

氏名 荒川悦雄

学位（専攻分野） 博士（学術）

学位記番号 総研大甲第117号

学位授与の日付 平成7年3月23日

学位授与の要件 数物科学研究科 放射光科学専攻  
学位規則第4条第1項該当

学位論文題目 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

論文審査委員 主査 助教授 飯田厚夫  
教授 下村理  
教授 大隅一政  
教授 松下正  
助教授 雨宮慶幸  
教授 八田一郎（名古屋大学）

水面上に形成される単分子膜の二次元的充填構造と、それによぼす水中の金属イオンの影響、幾何学的配置を斜入射 X 線回折法を適応して観察し、その機構を論じた。

水面上で単分子膜を構成する分子はバルク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可能性がある。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、分子を水面状においたままの状態を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。

水面上にできる有機分子の単層膜で、水溶液中の金属イオンの存在により分子がどのように並びがわかるかという充填構造について多くの議論がなされており、種々の間接的測定から単分子膜分子の充填構造イオンの種類に固有な構造に変化すると思われる。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基礎石鹼構造あるいは複雑な重合体の集合構造が提案され、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。

近年、強力な放射光 X 線を光源に用いた斜入射回折法により、膜の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。単分子膜をつくる脂肪酸の標準物質であるエイコサン酸単分子結晶膜の下で相互作用するカドミウムイオンの超格子反射の測定による二次元的周期構造の報告のほか、表面から複数の棒状 X 線回折光の相対積分強度が測定され、純粋上で矢絃状に充填された炭素鎖に対して、カドミウムイオン位置だけをフィッティングして求めることにより、基礎石鹼構造であると推定されている。しかし、下地イオンの存在によって膜分子の配向が変わらないとすることには根拠がなく、カドミウムイオンと膜分子との幾何学的な関係について十分説明されているとはいえない。また表面圧や親水基の解離状態により、分子の充填構造はどう影響されるのだろうか、二価金属イオンはどのようにこれにかかわるのだろうか。

放射光を用いた斜入射 X 線回折法により観察される棒状回折光の表面に垂直な方向の強度分布と分子配置のモデルから計算される強度分布と注意深く比較していくことにより、われわれは初め基板上の層状物質エピタキシャル膜の結晶学的な多型の数種類を区別できたため、この方法を水面上の単分子膜に対して適応し、分子充填構造を決定することを試みた。

斜入射 X 線回折法による測定を行ったところ、溶液の温度や表面圧、水素イオン濃度の違いにより数種の異なる棒状回折光の組が観察された。

解析は、はじめ三つの回折光から単位格子を三つに限定した。前記の石鹼構造のほか三石鹼構造をも加えて、炭素鎖とともに下地イオンの位置をカルボキシル基とカドミウムイオンの結合を意識して、数百あまりの構造模型をつくり、強度計算を行った。棒状回折光の積分強度の相対的比較からは区別できなかった単分子膜の分子充填構造を、棒状回折光強度分布解析によって、構造が異なると結論される立体構造異性体が複数存在することを示すことができた。すなわち、常温でエイコサン酸をアルカリ性にしたカドミウム水溶液に、表面圧が高くなならないよう展開後、膜分子の融点を少し上回る温度まで溶液の温度を上げてから 9℃まで温度を下げて数日たったとき、その膜はエイコサン

酸の炭素鎖を最近接分子の方向に並行に向けながらカドミウムイオンを仲介して二石鹸構造を持ち、しかもカドミウムイオンはほかに水分子あるいは水酸化物イオンからの2個の酸素原子を四面体配位させた位置に持つ配位結合を考慮した構造モデルが棒状解説光をよく説明する。またカドミウムイオンの酸性水溶液で常温のまま、表面圧を徐々に高くしていくとき、単分子膜分子は炭素鎖を面内で回転させながら充填構造を変化させるモデルを考えると、測定される棒状回折光をうまく説明できる。

