

SPring-8利用推進協議会 第9回SPring-8ヘルスケア研究会  
(メルパルク京都, 2010年4月27日)

# 放射光による気/液界面の単分子膜の構造評価

宇都宮大学大学院 工学研究科

飯村 兼一

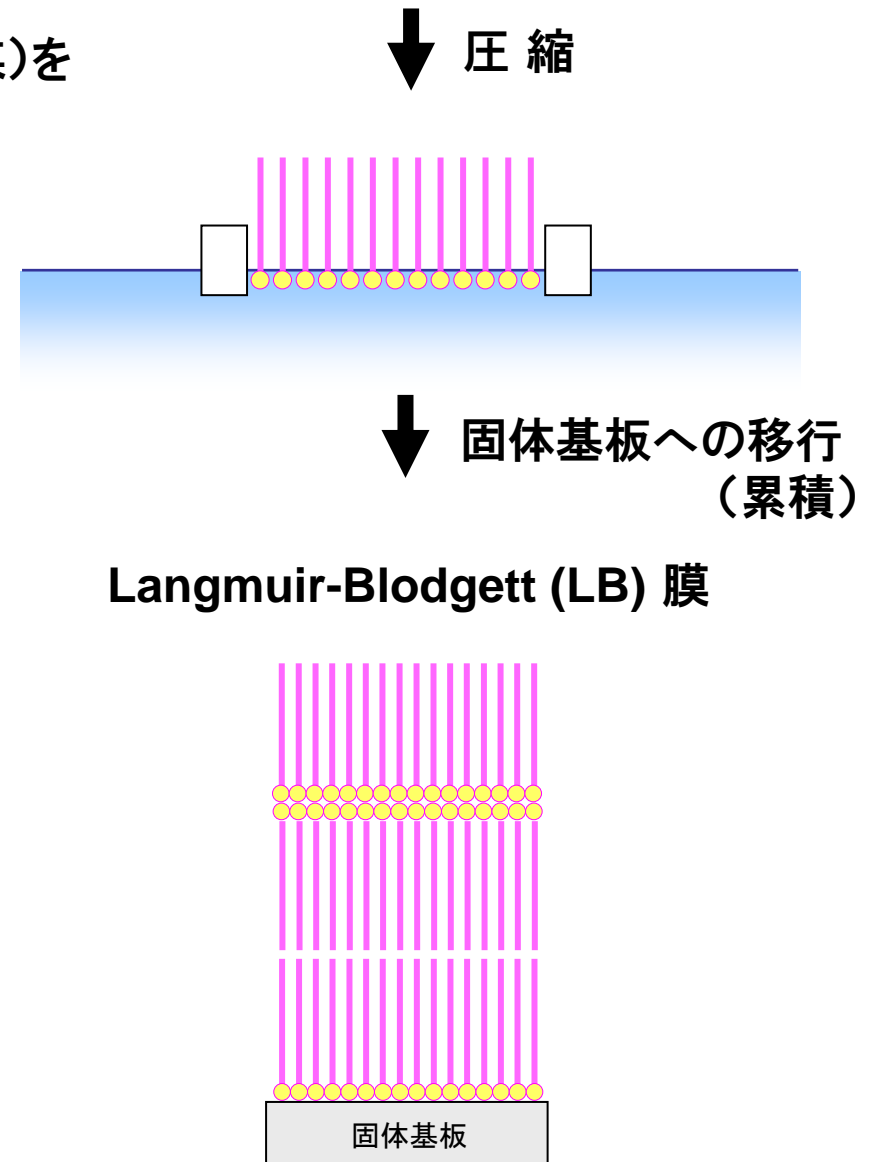
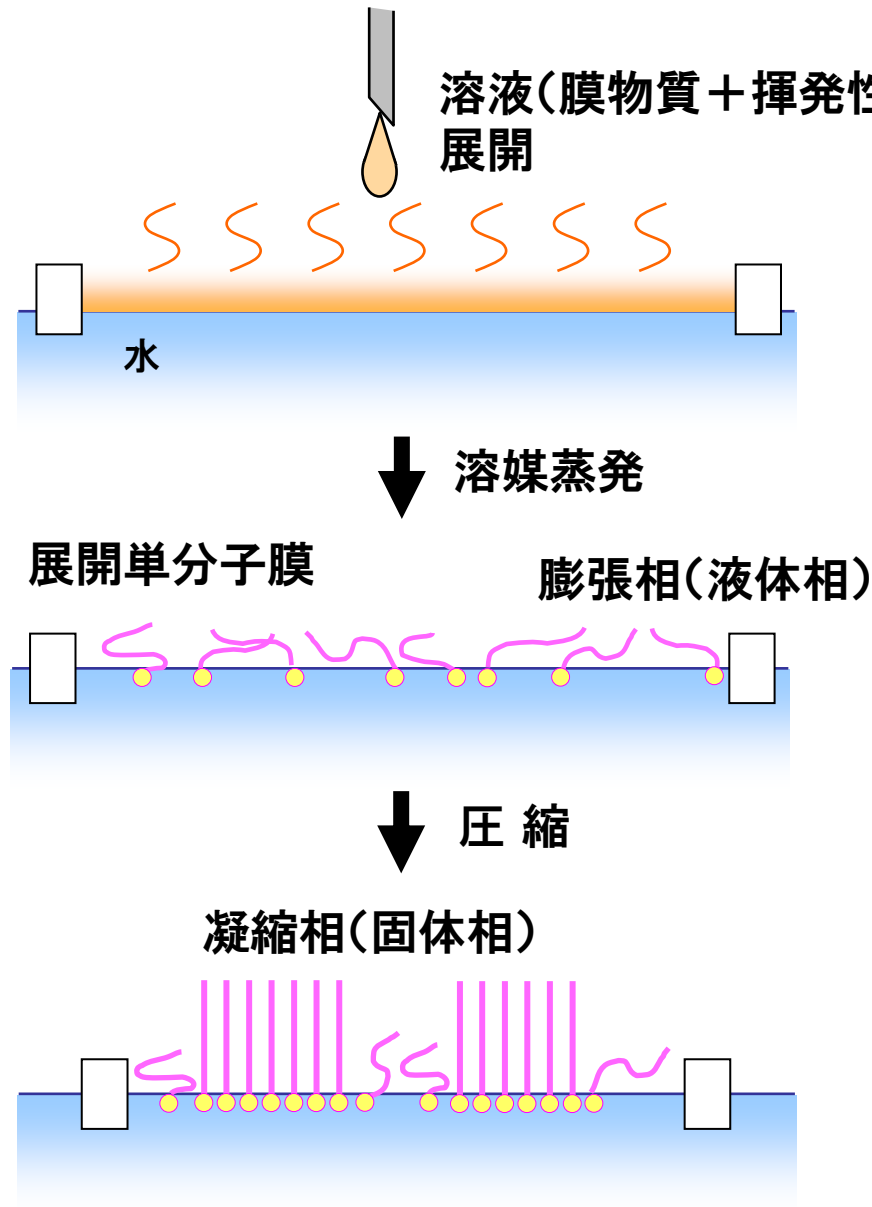
## Outline

