

Volo fratros et sororos

domus patris

amantissimusem

de hoc libello referre.

斜入射X線回折法による
気液界面単分子膜エイコサン酸カドミウム
石鹼構造の決定

荒川 悅雄

博士（学術）学位論文

総合研究大学院大学
数物科学研究所
放射光科学専攻

茨城県 つくば市

1994

Determination of Soap Structures
of Monolayers of Cadmium Eicosanoate
at the Gas/Water Interface
by Grazing Incidence X-Ray Diffraction

Etsuo Arakawa

Doctor Thesis
(Doctor of Philosophy)

**Department of Synchrotron Radiation Science
School of Mathematical and Physical Science
The Graduate University for Advanced Studies**

Tsukuba-shi Ibaraki-ken Japan

1994

目 次

要 旨	1
第 1 章 はじめに	4
1-1 目的	5
1-2 水面上単分子膜と水中の金属イオン	6
第 2 章 ブラックロッドと干渉効果	13
2-1 斜入射 X 線回折法と回折強度の見積もり	14
2-2 ブラックロッドと干渉効果	19
第 3 章 実験装置	24
3-1 放射光ビームライン	25
3-2 試料と水槽	27
3-3 X 線強度の計測	30
第 4 章 実験結果	33
4-1 測定条件	34
4-2 ブラックロッドに沿った強度分布	36
第 5 章 解析結果と議論	50
5-1 単位格子の決定	51
5-2 ブラックロッドに沿った強度分布の解析	54
5-3 金属イオンの位置と解析の限界	83
第 6 章 結論	85

6-1 結論	86
6-2 将来の研究	88
謝 辞	89
参考文献	90
付 錄	101
付録-1 回折球と回折光の幾何学的関係	102
付録-2 二次元粉末結晶からの積分強度	111
付録-3 装置関数によるたたみ込み	120
付録での参考文献	123

略号

B R :	Bragg rod	プラッグロッド
B S :	basic soap (structure)	基礎石鹼（構造）
C T R :	crystal truncation rod	結晶のトランケイション ロッド
D S :	disoap (structure)	二石鹼（構造）
E T R :	external total reflection	全反射
G I D :	grazing incidence diffraction	斜入射回折（法）
P A :	polymeric aggregates	重合体の集合構造
P F :	Photon Factory	放射光実験施設
X A F S :	X-ray absorption fine structure	X線吸収微細構造
D A F S :	diffraction anomalous fine structure 回折 X A F S	
E A :	eicosan acid $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{18}\text{COOH}$ エイコサン酸、 (アラキン酸、アラキジン酸、イコサン酸とも)	
P S P C :	position sensitive proportional counter 一次元位置敏感比例計数管	

要　旨

水面上に単分子膜をつくるエイコサン酸分子と水中のカドミウムイオンとの間の相対的位置を、水面上のまま、実験的に示した。

物性や化学反応性に対する分子の配列効果や非線形応答を明確にするために、基板に垂直な方向に単分子膜の累積によって、希望する人為的な分子配列を構築する方法が注目されている。単分子膜の構造が累積膜の構造に直接影響するため、分子を水面上に置いたままの状態で膜の構造を評価したり制御したりすることが期待されている。また水中に金属イオンが存在する場合は、単分子膜は質的に変化することも知られており、水面上の単分子膜に対する、水溶液中の金属イオンの影響について、重要な問題となり多くの議論がなされてきた。水素イオン濃度に依存する分子占有面積という間接的測定から、単分子膜分子の充填構造はイオンの種類によって固有な構造に変化すると思われていた。脂肪酸のカルボキシル基に対して、遷移金属と後遷移金属のイオンは基礎石鹼構造あるいは複雑な重合体構造をとるとされ、アルカリ土類金属イオンは二石鹼構造もしくは構造を形成しないと報告されていた。しかし、金属イオンがどの様な相互作用によって影響を及ぼすのか、どの様な幾何学的位置に存在するのかは分からなかった。

脂肪酸の親水基と金属イオンとの相互作用については、今まで、表面ポテンシャルの測定により、アルカリ土類金属は静電的相互作用を、遷移金属は共有結合を介したさらに強い相互作用をしていると報告されている。膜分子の幾何学的な配置については、強力な放射光X線を光源に用いることにより、斜入射回折法によって単分子膜から棒状の回折光（ブレッグロッド）を測定できるようになった。分子円筒モデルによる解析法を用いて、膜の二次元的周期構造や分子の傾く向きや角度は、直接に観察されるようになっている。単分子膜をつくる脂肪酸の標準物質として知られるエイコサン酸に対して、膜からの回折光とともに、それとは別な下につくカドミウムイオンからと思われる超格子反射が、この研究の以前に測定されていた。これにより金属イオンの二次元的周期構造の存在が報告されている。しかし、単分子膜と金属イオンの二次元膜の間の位置的な相関関係はこの測定からは分からなかった。後になって金属イオンからの複数のブレッグロッドの相対積分強度を比較することにより、純水上で矢絣状に充

填された単分子膜分子に対して、カドミウムイオンの位置をフィッティングして求めることにより、基礎石鹼構造で、イオン位置の四通りの可能性を提案している。こうして実験と解析が進められてきたが、分子の位置と金属イオンの位置との幾何学的相関関係の問題は、依然はつきりしていないままであった。

単結晶の固体基板表面上に、付着した一層の金属原子の場合は、単結晶基板の原子位置と付着金属原子間の幾何学的配置を決定する方法がある。すなわち、放射光を用いた斜入射X線回折法により、付着原子からの回折光の影響によって、固体単結晶表面からの棒状回折光（トランケーションロッド）に沿った強度分布が干渉しあって変化する。このトランケーションロッドの強度変化を精密に解析することによって単結晶基板の原子位置と付着金属原子間の幾何学的配置を決定するのである。

この研究は、この固体での方法を水面上単分子膜の下の金属イオンの位置決定に適応できるのではないかと考えた。すなわち、金属イオンの格子からの回折光は非常に強度が弱いが、電子数の多い単分子膜の分子の格子からの回折光に金属イオンの格子からの回折光の影響が干渉しあうことにより、ブレックロッドの強度分布に変化を与えて測定され、これを精密に解析することによって、分子の位置と金属イオンの位置との幾何学的相関関係が分かるだろうと推察される。親水基の酸素とカドミウムの間の距離を、結合距離の一般値 2.22 \AA として、実際に典型的な石鹼構造に対して、ブレックロッドに沿った強度分布を計算してみた。すると、有意な差がそれぞれにあり石鹼構造の区別や金属イオンの幾何学的位置の決定が可能であるため、実験的にこれを示すことにした。さらに、異なる回折面からの回折光の相対強度を比較するため、水面上単分子膜が二次元的な粉末結晶と考えられるときのローレンツ因子も考慮し強度計算に取り入れた。

斜入射X線回折法によるブレックロッドに沿った強度分布測定を行なったところ、最大三つのブレックロッドの組が観察された。溶液の温度や表面圧、水素イオン濃度の違いにより、これらブレックロッドに沿った強度分布は変化することも確認できた。

得られた三つの水平面内の回折角より単位格子の形を三種類の場合に限定した。解析は、これらのそれぞれに対して構造モデルを組み、導かれるX線回折強度の計算を行ない、実験で得られた強度分布に合うものを探した。炭素鎖の方向を考慮し、前記の石鹼構造のほか幾何学的に容易に配置できる三石鹼構造、自由回転の構造についても考慮した。その結果、ブレックロッドの相対的積分強度の比較からは区別のできなかった単分子膜の分子に対する金属イオン

の位置を、ブレッゲロッドに沿った強度分布を解析することによって示すことができた。すなわち、エイコサン酸は常温で弱酸性のカドミウム水溶液上に展開されると、鈍角二等辺三角形二つからなる基本単位格子の長辺上で二石鹼構造になり 2×1 の超格子となることがわかった。またカドミウムは二つのエイコサン酸分子の中央下にあることがわかった。放射光を用いた斜入射X線回折法によって測定されるブレッゲロッドの強度分布の精密な解析という、下地金属イオンの格子からの干渉の効果を考慮した新しい方法により、単分子膜結晶の分子に対する金属イオンの幾何学的位置の相関関係を決定できることが実験的に可能であることを示した。今後は、異常分散の効果を利用して、この方法を発展させることが考えられる。

第1章

はじめに

1-1 目的	5
1-2 水面上单分子膜と水中の金属イオン	6

第1－1節 目的

基板に垂直な方向に単分子膜の累積によって、希望する人為的な分子配列を構築する方法が注目されている。単分子膜の構造は累積膜の構造に直接影響するため、分子を水面上に置いたままの状態で膜の構造を評価したり制御したりすることが期待されている。また水中に金属イオンが存在する場合は、単分子膜は質的に変化することも知られており、水面上の単分子膜に対する、水溶液中の金属イオンの影響について、重要な問題となり多くの議論がなされてきた。詳しい背景については次説にて記すが、脂肪酸のカルボキシル基に対しては、遷移金属と後遷移金属のイオンが基礎石鹼構造あるいは複雑な重合体構造をとるとされ、アルカリ土類金属イオンは二石鹼構造もしくは構造を形成しないと報告されていた。しかし、金属イオンがどの様な相互作用によって影響を及ぼすのか、どの様な幾何学的位置に存在するのかは分からなかった。

単結晶の固体基板表面上に、付着した一層の金属原子の場合は、単結晶基板の原子位置と付着金属原子間の幾何学的配置を決定する方法がある。すなわち、放射光を用いた斜入射X線回折法により、付着原子からの回折光の影響によって、固体単結晶表面からの棒状回折光（トランケーションロッド）に沿った強度分布が干渉しあって変化する。このトランケーションロッドの強度変化を精密に解析することによって単結晶基板の原子位置と付着金属原子間の幾何学的配置を決定するのである。

この研究は、この固体での方法を水面上単分子膜の下の金属イオンの位置決定に適応できるのではないかと考えた。すなわち、金属イオンの格子からの回折光は非常に強度が弱いが、電子数の多い単分子膜の分子の格子からの回折光に金属イオンの格子からの回折光の影響が干渉しあうことにより、ブレッグロッドの強度分布に変化を与えて測定されるはずである。これを精密に解析することによって、分子の位置と金属イオンの位置との幾何学的相関関係が分かるだろうと類推される。エイコサン酸の親水基の酸素とカドミウムの間の距離を、結合距離の一般値 2.22 \AA として、考え得る石鹼構造に対して、ブレッグロッドに沿った強度分布を計算し、実験で得られる強度分布とを比較する事によって、石鹼構造の区別や金属イオンの幾何学的位置の相関関係を観察し決定できることが予想される。この研究は実験的にこれを示すことを目標としている。このブレッグロッドの干渉効果についての説明は次章にて行なう。

第1－2節 水面上单分子膜と水中の金属イオン

水面上で单分子膜を構成する分子は、固体相中に存在するときとは異なる環境にあることから、表面に特有な結合状態を有する [1]。单分子膜は Langmuir により、累積膜は Blodgett によって、この分野の開拓的な研究が行なわれた [1]。基板に垂直な方向に、希望する構造を構築するため、分子を水面上に置いたままの状態で構造を評価したり制御したりすることが期待されている。種々の单分子膜を順次基板に移し取り、膜面に垂直な方向に計画通りの分子領域の秩序を持った配列を持つ分子集合体を産み出すことができる。やはりこの場合も单分子膜での構造上の情報が必須である [2, 3]。

親水基と疎水基とからなる分子を両親媒性分子というが、長鎖の油性の疎水部分に弱い親水基が片寄っている分子は水面上で单分子膜をつくる。水中にイオンが存在して親水基と塩を形成したり温度を下げたりすると溶解度が変化し、水に対する溶け方が変わる [4]。三次元に於ける物質の状態が圧力 P 、体積 V 、温度 T で規定されると同様に、单分子膜すなわち二次元の物質の状態は表面圧 Π mN/m あるいは dyn/cm、面積 \hat{A} は1分子当たりの \AA^2 あるいは nm^2 および温度で規定される [5]。单分子膜の表面圧は同じ温度に於ける純水の表面張力の値を越えることはない。室温ならば約 72 mN/m である [1]。

この研究では、水面上の单分子膜をつくる分子として「エイコサン酸」（別名：イコサン酸、俗名：アラキン酸、アラキジン酸、分子式： $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{18}\text{COOH}$ [6]）を用いている。一価の金属陽イオンがエイコサン酸とつくる塩は有機化学では《石鹼》と呼んでおりよく知られている。図1－2－1にこの分子模型を載せた。この分野では複雑な分子が用いられるが、この分子が最も単純な構造をしており標準形として多く用いられ議論されている [7]。エイコサン酸のような脂肪酸が水面上に展開されているとき、仕切板によって表面圧力を徐々に増すとき、单分子膜は一分子の占める面積が大きく分子は自由に動きまわり、気体膜と呼ばれて、分子が水面で寝ている図が描かれる。仕切板を狭めて表面圧力を増していくと分子はだんだん起き上がりていく膨張膜を経て、ついには分子が一杯に詰まり表面圧は増すが表面積は減少できない固体膜あるいは凝縮膜と呼ばれる、分子どうしの凝集力と分子の界面への配向効果によって、ほぼ規則的な二次元分子集合体となり、分子が立っている図をみる [4]、図1－2－2 参照。このほか、液体膨張膜、中間膜、液体凝縮膜、といった二次元特有の構造が知られており、

○ C 。 H

○ O ● Cd

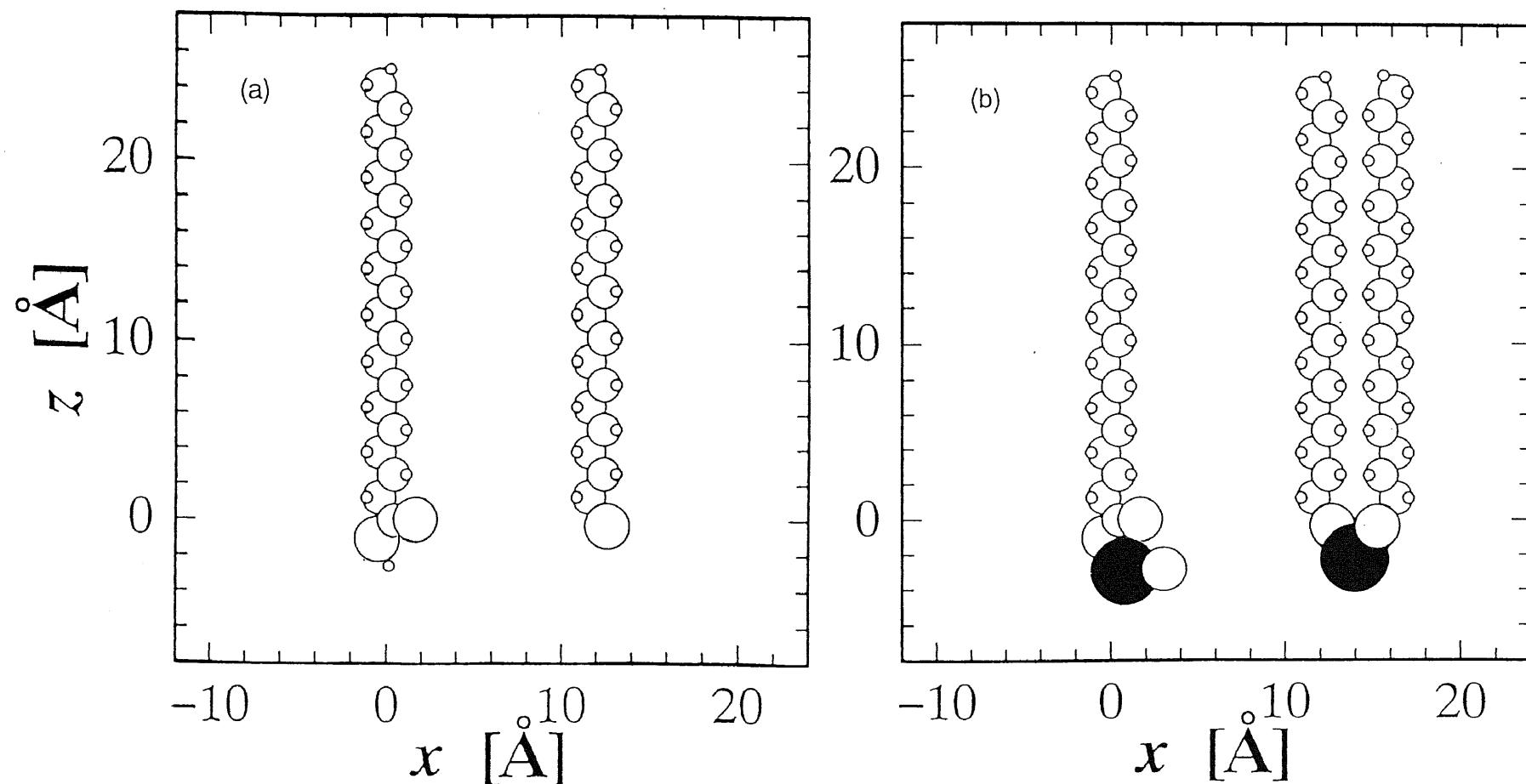


図1－2－1 エイコサン酸分子の構造と石鹼構造。(a) エイコサン酸分子は親水性のカルボキシル基を図のように自由に回転できる。二価金属陽イオンと塩をつくり、(b)左は基礎石鹼構造、(b)右は二石鹼構造が提案されている。原子の大きさは図の通りではない。

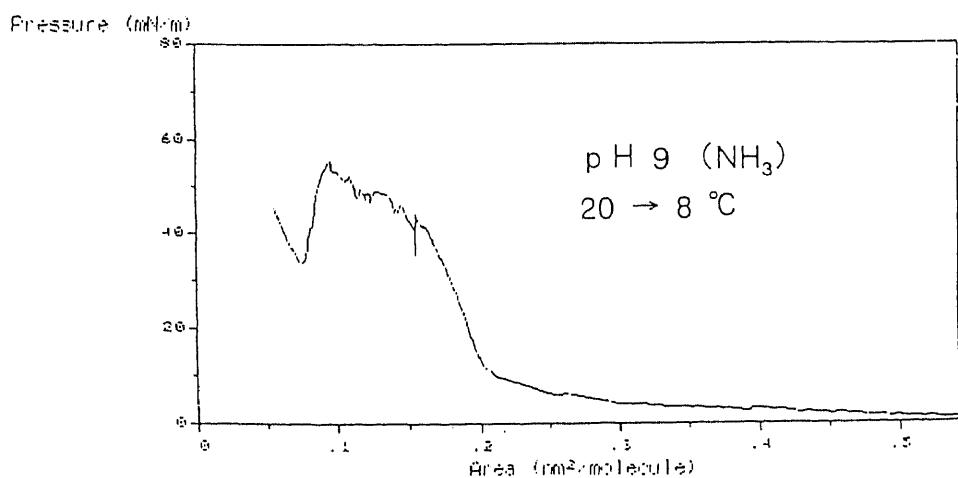
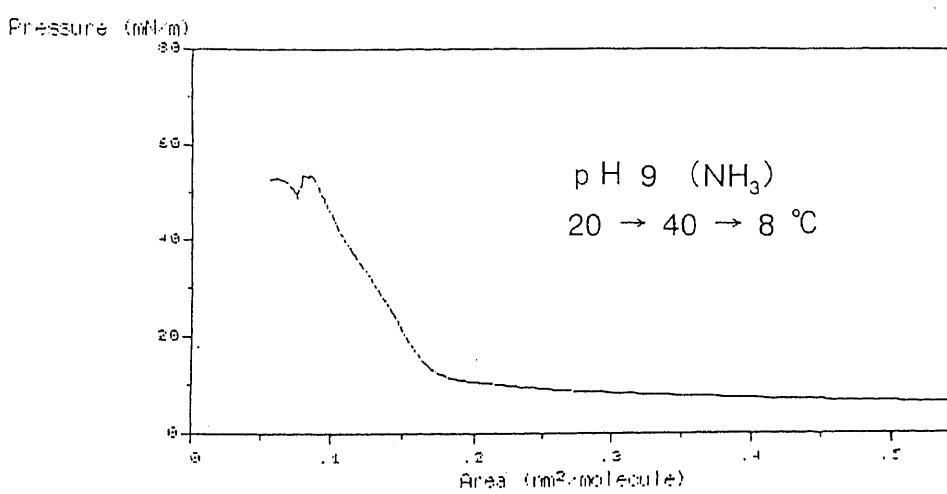
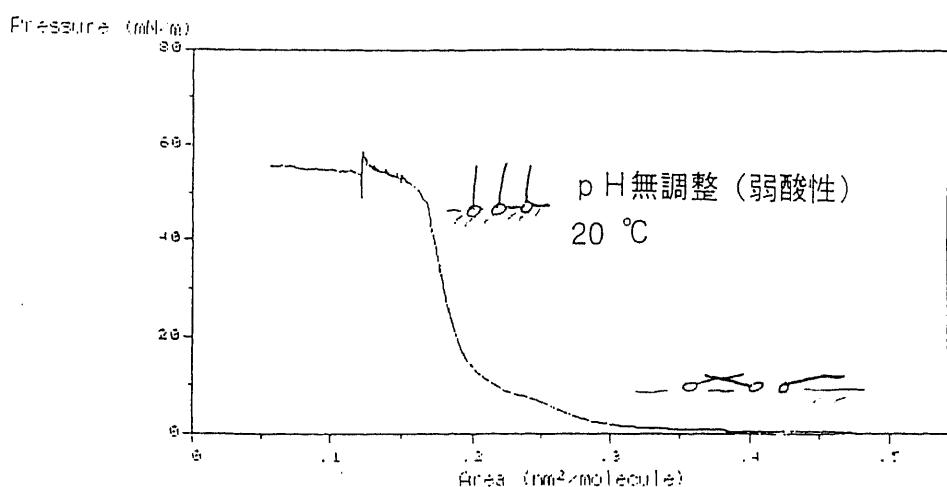


図1－2－2 エイコサン酸の水面上での相変化曲線

室温に於ける純水上のエイコサン酸単分子膜の場合は気体膜からいきなり液体凝縮膜となり、ついで固体膜になる。下層水にカルシウムやカドミウムなどの二価金属イオンが含まれていると、エイコサン酸は金属塩となり、直接に固体膜を形成する [1]。

水面上にできる有機分子の単層膜は、表面圧と分子面積の等温曲線 ($\Pi-\hat{A}$ 等温曲線) が測定され膜の状態が評価され、分子の充填構造が推測されていた。水溶液中の金属イオンの存在により、この $\Pi-\hat{A}$ 等温曲線が敏感に変化するが、金属イオンはどの様にこれに関わっているのかは、結合様式や構造の面からはよく分かっていなかった。しかし、結合様式については、Yazdanian ら (1990) による表面ポテンシャルの測定があり、脂肪酸に対してアルカリ土類金属は静電的相互作用を、遷移金属は共有結合を介したさらに強い相互作用をしていると報告されている [8]。金属イオンと単分子膜の分子との幾何学的な構造の面に於いては、 $\Pi-\hat{A}$ 等温曲線という間接的測定から単分子膜分子の金属塩の構造が議論されていた。脂肪酸と金属陽イオンとの塩は特に石鹼と呼ばれている。一価の金属陽イオンの場合は解離して負になった親水基と化合して単純な石鹼となる。しかし二価の金属イオンの場合の石鹼構造は単純ではない。凝縮膜では $\Pi-\hat{A}$ 間に直線関係があることがあり、この直線で Π を 0 に補外した値 $\hat{A}_{\Pi=0}$ は極限面積あるいは分子占有面積と呼ばれて膜中の分子の断面積を与える [5]。極限面積の値は pH に依存する。これは二価金属イオンの種類によっても変化するため、脂肪酸などの分子はイオンの種類によって固有な石鹼構造に変化しているといわれている。二価金属イオンの石鹼構造は金属の種類により大きく二通りに大別されている。脂肪酸のカルボキシル基に対して、遷移金属と後遷移金属のイオンは、水酸化物イオンとともに金属塩を形成して、基礎石鹼構造あるいは複雑な重合体の集合構造をつくると提案され、アルカリ土類金属イオンは、二つのカルボキシル基と結合して、二石鹼構造もしくは構造を形成しないと報告されていた [9, 10]。表 1-2-1 にはカルボン酸に対する水中金属イオンの二通りの挙動に関する構造モデルをまとめた。また膜をつくる分子と分子の間は「かたい」結合ではなく、膜内で分子は互いに自由に回転することができるという自由回転構造も提案されている [11]。

表 1-2-1 カルボン酸に対する水中金属イオンの二通りの挙動に関する構造モデル

発表者と年	測定法	アルカリ土類金属との構造	遷移金属との構造	文献
K.B.Blodgett ほか 1937	LB 膜に於いて ステアリン酸	二石鹼構造 Ca、Ba	二石鹼構造 Cd、Pb	12
T.Sasaki ほか 1951	表面圧－面積曲線の 分子面積の pH 依存性 ステアリン酸	二石鹼構造 Ca、Ba、Mg	重合体の集合構造 Al、Th、Fe、Cu、 Zn、Hg、Co、Ni	9
J.A.Spink ほか 1955	表面圧－面積曲線の 分子面積の pH 依存性	形成しない	基礎石鹼構造 Co、Cu、Cd	10
M.Yazdanian ほか 1990	表面ポテンシャルの 測定 ヘキサデカン酸	静電的相互作用 Mg、Ca、Ba	共有結合を介した さらに強い相互作用 Cd、Co、Pb	81

強力な放射光X線を光源に用いた斜入射回折法の発展により、直接に膜の構造を観察できるようになった。つまり、二次元的周期性や円筒モデルによる分子の傾く向きや角を観察できるようになった [13]。S.G.Wolf らは 1988 年に表面圧に依存する格子間距離の測定をし面内充填構造を観察し [14]、F. Leveiller らは 1989 年に超格子反射の観察による水中金属イオンの長周期構造を確認し [15]、B. Lin らは 1990 年に pH に依存した格子間距離の観察で、水中の二価金属イオンの種類によりその傾向が異なることを示した [16]。また彼らの実験とは独立に、松下らは 1991 年に二価金属イオンと色素イオンとに対して、分子の傾斜方向に違いとその大きさを明らかにした [17, 18]。その他放射光X線を用いた実験的研究として、角度依存全反射曲線の測定による深さ方向の電子密度の測定 [19, 20, 21] や J. M. Bloch らによる蛍光 EXAFS によるマンガンの配位構造の観察 [22] などが挙げられる。

最近、カドミウム水溶液上のエイコサン酸単分子膜に対して R. Leveiller 等 [23] は斜入射X線回折法を用いて超格子反射を測定して、下地金属イオンの位置の報告がある。複数の超格子からの回折光の積分反射強度に単分子膜の分子を固定して、金属イオンの位置と数をパラメータとして強度を計算し、金属イオンの数と位置をフィッティングによって求めている。しかしそれ相対的な位置は断定できず、可能性を 4 通り示している。石鹼構造については基礎石鹼構造であると推定している。金属イオン格子とエイコサン酸分子の格子とはどのような位相関係にあるのかは依然分かっていない [15, 23, 24]。放射光X線を用いた斜入射回折の積分強度の比較による二価金属イオンとエイコサン酸の構造モデルを表 1-2-2 にまとめた。

放射光を用いた斜入射X線回折法からは上記のような様々な情報が得られるが、分子の位置と金属イオンの幾何学的位置の関係は依然はっきりしていないままであった。

表 1-2-2 二価金属イオンとエイコサン酸の構造モデル

発表者と年	測定法	Ca との構造	Cd との構造	文献
F.Leveiller ほか 1992	放射光X線斜入射回折	—	不明	15
F.Leveiller ほか 1994	放射光X線斜入射回折と 角度依存全反射特性	—	基礎石鹼構造	23
C.Böhm ほか 1994	放射光X線斜入射回折	二石鹼構造	—	25

第2章

ブレックロッドと 干渉効果

- | | |
|----------------------------------|----|
| 2-1 斜入射X線回折法と回折強度の見積もり | 14 |
| 2-2 ブレックロッドと干渉効果 | 19 |

第2－1節 斜入射X線回折法と回折強度の見積もり

斜入射X線回折法は、視斜角入射X線回折法、表面X線回折法とも呼ばれ、全反射条件を満たす角度で入射するX線は物質内への侵入深さが数十オングストロームの程度であることを利用した表面構造の観察法である、図2－1－1参照。対象とする試料が二次元的に広がっていて厚みがないため、逆格子点は棒状に伸びた形となる。この棒状の逆格子点は、ブレッゲロッド(Bragg rod)と呼ばれる。単分子膜からのブレッゲロッドに沿った回折強度は、微弱で、測定が難しいが、強力な放射光X線を光源に用いることによって、研究が進められている。

このブレッゲロッドの測定により、表面の二次元的な長距離周期構造に関する情報のみならず、表面と垂直な構造についての情報をも得る[26、27、28、29]。通常の倍角測定法(2θ-θ走査法)の場合と異なり逆格子ベクトルの方向は取り出し角によって変化するという特徴を持つ。図2－1－2参照。一方、表面及び界面の原子配列を観察する場合は逆格子ベクトルが試料面に対してほぼ平行に向くという特異性がある[29]。解析は、運動学的回折理論を適応し、表面に垂直な方向のブレッゲロッドの強度分布の測定値とモデル計算との比較を行ない、測定値を最もよく説明するものを探す。

斜入射X線回折法によるブレッゲロッドの測定からは表面の構造について以下のことがわかる。水平面の回折角から、表面の長距離周期構造の格子面間隔がわかる。

$$2d \sin \theta = \lambda$$

1-2-1

複数の回折角から単位格子の構造がわかる(第5－1節)。入射光の角度幅に対するブレッゲロッドの角度幅の変化($\Delta\theta$)より Scherrer の式に従い微粒子の大きさ(δ)がわかる。

$$\delta = \frac{0.9 \lambda}{\Delta\theta \cdot \cos \theta_B}$$

1-2-2

たとえば、 $\Delta\theta$ が0.2度のとき微粒子に大きさは500Åの程度である。他に、ブレッゲロッドの水面に垂直な方向への回折方向の変化から、分子円筒モデルより分子の傾斜方向とその角度がわかり[17、18]、モデル計算との比較から深さ方向の積層構造[30、31]がわかる。

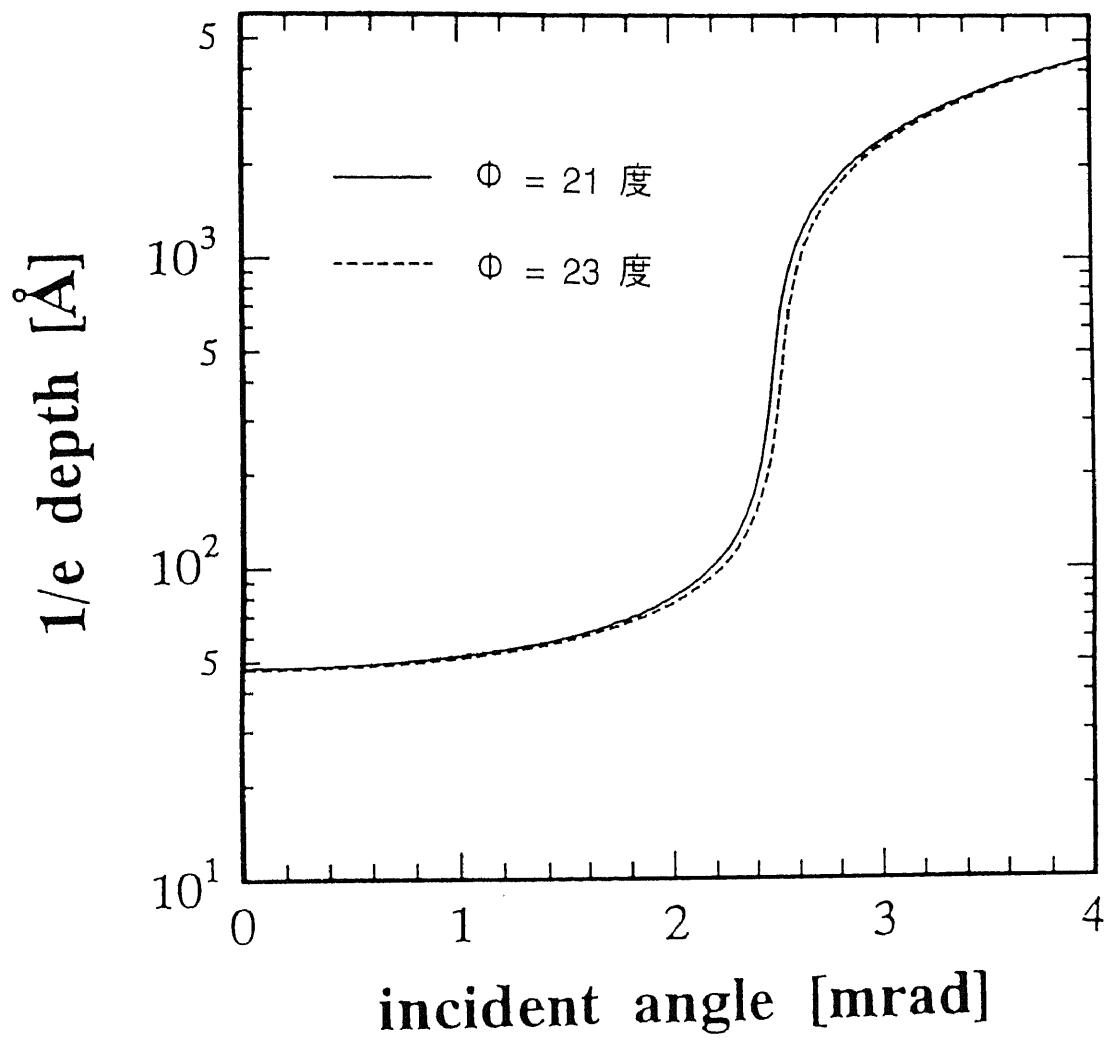
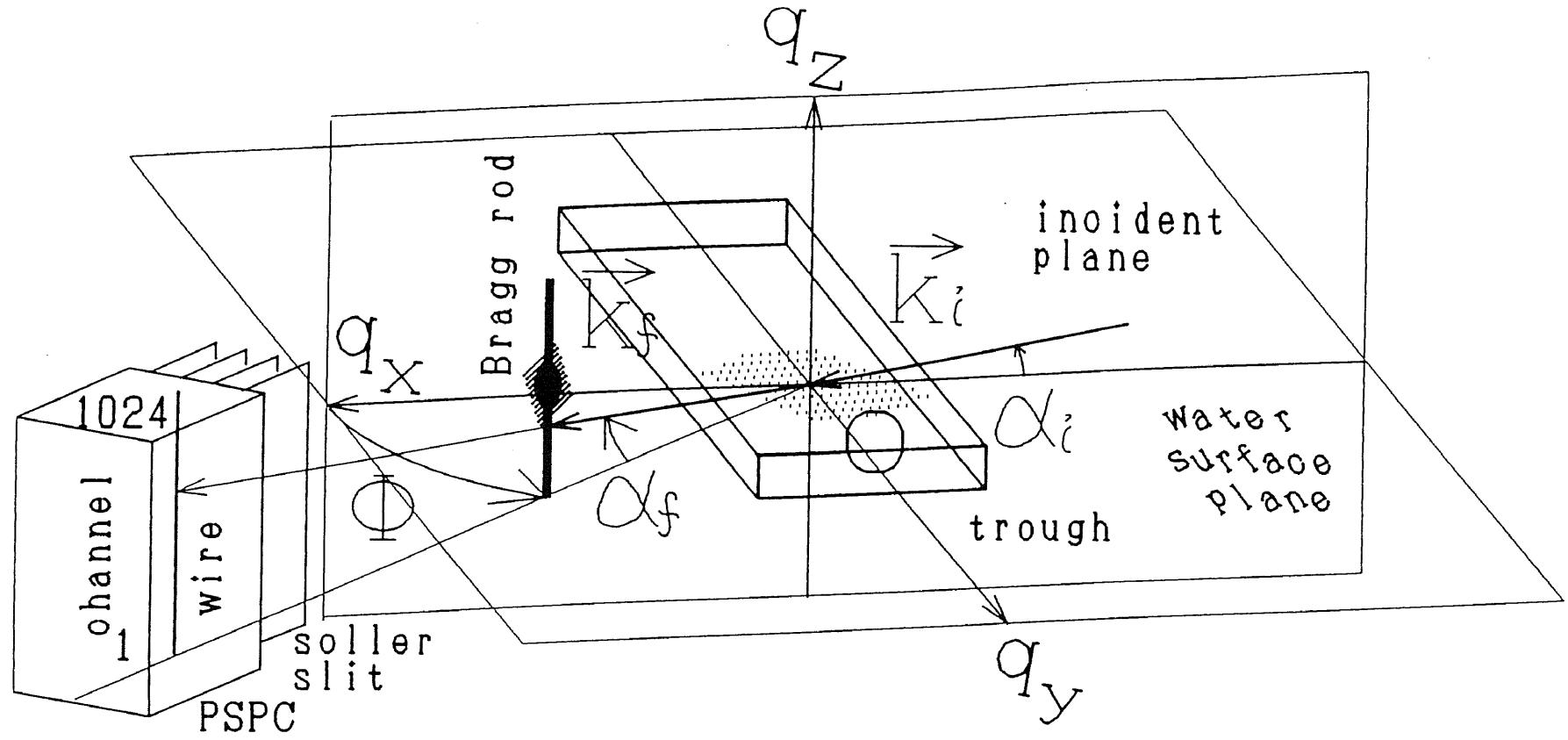


図2－1－1 X線の 1/e 侵入深さ。

X線の波長を 1.488 Å で、エイコサン酸の基礎石鹼構造に対して計算した。

臨界角は 2.48 mrad である。 Φ は水平面内での回折角である。



《計算の方法》 ブラックロッドに沿った回折強度の見積もりは運動学的理論によって行なわれる。詳細は付録の 2 から 3 節に載せたのでそちらを参照していただいて、ここではその結果だけを記す。

二次元の構造因子は、

$$F_{hk}(q_z) = \sum_j f_j e^{i(\vec{q}_{hk} \cdot \vec{r}_{x_j y_j} + q_z z_j)} \quad 2-1-1$$

と表せる。ここで f_j は単位格子内の j 番目の原子についての原子散乱因子で、 z_j は水面に垂直な方向に沿った原子座標である。 f_j のそれぞれに対して位相の項を掛けて単位格子内の全原子について和をとった形で、基本的には三次元の構造因子と変わらない。ミラー指数 l と単位格子の高さ c 、逆空間に於ける表面に垂直な方向の軸 q_z との関係は、 $2\pi l/q_z c$ である。ブラックロッドに沿った強度分布 $I_{hk}(q_z)$ は以下のように与えられる。

$$I_{hk}(q_z) \propto |T_i|^2 |F_{hk}(q_z)|^2 |T_f|^2 e^{-\frac{\sigma_{\perp}^2 q_z^2}{2}} \quad 2-1-2$$

