

ステアリン酸累積膜の真空紫外スペクトルと β カロチン、ステアリン酸混合累積膜の可視スペクトル

VUV Spectra of Stearic Acid Multilayers and VIS Spectra of β -Carotene+Stearic Acid Mixed Multilayers

永 平 幸 雄

<Introduction>

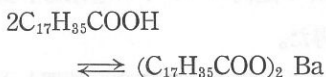
水面上に脂肪酸の単分子膜を展開し、それらをガラス板上に幾層にも移し取る累積膜法は1934年 Blodgett および Langmuir^① によって開発された。累積膜はその厚さが調整でき、しかも 10^{-6} cm の order の厚さにすることができる故に、吸光度測定に適したものになっている。前の論文^②ではステアリン酸累積膜の真空紫外スペクトルを測定し、 CH_2 chain の配向スペクトルを求め、又 $(-\text{COO})_2 \text{Ba}$ 部分の VUV 吸収スペクトルを得た。

今回はそれを基礎に、ステアリン酸累積膜を熱した場合、又真空中に放置した場合、どう変化するか、真空紫外スペクトル測定によって調べてみた。その結果、skeleton film ができていることがわかった。又ステアリン酸と β カロチンの混合累積膜の光吸収スペクトルを測定した。結局、ステアリン酸と β カロチンは混合膜を作らないことがわかった。

累積膜

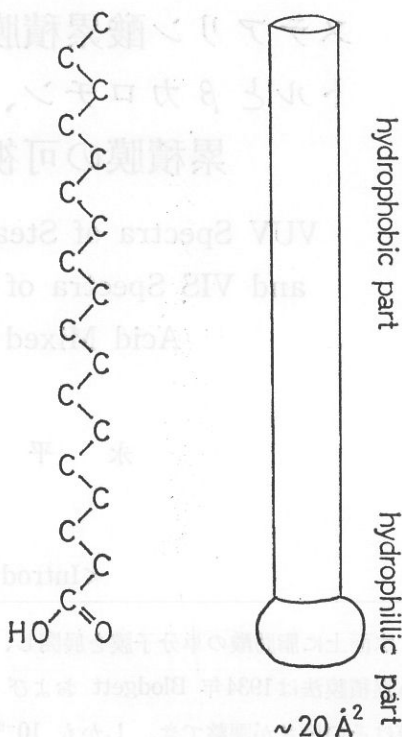
図1に見られるように、ステアリン酸 ($\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}$) は CH_2 chain の部分と COOH 部分とから成っている。このステアリン酸が水面上に展開されたら

き、CH₂ chain 部分は疎水的であり、COOH 部分は親水的であるために、図 2a に見られるように、水面上で chain を上に向けて単分子膜が作られる。まずきれいにされた水面を糸で2つの部分に仕切る。その一方にステアリン酸を溶かしたベンゼンを滴下する。ベンゼンは揮発性の強い溶媒であるため、すぐさま蒸発し、ステアリン酸の単分子膜が水面上に残る。糸で仕切られた、もう一方の水面に、caster oil 等の Piston oil を滴下すると、その作用により、常に一定圧の圧力が単分子膜にかかることになる(図 2b)。水中にバリウム(Ba) 塩を、あらかじめ溶かしておく。pH に依存してステアリン酸と Ba⁺⁺ はイオン結合をして次のような平衡に達する。

