

図 7.45 光照射下における有機太陽電池素子の Al 電極層の膜厚と表面粗さの時間変化  
[B. Paci *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, 87, 194110(2005), Fig.4]

にダメージを与えるために強度を抑えて測定するなどの工夫が必要である。

## 7.5 液体の表面, 界面, 単分子膜

### 7.5.1 はじめに

液体の表面あるいは2つの液体の界面の X 線反射率を測定する場合には、固体表面の測定を行う場合と、界面を“傾けることができない”, 界面が“動く”という決定的な違いがある。傾げることのできない界面については、試料水平型の反射率計を用いる必要がある。昨今の市販の X 線反射率計は汎用性の高さから試料水平型のものが多くなり、液体の反射率測定を行うことはずいぶん敷居が低くなった。振動や蒸発といった界面のマクロな“動き”に関しては、実験的工夫をすることで解決することができる。一方、原子分子の熱運動から生じるマイクロなさざ波(表面張力波, capillary wave)を実験的に取り除くことはできないが、その形状は理論的に予測できることから、解析的に取り除くことが可能である。本節では、X 線反射率法において液体の表面と界面を扱ううえでの特有用な実験法と解析法を述べた後、典型的な研究例について紹介する。

液体表面の X 線反射率測定が初めて試みられたのは 1978 年のことである。シカゴ大学の Rice らにより、X 線管球によって発生した Cr の  $K\alpha$  線を用いた水銀表面の測定が報告された<sup>35)</sup>(この論文は、現代の味気のない論文と違って、臨場感にあふれていて面白い。X 線反射率法のことは“an old but neglected experimental technique”などと記述している)。60 mrad(反射率にすると  $10^{-4}$ )までの 8 点を測定するのに 6 時間近

く掛かっており、入射 X 線強度の時間的なゆらぎをずいぶん気にしていたようだ。その後 1980 年代に入って、デンマークの Als-Nielsen とハーバード大学の Pershan がドイツの放射光施設 DESY の HASYLAB に試料水平型の反射率計を立ち上げたことが、この分野における反射率法の有用性を広く世に知らしめることとなった<sup>36)</sup>。その火付け役とも言える 1985 年に Braslau らにより行われた水の反射率測定は、ここ 20 年で文献引用回数が 300 を超えるほどインパクトのある仕事である<sup>37)</sup>。1990 年代になると、capillary wave についての精力的な研究が展開される一方で、液体表面に特有な規則構造も次々と発見された。また近年、生体膜のような複雑な構造を解くためのさまざまな試みがなされている。液体表面は X 線反射率法にとって、まだまだ開拓途上の分野であると言えよう。

## 7.5.2 測定方法

### A. 試料水平型 X 線反射率計

試料表面が水平である場合、X 線を試料表面に対して振り下げる必要がある。X 線管球や回転対陰極といった実験室系の光源を用いる場合は、その光源ごとと傾ける方法が一般的である(ほとんどの市販品はそうなっている)が、光源の発散角の大きいことを利用して、モノクロメータだけを動かすという工夫も可能である<sup>38,39)</sup>。一方、指向性の高い放射光の場合は、図 7.46 のようにモノクロメータのあおり角を変えることで、X 線の振り下げ角度を変える<sup>40)</sup>。この手法は、HASYLAB に設置された試料水平型の反射率計第 1 号機に用いられて以来、現在稼働している世界の放射光施設の 7 台のうち 6 台で採用されている。最近、SPRING-8 のアンジュレータビームラインにも

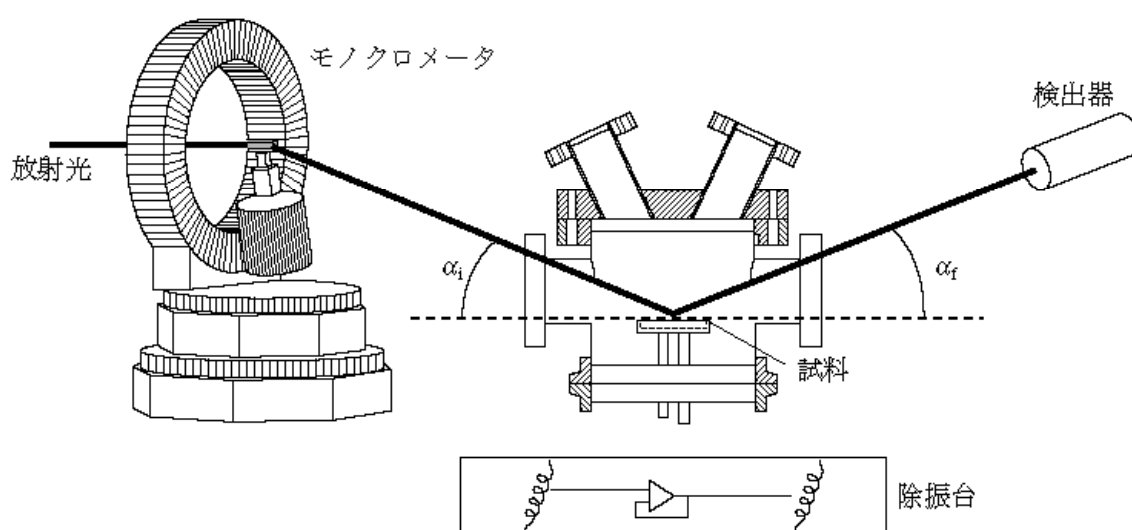


図 7.46 NSLS(米国)の X22B に設置してある X 線反射率計  
モノクロメータのあおり角と試料の上下によって視射角  $\alpha_i$  を変化させる。  
[E. Dimasi et al., *Synchrotron Rad. News*, 12, 41(1999), Fig.2]

同様の配置の溶液界面反射率計が立ち上がった。ビーム振り下げ配置の角度スキャン型の反射率計の場合、ビーム固定配置のものと比較すると、駆動軸が大幅に増えるためスキャンに時間が掛かってしまう。そこで、この装置は7つの駆動軸を同時に制御することで、従来の装置の十倍以上の走査スピードを実現している<sup>41)</sup>。

### B. 液体表面を扱う際の実験的工夫

液体表面の反射率測定を初めて試みる際には、研究論文には書いていない部分で戸惑うことが多い。それが冒頭に述べた振動や蒸発といった界面のマクロな“動き”である。まず、液深を極力浅くすることで液面の振動は抑えることができる。振動の影響が気になるかどうかは、臨界角より若干大きな角度に設定して、反射率の時間変化を追跡してみるとよい。強度が統計誤差以上に変化するようであれば、さらなる防振対策を要する。ガラス板を沈め、X線照射範囲の液深のみをさらに浅くするのも一策である。

一方、試料の蒸発もかなり深刻な問題となる。たとえば図7.47のように入射角を $0.3^\circ$ に設定した場合、はじめは幅100 mmの試料中心にX線が当たるように液面高さを調整したとしても、液面が0.25 mm蒸発すると、もはやX線は試料に当たらなくなってしまふ。図7.47の右側にあるグラフは反射強度を示したものだが、液面が下がると反射強度に比べてこぼれたダイレクトビームの強度のほうが大きくなっていくのがわかる(実線)。蒸発の影響を減らすためには、図7.48左側のような密閉セルに入れることが望ましいが、カバーをかけるだけ(図7.48右側)でもだいぶ改善される。X線の透過窓にはバックグラウンド散乱の影響の小さなカプトンやマイラの薄膜を用いるとよい。

