

論文内容の要旨

論文題目 セッケン二分子膜系のトポロジカル転移

氏名 磯部 衛

1. はじめに

両親媒性分子によって水溶液中で形成される、板状の会合体である二分子膜は、膜が層状に積み重なって1次元長距離秩序を形成したラメラ相 (L_α)、膜がランダムに連結したような構造をしたスポンジ相 (L_3) などの高次構造を形成する。これらの構造の安定性は、二分子膜が非常に柔らかいため生じる膜の熱的な波打ち揺らぎや、界面活性剤分子の有効体積に関わる分子内炭化水素鎖の熱運動によって決まると考えられている。これらの、系の安定性を支配する要因は、室温付近において温度や濃度などの熱力学的な量の変化により有意な変調を受けるので、系は膜という基本構造を保ったまま相転移する (図1)。本研究は、このような弱い相互作用によって形成される二分子膜の高次構造のトポロジカル転移現象について、実験的側面から調べることににより、構造の安定性について明らかにすることを目的として行う。

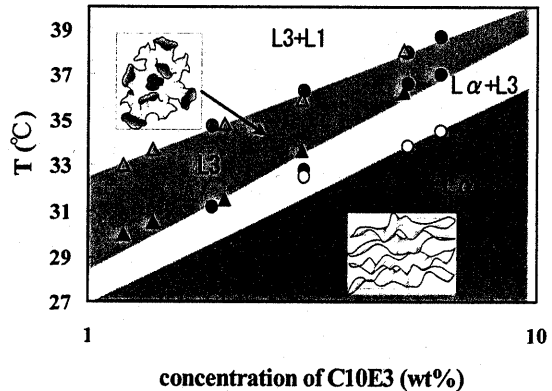


図1. $C_{10}E_3/H_2O$ 系の相図。

2. 二分子膜系に対する流動場効果

二分子膜系では、膜の熱揺らぎが流れと結合することにより、流動場下において平衡相にない新たな構造が形成される可能性を有する。我々は二分子膜系に対する流動場効果を調べるため、 $C_{10}E_3/H_2O$ 系に対してレオロジー測定を行った。

図2は、 $C_{10}E_3$ 1.39wt%に対して、スポンジ相より徐冷をしながらスポンジラメラ転移点付近の粘性率の温度変化をいくつかの剪断速度の下で測定したものである。高温側のスポンジ相の方が低温側のラメラ相よりも粘性率が大きい、これはスポンジ相の連結構造が流れに対して障害になるためと考えられる。また、高剪断下では粘性率の変化が連続的になっていくが、これは強い流れ場の下で連結構造の破壊が起こっているためと考えられる。これと等価な測定として、温度を一定にしてスポンジ相の stress-strain curve を測定し、連結構造が剪断速度の増加とともに破壊される過程を観察した。この結果から、流動場下での連結構造の変化を推察し、剪断速度をひとつの軸とした、図3のような動的相図を作成した。この相図から、剪断速度が大きくなるとスポンジ相の連結構造が不安定化しラメラ相が安定化されることが、転移点から離れると流動場により誘起される相転移が連続的に成り得ることが明らかになった。

また、動的光散乱から得られた系の緩和周波数と、連結構造の破壊が生じ始める剪断速度を比較することにより、熱的な過程によって起こる膜のトポロジー変換に要する活性化エネルギーを見積もった。この活性化エネルギーがおおよそ $1 \sim 1.5k_B T$ であることが分かった。