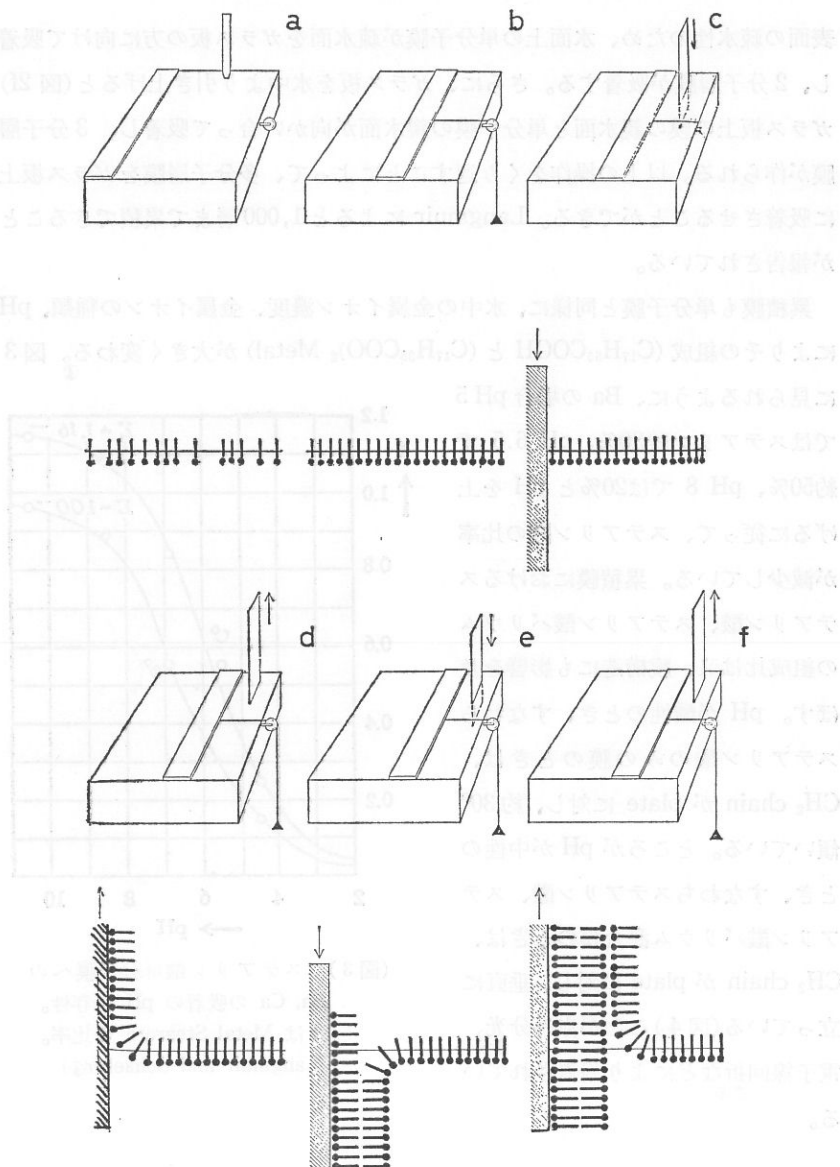


従って pH に依存して、ステアリン酸を展開した単分子膜はステアリン酸とステアリン酸バリウムの混合膜になっている。

以上のようにして、ステアリン酸単分子膜を水面上に作り、その水中に半分程、きれいなガラス板を没入する(図 2c)。クロム混酸等で洗浄されたガラス板は表面が親水的になっている。ガラス板を引き上げると(図 2d)、ガラス板の親水面と単分子膜の親水面が向かい合って吸着し、ガラス板上に単分子膜が吸着する。単分子膜が吸着したガラス板は、表面が CH₂ chain でおおわれているため、疎水的になっている。次に、水中に徐々に没入してゆくと(図 2e)、



(図 1) ステアリン酸の構造式。CH₂ chain は疎水的、COOH は親水的に働く。圧縮された場合、約 20Å² の占有面積をもつ。

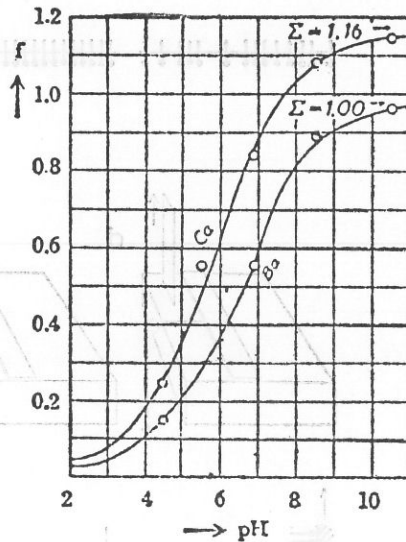


(図2) きれいな水面上にステアリン酸を溶かしたベンゼンを滴下、単分子膜を展開する(a)。圧縮する(b)。ガラスプレートを水中へ入れる(c)。ガラスプレートを引き上げるとき、親水面をプレートに向けて単分子膜が吸着される(d)。プレートを水中に入れることにより、ステアリン酸の疎水部同士が向かい合って吸着する(e)。引き上げることにより、3分子層が吸着する(f)。(Drexhage®)