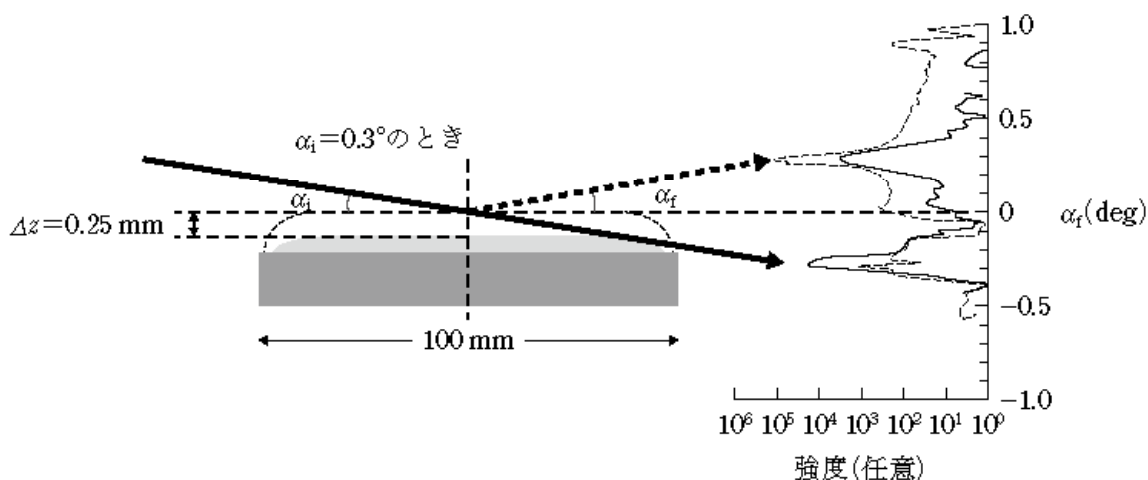


図 7.47 液面の蒸発が反射率に与える影響

測定開始前は幅100 mmの試料の中心にX線が当たるように試料高さの調整をしたとしても(反射プロファイル: 破線), 測定中に試料が蒸発して液面が下がると、正しい反射強度を得ることができない(反射プロファイル: 実線)。

## 7 X線反射率法の応用

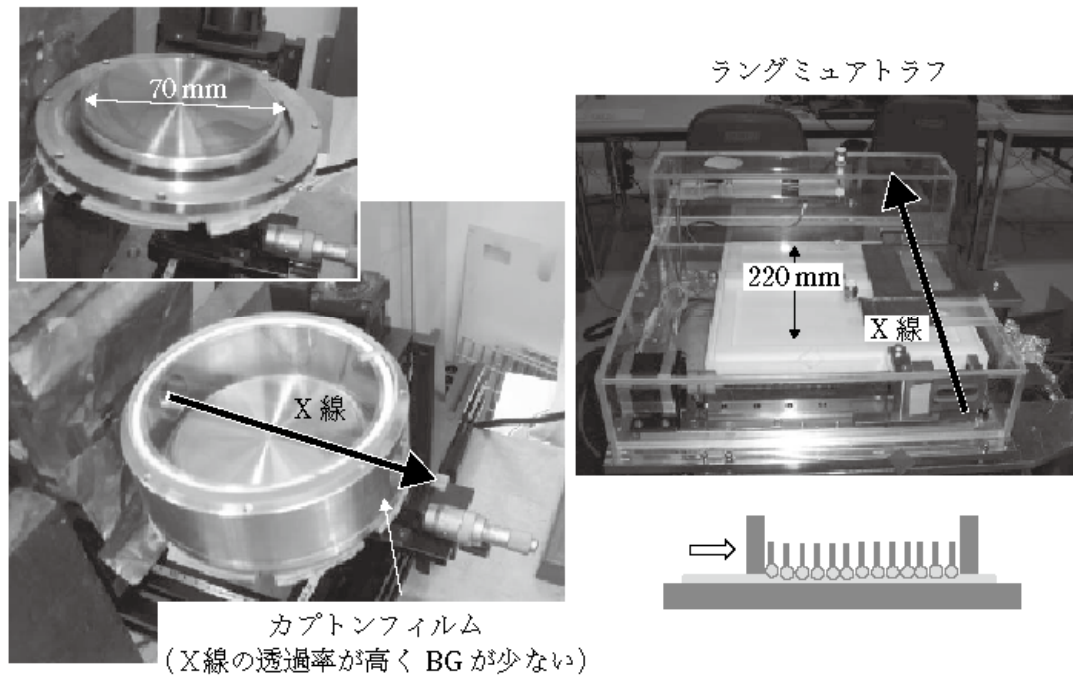


図 7.48 液体表面の X 線反射率を測定するための試料セルの例  
 (左) 一般的な液体～蒸気圧の低い液体用(ステンレス製). O-リングを使うことで密閉性を高め, 真空にすることもできる.  
 (右) 水面上に展開した単分子膜の構造研究に用いるラングミュアトラフ(テフロン製)をアクリル製のカバーで覆ったもの.  
 どちらの試料セルも, X線窓にはカプトンフィルムを用いている.

なお, 蒸発による X 線のはみ出しや液面の湾曲を回避するためには, X 線の進行方向にはある程度液面を広くとることが望ましい. よって, 液体用のセルは①液深を浅くする, ②密閉する, ③ X 線の進行方向に幅広くとる, の 3 点をポイントに設計するとよい.

### 7.5.3 解析方法

液体の密度分布は連続的である. そのため反射率は運動学的近似(第 1 章 1.4.1 項)を用いて解釈することが多い.

$$R(q_z) = R^F(q_z) |\Phi(q_z)|^2 CW(q, T, \gamma) \quad (7.9)$$

$$\Phi(q_z) = \frac{1}{\rho_{e,\infty}} \int \frac{d\langle \rho_e(z) \rangle}{dz} \exp(iq_z z) dz$$

ここで  $R^F(q_z)$  は Fresnel 反射率,  $\langle \rho_e(z) \rangle$  は静的な状態における  $xy$  面内の電子密度の平均値である. 表面張力  $\gamma$ , 温度  $T$ , 散乱ベクトルの大きさ  $q$  で決まる  $CW(q, T, \gamma)$  は, 液体の表面および界面特有の項であり, 液面に立つさざ波(capillary wave)によって本来もつ密度分布が乱される効果を表している. よって, 反射率の実測値から  $CW$

$(q, T, \gamma)$  を解析的に取り除くことができれば, 液体本来のもつ密度分布を知ることができる.

capillary wave とは, 波長が長いときには重力が, 短いときには表面張力が復元力として働く熱的に励起されたランダムな表面波の重ね合わせである. 波長は分子間距離から mm オーダーにも及ぶが, その合成波の振幅はせいぜい 1 nm 程度しかない. この capillary wave の波長を回折格子にして, 光の干渉を見ることで, 逆に表面張力あるいは粘度といった物理量を求める研究も多数行われている<sup>42)</sup>. X線反射率測定においては, capillary wave の平均振幅は界面粗さとして観測される一方で,  $\mu\text{m}$  以上の波長は鏡面反射からわずかにずれた位置に大きな散漫散乱を生じることになる. この散漫散乱を実験的に分離することは不可能である. そこで散漫散乱を含んだ見かけの界面粗さ  $\sigma_{\text{nom}}$  を算出し,  $CW(q, T, \gamma) = \exp(-\sigma_{\text{nom}}^2 q_z^2)$  を求める.

### A. 表面張力波 (capillary wave)<sup>43,44)</sup>

いま, 図 7.49 のように 1 次元の線上 ( $x$ ) に立つ波を考える. 位置  $x + \Delta x$  における表面の高さ  $z$  が, 波が立つことによって  $\Delta z = 0$  から  $\Delta z = h(\Delta x)$  分変化したとすると, 表面の長さは  $\Delta l = \sqrt{(\Delta x)^2 + (\Delta z)^2} - \Delta x$  だけ増加する. このとき, 表面エネルギーは,

$$\Delta E_s = \gamma \cdot \Delta l = \gamma \left[ \sqrt{(\Delta x)^2 + (\Delta z)^2} - \Delta x \right] = \frac{\gamma}{2} \left| \frac{dz}{dx} \right|^2 dx \quad (7.10)$$

だけ増加する. ここで  $\gamma$  は表面張力である. いま 1 次元で考えているので, 得られたエネルギー増加分は, 長さの次元で割ったものであることに注意されたい. 同様に重力によるポテンシャルエネルギーの増加分は, 密度  $\rho$ , 重力加速度  $g$  を用いて,

$$\Delta E_g = \int_0^h \rho dx \cdot g z dz = \frac{1}{2} \rho g h^2 dx \quad (7.11)$$

となる. したがって, このような波を生じるときの全ポテンシャルエネルギーは, 式 (7.10) と (7.11) の和となる. 実際は 2 次元平面  $R_{xy} = \sqrt{x^2 + y^2}$  に色々な波長をもつ波が立つことになるので, これらの波を生じるときの全ポテンシャルエネルギーは,