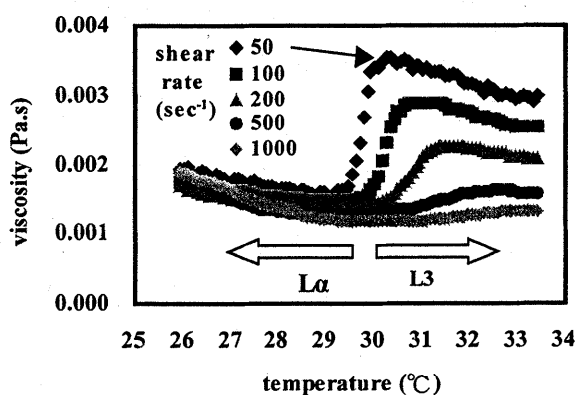


図2. 粘性率の温度変化測定。

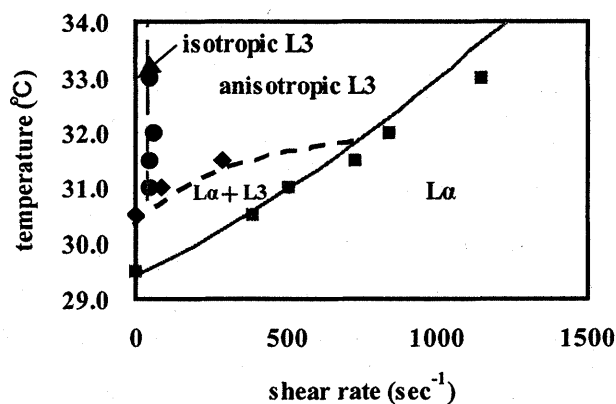


図3. スポンジ相の stress-strain curve の測定から得られた動的相図。

3. ラメラ-スポンジ共存相における MLV に関する研究

ラメラ-スポンジ相転移は 1 次相転移であるので、共存相が存在する。この場合、ラメラ相・スポンジ相は、相図のレバールールによって決められる異なった濃度で共存するが、図 1 の相図から、 $C_{10}E_3/H_2O$ 系では仕込み濃度より濃いラメラ相と薄いスポンジ相が共存することがわかる。我々は、この共存相へスポンジ相の一相領域から浅くクエンチした場合、偏光顕微鏡下において図 4 のような球対称な異方性をもつ構造に特有である Maltese Cross を観測した。これは、膜が同心球状に配列した構造をした Multi-lamellar vesicle (MLV) と呼ばれる構造が、スポンジ相よりラメラ相が均一核生成的に現れる上で形成されたことを示していると考えられる。二分子膜によるこのような構造は、これまで流動場下に於いて形成されることが多くの系で示されており精力的に研究されているが、自発的生成に関する報告は極めて少ない。この現象を、濃度場の変化を伴う秩序相の核生成現象として捉え、顕微鏡観察によって調べた。

クエンチ後、直ちに MLV が形成され、その個数は 1~2 秒で飽和する。一方、その半径はクエンチ直後、時間に対して $R \sim t^{1/2}$ で成長していくことが分かった。この成長則は、周囲のスポンジ相の濃度場における構成分子の拡散によって、成長が律速されていることを示している。

また、クエンチ後、数 10~100 秒で、MLV がその半径を減少していき、最終的には消滅する過程を観察した。この様子を偏光画像の輝度値の減少として定量化したところ、画面の輝度が減少し始める時刻がサンプル厚の薄いものほど早いということが分かった。これから、MLV は、最終的にはガラス壁に張り付いて存在するラメラ相に吸収されていくと考えられる。

