



両親媒性分子膜系のナノスケール構造とダイナミクス

瀬戸秀紀 京都大学大学院理学研究科 〒606-8502 京都市左京区北白川追分町
 長尾道弘 Cyclotron Facility, Indiana University, Bloomington, IN 47408, USA
 川端庸平 首都大学東京大学院理工学研究科 〒192-0397 八王子市南大沢 1-1

要旨 1つの分子内に親水基と疎水基を持つ両親媒性分子は、水と油の界面に吸着することにより、あるいは水の中で凝集することにより様々なナノスケールの構造を形成する。それらの構造がなぜどのように形成されるのか、その要因を明らかにすることは、ソフトマター物理だけでなく、工業的応用や生命現象の解明など様々な面につながっていくものと思われる。

我々はこのような見地から、水、油と両親媒性分子が作るマイクロエマルションが圧力によってどのように相転移を起こすのか、X線小角散乱、中性子小角散乱、及び中性子スピンエコー法を用いて明らかにしようと試みた。その結果、圧力は主に両親媒性分子膜の疎水基側に効果を及ぼすことが分かった。また両親媒性分子膜の曲げ弾性係数にも影響を与えることを明らかにした。この結果を温度による構造やダイナミクスの変化と比較することにより、マイクロエマルションのナノメータースケールの構造が何によって決まるのかを明らかにした。

1. はじめに

「両親媒性分子」は一つの分子の中に水になじむ部分（親水基）と油になじむ部分（疎水基）を持ち、水中では疎水基が水に触れないように凝集してミセルや二重層膜を形成する。また水と油と同時に混合すれば水・油の界面に吸着し、界面張力を下げて様な混合物となる。後者の性質は界面活性剤や乳化剤として石鹸や食品、化粧品などで古くから様々な形で応用されていて、これら無しでの生活は成り立たない、と言ってよいだろう。また両親媒性分子は生体内でも非常に重要な役割を果たしている。例えば細胞などの小器官は膜によって外界と隔てられているが、この膜は両親媒性分子であるリン脂質が疎水基を内側にして二重膜として凝集することによってできている。すなわちこれら両親媒性分子とそれを含む物質系は化学、生物学の立場からすれば「古馴染み」であり、これまでも多種多様な研究が行われてきたし、また現在でも進行している。

一方、これらの物質系は物理学者にとっては目新しい研究対象である。これまで物性物理学が主に対象としてきた固体などの物質系は数Åから10Å程度を単位としていて、その構造形成要因や物性発現の機構は量子力学を基礎に理解されている。一方でμm程度以上を特徴的長さとするマクロ系は熱統計力学の対象であり、こちらも物理学としてほぼ理解されていると言って良い。（少なくとも平衡論的には。）ところがその間のナノスケール（数10~100

Å）の領域は極論すれば「物理学的な空白領域」であり、統一的に理解されているとは言い難い。そう言う意味で、比較的単純な物質系であるにも関わらず条件に応じて様々なナノ構造を形成する両親媒性分子の作る系（ミセルやマイクロエマルション、生体膜など）を物理学的に研究することは、量子力学と熱統計力学の間をつなぐ「ナノスケールの構造」を理解する上で重要である^{1,2)}。

これらの系の物性を理解する上で重要なもう一つの視点は「動的振舞い」である。上に述べたように固体でないものを対象とする物理学全般をソフトマター物理と言うが、実際にそれらの物質系は固体に比べて「ソフト」である。これは言葉を変えれば外力に対する応答性が良い、と言うことであり、熱的な揺らぎの影響を受けやすいと言うことでもある。生命現象を理解する上では静的な安定状態だけではなくエネルギーの流入を伴う動的な時間・空間構造が重要である、と言う考えは一般的に定着して来ていると思われるが、ソフトマターはそれを理解する上でのモデル系としても捉えることができる。ゆえに両親媒性分子を含む系を物理学の俎上に乗せるには、構造形成要因を動的な振舞い（ダイナミクスとキネティクス）をも含めて理解することが重要なのである。

本稿では以上のような観点から、まず水、油、イオン性の両親媒性分子からなるマイクロエマルション系のナノ構造の構造形成に着目し、中性子小角散乱、X線小角散乱、及び中性子スピンエコー法を用いて調べた実験結果に

ついて述べる。続いて対象を非イオン性の両親媒性分子が作るマイクロエマルジョンに広げ、圧力によってどのような構造が形成されるのか調べた結果を示す。これらの結果から、圧力が主に両親媒性分子の疎水基側に効果を及ぼすこと、それが膜の自発曲率の変化を促し、ナノ構造の変化につながることを説明する。

