

金属表面上の有機薄膜* に就て

川 北 公 夫

- | | |
|-----------------|------------------------|
| 〔I〕 緒 言 | 〔VI〕 膜に及ぼす放電の影響 |
| 〔II〕 膜の示す構造 | 〔VII〕 膜の接觸電位差と其の構造との關係 |
| 〔III〕 膜の示す接觸電位差 | 〔VIII〕 膜の表面電場化 |
| 〔IV〕 膜に及ぼす温度の影響 | 〔IX〕 結 語 |
| 〔V〕 膜に及ぼすX線の影響 | |

〔I〕 緒 言

固体表面上に有機物の薄膜を均一に生成せしめる方法は既に1935年 Blodgett¹⁾ によつて發見され、自由自在に多分子層をつくる事に成功した。爾來有機物薄膜の研究が其の示す光學的性質を利用する事によつて盛んに行はれ、Langmuir-Blodgett²⁾ の方法は此の方面の研究に大いに貢獻する所があつた。

又最近に至つて Germer 及び Storks³⁾ の電子廻折法による有機薄膜の構造の研究或は接觸電位差の測定による有機薄膜の電氣的性質の研究^{4) 5)} 等極めて興味ある研究が續出するに至つた。筆者は之等の論文を通讀して特に接觸電位差の測定による有機薄膜の研究は界面化學上重要な意義を有するものであらうと信じ此の方面の研究に重點を置いて以下述べようと思ふ。

〔II〕 膜の示す構造

有機薄膜の内以下は主としてステアリン酸或は其の鹽類例へばステアリン酸バリウム等の多分子層に就て述べる。

水面上に薄膜として擴がる物質は其の分子が有極性を有する物質である。而して斯る分子の一端は水に對して殆ど親和力無く (hydrophobic) 他の一端は大なる親和力を有する (hydrophilic)。斯る物質が水の表面に擴がる時には各分子の親水部は水に直接接觸するように並び疎水部は之と反對に水の上に立ち並ぶ。有機化合物で親水團として一般に知られてゐるものは OH 基, COOH 基等である。ステアリン酸等の脂肪酸の長鎖の多くは端に COOH 基を有するから水の表面に此の分子が擴がる時には COOH 基の如き親水團を水面に CH₃ 基の如き疎水團を水面の上に立て、所謂倒立状態 (水面に略々垂直) で各分子は緻密に並ぶのである⁶⁾。

水面上の斯る單分子層を稍子或は金属表面上に特殊な方法を用ひて移す事が出來^{7) 8) 9)}、親水團は固体表面に附着し疎水團は略々固体表面に垂直に親水團と反對に倒立状態に並ぶのである。多分子層を生成するには浸水回數を増せば共に相當する薄膜が金属表面上に出来る。

斯くして出來た薄膜の構造は如何様になつてゐるか。Davisson 及び Germer^{10) 11)} は結晶表面上の瓦斯原子或は分子の單一層の配列の状態を低速度電子による電子廻折法により詳細に研究して興味ある結果を發表してゐるが、之と同様な方法をステアリン酸或はステアリン酸バリウムの多分子層に適用して其の構造を明かにしてゐる處が多いので以下少しく之に就て述べる。Germer 及び Storks は Blodgett の方法を用ひ薄膜をつくる溶液の pH を適當に加減してクロ

* 有機薄膜と云つても茲では主としてステアリン酸或はステアリン酸バリウム (カルシウム等) の薄膜に就き述べようと思ふ。

ーム板上に奇数の多分子層をつけ reflection method で調査し、偶数の多分子層は Resoglaz の箔につけ transmission method で調査してゐる³⁾。

一分子層に就ては第一圖に示す如く diffuse な帯を示してゐる。此の diffuse bands の距離から計算すると丁度金属表面に直角な spacing の $2.50 \text{ \AA}$ に相當してゐる。斯る spacing を示す事は薄膜分子の炭化水素結鎖が表面に對して大體直角に立つてゐる事を示すのである。併し分子間の配列状態は必ずしも規則正しいものでは無い。



第一圖



第二圖



第三圖

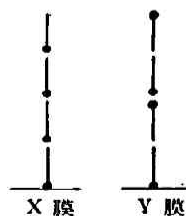
二分子層に就ての廻折圖は第二圖の如くステアリン酸バリウムの分子は規則正しい配列をなし hexagonal symmetry を示してゐる事が判る。尙廻折圖から計算によりステアリン酸バリウムの分子の斷面積は $20.4 \text{ \AA}^2$ (a, b は共に $4.85 \text{ \AA}$) である事が判る。此の値は炭化水素結鎖の從來の X 線其他の研究¹²⁾ により知られてゐる値と良く一致する。此の事から又ステアリン酸バリウム分子によつて構成される unit cell の斷面積中には 1 個の結鎖を含むものである事が判る。

三分子層に就ての廻折圖は第三圖の如くである。一分子層の時即ち第一圖と比較するに垂直の diffuse band が一層直線的に描つて立つてゐることが判る。此の事は三分子層膜に於ては一分子層膜の時よりも炭化水素結鎖の軸が一層判然と表面に對して直角をなしてゐる事を示すものである。即ち一分子層から多分子層になるに従つて結鎖の表面に對する直角の度合が正確になつて来る。又三分子層になると段々結鎖の面が規則性を持つようになり hexagonal symmetry の結晶型を表はすようになる。即ち分子層を重ねるに従つて分子間の規則性が増す事が判る。

要するに有機化合物の表面多分子層は最初 Langmuir¹³⁾ が考へた如く一定した配列をなしてゐて其の結鎖は表面に大體直角に立つてゐると云ふことはこの研究により明かである。

次に Blodgett¹⁴⁾ の方法によつてつくつたステアリン酸或はステアリン酸バリウムの薄膜には其の示す作用に於て明かに異つた二つの種類があることは其の構造に關聯して興味ある事と考へられる。即ち薄膜の生成の時の條件の相違により異つた二つの膜が出来、Langmuir 及び Blodgett はこの二つの型を X 型及び Y 型と稱して區別してゐる。斯る相違の原因は種々考へられるが目下の所薄膜をつくる時の溶液の組成によるものゝ如くである。