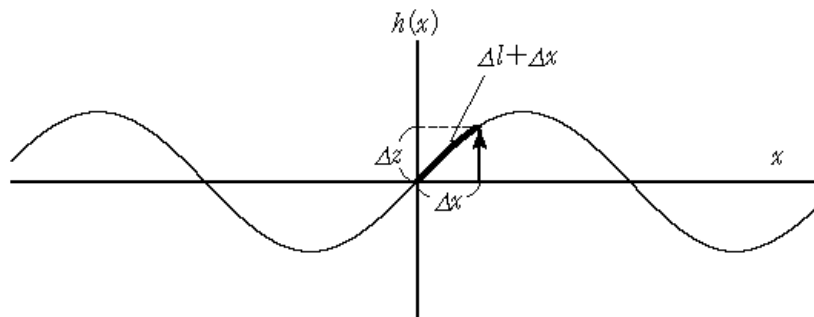


図 7.49 1次元の capillary wave  
capillary wave によって表面の長さは  $\Delta l$  増加する.

$$U = \frac{\gamma}{2} \int d^2 R_{xy} |\nabla_{xy} h(R_{xy})|^2 + \frac{\rho g}{2} \int d^2 R_{xy} |h(R_{xy})|^2 \quad (7.12)$$

と書ける。いま、位置  $R_{xy}$  における高さ  $h(R_{xy})$  は、波数  $q_{xy}$  をもつ波の振幅  $\tilde{h}(q_{xy})$  とは次のようなフーリエ変換の関係にある。

$$h(R_{xy}) \equiv \int \tilde{h}(q_{xy}) \exp(iq_{xy} R_{xy}) d^2 q_{xy} \quad (7.13)$$

これより式(7.12)は、

$$U = 2\pi^2 \int d^2 q_{xy} (\gamma q_{xy}^2 + \rho g) |\tilde{h}(q_{xy})|^2 \quad (7.14)$$

のように逆空間で表現することができる。

エネルギー等分配則より、1つの定在波 (capillary wave) あたり  $\frac{1}{2} k_B T$  のポテンシャルエネルギーをもつ。

$$\frac{1}{2} k_B T = 2\pi^2 (\gamma q_{xy}^2 + \rho g) \left\langle |\tilde{h}(q_{xy})|^2 \right\rangle \quad (7.15)$$

が成り立つ。ここで、 $\left\langle |\tilde{h}(q_{xy})|^2 \right\rangle$  は、定在波の波数  $q_{xy}$  に対する統計平均である。すべての定在波の重ね合わせによる振幅は、界面粗さ  $\sigma_{cw}$  として次のように与えられる。

$$\sigma_{cw}^2 = \int \left\langle |\tilde{h}(q_{xy})|^2 \right\rangle d^2 q_{xy} = \frac{k_B T}{4\pi^2 \gamma} \int \frac{d^2 q_{xy}}{q_{xy}^2 + k_g^2} \quad (7.16)$$

ここで  $k_g^2 \equiv \frac{\rho g}{\gamma}$  とおいた。式(7.16)の積分範囲を  $q_{xy} = 0 \rightarrow q_{\max}$  とすると、

$$\sigma_{cw}^2 = \frac{k_B T}{4\pi\gamma} \ln \left( \frac{q_{\max}^2 + k_g^2}{k_g^2} \right) = \frac{k_B T}{2\pi\gamma} \ln \left( \frac{q_{\max}}{k_g} \right) \quad (7.17)$$

となる。ここで  $2\pi/q_{\max}$  は capillary wave の最短波長であり、多くの場合は分子サイズ程度と考えられている。Braslauらは分子半径  $r_M$  を用いて  $q_{\max} = \pi/r_M$  とおいた<sup>44)</sup>。たとえば20°Cの水の場合は  $\gamma = 73 \text{ mN m}^{-1}$ ,  $r_M = 1.4 \text{ \AA}$  より  $\sigma_{cw}$  は  $4.0 \text{ \AA}$  となる。 $\sigma_{cw}$  は表面張力の逆数に依存するため、表面張力の大きな液体金属に至っては、 $1 \text{ \AA}$  にも満たない。

### B. 実際に観測される界面粗さ

式(7.17)は式(7.16)の0から  $q_{\max}$  までの積分、すなわち capillary wave の波長を分子サイズから無限大まですべて考慮に入れて算出したものである。ところが実際は、X線のコヒーレンス長(1.7節参照)より波長の長い波は観測できない。そこで、観測したシステムのX線のコヒーレンス長について検討し、「観測される界面粗さ  $\sigma_{\text{nom}}$ 」を算出することが必要になる。

いま、X線のコヒーレンス長が用いた装置の角度分解能で決まる場合を考える。図7.50のように受光スリットが発散スリットに比べてずっと広く、入射X線ビームの

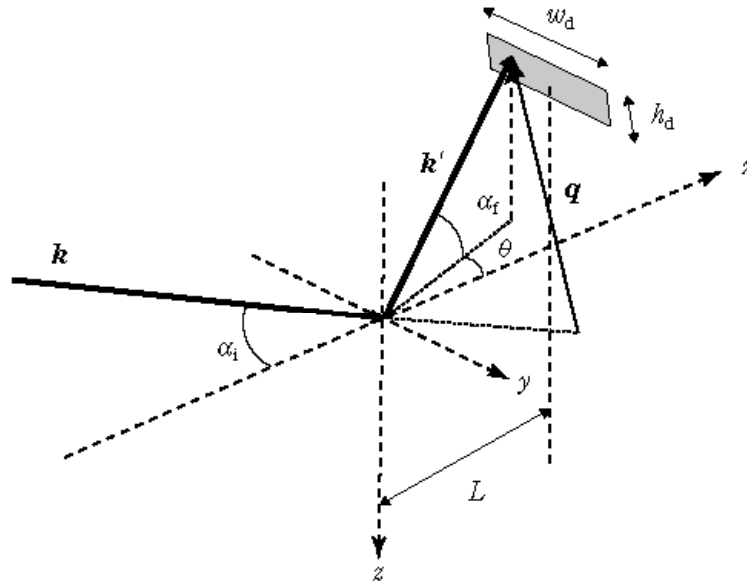


図 7.50 反射率計の角度分解能

角度分解能  $\Delta q_x$ ,  $\Delta q_y$  は, 受光スリットの大きさ  $h_d$ ,  $w_d$  を用いて  $\Delta q_x = kh_d\alpha/L$ ,  $\Delta q_y = kw_d/L$  と表される.

発散が無視できるような光学系では<sup>44)</sup>, 試料から受光スリットまでの距離  $L$  と, 高さ  $h_d$  幅  $w_d$  ( $h_d \ll w_d$ ) の受光スリット幅で決まる  $\Delta q_x$ ,  $\Delta q_y$  ( $\Delta q_x = kh_d\alpha/L$ ,  $\Delta q_y = kw_d/L$ ) が X 線のコヒーレンス長を決める. そこで, 式(7.16)からこの積分範囲を差し引いた値が観測される界面粗さ  $\sigma_{\text{nom}}$  となる.

$$\sigma_{\text{nom}}^2 = \frac{k_B T}{4\pi^2 \gamma} \left[ \int_0^{q_{\text{max}}} \frac{d^2 q_{xy}}{q_{xy}^2 + k_g^2} - \int_0^{\Delta q_x} \int_0^{\Delta q_y} \frac{dq_x dq_y}{(q_x^2 + q_y^2) + k_g^2} \right] \quad (7.18)$$

いま, 受光スリットの高さ  $h_d$  に比べ, 水平方向の幅  $w_d$  がずっと大きいとすると,  $\Delta q_y \gg \Delta q_x \gg k_g$  となるから, 式(7.18)は

$$\sigma_{\text{nom}}^2 = \frac{k_B T}{2\pi\gamma} \ln \left( \frac{q_{\text{max}}}{\Delta q_x} \right) \quad (7.19)$$

となる.  $\sigma_{\text{cw}}$  を表す式(7.17)と比較すると,  $k_g$  の代わりに  $\Delta q_x$  が入っているので, 実際に観測される界面粗さの値は小さくなる. 図 7.51 は  $L = 600 \text{ mm}$  で受光スリットの高さ  $h_d$  を 0.8, 2, 5 mm に変えたときの水の反射率である<sup>45)</sup>. スリット高さが大きくなると式(7.19)で表されるように観測される界面粗さは小さくなっていることがわかる.