表面の疎水性のため、水面上の単分子膜が疎水面をガラス板の方に向けて吸着し、2分子層膜が吸着する。さらに、ガラス板を水中より引き上げると(図2f)、ガラス板上の膜の親水面と単分子膜の親水面が向かい合って吸着し、3分子層膜が作られる。以上の操作をくり返すことによって、多分子層膜をガラス板上に吸着させることができる。Langmuirによると1,000層まで累積できることが報告されている。

累積膜も単分子膜と同様に、水中の金属イオン濃度、金属イオンの種類、pHによりその組成($C_{17}H_{35}COOH$ と $(C_{17}H_{35}COO)_2$ Metal)が大きく変わる^④。図3

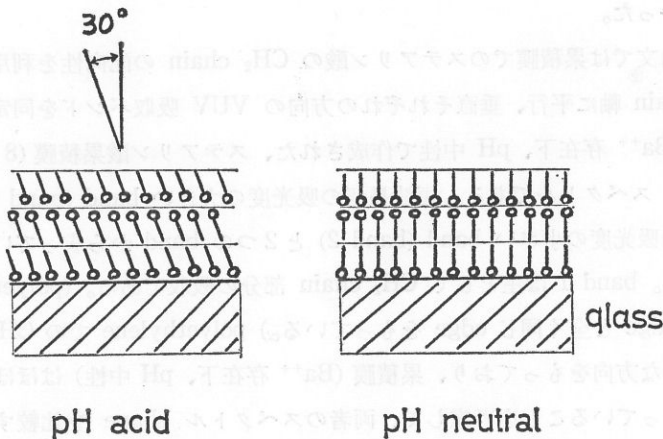
に見られるように、Baの場合pH5ではステアリン酸80%、pH6.5で約50%、pH8では20%とpHを上げるに従って、ステアリン酸の比率が減少している。累積膜におけるステアリン酸、ステアリン酸バリウムの組成比は又、膜構造にも影響を及ぼす。pHが酸性のとき、すなわちステアリン酸のみの膜のときは、 CH_2 chainがplateに対し、約30°傾いている。ところがpHが中性のとき、すなわちステアリン酸、ステアリン酸バリウム混合膜のときは、 CH_2 chainがplateに対し、垂直に立っている(図4)ことが赤外分光、^{⑤⑥}電子線回折などにより報告されている。^{⑦⑧}



(図3) ステアリン酸単分子膜へのBa, Caの吸着のpH依存性。fはMetal Stearateの比率。(Langmuir and Schaefer^④)

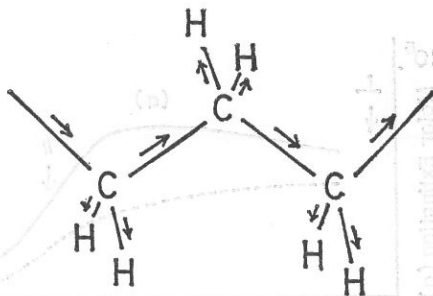
Previous work

σ電子の電子遷移に関する研究は近年、分光器の発達とともに盛んになってきた。特に Vacuum Ultraviolet (VUV) spectrometer (真空紫外分光器)の発



(図4) 累積膜の構造と作成条件 (Ba^{++} 存在下、pH 酸性か中性か) を示したものである。

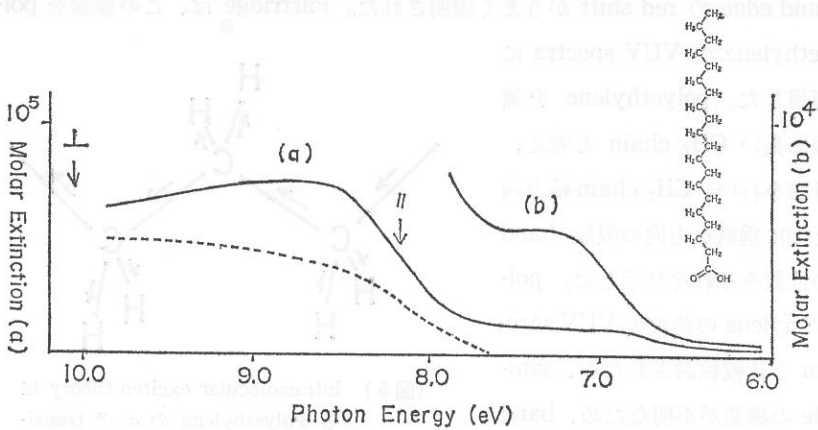
達が大きく寄与した。 $\sigma-\sigma^*$ transition を説明する理論として、分子内励起子理論が Raymond, Simpson により提唱された。 σ -bond を励起子と考え、それによって分子全体の光吸収スペクトルを説明しようとしたものである(図5)。この理論により、 CH_4 , C_2H_6 , C_3H_8 ……と続く n-alkane の $\sigma-\sigma^*$ transition の band edge の red shift がうまく説明された。Partridge¹⁰ は、この理論を polyethylene の VUV spectra に適用した。polyethylene を無限に長い CH_2 chain と考え、計算を行い、 CH_2 chain 軸方向と軸に垂直な方向の吸収 band の位置をそれぞれ示した。polyethylene の薄膜の VUV spectra と比較検討されたが、sample の構造が不明なため、band の transition moment の方向は同定されなかった。従って理論の正しさは実験的には確かめ