Langmuir はこの二つの型の薄膜に就て考察を試み、X 型薄膜は分子の縦(表面に直角)の方向の配列が互に同一方向であつて、Y 型薄膜の同じく縦の方向の配列は互に反對に向ひ合つてゐると考へてゐる。即ち模型によつて示すと第四圖の如き關係にある。圖に於て一端の黒丸は例へば COOH の如き親水團の如きもので分子の構造的に見た一端を示すもので、棒線は此の場合結鎖を表はす。尚横線は表面を表はす。



第四圖

今若しこの Langmuir の考へが正しいならば金属表面上の X 及び Y 膜は其等の示す接觸電位差 (Contact potential) に於ても相違を來すであらう事は容易に考へられる。事實兩者の間には差異があり X 膜の170分子層に就て接觸電位差は8.6ボルトを示し、一方 Y 膜の10~220分子層に就ては一定した0.12ボルトを示し前者の方が遙かに大である¹⁴⁾。(之に就てはⅢ~Ⅶ章に於ても述べる)

然しながら、一方に於て最近 Holley 及び Bernstein¹⁵⁾ はステアリン酸バリウム等の金属上の薄膜に就て X 線的研究を行ひ、X 及び Y 膜の兩者に就て spacing の相違を認めなかつた事を報告してゐる。即ち X 及 Y 膜に於ける Ba イオンの spacing の相違は認められず共に 48 Å であつた。この研究が正しいとすれば薄膜分子の縦の配列は X 及び Y 膜に於て異なる所が無い譯である。此の點大いに疑問の餘地が残されてゐる。

X 及 Y 膜の相違は Langmuir の云ふが如き構造上の相違であるかも知れぬが又假りにそうでないとしても分子間の正電荷及び負電荷の場所の配列は異つてゐるとも考へられる。兎に角事實として X 及び Y 膜の示す接觸電位差は明かに異なつてゐる。

〔III〕 膜の示す接觸電位差

膜の示す接觸電位差は前述の通り極めて著しく相違する2種類のものが出来る。茲に X 及び Y 膜をつくる溶液に就いて述べる。X 膜をつくる原液は酸性炭酸加里の 10^{-3} モル溶液、カルシウムイオンの 10^{-4} モル溶液及び苛性曹達を適量加へて pH が9.4にしてつくる。Y 膜をつくる原液は上記 X 膜の時用ひた溶液に炭酸瓦斯を通じて pH 6.0~6.2 に調節して用ひ又下記溶液の中の一つを用ひ、

溶液 1 3×10^{-5} モル BaCl_2 , 2×10^{-4} モル KHCO_3 , 2×10^{-6} モル CuCl_2 , pH 7.4

溶液 2 3×10^{-5} モル BaCl_2 , 2×10^{-4} モル KHCO_3 , 2×10^{-6} モル CuCl_2 , 1モル KOH, pH 9.4

溶液 3 3×10^{-5} モル BaCl_2 , 2×10^{-4} モル KHCO_3 , 4×10^{-6} モル CuCl_2 , Cl_2 瓦斯, pH 6.2

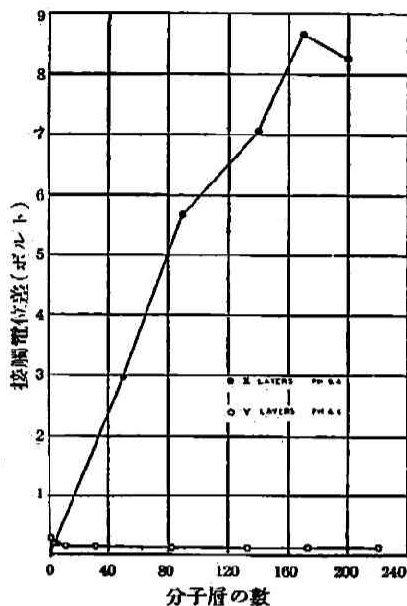
溶液 4 3×10^{-5} モル BaCl_2 , 2×10^{-4} モル KHCO_3 , 4×10^{-6} モル CuCl_2 , 1モル HCl, pH 5.8

X 及び Y 膜の兩原液上にステアリン酸或はステアリン酸バリウムの單分子層をつくらせ 22~26°C に於て膜を金属上に附着せしめるのである。膜の厚さはその膜の示す色を Y 膜の標準の色と比較して決めるのである¹²⁾。茲で注意すべきは X 膜と Y 膜とでは層の數と色との關係が同一ではなくて X 膜は Y 膜に比較して同一の色であつても X 膜の方が Y 膜より層が17% だけ餘計に厚いことである。接觸電位差は振動板の方法^{16) 17)}を用ひて測定し、薄膜をつけた金属(例へば鋼鐵、クローム等)を金の振動板の下に膜を金に接するように置き、薄膜をつけた時とつけぬ時との電位の差をとるのである。斯くして X 及び Y 膜に就ての接觸電位差が求まる。

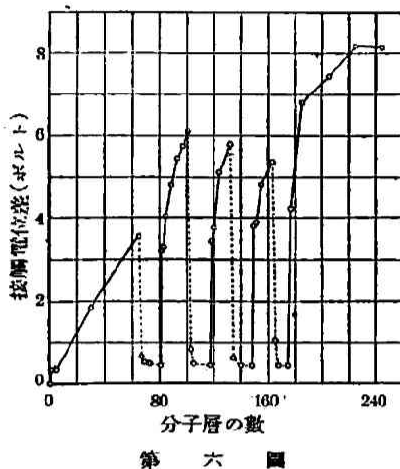
第五圖は X 及び Y 膜の夫々單獨の層の厚と接觸電位差の關係を示すものであつて X 膜の方は160~200層に於て8~9ボルト即ち單一分子層に就き62ミリボルトの増加率であり、Y 膜の方は10~220層に於て0.12ボルトを示し略々一定である¹⁴⁾。此の時 X 膜は pH 9.4, Y 膜は pH 6.6 の原液よりつくつたものである。