ここで、 $|T_i|^2$ と $|T_f|^2$ は、フレネルの式から計算される透過率である。「逆定理 [27]」に従って、入射角と出射角のそれぞれを用いて、どちらも気体側から単分子膜側への X 線の透過を考えて計算されている。指數関数の項はデバイーワラー型の粗さに関する補正項である。表面が平均面に対してガウス型の位置のばらつきがあると仮定した場合の、水面に垂直な方向の自乗平均根 (RMS) 表面粗さは σ_{\perp} である。

一次元位置敏感比例計数管 (PSPC) の走査する観測領域に於いて、 I_0 を入射線の強度、PSPC のチャンネル当たりの長さを l_{ul} とし、 $k \cdot I_{BR}$ は回折に関するブラックロッドと反射球面の交わる部分の全長、単分子膜の中で面積が δS_l であるような小結晶の数を n_l とし、 σ_{\parallel} は、二次元の格子面がガウス型に粗さをもつて揺らいでるときの、水面に水平な方向の自乗平均根粗さとする。ブラックロッドの一部を含む微小立体角 ($d\Phi d\alpha_r$) に、単位時間に達するチャンネル当たりの X 線のエネルギー J は以下のようになる。

$$\left. \begin{aligned}
J_{hk}(q_z(\alpha_f), \Phi) &= I_0 Q_{BR} \sum_i n_i \delta S_i = I_0 Q_{BR} \Delta S \\
Q_{BR} &\equiv \left(\frac{e^2}{mC^2} \right)^2 P |T_i|^2 |F_{hk}(q_z)|^2 |T_f|^2 \frac{c L_{uc} \lambda}{D_d V_{uc}^2} M(\Phi, \alpha_f, \alpha_i, \theta_B) \Delta \Phi \\
M(\Phi, \alpha_f, \alpha_i, \theta_B) &\equiv \frac{I_{BR}(\theta_B)}{4\pi \cos \alpha_i \cos(\Phi - \theta)} e^{-\frac{\sigma_i^2 q_z^2}{2}} e^{-2\left(\frac{2\pi}{\lambda} \sigma_i \sin \frac{\Phi}{2}\right)^2} \\
\sin \theta &= \frac{\cos \alpha_i - \cos \alpha_f \cos \Phi}{2 \cos \alpha_i \sin \theta_B}
\end{aligned} \right\} 2-1-3$$

$M(\Phi, \alpha_f, \alpha_i, \theta_B)$ は、偏光因子を含まない、二次元的な粉末結晶のローレンツ因子と理解する。 $|T_f|^2 \cdot |F_{hk}(q_z)|^2$ の項は、回折角に直接依存するが、ローレンツ因子と偏光因子 P、回折に寄与する試料の有効照射面積 ΔS は上記の強度を考える過程にて現れてきた項である。

測定装置にかかる q_z 方向の分解能に従って、強度の分布をたたみ込んだものが実測値に対応し、比較可能である。 $J(q_z(i), \Phi)$ に対して、測定される強度 $J_{inst}(q_z(i), \Phi)$ は、 W_b を、測定条件によって決まるビームの幅とすると、

$$\left. \begin{aligned}
J_{inst}(q_z(i), \Phi) &= \int_{-\infty}^{\infty} h(p, q_z(i)) J(q_z(p+i_z), \Phi) dp \\
h(p, q_z(i)) &= \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma_i} e^{-\frac{p^2}{2\sigma_i^2}} & (q_z \geq 0 \text{ and } \sigma_i > 0) \\ \delta_{po} & (\text{otherwise}) \end{cases} \\
\sigma_i &= \begin{cases} \left(i - i_{afc} + \frac{D_d \tan \alpha_{fc}}{L_{uc}} \right) \times \frac{W_b}{2D_d \sin \Phi} & (i \geq i_{afc}) \\ \frac{1}{2} & (\text{otherwise}) \end{cases}
\end{aligned} \right\} 2-1-4$$

である。ここで σ_i は回折光の半値半幅である。 δ はクローネッカのデルタである。

《エイコサン酸分子のパラメータ》 計算に用いたエイコサン酸分子の構成元素の原子間距離と結合角度については、文献 4 の値を用いた。続く表 2-1-1 にまとめた。エイコサン酸のカルボキシル基とカドミウムの予想される結合距離についても載せた。X線の原子散乱因子は文献 32 の値を用いた。

表 2-1-1 エイコサン酸構成元素の原子間距離と結合角度

炭素鎖に関して

原子間距離 [Å]	結合角度 [度]
C-C : 1.533	∠CCC : 112.3
C-H : 1.1158	∠CCH : 110.24

カルボキシル基に関して

原子間距離 [Å]	結合角度 [度]
C-C : 1.529	∠CC=O : 122.0
C=O : 1.2227	∠CC-O : 108.0
C-O : 1.3027	∠OCO : 130.0
O-Cd : 2.22	∠COH : 110.35

第2－2節 ブラックロッドと干渉効果

斜入射X線回折法による、単分子膜の下にある金属イオンの水平方向の幾何学的配置の決定の考え方について記す。

水中の金属イオンだけのつくる一層の超格子からの反射は非常に弱い。エイコサン酸分子の電子数 176 に対し、カドミウムの電子数 48 は、約 1/3.7 に相当する。大まかに回折強度は電荷の自乗に比例するため、カドミウムからの回折光は、約 1/13.4 となってしまう。また、金属イオンがエイコサン酸と同じ周期の長距離秩序構造を持つとき、エイコサン酸と金属イオンの回折光を単純な方法では区別したり分離することはできない。水中の金属イオンの超格子を観察するには、回折光が低角側に現れるため、回折に寄与するX線照射部分の奥行きの長さを充分に用意し、水面に垂直な方向の位置分解能は悪くなるが、測定する有効な面積を大きくして、強度を集めて測定する必要がある。こうした測定では金属イオンの層と単分子膜の層とのとのそれぞれの単位格子やその長周期がわかるが、それぞれの相対的な位置は決まらない。

一方、金属原子の单層膜をゲルマニウム単結晶基板表面上にのせた場合について、金属原子の結合位置を決定する方法はある。斜入射X線回折法によって測定されるゲルマニウム単結晶基板からの棒状回折光（結晶のトランケーションロッド；CTR）[33, 34] の強度分布の解析から上にのせた原子の結合位置を決定している [13, 35, 36, 37]。考え方のあらましは以下の通りである。

単結晶基板は表面に於いて電子密度の分布が階段関数的に途切れてしまう点が特徴的で、途切れた結晶の構造因子 $F_{CTR}(\vec{q})$ は、

$$\left. \begin{aligned} F_{CTR}(\vec{q}) &= \int \rho_{bulk}(\vec{q}) \frac{1 - sgn(z)}{2} e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}} d\vec{r} \\ &= A(\vec{q}) \otimes H(\vec{q}) \\ H(q_z) &= \frac{i}{2\pi q_z} - \frac{\delta(q_z)}{2} \end{aligned} \right\}, \quad 2-2-1$$

である。 $sgn(z)$ は符号関数で、 z は表面垂直上方を正としている。 ρ_{bulk} は基板に用いる単結晶の電子密度分布で、 q の関数である。 $A(\vec{q})$ は無限に広がる結晶の構造因子である。

記号 \otimes はたたみ込みを意味する。逆格子点がこのたたみ込みの影響を受けて結晶表面に垂直な方向に裾を引いて伸びる、図 2-2-1 参照。この伸びた逆格子点は CTR と呼ばれている。斜入射 X 線回折法によって単結晶表面からの回折光を測定すると、この CTR に沿って強度が測定されるが、表面に付着した金属原子層からの回折光は極めて弱く測定がたいへん難しい。しかし、単結晶表面からの回折光と表面の付着金属原子からの回折光とが干渉しあって、CTR に沿った強度分布に変化を生じさせる。そのため付着原子層からの回折光を測定しなくても CTR に沿った回折光の強度分布を精密に解析することによって、付着金属原子の単結晶基板に対する位置の情報を得ることができる。単結晶基板と付着原子層の双方をまとめた構造因子は、それぞれの単純な和で表せる。

$$F_{hk}^{tot}(\vec{q}) = F_{hk}^{CTR}(\vec{q}) + F_{hk}^{surf}(\vec{q}). \quad 2-2-2$$

考えられる原子位置についてのモデルを組んで CTR に沿った強度分布を計算し測定によって得られる強度分布を比較することによって、付着原子位置を決定しているのである。

この固体単結晶表面での方法は液体表面である水面上单分子膜に対して適応できるだろうか。固体単結晶表面の時は CTR に沿った強度分布に付着原子の情報が干渉して含まれることに対して、水面上单分子膜と付着金属イオンの場合はブラッグロッドに沿った強度分布に付着原子の情報が干渉して含まれることが類推される、図 2-2-2 参照。单分子膜からのブラッグロッドを精度よく測定し、精密に解析することによって金属イオンに関する位置の情報が得られる可能性がある。注目する金属原子が、標準となる構造の下になっているところは固体単結晶表面の場合と異なる。单分子膜の二次元的な結晶は水面の面内で微粒子状の島からなる二次元的な粉末結晶であると考えられ、単結晶固体基板にくらべ測定される強度が数桁弱いことが予想される。結晶性が悪いことも考えられ、測定は困難が予想された。

单分子膜と下の金属原子層の双方をまとめた構造因子は、固体単結晶表面の時と同様に、それぞれの単純な和で表せる。

$$F_{hk}^{tot}(\vec{q}) = F_{hk}^{BR}(\vec{q}) + F_{hk}^{Cd}(\vec{q}). \quad 2-2-3$$

エイコサン酸の二次元結晶からの回折光と下のカドミウムの原子またはイオンの一層からの回折光が互いに干渉しあって、強度の強いエイコサン酸からの回折光に強度の弱いカドミウムか

らの回折光の情報が、棒状回折光の表面に垂直な方向の強度分布に影響を与えて測定できることになる。このような視点から棒状回折光の強度分布を精密に解析することによって、下の金属イオンの配置を決定することができる。カドミウムだけの層からの回折光を測定するよりも、エイコサン酸の構造に関する情報と金属イオンの位置に関する情報を回折光の強度を大きくして、同時に測定できる。典型的な石鹼構造についてのブレックロッドに沿った強度分布の計算をしてみたところ、有意な差を持って石鹼構造や下の金属イオンの位置を決定できることがわかり、これを実験的に示すことにした。具体的にはカドミウムとカルボキシル基の酸素原子との距離を、よく知られている一般値 2.22 \AA として、カルボキシル基の回転角を変えてみたり、炭素鎖のとなり同士の配向を平行にしたり同じ平面内にしたり矢絣状にしたり、考えられる分子配置のモデルを組み、計算される強度分布と実験値を注意深く比較してよく合うモデルを採用することになる。さらに、異なる回折面からの回折光の積分強度を比較するため、水面上単分子膜が二次元的な粉末結晶と考えられるときのローレンツ因子を考え、相対的な複数の回折光の強度の比較を可能にした。

斜入射X線回折法による干渉効果を含んだブレックロッドの解析によって得られる情報は、代表的な石鹼構造の違い、単分子膜に対しての水中にある金属イオンの相対的位置である。これは、膜の状態を構造の面から、直接的に、水面上に置いたまま観察できるという新しい方法である。

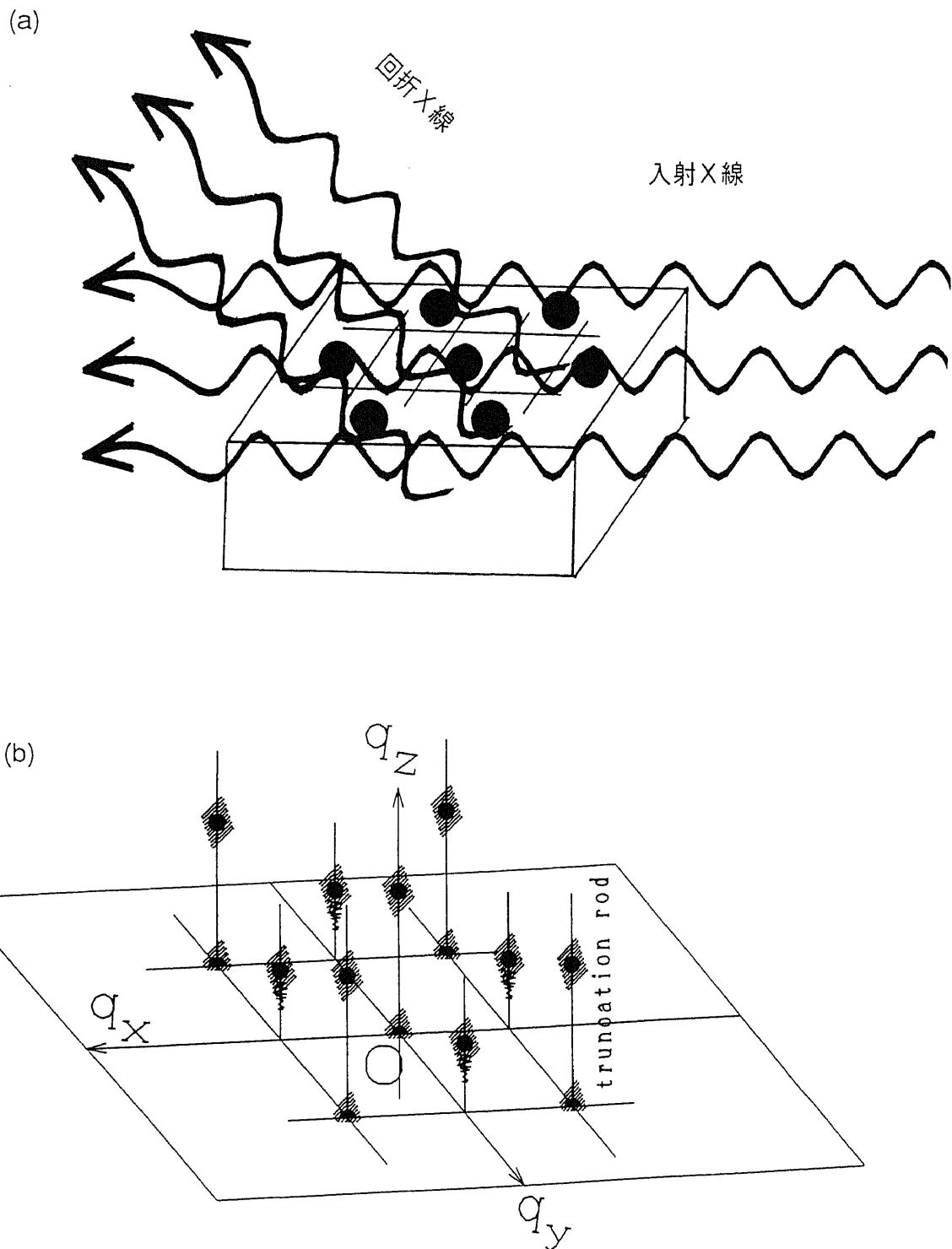


図2-2-1 結晶のトランケイションロッドと単原子層

(a) 固体単結晶表面の単原子層の模式図と入射X線、回折X線、(b) 逆空間に於ける結晶のトランケイションロッドの概念図

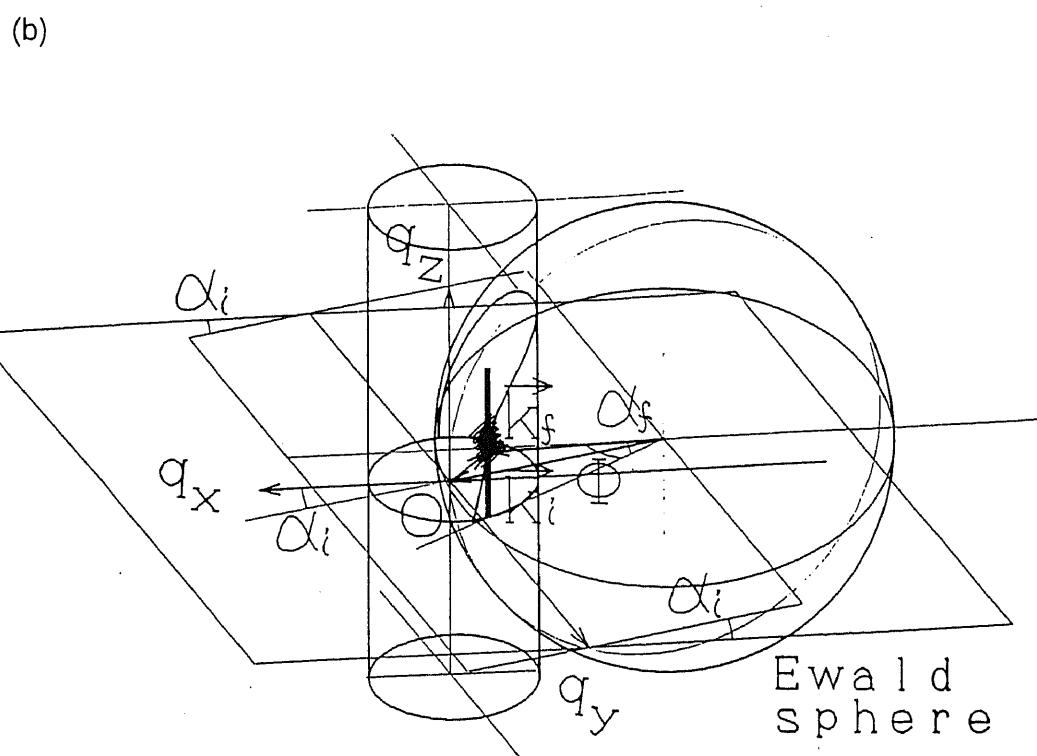
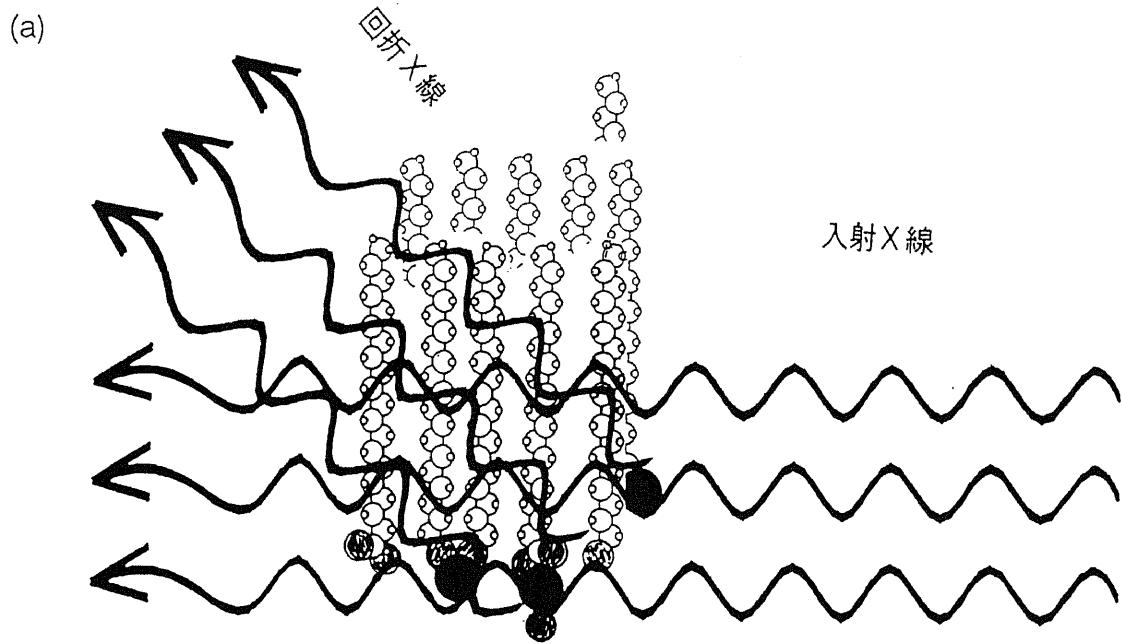


図2-2-2 ブラッグロッドと干渉効果

(a) 二次元（擬二次元）的な分子配列を形成する水面上の単分子膜の模式図と
入射X線、回折X線、(b) 逆空間に於けるブラッグロッド

第3章

実験装置

3-1 放射光ビームライン	26
3-2 試料と水槽	27
3-3 X線強度の計測	30

第3－1節 放射光ビームライン

高エネルギー物理学研究所、放射光実験施設（PF）ビームライン16番（BL16-X）

A2 ハッチにて実験を行なった。全体の構成の理解のためにこの節を設けた。各要素の位置を図3-1-1に載せた。

53 極永久磁石からなるマルチポールウイグラからの非常に強いシンクロトロン放射光を、波長を変えても出てくる光が出口と同じ場所にする工夫がなされている、松下モノクロと呼ばれる、カム式シリコン製二結晶モノクロメータを使って、ニッケルのK吸収端波長 $1.488 \pm 0.003 \text{ \AA}$ とし、シリコンカーバイト基板に白金を被覆した放射光用鏡で試料への入射角を1.8 mradに調整した。放射光が非常に強いため第1結晶は裏面から流水で冷却している。第二結晶は有効部分が鋭角二等辺三角形をしていて、下駄の歯状の染が裏面にすだれ様に規則正しく刻み込まれていて均一に曲がるよう設計されている。モノクロメータ第二結晶とこの鏡を各々わずかに湾曲させ光をそれぞれ水平、垂直方向に集光させて使用した[38, 39, 40]。

BL16-Xは高エネルギー物理学研究所放射光実験施設（PF）に於いて、最も強力なX線光源である。

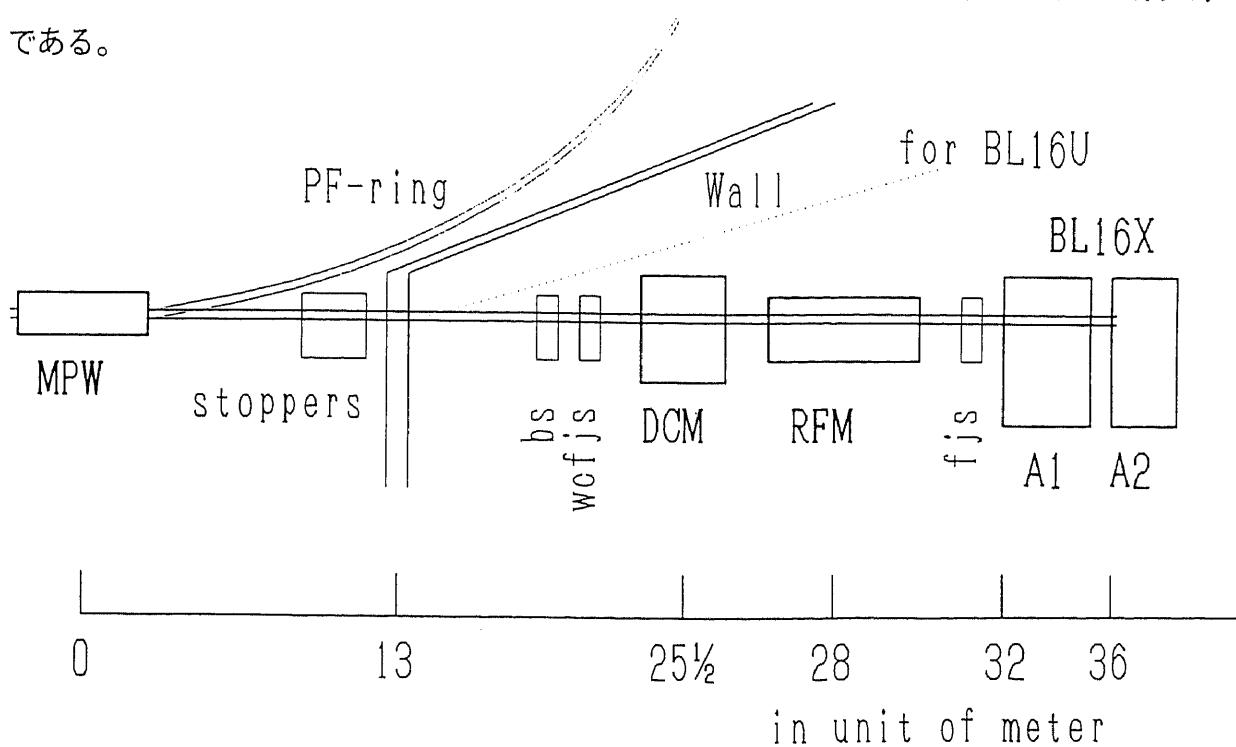


図3-1-1 PF-BL16X の各要素の位置

第3－2節 試料と水槽

エイコサン酸（和光純薬工業製、99+%(Ti)）をベンゼン（同仁化学研究所製、DOTITE プリマゾール-99、含量 99 mol% ガスクロマトグラフ保証溶媒）に溶かして濃度を 1.0×10^{-3} mol/l とした。これは有効容積 10.0 ml のメスフラスコを用いて混合し保管している。使用時は、有機溶媒用の防毒マスク（重松制作所製、GM-155、吸収缶は重松制作所製、CA-104N2 の有機ガス用と水銀用を直列に接続）をし、針先が鋭角なマイクロシリンジ（HAMILTON 製、702 N syringe、最大有効容量 25.0 μl ）で、普通、一回に 20.0 μl を少しづつ水槽表面に適下した。下地水溶液は濾過した超純水（ミリポア製）で二塩化カドミウム（和光純薬工業製、塩化カドミウム、2.5 水、99.9%，含量 99.9%）を溶かし、濃度 1.0×10^{-3} mol/l として用いた。水溶液の pH は、pH メータ（YOKOGAWA 製、MODEL PH82）により測定した。超純水に二塩化カドミウムを溶かしたままでは pH が約 5.5 くらいの弱酸性であるが pH を約 9 まで高くするため、アンモニア水溶液（和光純薬工業製、25 % アンモニア水、アンモニア含量 25 %、精密分析用）を千倍に薄めてから加えた。水槽は膜を交換ごとに超純水で数回洗浄している。X線ハッチ内の水槽の水の交換にはアスピレータ（ULVAC・真空機工製、MDA-015）を用いて効果的に行なった。水槽（ユーエスアイシステム製、放射光用 LB 膜作製装置）はテフロン製で循環水で間接的に底面から温度制御できるようになっている。温度制御器（MESSERÄTE-WERK LAUDA 製、Typ RCS6-D）の表示値と水槽での実測値が配管が長いことにより差が大きいのでこれを保温するとともに温度更正を行ない実験中いつでも換算できるようにした。

測定水槽部は格納ケースと仕切板の駆動部及びテフロン製の水槽部によって構成され、容積は 1.0×10^2 ml である。テフロン製の仕切板で仕切られた試料展開可能面積は最大値 $172+32-20 \text{ cm}^2$ 、最小値 $32-10 \text{ cm}^2$ である。この仕切板バリヤはパソコンと接続したフィルムバランスコントローラ（ユーエスアイシステム製、FD-110）で制御し、実験時は 0.10 cm/min の速さで移動させた。測定時は、試料表面圧をウィルヘルミ型天秤で測定し、やはりパソコンで仕切板位置を自動的に微調し、表面圧を一定に保った。また測定中はほこりなどの異物の混入を防いだり、溶液の蒸発を少なくするため、覆いをし、中にヘリウムを通した。X 線強度の空気減衰を弱めるためである。X 線用の窓を覆いにつけたが、これはポリイミドフィ

ルム（東レ・デュポン製、カプトン(R)）を使用した。測定中の水面の振動による波を最小限にするため、X線の照射領域にはガラス片を入れ水深をメニスカスの程度の1から2 mmにした。このガラス片は水面に近い方の面をシリガラスとして親水性をもたせた。水槽の構成については図3-2-1を参照されたい。

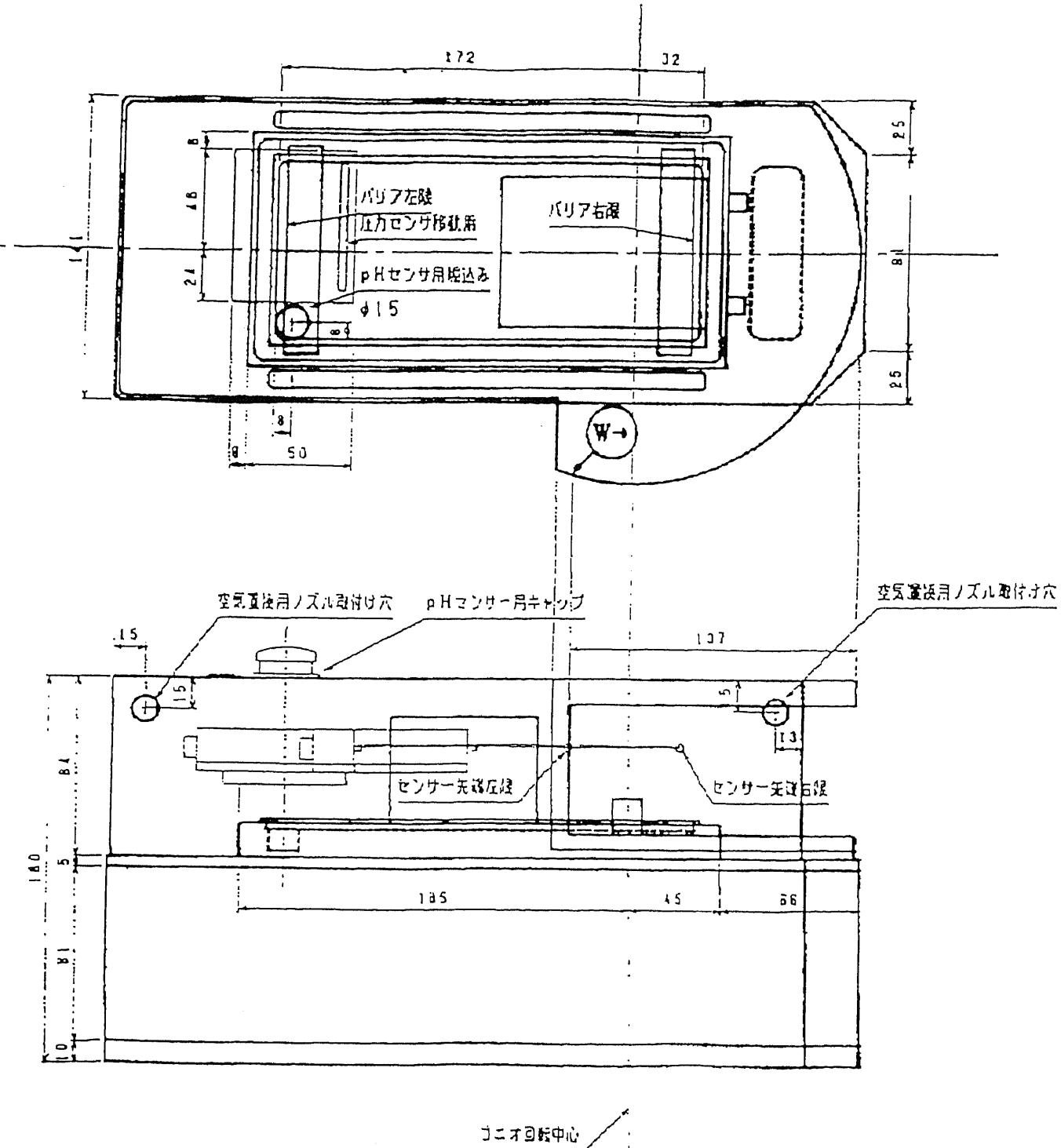


図3-2-1 水槽

第3－3節 X線強度の計測

水槽のすぐ上流に試料前スリットを設置し窓の大きさは水平、垂直方向をそれぞれ 5.0 mm × 100.0 μm とした。電離箱（中は大気圧空気）をこの試料前スリットの下流に設置し試料にあたる光の強度をモニタし回折光強度の規格化のため使用した。回折光強度は垂直方向に一次元の位置敏感比例計数管（PSPC）によりソーラスリット（水平方向角度分解能 0.01 度）を通して測定した。測定器の配置の概略については図 3－3－1 を参照されたい。計数管の芯線の有効長さは 50 mm でマルチチャンネルアナライザ（MCA）により計測位置は 1024 チャンネルに分割される。PSPC の中は、2.0 kg/cm² の 90%Ar+10%NH₄ を流量モニタを通して数 cc/min を常時流しながら測定した。このソーラスリットと計数管が回折計の 2θ アームに備え付けてある。2θ アームを送る最小ステップは 1/2500 度である。電離箱の計数値及び位置敏感比例計数管の計数値は同時にパソコンに記録できるようになっている。ダイレクト光の半值全幅は上記サンプル前スリットの時 $9.3 \times 10^{-3} \text{ Å}^{-1}$ である。このほかのことについては、島田ら [18, 19] の論文に記されている。求める回折光やバックグラウンドの計測のために計数管を水平方向に回転するよう走査して逆空間を測定した水槽表面での照射面積は試料前スリットのすき間は高さが 0.1 mm で、入射角が 1.8 mrad なので、ビーム方向に約 55 mm、幅 5.0 mm であり、この大きさは回折光の強度分布に対して無視できる大きさではない。つまり計数管の任意のチャンネルは異なる試料位置からの異なる回折角を区別なく数えることになる。このため q_z の高いところほど角度分解能が悪くなってしまう [12]。この分解能の変化の仕方は解析的であるため装置関数と呼んでおり、別の節でこれを数式で表現した。モデル計算値にこの装置関数によってたたみ込みの操作を行なうか、あるいは測定値に装置関数を用いてたたみ込みの逆操作を行なうかをすべきだが、我々は操作の容易な前者を解析時に採用して測定値と直接比較できるようにしてこの問題を回避した。

PSPC のチャンネルと q_z との対応関係は次の通り。

入射角を $\alpha_{i0} = 0.0018 \text{ rad}$ 、X線の波長 $\lambda = 1.488 \text{ Å}$ 、試料から PSPC の芯線までの水平方向の長さ $D_d = 245.5 \text{ mm}$ 、PSPC の 1 channel 当たりの長さ $l_{uc} = 0.060 \text{ mm/channel}$ 、 $\alpha_f = \alpha_c$ なる PSPC のチャンネル channel_{ac} = 215.48 channel 、円周率を π とおき、 q_z をチャンネルの関数として求めるが、 $1 - \delta$ をX線に対する物質の屈折

率の実部として、物質の外部での出射角 α_{fo} をチャンネルの関数として求める。

$$\alpha_{fo} = \text{Arctan} \left\{ \frac{(\text{channel} - \text{channel}_{ac}) l_{uc}}{D_d} + \tan \sqrt{2\delta} \right\} \quad . \quad 3-3-1$$

α_i 、 α_f は物質中の入射角と出射角で、入射角が臨界角より小さければ α_i は零である。物質中の出射角 α_f を α_{fo} の関数として求める。

$$\alpha_f = \begin{cases} \text{Arccos} \left(\frac{\cos \alpha_{fo}}{1 - \delta} \right) & (\sqrt{2\delta} \leq \alpha_{fo}) \\ 0 & (\text{otherwise}) \end{cases} \quad . \quad 3-3-2$$

同様に物質中の入射角 α_i を与えられている α_{fo} の関数として求める。

$$\alpha_i = \begin{cases} \text{Arccos} \left(\frac{\cos \alpha_{fo}}{1 - \delta} \right) & (\sqrt{2\delta} \leq \alpha_{fo}) \\ 0 & (\text{otherwise}) \end{cases} \quad . \quad 3-3-3$$

以上より、波数を $k = 1/\lambda$ とおき、ブレックロッドと物質中の入射角、出射角の関係から

$$q_z(\text{channel}) = 2\pi k(\sin \alpha_f + \sin \alpha_i) \quad . \quad 3-3-4$$

である。

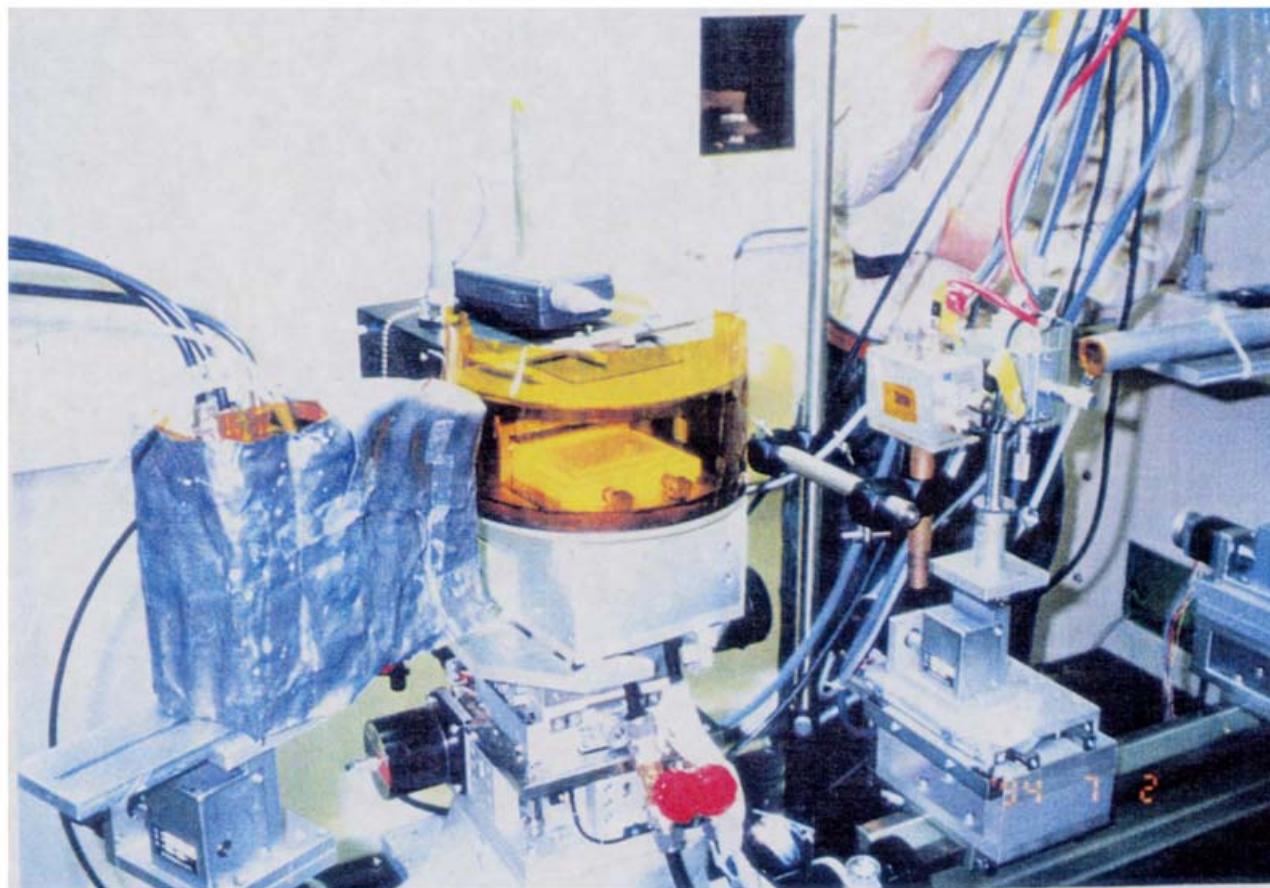


図 3-3-1 測定器の配置の概略

第4章

実験結果

4-1 測定条件	34
4-2 ブラックロッドに沿った強度分布の測定	36

第4－1節 測定条件

二塩化カドミウム水溶液上のエイコサン酸の単分子膜の斜入射X線回折法による散乱光の結果を次に示す。測定条件は常温で弱酸性の水溶液の場合と低温でアルカリ性の水溶液の場合とに分けて説明する。

pHが無調整、つまり弱酸性の水溶液に対して、試料展開時の温度及び測定時の温度はともに常温の20.0 °Cで測定した。但し、水槽の仕切棒の位置を制御して、単分子膜の表面圧を徐々に高くし、0、3、10、20、30、40、48 mN/m の各状態に対して単分子膜からの回折X線を測定した。測定時の表面圧はパソコンによって一定に保っている。表面圧の違いによってブレーグロッドに沿った強度分布は変化していた。測定は、超格子からの回折光、基本格子からの回折光、さらに狭い格子面間隔からの回折光を測定できるよう角度範囲を設定した。波長は1.488 Åで、それぞれの水平回折角 Φ の角度範囲は、8度から14度、18度から24度、32度から36度（表面圧30 mN/mからは38度）、で行なった。PSPCの積算時間は30秒で、100パルス（2500パルスが1度）ごとに測定した。水平回折角の大きいところの測定は回折強度が極めて弱いため測定を2、3回繰り返し結果を足し合わせて、回折光を探した。