(図5) intramolecular exciton theory による Polyethylene の $\sigma-\sigma^*$ transition の計算 model. (Partridge)
C-C bond と C-H bond では異なった励起 band をもつ励起子として計算されている。

られなかった。

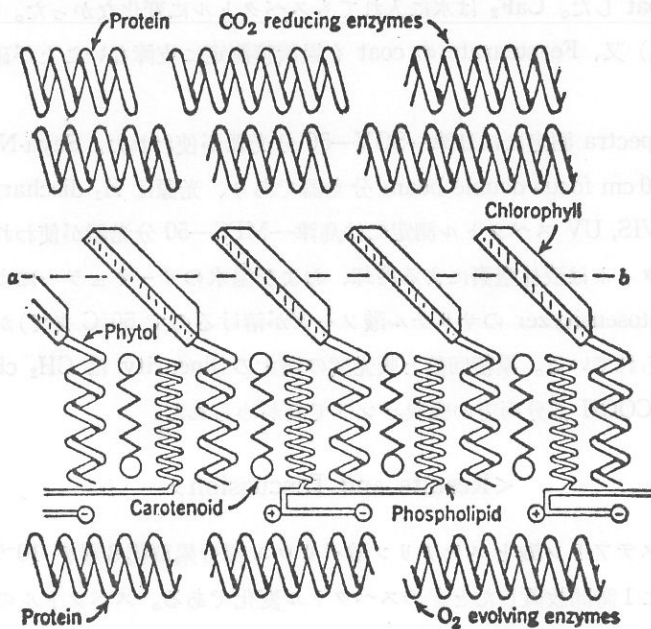
前の論文^②では果積膜でのステアリン酸の CH₂ chain の配向性を利用して、CH₂ chain 軸に平行、垂直それぞれの方向の VUV 吸収バンドを同定した。図6は Ba⁺⁺ 存在下、pH 中性で作成された、ステアリン酸果積膜 (8 layers) の VUV スペクトルである。短波長側の吸光度の大きい band (band 1) と長波長側の吸光度の小さい band (band 2) と2つの band から成っていることがわかる。band 1 は主として CH₂ chain 部分の吸収である。(polyethylene の吸収 edge と全く同じ edge をもっている。) polyethylene での CH₂ chain は無規則な方向をもっており、果積膜 (Ba⁺⁺ 存在下、pH 中性) はほぼ垂直な配向をもっていることを考慮して、両者のスペクトル shape を比較すると、軸方向の吸収 band は短波長側に、軸に垂直な方向のそれは長波長側にあることがわかる。これは Partridge による計算とは全く逆の傾向であった。band 2 は (-COO)₂ Ba の吸収である。pH を小さくするに従って減少し、pH 酸性では全くなくなる。従って VUV spectra でステアリン酸バリウムの生成を追うことができる。これまでも IR^① や化学分析^④で金属ステアレイトの量が調べられてきたが、それに対し、感度の良い測定ができるわけである。



(図6) ステアリン酸8層(a)、80層(b)のスペクトル。pH 7.0, BaCl₂: 0.3 × 10⁻⁴M, KHCO₃: 6 × 10⁻⁴M で作成された。8.16 eV と 10.06 eV での矢印は Partridge により計算された、平行および垂直 transition の位置である。ポリエチレンのスペクトルも点線で示されている。

band 1 の spectrum shape から、逆に累積膜における CH₂ chain の配向を決定できる。すなわち CH₂ chain がプレート平面に垂直であれば、図のような shape を与えるし、傾いていれば、長波長側が小さくなり、短波長側が大きくなった spectrum shape を与える。このことを利用して、累積膜を熱した場合、又真空中に放置した場合、その構造はどうなるかを調べてみた。