第五圖の結果は X 及び Y 膜其々單獨の場合の接觸電位差を示すものであるが、X 膜の上に Y 膜或は Y 膜の上に X 膜を附着せしめると其の混合膜の接觸電位差は如何様になるか、之に就いて少しく觸れて見度いと思ふ。¹⁴⁾

接觸電位差の大である多分子層 X 膜上に二重層 Y 膜を析出せしめると數ボルトの電位差が



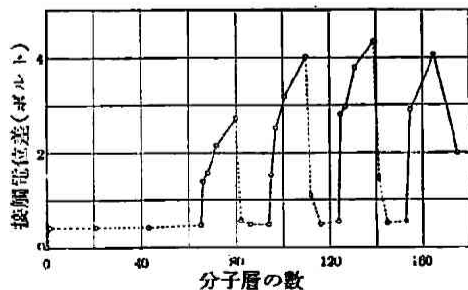
第五圖



第六圖

急激に低下する。即ち第六圖に示すが如く、最初 X 膜のみを析出せしめてゐる間は電位差は上昇を示してゐるが或る點で Y 膜を X 膜上に附着せしめると電位差は急激に低下して曲線に鋭い屈曲點を生ずる。然し電位差の低下は或る程度迄行くと止まり、Y 膜單獨の電位差より以下に下ることは無い。斯る混合膜に又再び X 膜をつけると電位差は急激に増加し最初は一層に就いて 2 ボルトも増加する。而して 10~20 層の X 膜を析出せしめた後は電位差増加の割合も段々減少し、一番最初から X 膜單獨を析出せしめた場合の電位差と略々一致し、其の増加率も一層に就き 80 ミリボルトの程度になる。第六圖の如き電位差の變化は X-Y-X-Y-... 混合膜に就いては上記の操作を續行することによつて無限に續くのである。尙注目すべきは X 膜に Y 膜をつけ、この混合膜に再び X 膜を附着せしめる時其の X 膜の層が或る數以上増加すると其の電位差は最初から X 膜單獨を混合膜と同數だけ析出せしめたと考へられる電位差に略々等しくなることである。

次に上記の場合と反對に Y 膜上に X 膜を析出せしめた場合は如何かと云ふに第七圖の如く X 膜を析出せしめた點から電位差は急激に増加する。其の増加は最初一層に就き 1 ボルト位であるが、X 膜を段々析出せしめて行くと増加率は段々減少し一層に就き 80 ミリボルト或は其れ以下になる。斯る混合膜に又再び二重層 Y 膜を析出せしめると膜の電位差は又急激に減少し Y 膜の單獨電位差附近迄曲線は下降する。上記の操作を續行すると第七圖の如く同様な現象が繰返される。



第七圖

第六及七圖に示す實驗は炭酸カルシウムを含む薄膜原液より Y 膜を析出せしめた場合であるが、バリウム及び銅のイオンを含む薄膜原液を以て Y 膜を析出せしめた場合は大體に於て

電位差の變化は同様である。唯 Y 膜上に X 膜を析出せしめる時電位差の増加は層毎に 600~800 ミリボルトの割合でありバリウム及び銅を含みぬ原液より析出せしめた膜に比較すると約 10 倍も増加率が増してゐる。而してこの混合膜に再び Y 膜をつけると、電位差は減少するが第七圖に示す結果に比較すると著しく緩徐になつて来る。此點から觀ると銅及びバリウムイオンを薄膜原液に含ませる事は Y 膜を安定にするように考へられる。之は Blodgett¹⁹⁾ によつても認められてゐる所である。

[IV] 膜に及ぼす温度の影響

膜の接觸電位差に及ぼす温度の影響に就き室温並に室温以上の二つに別けて述べる。²⁰⁾

A) 室温の影響

Y 膜の接觸電位差は其の製法の如何に拘らず +200~400 ミリボルト附近である。而して其の電位差は室温に於ては長日數に亘り變化を認めない。之に反して X 膜は時日の経過と共に其の接觸電位差は段々減少して来る。245 層の X 膜に就ては第一表の如くである。

第 一 表

時 間	0	20 時 間	2 日	4 日	6 日	7 日	9 日	10 日
接觸電位差	+7.92	+6.87	+6.43	+6.02	+5.63	+5.52	+5.19	+5.16

B) 高温の影響

高温に於ける膜の安定性を觀察する爲め膜を皿の中で 10 分間加熱してその影響を調査してゐる。pH 7~7.4 で Ba 及 Cu を含む液よりつくつた Y 膜は 75°C 以上に上昇すると段々曇つて來て接觸電位差は 100~200 ミリボルト低下する。又加熱の温度が上昇すると層の數が減少する。結果は第二表の如くである。

pH 6.8~7.0 で炭酸カルシウムを含む液よりつくつた Y 膜も同様加熱により膜の厚さ及び接觸電位差は減少し第三表に示すが如くなる。

第 二 表

温 度 °C	膜の厚さ	接觸電位差 v.
	膜 1. 81 層	
加 熱 前	81 Y 層	+0.42
74~75	81 Y 層	+0.21
84~85	白 色	+0.26
	膜 2. 85 層	
加 熱 前	85 Y 層	+0.36
78~79	75 Y 層	+0.25
	乳 色	

第 三 表

温 度 °C	Y 膜の厚さ	接觸電位差 v.
加 熱 前	81	+0.34
94~95	79	+0.095
104~106	77	+0.090
115~117	71	+0.098
125~128	65	+0.053
137~140	61	+0.018
145~152	<60	-0.033

pH 9.4 で炭酸カルシウムを含む液よりつくつたステアリン酸カルシウム X 膜は加熱に對して Y 膜と異なつた舉動を呈する。温度の上昇と共に接觸電位差は段々減少するが膜の color thickness は増加するのである。而して膜の量は温度の上昇と共に増加して来る。結果は第四表の如くである。第四表に於て X 膜の厚さは Y 膜の數で表はしてあるから實際は表中の數値より 17% だけ多い譯である。