### C. 散漫散乱

B で求めた「観測される界面粗さ  $\sigma_{\text{nom}}$ 」とは, capillary wave のうち X 線のコヒーレンス長より短い波長をもつ波の合成振幅であり, 理論的に計算された界面粗さ  $\sigma_{\text{cw}}$  よりも小さい値となる. このことは, 装置の角度分解能よりも小角に出る散漫散乱は鏡

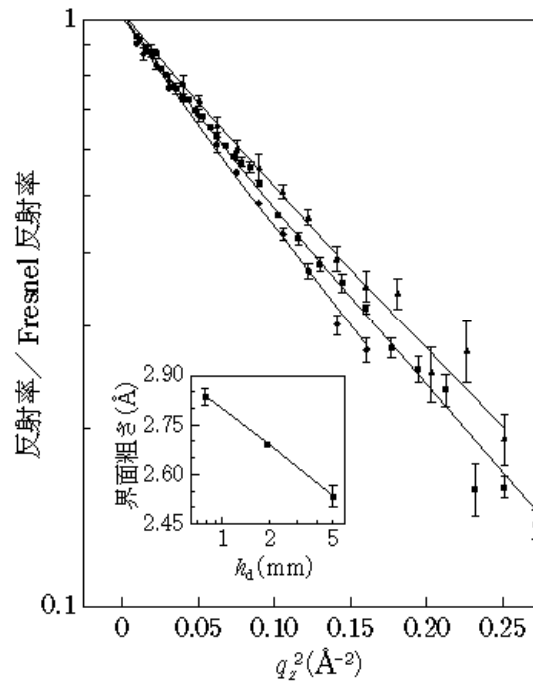


図 7.51 受光スリットの幅が水の界面粗さの測定値に与える影響  
 縦軸は反射率を Fresnel 反射率で割ったもの、受光スリットの高さ  $h_d$  が大きくなるにつれて観測される水の界面粗さは小さくなる。  
 [D. K. Schwartz et al., *Phys. Rev. A*, 41, 5687(1990), Fig.1]

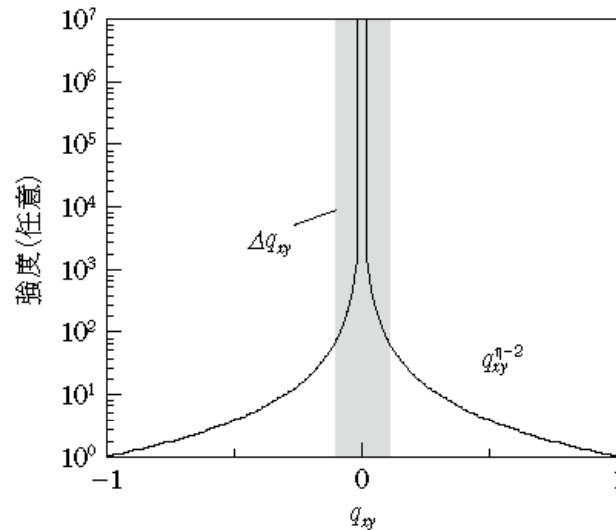


図 7.52 capillary wave による散漫散乱  
 角度分解能  $\Delta q_{xy}$  の範囲は鏡面反射として観測される。

面反射と分離することができないため、観測される反射率は必ず理論値よりも大きくなり、結果として「観測される界面粗さ  $\sigma_{\text{nom}}$ 」は小さくなるというふうに解釈することもできる。このように有限の散漫散乱を鏡面反射に加え合わせることで  $\sigma_{\text{nom}}$  を求めても、上とまったく同じ解が得られる。capillary wave による散漫散乱は、



$\eta = \frac{k_B T}{2\pi\gamma} q_z^2$  とすると, 図 7.52 のように  $q_{xy}^{\eta-2}$  の漸近形をもつ<sup>46)</sup>. よって厳密に  $\sigma_{\text{nom}}$

を算出するためには, 水平方向のスリットサイズが無限大という仮定に基づく式 (7.19) を用いる代わりに, 散漫散乱の微分散乱断面積を装置の角度分解能  $\Delta q_{xy}$  の範囲で数値積分する方法が採られている<sup>47)</sup>. たとえば水の場合は,  $q_z > 0.7 \text{ \AA}^{-1}$  で水平方向のスリットサイズの影響を受けることが Pershan によって計算されている<sup>48)</sup>.

## 7.5.4 応用例

### A. 液体表面で誘発される規則構造

X線反射率法により, 水などの通常の分子性液体では, 液体表面のモルフォロジーは capillary wave による界面粗さのみでほぼ説明できることがわかってきた. 一方, 液体金属のような大きな相互作用をもつ液体や, 長鎖分子のように高い異方性を示す分子で構成される液体では, 表面で規則構造をとることが見出されている. たとえば, 液体金属では反射率にブロードな擬 Bragg ピークを生じる. これは金属原子が表面深さ方向に  $d = 2\pi/q_{\text{peak}}$  の間隔で層状に配列しているためである. このような密度プロファイルは式 (7.20) のように間隔  $d$  でずらした幅  $\sigma_j^2 = j\bar{\sigma}^2 + \sigma_0^2$  のガウス関数の重ね合わせで表す<sup>49)</sup>.

$$\frac{\langle \rho_e(z) \rangle}{\rho_{e,\infty}} = \sum_{j=0}^{\infty} \frac{d/\sigma_j}{\sqrt{2\pi}} \exp\left[-(z-jd)^2 / 2\sigma_j^2\right] \quad (7.20)$$

これを式 (7.9) に代入して, 実験値とフィッティングさせ, パラメータ  $d$ ,  $\sigma_0$ ,  $\bar{\sigma}$  を得る. 図 7.53 は液体 Ga の反射率である<sup>50)</sup>. 一般に液体金属は表面張力が非常に大きく, capillary wave による界面粗さ  $\sigma_{\text{cw}}$  は  $1 \text{ \AA}$  にも満たないが, その一方で表面は大きな曲率をもつことになるので, 反射プロファイルは広がってしまう. 図 7.53(a) は, (b) のように検出角を走査することによって得た反射プロファイルを積分して反射率を計算している. (b) および (c) に見られるように  $q_z = 2.4 \text{ \AA}^{-1}$  に擬 Bragg ピークが観測されている. 式 (7.20) でフィッティングすると ((c) の実線), (d) のように層間隔  $d = 2.5 \text{ \AA}$  の密度プロファイルが得られた. この大きさはちょうど Ga の原子直径に相当する. このような表面層構造 (surface layering) は, 液体金属一般に見られる現象であり, X線反射率法によって発見された. 最近では, 合金になると表面深さ方向だけでなく 2次元平面内でも非常に結晶に近い構造をとる場合があることが見出されている<sup>51)</sup>. なお, 原子の大きさを考えると, 擬 Bragg ピークは高い  $q_z$  領域に観測されるため, 放射光源を使った測定が必要である.

