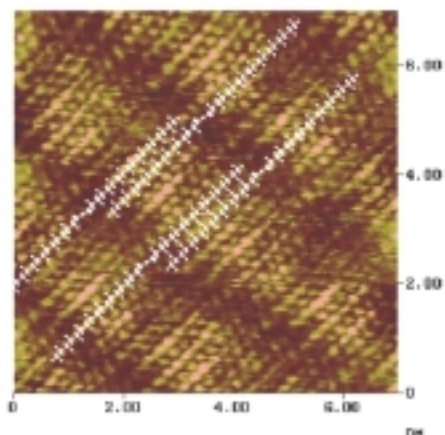


図 1 Stearic anhydride の STM 像

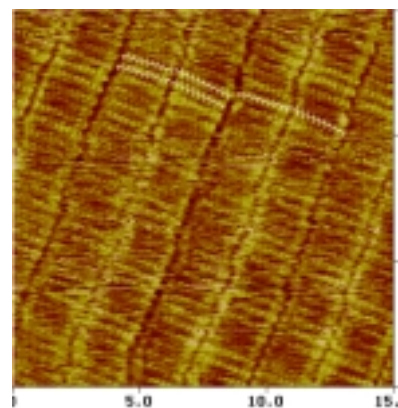


図 2. Stearic anhydride の STM 像

Magnesium stearate

図3は Magnesium stearate の STM 像である。自己集合膜のパターンは明るく平行に並んだアルキル鎖の列と比較的広い暗い溝が見られ、その溝には明るいスポットが見られる。アルキル鎖の幅はステアリン酸一分子長に相当するので、R-COO-Mg-OOC-R の片側のステアリン酸に対応するものである。分子軌道計算による構造は平面をなす配置ではV字型になるため、その構造は該当しない。結局、R-COO-Mg-OOC-R は直線構造をとり、溝の中央部の明るいスポットは Mg、そして Mg-OOC-R の分子、明るいスポット間にアルキル鎖が逆向きにはまり込む、といった分子配列が示唆される。この状況が図3にシミュレーションされている。

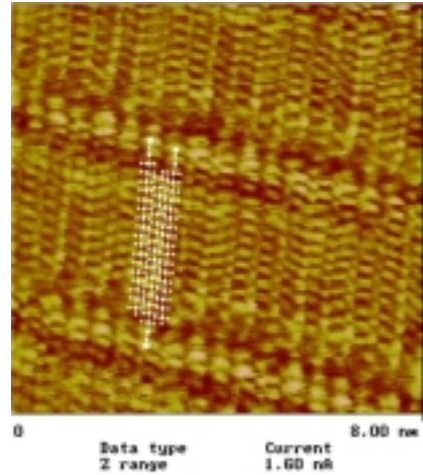


図3 Magnesium stearate の STM 像
ダイマーの分子長は $4.6 \pm 0.14 \text{ nm}$ となった。

Tristearin

図4は Tristearin の STM 像である。ストライプは見えているが、個々の分子までは確認されない。左図は Trace (右からの走査) の像で、右図は Retrace (左からの走査) の像である。通常の自己集合膜の STM 像では trace や retrace による像は同一になるが、この分子の場合、見え方に違いが生じている。図5に示すようにトリステアリンは3個のステアリン酸がグリセリンとエステル結合した分子なので、ステアリン酸骨格の3分子のうち2分子は HOPG 上に吸着していると考えられるが、残りの1分子は HOPG 表面に吸着できずに浮遊するため、像は鮮明でなくなり、更に図5のように一方向に傾斜するため、trace と retrace による画像が異なるのではないかと推察している。

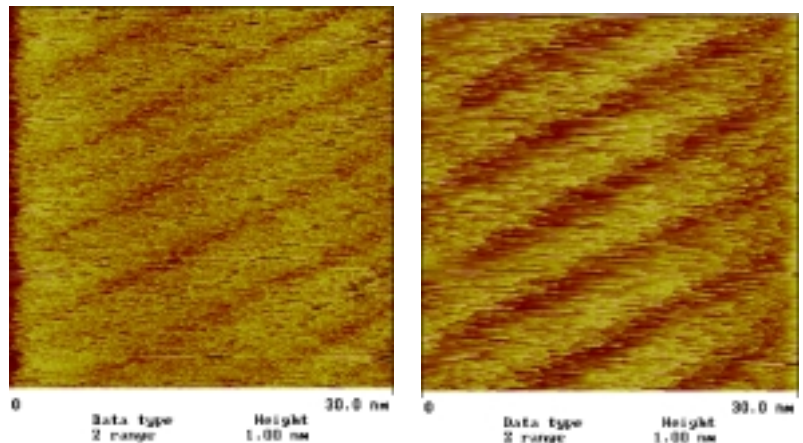


図4 Tristearin の STM 像 左 ; trace、右 ; retrace

図5に示すようにトリステアリンは3個のステアリン酸がグリセリンとエステル結合した分子なので、ステアリン酸骨格の3分子のうち2分子は HOPG 上に吸着していると考えられるが、残りの1分子は HOPG 表面に吸着できずに浮遊するため、像は鮮明でなくなり、更に図5のように一方向に傾斜するため、trace と retrace による画像が異なるのではないかと推察している。

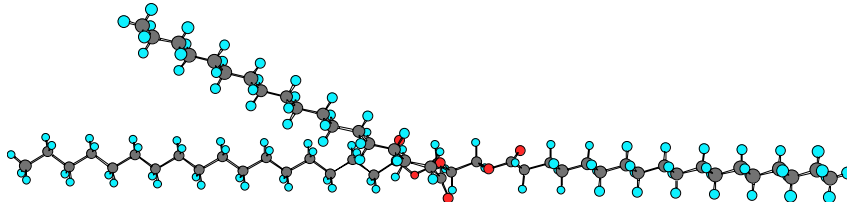


図5 ab initio HF/STO-3G 分子軌道計算による tristearin の構造

謝辞 これら分子の自己集合膜の STM 像は、柳内圭子、本田ゆかり両氏の卒業研究によるものである。