第 四 表

温 度 °C	X 膜の厚さ	接觸電位差 v.	温 度 °C	X 膜の厚さ	接觸電位差 v.
	膜1. 79			膜2. 75	
加 熱 前	79	+2.50	加 熱 前	75	+2.17
115~117	80	+0.33	63~64	75	+2.01
	稍々曇		69~71	75	+1.79
117~119	80~81	+0.13	77~78	75	+1.69
	曇 増 加		88~90	75	+1.49
120~121	81	+0.06	110~114	75	+1.11
123~125	82	+0.02	122~123	77	+0.77
	曇益々増加			透 明	
129~132	85	+0.04	131~133	無 光 澤	+0.096
132~136	93~95	+0.06			
	無 光 澤				
138~141	107	+0.06			

〔V〕 膜に及ぼす X 線の影響

X線はタングステンを對陰極とし160キロボルト10ミリアムペアーで発生せしめ、對陰極より34mmの距離の所に膜を10分間照射せしめてその影響を観察してゐる。⁴⁾ X線はX及びY膜に對して非常なる變化を與へ其等の接觸電位差が却つて負の數値を示すようになる場合がある。又膜を直接 X 線を照射しつゞくと接觸電位差は常に負となつて現はれる。この方法でつゞくと例へば 201X 層に對して -50 ボルトの如き大なる負の電位差を與へる。X 及び Y 膜に X 線を照射する時其等の膜の厚さによつて接觸電位差の變化する程度が異なり、第五表及び六表に示すが如く層が厚くなるに従つていづれも負の電位差が増加する。

第 五 表

X 線照射 Y 膜の接觸電位差

	初 期 層	+1 Y 二重層	+3 Y 二重層	+7 Y 二重層
金 屬 板	+0.06	+0.04	-0.04	0.00
X 線 照 射 前	+0.36	+0.36	+0.34	+0.30
X 線 照 射 後	+0.33	-0.09	-0.38	-5.31
差 異	-0.03	-0.45	-0.72	-5.61

第 六 表

X 線照射 X 膜の接觸電位差

	初期層及 1Y 二重層	+1 X 層	+4 X 層	+8 X 層	+16 X 層
金 屬 板	-0.18	-0.14	-0.14	-0.13	-0.26
X 線 照 射 前	+0.10	+0.22	+0.43	+0.66	+0.91
X 線 照 射 後	-0.20	-0.13	-1.17	-2.76	-7.19
差 異	-0.30	-0.35	-1.60	-3.42	-8.10
79~80°にて10分間加熱	-0.05	-0.09	-0.93	-2.20	-5.93

次に X 線照射 Y 及び X 膜をつくる時の原液の中へ浸すと如何なるかと云ふに Y 膜に於ては直ちに元の X 線照射前の +0.2 ボルトに戻るのであるが、X 膜であると負の値が容易に正の値にならないのである。例へば第七表に見るが如き結果を示すのである。

第 七 表
40 V 二重層

處	理	接觸電位差 v.
X 線照射前		—
X 線照射後		—15.2
2回 dipping		— 0.15
12回 dipping		— 0.23
薄膜原液に15分間浸す		+ 0.14

75 X 層

X 線照射前	+ 3.24
X 線照射後	—17.4
1回 dipping	— 9.6
13回 dipping	— 7.1
薄膜原液に30分間浸す	— 5.2

次に X 線照射 Y 及び X 膜の加熱による影響は如何かと云ふに第八表の如く、X 線照射 Y 膜の接觸電位差は加熱により容易に元の (X 線照射前) 値に戻るが X 線照射 X 膜の方は容易に戻らない。

斯る事實から X 線照射によつて Y 膜に於ては永久的な變化を來さない事が判る。尚 X 線照射による接觸電位差の非常に大きな變化は膜の上或は内に電荷が蓄積する事によるものと考へられる。而して膜が一度加熱されたり、薄膜原

第 八 表

處	理	Y 膜, 81層 Ca stearate pH=6.2		Y 膜, 81層 Ba-Cu stearate pH=7.4		X 膜, 70層 pH=9.4	
		接觸電位差 v.	膜の厚さ	接觸電位差 v.	膜の厚さ	接觸電位差 v.	膜の厚さ
X 線照射前		+ 0.33	81	+ 0.63	81	+ 1.45	79~81
X 線照射後		—13.6		—15.5		—16.1	
71~75°		+ 0.13	80	+ 0.198	81	—14.3	79~81
85~86°		+ 0.097	79	+ 0.25	無色乳充	—13.5	79~81
94~95°		+ 0.074	77			—11.5	81~85
							稍々乳光
104~106°		+ 0.070	75			—10.8	81~85
115~117°		+ 0.070	66			— 2.7	82~87
125~128°		+ 0.049	63			+ 0.07	93~95
			透 明				乳 色

液に浸したりする事によつて直ちに其の荷電が漏失するのであらう。以上により少くとも Y 膜には永久荷電が無いが、X 膜には同様の操作で永久荷電が出来るか或は又膜の構造に何等かの變化を來すのではなからうかと思はれる。

〔VI〕 膜に及ぼす放電の影響

膜に及ぼす放電の影響は金属上の薄膜を最光放電に於ける一方の電極にし他方の電極には眞鍮棒を以つてし電極端電圧 5000 ボルトの電源を使用して觀察してゐる。⁴⁾ 放電による膜の接觸電位差の影響は X 線を作用せしめた場合と同様で膜の方を + 電極にすると X 及び Y 膜は共に其等の接觸電位差が負の値を示すようになる。即ち此の場合放電により負電荷が表面に蓄積される。例へば X 及び Y 混合膜の 304 層に就いて放電の結果 -156 ボルトと云ふ大きな負の電位差を生ずるようになる。此の値は膜に於ける約 2×10^6 v. per cm の電場に相當する。

