



信号の周波数解析に FFT アナライザーを用いることで、短時間 (1s) かつ連続測定を可能にした。光路にかかわる試料セルなどにはオプティカルフラットなものを採用することにより、実験の再現性を向上させた。

本研究では、広い分野で注目を集めている様々な界面活性剤分子の液液界面での吸着状態や集団的な挙動を解析し、物質移動のメカニズムについて検討を行っている。

本論文の第一章では、本研究の背景、目的について述べている。また、液液界面の研究に関する他の方法と比較して、QELS 法の特徴について説明している。QELS 法の液液界面計測の沿革についてもまとめている。

第二、三章では、水/ニトロベンゼン (W/NB) 界面における電荷符号の異なる陽イオン性セチルトリメチルアンモニウム臭化物 (CTAB,  $C_{16}H_{33}N^+(CH_3)_3Br^-$ )、陰イオン性ドデシル硫酸ナトリウム (SDS,  $C_{12}H_{25}OSO_3^- Na^+$ )、および非イオン性トリトン X-100 ( $t-C_8H_{17}-C_6H_4-(OCH_2CH_2)_{9.5}OH$ ) 界面活性剤分子の挙動を追跡し、初めて分子の油水二相間の移動をリアルタイムで計測することができた。さらに、これらの分子の界面での吸着状態や集団的な挙動の違いを見出し、液液界面における物質移動メカニズムのモデルを提案した。

CTAB, SDS, W/NB 界面系は人工液膜振動系のモデルとして研究されている。この系の物質移動のメカニズムを理解するため、分子の液液界面での挙動をそのままの状態ですべて直接計測できる手法が強く求められる。本研究では、我々の研究室で独自に開発してきた QELS 法を CTAB, SDS の W/NB 界面での挙動のリアルタイム測定に適用し、分子の界面での挙動の観察を通じて、物質移動のメカニズムを考察することを目的とした。さらに、非イオン性のトリトン X-100 を用い、三種の界面活性剤分子の W/NB 界面での挙動を比較し、分子の挙動に吸着種の電荷符号による影響を検討した。

本測定では、界面活性剤分子の臨界ミセル濃度 (cmc) を境として、分子挙動の変化をモニターした。界面活性剤水溶液をそれぞれマイクロシリンジで界面の水相側に注入し、その後の界面張力波周波数の経時変化を測定した。水溶液を添加した後、周波数が一時的急減した後、極小値をとり、その後、徐々に増加するという現象が観察された。陽イオン性の CTAB の場合は、添加濃度が cmc 以上の場合のみ、周波数の一時的な急減が見られた。一方、陰イオン性の SDS の場合は、添加濃度が cmc を上回るか下回るによらず、周波数の一時的な急減が観察された。周波数の急減は界面活性剤分子数密度の増加、すなわち、界面活性剤分子の水相から界面への吸着に対応し、周波数の漸増は界面から油相への脱離に対応する。また、周波数の極小値は近似的に吸着平衡状態と考えられる。

次に、周波数の極小値を用いて、分子の吸着状態や集団的な挙動について考察した。陽イオン性の CTAB の場合は、cmc 以下では配向せずに単純な拡散モデルに従って、物質移動が起きていると考えられる。添加濃度が cmc 以上の時、実験値はラングミュア型の吸着等温式によく一致することがわかった。吸着等温線から吸着エネルギーを求めたところ、 $-29.3 \text{ kJ/mol}$  となり、ミセルが崩壊し、メチレン基がすべて油相に入る時のエネルギーに等しくなった。これはミセルが界面近

傍で崩壊し、単分子膜となって、配向、吸着していると示唆される。吸着は、疎水基がすべて油相側に入った状態となっていると考えられる。

一方、陰イオン性の SDS の場合は、添加濃度が cmc 以下の時、ラングミュア型の吸着等温式にほぼ一致することから界面に単分子膜を形成していると考えられる。吸着等温線から分子の界面への吸着エネルギーを求めたところ、 $-21.9 \text{ kJ/mol}$  となり、これより約 60% のメチレン基が油相に入っていると考えられる。cmc 以上の時、吸着量が見かけ上減少するという興味深い現象が観察され、界面での分子の集合状態が単分子ではなく、逆ミセルなどにかかわることが示唆される。コンピュータシミュレーションや SFG 法による研究でも、SDS が高濃度になると信号強度などが異常になることが報告されており、ここで述べたような集合状態の変化によるものと考えた。

非イオン性のトリトン X-100 の場合は、添加濃度が cmc 以下の時、ラングミュア型の吸着等温式にほぼ一致することから界面に単分子膜を形成していると考えられる。cmc 以上の時、吸着量は一時的減少した後再び減少することが見出された。吸着量の減少過程は界面の単分子がミセルに変化することと考えている。その後の増加過程はミセルが界面で増加することと考えている。