低温でアルカリ性の水溶液の場合の測定条件は、水溶液にあらかじめアンモニア水溶液を加え、pHを約9とした。常温でエイコサン酸を展開後、温度を9 °Cに下げて、無圧縮状態の0 mN/mで、回折X線を測定してみたが、回折X線は測定できなかった。そのため、温度を9 °Cから40 °Cを経由してのち9 °Cに変化させた。表面圧は無圧縮、0 mN/mのまま単分子膜からの回折X線を測定した。測定するまでの時間によって、次々と回折X線のブレーグロッドに沿った強度分布が変化していく様が観察された。ひとたび温度を40 °Cまで上げたのは水面上で単分子膜であるときにエイコサン酸の融点がこのくらいの温度にあるため[41]、結晶性のよい膜をつくろうとしたためである。また、常温の20.0 °Cでエイコサン酸を展開後、温度を20.0 °Cから40 °Cを経由してのち9 °Cに変化させた時の単分子膜からの回折X線も測定した。表面圧は無圧縮、0 mN/mのまま単分子膜からの回折X線を測定した。やはり、測定するまでの時間によって、回折X線のブレーグロッドに沿った強度分布が変化していく様が観察された。測定はpH無調整常温での時と同様に、超格子からの回折光、基本格子からの

回折光、さらに狭い格子面間隔からの回折光を測定できるよう角度範囲を設定した。波長は 1.488 Å で、それぞれの水平回折角 Φ の角度範囲は、8 度から 14 度、18 度から 24 度、32 度から 38 度で行なった。PSPC の積算時間は 30 秒で、100 または 50 パルス（2500 パルスが 1 度）ごとに測定した。水平回折角の大きいところの測定は回折強度が極めて弱いため測定を 2 、 3 回繰り返し結果を足し合わせて、回折光を探した。

このように、条件を二つに分けたのは单分子膜をつくる脂肪酸の親水基の状態が異なるようにし、構造の変化を期待するためである。すなわち、溶液が弱酸性のとき弱酸であるエイコサン酸のカルボキシル基の水素原子は解離しにくい状態であり、アルカリ性ならば解離しやすい状態と思われるからである。温度を下げることもこの解離を進めるためである。

続く二つの節にこれら二種の測定結果を載せた。 $q_z-\Phi$ に於ける強度の等高線の図と $q_z=0$ 付近の回折強度の $\Phi/2$ 方向の分布と回折光位置のカーブフィッティングの図を載せ、ブラックロッドに沿った強度分布を図にしてみた。

第4－2節 ブラッグロッドに沿った強度分布の測定

図4－2－1はpH無調整（弱酸性）、温度20.0 °Cに於ける表面圧だけを変えた場合の回折光の二次元的な分布の様子を示した。 $q_z-\Phi$ （実際はチャンネル－ Φ ）に於ける強度の等高線の図である。図では強度の等高線を色分けできないため、強度の高いところは着色して示した。分子円筒モデルによる解釈では、これらの測定結果は、いずれの場合でも分子は水面に垂直に立っていることになる。また、分子は歪んだ六方格子をつくっていることもわかる。図4－2－2はpHを約9、温度20.0 °Cから40 °Cのち9 °Cに於ける表面圧0 mN/mでの基本格子からの回折光に対する同様の測定結果である。

次に、回折光の水平方向の回折角を求めるため、 $q_z=0$ 付近の回折強度の $\Phi/2$ 方向の分布と回折光位置のカーブフィッティングの図を載せた。図4－2－3は、pH無調整、温度20.0 °Cの各表面圧の時に対して、図4－2－4はpH9、温度9 °Cで表面圧0 mN/mの時の結果である。回折光位置はガウス関数と一次直線によってフィッティングした。重みをつけずにフィッティングするよりも、重みを回折光の中心に重くつけた方が、回折光位置を重視してフィッティングできたので、図には後者の方を載せた。重みの分布はやはりガウス関数を用いた。表4－2－1、表4－2－2にて測定された回折光の水平回折角 $\Phi/2$ の値と、これから得られた $2\theta_B$ の値をまとめた。 Φ と θ_B の関係は付録2を参照されたい。

図の4－2－5は常温、pH無調整での各表面圧でのPSPCのチャンネルに沿った回折強度であるが、図では横軸を q_z に変換して、ブラッグロッドに沿った強度分布とした。図の4－2－6には、低温、アルカリ性、表面圧0 mN/mでのブラッグロッドに沿った強度分布を載せた。これらの図では回折光が無いところでの散乱光の強度を平均して、回折光のあるところの強度から引いたものを載せてある。ピーク付近は水平方向の4種の角度の平均を、オフピークのところでは15種の角度の平均を行ない、図4－2－5と6に示すグラフにした。 q_z に垂直な方向には、ピーク強度分布に対しては何も平均化を行っていないが、オフピークの強度の分布に対しては引き算をする前に8点を平均しておいた。石鹼構造のモデル計算は、定数倍すること以外は、このブラッグロッドに沿った強度分布と直接比較できるようにしている。

図4－2－5のブラッグロッドに沿った回折光の強度分布について少し説明させていただく。常温の20.0 °Cで、pHが無調整（弱酸性）で、高い表面圧48、40 mN/mでは水平回

く。常温の 20.0 °C で、 pH が無調整（弱酸性）で、高い表面圧 48 、 40 mN/m では水平回折角 Φ が約 21 度と 23 度及び 35.7 度の三つの回折光が測定された。低い表面圧ではほぼ同じ角度の位置に回折光が測定されたが、狭い回折面からの回折光は測定されないものもあった。波長は 1.488 Å で、表面圧の違いによって 23 度付近の回折光が有ったり無かったりするが、これは再現性の有る実験事実である。35.6 度付近の反射は水中にカドミウムイオンが無いときには測定されていない。それぞれの反射は、 21 度付近の回折光は {1 0} 、 23 度付近の回折光は {0 1} と指数付けできるが、 35.7 度付近の回折光は簡単には決められない。このことについては第 5 - 1 節に詳しく述べる。全体に表面圧とともに各回折光が強度を増す。しかし、表面圧 30 mN/m の 21 度付近の回折光と、 40 mN/m の相当する回折面からの回折光の $q_z=0 \text{ \AA}^{-1}$ 付近の強度を比べると表面圧 30 mN/m の方が強度が高くこの傾向は逆転している。また、いずれの 21 度付近の回折光も $q_z=0 \text{ \AA}^{-1}$ に強度の最大値を持ち q_z とともに強度が減少し $q_z=0.3 \text{ \AA}^{-1}$ 付近で回折強度がいったん無くなる。しかし 21 度付近の回折光の強度分布を注意して見ると、高い表面圧 48 、 40 mN/m では、 $q_z=0.2 \text{ \AA}^{-1}$ 付近で強度分布に肩がある事がわかる。しかも、表面圧 48 mN/m では、 $q_z=0.4 \text{ \AA}^{-1}$ 付近に小さな強度の副極大がある。表面圧 20 mN/m では、はっきりしたことがいえないが、こうした肩や副極大は見えないようだ。また、35.7 度付近の回折光の強度分布は、強度が非常に弱くて強度分布について述べるのには統計精度が低すぎるが、表面圧 30 mN/m では、 $q_z=0 \text{ \AA}^{-1}$ 付近で強度分布に最大値を持ち、表面圧 10 mN/m では、 $q_z=0.15 \text{ \AA}^{-1}$ 付近で強度分布に最大を持っているようだ。23 度付近の回折光を、充分な強度で持たない表面圧 30 mN/m では 21 度付近の回折光の強度の落ち込みが急なようで、 $q_z=0.2 \text{ \AA}^{-1}$ 付近で強度がほとんど無くなり誤差の範囲となるが、表面圧 10 mN/m では強度の落ち込みは他と同様 $q_z=0.3 \text{ \AA}^{-1}$ 付近であるように見える。これらの強度分布の形や強度から高い表面圧の 48 mN/m と 40 mN/m とは分子は同じブレッグロッドの強度分布をもっており、強度の大きさだけが異なっていると思われる。そして、 30 mN/m の構造やもっと低い表面圧のブレッグロッドの強度分布とは異なると思われる。測定では、これらの他にも表面圧が更に高い時、 53 mN/m の場合についても測定したが、回折強度の出現する分布状況がブレッグロッドに沿っているとは思えず、デバイ環に沿って出てきていると思われるため、解析には用いなかった。これらブレッグロッドに沿った回折光の出現する軌跡とデバイ環に沿って出てくる強度の軌跡の違いは容易に数式で表

すことができ、それぞれを判別することができる。これらの数式は付録の1にまとめた。

図4-2-6の回折光強度分布の特徴について記す。pH無調整（弱酸性）でのブラングロッドに沿った回折光の強度分布と大きく異なる分布がここで測定されている。pH9、表面圧は0mN/mのままで、温度を20°Cから9°Cと40°Cを経由して9°Cにしたもので設定直後の試料では、水平回折角 Φ が23度の回折光は $q_z=0.15\text{ \AA}^{-1}$ 付近に最大値をもち、やや伸びた形である。また、 $q_z=0.4\text{ \AA}^{-1}$ 付近にも小さな極大がある。pH9で、表面圧を無圧縮の0mN/mのまま、温度を20°Cからいちど9°Cに下げて後、40°Cを経由して9°Cにし、数日経過したときのブラングロッドに沿った回折光の強度分布は21度付近だけであり、 q_z 方向には 0.1 \AA^{-1} くらいまでしかない。デバイ環に沿った斑点状の回折光分布が同時に測定されている。第一ラウエゾーンに沿っての超格子からの回折光の強度分布の出現する軌跡と重なるが、 q_z 方向に伸びていなかったり、結晶が二次元の単結晶に近い状態であるとも考えにくい。これは三次元的な膜が水面上にできているが、均一な粉末結晶になってはおらず、結晶面の方針を跳び跳びに向かせたものが水面上に存在していることを示すと思われる。pH9で、表面圧を無圧縮の0mN/mのまま、温度を20°Cから40°Cを経由して9°Cにした、設定直後の回折光では21度付近の回折光が水平方向にあたかも二つにわかれただのように見え、 Φ 方向には細くなり、 q_z 方向には伸びている。温度を20°Cから40°Cを経由して9°Cにしたのち、表面圧を0mN/mからいちど10mN/mにまで引き上げてのち0mN/mに戻し、数日経過したとき、21度付近の回折光分布では $q_z=0.1\text{ \AA}^{-1}$ 付近と 0.35 \AA^{-1} 付近で、強度に明らかな極小値があり $q_z=0.2\text{ \AA}^{-1}$ 付近と 0.45 \AA^{-1} 付近に明らかな強度の極大値がある。 $q_z=0.2\text{ \AA}^{-1}$ 付近の極大値の大きさは $q_z=0\text{ \AA}^{-1}$ 付近の約1/3で、23度付近の回折光の高さとほぼ同じである。この状態では、回折強度を広い範囲（ $\Phi=8.0$ から46.7度）で測定し、他にもブラングロッドに沿った回折強度が無いか探したが、上記2種の他は35.7度付近にあるだけであった。デバイ環に沿った回折強度は全部で7本測定できた。

以上に記したようにブラングロッドに沿った回折光の強度分布はpH等によって、強度分布の形を変えて測定されることがわかった。これらの回折光のうち、回折強度が強く、ブラングロッドに沿った回折強度の分布について、充分な統計精度を持って議論できるものについて続く第5章で説明する。つまり、常温の20.0°Cで、pHが無調整（弱酸性）、高い表面圧48mN/mの場合の測定結果についてブラングロッドに沿った強度分布を解析することにする。

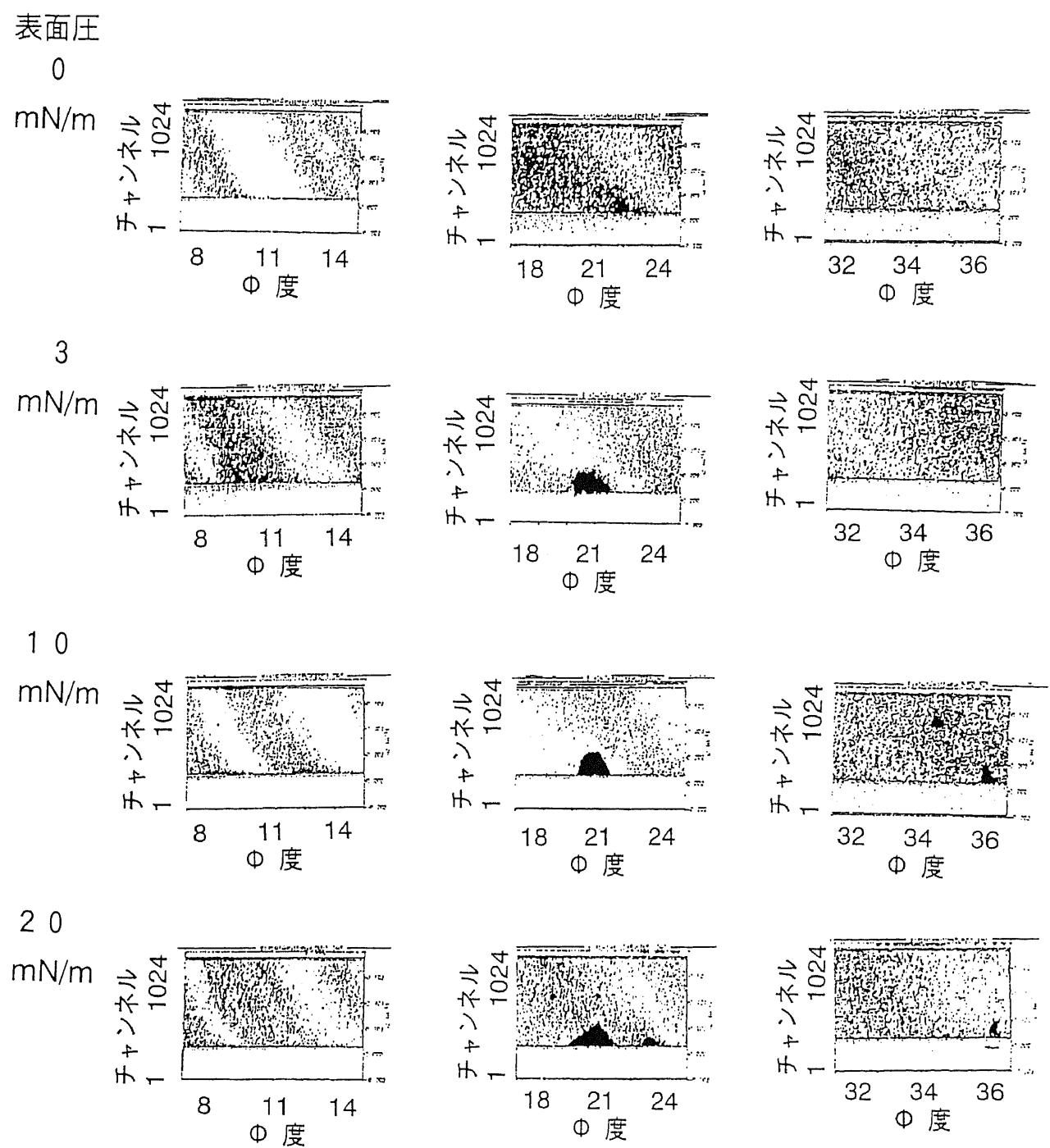


図 4-2-1 回折光の二次元的な分布の様子

p H 無調整、温度 20.0 °C、

表面圧 Π mN/m は図中に示した。(次頁に続く)

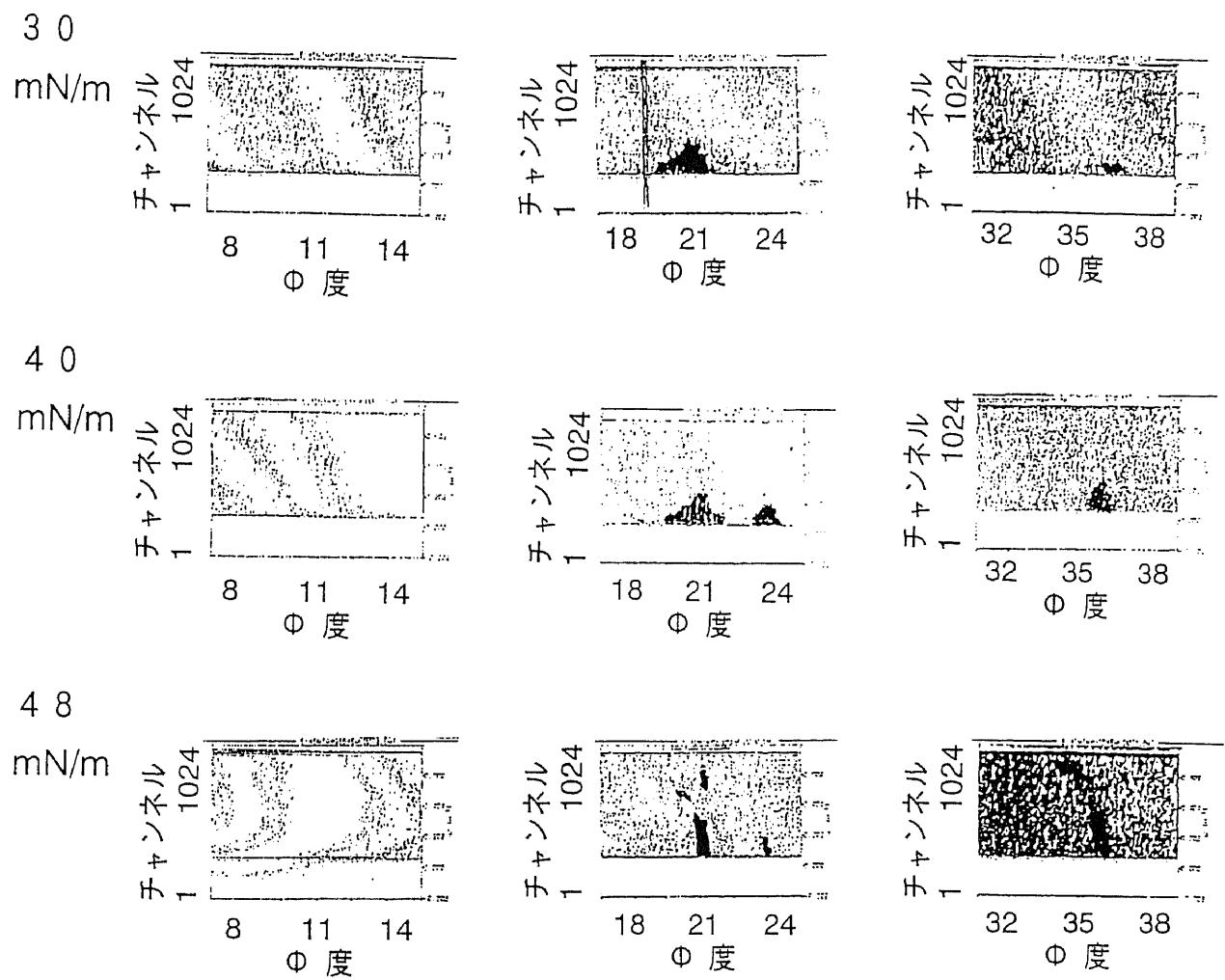


図4-2-1 続き

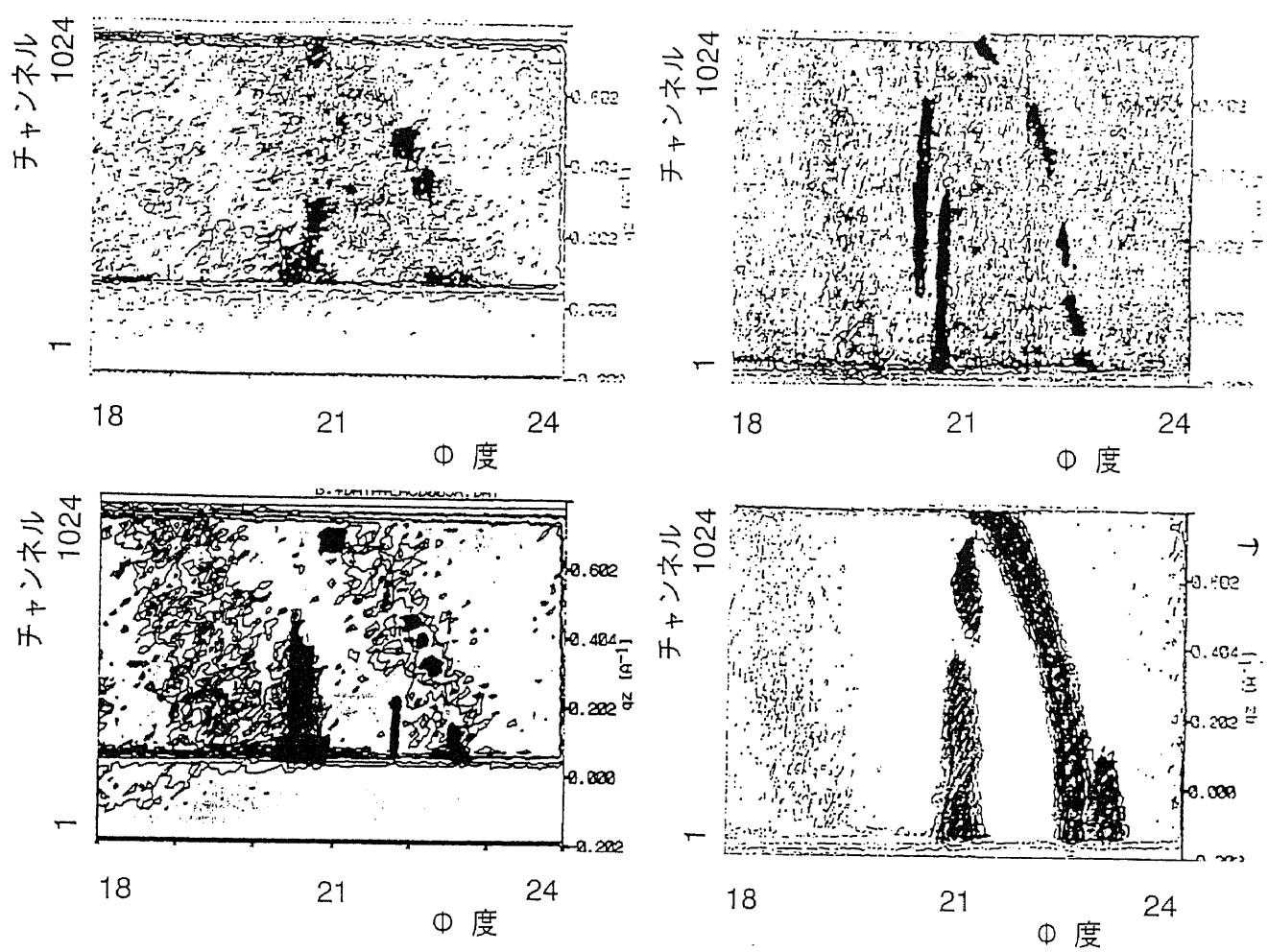


図 4-2-2 回折光の二次元的な分布の様子

pH 9、温度 9 °C

左上 : 20→9→40→9 °C

表面圧 0 mN/m、pH 9

設定直後

右上 : 20→40→9 °C

表面圧 0 mN/m、pH 9

設定直後

左下 : 20→9→40→9 °C

表面圧 0 mN/m、pH 9

数日後

右下 : 20→40→9 °C

表面圧 0→10→0 mN/m、pH 9

数日後

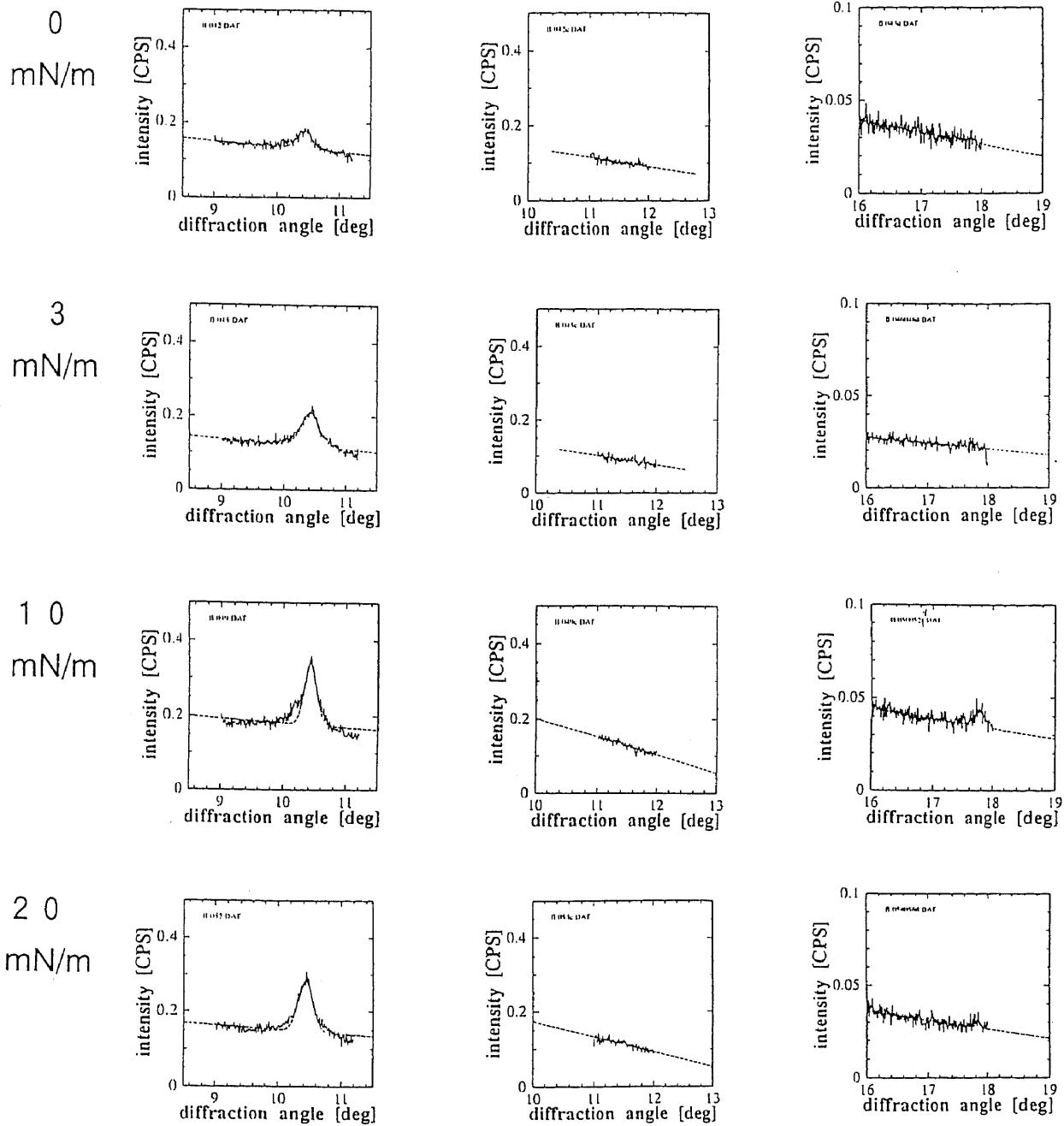


図 4 - 2 - 3 回折光の水平方向の回折角

pH無調整、温度 20.0 °C、表面圧 Π mN/m と

水平回折角 Φ 度は図中に記した。(次頁に続く)

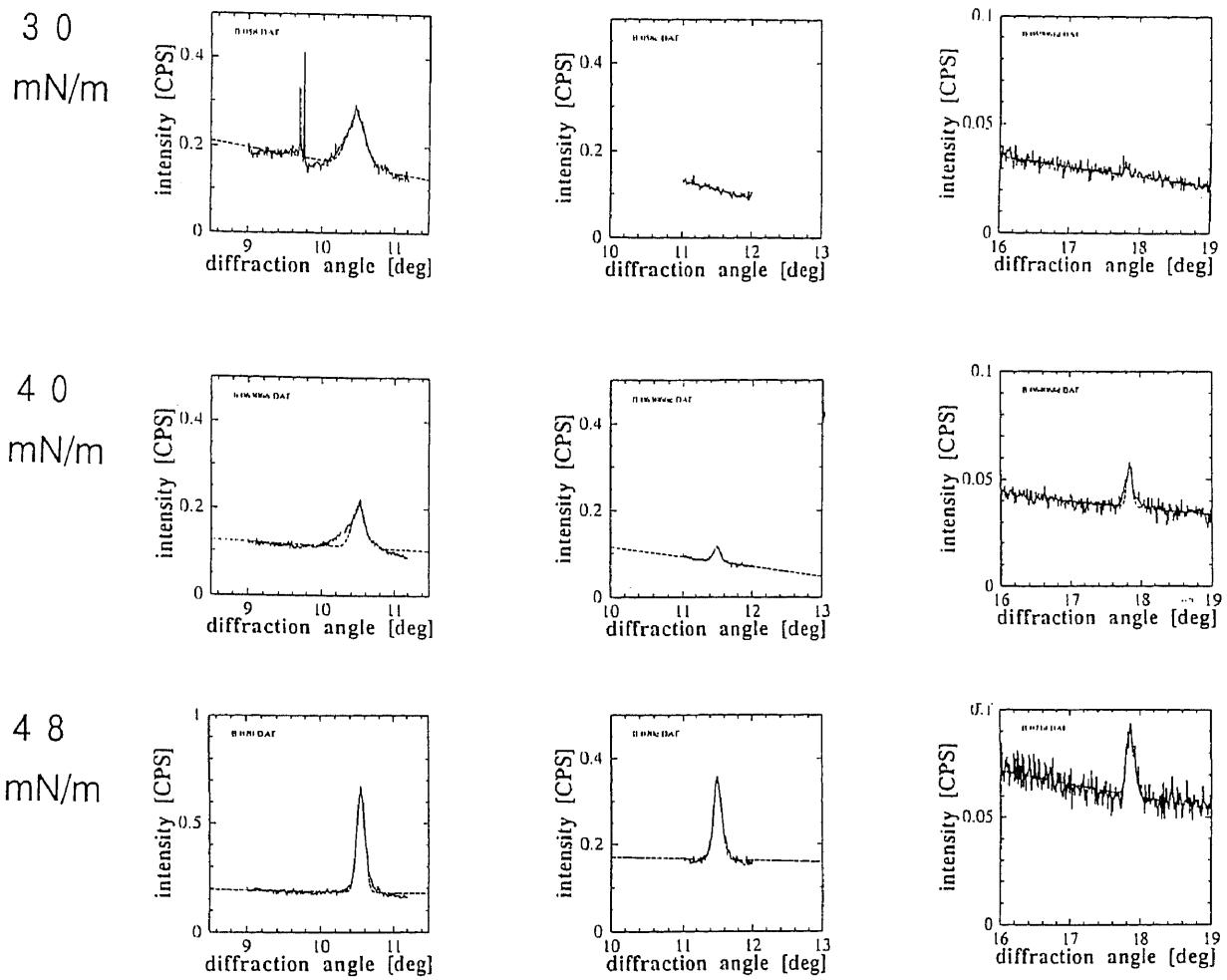


図 4-2-3 続き

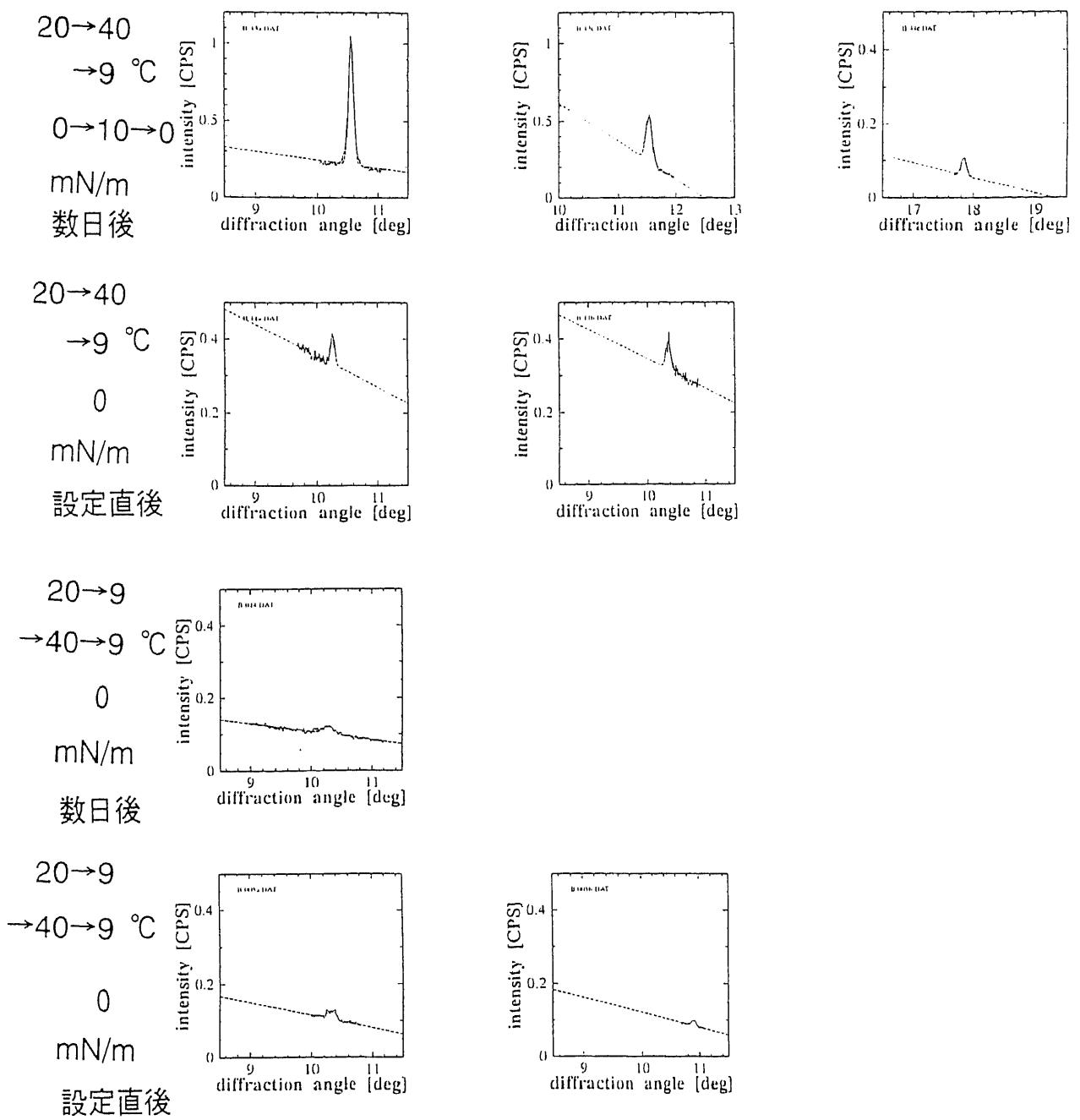


図 4-2-4 回折光の水平方向の回折角

pH 9、温度 9 $^{\circ}\text{C}$ 、表面圧は図中に示した。

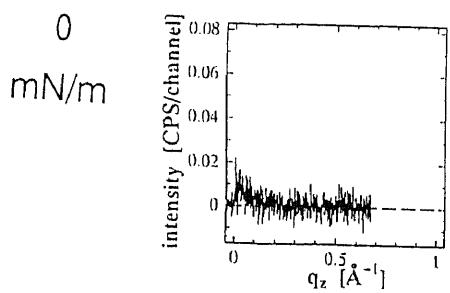


Figure 42-a Experimental Bragg rod intensity profile of CdEA_x.