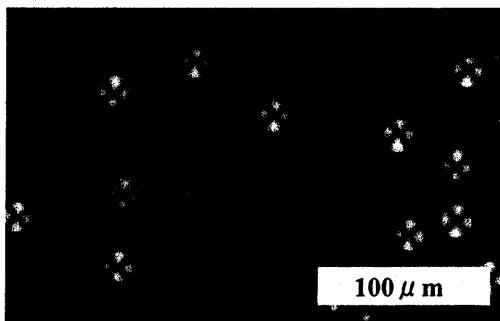


図 4. スポンジ-ラメラ共存相において見られた Multi-lamellar vesicle。

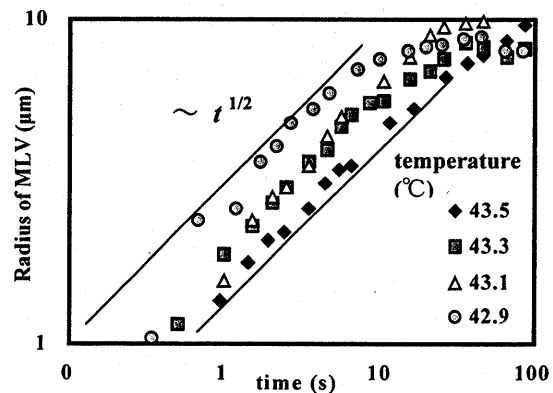


図 5. Multi-lamellar vesicle の半径の時間変化。

4. 二分子膜系における粒子の自発的分配

スポンジ相よりさらに温度を上げると、スポンジ相は不安定になって水を吐き出し、系は濃いスポンジ相と L_1 相と呼ばれるほとんど水より成る希薄な相に相分離する。我々は、 $C_{12}E_5/H_2O$ 系に直径約 $100\mu m$ のポリスチレンラテックス粒子を混入し、 L_3+L_1 相分離領域を観察したところ、スポンジ相より現れた L_1 相ドメインに図 6 のように粒子が交互に分配される現象を観測した。

まず、スポンジ相の平均膜間距離と粒子の大きさという 2 つの量の幾何学的関係に着目し、このような現象が起こるための条件を顕微鏡観察によって調べた。図 7 は、直径 $107nm$ のポリスチレンラテックス粒子を用いた場合に、分配パターンが観測された領域を相図とともに表したものである。直径 $175nm$ のものに対しても同様の実験を行ったが、これらの結果から、分配パターンが発生するには、粒子の大きさが相分離前のスポンジ相の膜間距離よりも小さく、かつ相分離後のスポンジ相の膜間距離よりも大きいという条件が必要であることが分かった。これは、スポンジ相の膜の間に閉じ込められていた粒子が、相分離による膜間距離の減少によって膜間に入りきらなくなって吐き出される過程において、膜で仕切られた 2 つの空間に対称性の破れが起こっているということを表している。

このような対称性の破れの原因として、スポンジ相において膜により仕切られた空間の対称性が変化する、Symmetric-Asymmetric 転移の存在が考えられる。このような転移が存在すれば、対称性の揺らぎの臨界現象が、濃度揺らぎを通して観測されることが予言されており、これを確かめるため光散乱実験を行った。しかしながら、実験結果からはこのような転移の存在を確認することができなかった。このようなパターンの発生要因について、今後、実験的・理論的両側面から考えていく必要がある。

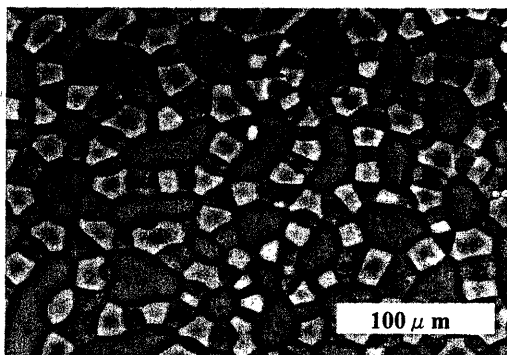


図 6. L_3+L_1 相分離域において見られたラテックス粒子の分配パターン。

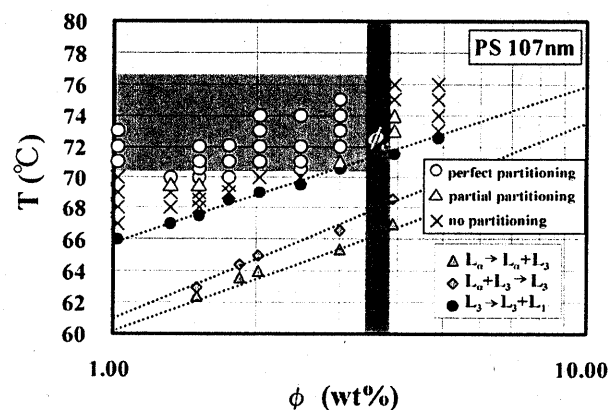


図 7. Partitioning pattern の発生と相図の関係。φ c は粒子径と膜間距離が等しくなる濃度。