βカロチンは植物の光合成膜に含まれている色素である。太陽光を吸収し、energy transfer 機構により、活性中心クロロフィルにエネルギーを伝えるアンテナの役割を果しているとされている。しかし光合成膜中における存在状態は未だ、未知であり、図7のように予想図が出されている。¹²¹³ 光合成膜類似の人工膜としてステアリン酸とβカロチンの混合膜を作り、その光吸収スペクトルを得ようとした。ステアリン酸とβカロチンの混合比を変えることにより、色素間距離を control し、それと光吸収 band の間の相関を調べることができる。長い共役系をもつ色素分子間の相互作用と光吸収の問題として物理学的にも興



(図7) 光合成膜のモデル図 (M. Calvin¹²)。リン脂質膜中にカロチンが埋めこまれている。

味をもたれる系が作り出せる可能性がある。

<Experimental>

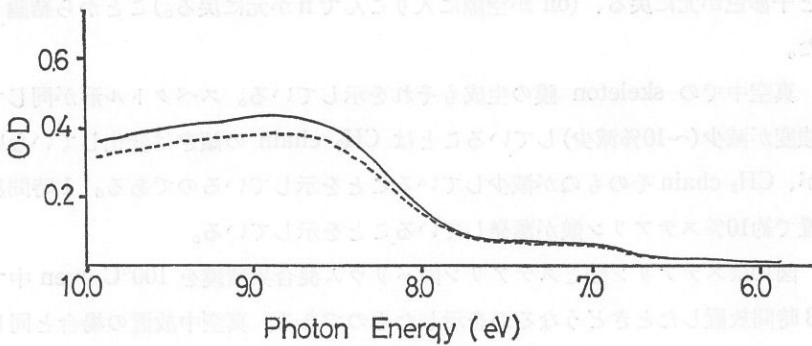
使用されたステアリン酸は Merck 社より購入し、それ以上 purify されなかった。βカロチンは Nakarai 社より購入、同じくそれ以上 purify されなかった。単分子を展開する spreading solvent は benzene (0.1% sol) が使われた。pH 調整は HCl および KOH でなされた。BaCl₂ の濃度は $0.3 \times 10^{-4} M$ で温度は 20°C に固定された。使われた水は 2 回蒸留およびイオン交換処理がなされた。展開した単分子膜にはピストン oil として caster oil (16.5 dynes/cm), oleic acid (29.5 dynes/cm) が使われた。両方とも collapsed film は作らなかったし、VUV spectrum にも違いがなかった。累積のプレートとして VUV 測定には CaF₂, VIS, UV 測定にはコルツ板を使った。CaF₂ は結晶をきれいな刃で劈開したのち、Fe・stearate を Langmuir の方法に従い、単分子層 coat した。CaF₂ は水に入れてもスペクトルに変化なかった。(LiF はくもった。) 又、Fe・stearate の coat も累積膜測定に支障ないことが確かめられた。

VUV spectra 測定には島津—SGV—50 分光器が使われた。Seya-Namioka type で 50 cm focus double beam 分光器であり、光源は H₂ discharge を使用した。VIS, UV スペクトル測定には島津—MPS—50 分光器が使われた。クライオスタットは液体窒素による冷却、および温水のサーキュラーによる温度上昇 (Photosensitizer のサリチル酸ソーダが溶けるので 50°C まで) ができるように作られている。累積回数と吸光度の増大の linearity は CH₂ chain 部分および COOH 部分両方の吸収バンドで確かめられた。

<Results and Discussion>

図 8 はステアリン酸とステアリン酸バリウム混合累積膜 8 層を $10^{-3} mmHg$ の真空中に 1 時間放置したときのスペクトル変化である。スペクトルの形は全く同じであるが、吸光度が全体に小さくなっていることがわかる。これは累積膜を真空中に放置することによりステアリン酸が蒸発し、ステアリン酸バリウ