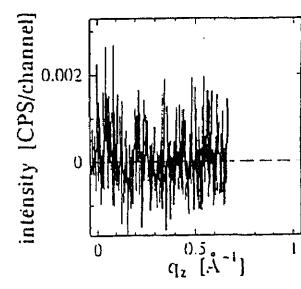
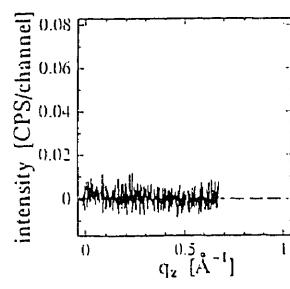
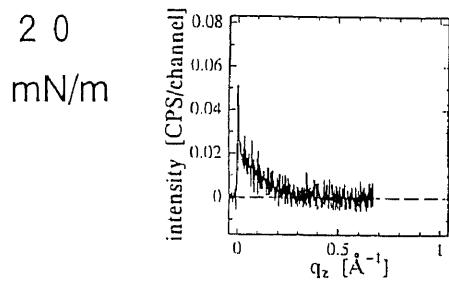
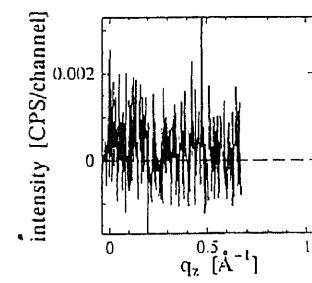
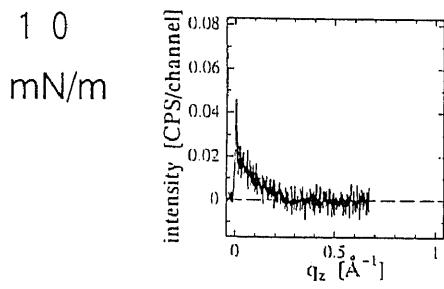
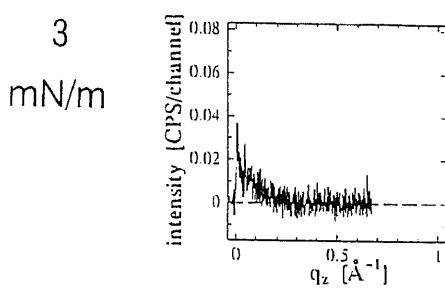


図 4-2-5 ブラッグロッドに沿った回折光の強度分布

pH 無調整、温度 20.0 °C、表面圧は図中に記した。水平回折角 Φ 度は

左から約 21、23、35.6 度である。（次頁に続く）

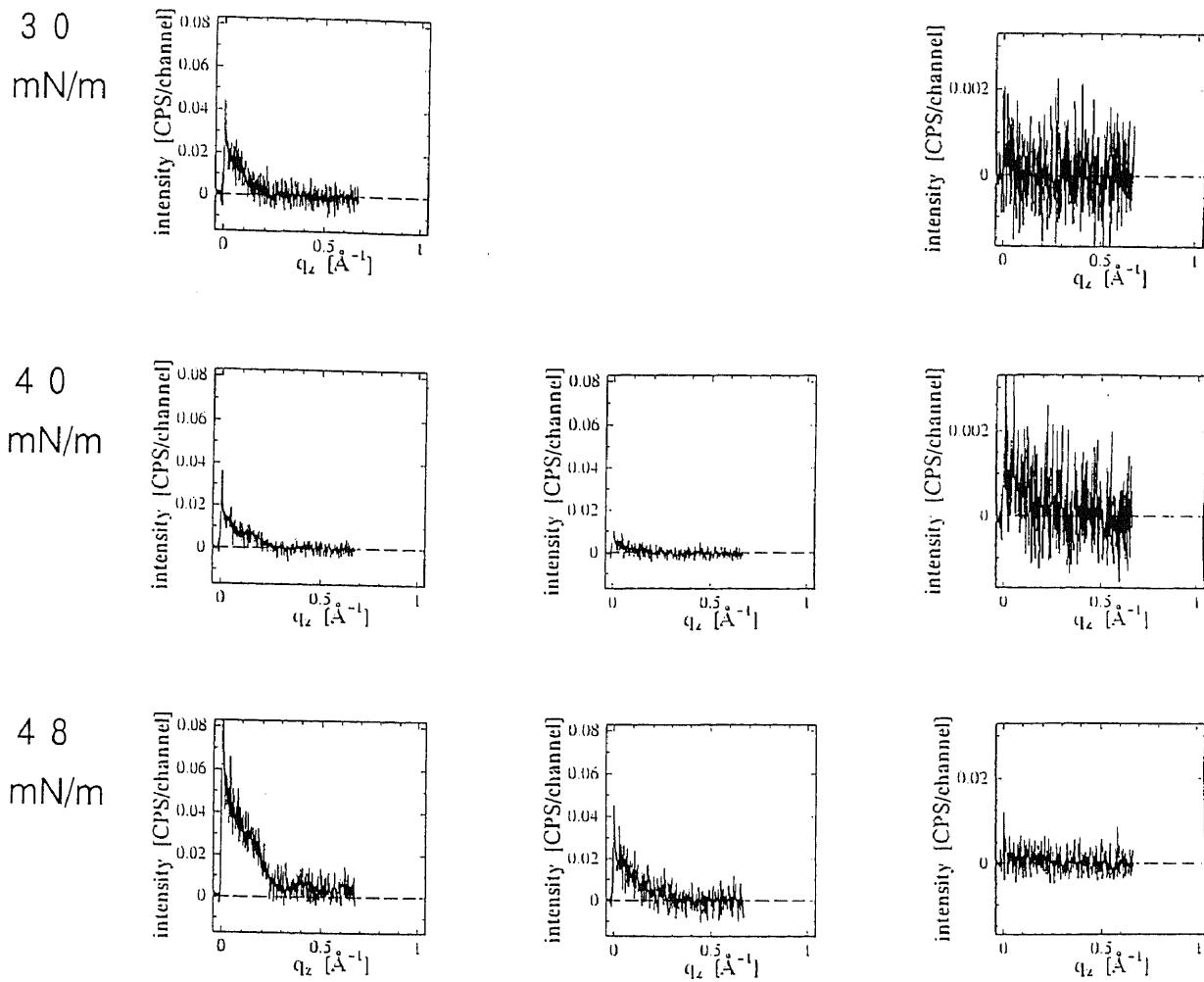


図 4-2-5 続き

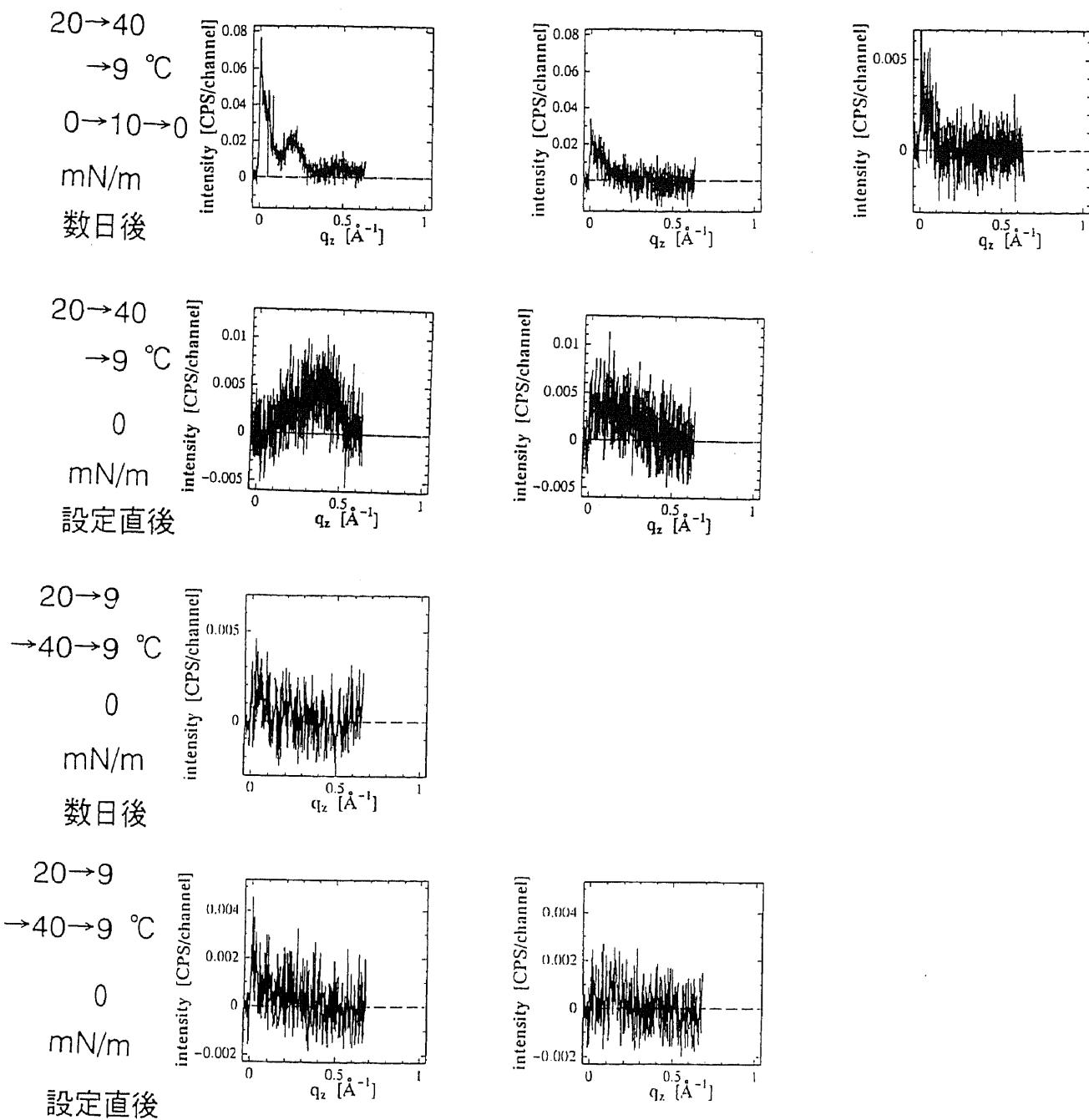


図 4-2-6 ブラックロッドに沿った回折光の強度分布

pH 9、温度 9 °C、表面圧は図中に示した。水平回折角 Φ は左から

約 21、23、35.6 度である。上から二段目はいずれも約 21 度。

表4－2－1 実測 $\Phi/2$ と補正 $2\theta_B$ の関係（常温、pH無調整）

条件	実測 $\Phi/2$ 度	半值半幅 度	補正 $2\theta_B$ 度	備考
48 mN/m	10.54	0.05546	21.08	.
	11.50	0.05630	22.99	.
	17.85	0.05694	35.70	-
40 mN/m	10.51	0.08826	21.01	-
	11.50	0.04875	22.99	-
	17.84	0.03866	35.68	-
30 mN/m	10.45	0.1252	20.90	-
	17.80	-	35.59	-
20 mN/m	10.43	0.1144	20.85	-
	11.40	-	22.80	-
	17.84	0.03176	35.67	-
10 mN/m	10.43	0.09630	20.85	-
	17.77	0.1041	35.54	-
3 mN/m	10.42	0.1438	20.83	-
0 mN/m	10.43	0.1192	20.86	-

表 4-2-2 実測 $\Phi/2$ と補正 $2\theta_B$ の関係（低温、高 pH）

条件	実測 $\Phi/2$ 度	半値半幅 度	補正 $2\theta_B$ 度	備考
20->40	10.55	0.04323	21.10	BR
->9°C	11.30	0.03410	22.59	DR
のち	11.53	0.05415	23.06	BR
0->10	15.96	0.07939	31.92	(離散的 DR?)
->0	15.97	0.05820	31.93	(離散的 DR?)
mN/m	17.85	0.04382	35.70	BR
20->40	10.26	0.03334	20.51	BR
->9°C	10.37	0.04481	20.73	BR
0 mN/m	11.31	0.03073	22.61	DR
20->9	10.28	0.08311	20.56	BR
->40	11.28	-	22.55	離散的 DR
->9°C				
0 mN/m				
20->9	10.33	0.07684	20.66	BR
->40	10.91	0.04083	21.82	BR
->9°C	11.28	0.02884	22.56	離散的 DR
0 mN/m				

第5章

解析結果と議論

5-1 単位格子の決定	51
5-2 ブラックロッドに沿った強度分布の解析	54
5-3 金属イオンの位置と解析の限界	83

第5－1節 単位格子の決定

わかっているのは、面内の三つの回折面からの三つの回折角であり、求めたいのは単位格子の形と大きさである。以下の方法に従い単位格子の形と大きさを求めた。

面内の三組の回折角がわかっているとき、この三つの回折角をそれぞれ Φ_{10} 、 Φ_{01} 、 Φ_{11} とする。この問題を数学の問題に引きなおすため次のように考える。回折角と波長から面内の面間隔が三通り決まるため、このうちの二組の面内面間隔の幅をもつ平行線の組に注目し、互いが角度 θ_{11} で交わるように配置する。二組の平行線は平行四辺形をつくる四点で交わり角度 θ_{11} は任意な角度をとれる。平行四辺形の一つの対角線と関与していない頂点との距離が、残っている面内面間隔をとるような θ_{11} は三通りえらぶことができる。

三通りの面内面間隔 d_1 、 d_2 、 d_3 は、波長 λ のとき、

$$d_1 = \frac{\lambda}{2 \sin(\Phi_{10}/2)}, \quad 5-1-1$$

$$d_2 = \frac{\lambda}{2 \sin(\Phi_{01}/2)}, \quad 5-1-2$$

$$d_3 = \frac{\lambda}{2 \sin(\Phi_{11}/2)}. \quad 5-1-3$$

これより、三通りの角度 θ_{11} を求めると、

$$\cos \theta_{11A} = \frac{d_1^2 d_2^2 - d_2^2 d_3^2 - d_1^2 d_3^2}{2 d_1 d_2 d_3}, \quad 5-1-4$$

$$\cos \theta_{11B} = \frac{4 d_1^2 d_3^2 + d_2^2 d_3^2 - d_1^2 d_2^2}{4 d_1 d_2 d_3}, \quad 5-1-5$$

$$\cos \theta_{11C} = \frac{d_1^2 d_3^2 + 4 d_2^2 d_3^2 - d_1^2 d_2^2}{4 d_1 d_2 d_3}. \quad 5-1-6$$

それぞれ添え字に A、B、C を付けて表した。このうちの一つの θ_{11} に対して、おのおのに求める単位格子の面内での形が二つの単位格子ベクトル a_1 、 a_2 として与えられる。

$$\vec{a}_1 = \begin{pmatrix} \frac{d_1 + d_2/\cos\theta_{11}}{2\tan\theta_{11}} & -\frac{-d_1 + d_2/\cos\theta_{11}}{2\tan\theta_{11}} \\ d_1 & \end{pmatrix}, \quad 5-1-7$$

$$\vec{a}_2 = \begin{pmatrix} -\frac{d_1 - d_2/\cos\theta_{11}}{2\tan\theta_{11}} & -\frac{-d_1 + d_2/\cos\theta_{11}}{2\tan\theta_{11}} \\ 0 & \end{pmatrix}. \quad 5-1-8$$

こうして求める単位格子を三通りに限定することができる。

単位格子のそれぞれは、平行四辺形の右下の頂点を原点として、右上への向きを a_1 、平行四辺形の底辺を原点から左にいく向きを a_2 とする。

水平面内の三つの回折光の角度がそれぞれ 21 度、 23 度、 35.7 度の時、それぞれ、添え字 A の時は {1 0} 、 {0 1} 、 {1 1} の回折光と指数付けできる。添え字 B の時は {1 0} 、 {0 1} は同じにとると、 35.7 度の回折光は {1̄ 2} となり、添え字 C の時は {2 1̄} となる。添え字 A の単位格子は三種類の最近接格子点への距離がどれも異なる。添え字 B の単位格子では長い方の距離の二つが同じくらいであり、添え字 C の単位格子では最近接格子点への距離の短い方が二つ長さがほぼ同じである。これに関係する回折光は重なり合うものがでてくる。また、添え字 A の単位格子はこれら三つの単位格子のうち最も面積が小さく、 15.75 \AA^2 。添え字 B の単位格子は面積が最も大きく、 20.61 \AA^2 。添え字 C の単位格子の面積は 18.07 \AA^2 である。エイコサン酸などの脂肪酸（水面上）の一分子当たりの占有面積 20.5 \AA^2 (15°C) [7] とくらべると、水温が異なるが、添え字 B の単位格子が最も近い。しかし、添え字 A や B の場合も単分子膜の二次元的な結晶がすき間があって水面を埋め尽くしているならば、存在の可能性を否定しきれない。以降、これら三種類の単位格子をこうした分類に従い、それぞれの添え字に由来して「単位格子A」、「単位格子B」、「単位格子C」と呼んで区別する。

以下の解析ではこれらの三種類の単位格子のそれぞれについてモデルを組み、強度計算を行なった。

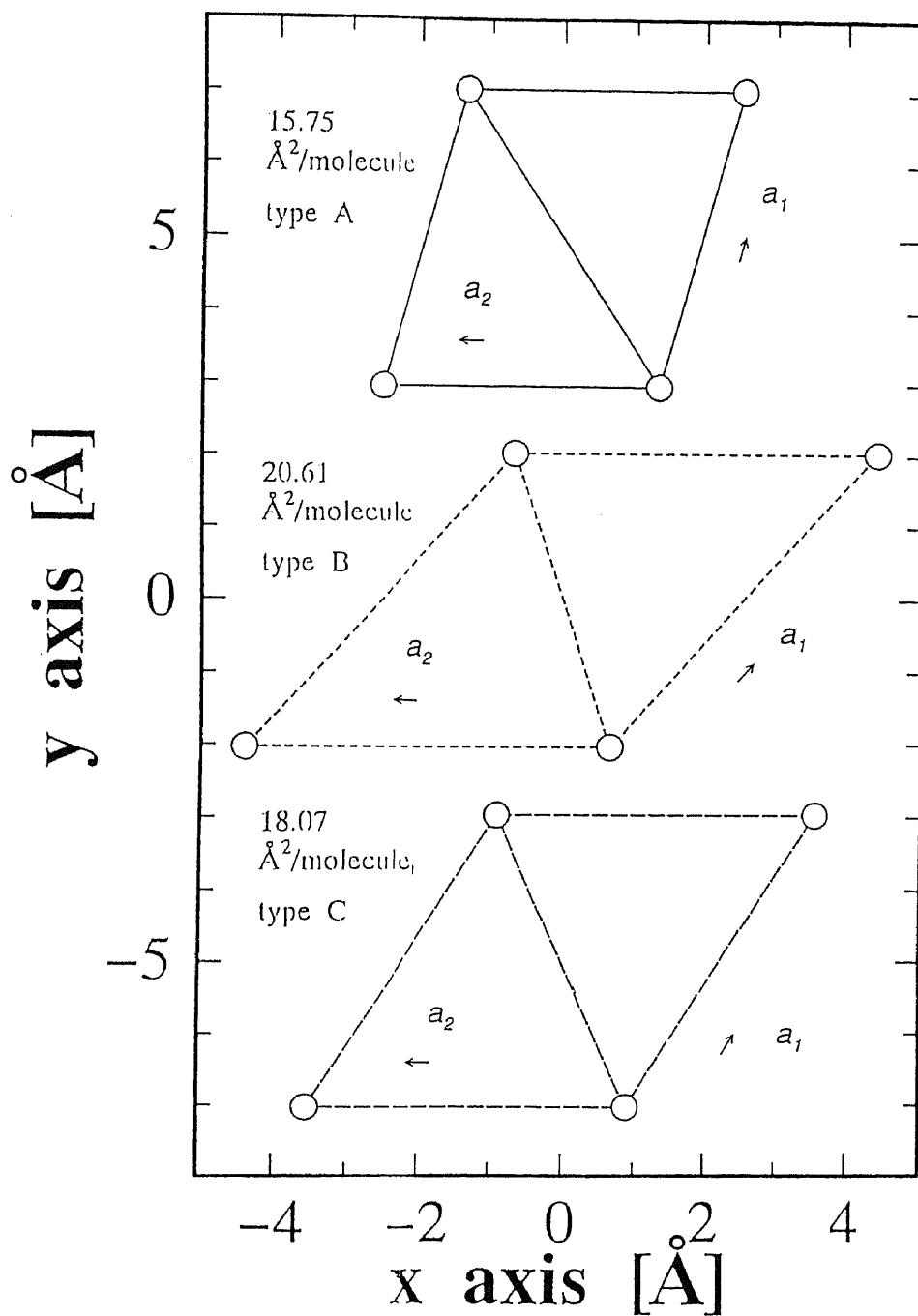


図 5-1-1 面内の 3通りの単位格子

第5－2節 ブラッグロッドに沿った強度分布の解析

基礎石鹼構造、二石鹼構造、重合体の集合構造についてエイコサン酸とカドミウムの分子構造のモデルを設計し、回折強度を前述の方法で計算し測定された回折光のブラッグ棒に沿った強度分布と比べた。

基礎石鹼構造は図1－1－1で紹介した二つの構造にOH⁻のOを更に加えて1×1単位格子の中にこれを一つおき、構造を計算した、単位格子の中での相対的な静止した回転角により回折強度が変わるために、角度を10度ごとに変えて三種類の単位格子のそれぞれに対し縦型と横型のそれぞれを36種類ずつ計算した。単位格子Cについては矢絣状のエイコサン酸にカドミウムが1対1で結合する基礎石鹼構造も考えた。

二石鹼構造は横型のエイコサン酸カドミウムに対して二つのエイコサン酸の中央直下にカドミウムが有る場合とそれを位置にある場合を考えられるのでそれぞれについて三つの単位格子のa₁、a₂、a₁+a₂軸上に有る場合を考え計算した。単位格子Cではa₂軸とa₁+a₂軸は同等と見做した。二つのエイコサン酸の中央直下にカドミウムが有る場合とそれを位置にある場合とは、カドミウムの酸素との配位構造がカドミウムを中心置いた四つの酸素原子の四面体型構造が知られている。この四面体がどういう向きができるのか、つまり、二つのカルボキシル基からの一つずつの酸素原子が配位四面体の頂点の二つとなって水中の水分子あるいは水酸イオンからの酸素原子が他の二つの頂点をつくると仮定した場合、後者の二つの酸素原子が水面に対して水平に配置される場合と一つがカルボキシル基からの酸素原子と同じ高さとなって一つがカドミウムの真下にくる場合とが考えられる。これら二つの四面体の向きに相当するときのカドミウムの位置が中央直下といったりその位置にある場合と言ったのである。

二石鹼構造から派生する構造として、単位格子Cの二石鹼構造のうち、一つのエイコサン酸に注目しカドミウムを見たとき、もう一つのエイコサン酸が同等な位置にカドミウムを配置できる場合があるが、この位置にカドミウムを配置した構造を考えると重合体の集合構造となるのでこの構造についても計算した。結合機構を考えるために、カドミウムイオンの酸素原子に対する四面体型配位結合のモデル、キレート環をつくるモデルを組んで計算してみた。

二石鹼構造から派生する構造として、単位格子Cの二石鹼構造のうち、a₁、a₂、a₁+a₂軸上に二石鹼構造がある場合、カドミウムを共通の位置に配置できるときがある。重なるエイコサン酸分子とカドミウムイオンとを取り除き、三個のエイコサン酸と一個のカドミウ

ムからなる、「三石鹼構造」とでも呼ぶべき構造が考えられるので、これらについても計算し強度を見積もった。

フリーローティション
自由回転モデルについて、エイコサン酸とカドミウムの基礎石鹼構造について計算した。

モデルとして、三つの単位格子のそれぞれに 10×10 の超格子を考え、乱数表に従い、三つの数字を抜き取り三桁の数としてこれを単位格子内の設定した基準からの回転角として 100 個の基礎石鹼分子を配置し、回折強度を計算した。これは時間を停止させたある瞬間における自由回転モデルの回折光を与えるという事に相当する。

R. Leveiller 等の提案するエイコサン酸とカドミウムの超格子の構造モデル [28] も組み立て計算した。

これら全ての計算結果を紹介したいのだが、紙面の制約やあまり意味がある事とは思えないでの、我々の実験結果をうまく説明するモデルを中心に整理し載せる事にする。その他の代表的な構造についての計算も以下に載せる。

超格子からの反射が予想されるものについても、もちろん強度計算を行なった。しかし強度はいずれも $\{1\ 0\}$ 反射に比べ一割程度に弱く、バックグラウンドが超格子反射の出現する角度のあたりでは数倍に大きくなっている。我々の単分子膜の設定環境では、超格子反射が測定にかかるなかった事実と矛盾しない。

《単位格子 A 及び B の基礎石鹼構造と二石鹼構造》

図 5-2-1 に 20.0 °C、pH 無調整（弱酸性）、表面圧 48 mN/m のプラックロッドに沿った回折光強度分布 (a)–(c) と、単位格子 A の基礎石鹼構造 (g) の場合の計算曲線 (d)–(f)、(h) を載せた。 (a) と (d)、(b) と (e)、(c) と (f) がそれぞれプラックロッドに沿った回折強度の分布の実験曲線と計算曲線で、上下を比例定数は別にして直接に比較できる。これら三組が同時に比較できる石鹼構造が見つかれば、それが求める石鹼構造であるとわかる。(a) と (d) を比較すると、実験曲線の (a) では、 $q_z=0 \text{ \AA}^{-1}$ を最大として q_z とともに減少するが、 $q_z=0.17 \text{ \AA}^{-1}$ 付近に強度分布に肩があり、 $q_z=0.3 \text{ \AA}^{-1}$ 付近には極小値、 $q_z=0.4 \text{ \AA}^{-1}$ 付近には小さな極大値があるのが確認できる。計算曲線の (d) では、肩は無く極小値は $q_z=0.17 \text{ \AA}^{-1}$ 付近で、極大値は $q_z=0.15 \text{ \AA}^{-1}$ 付近である。よって、(a) と (d) は強度分布が異なっていると結論する。(b) と (e)との比較では、実験曲線の (b) では $q_z=0 \text{ \AA}^{-1}$ を最大値として 0.2 ないしは 0.3 付近まで回折強度が、はっきりとした肩を待たずに緩やかに減少していることがわかるが、計算曲線の (e) では $q_z=0 \text{ \AA}^{-1}$ が最大値であるが $q_z=0.06 \text{ \AA}^{-1}$ 付近にはじめの極小値があり、 $q_z=0.18 \text{ \AA}^{-1}$ 付近に極大値がある。(b) の統計精度はそれほど高くないが、実験曲線と計算曲線は強度分布が異なっていると結論する。(c) と (f) は比較可能だが、実験曲線の (c) では $q_z=0 \text{ \AA}^{-1}$ 付近に強度があることしか言えないが、計算曲線の (f) もそうなっている。(c) の $q_z=0 \text{ \AA}^{-1}$ の強度は、(a) の強度の約 1 割程度であるが、計算曲線の (f) は数倍大きく計算されている。これは面内の格子の乱れを、デバイーウラー型の因子、第 2-1 節あるいは付録題 2 節の指數関数の因子を参照、で考慮する事によって (f) を適当な定数で割ることができるため、説明する事ができる。乱れの大きさがどの程度なのかは、回折光の強度分布がよく説明できる石鹼構造に対して行なえば意味のある数値が得られる。(h) も計算曲線であるが、水平方向の回折角 Φ が 26.6 度に現れるだろう回折光の分布を示している。実験ではこのような回折光は見つかっていない。以上より、(g) に示す石鹼構造は 20.0 °C、pH 無調整（弱酸性）、表面圧 48 mN/m のプラックロッドに沿った回折光強度分布を説明することができないため、この石鹼構造は否定される。

図 5-2-2 には 20.0 °C、pH 無調整（弱酸性）、表面圧 48 mN/m のプラックロッドに沿った回折光強度分布 (a)–(c) と、単位格子 A の二石鹼構造 (g) の場合の計算曲線 (d)–

(f)、(h) を載せた。実験曲線はこの図以降もこの節では全て同じものを載せている。二石鹼構造でも二つのエイコサン酸が a_1 軸上にある場合、 a_1+a_2 軸上にある場合。 a_2 軸上にある場合が考えられ、それぞれについて軸上にある場合と無い場合について計算を行なった。ここでは a_1 軸上にある場合を紹介している。前記と同様に (a) と (d)、(b) と (e)、(c) と (f) がそれぞれの強度分布を比較できる。実験曲線では (a) よりも (b) の方が、全体的に強度が約半分であるのに対して計算曲線では (d) より (e) の方が約二倍となっておりうまく説明がつかない。(h) の水平方向の回折角 Φ が 26.6 度付近の計算値も充分な強度を有しているが (a) あるいは (b) と同程度の強度はこの角度に観測されていない。面内の格子の乱れを、デバイーワラー型の因子で考慮する事によってこれら強度の比を説明しようすると (f) が小さくなりすぎて (c) の回折強度を説明できなくなってしまう。よって図 (g) に示す構造モデルでは実験で得られた回折光強度分布 (a)–(c) を説明できないため、この石鹼構造は否定される。

単位格子 A では、ほとんどの場合、水平方向の回折角 Φ が 26.6 度付近の計算曲線が無視できなかったり、弱い場合でも実験曲線に対応した強度分布が異なっていたため、適当な構造モデルは見つからなかった。

図 5－2－3 には、ブラッグロッドに沿った回折光強度分布の実験曲線 (a)–(c) と、単位格子 B の二石鹼構造で二つのエイコサン酸が a_1 軸上にある場合 (g) の場合の計算曲線 (d)–(f)、(h) を載せた。実験曲線では (a) よりも (b) の方が、全体的に強度が約半分であるのに対して計算曲線では (d) より (e) の方が数倍大きくなっている。(h) の水平方向の回折角 Φ が 17.7 度付近の計算曲線も充分な強度を有しているが (a) あるいは (b) と同程度の強度はこの角度に観測されていない。面内の格子の乱れを、デバイーワラー型の因子で考慮する事によってこれら強度の比を説明しようすると (f) が小さくなりすぎて (c) の回折強度を説明できなくなってしまう。よって図 (g) に示す構造モデルでは実験で得られた回折光強度分布 (a)–(c) を説明できないため、この石鹼構造は否定される。

単位格子 B でも、基礎石鹼構造と二石鹼構造のほとんどの場合、水平方向の回折角 Φ が 17.7 度付近の計算曲線が無視できなかったり、弱い場合でも実験曲線に対応した強度分布が異なっていたため、適当な構造モデルは見つからなかった。

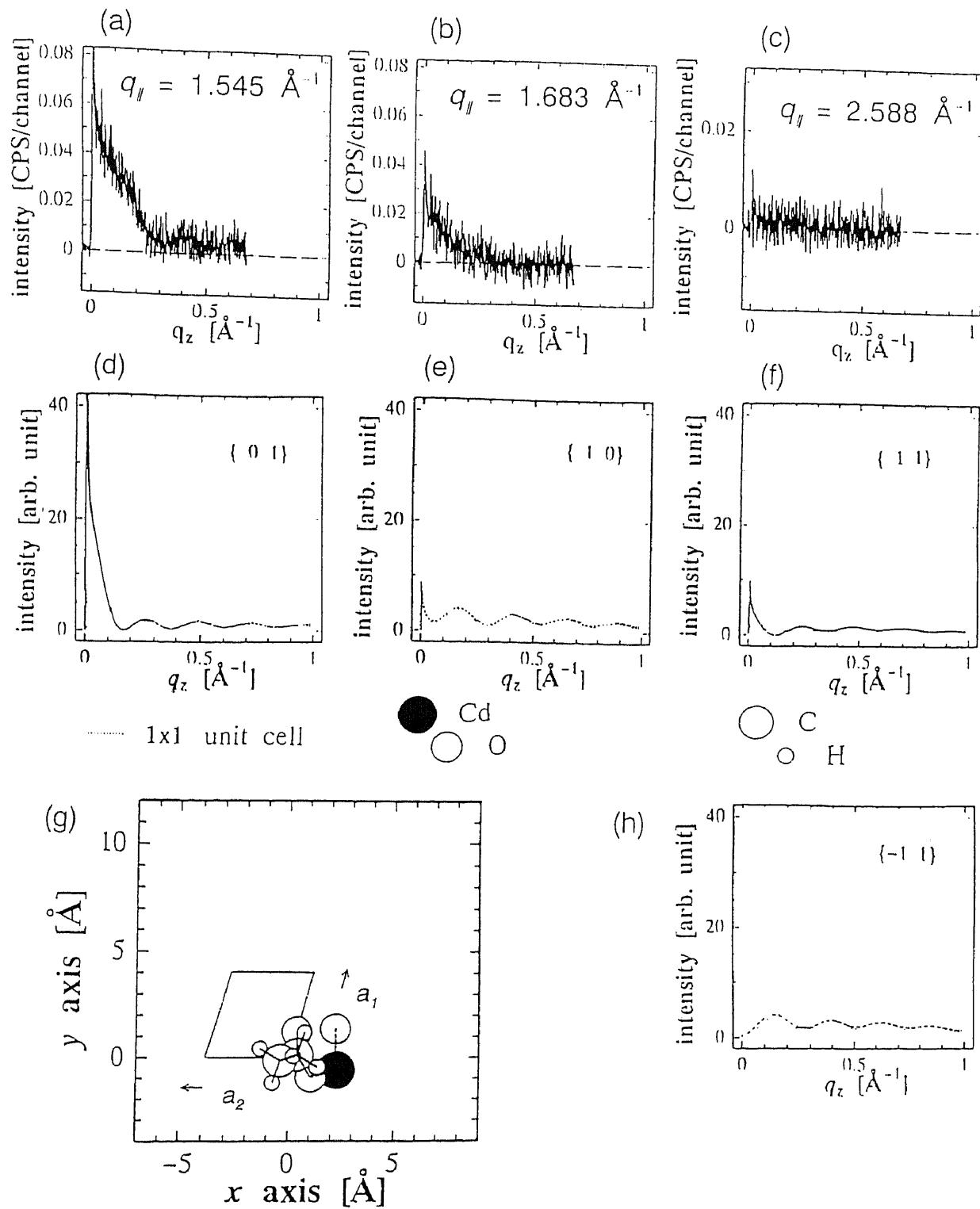


図5-2-1 20.0 °C、pH無調整（弱酸性）、表面圧48 mN/m のプラックロッドに沿った回折光強度分布 (a)-(c) と、単位格子 A の基礎石鹼構造 (g) の場合の計算値 (d)-(f)、(h)。

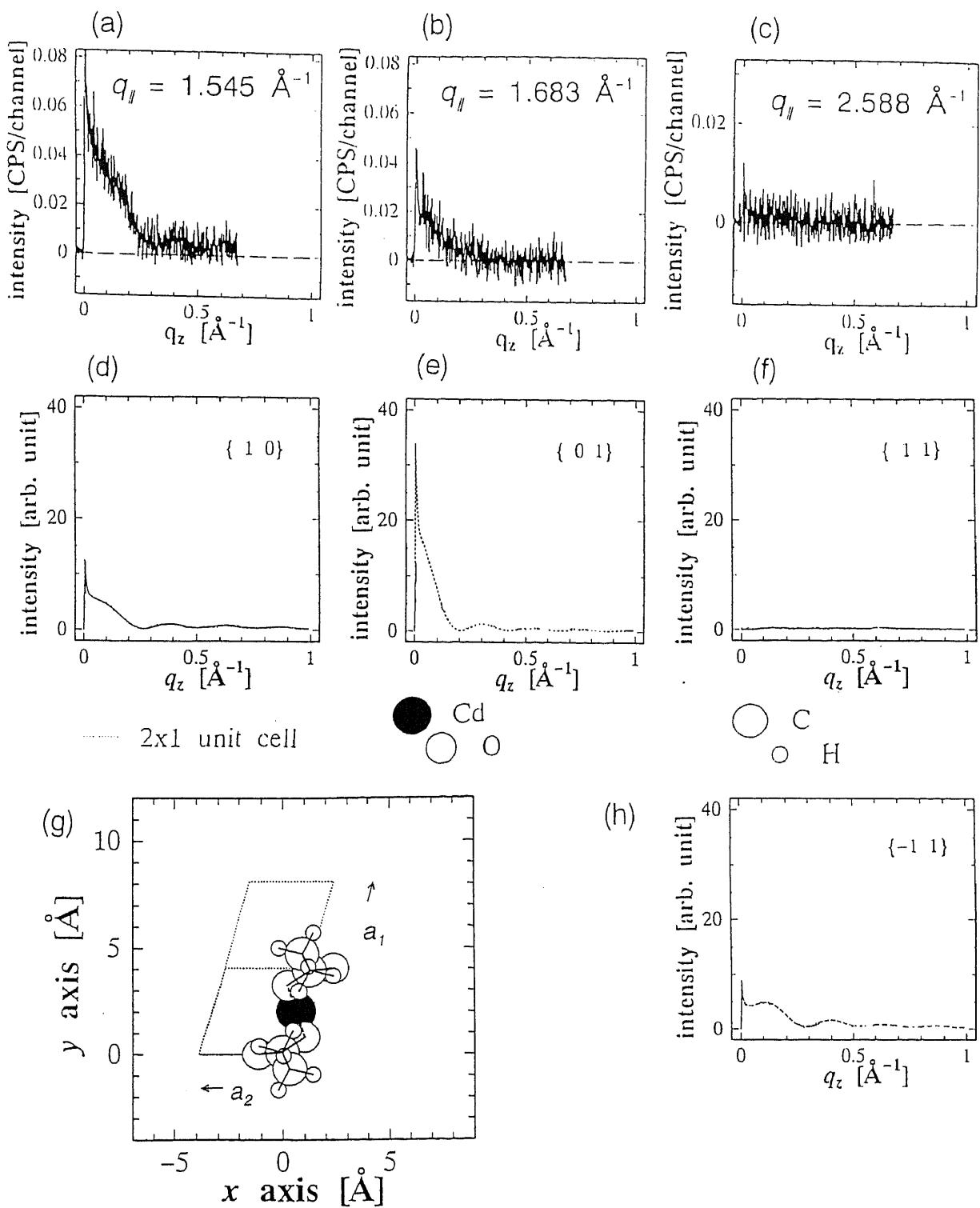


図5-2-2 20.0 °C、pH無調整（弱酸性）、表面圧48 mN/m のブラックロッドに沿った回折光強度分布 (a)-(c) と、単位格子 A の二石鹼構造 (g) の場合の計算値 (d)-(f)、(h)。二つのエイコサン酸が a_1 軸上にある場合。

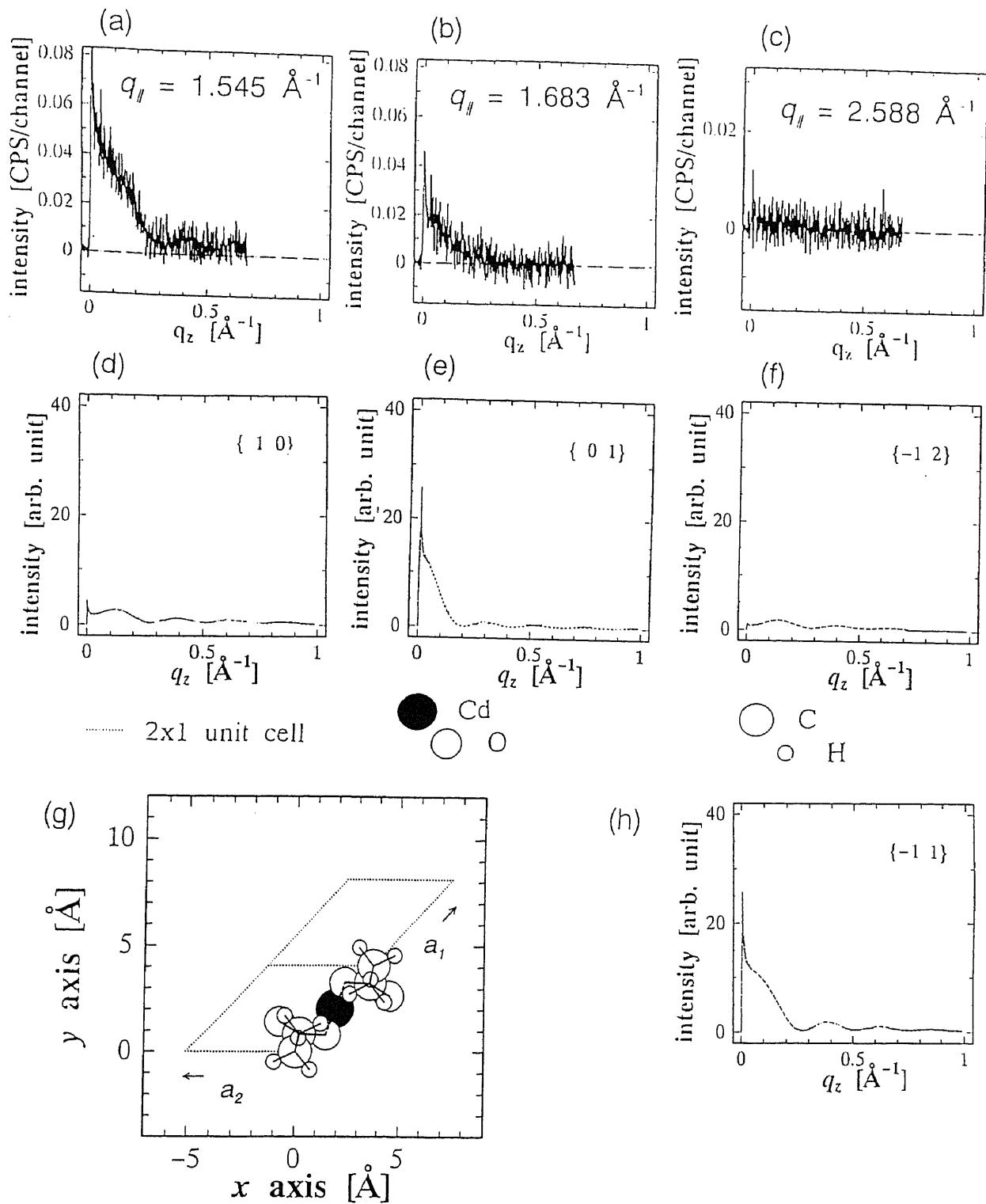


図5-2-3 20.0 °C、pH無調整（弱酸性）、表面圧48 mN/m のプラッグロッドに沿った回折光強度分布 (a)–(c) と、単位格子Bの二石鹼構造 (g) の場合の計算値 (d)–(f)、(h)。二つのエイコサン酸が a_1 軸上にある場合。