単分子膜から棒状回折光と、単分子膜でない水面上にできる三次元的な薄膜結晶からの環状回折光とがうまく区別できたため、低温でアルカリ性溶液における高表面圧時の崩壊の過程について、実験に基づく新たな理解も示した。

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厳密に計算した。全反射条件を満たして入射するX線の単分子膜と下地溶液へのしみこみ、空気との界面における電子密度分布の段階的な変化に対するX線の散乱現象にかかわる基礎過程について新たな考察のもとに、定数化し提案した。この方法により棒状回折光に対しての強度見積りを行い、これらの効果の影響も検討してみた。

以上から、放射光を用いた斜入射X線回折法により水面上のマクロな領域で単分子膜結晶の分子間充填構造を分子レベルで評価できることが可能であることを示した。化学的に物性的に興味深い二次元的という特異な場を持つ単分子膜を水面上で準備する場合には、構造を確かめながら、温度や水素イオン濃度、時間、表面圧などの最適な条件を見出すことができるようになるだろう。

脂肪酸のような両親媒性の分子が気液界面状での単分子膜を形成することや、水中に存在する金属イオンが単分子と結合し、いわゆる石鹸構造をとることは古くから知られている。水面の単分子膜の原子スケールでの構造研究は、最近放射光を用いた斜入射X線回折法を用いて盛んに行われるようになり多くの構造が解明されつつある。また、水中に存在する金属イオンの影響により単分子膜の構造が変化することも同様な手法により観察されている。しかしながら、単分子と金属イオンの相対的位置関係を原子スケールで明らかにする直接的な研究は、これまでほとんどなされておらず、それが実現できれば界面科学の分野に大きな意味があると考えられていた。

本論文において、荒川氏は単分子膜と金属イオンからなる2次元格子によってブラッグ散乱されたX線の鉛直方向での強度分布(ブラックロッドプロファイル)を精密に測定することにより、単分子と金属イオンの相対的位置関係を原子スケールで明らかにすることができることをはじめて実験的に示した。すなわち、エイコサン単分子膜によって開設されたX線とカドミウムイオン層によって散乱されたX線の干渉効果によりブラックロッド上の強度分布が微小な変化をすることを検出し、構造モデルから予測される強度分布と比較することにより脂肪酸単分子と金属イオンの相対的位置を決定できることを示した。この考え方は、固定基板上的原子や分子の基板に対する相対的位置を決定する方法と同様な視点に立ったものである。しかしながら、水面上単分子膜の場合には(1)分子膜が2次元の粉末結晶となっているために回折強度が極端に低いこと、(2)結晶基板の場合に比べて対象の結晶完全性が低いことなどのために実験上の困難があった。これらの問題を解決するためには、高強度の放射光ビームラインを用いること、斜入射エックス線回折測定に適したトラフを設計・製作すること、高効率の検出システムを用いることなど、それぞれを高い性能を引き出す形で使用する必要があった。荒川氏は、これらの調整、試料の準備、また得られたデータの綿密な解析を高いレベルでこなした。その結果、常温、pH無調整、 $10^{-4}$  mol/l  $\text{Cd}^{2+}$  溶液上のエイコサン単分子膜の場合の高表面圧( $> 40$  mN/m)の条件下では、カドミウムイオンは $\langle 10 \rangle$ 方向の分子間の中間点に位置し、2石鹸構造を持ち、しかも $2 \times 1$ 構造をとっていることを示すことができた。

以上のように、本論文では、斜入射X線回折法を用いて、エイコサン酸単分子とカドミウムイオンからの散乱X線の干渉現象により生じたブラックロッドの強度変調を詳細に解析し、この解析手法が水面上端分子膜と水中の金属イオンの相対的位置の研究に適用できることを、実験的に示すことができた。本研究は、今後この分野の発展に資するところが大きいと考えられる。以上の研究成果は博士學位論文としてのないように値すると判断した。