1. 両親媒性分子による単分子膜の分類
2. GIXDとXRとは
3. GIXDとXRを用いた単分子膜構造解析
4. 今後の展開のために

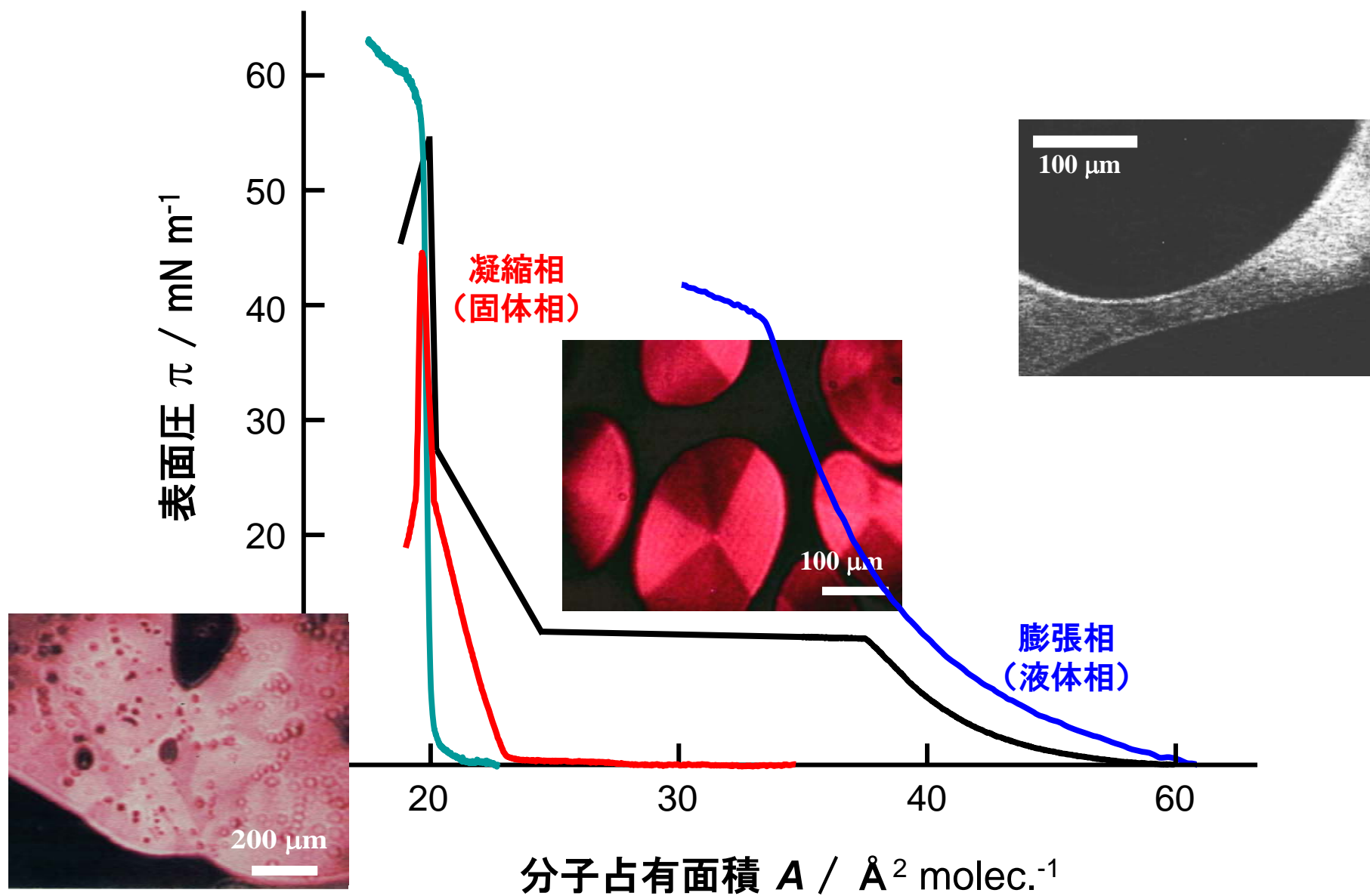
# 1. 両親媒性分子による単分子膜の分類

単分子膜の名称	膜物質の性質	界面
展開単分子膜 (Langmuir, 不溶性)	非水溶性	気/液
⇒ Langmuir-Blodgett 膜		気/固
吸着単分子膜 (Gibbs)	水溶性	気/液
	水/油溶性	液/液
自己組織化単分子膜 (化学吸着, Self-assembled)	反応性極性基 (シラン, チオール etc.)	気/固, 固/液