Y 膜を暈光放電によつて負の電位差を持たせたものを薄膜原液中に dipping を行ふと又元の正の電位差に戻る。一方 X 膜に於ては同様の操作を行つても負の電位差は仲々元の値に戻らない此の點も X 線の場合と同様である。

次に膜を一電極にして暈光放電を行ふと上記と反対に大きな正の値の電位差を示すようになる。之等の關係は第九表に示す通りである。

第 九 表

處 理	接 觸 電 位 差 v.			
	膜 1. 81 Y 層	膜 2. 82 Y 層	膜 3. 70 X 層	膜 4. 71 X 層
放 電 前	+0.27	+0.26	+2.3	+2.5
放 電 後	-13(膜は+極)	+17(膜は-極)	-10(膜は+極)	+12(膜は-極)
dipping 後	+0.22(1回dip.)	+0.45(1回dip.)	-3.2(8回 dip.)	+2.9(8回 dip.)

第九表の結果により有機薄膜に對しては容易に正或は負の電荷が附着或は蓄積される事が判る。

以上〔II〕～〔VI〕に於ける實驗結果より X 及び Y 膜は明かに其等の示す舉動に於て差異のある事は明かである。第十表は X 及び Y 膜を比較して特に其等の性質の異なる點を表示したものである。

第 十 表

膜	親水性	膜生成液の pH	膜の厚さと色	接 觸 電位差	混合膜の性質	温度の影響		X 線或電解の影	X 線照射或は放電後の膜生成液に對する舉動	X 線照射後の熱的影響
						室 温	高 温			
X	—	9.5 程度	色が同一の場合 Y 膜より層の数大	層毎に約 70 ミリボルト増加	Y 膜を附着せしめると急激に電位差減少	接觸電位差は減少	接觸電位差は低下	接觸電位差は著しく減少(膜は放電の際 +)	dipping により前電位より電位差が減少する	接觸電位差は照射前に近づき、照射後は減少する
Y	(4, 6, 8, 10, 12 層以上)	7 程度	色が同一の場合 X 膜より層の数小	0.2 volt 以下(10 ~ 220 層)	X 膜を附着せしめると急激に電位差増加	接觸電位差は變化なし	接觸電位差は減少	接觸電位差は著しく減少(膜は放電の際 +)	dipping にち元電位を回復する	接觸電位差は照射前のものに近づく

〔VII〕 膜の接觸電位差と其の構造との關係

以上の諸現象から膜の構造に觸れて考へて見たいと思ふ。Langmuir の考へる如く X 及び Y 膜の間には果して分子の配列上の差異があるのであらうか。今迄述べ來つた接觸電位差の實驗から云ふと斯る差異のある事は確かに好都合である。然し Holley 及び Bernstein の X 線的研究から膜を構成してゐる金属イオンは兩膜に於ては等しい spacing を持つてゐる事が報告されてゐる。今若し Langmuir の考へが正しいとするならば X 及 Y 膜の間には金属イオンの spacing が異つて出て來る筈である。〔V〕章の結果によると X 線照射によつて膜の構造に何等かの變化を來してゐるのではなからうか。若し然りとすれば X 膜が X 線照射により Y 膜に變るとか或は又兩者共に一つの共通の構造のものに變化するのではあるまいか。斯く考へる時 Holley 及び Bernstein の結果は膜の眞の狀態に就いての結果では無いとも云へる。然しながら斯る斷定を下す事は早計であつて茲では單に Langmuir の膜の構造に對する考へが實證される

に至つてゐない事を述べて置くに止める。

接觸電位差のみの實驗結果より直接に膜の構造を云々する事は出来ないのであるが唯云ひ得る事は、X 膜が Y 膜に反して接觸電位差の非常に大である事は X 膜の内部構造の電氣的非對稱性の連続によるもので、Y 膜は電氣的對稱性によるものと考へられる。例へば X 膜では夫々の層の電氣能率が同一方向に並んでゐる一つの電氣的二重層の連続と考へられる。

今單位面積に就いての、一つの層の電氣能率を m とすると其の層の接觸電位差 ΔE から、 m は次式によつて計算出来る。

$$m = \Delta E \epsilon / 4\pi \dots\dots\dots (1)$$

茲で ϵ は透電恒數 (dielectric constant) である。 m を靜電單位で表はし、 ΔE をボルトとし ϵ を 1 とすると、

$$m = 2.65 \times 10^{-4} \Delta E$$

である。純粹な X 膜であれば ΔE は一層に就き 0.06 v. であるから、

$$m = 1.6 \times 10^{-6} \text{ e.s.u.}$$

になる。今此の値を cm^2 上の分子の數で割ると (一分子 $20 \text{ \AA}^2$ の斷面積とし cm^2 では 5×10^{14} とし此の數にて割る)、夫々の分子の電氣能率として、

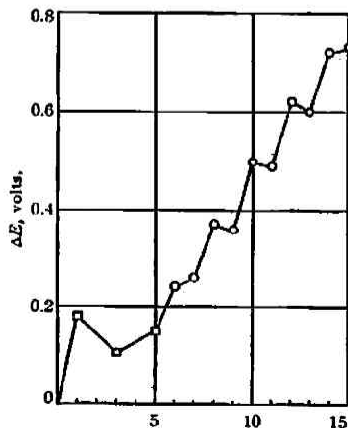
$$3.2 \times 10^{-20} \text{ e.s.u.}$$

を得る。此の値は非常に小さく一般に透電恒數の測定より決定出来る有機分子の電氣能率に比較すると約 1/100 になつてゐる。即ち一般に直線結鎖の脂肪酸は $1 \sim 2 \times 10^{-18} \text{ e.s.u.}$ である。斯る事は接觸電位差より計算した電氣能率は膜の眞の値を示してゐるものではなくしてむしろ膜分子のイオン化の狀態と關係がある事を示すものである。今膜分子の負電荷と正電荷の間の spacing を考へて見る。elementary charge で 3.2×10^{-20} を割つてみると、正電荷と負電荷の間の平均距離として $6.7 \times 10^{-3} \text{ \AA}$ を得る。此の値は非常に小さい距離であつて斯る距離にも拘らず非常に大きな電位差を示すのである。