一方, 直鎖の炭化水素のように異方性の高い分子では, 配向しやすいため, 融点直上において表面から先に結晶化する表面凝固 (surface freezing) という現象も観測され

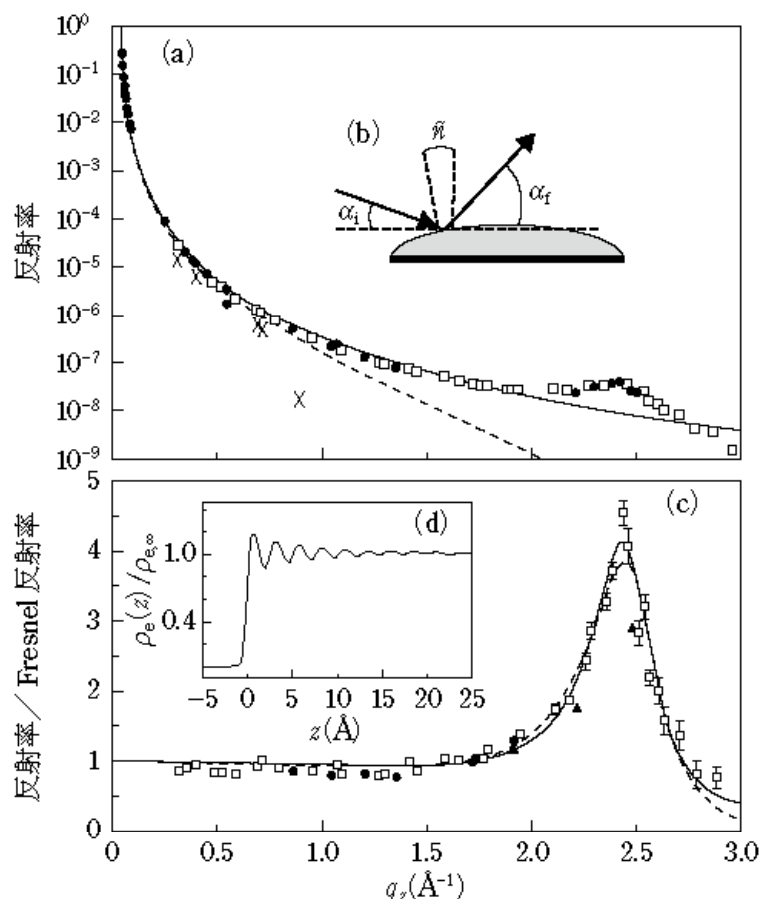


図 7.53 液体 Ga の X 線反射率測定結果

- (a) X 線反射率プロファイル, (b) 測定上の模式図.  
 (a) では表面の曲率が大きいので (b) のように検出角を走査することによって得た反射プロファイルを積分することで反射率を計算している.  
 (c) (a) の縦軸の X 線反射率を Fresnel 反射率で割ったものとしたグラフ. この図では擬 Bragg ピークがはっきり見える.  
 (d) 層構造を示す密度プロファイル.

[M. J. Regan et al., *Phys. Rev. Lett.*, 75, 2498 (1995), Fig.1]

ている<sup>52)</sup>. 図 7.54 は長さの異なる直鎖アルカンの液体状態(○)と融点より数°C高い表面凝固状態(□)の反射率を比較したものである. 表面凝固状態ではアルカンの長さに応じてフリンジが現れ, 厚さ 20 ~ 50 Å の高密度層(挿入図)が形成されているのがわかる.

### B. 水面上の単分子膜

界面活性剤, 脂肪酸, リン脂質のような親水基と疎水基をあわせもつ分子(両親媒性分子という)を水面上に展開すると, そのほとんどが疎水基を気相側に向け, 親水基を水相側に向けた安定な単分子膜を形成する. これら単分子膜の構造研究は, LB 膜などの機能性材料や生体膜などを理解するうえで重要であり, 液体の X 線反射率測定が始まって以来, 多くの事例に適用されてきた. たいてい炭化水素からなる疎水

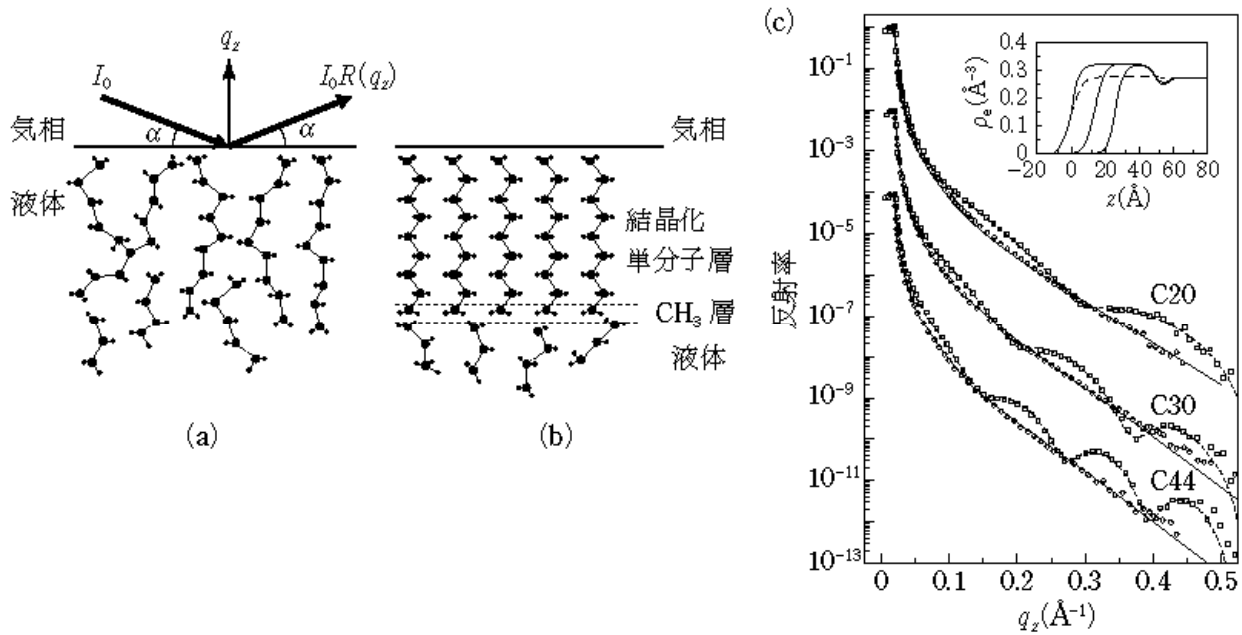


図 7.54 液体状態と表面凝固現象の比較

(a) 液体状態, (b) 表面凝固状態の模式図.

最表面層のみが規則構造をとる.

(c) 液体状態(図中○)と表面凝固状態(図中□)における X 線反射率の違いに対する直鎖アルカンの長さの効果(挿入図は密度分布).

[B. M. Ocko *et al.*, *Phys. Rev. E*, 55, 3164(1997), Fig.2, Fig.4]

基よりも親水基のほうが若干電子密度が大きいいため, 電子密度プロファイルは図 7.55 のように疎水基と親水基の 2 つの層に分割して解釈する<sup>53,54</sup>. これは box モデルと呼ばれており(他に slab モデルとか layer モデルという呼び方もする), 誤差関数で密度プロファイルを記述する.  $n$ -box モデルの場合は,

$$\rho_e(z) = \sum_{j=0}^n \frac{1}{2} (\rho_{e,j+1} - \rho_{e,j}) \times \left( 1 - \operatorname{erf} \left( \frac{z - z_j}{\sqrt{2}\sigma_j} \right) \right) \quad (7.21)$$

$$1 - \operatorname{erf}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_x^{\infty} \exp(-t^2) dt$$

となる. ここで  $j$  は層の番号,  $\sigma_j$  は層間の界面粗さを表している. 単分子膜の場合,  $\sigma_j$  は  $3 \text{ \AA}$  ぐらいに固定しておくのが通常である. 電子密度  $\rho_{e,j}$  ( $\rho_{e,\text{water}} = 0.334 \text{ \AA}^{-3}$ ) と界面の位置  $z_j$  がフィッティングパラメータとなる.

box モデルは非常に簡便で広く用いられているが, 4-box 程度がせいぜいで, あまり複雑な構造を記述するには適していない. 図 7.56(a) にリン脂質 DPPE 単分子膜の X 線反射率の例を示す<sup>55</sup>. 実験室の光源を用いると,  $q_z \sim 0.4 \text{ \AA}^{-1}$  程度までの測定がせいぜいであろうが, その範囲までであれば, 2-box モデルで十分良くフィットする. ところが  $q_z \sim 0.5 \text{ \AA}^{-1}$  の落ち込みは, 3-box まで考えないと合わない. この差