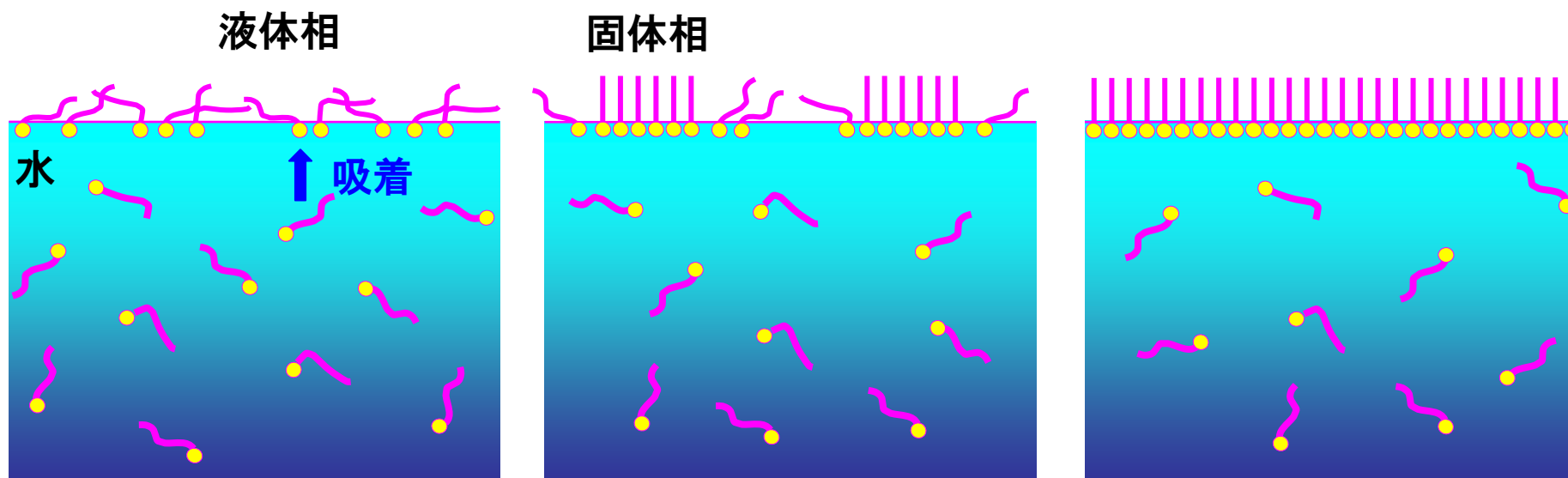
# 展開単分子膜とLB膜



# 展開単分子膜における状態変化



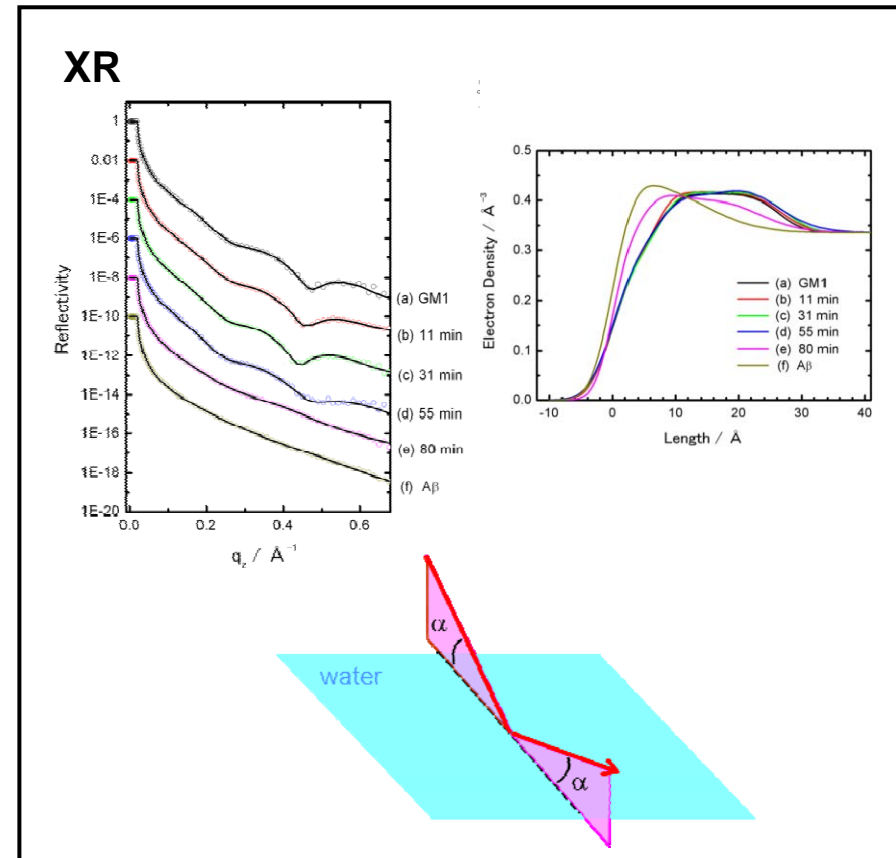
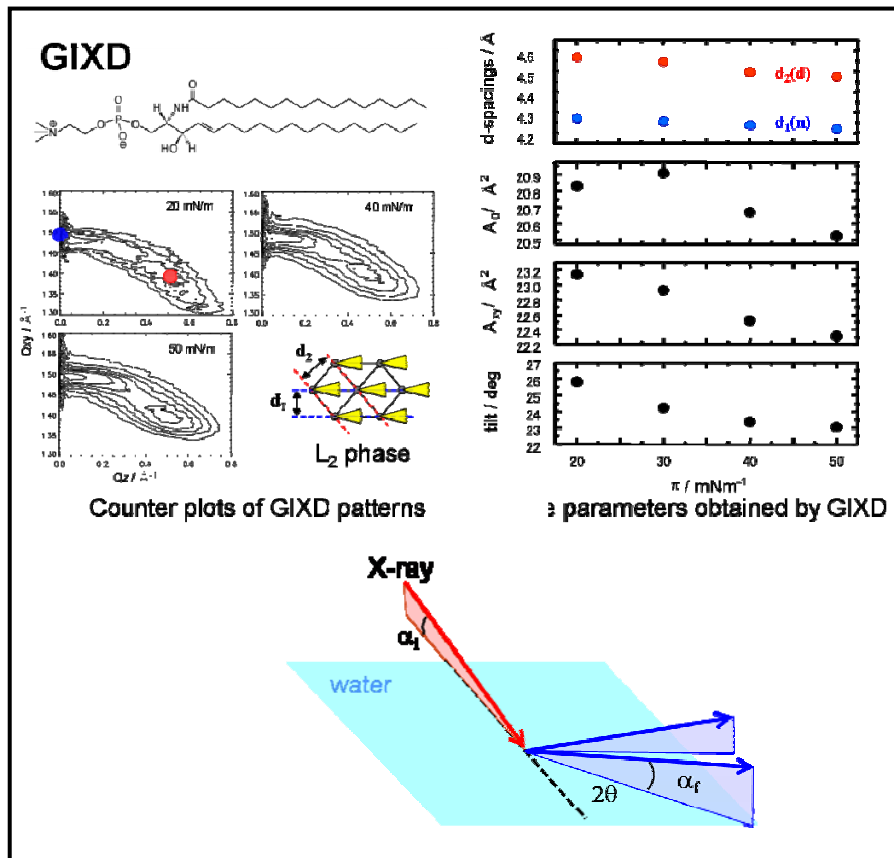
# 吸着单分子膜



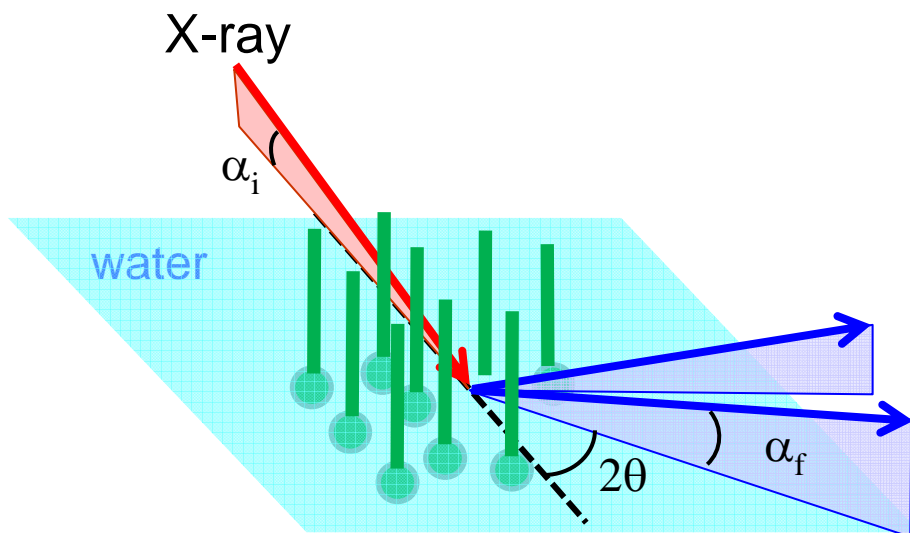
表面活性剂水溶液

## 2. 単分子膜構造の精密解析法: GIXDとXR

- Grazing-incidence X-ray Diffractometry: GIXD  
(微小角入射 X線回折法)
- X-ray Reflectometry: XR  
(X線反射率法)



# Grazing-Incidence X-ray Diffractometry (GIXD)



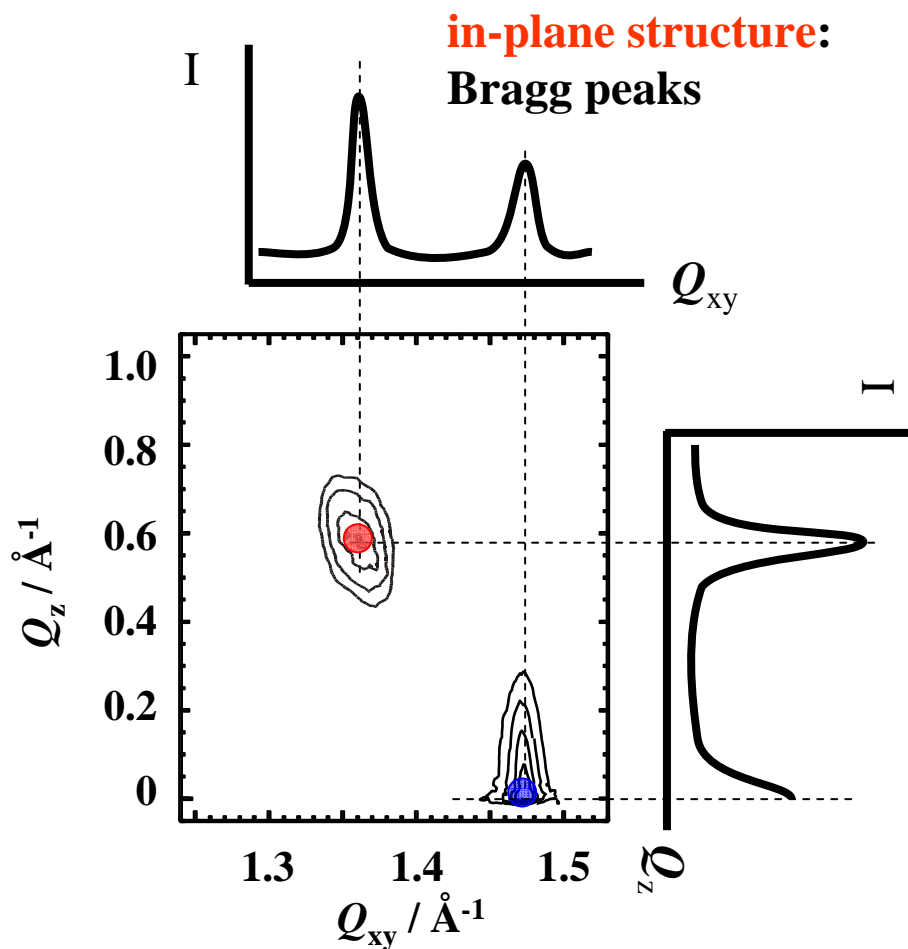
入射角( $\alpha_i$ ) < 臨界角( $\alpha_c$ )  
 $\Rightarrow$  全反射条件