以上の結果により、液液界面の分子計測に QELS 法は有効であることを検証した。観察された界面活性剤分子の界面での吸着状態や集団的な挙動の違いは、液液界面における物質移動のメカニズムの解明に新たな知見を与えるものと考えられる。

第四章では、有機溶媒の極性が分子の界面での挙動に与える影響について検討している。

これまでに、界面活性剤分子の W/NB 界面での集団的な挙動が異なることを見出してきた。特に陰イオン性の SDS の場合は添加濃度が cmc 以上で、濃度が増えると吸着量が減少するという興味深い現象が観察された。分子の界面での挙動に影響を与えるファクターとして吸着種の電荷符号などの他有機相の性質も考えられる。そこで、本研究では理論先行の W/CCl<sub>4</sub>, W/CHCl<sub>3</sub>, W/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 界面系を用い、SDS 分子の界面での挙動に有機相の影響を調べることを目的とした。

これまでに光源には He-Ne レーザー (波長 633 nm, 出力 10 mW) を用いてきたが、本測定では、シングル縦モードの半導体励起 YAG レーザー (波長 532 nm, 出力 20 mW) を採用することにより、S/N 比を向上させた。測定周波数範囲内で周期的なノイズがなくなったため、W/NB 界面だけではなく、水/様々な有機溶媒界面を調べることが可能になった。

界面の水相に SDS 水溶液を添加した後の経時変化の濃度依存性を調べたところ、すべての界面で一定濃度以上で周波数の一時的な急減 (界面分子数密度の一時的な急増) が観察された。吸着量と SDS 水溶液平均濃度の関係を調べたところ、添加濃度が cmc 以下の時、同濃度の SDS 水溶液の添加による吸着量は CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, CHCl<sub>3</sub>, CCl<sub>4</sub> の順に増加した。有機相の比誘電率が小さいほど吸着量が大きいこととなった。これは比誘電率の小さい有機相の方が SDS 分子を吸着しやすいことを示す。添加濃度が cmc を超えた時、すべての界面で濃度の増加とともに吸着量が減少するという現象が観察された。これは cmc 以上では分子の集合状態が単分子からミセルなどに変わるためと考えた。SDS 分子の集合状態の変化は吸着分子の静電的相互作用によるものと考えられる。

以上の結果により、物質移動のメカニズムに有機相の比誘電率が影響を与えることを実験的に示し

た。

第五章では、本手法を液液界面におけるリン脂質分子挙動の追跡に適用し、リン脂質の炭化水素鎖長や有機溶媒の極性などが分子の界面での吸着挙動に与える影響を検討している。

リン脂質は、生体膜の主な構成成分の一つで、親水基と 2 本の炭化水素鎖をもつバイオサーファクタントである。液液界面でのリン脂質の挙動を解明することは、生体膜の機構さらに工業的な利用を検討する上で極めて重要である。本研究では、液液界面におけるリン脂質分子挙動の追跡を目的とし、リン脂質の炭化水素鎖長や有機溶媒の極性が界面の吸着挙動に与える影響を検討した。

界面の有機相側からクロロホルムとメタノールの混合溶媒に溶かしたリン脂質 (DLPC, DMPC, DPPC) の溶液をそれぞれマイクロシリンジで界面に注入し、その後の界面張力波周波数の経時変化を測定した。リン脂質濃度に依存した界面張力波周波数の変化に違いが見出された。界面におけるリン脂質膜挙動変化の様子を考察したところ、界面への吸着量は DPPC、DMPC、DLPC の順に増加した。これは、リン脂質分子の界面での配向によるものと考えられ、炭化水素鎖が短くなるにつれ分子の界面での配向が増加するという SFG 法による研究報告と一致する。また、界面への吸着量は NB, 1,2-DCE, CCl<sub>4</sub> の順に増加した。これは、極性が小さい有機相の方が脂質分子を吸着しやすいことを示す。吸着分子の溶媒和相互作用や吸着分子間の相互作用によるものと考えられる。本研究により、液液界面におけるリン脂質分子の挙動をリアルタイムで計測することができ、膜が介在する物質移動などを解明するための基礎的なデータを提供した。生体膜などの研究に時間分解 QELS 法も有望であることが示された。

最後に、本研究が総括され、本手法により明らかになったことと今後の展開について述べている。

時間分解 QELS 法を用いてさまざまな界面活性剤分子の液液界面での挙動をリアルタイムで追跡し、液液界面の分子計測に QELS 法は有力な手段であることを検証した。分子の界面での吸着状態や集団的な挙動の違いを見出し、液液界面における物質移動のメカニズムの解明に新たな知見を与えた。今後、この手法の時間、空間分解能を高めることにより、膜が介在する物質移動や液液界面の基礎的な性質が解明できると期待される。