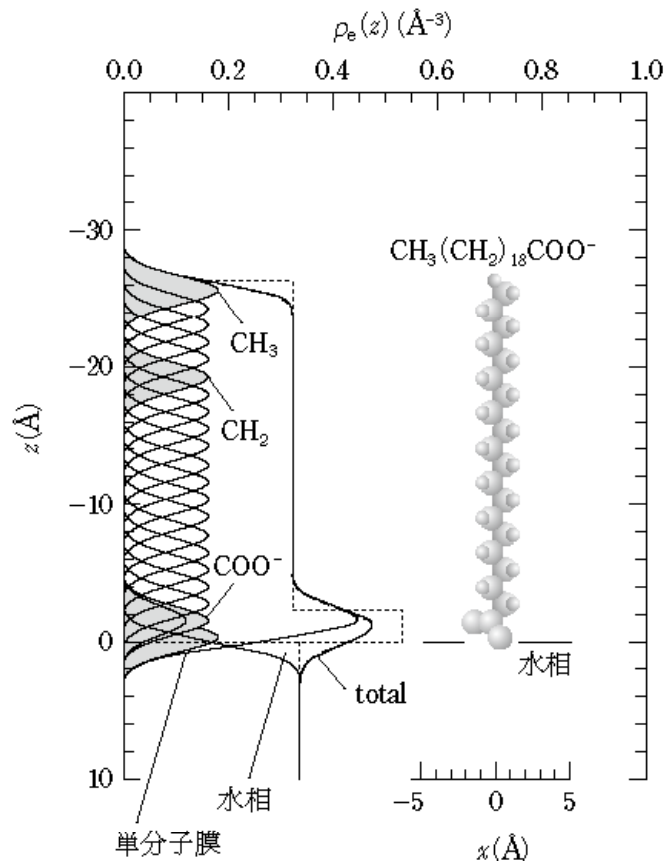


図 7.55 水面単分子膜の密度プロファイル

破線：box モデルによる計算値，実線：層間の界面粗さを考えた計算値。

[D. Mobius et al. Ed., *Novel Methods to Study Interfacial Layers*, Elsevier Science B. V. (2001), Fig.7, p.225]

は図 7.56(c) のように親水基と水の間の高密度層の存在を示唆しており，親水基に  $\text{Ca}^{2+}$  が結合しているためではないかと考察している。

一方，DPPE 単分子膜の下に細胞表層タンパク質が結合すると図 7.56(b) のように，周期の短いフリンジが重なった複雑なプロファイルとなる。こうなるともはや 4-box モデルでも合わないのがわかる。そこで，筆者らはスプライン関数を基調としたモデルフリー解析を行った。密度プロファイルを図 7.57 のような三次の B スプライン関数  $B_j(z)$  の和

$$\rho_e(z) = \sum_{j=0}^N a_j B_j(z) \quad (7.22)$$

とおき，係数  $a_j$  をフィッティングにより求める<sup>56,57)</sup>。この手法を用いて得た結果は図 7.56(b) のように非常に良く合っており，図 7.56(d) および図 7.58 のような複雑な密度プロファイルが得られる。

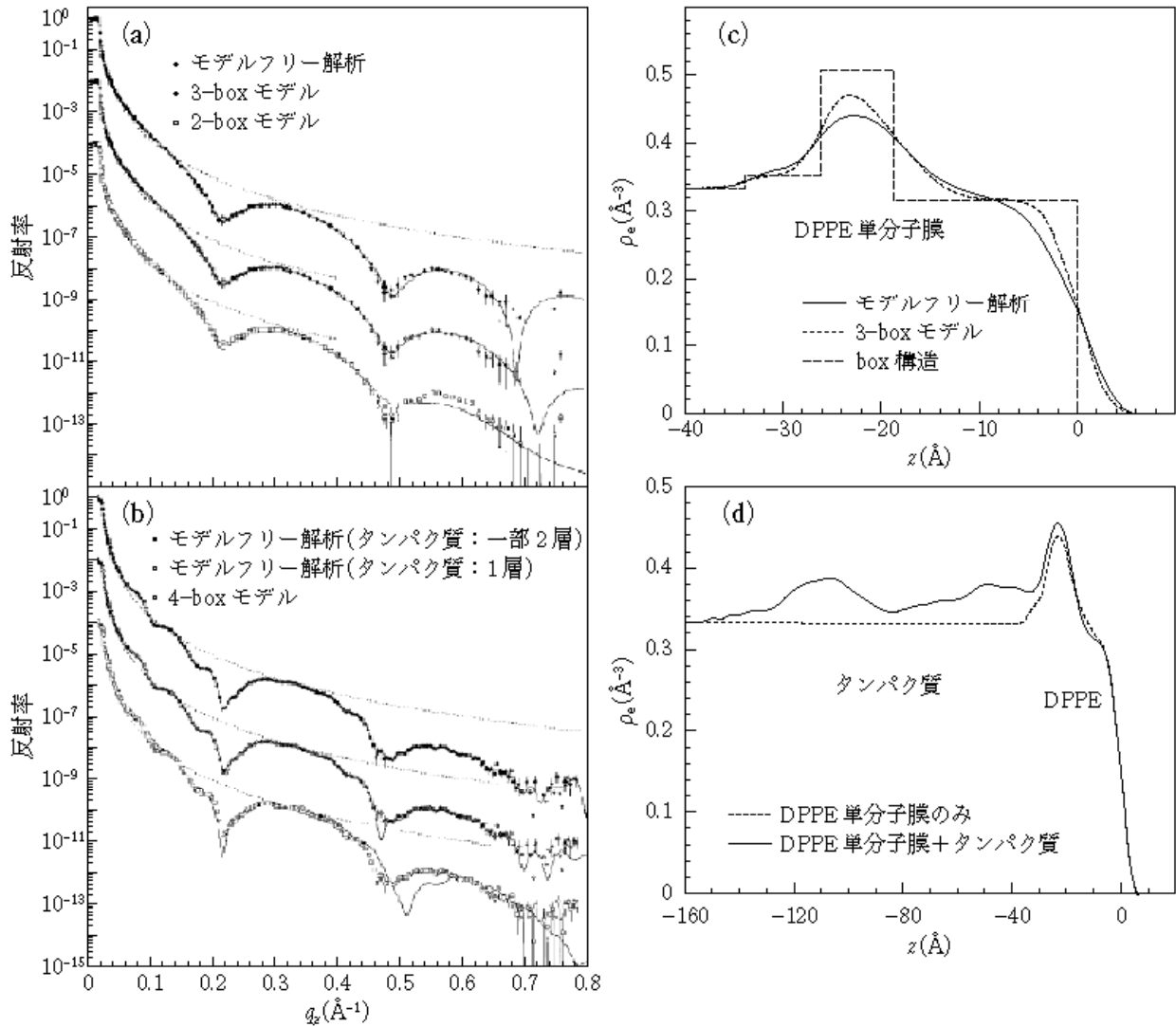


図 7.56 水面上の DPPE 単分子膜の X 線反射率と電子密度プロファイル

(a) DPPE 単分子膜, (b) DPPE 単分子膜に細胞表層タンパク質を結合させたものの X 線反射率のフィッティングに用いるモデルの比較.

(c) フィッティングによって得られた DPPE 単分子膜の電子密度プロファイル, (d) DPPE 単分子膜に細胞表層タンパク質を結合させる前後の電子密度プロファイルの比較. (c), (d) は気相側を  $z > 0$  にとってある.

[M. Weygand et al., *Biophys. J.*, 76, 458(1999), Fig.1, Fig.2]

### C. 二つの液体の界面

水と油のような 2 つの液体の界面(液/液界面)は界面で起こる化学反応や生体膜内外でのイオンの輸送のメカニズムなどを理解するうえで非常に重要な研究対象である. ところが, 実験の難しさから X 線反射率測定例は気/液界面よりもさらに少ない. シカゴ大学の Schlossman らのグループが 1997 年に米国の放射光施設 NSLS の X19C に初めて液/液界面反射率計を立ち上げて以来<sup>58)</sup>, 現在に至るまで最も精力的に結果を出し続けている.

