

ディビジョン番号	16
ディビジョン名	有機結晶

大項目	2. 物性
中項目	2-1. 相互作用
小項目	2-1-5. 表面物性

概要（200字以内）

最近、高輝度X線や原子間力顕微鏡（AFM）の利用により単分子膜レベルでの構造解析が可能になり、2次元結晶学とも言える有機結晶と表面研究の境界領域が大きく広がってきている。極限測定や材料科学の両面から興味深いテーマとして（1）有機化合物薄膜表面を鋳型とした結晶成長、（2）水面単分子膜のX線構造解析、（3）固—液界面や二つの面に挟まれた限定空間の液体の擬結晶的な構造形成があり、多様な系への展開が期待される。

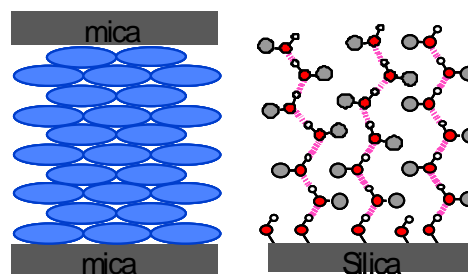


図1 固—液界面の束縛液体の模式図
左：2つの固体基板間の微細空間の液体
右；界面分子マクロクラスター

現状と最前線

有機結晶においても、ナノ化が盛んである。ナノ有機結晶においても、その分散・凝集特性については、従来からのコロイド粒子の分散・凝集に関する原理が適用できると考えられ、これらの表面・界面物性も興味深い。また、表面に特徴的な電子状態の検討も、分子デバイスや写真の増感の研究から検討されている。最近、高輝度X線や原子間力顕微鏡（AFM）の利用により単分子膜レベルでの構造解析が可能になり、有機結晶と表面研究の境界領域が大きく広がってきている。ここでは、極限測定や材料科学の両面から興味深い先端テーマとして次の3テーマについて現状と最前線をまとめる。

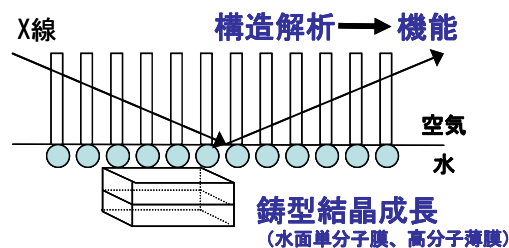


図2 2次元結晶学：水面単分子膜を例とした鋳型結晶成長とX線構造解析の模式図

（1）単分子膜や高分子膜などの有機物表面を鋳型とした結晶成長^{1, 2)}

無機材料のエピタキシャル結晶成長はCVDによる結晶構造の制御に良く用いられる手法である。溶液からの結晶成長に対し、固体表面を鋳型として用い結晶成長させる手法が、骨や真珠層の形成などバイオミネラリゼーションとの関連から注目を集めている。鋳型としては脂肪酸の水面単分子膜や高分子薄膜などの表面が用いられ、水相からこれらの表面に結晶成長させ

る。イオンを吸着し化学反応により結晶を精製する場合、あるいは飽和に近い溶液から析出させる場合がある。様々なカルシウム塩の結晶成長、無機物半導体、Ag 結晶の成長の例がある。また、グリシン単分子膜上のグリシン結晶成長も報告されている。

(2) 水面単分子膜の X 線構造解析^{1, 3)}

放射光のような強い X 線源の利用により単分子膜レベルの構造解析が可能になり、水面単分子膜の分子の充填状態、親水基の電荷を打ち消す対イオンの分布など 1980 年代後半から測定・報告されるようになってきている。知る限りでは、サブ原子レベルでの分解能を達成した例は数例のみであり³⁾、これは単分子膜の構造が結晶的な膜が少ないためであろう。サブ原子レベルの測定のためには、測定に適した試料の選択と調製条件の検討、また赤外などによる適切なモデル構造の予測などが必要と考えられる。原子レベルでの構造情報は、膜の必須情報のひとつであり、研究の進展が望まれる。

(3) 固-液界面や二つの面に挟まれた限定空間の液体の擬結晶的な構造形成⁴⁾

固-液界面や二つの表面にはさまれた液体が、限定空間への閉じ込めや表面との相互作用により、バルクとは異なる性質を示すことは良く知られているが、その構造や具体的な性質の変化（たとえばどの程度の距離まで性質の変化が及ぶかなど）についてはほとんどわかっていない状態である。筆者らは最近、表面力測定や共振ずり測定などの新規なナノ計測法と FTIR-ATR 法などを組み合わせ、これら限定空間の液体が擬結晶とでもいふべき秩序構造をとる場合があることを見出している。これらの研究は、基礎科学として固-液界面の液体の分子論を形成するという意味でも、材料科学や摩擦・潤滑の制御といった応用からも重要であり、今後 X 線回折や中性子線回折での構造評価が望まれる。

文献)

1. D. Jacquemain, S. G. Wolf, F. Leveiller, M. Deutsch, K. Kjaer, J. Als-Nielsen, M. Lahav, L. Leiserowitz, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **31**, 130 (1992).
2. K. Naka, Y. Chujo, *Chem. Mater. Eng.*, **13**, 3245 (2001).
3. J-L. Wang, F. Leveiller, D. Jacquemain, K. Kjaer, J. Als-Nielsen, M. Lahav, L. Leiserowitz, *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 1192 (1994)
4. 栗原和枝, *化学と工業*, **58**, 1177(2005).

将来予測と方向性

・ 5 年後までに解決・実現が望まれる課題

(1) バイオミネラリゼーションを模倣した高機能材料設計 (例えば人工骨)

(2) ナノメートルレベルの微細空間の束縛液体の X 線・中性子線回折による構造解析

・ 10 年後までに解決・実現が望まれる課題

(1) 骨、歯など、バイオミネラリゼーションの分子機構の解明

キーワード

2 次元結晶学、鑄型結晶成長、バイオミネラリゼーション、単分子膜、X 線回折、束縛液体

(執筆者: 栗原和枝)