斯く論じ來る時、X 及び Y 膜の本質的差異は一體何處に在るか。Y 膜上に X 膜をつけると接觸電位差は急に増大し、X 膜上に Y 膜をつけると之と反對に急に減少する。斯る事實は一方の層上に他の層をつけると、つけた層の下の薄膜分子の配列が急に變るとも考へられるが、接觸電位差から觀た膜の構造から考へると、正及び負電荷の spacing に極僅かの變化を來し、少くとも電氣的構造の變化を招來し引いては接觸電位差の急激なる變化を供ふものであると考へて説明する事が妥當である。即ち電荷の spacing を含んだ微細内部構造の極僅かな變化によるものゝ如く考へられる。

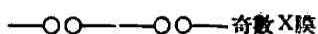
多分子層 X 及び Y 膜は疎水的 (hydrophobic) であるから、polar group は外側に出てゐない。

兩膜に於て、最初膜液につける時金屬に單一分子層がつき polar group は金屬表面に向つてゐる。Y 膜に於ては層は各々一對の分子として膜液より附着し、一回の dipping によつて一對の分子層がつく。X 膜は Y 膜より稍々複雑に考へられる。精細なる實驗によると、X 膜に於ては其の層の數が偶數、奇數によつて多少接觸電位差が異つて出て來る。即ち第八圖に示す如く奇數の方が偶數



第 八 圖

よりも接觸電位差の増加が小である。斯る事實は polar の配列が奇数と偶数とで異つてゐる事を示すのではなからうかと考へられる。今薄膜の一番外側の三層をとつて考へる。polar end を図で表はすと、偶数 X 膜の場合三つの分子は第九圖に示すが如くなつてゐると考へられる。



第 九 圖

圖に於て金属板は左方に在る。次に dipping を行つて一層だけ之に加へたとすると外側に位する四つの層に於ける分子は第九圖の下の如くなつてゐると考へられる。上記の考へは各方面の實驗から實驗されぬ限り確實なものではないが、例へば X 膜をつくる時其の層毎に接觸角(膜液と金属板)が $<90^\circ$, 90° , $<90^\circ$, 90°となつてゐる事等も何等か polar の配列の異なる事を意味する。

〔VIII〕 膜の表面電場化³⁾

茲では X 膜は何故に接觸電位差が大であるかと云ふ問題に就て述べようと思ふ。既に〔III〕章に於て述べた如く、Porter 及び Wyman は金属板上の X 型のステアリン酸カルシウムの多分子層に於ては一層毎に約70ミリボルトの接觸電位差を持つてゐることを観てゐる。故に100層の膜では薄膜の一番上の點と金属表面上の點との間には約7ボルトの電位差が存在する譯である。之は空氣中に於ける電位差であるが、其の金属板を水中に浸すと、比較的高い電傳度があれば外部電場が short circuit され電流が水を通して流れ、最初存在した分極作用を埋合すのに充分なだけの表面電荷が膜と金属板との間に流れる。而して金属板を水中よりとり出すと再び元の空氣中の接觸電位差を有するようになる。即ち水中より膜を引上げる事は元の表面電氣的狀態に復するものと考へられる。斯る事實や X 膜の接觸電位差の大なる事は何を意味するものであらうか。之に就いては下記の三つの因子の一つ或は二つ以上の混在が考へられる。

(1) 内部雙極子

今膜を構成する有極分子の層が一方的方向に向つて凡て配列してゐるとすると、單位容積に就て固定雙極子の一定數を示す可きである。今 m を單位容積に就ての雙極子能率とすると、雙極子の影響によつて現はれる見掛上の接觸電位 V は、

$$V = (4\pi/D) \int m \, dt \dots\dots\dots (2)$$

に示される。茲に D は透電恒數で t は膜の厚さである。

(2) 表面電荷

膜の外部の層上の單位面積に就いて、表面電荷 σe (e は elementary charge) と之に相當する膜の下の金属板表面の感應表面電荷 ($-\sigma$) を考へに入れる。然る時見掛上の接觸電位 V は、

$$V = 4\pi\sigma e t / D \dots\dots\dots (3)$$

にて示される。

(3) 内部表面電荷

膜を生成する時、層の表面に電荷があるとしても直ぐ次の層によつて其が蔽はれるから、層の表面電荷の内部的蓄積として、膜の中には内部電場が出來ると考へるのである。斯る内部表面電荷の結果生ずる見掛上の接觸電位は Poisson の式で計算出来る。

以上述べた三つが先づ膜に接觸電位差を與へる原因として考へられる。

今 Porter 及び Wyman の接觸電位差に關する實驗結果³⁾ に就て上記の三つを吟味して見ようと思ふ。

若し X 膜が内部雙極子によつて接觸電位差を現はすと假定する。此の時 Y 膜は勿論雙極子が無いと考へられる。然る時、X 及び Y 膜より成る混合膜の接觸電位差は(2)式によつて X 膜の層の數に比例するものであつて Y 膜の層の數には無關係である筈である。所が Porter 及び Wyman の研究によると X 膜上に Y 膜を附着せしめると接觸電位差が非常に低下し、此の低下した電位差を持つ混合膜に再び X 膜を附着せしめると非常に電位差の増加を示し、恰も混合膜の層の數と同數で且つ全體の層が單一 X 膜で成り立つてゐるかの如く電位差は混合膜と同數の單一 X 膜の電位差に略々等しい程度迄増大する。斯る事實は内部雙極子を考へる事の不可能なる事を示すものである。尚且つ内部表面電荷によつても説明する事は困難である。然らば膜の表面電場化に起因するであらうと云ふ考が三つの内殘された因子である。