7 X線反射率法の応用

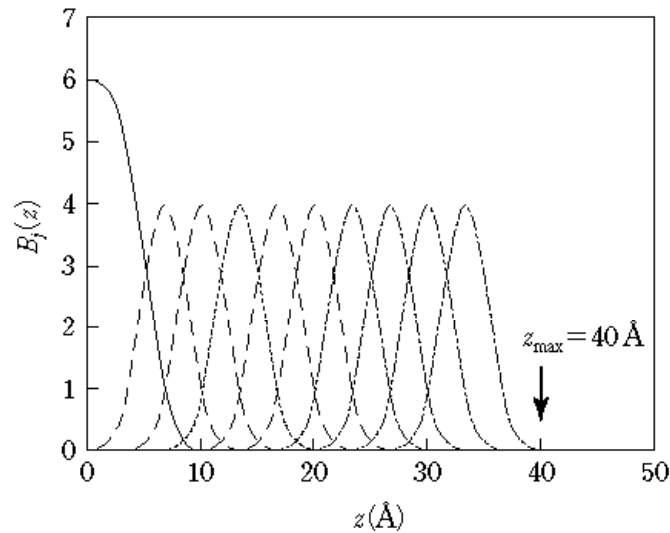


図 7.57 3 次の B スプライン関数  
[J. S. Pedersen, *J. Appl. Cryst.*, 25, 129(1992), Fig.2(a)]

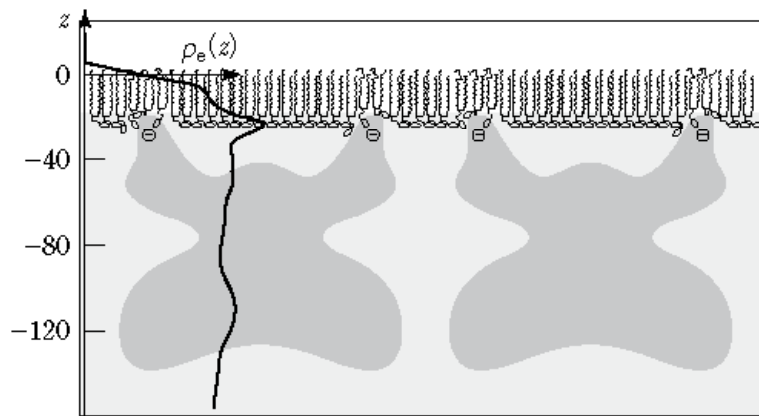


図 7.58 モデルフリー解析によって得られた水面上のリン脂質膜とそれに結合した細胞表面タンパク質の様子  
実線の電子密度プロファイルは図 7.56(d) の実線と同じものである。  
[M. Weygand *et al.*, *Biophys. J.*, 76, 458(1999), Fig.6]

液/液界面を扱うのが実験的に難しい理由は主に三つある。一つ目は X 線の液体中の透過距離が長いために上相の液体による X 線の吸収と散乱が大きくなることである。これは高エネルギーの X 線を用いることで軽減されるため、通常は 15 keV 以上の X 線が用いられている。二つ目および三つ目は、二相の密度が近いために全反射臨界角が非常に小さくなってしまうこと、それゆえ全反射条件を満たすために表面積をできるだけ広くとりたいのだが、自然に形成された液/液界面はマクロには非常に粗く(サラダドレッシングから容易に想像できると思う)、平坦な領域を見つけるのが非常に困難なことである。そこで、試料容器を工夫することで平坦な界面を得る試み

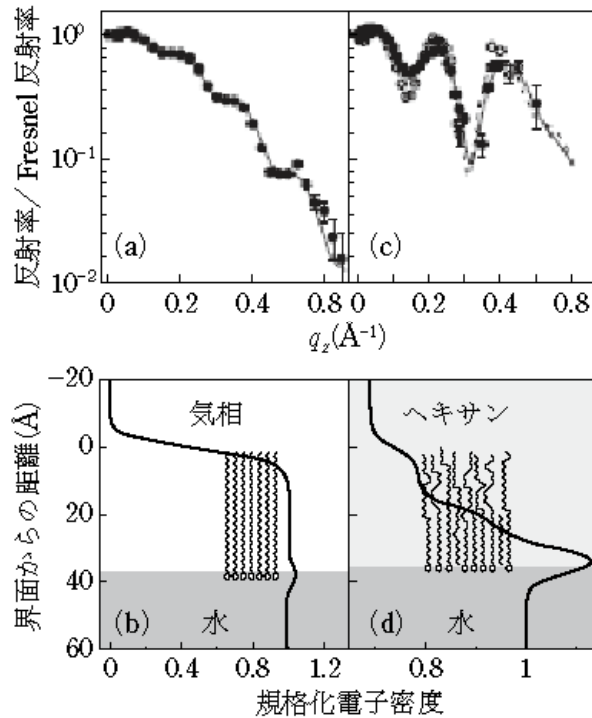


図 7.59 空気/水界面とヘキサン/水界面に形成される単分子膜の構造の違い  
 (a) 空気/水界面と (c) ヘキサン/水界面に形成された単分子膜による反射率を Fresnel 反射率で割ったもの。  
 (b) 空気/水界面と (d) ヘキサン/水界面に形成された単分子膜の電子密度プロファイル。試料には長鎖のアルコール  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{29}\text{OH}$  を用いた。空気/水界面上には規則的な単分子膜を形成しているが (b)、水/ヘキサン界面では乱れた膜を形成する (d)。  
 [M. L. Schlossman, *Physica B*, 357, 98(2005), Fig.4]

がなされている<sup>59,60)</sup>。

図 7.59 に気/液界面と液/液界面に形成される単分子膜の構造の違いを示す<sup>61)</sup>。空気/水界面と水/ヘキサン界面に形成された長鎖のアルコール  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{29}\text{OH}$  の単分子膜は、空気/水界面((a), (b))上ではアルキル鎖が揃った規則構造をとるが、水/ヘキサン界面((c), (d))ではヘキサン相中のアルキル鎖はヘキサンとの相互作用のために、かなり乱れた構造をとることがわかる。

### 7.5.5 まとめ

以上のように、X線反射率法によって液面上の薄膜の構造を評価するためには、平坦な界面を静置させるための実験的工夫と、装置の角度分解能を評価して capillary wave による界面粗さを解析的に取り除くことが必要となる。

本節の執筆にあたっては、ハーバード大学の Pershan 教授に助言を頂いた。感謝したい。

## 参考文献

- 1) N. Awaji, Y. Sugita, T. Nakanishi, S. Ohkubo, K. Takasaki and S. Komiya, *J. Vac. Sci. Technol. A*, **14**, 971 (1996)
- 2) A. M. Stoneham, C. R. M. Grovenor and A. Cerezo, *Phil. Mag. B*, **55**, 201 (1987)
- 3) N. F. Mott, S. Rigo, F. Rochet and A. M. Stoneham, *Phil. Mag. B*, **60**, 189 (1989)
- 4) N. Awaji, S. Ohkubo, T. Nakanishi, T. Aoyama, Y. Sugita, K. Takasaki and S. Komiya, *Appl. Phys. Lett.*, **71**, 1954 (1997)
- 5) N. Awaji, *SPring-8 Research Frontiers 2001B/2002A*, 92 (2002)
- 6) K. Omote and Y. Ito, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, **875**, O8.2.1 (2005)
- 7) K. Omote, Y. Ito and S. Kawamura, *Appl. Phys. Lett.*, **82**, 544 (2003)
- 8) N. Awaji, T. Suzuki, S. Doi, Y. Nakata, N. Shimizu, E. Yano, T. Nakamura, S. Fukuyama and M. Miyajima, *Adv. Meta. Conf. 2004, Conf. Proc.*, 609 (2005)
- 9) 宇佐美勝久, 上田和浩, 平野辰己, 星谷裕之, 成重眞治, 日本応用磁気学会誌, **21**, 441 (1997)
- 10) 宇佐美勝久, 平野辰己, 小林憲雄, 田島康成, 今川尊雄, 日本応用磁気学会誌, **24**, 551 (2000)
- 11) T. Hirano, K. Usami, K. Ueda and H. Hoshiya, *Trans. Mater. Res. Soc. Jpn.*, **28**, 35 (2003)
- 12) M. Shoji, H. Imazeki and K. Usami, *Jpn. J. Tribology*, **43**, 375 (1998)
- 13) 庄司三良, 今関周治, 宇佐美勝久, トライボロジスト, **43**, 242 (1998)
- 14) E. Spiller, *Appl. Phys. Lett.*, **20**, 365 (1972)
- 15) E. Spiller, A. Segmüller, J. Rife and R. P. Haelbich, *Appl. Phys. Lett.*, **37**, 1048 (1980)
- 16) T. W. Barbee, S. Mrowka and M. C. Nettrick, *Appl. Opt.*, **24**, 883 (1985)
- 17) H. Kinoshita, K. Kurihara, Y. Ishii and Y. Torii, *J. Vac. Sci. Technol. B*, **7**, 1648 (1989)
- 18) A. Kloidt, K. Nolting, U. Kleineberg, B. Schmiedeskamp, U. Heinzmann, P. Müller and M. Kühne, *Appl. Phys. Lett.*, **58**, 2601 (1991)
- 19) Y. Tawara, K. Yamashita, H. Kunieda, K. Haga, K. Akiyama, A. Furuzawa, Y. Terashima and P. J. Serlemitsos, *Proc. SPIE*, **2805**, 236 (1996)
- 20) K. Yamashita, P. J. Serlemitsos, J. Tueller, S. D. Barthelmy, L. M. Bartlett, K. Chan, A. Furuzawa, N. gehrels, K. Haga, H. Kunieda, P. Kurczynski, G. Lodha, N. Nakajo, N. Nakamura, Y. Namba, Y. Ogasaka, T. Okajima, D. Palmer, A. Parsons, Y. Soong, C. M. Stahl, H. Takata, K. Tamura, Y. Tawara and B. J. Teegarden, *Appl. Opt.*, **37**, 8067 (1998)
- 21) H. Takenaka, T. Kawamura and T. Haga, *OSA TOPS on Extreme Ultraviolet Lithography*, **14**, 169 (1996)
- 22) T. Kawamura and H. Takenaka, *J. Appl. Phys.*, **75**, 3806 (1994)
- 23) 林好一, 石田謙司, 堀内俊寿, 松重和美, X線分析の進歩, **29**, 71 (1998)
- 24) D. K. G. de Bore, A. J. G. Leenaers, M. W. J. van der Wielen, M. A. Cohen Stuart, G. J.