2. 実験手法

2.1 X線小角散乱, 中性子小角散乱, 及び中性子スピンエコー

物質の詳細について説明する前に、実験手法について簡単にまとめておくことにしよう。特徴的長さが数10~1000 Å程度の構造を調べる手法である小角散乱は、プローブの違いにより大きく2つに分けることができる。すなわち一つはX線小角散乱(SAXS)、もう一つは中性子小角散乱(SANS)である。良く知られているようにX線は電子雲により散乱されるのに対して、中性子は原子核により散乱される。よってX線の散乱能はほぼ原子番号によって決まるが、中性子は核種によって決まる。従ってSANSには、軽元素でも見ることができる、あるいは同位体置換によりコントラストを変化させて測定できる、等のX線にはない特徴がある。高いフラックスが利用できて平行度の良い放射光X線は、分解能が良いことや短時間で測定できること、試料の分量を少なくできることなど数々のメリットがあり、ソフトマター研究にとっても強力な実験手法だが、しかし軽元素を多く含むソフトマターの構造を明らかにするためには、中性子は同程度に重要なプローブである、と言って良い。

もう一つ中性子に特徴的なのは、試料とのエネルギーのやりとりのある非弾性散乱(あるいは準弾性散乱)が容易に測定できる、ということである。波長が1~4 Åの熱中性子のエネルギーは5~100 meVだが、これは結晶格子の振動エネルギーと同程度である。更に波長の長い冷中性子をプローブとして用いれば、エネルギー分解能を上げてより小さなエネルギー変化を測定することができる。

中性子非弾性・準弾性散乱の手法としてとりわけソフトマター研究にとって強力なのは、「中性子スピンエコー法(Neutron Spin Echo=NSE)」である。これは1970年代にハンガリーのMezeiが提案した方法³⁾で、中性子スピンの磁場中での歳差運動を時間の「ものさし」として用いることにより、入射中性子の波長分布を残したままで(すなわち入射中性子を「削る」こと無しに)高いエネルギー分解能(数10 neV程度)で測定できるというものである。また、NSEのデータは中間相関関数 $I(Q, t)$ (動的構造因子 $S(Q, \omega)$ のエネルギーに関するフーリエ変換)によって得られ、測定可能な時間相関の範囲はpsの程度から100 nsの程度である。NSEの手法は原子スケール(Åのオーダー)から1000 Å程度までの空間相関について応用可能

だが、特に小角散乱領域における原子や分子の集団の緩和的な運動を測定するのに適している。そして同時に同位元素置換による散乱コントラストの変化を利用すれば、見たい部分(例えば高分子1分子とか両親媒性分子膜だけ、とか)の運動状態にポイントを絞って測定する、ということも可能である。ソフトマターは原子スケールからマクロスケールに至る階層構造を持っているところに特徴があり、とりわけ特徴的長さが数10 Å程度の構造が重要であるのは前述の通りだが、この空間スケールに対応する運動のエネルギー領域は数neV~サブmeV程度になる。従ってこれまでもNSEは様々なソフトマター研究に利用され、大きな成果を上げてきている。

2.2 高圧実験の装置

圧力は温度と並んで熱力学的に重要な状態変数であるが、しかし圧力変化を見る実験例が温度変化に比べて圧倒的に少ないのは、ひとえに特殊な実験装置が必要だからである、と言って良いであろう。例えば結晶構造の変化を見るためには数万気圧以上もの圧力が必要であることが多く、ダイヤモンドアンビルセルと放射光X線の組み合わせは様々な重要な成果をあげているが、それ以外の環境で実験することは非常に難しい。

一方、小角散乱を用いたソフトマター系の構造についての圧力効果についてはいくつかの先行研究(Katoらによるタンパク質の構造変化⁴⁾やWinterのグループによるリン脂質の構造変化⁵⁾、あるいはSchwahnらによる高分子系の相分離と臨界現象など⁶⁾)があったが、対象が柔らかいためか数100~数1000気圧(数10~数100 MPa)の圧力でも顕著な圧力効果が見られることが多い。そこで小角散乱用の圧力セルは最高到達圧力を100 MPa程度に設定し、窓材としてそれぞれのプローブに対して透過率の高いダイヤモンド(X線の場合)やサファイア(中性子の場合)を用いて、圧力ポンプから圧媒体を通して試料を加圧することになる。我々が使用したSAXS用のセルはKato and Taniguchiの設計⁷⁾を元にして製作し(Fig. 1参照)⁸⁾、SANS用のセルはTakenoらとともに新たに開発した⁹⁾。NSE装置はビームパス中に磁性体を入れるとデータが乱れるため、NSE用のセルはSANS用の設計を元に非磁性のステンレス鋼を用いて製作した(Fig. 2参照)。どのセルもピストン・シリンダー型の加圧装置に接続されていて、ハイゼージで±0.5 MPaの精度で圧力をモニターできるようにになっている。

3. イオン性両親媒性分子

3.1 油中水滴構造

イオン性の両親媒性分子であるAOT(正式名称はsodium bis(2-ethylhexyl) sulfosuccinate。AOTは商品名で“Aerosol-OT”の略)と水とデカンなどの油を混合した系