in-plane component

$$Q_{xy} \cong (4\pi/\lambda)\sin(2\theta/2)$$

out-of-plane component

$$Q_z \cong (2\pi/\lambda)\sin(\alpha_f)$$

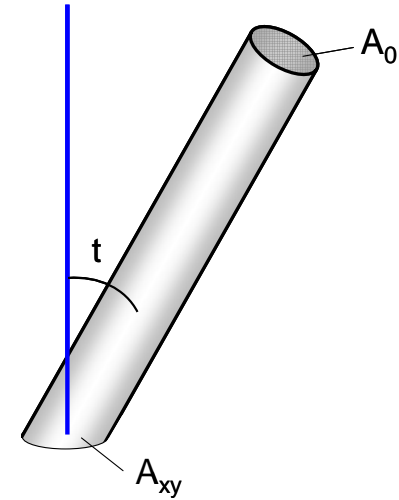
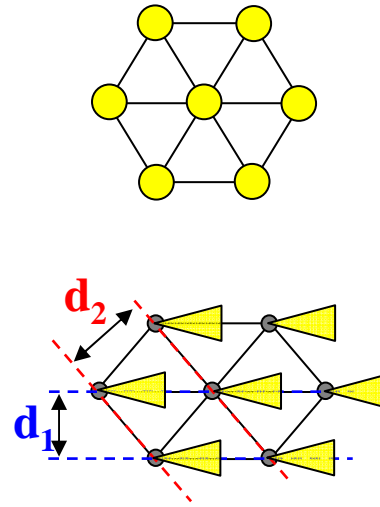


**Out-of-plane structure:**  
 Bragg rods

# GIXDから得られる情報

## ◎ 単分子膜の面内構造

- 分子配列・配向
- 分子占有面積
- 結晶性(相関長さ)
- 弾性率
- 分子長

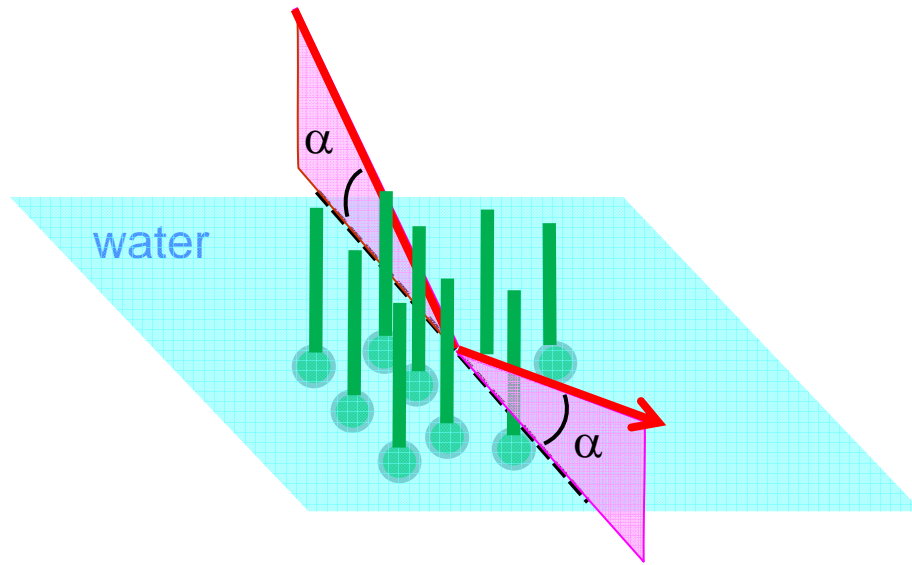


## ◎ 単分子膜における分子間相互作用

- 分子間力、凝集性
- 異種分子間の相溶性



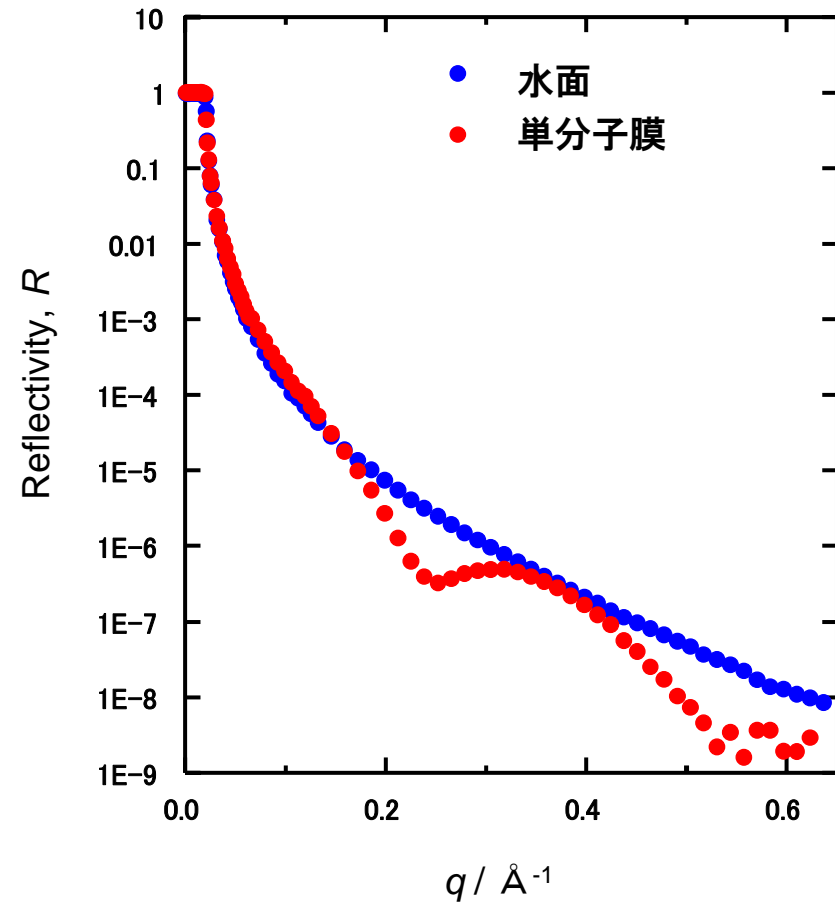
# X-ray Reflectometry (XR)



反射率

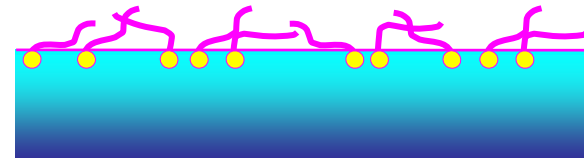
$$R(q) = R_F(q) \left| \frac{1}{\rho_\infty} \int \frac{d\rho}{dz} e^{iqz} dz \right|^2$$