ムが残り、累積膜に空隙のできた (skeleton film) ことを示すと思われる。

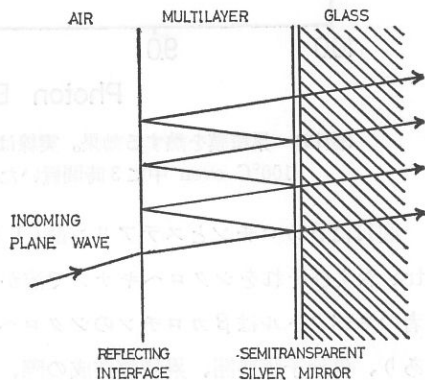


(図8) ステアリン酸 ($\text{BaCl}_2 : 0.3 \times 10^{-4} \text{M}$, pH 7.0) 8層のスペクトル(実線)と真空中に1時間放置後のスペクトル(点線)

skeleton film は Langmuir および Blodgett によりはじめて発見された。^③ 累積膜を benzene にひたすと、その干渉色が著しく変わる。累積膜は $10^3 \sim 10^4 \text{\AA}$ order の薄膜であるため、光の干渉(図9)をおこし、色づいて見えるが、benzene でステアリン酸が溶かし出されると、その空隙に空気が入り、屈折率を減少させ、干渉色の波長を変化させる。どれだけステアリン酸が抜けると、どれだけ屈折率が減少するかは Clausius-Mosotti の式に従い、

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 1} = kd$$

(n : 屈折率、 k : 定数、 d : 密度) 計算できる。最初 $n_1 = 1.499$ であったのが $n_w = 1.30$ になると残存せる%は 63.7%、 $n_w = 1.25$ になると 53.8%、 $n_w = 1.22$ になると 47.7%となる。彼らは干渉色の変化が CH_2 chain の傾きの変化による膜厚の減少によるものではなく、ステアリン酸の溶解による n の減少によるものであることを結

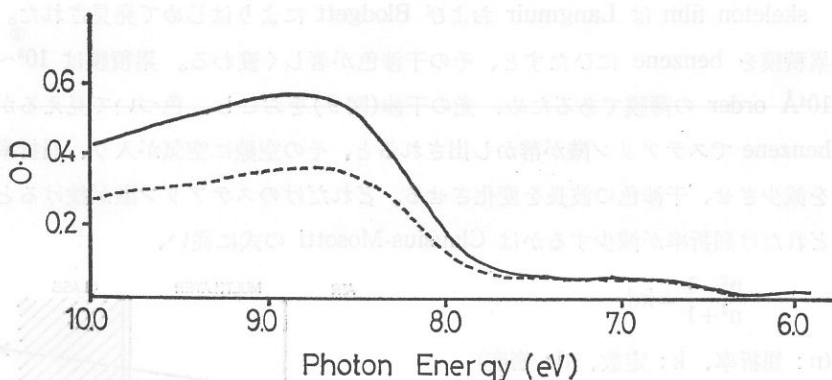


(図9) 銀を蒸着させ、半透明にされたガラス板上に作られた累積膜は光の干渉で、その膜厚に相應して、干渉色を示す。(Drexhage^④)

論した。それは benzene にひたした後の累積膜を oil にひたして引き上げると干渉色が元に戻る、(oil が空隙に入りこんで n が元に戻る。)ことから結論した。

真空中での skeleton 膜の生成もそれを示している。スペクトル形が同じで、強度が減少(～10%減少)していることは CH₂ chain の傾きは変化していないが、CH₂ chain そのものが減少していることを示しているのである。1時間放置で約10%ステアリン酸が蒸発していることを示している。

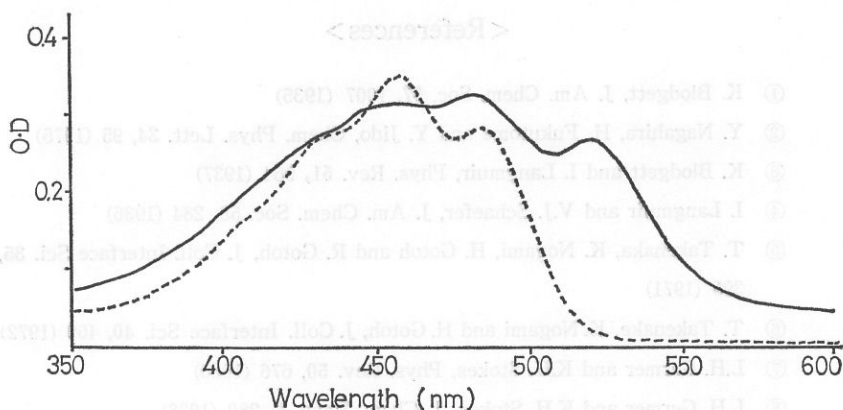
図10はステアリン酸とステアリン酸バリウム混合累積膜を 100°C oven 中で3時間放置したときどうなるかを示したものである。真空中放置の場合と同じく、スペクトル形が変わらず、吸収強度が減少している(～40%減少)ことを示している。この場合も skeleton film ができていることがわかる。