今膜が内部雙極子を含まないとし、水中から膜を引上げた時表面電荷 σe を持つてゐるものとする。然る時、(3)式より明かな事であるが接觸電位差は層の數に比例して増加しなければならぬ。表面電荷 σe は析出された一番最後の層の性質によつて生じ或は又膜液の組成例へば pH とか或種の陽イオンの存在等によるものであつて内部の層の組成によるものではない。X 膜は一つの層に就き約 70 ミリボルトの電位差を持つてゐるから、X 膜に就いて云へば、(3)式より $D=2.56$ として、

$$\sigma = 4 \times 10^{11} + \text{cm}^2 \text{ 上のイオン}$$

の電荷に相當する電場を表面に持つてゐる。即ち表面上の 1200 個の分子に就いて僅か 1 個のイオンに相當する。

何故に X 膜には斯る表面電荷が出来るかと云ふ問題は一つの疑問として殘される。X 膜が出来る時、薄膜分子の單一分子層が膜液の液面を滑つて金属板に附着する結果として或種の摩擦電氣が膜に生ずるのではあるまいか。斯く考へる時 X 膜を水中に入れ之を再び引上げる時膜の表面が疎水的であるから水を弾いて其處に水と膜の間に摩擦電氣が起るであらう事は容易に想像出来る。一方 Y 膜が出来る際には、膜液は二つの親水性表面の間に挟まれ之等の表面間の凝集力によつて除去されると考へられ X 膜の時と異なり液が一方の層から他の層へ滑るような事はない。斯く考へると Y 膜には表面電荷が出来難い事が判る。

又最近 Langmuir の研究室の Norton は Porter 及び Wyman の實驗を繰返して行ひやはり X 及び Y 膜は薄膜原液の組成が σ の値を決定する上に於て膜層の性質よりも一層重要な因子である事を観てゐる。

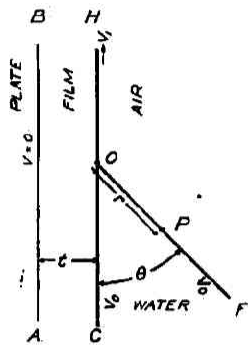
Blodgett は又最近ステアリン酸鉛の X 膜は pH 5.8 に於て生成される事を観てゐる。尚此の時の膜の接觸電位差は層の數に比例して増加するものではない事を観てゐる。斯る點から觀ると、X 膜は其の膜自身の特性によるよりもむしろ薄膜原液の pH によるものであると考へられる。又 X 膜を鹽化アルミニウム或は硝酸トリウムの溶液の中に浸すと浸水性となり最初の條件の如何に拘らず凡ての表面電荷を失ふ事が見出されてゐる。尚膜生成の際に膜の土臺の金属と原液を含む金属容器との間に數ボルトの電位差を與へると出來た膜の表面電荷 σe が變つて出て來る事も見出されてゐる。Norton は膜上の空氣をボロニウムを用ひたり種々の電位差を與へてイオン化せしめて膜に表面電荷を生ぜしめる事を観てゐる。斯る方法で彼は膜に一層約 0.9 ボルトの電壓をかける事に成功した。以上の諸現象は今迄述べ來つた表面電荷による接觸電位差の説に對して少しも矛盾しない所である。

次に少しく理論的考察に移らうと思ふ。

X 膜上に存在する表面電荷 σe は層の増加に従つて理論的にも接觸角 θ を變化せしめなけれ

ばならないし又電荷の發展を制限する傾向のある表面に平行な電場を生じなければならない。

第十圖に於て BA は金属板の断面、 t は膜の厚さで CH は膜の表面を表はす。今薄膜をつけた金属板を水中に入れ後之を水中から取り出した時を考へる。此の時水が膜に對して θ の接觸角を示してゐるとする。此の場合は、



第十圖

OC は膜と水の接觸面

OF は水と空氣の接觸面

OH は膜と空氣の接觸面

である。OH 上には表面電荷 $+se$ が水の撤回によつて存在してゐる。今金属板 AB 上の電位を零とし、OC 及び OF に沿ふ水の電位を V_0 とする。O 點に於ては電位が V_0 であるが O 點から少しでも H の方に離れると電位は V_0 より増大して来る。今其の極限の値を V_1 とする。茲に於て V_1 は(3)式と同様

$$V_1 = 4\pi se t / D$$

である。今 Schwartz-Christoffel transformation¹⁹⁾ によつて $D=1$ の時複素数 η によつて電位分布を表はす事が出来る。表面 OF に於ける電場は OF に對して直角で電場の強さ E は

$$E = D(V_0 - V_1) / t\eta^a \quad (4)$$

にて表はされる。茲に於て、

$$a = (\pi - \theta) / \pi \quad (5)$$

にして θ は radian で表はされる。表面 OF 上では η は實數であつて、次式に示す關係が存在する。

$$r = (1/\pi D) \int_0^\eta \eta^a d\eta / (1 + \eta) \quad (6)$$

茲で r は O 點より OF 表面上の P 點に至る距離である。

今 $\eta \ll 1$ の時は r と η との關係は近似的に、

$$r = (1/D\pi) \eta^a [\ln(1 + \eta) - a\eta/(1 + a) + a\eta^2/4(1 + a/2) - \dots] \quad (7)$$

となる。

又 $\eta \gg 1$ の時即ち距離が大である時は、

$$r = (1/D\pi) \eta^a [(1/a) + \ln(1 + 1/\eta) + a/\eta - a/4\eta^2 + \dots] - (1/D\pi) [(1/a) + a\pi^2/6] \quad (8)$$

にて表はされる。E なる電場は水の表面 OF に於て壓力 $-E^2/8\pi$ を出すから、 $r=0$ より $r=\infty$ 迄に於ては、

$$F = (1/8\pi) \int_0^\infty E^2 dr = D(V_1 - V_0)^2 G / 8\pi^2 t a (1 - a) \quad (9)$$