$$q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \alpha$$

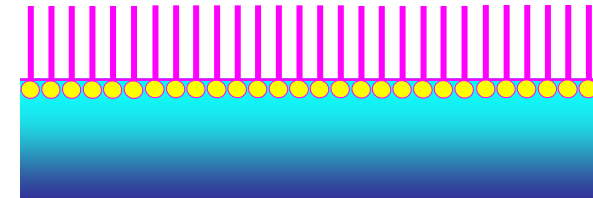


## ◎ 単分子膜の面外構造(層構造)

- 各層の厚さ
- 各層の電子密度
- 層界面のラフネス

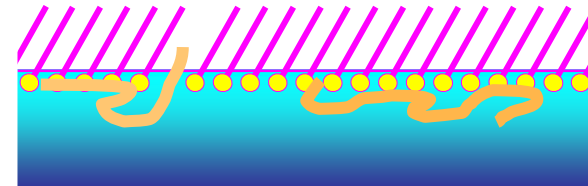


## ○ 単分子膜の面内構造

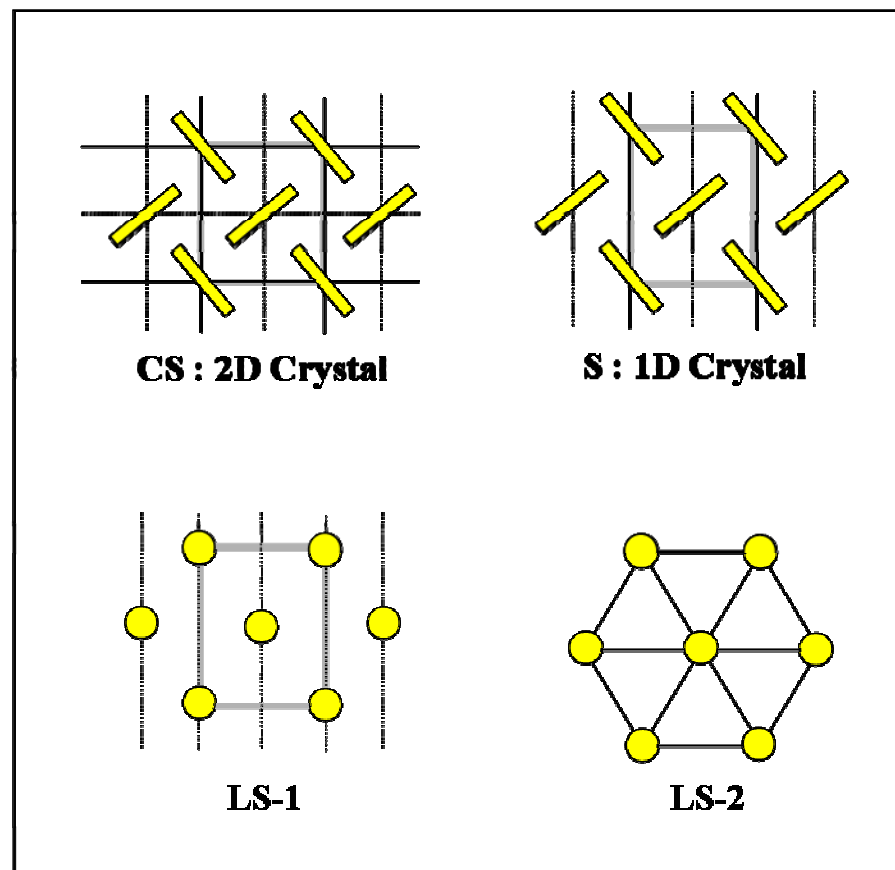
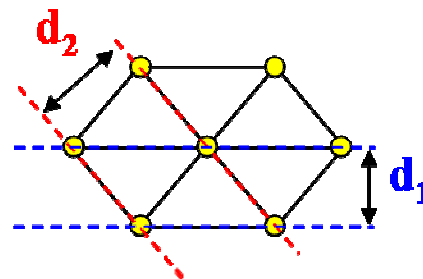
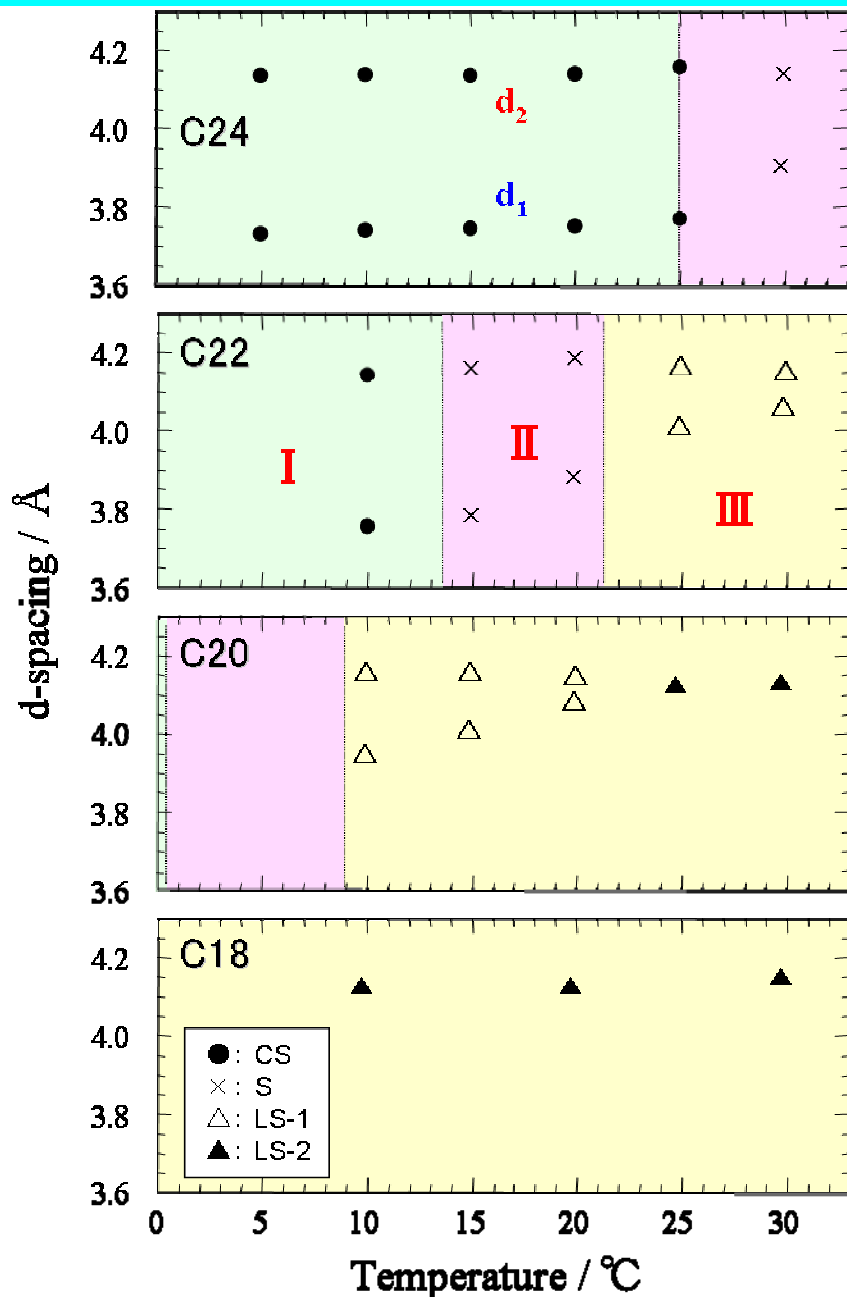


## ◎ 単分子膜と他成分との分子間相互作用

- 他成分の吸着構造
- 親水基部分の水和状態

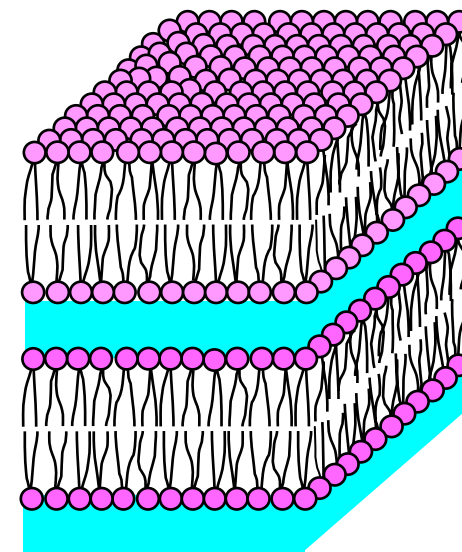
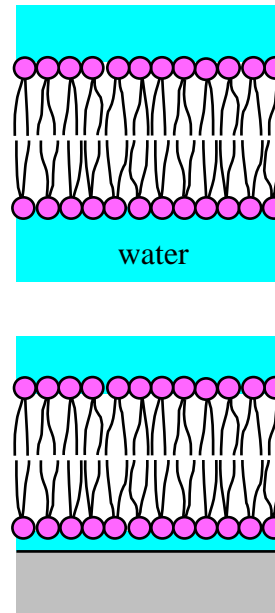
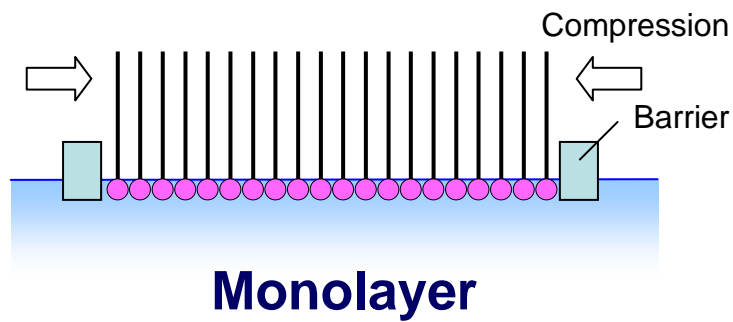