(図10) 累積膜を熱する効果。実線は10層膜のスペクトル、点線はそれを 100°C oven 中に3時間置いたもののスペクトル

図11はβカロチンとステアリン酸(1:12)の混合累積膜(50層)の VIS spectra およびそれをシクロヘキサンで溶かし出した溶液のスペクトルである。後者のスペクトルはβカロチンのシクロヘキサン溶液のスペクトルと全く同じであり、単分子膜展開、累積膜作成の際、酸化等の化学変化は全く起こしていないことがわかる。累積膜のスペクトルは溶液でのスペクトルに比べて3つの peak とともに blue shift し、band broadening を起こしている。

表1はβカロチンとステアリン酸の混合比と peak の位置をあらわしたもの



(図11) βカロチン、ステアリン酸(1:12)混合果積膜(50層)の VIS spectra (実線)。点線はその果積膜をシクロヘキサンで溶かし出したもののスペクトルである。Solution Spectra (シクロヘキサン)と全く同じスペクトルを示す。

である。混合比を変えても全く、peak 位置は変わらず、同じスペクトルを与えることがわかる。βカロチンのみの film でも同じスペクトルが得られた。βカロチンの比率の大きい場合、単分子膜展開時、スミ流しのように、βカロチン膜ができることが観察された。これらのことから、βカロチンとステアリン酸は mixed layer を作らず、それぞれ分離して layer を水面上に作っていることがわかる(1:40まで)。光合成膜中にはβカロチンが溶けこんでいることから考えると不思議であるが、リン脂質あるいは蛋白質によってβカロチンが膜中に溶けこまれているのかもしれない。

Table 1 λ_{\max} of the β -carotene and stearic acid mixed multilayers

Mixing Ratio (β -carotene : stearic acid)	1 : 4	1 : 12	1 : 16	1 : 40	Solution Spectra
Number of Layers	30	50	66	150	
Peak Position (nm)	522	520	518	518	486
	483	482	481	479	458

<References>

- ① K. Blodgett, J. Am. Chem. Soc. **57**, 1007 (1935)
- ② Y. Nagahira, H. Fukutome and Y. Jido, Chem. Phys. Lett. **34**, 95 (1975)
- ③ K. Blodgett and I. Langmuir, Phys. Rev. **51**, 964 (1937)
- ④ I. Langmuir and V.J. Schaefer, J. Am. Chem. Soc. **58**, 284 (1936)
- ⑤ T. Takenaka, K. Nogami, H. Gotoh and R. Gotoh, J. Coll. Interface Sci. **35**, 395 (1971)
- ⑥ T. Takenake, K. Nogami and H. Gotoh, J. Coll. Interface Sci. **40**, 409 (1972)
- ⑦ L.H. Germer and K.H. Stokes, Phys. Rev. **50**, 676 (1936)
- ⑧ L.H. Germer and K.H. Stokes, J. Chem. Phys. **6**, 280 (1938)
- ⑨ J.W. Raymond and W.T. Simpson, J. Chem. Phys. **47**, 430 (1967)
- ⑩ R.H. Partridge, J. Chem. Phys. **49**, 3656 (1968)
- ⑪ J.W. Ellis and J.L. Pauley, J. Coll. Sci. **19**, 755 (1964)
- ⑫ G.E. フォッグ著「光合成」柴田和雄訳 共立出版
- ⑬ M. Calvin, Rev. Mod. Phys. **31**, 147 (1959)
- ⑭ K.H. Drexhage, Scientific American **108** (1975)

Table 1. λ_{max} of the β -carotene and mixed multilayers

Solution Spectra	1:1	1:2	1:3	1:4	Mixing Ratio (β -carotene:stearic acid)
	470	460	450	440	Number of layers
150	478	478	470	460	Peak Position (nm)
170	473	461	451	443	