《単位格子 C の基礎石鹼構造》

図5-2-4は、ブレッゲロッドに沿った回折光強度分布の実験曲線(a)-(c)と、単位格子Cの基礎石鹼構造でカルボキシル基の酸素が炭素鎖と同じ平面にある場合(g)の計算曲線(d)-(f)を載せた。(a)と(d)を比較すると、計算曲線の(d)では、強度分布に肩は無く極小値は $q_z=0.2 \text{ \AA}^{-1}$ 付近で、極大値は $q_z=0.3 \text{ \AA}^{-1}$ 付近である。(a)と(d)は強度分布が異なっていると結論する。(b)と(e)では、計算値(e)にて $q_z=0 \text{ \AA}^{-1}$ が最大曲線であるが $q_z=0.12 \text{ \AA}^{-1}$ 付近に極小曲線がある。(b)の統計精度は高くないが、実験曲線と計算曲線は q_z とともに強度が減少する仕方が異なっていると結論する。(c)と(f)は、どちらも $q_z=0 \text{ \AA}^{-1}$ が最大値であり、(f)を面内の格子のみだれを考慮して定数倍すべきだが、(a)と(d)、(b)と(e)の強度分布が異なるためここでは考慮しない。

図5-2-5は、ブレッゲロッドに沿った回折光強度分布の実験曲線(a)-(c)と、単位格子Cの基礎石鹼構造でカルボキシル基の酸素がほぼ同じ高さにある場合(g)の計算曲線(d)-(f)を載せた。(a)と(d)を比較すると、計算曲線の(d)では、極小値は実験値と同じく $q_z=0.3 \text{ \AA}^{-1}$ 付近にあり、極大値は $q_z=0.4 \text{ \AA}^{-1}$ 付近にある。しかし、(d)では $q_z=0.07 \text{ \AA}^{-1}$ 付近で強度が一度減少してしまっているため、 $q_z=0.2 \text{ \AA}^{-1}$ 付近の実験曲線(a)での強度分布に於ける肩は、計算曲線(d)では極大値となっている。よって、(a)と(d)は強度分布が異なっていると結論する。(b)と(e)では、計算曲線(e)にて $q_z=0 \text{ \AA}^{-1}$ が最大値であるが $q_z=0.12 \text{ \AA}^{-1}$ 付近に極小値がある。(b)の統計精度は高くないが、実験曲線と計算曲線は q_z とともに強度が減少する仕方が異なっていると結論する。(c)と(f)は、どちらも $q_z=0 \text{ \AA}^{-1}$ が最大値であり、(f)も強度的にうまく説明される。しかし、総合的にみると、実験曲線はこの構造では説明できないことがわかる。

図5-2-6は、ブレッゲロッドに沿った回折光強度分布の実験曲線(a)-(c)と、単位格子Cの基礎石鹼構造でカルボキシル基の酸素がほぼ同じ高さにあって、炭素鎖の向きを変えた場合(g)の計算曲線(d)-(f)を載せた。(a)と(d)を比較すると、計算曲線の(d)では、(a)に見られる $q_z=0.17 \text{ \AA}^{-1}$ 付近の強度分布の肩は存在していない。(b)と(e)では、計算曲線(e)にて $q_z=0 \text{ \AA}^{-1}$ が最大値であるが $q_z=0.05 \text{ \AA}^{-1}$ 付近に極小値がある。(b)の統計精度は高くないが、実験曲線と計算曲線は異なっていると結論する。(c)と(f)は、どちらも

$q_z=0 \text{ \AA}^{-1}$ が最大値であり、(f) によって (c) の強度分布をうまく説明できる。しかし、(a) と (d) および (b) と (e) の強度分布の形が異なるため、実験曲線はこの構造では説明できないことがわかる。

他にも、単位格子 C の基礎石鹼構造について計算してみたが、実験曲線にみられる肩や極小、極大を説明できる、適当な構造は見つからなかった。

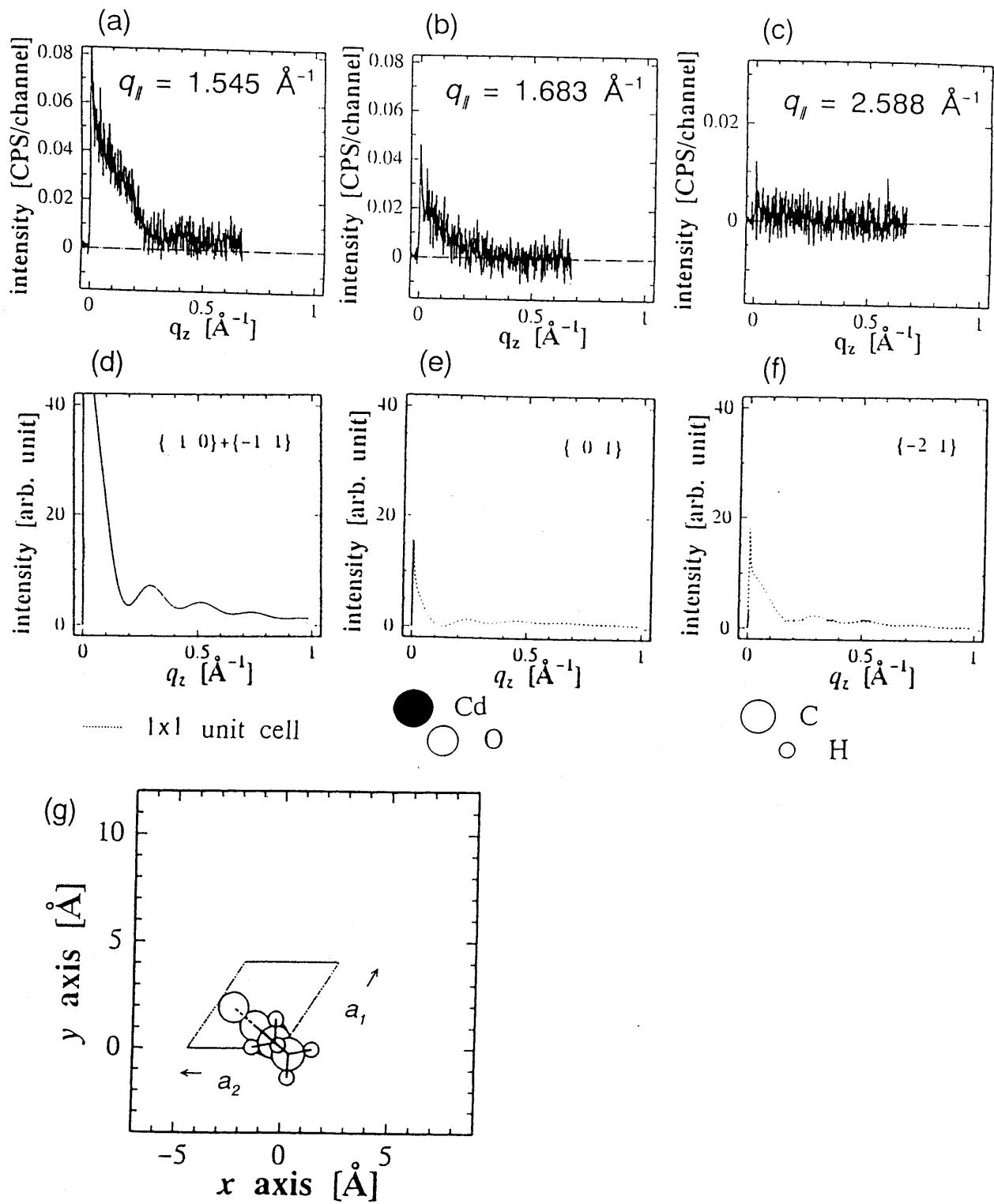


図 5-2-4 20.0 °C、pH無調整（弱酸性）、表面圧 48 mN/m のプラックロットに沿った回折光強度分布 (a)-(c) と、単位格子 C の基礎石鹼構造 (g) の場合の計算値 (d)-(f)。カルボキシル基の酸素が炭素鎖と同じ平面にある場合。

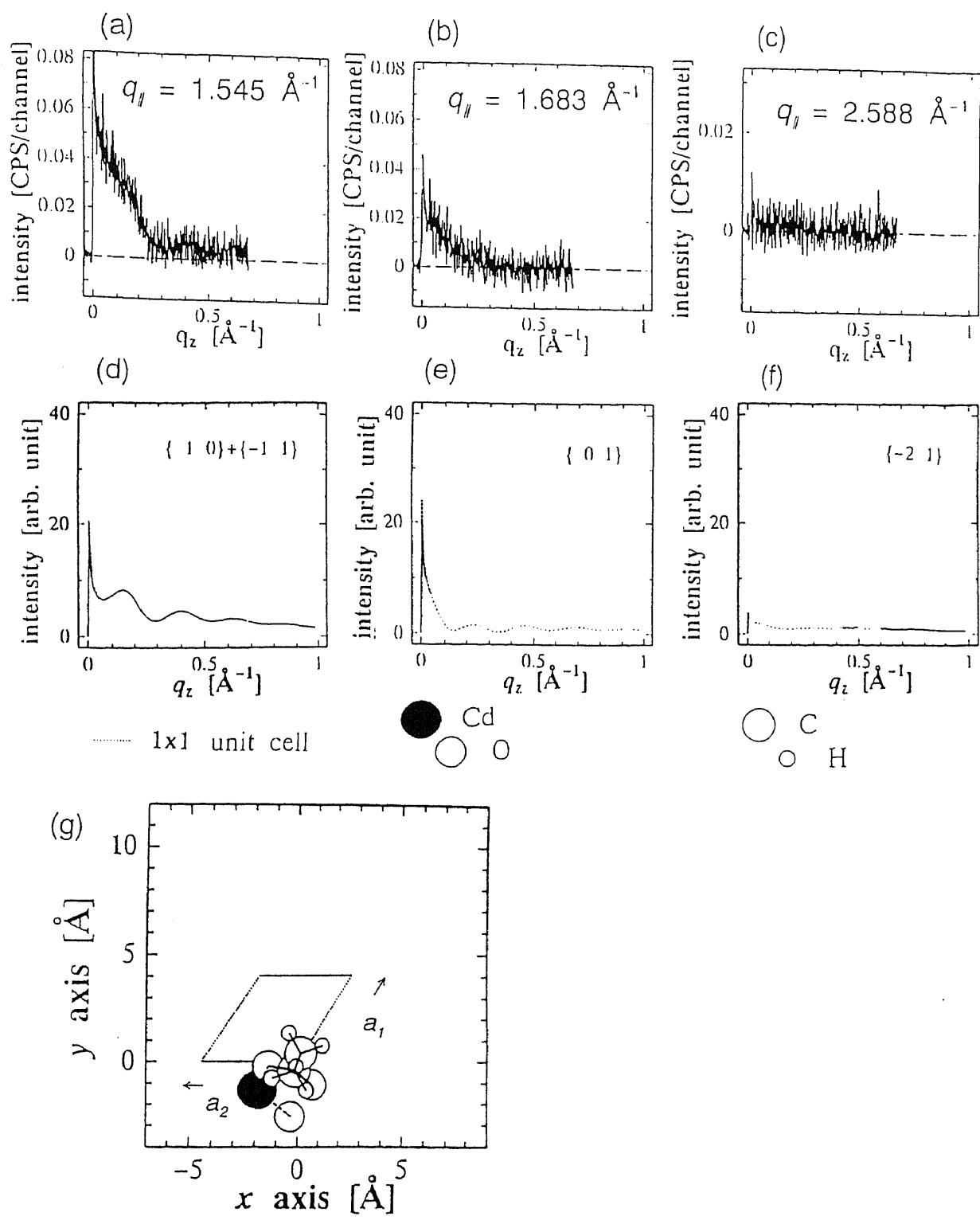


図 5-2-5 20.0 °C、pH無調整（弱酸性）、表面圧 48 mN/m のブレッゲロッドに沿った回折光強度分布 (a)-(c) と、単位格子 C の基礎石鹼構造 (g) の場合の計算値 (d)-(f)。カルボキシル基の酸素がほぼ同じ高さにある場合。

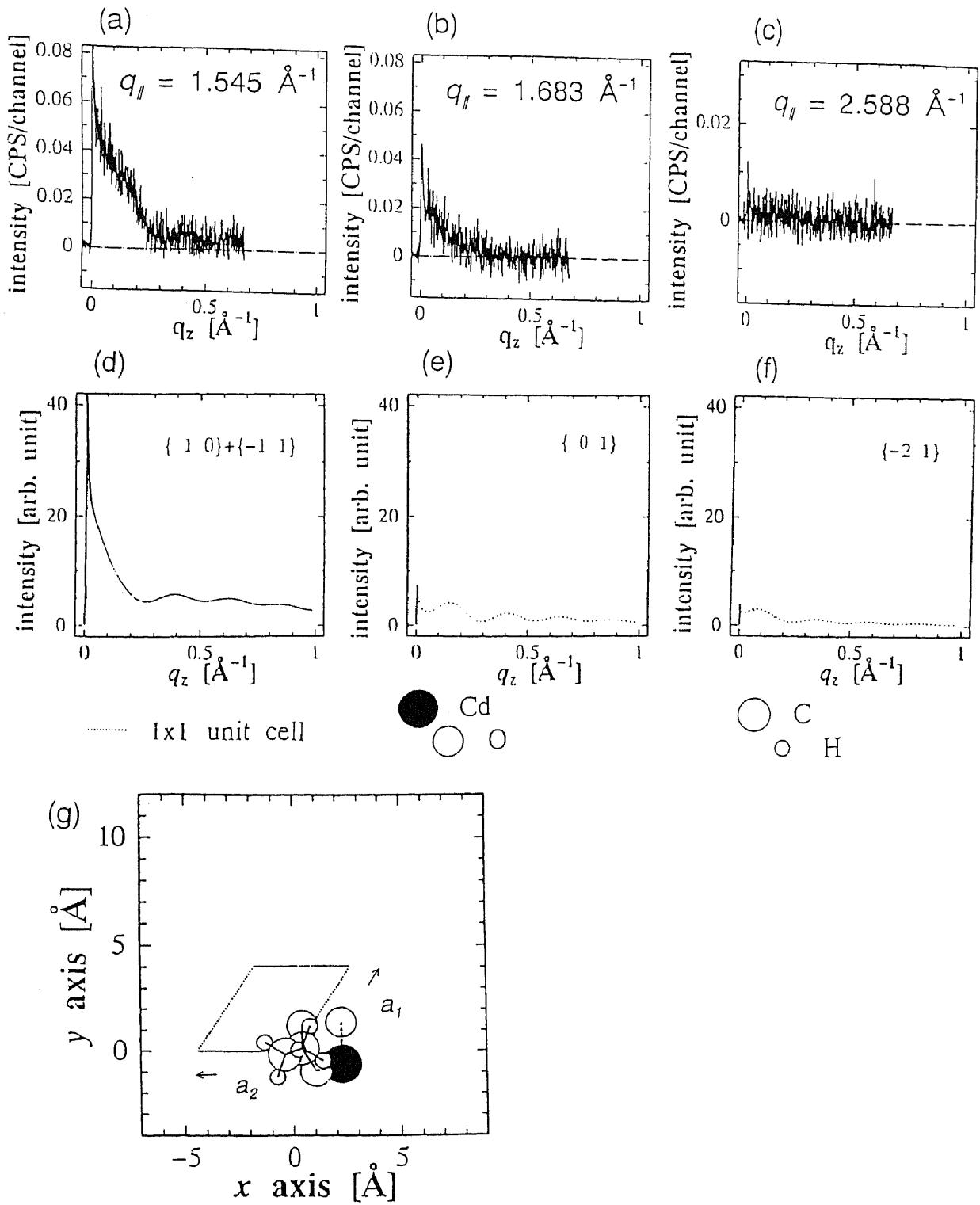


図 5-2-6 20.0 °C、pH無調整（弱酸性）、表面圧 48 mN/m のブレッドロッドに沿った回折光強度分布 (a)–(c) と、単位格子 C の基礎石鹼構造 (g) の場合の計算値 (d)–(f)。カルボキシル基の酸素がほぼ同じ高さにあって、炭素鎖の向きを変えた場合。

《単位格子 C の二石鹼構造》

図 5-2-7 は、ブレッグルッドに沿った回折光強度分布の実験曲線 (a)–(c) と、単位格子 C の二石鹼構造 (g) の場合の計算曲線 (d)–(f) を載せた。ここでは、二つのエイコサン酸が a_1 軸上にあって、カドミウムが中央下にある場合を紹介する。(a) と (d) を比較すると、どちらも $q_z=0.17 \text{ \AA}^{-1}$ 付近には強度分布に肩が見られる。しかも $q_z=0.3 \text{ \AA}^{-1}$ 付近には強度の極小値が、 $q_z=0.4 \text{ \AA}^{-1}$ 付近には強度の極大値が確認できる。(b) と (e) では、計算曲線 (e) にて $q_z=0 \text{ \AA}^{-1}$ が最大値であるが $q_z=0.2 \text{ \AA}^{-1}$ 付近に極小値がある。(b) の統計精度は高くないが、同じあたりで強度が弱くなつて分布がだらだらとしている。(a) 対 (b) および (d) 対 (e) の強度の比を比べると、計算曲線に於いて (e) の方が強度が少し高めである。(c) と (f) は、どちらも $q_z=0 \text{ \AA}^{-1}$ が最大値であり、(f) によって (c) の強度分布をうまく説明できる。(a) と (d) および (b) と (e) の強度分布の形がおおよそ似ているため、この構造の可能性が高い。この図では炭素鎖が互いに平行な場合の二石鹼構造を載せたが、炭素鎖が互いに矢絣状に配置される場合についてもカドミウムを二つのエイコサン酸の中央下に配置して、強度分布の計算を行なった。計算結果は図 5-2-7 とほとんど同じ強度分布で区別がつかないことがわかった。

図 5-2-8 は、ブレッグルッドに沿った回折光強度分布の実験曲線 (a)–(c) と、単位格子 C の二石鹼構造 (g) の場合の計算曲線 (d)–(f) を載せた。ここでは、二つのエイコサン酸が a_1 軸上にあって、カドミウムが中央下にない場合 (I) を紹介する。図 5-2-7 の構造から少し形を変形させた場合である。この構造から計算される強度分布曲線は、(d) にあった肩は消失しており、(e) では、 $q_z=0.1 \text{ \AA}^{-1}$ に極大値が現れるが、いずれも実験曲線から離れてしまった。

図 5-2-9 は、ブレッグルッドに沿った回折光強度分布の実験曲線 (a)–(c) と、単位格子 C の二石鹼構造 (g) の場合の計算曲線 (d)–(f) を載せた。ここでは、二つのエイコサン酸が a_1 軸上にあって、カドミウムが中央下にない場合 (II) を紹介する。図 5-2-7 の構造から少し形を変形させた場合であるが、図 5-2-8 とは異なる方向への構造の変形を考えている。(a) と (d) を比較すると、(d) には $q_z=0.12 \text{ \AA}^{-1}$ 付近に強度分布に肩が見られる。しかも $q_z=0.25 \text{ \AA}^{-1}$ 付近には強度の極小値が、 $q_z=0.4 \text{ \AA}^{-1}$ 付近には強度の極大値が確認で

きる。 (b) と (e) では、計算曲線 (e) にて $q_z=0 \text{ \AA}^{-1}$ が最大値であるが $q_z=0.12 \text{ \AA}^{-1}$ 付近に極小値がある。 (b) の統計精度は高くないが、同じあたりで強度が弱くなつて分布がだらだらとしている、しかし (e) ほど早くから強度が減少しているように見えないが、(d) より (e) が弱くなつているところは実験曲線をうまく説明するようにも見える。が、少し強度は低めに計算されている。 (c) と (f) は、どちらも $q_z=0 \text{ \AA}^{-1}$ が最大値であり、(f) によって (c) の強度分布をうまく説明できる。(a) と (d) および (b) と (e) の強度分布の形がおおよそ似ているため、この構造の可能性も捨てきれない。

以上の、図 5-2-7、図 5-2-9 の結果から、エイコサン酸は単位格子 C の二石鹼構造を形成しており、この二石鹼構造は a_1 軸上にあって、カドミウムは二つのエイコサン酸の中央下にあり、中央下からずれているとしても約 1 \AA の程度であることがわかる。では、おなじ二石鹼構造でも、 a_2 軸上にある場合はどうであろうか。

図 5-2-10 は、ブレッガロッドに沿った回折光強度分布の実験曲線 (a)-(c) と、単位格子 C の二石鹼構造 (g) の場合の計算曲線 (d)-(f) を載せた。ここでは、二つのエイコサン酸が a_2 軸上にあって、カドミウムが中央下にある場合を紹介する。図 5-2-7 とは異なる軸上に二石鹼構造がある場合を考えている。(a) と (d) を比較すると、(d) には $q_z=0.12 \text{ \AA}^{-1}$ 付近に強度分布にゆるやかな肩が見られ、極小、極大も見られるが、(a) に比べた (b) の強度は、(d) に比べた (e) の強度よりも大きい。(e) の強度分布が小さすぎるのである。面内の格子の乱れを、デバイーワラー型の因子で考慮する事によっては、これら強度の比を説明できない。よって、この構造は否定される。

図 5-2-11 は、ブレッガロッドに沿った回折光強度分布の実験曲線 (a)-(c) と、単位格子 C の二石鹼構造 (g) の場合の計算曲線 (d)-(f) を載せた。ここでは、二つのエイコサン酸が a_2 軸上にあって、カドミウムが中央下にない場合を説明する。(a) と (d) を比較すると、この構造から計算される強度分布曲線では、(d) に肩は無い。(b) と (e) では、計算曲線 (e) にて $q_z=0 \text{ \AA}^{-1}$ が最大値であるが $q_z=0.12 \text{ \AA}^{-1}$ 付近に極小値がある。同じあたりで強度が弱くなつて分布がだらだらとしている、しかし (e) ほど早くから強度が減少しているように見えない。(c) と (f) は、どちらも $q_z=0 \text{ \AA}^{-1}$ が最大値であり、面内の格子の乱れを、デバイーワラー型の因子で考慮する事によって (f) を用いて (c) の強度分布をうまく説明できる。しかし、面内の格子のみだれを考えると (e) の強度も低くなつてしまい、実験で得られた強度

分布を総合的に説明することは少し難しいのではないかと思われる。(a) と (d) の比較に於ける肩の存在の違いからこの構造は考えにくい。

図5-2-7から図5-2-11の結果によると、エイコサン酸は単位格子Cの二石鹼構造を形成しており、この二石鹼構造は a_1 軸上にあって、 a_2 軸上に無いことがわかる。カドミウムは二つのエイコサン酸の中央下にあり、中央下からずれているとしても約1 Åの程度であることがわかる。

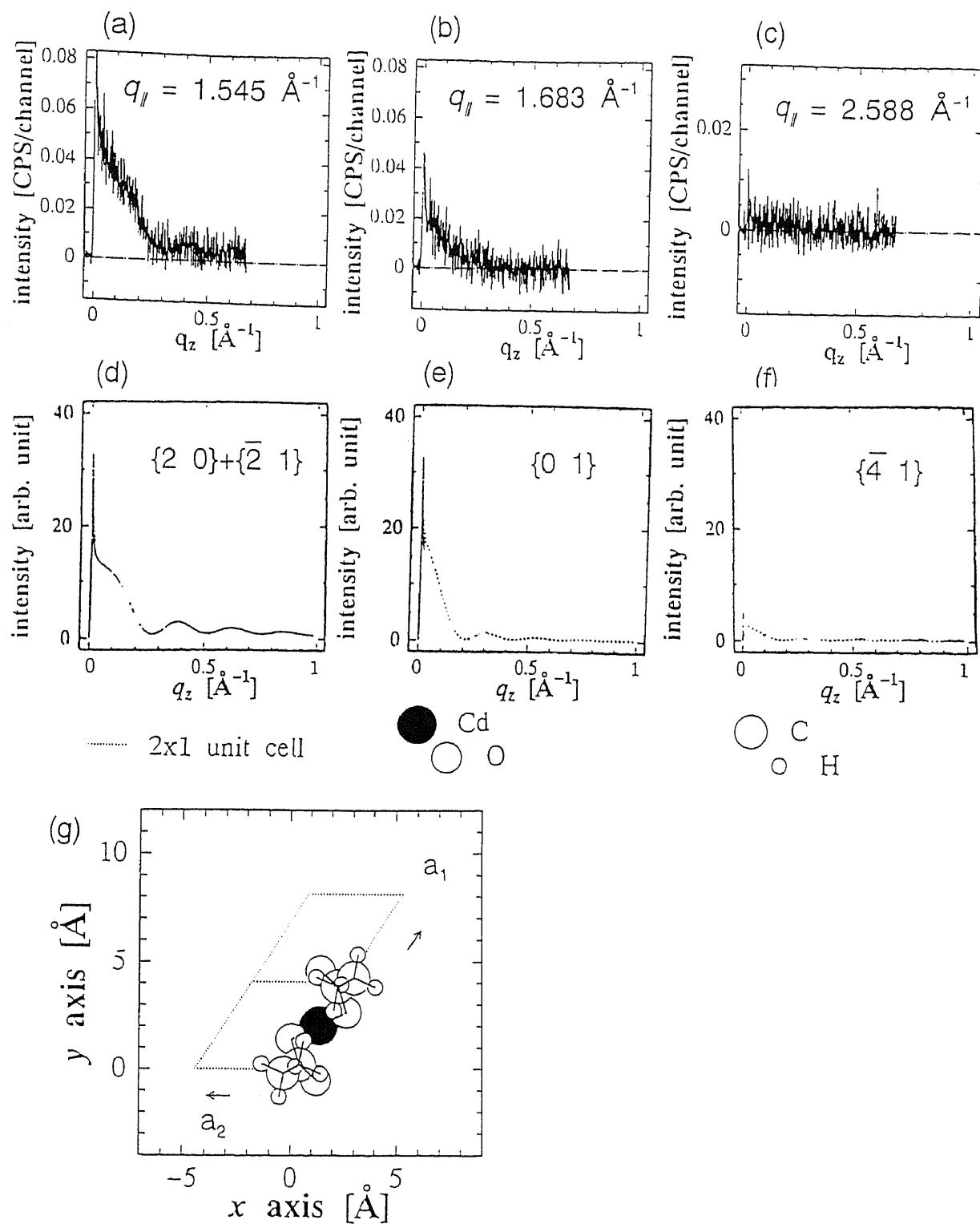


図5-2-7 20.0 °C、pH無調整(弱酸性)、表面圧48 mN/mのブラックロッドに沿った回折光強度分布(a)-(c)と、単位格子Cの二石鹼構造(g)の場合の計算値(d)-(f)。二つのエイコサン酸が a_1 軸上にあって、カドミウムが中央下にある場合。

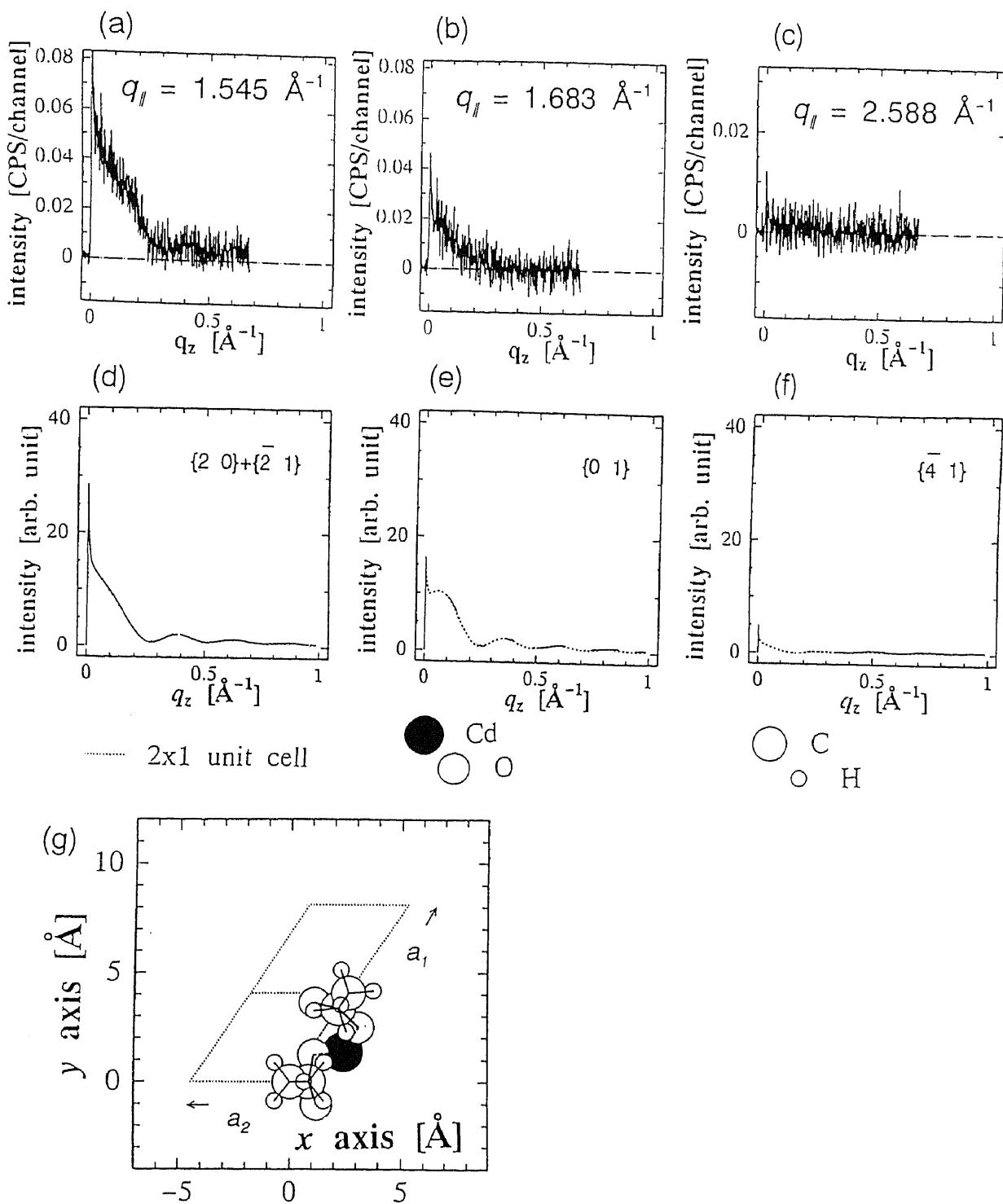


図 5-2-8 20.0 °C、pH無調整（弱酸性）、表面圧 48 mN/m のブレックロッドに沿った回折光強度分布 (a)–(c) と、単位格子 C の二石鹼構造 (g) の場合の計算値 (d)–(f)。二つのエイコサン酸が a_1 軸上にあって、カドミウムが中央下にない場合(l)。

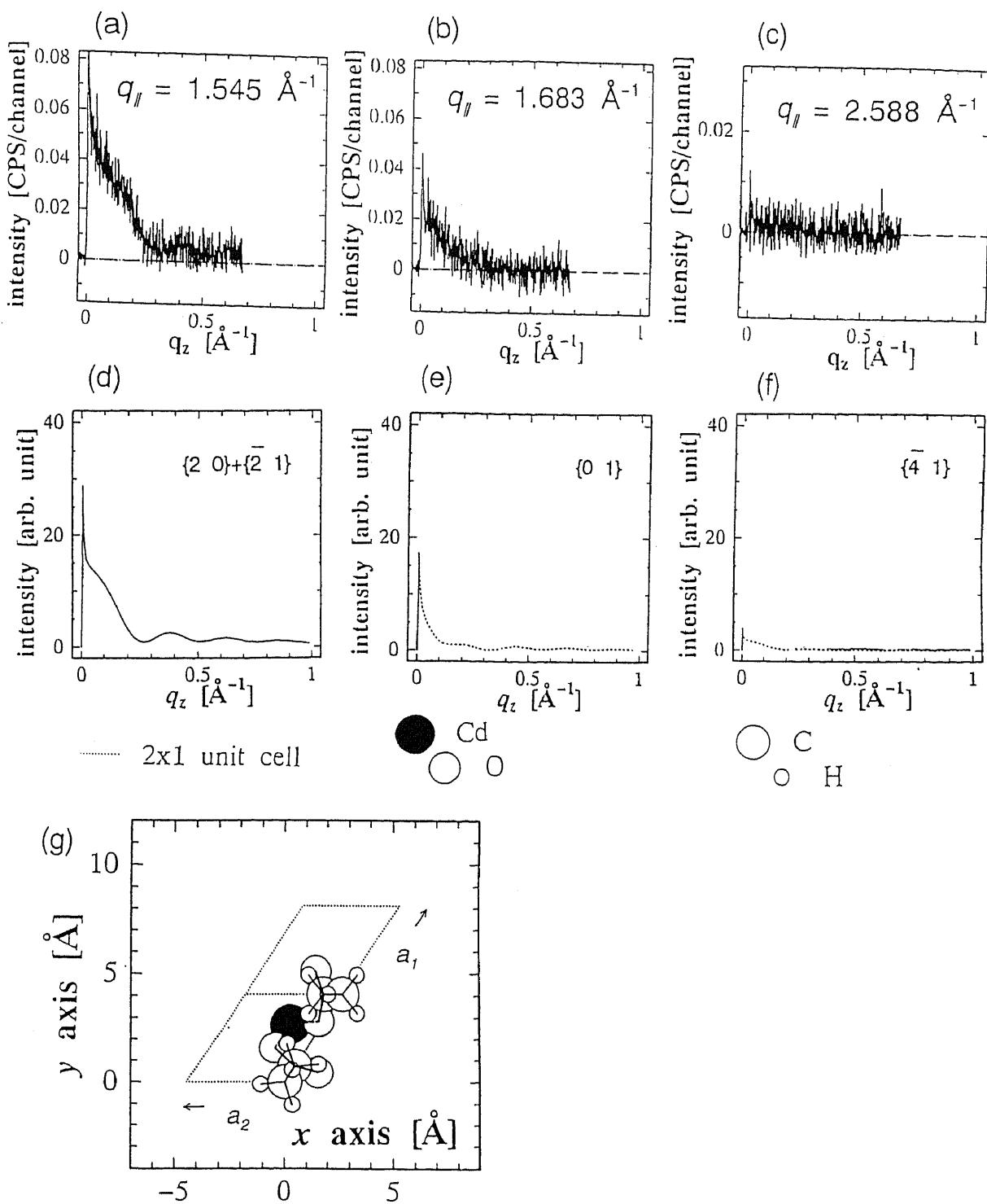


図5-2-9 20.0 °C、pH無調整（弱酸性）、表面圧48 mN/m のブレックロッドに沿った回折光強度分布 (a)–(c) と、単位格子 C の二石鹼構造 (g) の場合の計算値 (d)–(f)。二つのエイコサン酸が a_1 軸上にあって、カドミウムが中央下にない場合(II)。

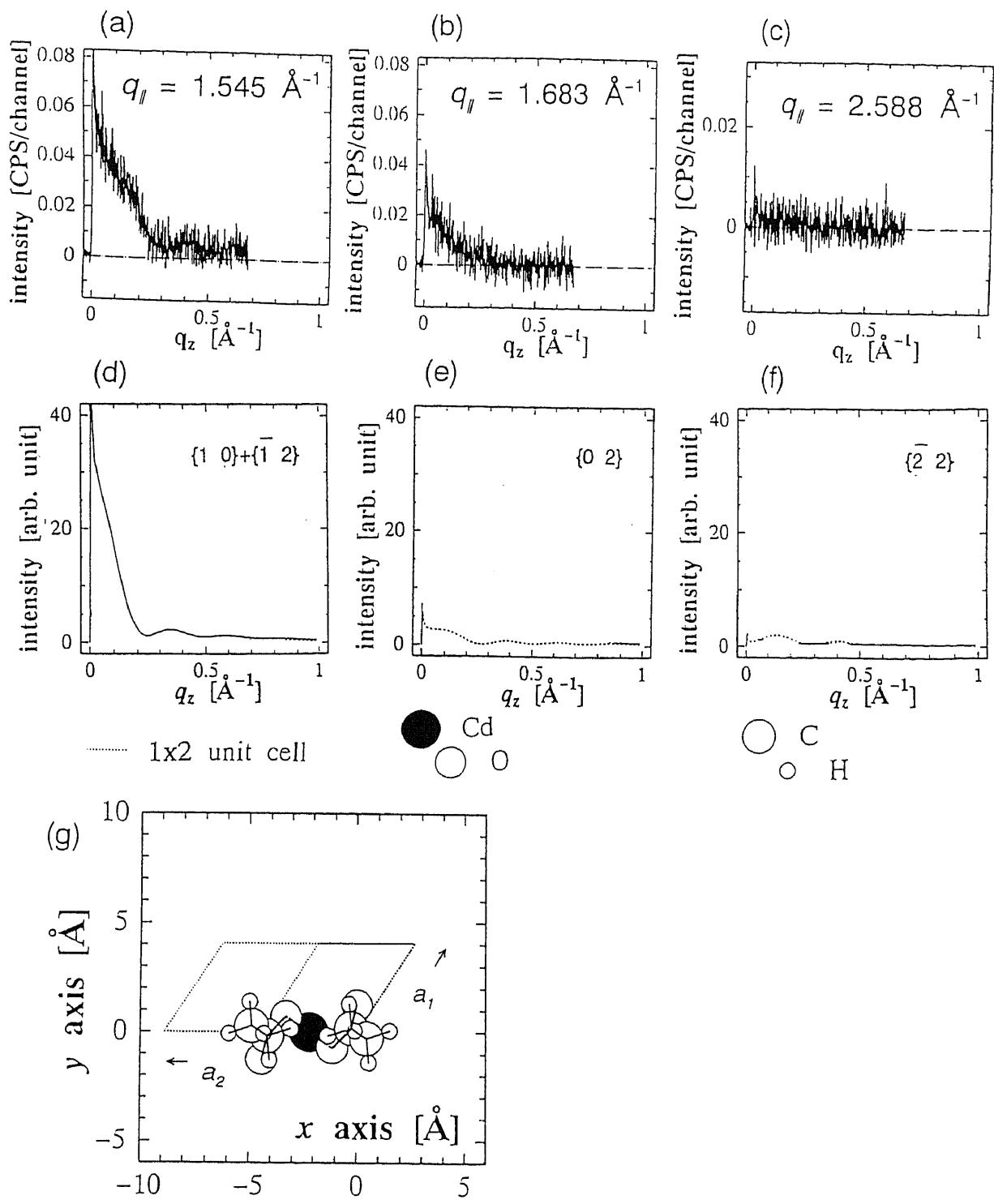


図5-2-10 20.0 °C、pH無調整（弱酸性）、表面圧48 mN/m のブラックロッドに沿った回折光強度分布 (a)–(c) と、単位格子 C の二石鹼構造 (g) の場合の計算値 (d)–(f)。二つのエイコサン酸が a_2 軸上にあって、カドミウムが中央下にある場合。