# C<sub>n</sub>単分子膜における分子配列の鎖長・温度依存性

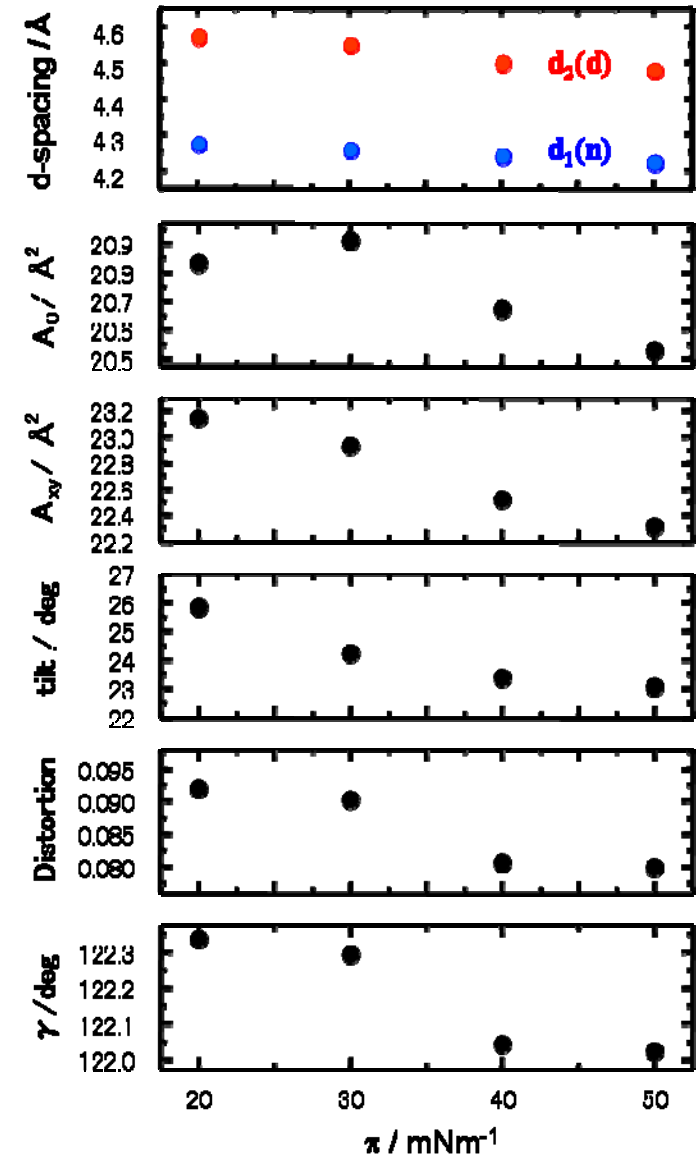
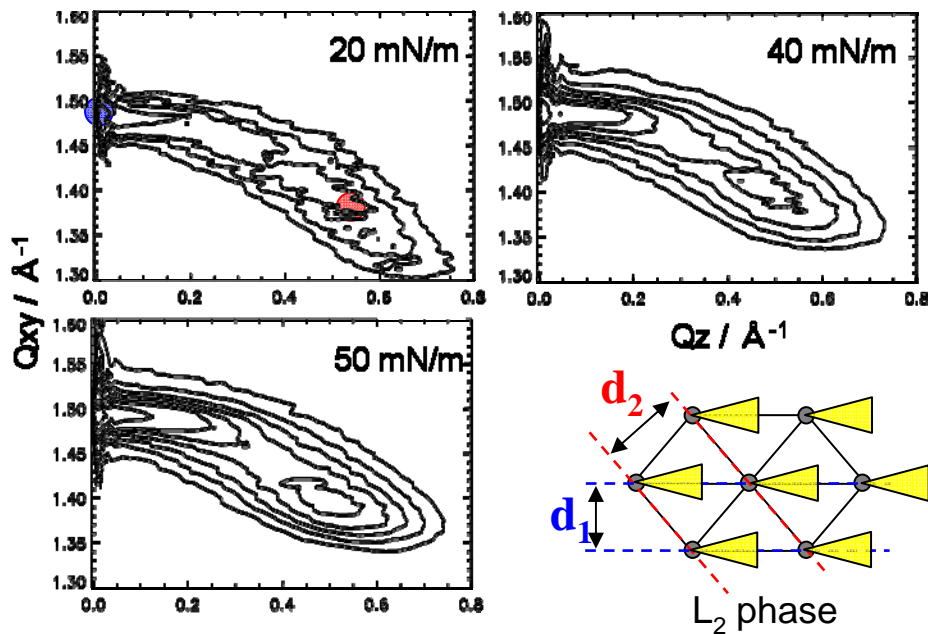
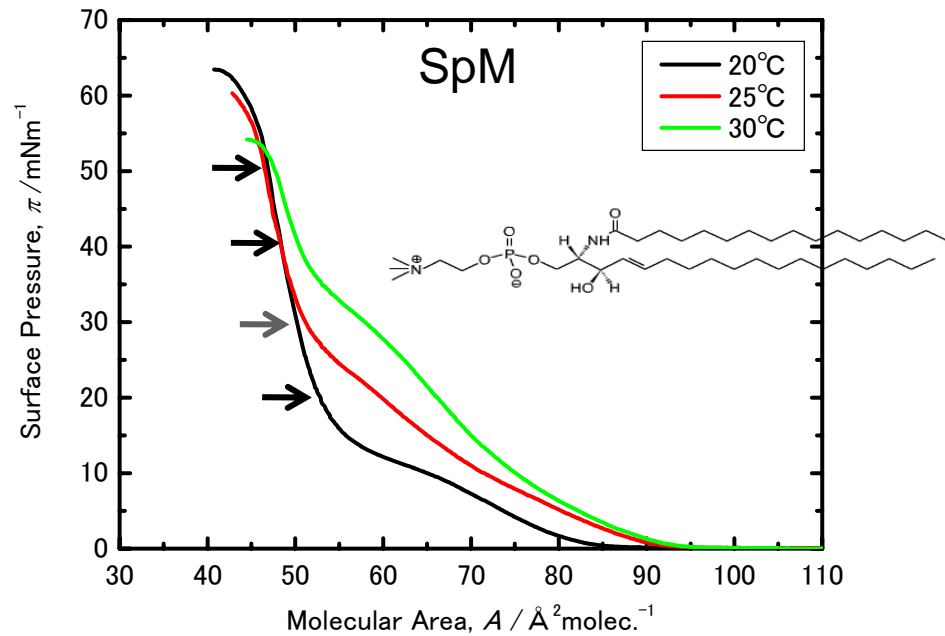