なる力となる。茲で G は a の函數で 1.00 ($a=0$ 及び $a=1$) と 0.785 ($a=1/2$) の極限の間にて於て變る函數で gamma function によつて表はされる。

$$G = \Gamma(1+a) \cdot \Gamma(2-a) \quad (10)$$

力 F は表面張力のチメンションで dynes/cm であり其の力の作用は接觸角 θ を次式によつて減少せしめる。

$$\Delta\theta = F/\gamma \quad (11)$$

茲に $\Delta\theta$ は減量である。 γ は水の表面 OF の表面張力である。凝着力の任事 W は一般に

$$W = F \sin\theta \quad (12)$$

にて示され其の増加量は次式によつて示さる。

$$\Delta W = \gamma(1 + \cos\theta) \quad (13)$$

水、空気、膜の三つの接触線である O 點に非常に接近した場合を考へる。此の場合の電場の強さ E は(4)及び(7)式より η を消却する事によつて求める。

$$E = [D(V_0 - V_1)/r](1/D\pi r)a/(1+a) \quad (14)$$

今上述の式を層毎に70ミリボルトの接触電位差を與へる N 層の X 膜に就て當籤めて見る。

茲に、 $D=2.56$; $V_0=0$; $V_1=0.070$ N volt cm^{-1} , $1/N=24.4 \times 10^{-8}$ cm とすると、

$$E = 7.3 \times 10^6 (3.03 \times 10^{-8} N/r)a/(1+a) \text{ v./cm} \quad (15)$$

而して若し $G=0.8$ とすると、

$$F = 0.006N/a(1-a) \text{ dynes/cm} \quad (16)$$

になる。

今接触角 $\theta=90^\circ$, $\alpha=0.5$ とすると E は r の立方根に逆比例し、 $r=1.2 \times 10^{-8}$ N の時 10^6 v./cm の値を示す。故に50層 X 膜では 10^6 v./cm の電場は $60 \text{ \AA}$ の距離に擴がる。一方 $6 \text{ \AA}$ の距離では電場は 2.15×10^6 v./cm になる。然し500層の膜では $r=6 \text{ \AA}$ に於ける電場は 4.6×10^6 v./cm になる。此の値は大體に於て膜の接触電位差に對する極限の厚さを意味し、X 膜に於ては層の数の少ない間は接触電位差は層の數に比例するが或る限度迄行くと電位差の増加が止まつてしまふので其の時の層の數を示してゐる。

(16)及び(11)式より、 $\gamma=40$ dynes/cm (オレイン酸に就ての數値)とすると、接触角の變化は $\theta=0.035$ N 度である。故に $N=100$ 迄は接触角の變化は僅か 3.5° であり餘り問題にならないが、數百の層以上になると膜表面は親水性になり表面電荷が無くなる。之等の結果は實驗結果と良く一致し以上の考へ方が無理で無い事を證明するものである。

[IX] 結 語

茲に以上述べ來つた金属上の有機薄膜の構造或は接触電位差の測定から見た有機薄膜の微細構造等に關する研究結果を観る時更に深く深く構造内部に突き入る事が出来ない。併し最近發見された二、三の事實のみに基いて茲に論議され得る時期でも無い。唯以下に述べる諸點が諸研究に於て大體共通である。即ち一般に有機性有機物の金属表面上の多分子層に於ては其を構成する分子間に於て一定の規則性があり且又注目すべきは凡ての分子の結核は金属表面に對して直角をなしてゐる事である。尙ステアリン酸鹽に於ては薄膜の生成の條件の相違により X 及び Y 膜の二種類の型の膜が出来る。此の時接触電位差は X 膜に於ては一層毎に70ミリボルトの接触電位差が増加するに反し Y 膜の0.2ボルト或は其以下で一定値を示すのである。X 膜の大なる接触電位差は膜を構成する分子層中に内部雙極子が存在すると考へるよりもむしろ膜の一番上の分子層の表面電荷に起因するものであると考へられるのである。

(昭和13年7月21日於物理化學雜誌會)

文 獻

- | | |
|---|--|
| 1) Blodgett, <i>J. Am. Chem. Soc.</i> , 57 , 1007 (1935).
2) Blodgett and Langmuir, <i>Phys. Rev.</i> , 51 , 964 (1937). | 3) Germer and Storks, <i>J. Chem. Phys.</i> , 6 , 280 (1938).
4) Porter and Wynan, <i>J. Am. Chem. Soc.</i> , 60 , 1083 |
|---|--|

- (1938).
- 5) Langmuir, *J. Am. Chem. Soc.*, **60**, 1190 (1938).
 - 6) Langmuir, *J. Am. Chem. Soc.*, **39**, 1848 (1917).
 - 7) Blodgett, *J. Am. Chem. Soc.*, **57**, 1008 (1935).
 - 8) Talmud, B. u. Talmud, D., *Acta Physicochim. U. R. S. S.*, **8**, 171 (1938).
 - 9) Bikerman, *Trans. Farad. Soc.*, **34**, 800 (1938).
 - 10) Davisson and Germer, *Phys. Rev.*, **30**, 705 (1927).
 - 11) Germer, *Z. Physik*, **54**, 408 (1929).
 - 12) Adam, "The Physics and Chemistry of Surface," p. 50.
 - 13) Langmuir, *Proc. Nat. Acad. Sci.*, **3**, 251 (1917);
Langmuir, *J. Am. Chem. Soc.*, **39**, 1848 (1917);
李, 本誌, 第9巻, (紹介), 43 (昭和10年).
 - 14) Porter, and Wyman, *J. Am. Chem. Soc.*, **59**,
2746 (1937).
 - 15) Holley and Bernstein, *Phys. Rev.*, **52**, 525
(1937).
 - 16) Zisman, *Rev. Sci. Instruments*, **3**, 7 (1932).
 - 17) Porter, *J. Am. Chem. Soc.*, **59**, 1883 (1937).
 - 18) Blodgett, *J. Phys. Chem.*, **41**, 975 (1937).
 - 19) Riemann-Webers, „*Differential Gleichungen der Physik*“, **1**, S. 553 参照.