

マグネシウムステアレート自己集合膜の分子配向について

勝又春次

いわき明星大学科学技術学部生命環境学科 (〒970-8551 いわき市中央台飯野 5-5-1)

【緒言】

オクチルベンゼン液中において、Magnesium stearate ; $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{CO-O-Mg-O-OC}(\text{CH}_2)_{16}\text{CH}_3$ の分子集合膜について 2 種のパターンを示す STM 像の観察に成功した。これは無水ステアリン酸 ; $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{CO-O-OC}(\text{CH}_2)_{16}\text{CH}_3$ の自己集合膜も同様であった。分子軌道法による Magnesium stearate の単一分子の構造とは異なる興味ある分子膜を形成することがわかった。

【方法】

上記の試料を Octylbenzene で飽和溶液に近い状態に溶解し、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 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。分子軌道計算には Gaussian98W、Gaussian03W を使用した。

【結果】

図 1 は Magnesium stearate の 2 種の STM 像である。図 1 (A) の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。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、そして最隣接分子の半分子 Mg-OOC-R が逆向きに入り組み、像は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。(B) では明らかに (A) とは異なり、Mg に対応する明るいスポットの間に溝が見られるので、 Mg-OOC-R のアルキル鎖が突き合わされた構造と思われる。これらの状況が図 1 の白線の半分子でシミュレーションされている。

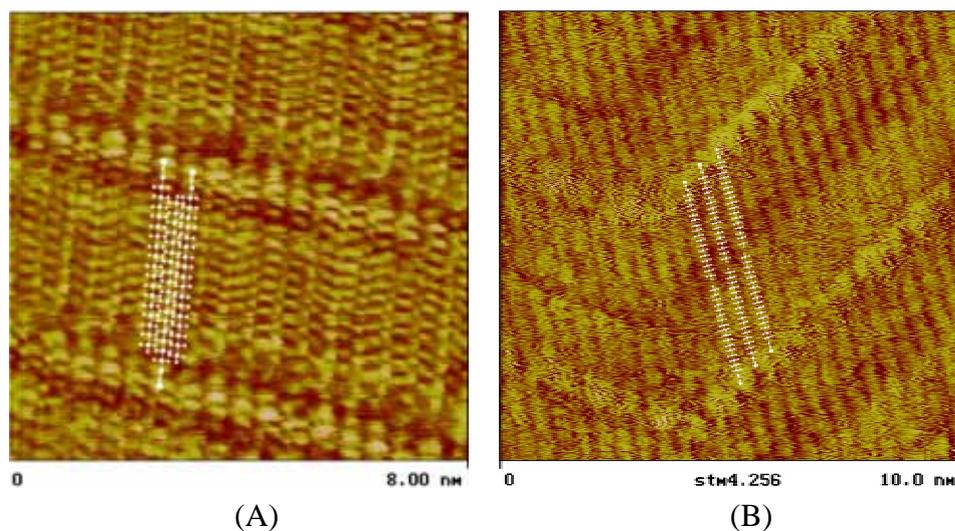


図 1 Magnesium stearate の STM 像

【考察】

以上の STM 像の考察から Magnesium stearate は直線構造として HOPG 面上に配列することになる。しかしながら、Ab initio HF/3-21G 計算による分子の最適化構造は図 2 に示すように平面をなす配置では直線構造を得ることは出来ない。

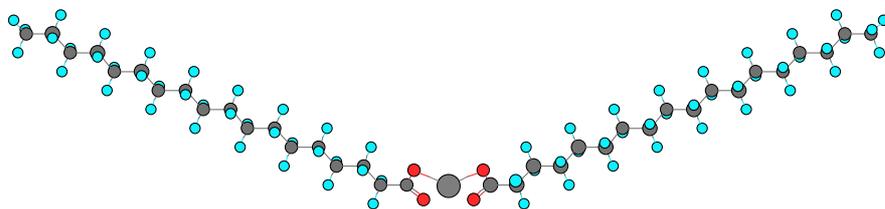


図 2 Ab initio HF/3-21G 計算による分子構造

STM の実測値として分子軸に沿った距離で $r(\text{Mg—Mg})=3.6 \text{ nm(A)}$ 、 4.4 nm(B) であり、半分子長の計算値として $r(\text{Mg—CH}_3)=2.38 \text{ nm}$ となる。

しかし、Ab initio HF/STO-3G では図 2 の構造の他に図 3 に示す平面直線構造が得られ、図 2 タイプよりは 66cm^{-1} 安定となる。

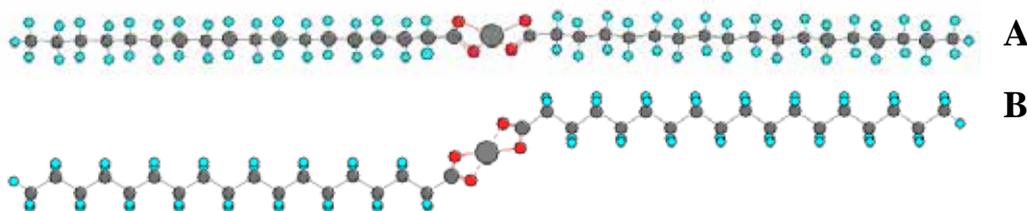


図 3 Ab initio HF/STO-3G 計算による分子構造 (Top view)

この図 3A,B に相当する配置が可能となるならば、STM 像の図 1A,B のそれぞれの説明が可能となるように思われる。

そこで、Fujitsu の試用版 Cache を使って STM 像のシミュレーションを試みた。MOPAC-PM5 の計算では最適構造は図 3 類似となったので、2 種類のダイマー構造を仮定して MM2 による安定構造を計算したところ、図 1 の(A),(B)タイプに近い構造を得ることができた。