# 3. 膜構造解析 ② : 脂質単分子膜

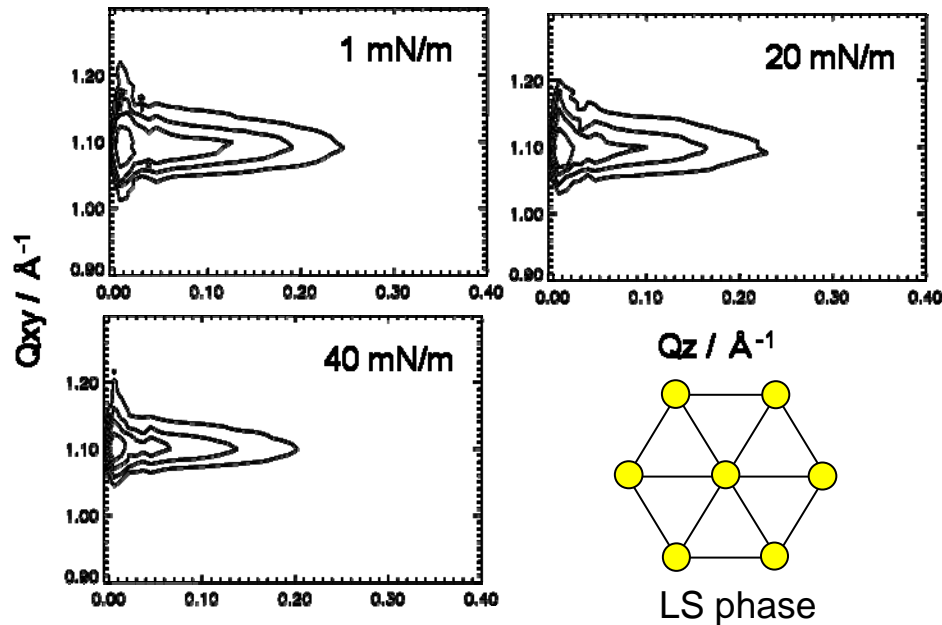
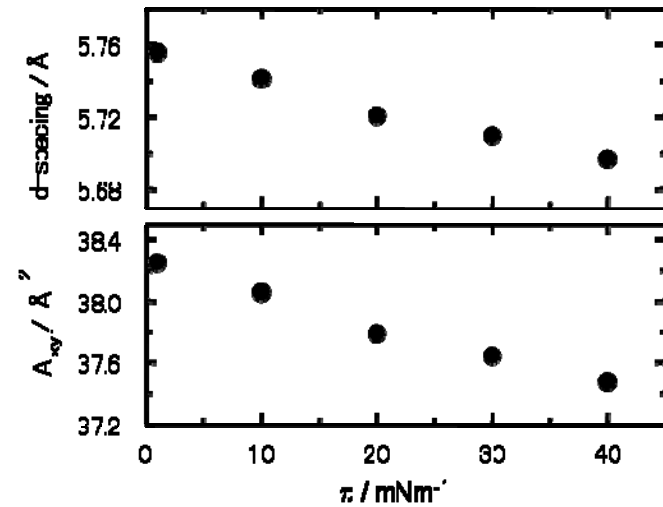
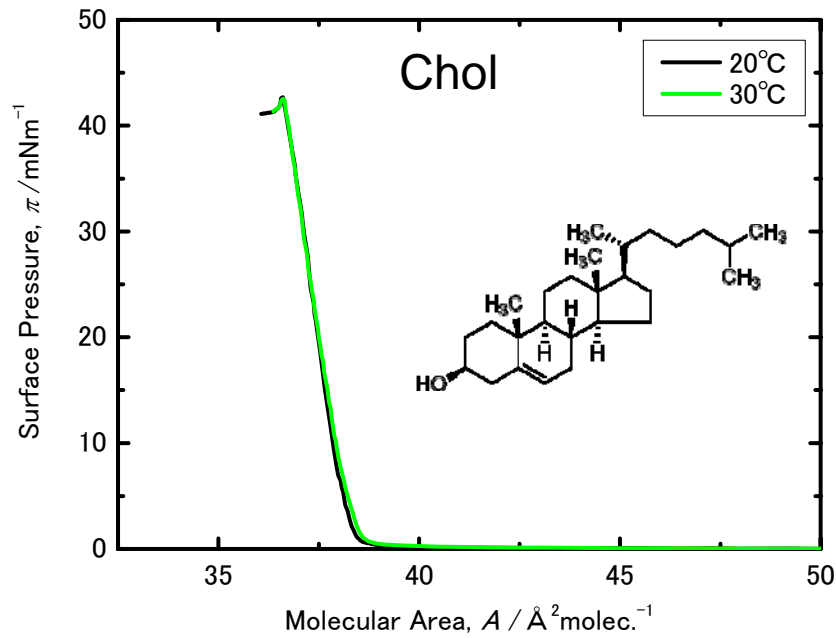
生体膜モデルとしての分子膜