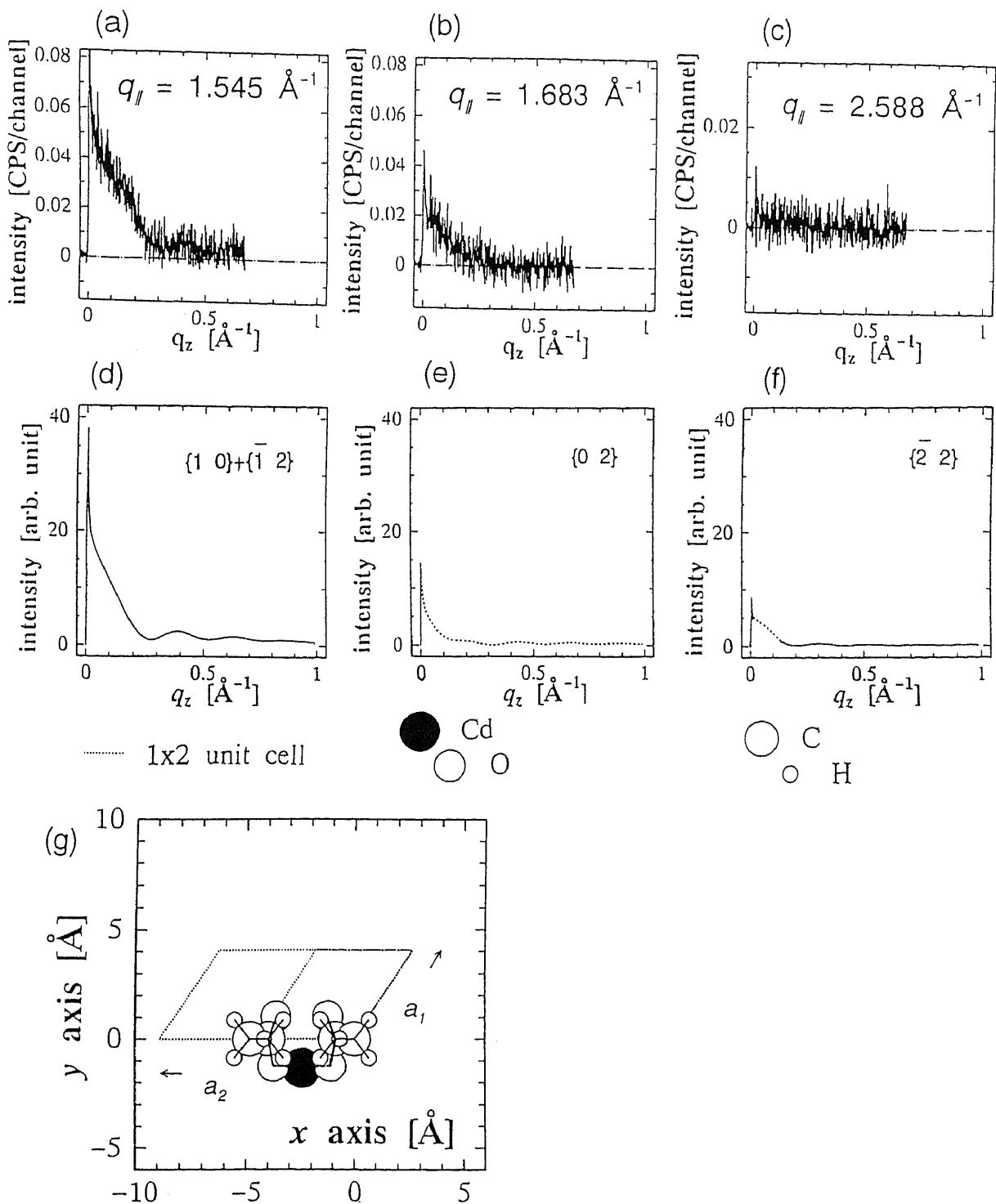


図5-2-11 20.0 °C、pH無調整（弱酸性）、表面圧 48 mN/m のプラックロットに沿った回折光強度分布 (a)-(c) と、単位格子 C の二石鹼構造 (g) の場合の計算値 (d)-(f)。二つのエイコサン酸が a_2 軸上にあって、カドミウムが中央下にない場合。

《単位格子 C の重合体の集合構造と三石鹼構造》

図5-2-12は、プラックロッドに沿った回折光強度分布の実験曲線(a)-(c)と、単位格子Cの重合体の集合構造(g)の場合の計算曲線(d)-(f)を載せた。ここでは、二つのエイコサン酸が a_2 軸上にあって、カドミウムが中央下にある場合を説明する。(a)と(d)を比較すると、計算される強度分布曲線では、(d)に肩は無い。(b)と(e)では、(b)で $q_z=0 \text{ \AA}^{-1}$ が最大値であるのに対し、(e)では $q_z=0.15 \text{ \AA}^{-1}$ 付近に最大値がある。つまり強度分布が明らかに異なっている。よって、この構造ではない。カドミウムイオンの酸素原子に対する四面体型配位結合のモデル、キレート環をつくるモデルを組んで計算してみたが、図5-2-12とほとんど変わらなかった。

図5-2-13は、プラックロッドに沿った回折光強度分布の実験曲線(a)-(c)と、単位格子Cの三石鹼構造(g)の場合の計算曲線(d)-(f)を載せた。三石鹼構造は単位格子Cの時のみ幾何学的に形成可能であるが、(a)にある肩を(d)で説明できること以外は強度分布の形や強度の比など、よくっている。エイコサン酸の互いの炭素鎖の向きを、全て違う向きになるようにしてみたり、いろいろ組み合わせてみたが、(d)の強度分布には肩は現れなかった。

図5-2-12と図5-2-13によると、重合体の集合構造も三石鹼構造も形成していないだろうと思われる。

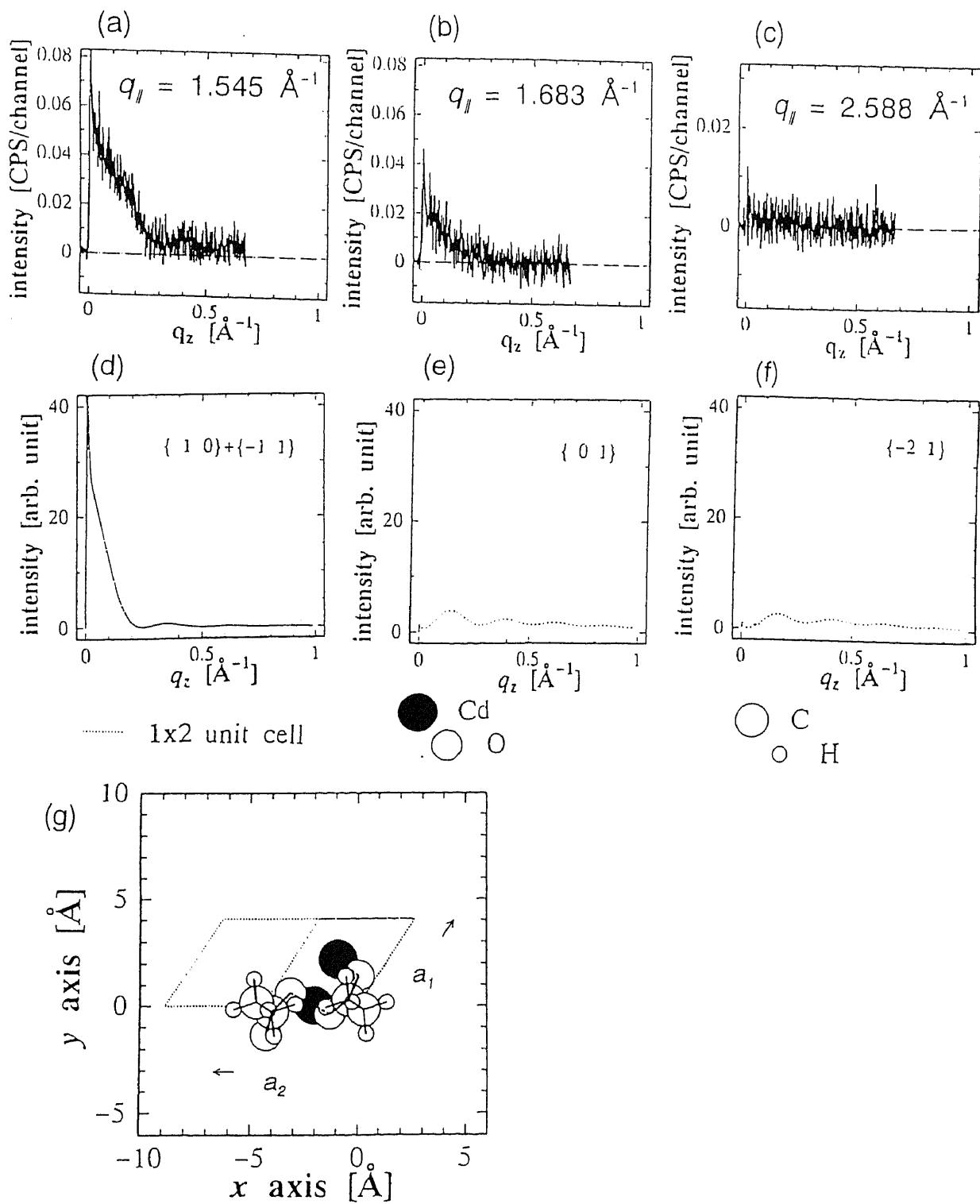


図5-2-12 20.0 °C、pH無調整(弱酸性)、表面圧48 mN/mのブラックロッドに沿った回折光強度分布(a)-(c)と、単位格子Cの重合体の集合構造(g)の場合の計算値(d)-(f)。二つのエイコサン酸が a_2 軸上にあって、カドミウムが中央下にある場合。

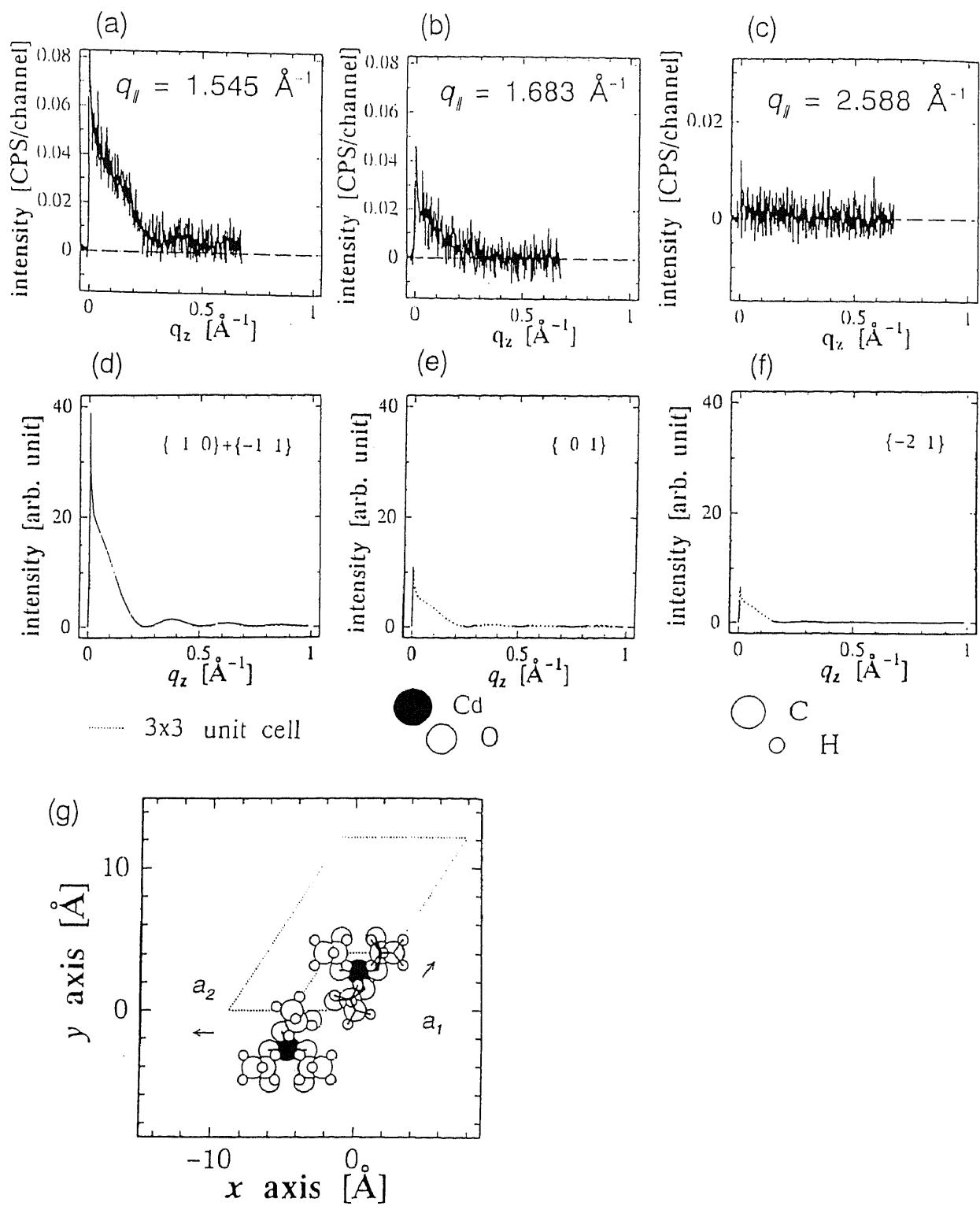


図5-2-13 20.0 °C、pH無調整(弱酸性)、表面圧48 mN/mのプラックロッドに沿った回折光強度分布(a)–(c)と、単位格子Cの三石鹼構造(g)の場合の計算値(d)–(f)。

《単位格子 C に於ける他の構造》

図 5-2-14 は、 ブラッグロッドに沿った回折光強度分布の実験曲線 (a)–(c) と、 単位格子 C で文献 23 で提案されている構造 (g) の場合の計算曲線 (d)–(f) を載せた。文献 23 では、 構造が 4 通り提案されているが、 ここでは 2x3 格子に Cd が 5 個ある構造 (i) について計算し比較した。残りの 3 通りの構造の計算は後の図に載せた。文献 23 では 9 °C、 pH 8.8 の時の膜に対しての構造として提案されたもので、 (a)–(c) の条件とは異なっている。 (a) と (d) を比較すると、 この構造から計算される強度分布曲線では、 (d) に肩はない。しかも $q_z=0.18 \text{ \AA}^{-1}$ 付近で、 強度はほぼ零であるが、 実験曲線ではそうなっていない。 (b) と (e) では、 実験曲線と計算曲線のどちらも $q_z=0 \text{ \AA}^{-1}$ に最大値で、 $q_z=0.2 \text{ \AA}^{-1}$ 付近で強度が零になっている。 (c) と (f) は、 どちらも $q_z=0 \text{ \AA}^{-1}$ が最大値であり、 (f) をそのまま用いて (c) の強度分布をうまく説明できる。 (a) と (d) の比較に於ける肩の存在の違いや強度の分布曲線の違いからこの構造は 20.0 °C、 pH 無調整（弱酸性）、 表面圧 48 mN/m の膜の構造を説明しにくい。図 5-2-15 は、 単位格子 C で文献 23 で提案されている残りの構造の場合のブラッグロッドに沿った強度分布の計算曲線。図の上段から 2x3 格子に Cd が 5 個ある構造 (ii) と 6 個ある構造 (i)、 (ii)。 いずれも水平回折角 21 度付近の回折光強度分布に肩はなく、 強度の減少が実験値よりも速すぎる点が異なり、 注目する実験曲線を充分に説明できない。

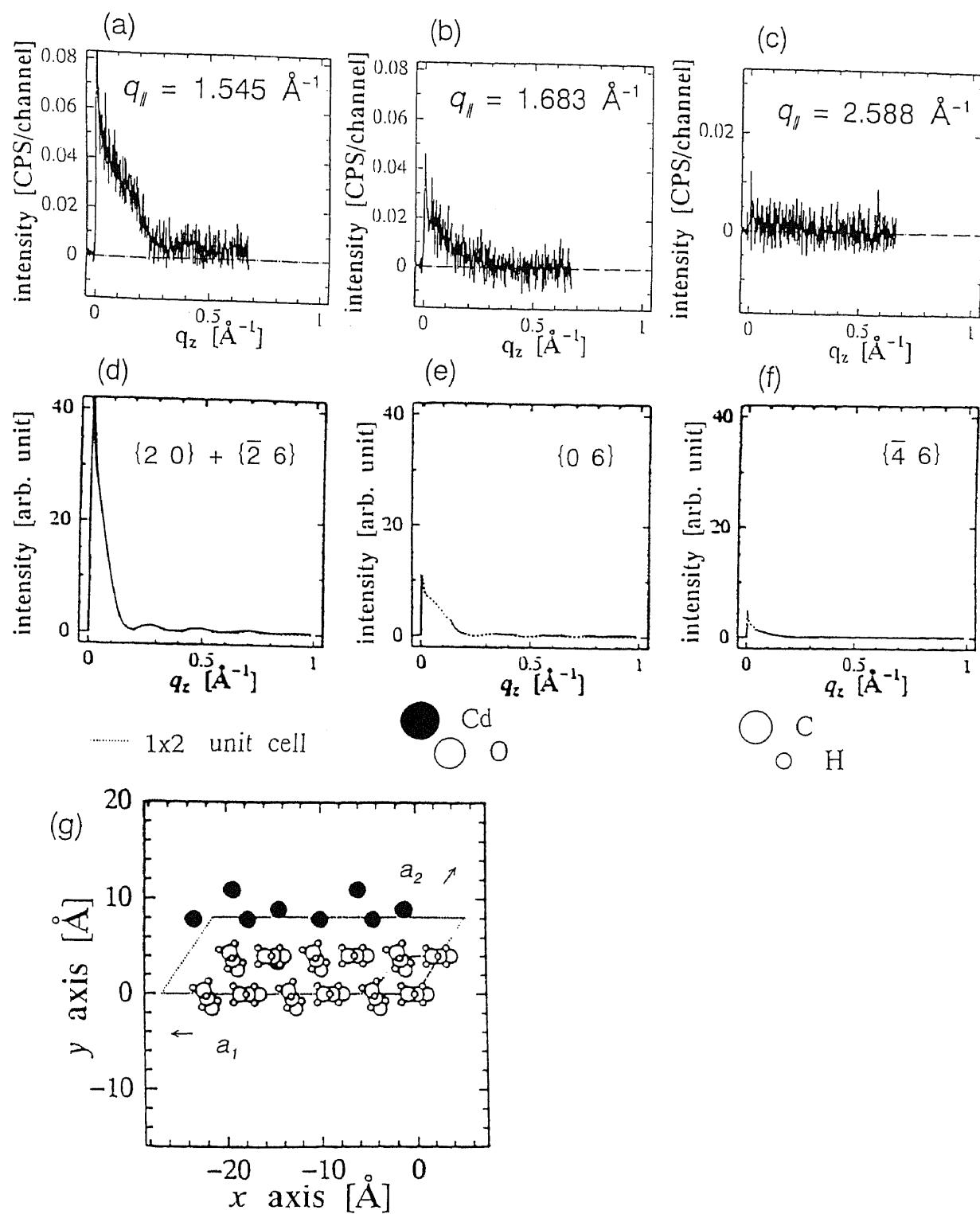


図5-2-14 20.0 °C、pH無調整（弱酸性）、表面圧48 mN/m のプラックロッドに沿った回折光強度分布 (a)-(c) と、単位格子 C で文献 23 で提案されている構造 (g) の場合の計算値 (d)-(f)。2x3 格子に Cd が 5 個ある構造 (i)。

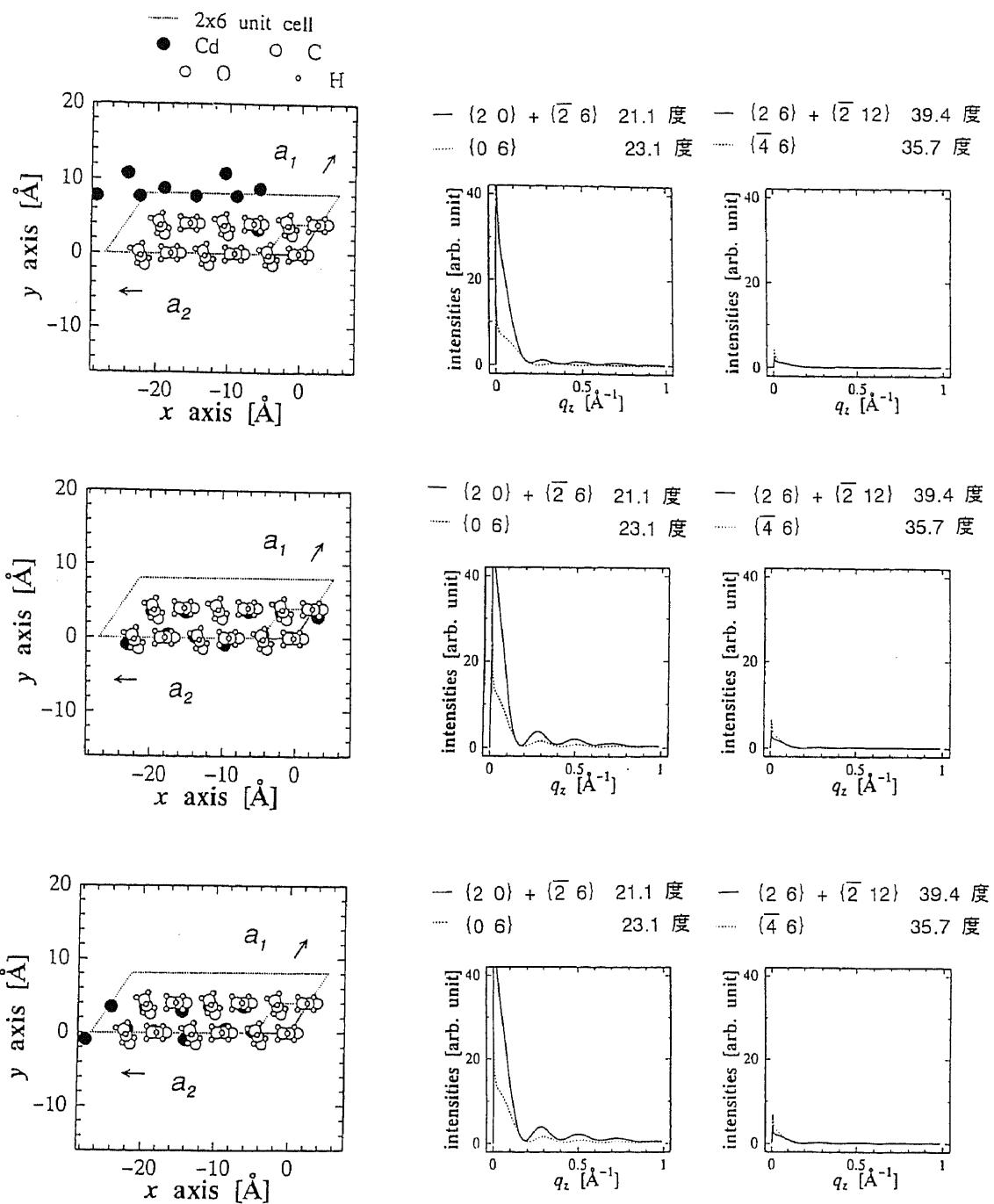


図 5-2-15 単位格子 C で文献 23 で提案されている構造の場合のブレックロッドに沿った強度分布の計算値。図の上段から 2x3 格子に Cd が 5 個ある構造 (ii) と 6 個ある構造 (i)、(ii)。

《単位格子 A、B 及び C の自由回転構造》

図 5-2-16 は、 ブラッグロッドに沿った回折光強度分布の実験曲線 (a)-(c) と、 単位格子 C で自由回転の構造 (g) の場合の計算曲線 (d)-(f) を載せた。基礎石鹼構造が 10×10 格子上にでたらめな向きをとった場合を説明する。 (a) と (d) を比較すると、 この構造から計算される強度分布曲線では、 (d) に明かな肩は無い。しかも $q_z = 0.18 \text{ \AA}^{-1}$ 付近で、 強度はほぼ零であるが、 実験曲線ではそうなっていない。 (b) と (e) では、 実験曲線と計算曲線のどちらも $q_z = 0 \text{ \AA}^{-1}$ に最大値で、 $q_z = 0.2 \text{ \AA}^{-1}$ 付近で強度が零になっている。 (c) と (f) は、 どちらも $q_z = 0 \text{ \AA}^{-1}$ が最大値であり、 (f) をそのまま用いて (c) の強度分布をうまく説明できる。 (a) と (d) の比較に於ける肩の存在の違いや強度の分布曲線の違いからこの構造は 20.0°C 、 pH 無調整（弱酸性）、 表面圧 48 mN/m の膜の構造を説明しにくい。基礎石鹼構造をここでは炭素鎖とカルボキシル基の酸素が同じ平面にある場合で計算したが、 カルボキシル期の酸素がほぼ同じ高さにある場合について異なる乱数表を用いて計算したが、 傾向は変わらなかつた。図 5-2-17 は、 単位格子 A と B に於ける、 自由回転の構造の場合のブラッグロッドに沿った強度分布の計算曲線。基礎石鹼構造が 10×10 格子上にでたらめな向きをとった場合である。単位格子 A では、 水平回折角 Φ が 26.6° の回折光、 単位格子 B では Φ が 17.7° の回折光が無視できない強度を持つことから、 これらの構造は否定される。

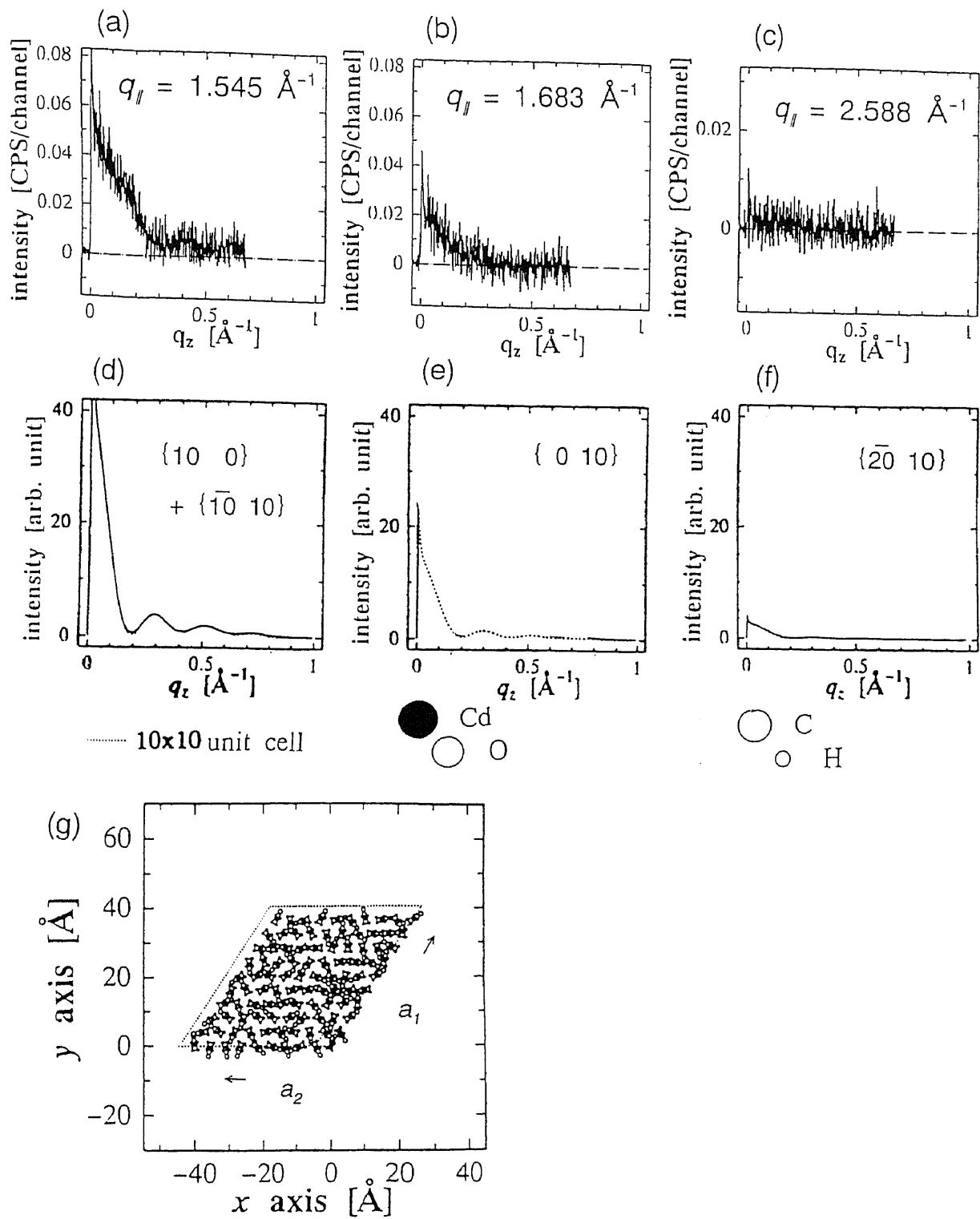


図5-2-16 20.0 °C、pH無調整（弱酸性）、表面圧48 mN/m のブラックロッドに沿った回折光強度分布 (a)-(c) と、単位格子 C で自由回転の構造 (g) の場合の計算値 (d)-(f)。基礎石鹼構造が 10×10 格子上にでたらめな向きをとった場合。

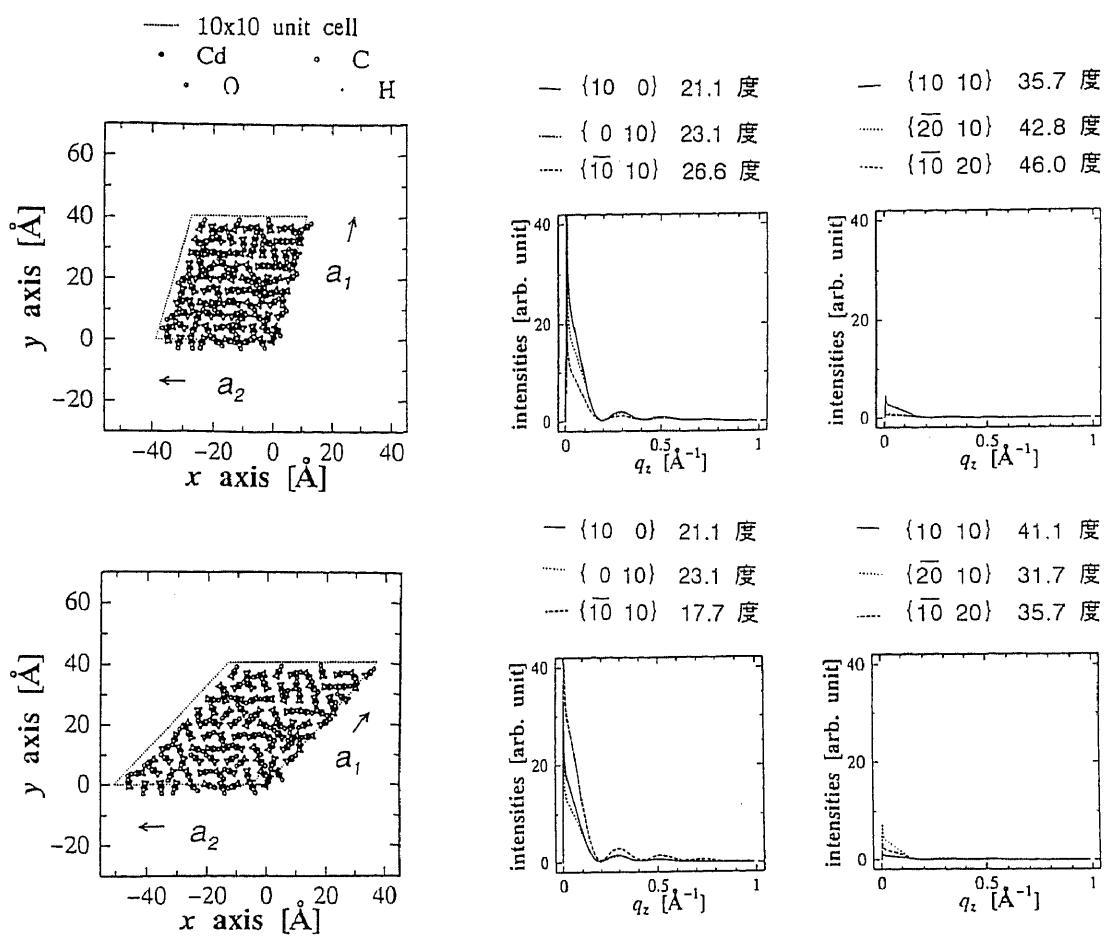


図5-2-17 単位格子 A と B に於ける、自由回転の構造の場合のブロック図に沿った強度分布の計算値。基礎石鹼構造が 10x10 格子上にでたらめな向きをとった場合。

第5－3節 金属イオンの位置と解析の限界

pH無調整（弱酸性）の場合について、決定しようとしていたカドミウムのエイコサン酸分子との相対的な位置がはっきりとわかった。石鹼構造も一つの金属に固有の石鹼構造ではなく、pHや温度、表面圧といった親水基に対する環境によって、その構造を変化させることができた。これらの構造の選択の時点での考慮点と構造について言える事を記す。

pH無調整（弱酸性）、20.0 °C、表面圧 48 mN/m の構造について言える事は、単位格子は C型でエイコサン酸カドミウムは二石鹼構造を形成し、 a_1 軸上つまり単位格子をつくる二つの鈍角三角形の長い辺上に配置されている。二つの炭素鎖が矢絣型か平行型かは区別する事ができないがカドミニウムは二つのエイコサン酸の中央直下にあり、右にそれでも約 1 Å の程度である。

図 5－2－12 は、温度 9 度で pH 9 の時の 23 度回折光の分布をよく説明する構造として、単位格子 C の重合体の集合構造を選べそうである。実験曲線と同じ位置の $q_z=0.15 \text{ \AA}^{-1}$ 付近と 0.4 \AA^{-1} 付近に小さな副極大がある。しかし、23 度の回折光の分布は強度が弱く、統計的にこの副極大の形がはっきり存在を肯定できるものでないために、この構造については断言ができない。更に統計精度のよい測定が必要である。カドミウムの四面体型配位を考えたモデル、下段はカドミウムと酸素原子炭素原子がキレート環をつくるとした構造モデルだがその差は計算曲線でもわずかの違いで、実験曲線からは区別できない。

35.6 度付近の強度が実験曲線よりも計算曲線の方が約 5 倍程度大きいが、これを説明するために、单分子膜の結晶が水平面内で若干乱れており強度が水平回折角とともに減少していると考えられる。この乱れの程度は、デバイーワラー型の粗さの見積もりの式を使って見積もると、約 1 Å の程度である。この水平面内での粗さも考慮して、ブレッドロードに沿った強度分布を計算したものが図 5－3－1 である。

23 度付近の回折光の強度分布は $q_z=0 \text{ \AA}^{-1}$ 付近に於いて、実験曲線よりも計算曲線の方が大きくなっている。この点については、掘り下げて考えてみる必要があると思われる。この解析では二相以上の混合状態や二石鹼構造での自由回転構造は考えていないため、これらのことをについても考慮する必要があるのかどうか、検討の必要がある。しかし、一つの相から膜ができている場合は図の 5－3－1 が充分にブレッドロードに沿った強度分布を説明している。

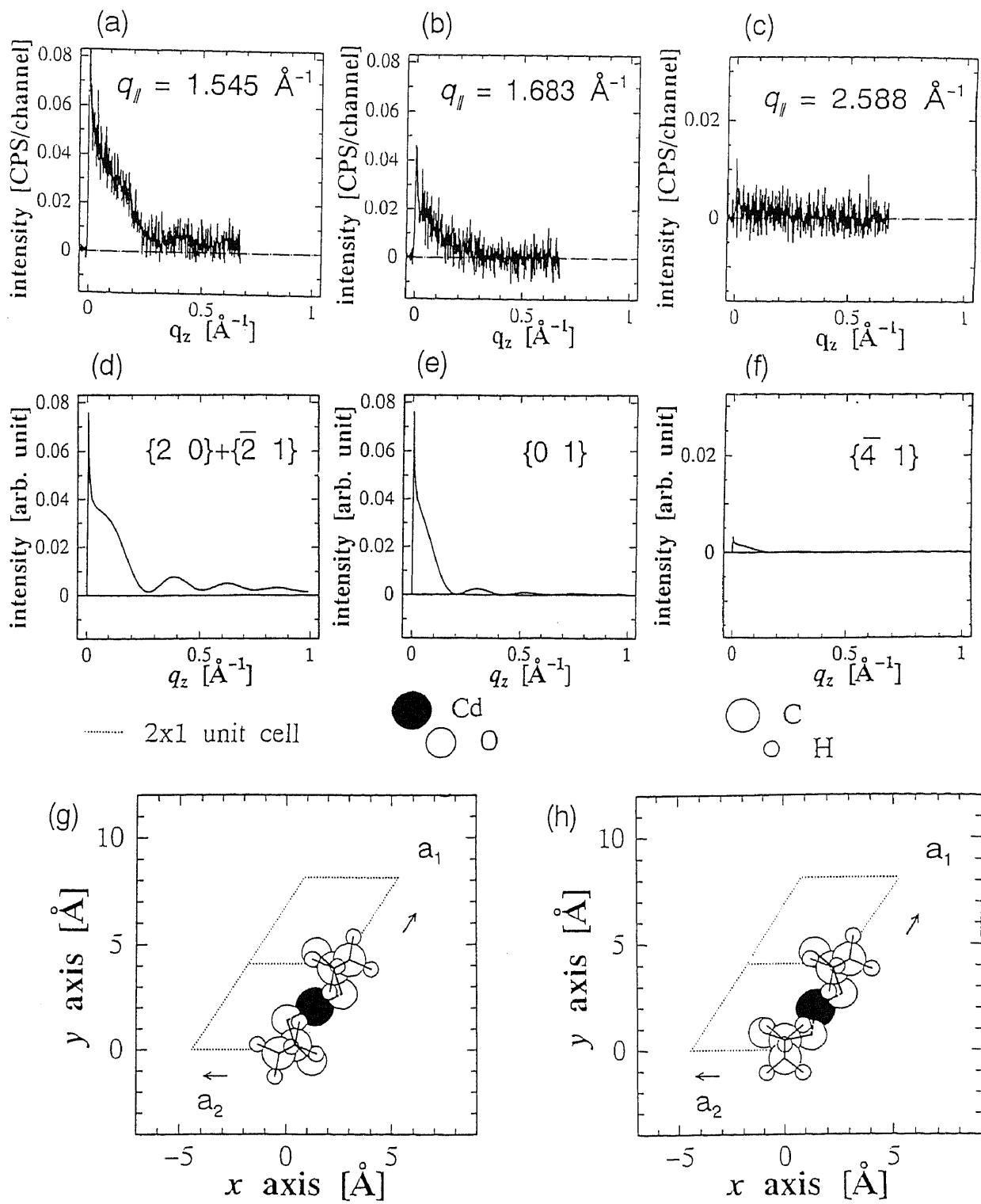


図 5-3-1 pH 無調整（弱酸性）、温度 20.0 °C、表面圧 48 mN/m の場合の
プラックロッドに沿った回折光分布と説明することのできる構造。
二つのエイコサン酸が a_1 軸上にある二石鹼構造。