- Fleer, R. P. Nieuwhof, A. T. M. Marcelis and E. J. R. Sudhölter, *Physica B*, 248, 274 (1998)
- 25) A. C. Dürr, F. Schreider, K. A. Ritley, V. Kruppa, J. Krug, H. Dosch and B. Struth, *Phys. Rev. Lett.*, 90, 016104 (2003)
- 26) T. Miyazaki, K. Nishida and T. Kanaya, *Phys. Rev. E*, 69, 061803 (2004)
- 27) K. Orita, K. Hayashi, T. Horiuchi and K. Matsushige, *Thin Solid Films*, 281, 542 (1996)
- 28) K. Orita, T. Morimura, T. Horiuchi and K. Matsushige, *Synth. Metals*, 91, 155 (1997)
- 29) Y. J. Lee, H. Lee, Y. Byun, S. Song, J.-E. Kim, D. Eom, W. Cha, S.-S. Park, J. Kim and H. Kim, *Thin Solid Films*, 515, 5674 (2007)
- 30) B. D. Vogt, H. J. Lee, V. M. Prabhu, D. M. DeLongchamp, E. K. Lin, W.-I. Wu and S. K. Satija, *J. Appl. Phys.*, 97, 114509 (2005)
- 31) V. R. Albertini, A. Generosi, B. Paci, P. Perfetti, G. Rossi, A. Capobianchi, A. M. Paoletti and R. Caminiti, *Appl. Phys. Lett.*, 82, 3868 (2003)
- 32) B. Paci, A. Generosi, V. R. Albertini, P. Perfetti, R. de Bettignies, M. Firon, J. Leroy and C. Sentein, *Appl. Phys. Lett.*, 87, 194110 (2005)
- 33) M. Bhattacharya, M. Mukherjee, M. K. Sanyal, Th. Geue, J. Grenzer and U. Pietsch, *J. Appl. Phys.*, 94, 2882 (2003)
- 34) M. K. Mukhopadhyay, M. K. Sanyal, M. Mukherjee, Th. Geue, J. Grenzer and U. Pietsch, *Phys. Rev. B*, 70, 245408 (2004)
- 35) B. C. Lu and S. A. Rice, *J. Chem. Phys.*, 68, 5558 (1978)
- 36) J. Als-Nielsen, F. Cristensen and P. S. Pershan, *Phys. Rev. Lett.*, 48, 1107 (1982)
- 37) A. Braslau, M. Deutsch, P. S. Pershan, A. H. Weiss, J. Als-Nielsen and J. Bohr, *Phys. Rev. Lett.*, 54, 114 (1985)
- 38) Y. F. Yano and T. Iijima, *J. Chem. Phys.*, 112, 9607 (2000)
- 39) 矢野陽子, 飯島孝夫, X線分析の進歩, 37, 239 (2006)
- 40) E. Dimasi and H. Tostmann, *Synchrotron Rad. News*, 12, 41 (1999)
- 41) Y. F. Yano, T. Uruga, H. Tanida, H. Toyokawa, Y. Terada and M. Takagaki, *J. Phys.: Conf. Ser.*, 83, 012024 (2007)
- 42) J. C. Earnshaw and R. C. McGiven, *J. Phys. D*, 20, 82 (1987)
- 43) F. P. Buff, R. A. Lovett and F. H. Stillinger, Jr., *Phys. Rev. Lett.*, 15, 621 (1965)
- 44) A. Braslau, P. S. Pershan, G. Swislow, B. M. Ocko and J. Als-Nielsen, *Phys. Rev. A*, 38, 2457 (1988).
- 45) D. K. Schwartz, M. L. Schlossman, E. H. Kawamoto, G. J. Kellogg, P. S. Pershan and B. M. Ocko, *Phys. Rev. A*, 41, 5687 (1990)
- 46) P. S. Pershan, *Colloids Surf. A*, 171, 149 (2000)
- 47) O. Shpyrko, P. Huber, A. Grigoriev, P. S. Pershan, B. Ocko, H. Tostmann and M. Deutsch, *Phys. Rev. B*, 67, 115405 (2003)
- 48) P. S. Pershan, *J. Phys. Chem. B*, in press (2009)

- 49) O. G. Shpyrko, R. Streitel, V. S. K. Balagurusamy, A. Y. Grigoriev, M. Deutsch, B. M. Ocko, M. Meron, B. Lin and P. S. Pershan, *Phys. Rev. B*, **76**, 245436(2007)
- 50) M. J. Regan, E. H. Kawamoto, S. Lee, P. S. Pershan, N. Maskil, M. Deutsch, O. M. Magnussen, B. M. Ocko and L. E. Berman, *Phys. Rev. Lett.*, **75**, 2498(1995)
- 51) O. G. Shpyrko, R. Streitel, V. S. K. Balagurusamy, A. Y. Grigoriev, M. Deutsch, B. M. Ocko, M. Meron, B. Lin and P. S. Pershan, *Science*, **313**, 77(2006)
- 52) B. M. Ocko, X. Z. Wu, E. B. Sirota, S. K. Sinha, O. Gang and M. Deutsch, *Phys. Rev. E*, **55**, 3164(1997)
- 53) J. Als-Nielsen, D. Jacquemain, K. Kjaer, F. Leveiller, M. Lahav and L. Leiserowitz, *Physics Reports*, **246**, 251(1994)
- 54) T. R. Jensen and K. Kjaer (D. Mobius and R. Miller Eds.), *Novel Methods to Study Interfacial Layers*, Elsevier Science B. V., Amsterdam(2001)
- 55) M. Weygand, B. Wetzler, D. Pum, U. B. Sleytr, N. Cuvillier, K. Kjaer, P. B. Howes and M. Lösche, *Biophys. J.*, **76**, 458(1999)
- 56) J. S. Pedersen and I. W. Hamley, *J. Appl. Cryst.*, **27**, 36(1994)
- 57) J. S. Pedersen, *J. Appl. Cryst.*, **25**, 129(1992)
- 58) M. L. Schlossman, D. Synal, Y. Guan, M. Meron, G. Shea-McCarthy, Z. Huang, A. Acero, S. M. Williams, S. A. Rice and P. J. Viccaro, *Rev. Sci. Instrum.*, **68**, 4372(1997)
- 59) Z. Zhang, D. M. Mitrinovic, S. M. Williams, Z. Huang and M. L. Schlossman, *J. Chem. Phys.*, **110**, 7421(1999)
- 60) H. Tanida, H. Nagatani and M. Harada, *J. Phys.: Conf. Ser.*, **83**, 012019(2007)
- 61) M. L. Schlossman, *Physica B*, **357**, 98(2005)