

審査の結果の要旨

論文提出者氏名 章 真輝

本論文は、液液界面に熱揺らぎによって発生する界面張力波を測定する準弾性レーザー散乱法 (Quasi elastic laser scattering, 以下 QELS と略す) を用いて様々な界面活性剤分子の液液界面での水相から油相への物質移動の動的挙動をはじめて観察することに成功し、分子の液液界面での集合状態や吸着状態について研究したものである。

まず第一章では、本研究の背景を説明している。QELS の原理説明および他の液液界面計測手法との比較を行い、QELS が分子の界面への吸着挙動をミリ秒から数秒の時間分解能で無標識・非接触で観察可能な唯一の手法と位置付けている。その特徴をいかして、QELS を界面活性剤分子の相間での物質移動の挙動解析に応用することに着眼し、以下の点を本研究の目的とした。

- (1) 界面活性剤分子の電荷符号による相間物質移動挙動の研究
- (2) リン脂質分子の吸着挙動における炭素鎖数依存性の研究
- (3) 界面活性剤分子の相間移動における有機溶媒依存性の研究

第二章では、陽イオン性の界面活性剤セチルトリメチルアンモニウム臭化物(CTAB)を水/ニトロベンゼン界面に添加し、水相から油相へ移動し平衡状態になるまでの物質移動過程を QELS の時間依存の測定結果から論じている。その結果、QELS が分子の移動過程を十分に追跡可能であること、および注入初期の界面での吸着挙動に濃度依存性があることをはじめて見出している。すなわち、単分子状態で水相に注入された分子は、単純な拡散メカニズムにより界面に吸着し油相側に移動するが、ミセル状態で注入された分子は、界面で一旦単分子状態で吸着し、その後油相側に移動することを明らかにした。

第三章では、陰イオンの界面活性剤ドデシル硫酸ナトリウム(SDS)、非イオン性のトリトン X を用いて第二章と同様の実験を行っている。その結果、CTAB とは異なる物質移動のメカニズムが存在することを明らかにしている。SDS ではミセルで水相に注入した場合、液液界面で単分子とミセルが混在した状態を形成するのに対して、トリトン X ではすべてミセル状態で吸着しているという結果が得られた。これらの挙動の違いは、イオンの電荷符号の違いによるものと考えられるが、その際に水分子の溶媒和の状態、油相の有機溶媒の物性などさまざまな影響を考慮する必要がある。特に有機溶媒の比誘電率の違いに着眼し、第五章では誘電率の差による吸着状態について検討している。

第四章では細胞膜を形成するリン脂質分子 (DLPC, DMPC, DPPC) の液液 (水/ニトロベンゼン) 界面での吸着挙動を検討している。特にその炭化水素鎖の長さでその挙動が異なることを見出した。平衡状態では、炭素鎖の長い DPPC が最も多く吸着しているのに対し、吸着過渡期には炭素鎖の短い DLPC が最も多く吸着しているという結果を得ている。炭素鎖の長さにより吸着時の配向状態が異なることが他の手法(SHG)から示唆されており、配向状態からその違い

を考察している。また、このようにリン脂質分子を界面に形成し、その挙動を QELS により観察できたことから、本手法を生体膜反応挙動に応用可能であることも示唆した。

第五章は、上記界面活性分子の物質移動時の集合状態に関しての有機溶媒依存性を検討している。集合状態には溶媒との静電相互作用が重要と着眼し、比誘電率の違い（四塩化炭素、クロロホルム、ジクロロエタン）による変化を観察した。SDS においては、その吸着挙動（ミセルが単分子状態に解離して、液液界面に吸着する）に有機溶媒依存性はほとんど認められず、SDS 分子特性がその吸着挙動を支配していると考察した。また、リン脂質分子では、その吸着量に有機溶媒依存性が観察され、有機溶媒の極性が大きくなるほど吸着分子数が減少することを示した。なお、本章の研究では、励起レーザーを He-Ne から YAG レーザーに変更し、界面張力波数のパワースペクトルからノイズを大幅に低減させることに成功したことにより、達成可能となったものである。

結語では、本研究によって得られた成果を総括し、本法が従来観測不可能であった界面活性分子の相間の移動時の界面集合状態を議論するための有用な方法であり、その解析から非常にユニークな描像が得られたことを述べている。また、本手法の時間分解能や空間分解能を向上することにより、さらにそれらの考察が進むと期待している。

以上述べたように本論文は QELS の界面分子挙動観察の有用性を示すばかりではなく界面活性分子の二相間分子移動の挙動解明に大きく進歩をもたらすものであり、高く評価できる。よって本論文は、博士（工学）の学位請求論文として合格と認められる。