第6章

結論

6-1 結論	86
6-2 将来の研究	88

第6－1節 結論

斜入射回折法によるブレックロッドに沿った回折光強度分布の測定を、カドミウム水溶液上のエイコサン酸の膜に対して行なった。モデル計算では、エイコサン酸の膜からの回折光と下につく金属イオンからの回折光との干渉効果を考えた。実験によってえられたブレックロッドに沿った回折光の強度分布とモデル計算とを比較する事によって、単分子膜をつくるエイコサン酸の分子と下につくカドミウムイオンの相対的な位置を決定する方法を示すことができた。

石鹼構造は全て明確に決定するわけではないが、回折強度が強く出た構造については構造について議論できた。pH無調整（弱酸性）水溶液で常温 20.0 °C のまま、表面圧を徐々に高くしていき、48 mN/m くらいの高い表面圧のとき、カドミウム水溶液上のエイコサン酸は、二石鹼構造を形成する、図 6-1-1 参照。二つのエイコサン酸の充填構造は、互いに矢絣状なのか、平行なのかといったことはこの方法では区別できなかった。この研究によってわかったことは次のことである。単位格子は水平面内で鈍角二等辺三角形を二つ合わせた形であり、二石鹼構造は長い方の辺の上にあり、カドミウムは二つのエイコサン酸分子の中央下にある。中央からカドミウムがそれた場合でも、その位置の変位は約 1 Å の程度である、ということがはじめてわかった。石鹼構造の解明のみならず、単位格子の長い方の辺と同じ方向に石鹼構造があることまでがわかったことは特筆すべきことである。

表面圧や pH、水温といった、親水基の解離度をかえると、ブレックロッドに沿った回折光の強度分布が異なることがあった。ブレックロッドに沿った回折光の強度分布はエイコサン酸分子と下の金属イオンとが異なる石鹼構造や相対的位置をもって説明されるべきであり、親水基の解離度によって、他の石鹼構造やイオンの相対的位置が存在することが考えられる。また、膜の数日に渡る経時変化も、ブレックロッドに沿った回折光の強度分布を変化させるため、膜の構造の変化を生じさせていると考えられる。

統計精度のよい測定を行なえば、他のブレックロッドに沿った回折光の強度分布について、明かなことが言えるようになるだろう。

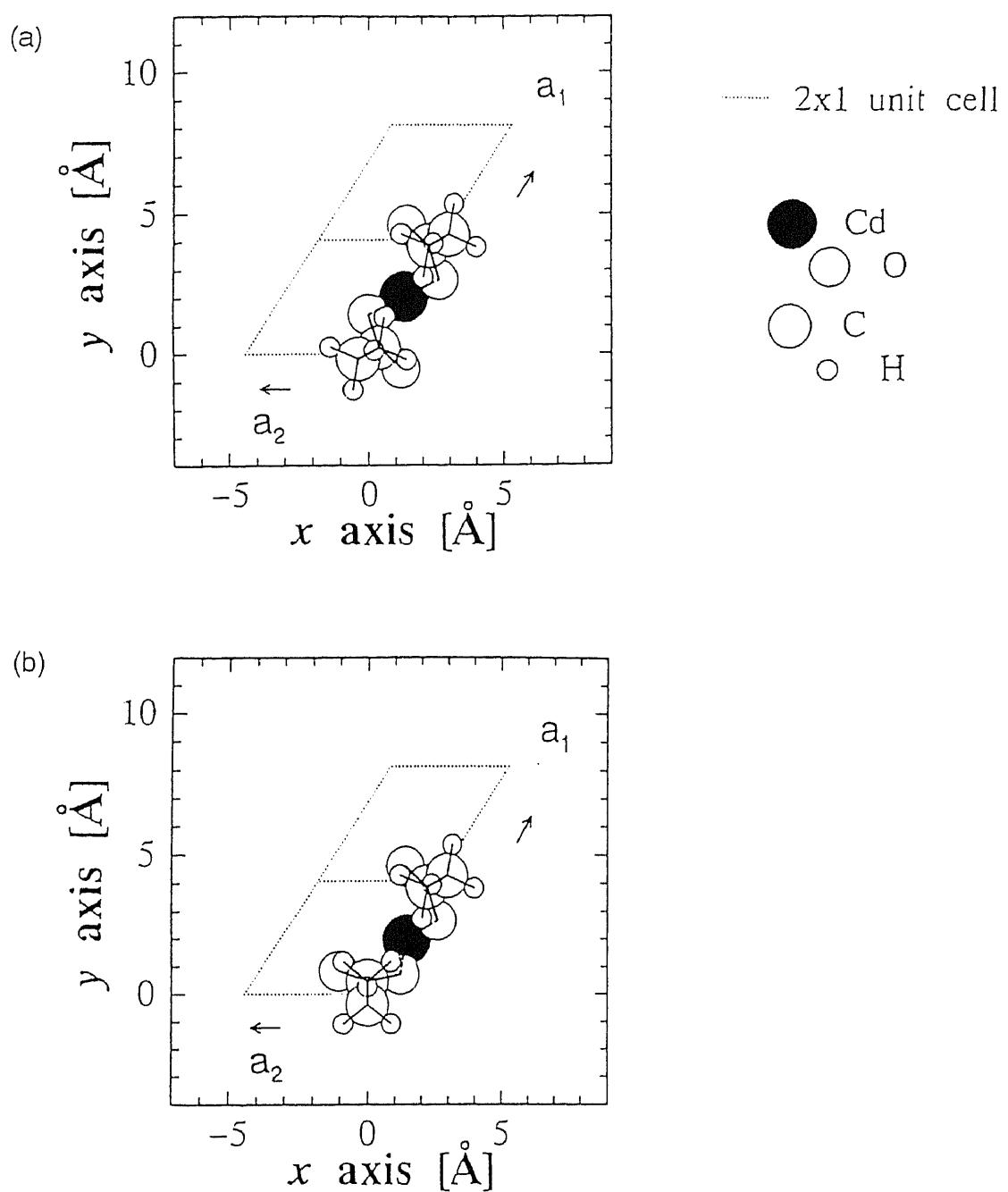


図 6-1-1 常温 20.0 °C、pH無調整（弱酸性）、表面圧 48 mN/m のエイコサン酸カドミウムのつくる二石鹼構造。

第6－2節 将来の研究

水面上の単分子膜をつくる分子と下のカドミウムからの干渉効果を考慮した、棒状回折光の精密な解析法による分子構造の決定、下の金属イオンの位置の議論には、新しい可能性とともに、限界のあることもわかった。更に強い線源を用いたり、回折光を取り込む時間を多くとるなどして、統計精度を高めることによって、精密な強度分布の比較が必要である。また、他の測定法と組み合わせることによって、構造決定ができなかった状態のものまで、構造が議論できるようになる。たとえば、金属イオンのX線に対しての吸収端の前後の波長で、それぞれブレッゲロッドに沿った回折光の強度分布を測定し、下の金属イオンの情報を強調して測定する方法が考えられる。下の金属イオンに注目して、DAFS [42] や蛍光 XAFS [22] といった局所構造解析と併用することも有効であると思われる。

謝　　辞

本研究の全般にわたり、総合的にご指導下さいました高エネルギー物理学研究所放射光実験施設、総合研究大学院大学数物科学研究科の指導教官松下正教授に深く感謝いたします。また、本論文を査読して頂き主査をして下さった飯田厚夫助教授、審査された下村理教授、大隅一政教授、雨宮慶幸助教授、名古屋大学工学部の八田一郎教授に深く感謝いたします。

実験するにあたりビームライン16Xの利用に際して、このラインの共同利用の方々と質の高い情報の交換ができたことを感謝しています。高エネルギー物理学研究所放射光実験施設の竹下邦和助手。名古屋大学工学部の栗原和枝助教授には新しい水槽と制御装置の作製、 $\Pi-\text{\AA}$ 等温線の解釈、ディスカッションや多くの有益なご助言を頂きました。神戸製鋼の古川行人さんには解析法や測定のソフトウェアについてお世話になりました。東京大学理学部の島田敏宏助手には多くの有益なご助言を頂きました。測定器をお借りした理化学研究所大型放射光施設計画推進本部の山岡人志研究員をはじめ皆様には激励と励ましを受けたことも含め、感謝しています。

本論文の作製にあたり、高エネルギー物理学研究所の研究協力課共同利用第四係の戸叶雅秋さん島根達也さん横江寿子さん河西豊さんらにも、たいへんお世話になりました。

つくばの学生生活を共にし、励ましや刺激を与えて下さった学友、先輩後輩、古本（捷）機工株式会社の古本捷治社長に感謝しています。

特別研究性として受け入れて下さり、ご指導や経済的援助をご配慮下さった日本原子力研究所大型放射光施設計画推進室の大野英雄室長、原見太幹次長をはじめとするこのグループの皆様に感謝しています。また日本育英会からの奨学金により研究に専念する事ができました。どうもありがとうございました。

参考文献

1. 福田清成、加藤貞二、中原弘雄、柴崎芳夫、「超薄分子組織膜の科学－単分子膜からLB膜へ－」 講談社サイエンティフィク (1993)
2. Hans Kuhn, „Energieübertragung in monomolekularen Schichten“, *Naturwissenschaften*, **54**, 429– (1967)
3. 杉道夫、「応用物理」応用物理学 63、1049 (1994)
4. 鈴木洋、「界面と界面活性物質」第3、4章、産業図書 (1990)
5. 日本化学会編、「化学便覧基礎編」改訂2版、第6章、丸善 (1975)
6. 畠一夫、「有機化合物の命名」、第6章、培風館、1971
7. J. Garnaes, N. B. Larsen, T. Bjørnholm, M. Jørgensen, K. Kjaer, J. Als-Nielsen, J. F. Jørgensen, J. A. Zasadzinski; "Langmuir-Blodgett Films of a Functionalized Molecule with Cross-Sectional Mismatch Between Head and Tail", *Science*, **264**, 1301–1304 (1994)
8. Mehran Yazdanian, Hyuk Yu and George Zografi, *Langmuir* **1990**, *6*, 1093–1098; "Ionic Interactions of Fatty Acid Monolayers at the Air/Water Interface"
9. Tunetaka Sasaki, Ryôhei Matuura, *Bull. Jpn. Chem. Soc.* **1951**, *24*, 274–278; "Studies on Monomolecular Films. VII. The Effect of Metallic Ions on the Monomolecular Film of Stearic Acid"

10. J. A. Spink, J. V. Sanders, *Trans. Faraday Soc.* 1955, 51, 1154–1165; "SOAP FORMATION IN MONOMOLECULAR FILMS ON AQUEOUS SOLUTIONS"
11. 八田一郎 (私的通信)
12. K. B. Blodgett and I. Langmuir, *Phys. Rev.* 1937, 51, 964;
13. H. Zabel, I. K. Robinson (Eds.), "Surface X-Ray and Neutron Scattering", Springer Proceedings in Physics 61, Springer-Verlag, Berlin, (1992)
14. Sharon Grayer Wolf, Moshe Deutsch, Ehud M. Landau, Meir Lahav, Leslie Leiserowitz, Kristian Kjaer, Jens Als-Nielsen, *Science*, 1988, 242, 1286–1290; "A synchrotron X-ray Study of a Solid–Solid Phase Transition in a Two-Dimensional Crystal".
15. F. Leveiller, D. Jacquemain, M. Lahav, L. Leiserowitz, M. Deutsch, K. Kjaer, and J. Als-Nielsen, *Science*, 1991, 252, 1532–1536, "Crystallinity of the Double Layer of Cadmium Arachidate Films at the Water Surface".
16. B. Lin, T. M. Bohanon, M. C. Shih and P. Dutta, *Langmuir*, 1990, 6, 1665–1667; "X-ray Diffraction Studies of the Effects of Ca^{2+} and Cu^{2+} on Langmuir Monolayers of Heneicosanoic Acid".
17. 松下正、飯田厚夫、斎藤和裕、応用物理、第 60 卷 第 10 号、1991、1010–1013 頁、
「表面 X 線回折法による水面上单分子膜の構造研究」
(Tadashi Matsushita, Atsuo Iida and Kazuhiro Saito, *Ouyou Butsuri*

1991, 60, 1010–1013; "X-ray diffraction studies of Langmuir monolayers on the surface of water" (in Japanese).)

18. Tadashi Matsushita, Atsuo Iida, Kunikazu Takeshita Kazuhiro Saito, Shin-ichi Kuroda, Hiroyuki Oyanagi, Michio Sugi and Yukito Furukawa, *Japanese Journal of Applied Physics*, 1991, Vol. 30, No. 9B, L1674–L1677; "Grazing Incidence X-Ray Diffraction Study of Arachidic Acid Monolayer on Cyanine Dye Aqueous Solution"
19. D. Jacquemain, S. Grayer Wolf, F. Leveiller, M. Lahav, L. Leiserowitz, M. Deutsch, K. Kjaer, and J. Als-Nielsen, *J. Am. Chem. Soc.*, 1990, 112, 7724–7736, "Dynamics of Two-Dimentionall Self–Aggregation: Pressure and pH–Induced Structural Changes in a Fluorocarbon Amphiphile at Liquid–Air Interfaces. An X-ray Synchrotron Study".
20. M. J. Grundy, R. M. Richardson and S. J. Roser, *Thin Solid Films*, 1988, 159, 43–52, "X-RAY AND NEUTRON REFLECTIVITY FROM SPREAD MONOLAYERS".
21. J. Daillant, L. Bosio, J. J. Benattar and J. Meunier, *Europhys. Lett.*, 1989, 8 (5), 453–458, "Capillary Waves and Bending Elasticity of Monolayers on Water Studied by X-Ray Reflectivity as a function of Surface Pressure".
22. J. M. Bloch, W. B. Yun, X. Yang, M. Ramanathan, P. A. Montano, and C. Capasso, *Physical Review Letters*, 1988, 61, 2941–2944, "Absorption of Counterions to a Stearate Monolayer Spread at the Water–Air Interface: A Synchrotron X-Ray Study".

23. Franck Leveiller, Christine Böhm, Didier Jacquemain, Helmuth Möhwald, Leslie Leiserowitz, Kristian Kjaer, and Jens Als-Nielsen, *Langmuir*, 1994, 10, 819–829, "Two-Dimensional Crystal Structure of Cadmium Arachidate Studied by Synchrotron X-ray Diffraction and Reflectivity".
24. Franck Leveiller, Didier Jacquemain, Leslie Leiserowitz, Kristian Kjaer, and Jens Als-Nielsen, *J. Phys. Chem.*, 1992, 96, 10380–10389, "Toward a Determination at Near Atomic Resolution of Two-Dimensional Crystal Structures of Amphiphilic Molecules on the Water Surface. A study Based on Grazing Incidence Synchrotron X-ray Diffraction and Lattice Energy Calculations".
25. C. Böhm, F. Leveiller, D. Jacquemain, H. Möhwald, K. Kjaer, J. Als-Nielsen, I. Weissbuch, and L. Leiserowitz, *Langmuir*, 1994, 10, 830–836, "Packing Characteristics of Crystalline Monolayers of Fatty Acid Salts, at the Air–Solution Interface, Studied by Grazing Incidence X-ray Diffraction".
26. Helmut Dosch, "Critical Phenomena at Surfaces and Interfaces", Springer–Verlag, Berlin (1992)
27. R. Feidenhans'l, *Surface Science Reports*, 10 (1989), 105–188; "Surface Structure Determination by X-ray Diffraction".
28. W. Schommers and P. von Blanckenhagen, "Structure and Dynamics of Surfaces II", Springer–Verlag, Berlin (1987)
29. 高山 透、日野谷重晴、「視斜角入射X線回折法とその応用」日本金属学会会報 第31巻 第8号 (1992)

30. Toshihiro Shimada, Yukito Furukawa, Etsuo Arakawa, Kunikazu Takeshita, Tadashi Matsushita, Hideki Yamamoto and Atsushi Koma; "Structure Determination of Ultrathin NbSe₂ Films By Grazing Incidence X-ray Diffraction"; *Solid State Communications.*, **89**, 583 (1994).
31. Toshihiro Shimada, Hiroyuki Nishikawa, Hideki Yamamoto, Atsushi Koma, Yukito Furukawa, Etsuo Arakawa, Kunikazu Takeshita and Tadashi Matsushita; "Polytypes and Growth Mechanism of Ultrathin Epitaxial Films of Layered Materials Studied with Grazing Incidence X-ray Diffraction"; *Thin Solid Films*, (to be submitted).
32. INTERNATIONAL TABLES FOR X-RAY CRYSTALLOGRAPHY,
VOL. III; THE INTERNATIONAL UNION OF CRYSTALLOGRAPHY,
THE KYNOCH PRESS, BIRMINGHAM, ENGLAND, 1968
33. S. R. Andrews and R. A. Cowley, *J. Phys. C: Solid State Phys.*, **18** (1985) 6427–6439, "Scattering of x-rays from crystal surfaces".
34. Yasuharu Kashihara, Kazuo Kawamura, Nobuo Kashiwagura and Jimpei Harada, *Japanese Journal of Applied Physics*, **26**, 1987, L1029–L1031, "Atomic Displacements at Surface of Si-Wafer(111)".
35. Héctor. D. Abruña, *ELECTROCHEMICAL INTERFACES: MODERN TECHNIQUES FOR IN-SITU INTERFACE CHARACTERIZATION*, 1991 VCH Publishers, Inc., Chap. 2, Michael F. Toney and Owen R. Melroy, "SURFACE X-RAY SCATTERING"
36. 菊田惺志、「原子構造 – X線による解析 –」、表面科学 第10巻 第10号

(1989) 666-675頁

37. 高橋敏男、中谷信一郎、「X線解析法による Si(111)($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30° -Ag 構造の解析」、表面科学 第13巻 第1号 (1992) 2-9頁
38. T. Matsushita, H. Maezawa, T. Ishikawa, M. Nomura, A. Nakagawa, A. Mikuni, Y. Muramatsu, Y. Satow, T. Kosuge, S. Sato, T. Koide, N. Kanaya, S. Asaoka and I. Nagakura, *Rev. Sci. Instrum.* **1989**, *60*(7), 1874-1876; "New multipole wiggler/undulator beamline (BL-16) at the Photon Factory"
39. Tsuneharu Koide, Shigeru Sato, Noriochi Kanaya and Seiji Asaoka, *Rev. Sci. Instrum.* **1989**, *60*(7), 1877-0000; "Design and construction of the front end of the 53-pole wiggler/undulator beamline"
40. T. Oversluizen, T. Matsushita, T. Ishikawa, P. M. Stefan, S. Sharma and A. Mikuni, *Rev. Sci. Instrum.* **1989**, *60*(7), 1493-1500; "Performance of a directly water-cooled silicon crystal for use in high-power synchrotron radiation applications"
41. 梶山千里、「単分子膜の新しい分類体系化と低欠陥LB膜の構築」、LB膜技術研究部会の第40回定例会資料より、日本工業技術振興協会、平成6年(1994)
42. 水木純一郎、「新しい局所構造解析法『回折XAFS(DAFS)』」、放射光、1993年、第6巻第3号、309-322頁

その他の文献

GID 実験

Anibal A. Acero, Mengyang Li, Binhu Lin, and Stuart A. Rice; Michel Goldmann, Issam Ben Azouz, Anne Goudot, and Francis Rondelez, *J. Chem. Phys.* **99**, (1993) 7214–7220; "Molecular Packing in water supported monolayers of $F(CF_2)_{11}COOH$ and $F(CF_2)_{10}CH_2COOH$ "

K. Kjaer, J. Als-Nielsen, C. A. Helm, P. Tippman-Krayer, and H. Möhwald, *J. Phys. Chem.* **1989**, *93*, 3200–3206; "Synchrotron X-ray Diffraction and Reflection Studies of Arachidic Acid Monolayers at the Air-Water Interface".

Tadashi Matsushita and Victor Rehn, Editors, *Two-Dimentional Semiconductor Research using Synchrotron Radiation: 2D(SR)².*, Proceedings of the first international workshop, April 1994.

W. Schommers and P. von Blanckenhagen, "Structure and Dynamics of Surfaces II", Springer-Verlag, Berlin (1987)

Michael F. Toney and David G. Wiesler, *Acta Cryst.* (1993). **A49**, 624–642; "Instrumental Effects on Measurements of Surface X-ray Diffraction Rods: Resolution Function and Active Sample Area".

単分子膜と水中のイオンとの相互作用

G. L. Gaines, "Insoluble Monolayers at Liquid-Gas Interfaces", Interscience: New York (1966)

M. R. Buhaenko, M. J. Grundy, R. M. Richardson, S. J. Roser, *Thin*

Solid Films, **1988**, 159, 253;

Attilio Cesàro, Franco Delben and Sergio Paoletti, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **1988**, 84, 2573–2584; "Interaction of Divalent Cations with Polyuronates"

J. W. Ellis, J. L. Pauley, *J. Colloid Sci.*, 19, 755 (1964);

W. D. Harkins and R. J. Myers, *Nature*, 139, 367 (1937);

W. D. Harkins and E. Boyd, *J. Phys. Chem.*, 45, 20 (1941);

K. Kjaer, J. Als-Nielsen, C. A. Helm, P. Tippman-Krayer and H. Möhwald, *J. Phys. Chem.* **1989**, 93, 3200;

Rudolf Kohn, *Carbohydr. Res.*, **1987**, 160, 343–353; "BINDING OF DIVALENT CATIONS TO ORIGOMERIC FRAGMENTS OF PECTIN"

I. Langmuir and V. J. Schaefer, *J. Am. Chem. Soc.*, 59, 2400 (1937);

I. Langmuir and V. J. Schaefer, *J. Am. Chem. Soc.*, 58, 284 (1936);

D. A. Outka, J. Stöhr, J. P. Rabe, J. D. Swalen, H. H. Rotermund, *Phys. Rev. Lett.* **1987**, 59, 1321;

J. G. Petrov, I. Kuleff, D. Patikanov, *J. Colloid Interface Sci.*, 88, 29 (1982);

単分子膜の親水基の解説

E. Buncel, T. Durst, "Comprehensive Carbanion Chemistry", Elsevier,

New York (1980).

D. J. Cram, "Fundamentals of Carbanion Chemistry", Academic, New York (1965).

J. Hine, "Phys. Org. Chem.", Ch. 10.

C. K. Ingold, "Struct. and Mech.", Ch. X.

J. R. Jones, 'Acidities of Carbon Acids', *Quart. Revs. (London)*, **25**, 365 (1971).

M. Saltzman, 'Arthur Lapworth : The Genesis of Reaction Mechanism', *J. Chem. Educ.*, **49**, 750 (1972).

J. C. Stowell, "Carbanions in Organic Synthesis", Wiley, New York (1979).

G. W. Wheland, "Adv. Org. Chem.", Ch. 14.

IRによる実験

Joseph T. Buontempo and Stuart A. Rice, *J. Chem. Phys.* **99**, (1993) 7030–7037; "Infrared external reflection spectroscopic studies of phase transitions in Langmuir monolayers of stearyl alcohol".

XAFS

J. P. Rabe, J. D. Swalen, D. A. Outka and J. Stöhr, *Thin Solid Films*, **159** (1988) 275–283; "NEAR-EDGE X-RAY ABSORPTION FINE STRUCTURE STUDIES OF ORIENTED MOLECULAR CHAINS IN POLYETHYLENE AND LANGMUIR-BLODGETT MONOLAYERS ON

Si(111)"

单分子膜の構造に関する理論計算

Jonathan Harris and Stuart A. Rice, *J. Chem. Phys.* **89**(9), (1988) 5898–5908; "A molecular dynamics study of the structure of a model Langmuir monolayer of amphiphile molecules".

Nancy Collazo, Seokmin Shin, and Stuart A. Rice, *J. Chem. Phys.* **96**(6), (1992) 4735–4742; "Molecular-dynamics studies of the structure and properties of monolayers of perfluorinated amphiphile".

S. Karaborni, *Langmuir*, **1993**, 9, 1334–1343, "Molecular Dynamics Simulations of Long-Chain Amphiphilic Molecules in Langmuir Monolayers".

Jun Gao and Stuart A. Rice, *J. Chem. Phys.* **99**, (1993) 7020–7029; "Intermediate ordering in a liquid supported monolayer: A molecular dynamics study".

付 錄

付録-1 回折球と回折光の幾何学的関係	102
付録-2 二次元粉末結晶からの積分強度	111
付録-3 装置関数によるたたみ込み	120
文献	111
	101

付録 第1節 回折球と回折光の幾何学的関係

逆空間におけるデバイ環、ブラッグロッドと単結晶での第一ラウエゾーンの幾何学的一般事項をここにまとめる。斜入射X線回折法ではこれら三種類の回折光がそれぞれの方向に測定される。我々は、回折光を見たとき上記のどれに相当するものかを判断し、単分子膜からの光と三次元構造からの光とを区別する必要がある。

測定との対応は単分子膜面内の回折角が Φ 、位置敏感比例計数管のチャンネルは、 $\tan \alpha_f$ にあたる。文献 13 も参照。

《デバイ環の $\alpha_f-\Phi$ 平面での軌跡》

逆空間の原点を O_R とする。入射X線の波数ベクトルは q_z-q_x の平面内にあるとし水面に垂直な方向を q_z とする。回折球の原点、 O_r の座標は以下のように表せる。

$$\begin{pmatrix} -\overline{O_r O_R} \cos \alpha_i \\ 0 \\ \overline{O_r O_R} \sin \alpha_i \end{pmatrix} \quad \text{付録-1-1}$$

逆格子ベクトルの水平面内 (q_x-q_y 平面内) の成分 q_{\parallel} が $-q_y$ となす角度を θ という助変数で表すとき、回折球と逆格子点の交わる点を A とすると、この座標 (Q_x , Q_y , Q_z) は、

$$\begin{pmatrix} \overline{O_r A} \cos \theta \sin \alpha_i - \overline{O_r O_R} \cos \alpha_i \\ \overline{O_r A} \sin \theta \\ \overline{O_r A} \cos \theta \cos \alpha_i + \overline{O_r O_R} \sin \alpha_i \end{pmatrix} \equiv \begin{pmatrix} Q_x \\ Q_y \\ Q_z \end{pmatrix} \quad \text{付録-1-2}$$

となる。ゆえに、助変数 θ の回折波の波数ベクトル k は、

$$\begin{pmatrix} Q_x + k \cos \alpha_i \\ Q_y \\ Q_z - k \sin \alpha_i \end{pmatrix} \quad \text{付録-1-3}$$

である。 θ の回折波の水平成分と q_x のなす角 Φ は内積の公式から、

$$\begin{pmatrix} Q_x + k \cos \alpha_i \\ Q_y \\ 0 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} = \sqrt{(Q_x + k \cos \alpha_i)^2 + Q_y^2} \cos \Phi \quad \text{付録-1-4}$$

$$\therefore \cos \Phi = \frac{Q_x + k \cos \alpha_i}{\sqrt{(Q_x + k \cos \alpha_i)^2 + Q_y^2}} \quad \text{付録-1-5}$$

また、 $\tan \alpha_f$ は、

$$\tan \alpha_f = \frac{Q_z - k \sin \alpha_i}{\sqrt{(Q_x + k \cos \alpha_i)^2 + Q_y^2}} \quad \text{付録-1-6}$$

と表すことができる。

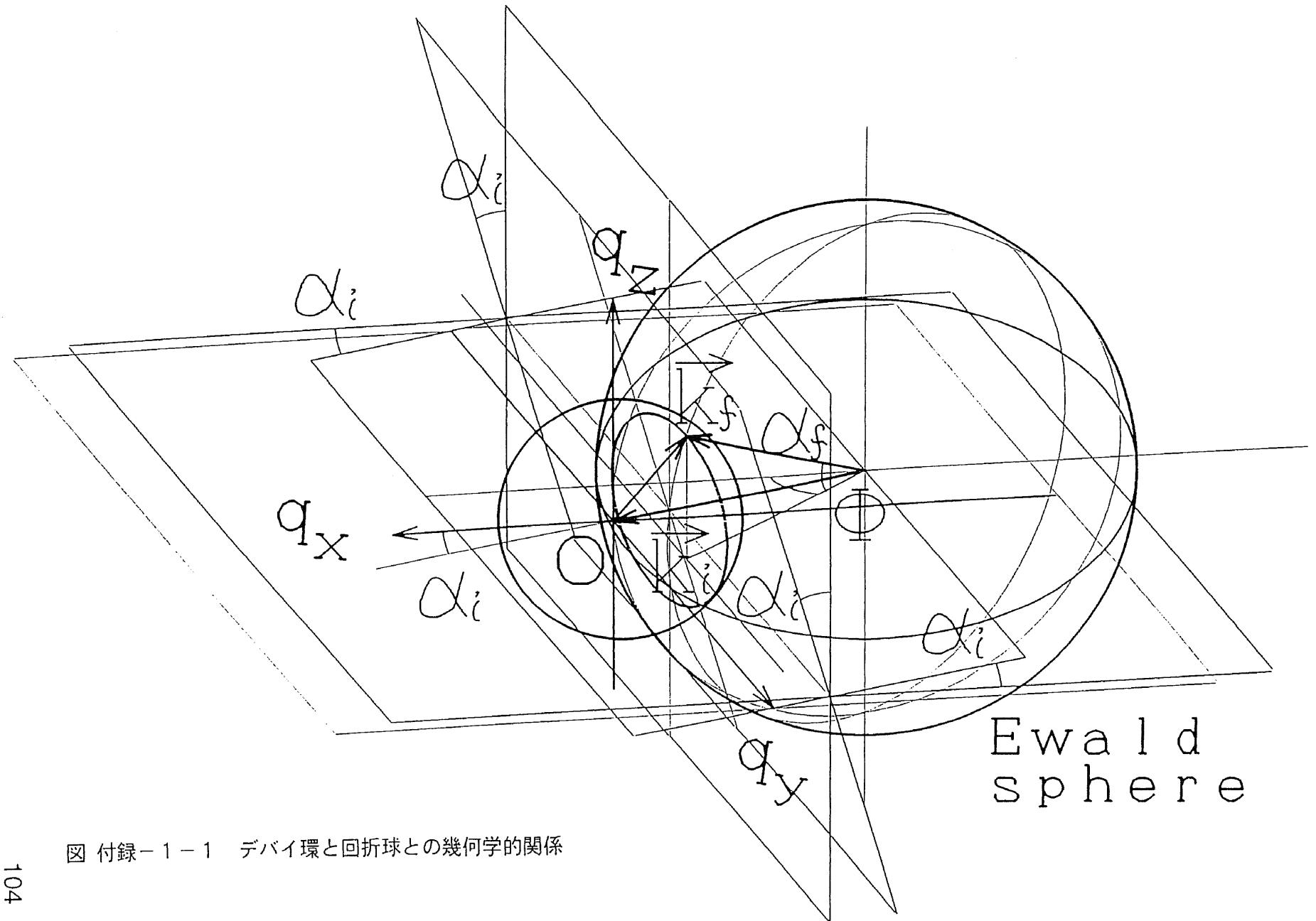


図 付録-1-1 デバイ環と回折球との幾何学的関係

《ブレックロッドの $\alpha_f - \Phi$ 平面での軌跡》

座標系のとり方や記号はデバイ環の時と同じである。余弦の定理より、

$$(k \cos \alpha_i)^2 + (k \cos \alpha_f)^2 = q_{\parallel}^2 + 2 (k \cos \alpha_i) (k \cos \alpha_f) \cos \Phi \quad \text{付録-1-7}$$

幾何学的に、

$$\begin{cases} k \cos \alpha_f \sin \Phi = q_{\parallel} \cos \theta \\ k \cos \alpha_f \cos \Phi + q_{\parallel} \sin \theta = k \cos \alpha_i \\ \sin \theta_B = \frac{q_{\parallel}}{2 k \cos \alpha_i} \end{cases} \quad \text{付録-1-8}$$

これらから、 q_{\parallel} を消去すると以下のようになる。

$$\begin{cases} \cos^2 \alpha_f = (4 \cos \alpha_i \sin^2 \theta_B + 2 \cos \alpha_f \cos \Phi - \cos \alpha_i) \cos \alpha_i \\ \cos \alpha_f \cos \Phi = (1 - 2 \sin \theta_B \sin \theta) \cos \alpha_i \end{cases} \quad \text{付録-1-9}$$

Φ と α_f の二次方程式が得られ、これらより以下の関係が得られる。

$$\begin{cases} \sin \alpha_f = \sqrt{\sin^2 \alpha_i - 4 \cos^2 \alpha_i \sin \theta_B (\sin \theta_B - \sin \theta)} \\ \sin \Phi = \frac{2 \sin \theta_B \cos \theta}{\sqrt{1 + 4 \sin \theta_B (\sin \theta_B - \sin \theta)}} \end{cases} \quad \text{付録-1-10}$$

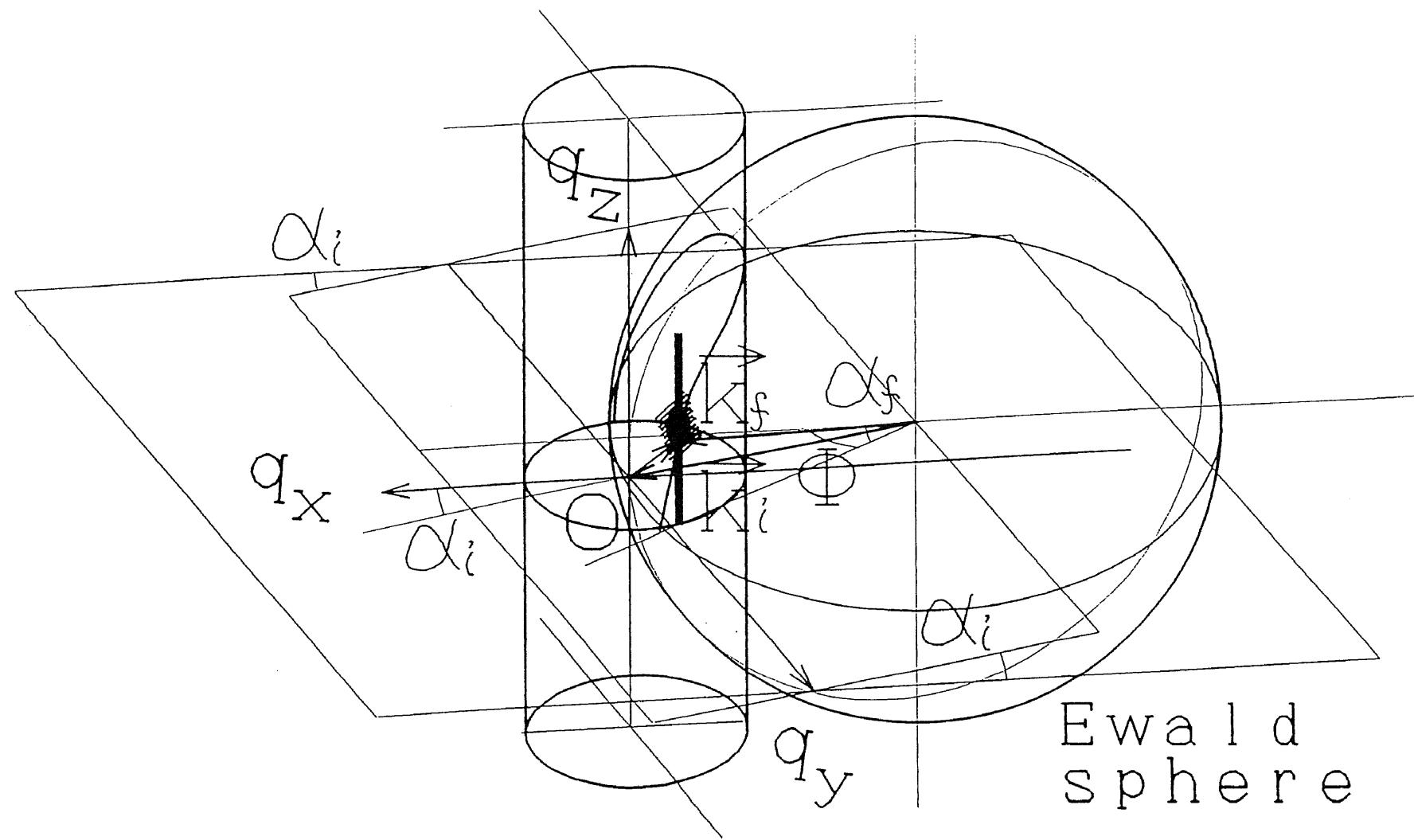


図 付録-1-2 ブラックロッドと回折球との幾何学的関係

《第一ラウエゾーンの α_f - Φ 平面での軌跡》

第一ラウエゾーン上の棒状の逆格子点、ストリーク、が並ぶ平面 P を考える。始点を回折球の中心に持った入射 X 線の波数ベクトル k_i が、平面 P 内を貫通する点 Q がある。この点 Q と第一ラウエゾーン上のストリークが交わる点 S を結ぶ線分 QS と k_i がなす角を Φ_0 とする。線分 QS の長さを R とすると、

$$k \sin \Phi_0 = R , \quad \text{付録-1-11}$$

また、出射角 α_f との関係は、線分 QS が q_y となす角を助変数 θ とおくと、

$$k \sin \alpha_f = R \sin \theta , \quad \text{付録-1-12}$$

ゆえに、R と k を消去すると、

$$\sin \alpha_f = \frac{R \sin \theta}{k} = \sin \Phi_0 \sin \theta \quad \text{付録-1-13}$$

第一ラウエゾーンに対する Φ は、

$$\begin{aligned} k \cos \alpha_f \sin \Phi &= R \cos \theta \\ &= k \sin \Phi_0 \cos \theta , \end{aligned} \quad \text{付録-1-14}$$

より、R と k を消去すると求める関係が得られる。

$$\cos \alpha_f \sin \Phi = \sin \Phi_0 \cos \theta \quad \text{付録-1-15}$$

$$\therefore \sin \Phi = \frac{\sin \Phi_0 \cos \theta}{\cos \alpha_f} . \quad \text{付録-1-16}$$

第一ラウエゾーンは単結晶表面にて観察される [A1、A2、A3、A4]。水面上の单分子膜のような二次元的な粉末結晶からは逆格子点のそれぞれが長く伸びるはずである。ここではこの伸びる方向については考えないで、超格子の反射の出現する位置を計算する式を載せた。