# 気/水界面のスフィンゴミエリン単分子膜のGIXD

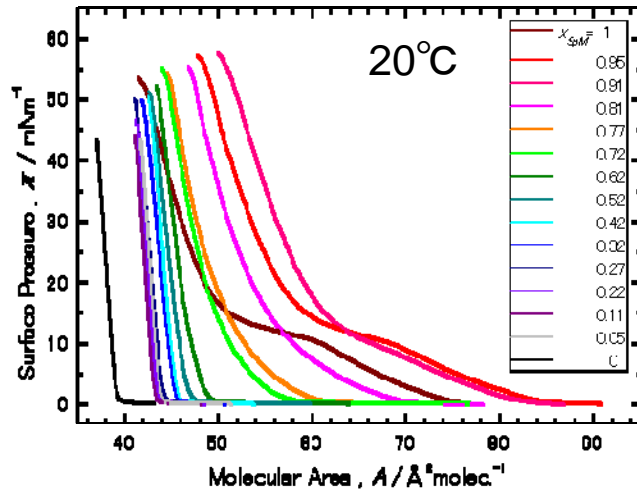


# 気/水界面のコレステロール単分子膜のGIXD

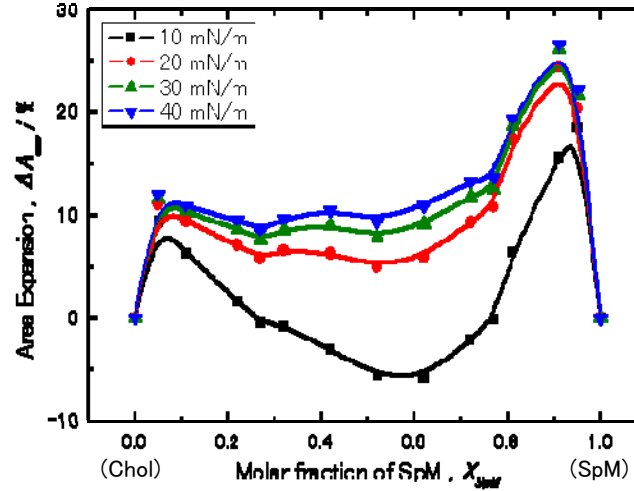


# 気/水界面のSpM/Chol混合単分子膜のGIXD

$\pi$ -A isotherms

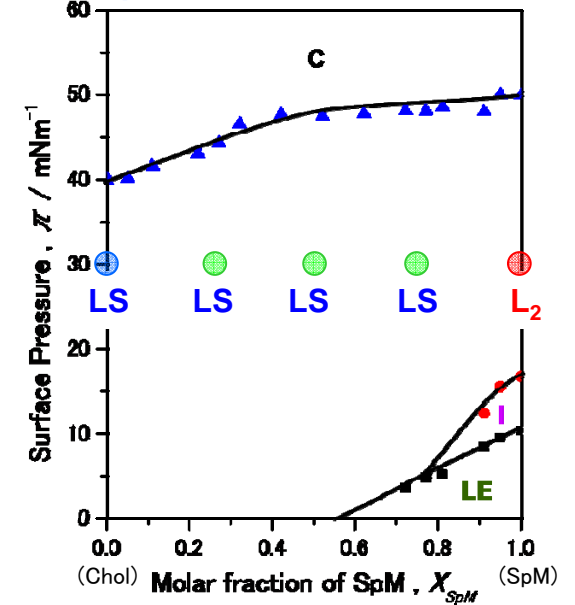


$\Delta A_{exp} - X_{SpM}$  plots

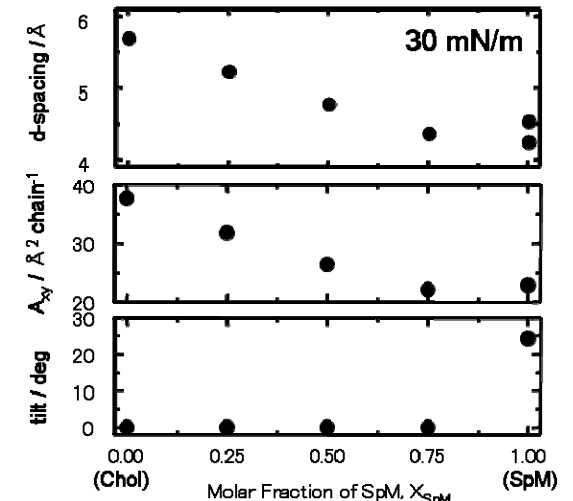
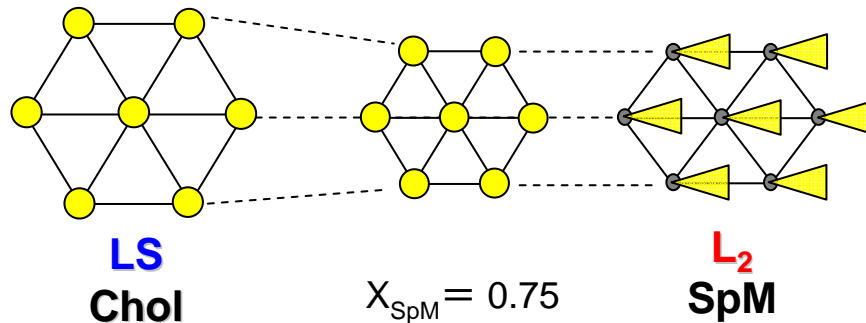
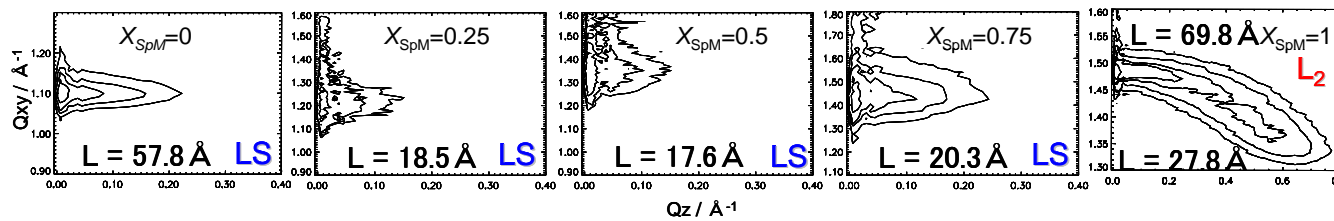


$$\Delta A_{exp} [\%] = \frac{A_{exp} - A_{ideal}}{A_{ideal}} \times 100$$

$\pi - X_{SpM}$  phase diagram



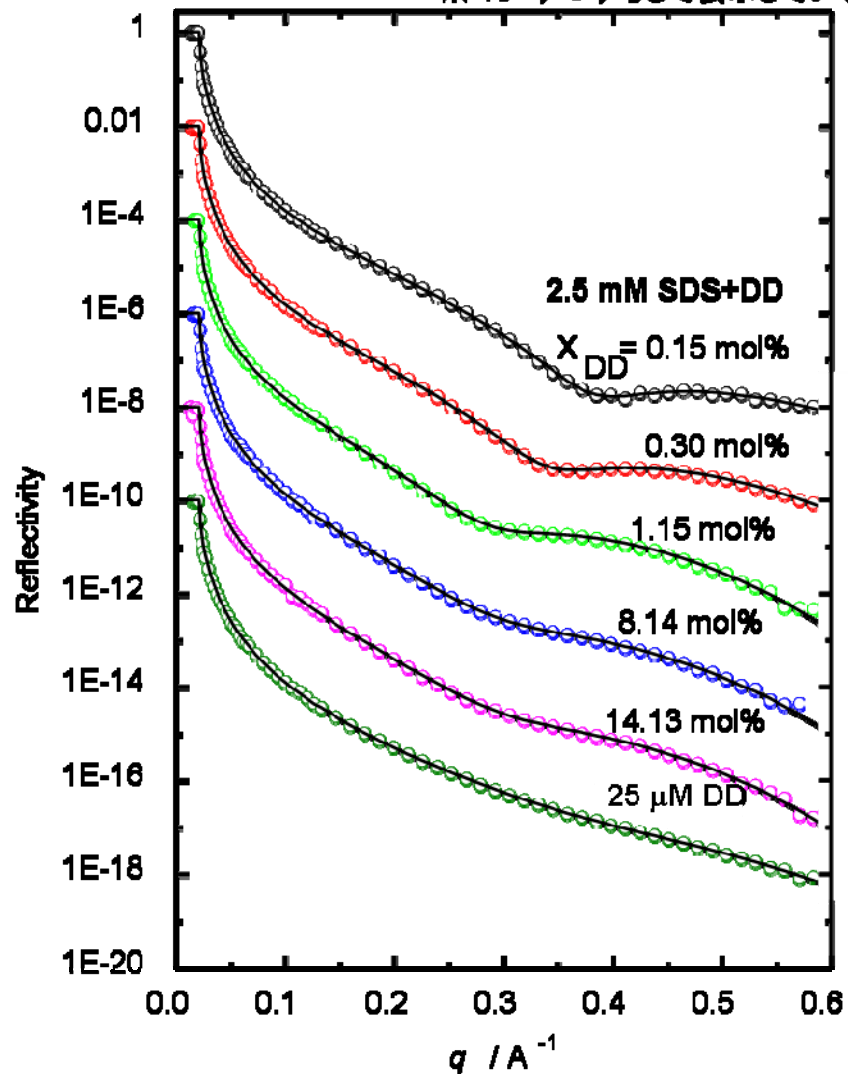
GIXD



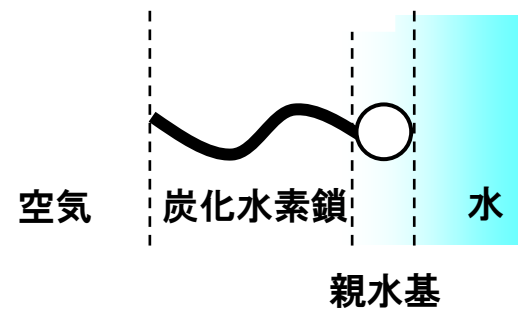
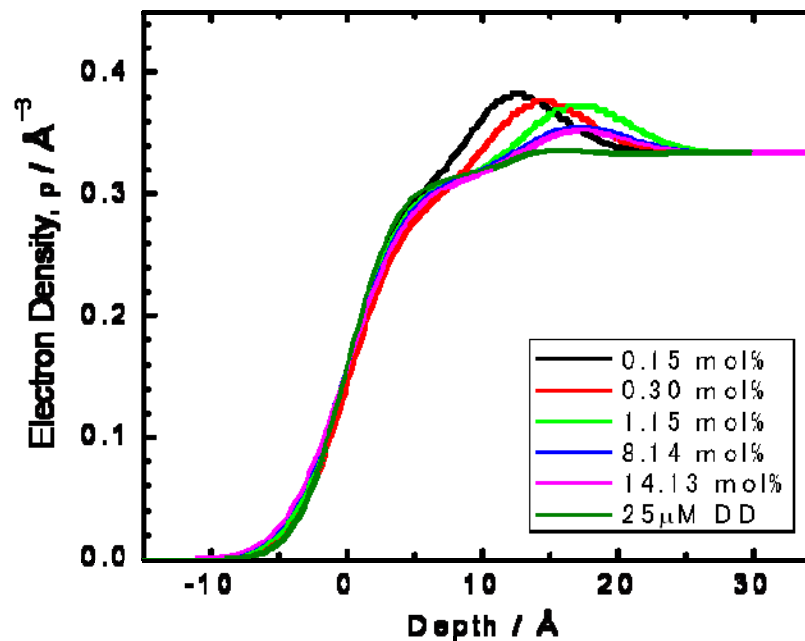
# 3. 膜構造解析 ③ : 界面活性剤の吸着単分子膜

X線反射率

※  $10^{-2}$ ずつずらして表示している



電子密度プロファイル





## 4. 今後の展開のために

---

- 時間分解測定
- 単分子膜と他成分との相互作用  
生体物質, 界面活性剤, 高分子など
- 固/水界面における吸着膜  
脂質二分子膜(生体膜モデル), 濡れ

# 謝辞

宇都宮大学  
白久達也 博士  
赤羽千佳 氏  
川岸明菜 氏  
富田匡弘 氏

Max-Planck Institute of Colloid and Interface  
PD. Dr. G. Brezesinski

JASRI, SPring-8  
広沢一郎 博士  
宇留賀朋哉 博士  
谷田肇 博士  
寺田靖子 博士  
豊川秀訓 博士  
八田一郎 教授

花王(株)  
山田真爾 博士  
坂井隆也 博士