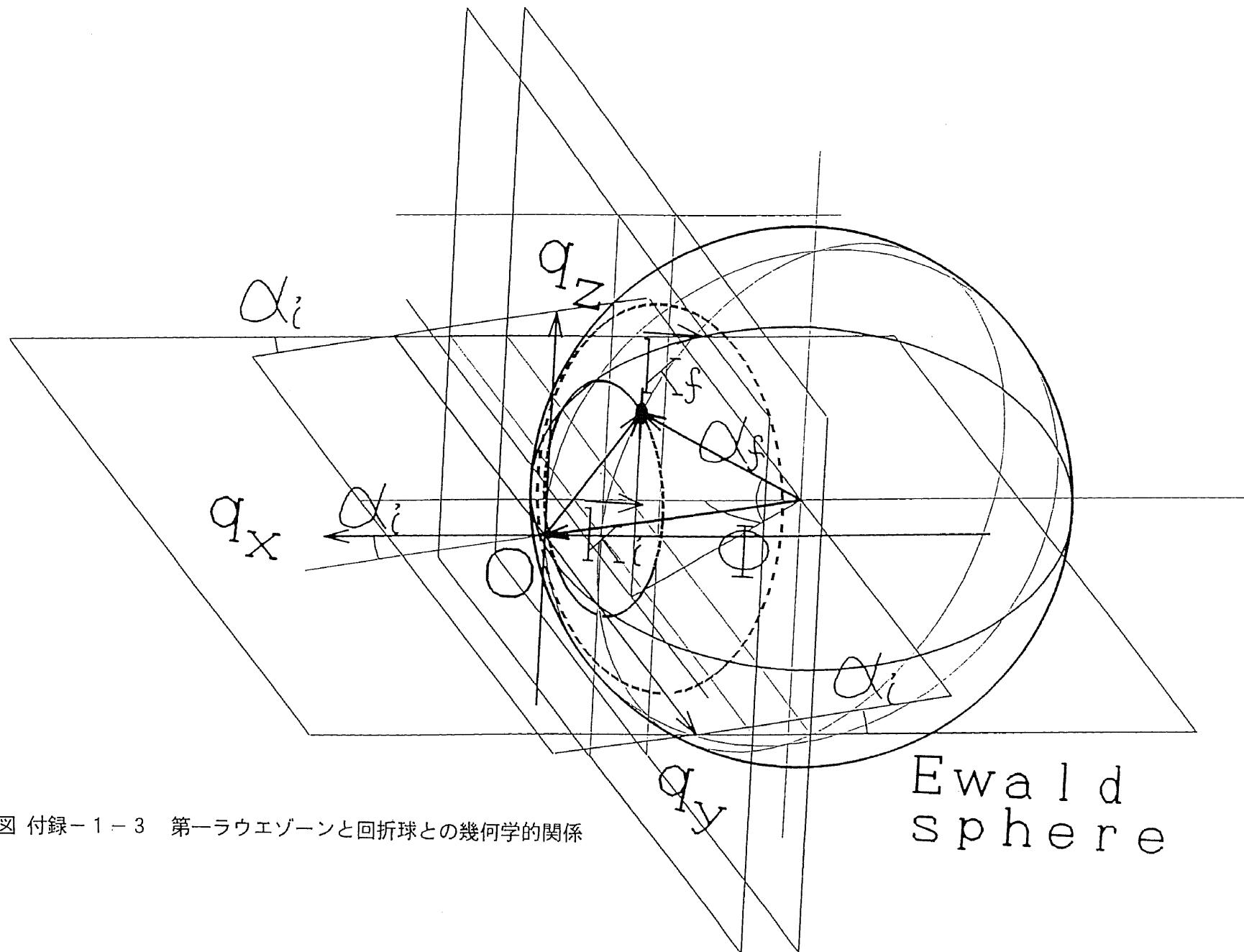


図 付録-1-3 第一ラウエゾーンと回折球との幾何学的関係

《回折光の Φ および $\tan \alpha_f$ のまとめ》

助変数を θ とすると、デバイ環、

$$\left. \begin{aligned} \Phi &= \text{Arccos} \left\{ \frac{\varrho_x + k \cos \alpha_i}{\sqrt{(\varrho_x + k \cos \alpha_i)^2 + \varrho_y^2}} \right\} \\ \tan \alpha_f &= \frac{\varrho_z - k \sin \alpha_i}{\sqrt{(\varrho_x + k \cos \alpha_i)^2 + \varrho_y^2}} \\ \begin{pmatrix} \varrho_x \\ \varrho_y \\ \varrho_z \end{pmatrix} &= \begin{pmatrix} \overline{O_I O} \cos \theta \sin \alpha_i - \overline{O_I O_R} \cos \alpha_i \\ \overline{O_I O} \sin \theta \\ \overline{O_I O} \cos \theta \cos \alpha_i + \overline{O_I O_R} \sin \alpha_i \end{pmatrix} \end{aligned} \right\}, \quad \text{付録-1-17}$$

プラッグロッド、

$$\left. \begin{aligned} \Phi &= \text{Arcsin} \left\{ \frac{2 \sin \theta_B \cos \theta}{\sqrt{1 + 4 \sin \theta_B (\sin \theta_B - \sin \theta)}} \right\} \\ \tan \alpha_f &= \tan \text{Arcsin} \left\{ \sqrt{\sin^2 \alpha_i - 4 \cos^2 \alpha_i \sin \theta_B (\sin \theta_B - \sin \theta)} \right\} \end{aligned} \right\}, \quad \text{付録-1-18}$$

第一ラウエゾーン、

$$\left. \begin{aligned} \Phi &= \text{Arcsin} \left\{ \frac{\sin \Phi_0 \sin \theta}{\cos \text{Arcsin} (\sin \Phi_0 \sin \theta)} \right\} \\ \tan \alpha_f &= \tan \text{Arcsin} (\sin \Phi_0 \sin \theta) \end{aligned} \right\}, \quad \text{付録-1-19}$$

と表せる。図 付録 1-1-4 にデバイ環、プラッグロッド、第一ラウエゾーンの、測定される軌跡の例を載せた。プラッグ棒と他は測定されるときの軌跡の違いによって区別できる。

----- PSPC の窓の上限線
 ----- 出射角 $\alpha_f = \alpha_c$ の線
 ----- PSPC の窓の下限線
 —— ブラックロッドに沿った回折光の現れる軌跡
 —— デバイ環に沿った回折光の現れる軌跡
 —○— 第一ラウエゾーンに沿った回折光の現れる軌跡

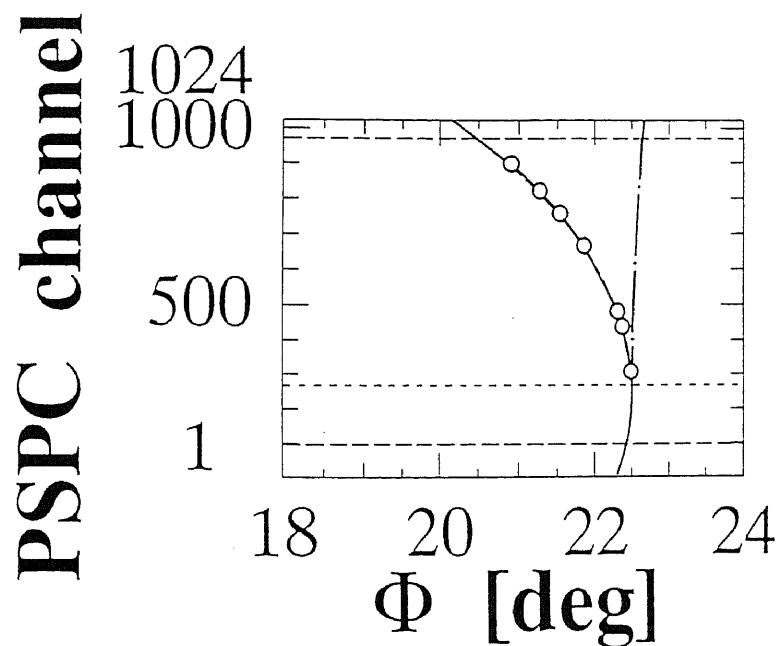


図 付録 1 - 1 - 4 デバイ環、ブラックロッド、第一ラウエゾーンの測定される軌跡の例。いずれも $\Phi (\alpha_c) = 22.5$ 度にて計算した。

付録 第2節 二次元粉末結晶からの積分強度

二次元の構造因子は、

$$F_{hk}(q_z) = \sum_j f_j e^{i(\vec{q}_{hk} \cdot \vec{r}_{x_j y_j} + q_z z_j)}, \quad \text{付録-2-1}$$

と表せる。ここで f_j は単位格子内の j 番目の原子についての原子散乱因子で、 z_j は水面に垂直な方向に沿った原子座標である。 f_j のそれぞれに対して位相の項を掛けて単位格子内の全原子について和をとった形で、基本的には三次元の構造因子と変わらない。 z_j は縦方向に沿った原子座標である。ミラー指数 l と単位格子の高さ c との関係は $2\pi/l=q_z c$ である。ブレッグロッドに沿った強度 $I_{hk}(q_z)$ は、

$$I_{hk}(q_z) \propto |T_i|^2 |F_{hk}(q_z)|^2 |T_f|^2 e^{-\frac{\sigma_1^2 q_z^2}{2}}, \quad \text{付録-2-2}$$

として与えられる。ここで、 $|T_i|^2$ と $|T_f|^2$ は、フレネルの式から計算される、屈折に関係する項で前者が入射するときの透過率で、後者が出射するときのことであるが「逆定理(reciprocal theorem) [27]」に従うと逆方向に入射する光を考えたときの透過率と同じである。指標関数の項は单分子膜の表面が平均面に対してガウス型の位置のばらつきがあると仮定した場合の粗さに関する補正項であり、 σ_1 は膜の垂直方向の自乗平均根(RMS) 表面粗さである。

積分強度を考える。文献 [A5] では三次元の粉末結晶の場合が書いてあるが、ここでは新しく二次元の場合を考える。一次元位置敏感比例計数管(PSPC)の走査する観測領域に於いて、ブレッグ棒の一部を含む微小立体角 $(d\Phi d\alpha_r)$ に、単位時間に達するX線のエネルギー dJ を考える。座標系のとり方は付録第1節と同じである。单分子膜の小結晶は向きに関する自由度が制限されており、格子面内の回転が有り得るだけである。入射光の進行方向に垂直な水面に平行な向きを基準とし、小結晶の回転角を θ とする。水面から垂直に長く伸びたブレッグ棒が、二次元的な粉末結晶の多数集まってつくる逆格子空間の円筒状の分布と反射球を考える。回折に寄与するのは、この逆格子空間に分布する円筒状の部分と反射球との交わる

部分である。回折に寄与する小結晶の回転角が θ と $\theta+d\theta$ との間にある確率は、小結晶の向きがまったくでたらめであれば、 $d\theta/2\pi$ と表せる。逆空間の原点を始点とする逆格子ベクトルの終点がとり得る逆空間の回折球表面の領域を考える。 k は波数の大きさ $1/\lambda$ である。

$$k^2 I_{BR}(\theta_B) d\alpha_{\parallel} d\alpha_{\perp} ,$$

付録-2-3

ここで、 α_{\parallel} 、 α_{\perp} はそれぞれ I_{BR} に平行、垂直な方向の回折球の中心からみた角度であり、 $I_{BR}(\theta_B)$ は θ_B だけの関数で、円筒と反射球面の交わる部分の長さで、以下の式で表せる。

$$\begin{aligned} I_{BR}(\theta_B) &= 2 \int_{\text{Arcsin}\left(\sin\theta_B - \frac{\tan\alpha_i}{4\sin\theta_B}\right)}^{\pi/2} \sqrt{\left(\frac{dx}{d\theta}\right)^2 + \left(\frac{dy}{d\theta}\right)^2 + \left(\frac{dz}{d\theta}\right)^2} d\theta \\ &= 2 \int_{\text{Arcsin}\left(\sin\theta_B - \frac{\tan\alpha_i}{4\sin\theta_B}\right)}^{\pi/2} \sqrt{\left(\frac{d\alpha_f}{d\theta}\right)^2 + \left(\frac{d\Phi}{d\theta}\right)^2 \sin^2\alpha_f} d\theta . \end{aligned} \quad \text{付録-2-4}$$

計数管の窓の微小立体角 ($d\Phi d\alpha_f$) に飛び込んでくる、単位時間当たりのエネルギーの流量、すなわち求める積分強度 dJ は、 I_0 を入射線の強度、 P を偏光因子とすると、

$$\begin{aligned} dJ &= \left(\frac{e^2}{mc^2}\right)^2 P \sum_i n_i I_0 |G_i|^2 |T_i|^2 |F|^2 |T_f|^2 e^{-\sigma_{\parallel}^2 q_z^2} e^{-2\left(\frac{2\pi}{\lambda} \sigma_{\parallel} \sin\frac{\Phi}{2}\right)^2} \\ &\times k^2 I_{BR}(\theta_B) \frac{d\theta}{2\pi} d\alpha_{\parallel} d\alpha_{\perp} (d\Phi d\alpha_f) , \end{aligned} \quad \text{付録-2-5}$$

と表せる。格子のみだれが等方的とは考えられないため σ_{\parallel} は二次元の格子面がガウス型に粗さをもって揺らいでるときの、水面に水平な方向の自乗平均根粗さとし、 σ_{\perp} とは異なる大きさである。 $|G_i|^2$ は单分子膜の中で面積が δS_i であるような小結晶の数を n_i としたときの ($c \delta S_i$) という体積を持つ小結晶に関する回折関数である。回折に寄与する单分子膜の有効な全面積を ΔS とすると n_i との関係は、

$$\sum_i n_i \delta S_i = \Delta S$$

付録-2-6

である。逆格子空間内の微小体積 $d\Lambda$ は、 v_{uc} を単位格子の体積とすると、

$$\begin{aligned} d\Lambda &= \{(2k \cos \alpha_i \sin \theta_B d\theta)(k \cos \alpha_f d\Phi) \cos(\Phi - \theta)\} k d(\sin \alpha_f) \\ &= 2k^3 \cos \alpha_i \cos^2 \alpha_f \sin \theta_B \cos(\Phi - \theta) d\theta d\Phi d\alpha_f \\ &= \frac{1}{v_{uc}} d\vec{A} \end{aligned}$$

付録-2-7

と書ける。ここに、 dA は逆格子空間中のベクトル A の成分 A_1 、 A_2 、 A_3 がつくる座標軸によって定義される空間 (A_1, A_2, A_3) に於ける体積素である。この関係により dJ の積分は dA と $(d\Phi d\alpha_f)$ の積分に引きなおして考えることができる。 dA についての積分は回折関数 $|G_i|^2$ が被積分関数となる。小結晶中に単位格子が a_1 、 a_2 、 c 方向にそれぞれ N_1 、 N_2 、1 個ずつあり、 a_1 、 a_2 方向についての積分は、ラウエの条件を満たすとき、それぞれ N_1 、 N_2 になる。散乱に寄与する結晶の全体積との関係を考慮すると、

$$\begin{aligned} \int_{dA} |G_i|^2 d\vec{A} &= N_{t1} \cdot N_{t2} \cdot 1 \\ &= \frac{c \delta S_i}{v_{uc}} \end{aligned}$$

付録-2-8

である。 $d\alpha_f$ は $d\alpha_f = \cos^2 \alpha_f \cdot d(\tan \alpha_f)$ より $d(\tan \alpha_f)$ についての積分へと変形するが、この正接の変化の微小量は PSPC のチャンネル当たりの長さ l_{ul} と、試料の中心から PSPC の芯線までの距離 D_d との関係 l_{ul}/D_d であると見做して計算する。 $d\Phi$ については、 Φ の走査するときのきざみ $\Delta\Phi$ と見做せるとする。求める回折 X 線の積分強度 $J(q_z(\alpha_f), \Phi)$ は、以下のように表せる。

$$J_{hk}(q_z(\alpha_f), \Phi) = I_0 Q_{BR} \sum_i n_i \delta S_i = I_0 \cdot Q_{BR} \cdot \Delta S$$

$$Q_{BR} \equiv \left(\frac{e^2}{mc^2} \right)^2 P |T_i|^2 |F_{hk}(q_z)|^2 |T_f|^2 \frac{c l_{uc} \lambda}{D_d V_{uc}^2} M(\Phi, \alpha_f, \alpha_i, \theta_B) d\Phi$$

$$M(\Phi, \alpha_f, \alpha_i, \theta_B) \equiv \frac{l_{BR}(\theta_B)}{4\pi \cos \alpha_i \cos(\Phi - \theta)} e^{-\frac{\sigma_i^2 q_z^2}{2}} e^{-2\left(\frac{2\pi}{\lambda} \sigma_i \sin \frac{\Phi}{2}\right)^2}$$

$$\sin \theta = \frac{\cos \alpha_i - \cos \alpha_f \cos \Phi}{2 \cos \alpha_i \sin \theta_B}$$

付録-2-9

Φ と α_f 、 α_i 、 θ_B の項はまとめて $M(\Phi, \alpha_f, \alpha_i, \theta_B)$ という関数におきかえた。 α_f 、 α_i はそれぞれ、 α_f が小さいとき、 α_f 、 Φ と見做され計算できる。 $M(\Phi, \alpha_f, \alpha_i, \theta_B)$ は、偏光因子を含まない、二次元的な粉末結晶のローレンツ因子と理解する。 $|T_f|^2 \cdot |F|^2$ の項は、はじめから回折角に依存するが、このローレンツ因子と偏光因子 P 、および回折に寄与する試料の有効照射面積 ΔS は積分強度を考える上記の過程により現れてきた回折角に依存する項である。試料の表面での X 線の進行方向への照射長さを l_{irr} とおくと、高さ方向のスリット幅を α_i の正接で割って得られる。 ΔS は回折角に依存し、エッジの効果 [12] も考慮して次のようにあらわせる。但し、 $(\pi/2) < \Phi$ なら、 Φ は $(\pi - \Phi)$ に置き換える。

$$y = \frac{1}{2} \left(l_{irr} - \frac{W_s}{\sin \Phi} + \frac{W_b}{\tan \Phi} \right)$$

$$x = W_b - y \tan \Phi$$

付録-2-10

として、i) $W_s < W_b$ のとき

$$\Delta S = \begin{cases} \frac{l_{irr}W_s}{\cos\Phi}, & (0 \leq x \cap l_{irr} \leq y) \\ \frac{l_{irr}W_s}{\cos\Phi} - (l_{irr} - y) \left(\frac{W_s}{\cos\Phi} - x \right), & (0 \leq x \cap y < l_{irr}) \\ \frac{W_s W_b}{\sin\Phi}, & (x < 0 \cap y < l_{irr}). \end{cases}$$

付録-2-11

ii) $W_b < W_s$ のとき

$$\Delta S = \begin{cases} l_{irr}W_b, & (W_b \leq x) \\ l_{irr}W_b - (W_b - x)y, & (0 \leq x < W_b) \\ \frac{W_s W_b}{\sin\Phi}, & (x < 0). \end{cases}$$

付録-2-12

W_b 、 W_s を、それぞれビームの幅とソーラースリットが平行にのぞく領域の幅とした。どちらも平行光線と考えると、前者は測定条件によって決まる定数で、後者は角度依存性があるが簡単のため定数と見做なせる。結晶の対称性により同じブレッカ角を持つ同等の格子面の数、重複度を j を掛けたものが、実際に測定される積分強度となる。二次元的な粉末結晶の積分強度を求める際にでてくる回折角度依存項、 $P \cdot \Delta S \cdot M(\Phi, \alpha_f, \alpha_i, \theta_B)$ 、を α_f を一定にして、図 付録-2-1 で計算してみた。高さ方向のスリット幅は 0.1 mm、 W_b 、 W_s にはそれぞれ、5.0 mm、12.0 mm を用いた。

参考のため、図には文献 13 で用いられている補正項、

$$P / \sin\Phi,$$

付録-2-13

と、三次元の粉末結晶の場合 [A5]、 θ_s を X 線の散乱角とする、

$$\frac{P \Delta S}{\sin(2\theta_s) \sin\theta_s},$$

付録-2-14

とを示した。ここで得た積分強度を得る際にでてきた因子の特徴は、三次元のものより低角側

で大きさが数分の一に弱くなっているのがわかる。文献 14 の補正項は偏光因子と照射面積の項だけを考えたものだが似た結果を得ている。 $P \cdot \Delta S$ は、低角側で更に強度が小さくなるがこれはエッジの効果が主に効いているためであり、装置の調整や設定いかんではもっとこの差がひろがるはずである。 θ_B を一定にしたときの α_f 依存性を図 付録-2-2 に示した。角度依存項は α_f とともに大きくなる。この角度依存項、 $P \cdot \Delta S \cdot M(\Phi, \alpha_f, \alpha_i, \theta_B)$ 、は二次元の粉末結晶のローレンツ因子と解釈する。図 付録-2-3 にて α_f が 1 度での Φ と θ_B の微妙な違いの存在を計算により示している。得られる Φ と知りたい θ_B との関係はこれにより補正されるべきである。

実際の測定光強度は膜に垂直な方向と膜内の方角との粗さによる強度の減少や、次節の装置関数によるたたみ込みを考慮すべきである。

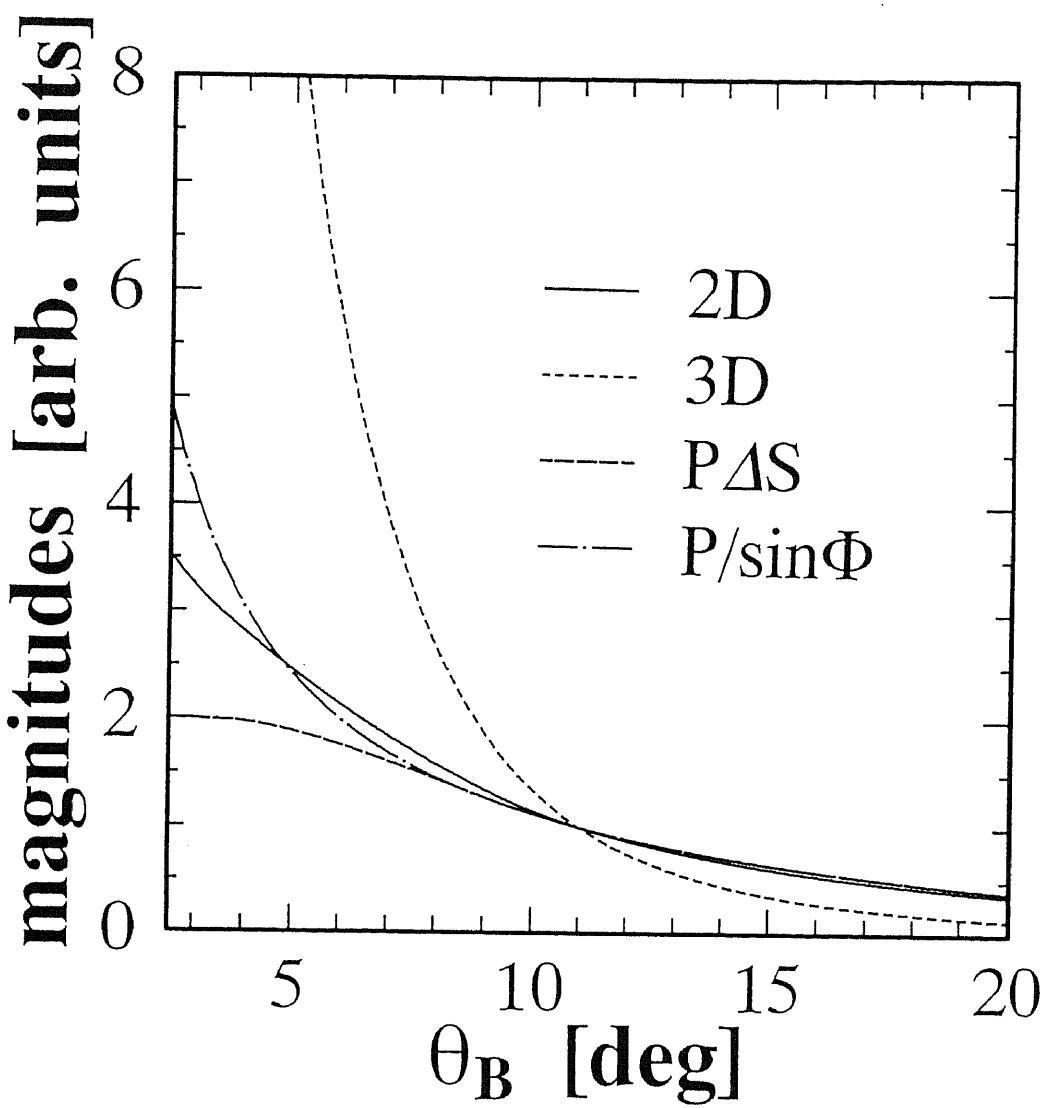


図 付録－2－1 二次元的な粉末結晶の積分強度を
求める際にでてくる回折角度依存項、 α_f は 1 度に固定。
得られた強度は比較のため $\theta_B = 11$ deg で規格化した。

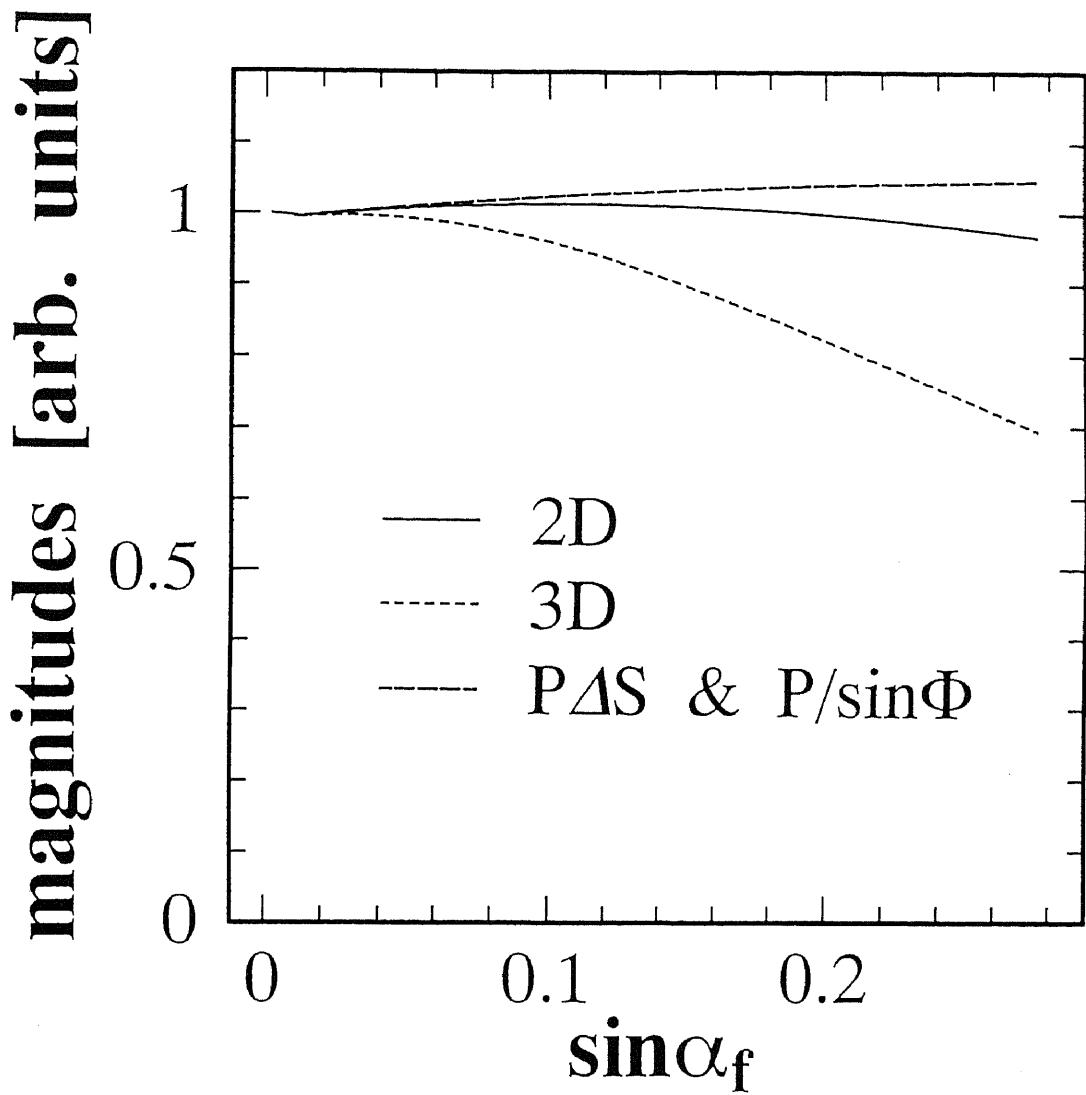


図 付録－2－2 二次元的な粉末結晶の積分強度を
求める際にでてくる回折角度依存項、 θ_B は 11 度に固定。
得られた強度は比較のため $\sin \alpha_f = 0$ で規格化した。

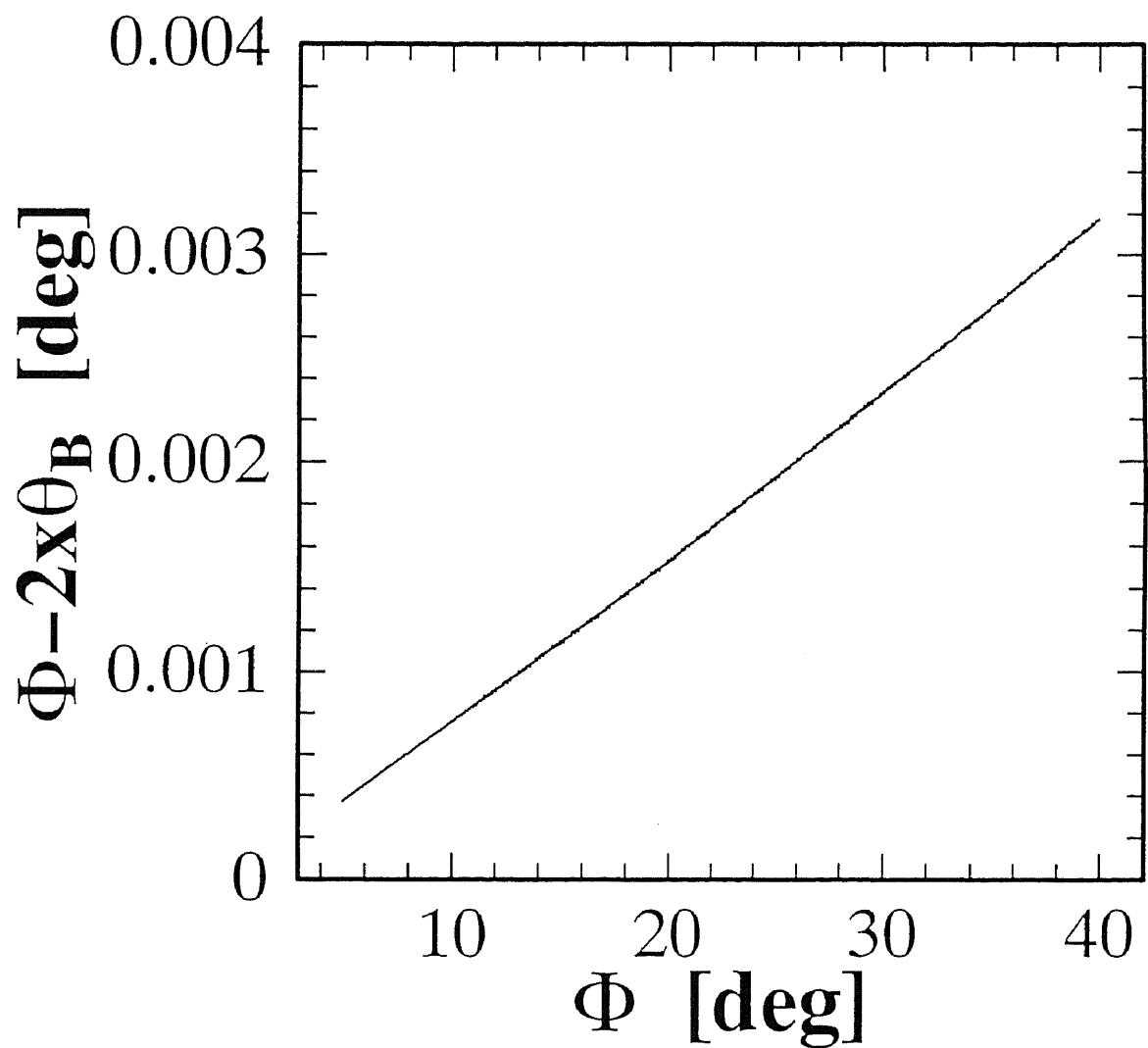


図 付録－2－3 得られる Φ と知りたい θ_B との関係。

α_t は 1 度に固定。

付録 第3節 装置関数によるたたみ込み

入射光がガウス型の強度分布を持つと仮定すると、回折光は装置の配置に関係して q_z の大きいところほど広がるため、構造因子の自乗から計算される強度に対して補正をすべきである。測定装置にかかる q_z 方向の分解能を求め、積分強度の分布をこの方向に、おもみを掛け、たたみ込んだものが実測値に対応し、比較可能である。 $(q_z(i), \Phi)$ での積分強度が $J(q_z(i), \Phi)$ のとき、測定される積分強度 $J_{inst}(q_z(i), \Phi)$ は、

$$J_{inst}(q_z(i), \Phi) = \int_{\Delta S} \int_{-\infty}^{\infty} L_s(\Phi) h(p, q_z(i)) J(q_z(p+i_z), \Phi) dp dS$$

$$h(p, q_z(i)) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma_i} e^{-\frac{p^2}{2\sigma_i^2}} & \{q_z \mid 0 \leq q_z \cap 0 < \sigma_i\} \\ \delta_{po} & (\text{otherwise}) \end{cases}$$

$$\sigma_i = \begin{cases} \left(i - i_{afc} + \frac{D_d \tan \alpha_{fc}}{l_{uc}} \right) \times \frac{L_s(\Phi)}{2D_d} + \sigma_g & \{i \mid i_{afc} \leq i\} \\ \frac{1}{2} & (\text{otherwise}) \end{cases}$$
付録-3-1

である。文献 [A6] でも同様の式が見られるが、こちらの方がより具体的である。 σ_i は回折光の半值半幅で、 σ_g は PSPC の直線的形状ゆえの斜入射効果による回折光の広がりである。

$$\sigma_g = \frac{D_{Ar}}{2 l_{uc}} \tan \alpha_f$$
付録-3-2

D_{Ar} は PSPC のガス厚さで、Ar 用は 10.5 mm である [A7]。 l_{uc} は 1 チャンネル当たりの長さで 0.060 μm である。 δ はクローネッカ (Kronecker) のデルタである。 ΔS は前節と同様、X線照射されている試料表面のうち回折にあずかる部分の全面積である。 $L_s(\Phi)$ はソーラスリットからのぞいて ΔS を縦断する長さで Φ に依存する量であり、積分強度のたた

み込みを行なう際の重みである。前節と同様に、

$$y = \frac{1}{2} \left(l_{irr} - \frac{W_s}{\sin \phi} + \frac{W_b}{\tan \phi} \right) ,$$

$$x = W_b - y \tan \phi ,$$

付録-3-3

とすると、

$$L_S = \begin{cases} \sqrt{x^2 + l_{irr}^2} & \{x, l_{irr} \mid x < W_b \cap l_{irr} \leq y\} \\ \sqrt{W_b^2 + l_{irr}^2} & \{W_b, l_{irr} \mid W_b \leq x \cap l_{irr} \leq y\} \\ \sqrt{W_b^2 + y^2} & \{W_b, y \mid W_b \leq x \cap y < l_{irr}\} \\ \sqrt{x^2 + y^2} & \{x, y \mid x < W_b \cap y < l_{irr}\} \end{cases} .$$

付録-3-4

dS による積分は ΔS の全領域で行なわれる、つまり $\pm W_s/2$ または $\pm \{(l_{irr} + W_b \cdot \cot \Phi) \sin \Phi\}/2$ の狭い方で行なう。この他、水面の波打ちによる高さのゆらぎの効果等も考慮すべきであるが、この計算では PSPC の直線的形状ゆえの斜入射効果は小さいとし、 dS による積分は最も主要なところで行なった。つまり、 $(q_z(i), \Phi)$ での積分強度が $J(q_z(i), \Phi)$ のとき、測定される積分強度 $J_{inst}(q_z(i), \Phi)$ は、

$$J_{inst}(q_z(i), \Phi) = \int_{-\infty}^{\infty} h(p, q_z(i)) J(q_z(p+i_z), \Phi) dp$$

$$h(p, q_z(i)) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma_i} e^{-\frac{p^2}{2\sigma_i^2}} & (q_z \geq 0 \text{ and } \sigma_i > 0) \\ \delta_{po} & (\text{otherwise}) \end{cases} ,$$

$$\sigma_i = \begin{cases} \left(i - i_{afc} + \frac{D_d \tan \alpha_{fc}}{L_{uc}} \right) \times \frac{W_b}{2 D_d \sin \Phi} & (i \geq i_{afc}) \\ \frac{1}{2} & (\text{otherwise}) \end{cases} ,$$

付録-3-5

である。

また、試料前スリットで入射光が切りとられ試料にX線が照射領域で均一な強度であったつているとき、矩形関数でたたみ込むべきであり、装置関数は、

$$h(p, q_z(i)) = \begin{cases} \frac{\{1 + sgn(p + \sigma_i)\}\{1 - sgn(p - \sigma_i)\}}{8\sigma_i} & (q_z \geq 0 \text{ and } \sigma_i > 0) \\ \delta_{p0} & (\text{otherwise}) \end{cases} \quad \text{付録-3-6}$$

となる。入射光の分布はガウス型と矩形型とを比較し、ガウス型に近いため装置関数としてガウス型を採用して、積分強度計算値に対し上式の積分を微小量の和に直して、たたみ込みを行なった。

付録での参考文献

- A1. P. K. Larsen and P. J. Dobson, "Reflection High-Energy Electron Diffraction and Reflection Electron Imaging of Surfaces", NATO ASI Series, Series B: Physics Vol. 188, 1988, Prenum Press, New York and London.
- A2. 一宮彪彦、「RHEED 図形の読み方（1）」、表面科学 第10巻 第9号（1989） 573–578頁
- A3. 市川禎宏、「電子回折による表面研究－RHEEDを中心として－」、表面科学 第10巻 第10号（1989） 659–665頁
- A4. 一宮彪彦、「RHEED 図形の読み方（2）」、表面科学 第10巻 第11号（1989） 908–917頁
- A5. 三宅静雄、「X線の回折」、第5章、朝倉書店（1969）
- A6. Rudolf M. Kenn, *Röntgenographische Untersuchungen zur Struktur ultradünner Filme an der Wasser/Luft Grenzfläche*, am Fachbereich Physik der Johannes Gutenberg Universität in Mainz, 1993、博士学位論文
- A7. PSPC システムの取扱い説明書（CN 5791P1 PSPC システム、説明書番号 MJ510EM2）第5章、理学電気株式会社