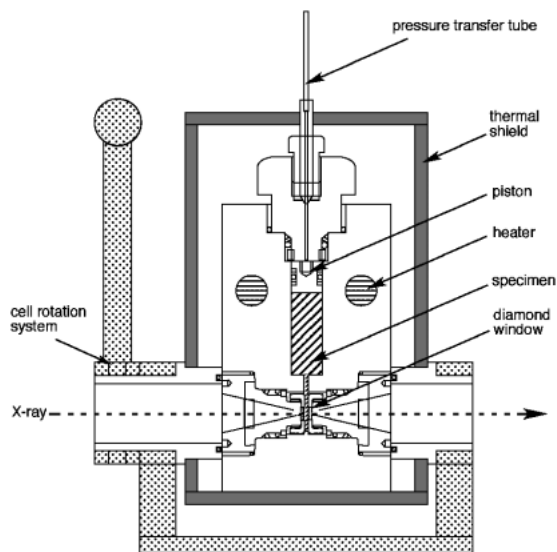


Fig. 1 The high-pressure cell for SAXS experiment.

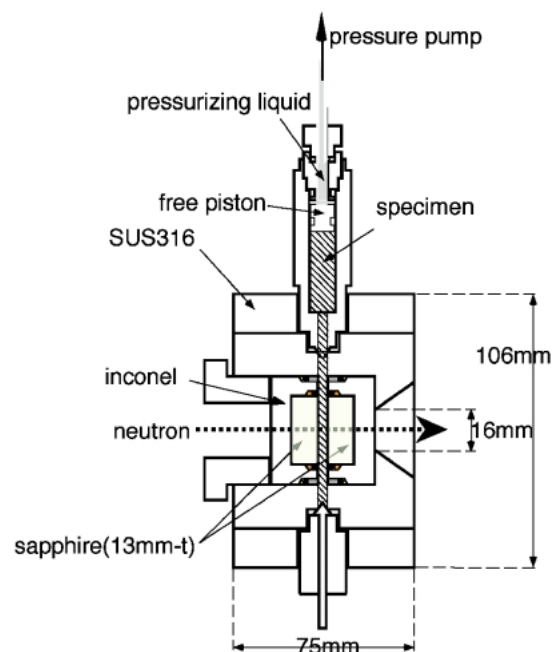


Fig. 2 The high-pressure cell for NSE experiment. The cell for SANS experiment is almost the same design.

は、コサーファクタントや塩などの添加物なしに広い組成範囲で相分離せず一相になることから、典型的なマイクロエマルジョンとして化学と物理の両面から広く研究対象となってきた。Fig. 3はこの系の室温常圧における模式的な相図で、これまで次のような性質が分かっていた¹⁰⁻¹⁴⁾。

- 1) AOT分子の疎水基は2本で親水基に比べて体積が大きいので、両親媒性分子が凝集すると水を内側にする方向に曲がりやすい。(これを「自発曲率が正である」と言う。) そのため広い組成範囲で「油中水滴構造」(water-in-oil droplet構造)を形成する。
- 2) dropletのサイズはAOTと水の体積比で決まる。

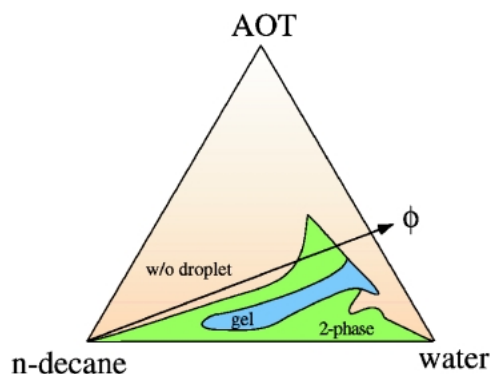


Fig. 3 Phase diagram of a ternary microemulsion composed of AOT, decane and water at ambient temperature and pressure. Redrawn from Fig. 1 of Kotlarchyk *et al.*, *Phys. Rev. A* 29 (1984) 2054.

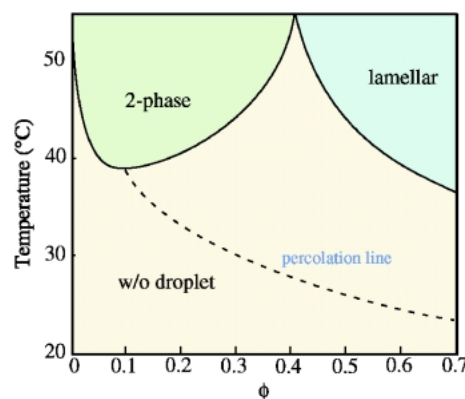


Fig. 4 Phase diagram of AOT/water/decane at the fixed water to AOT molar ratio of 40.8. Vertical axis and horizontal axis indicate temperature and droplet density, respectively.

これは水の体積が droplet の体積と、AOT の体積が droplet の表面積と関係しているからである。Fig. 3の右上がりの矢印は droplet サイズが一定のラインで、全体に対する AOT と水の体積分率の和を ϕ とする ($\phi = (\phi_{AOT} + \phi_{water}) / (\phi_{AOT} + \phi_{water} + \phi_{decane})$) と、 ϕ は droplet 濃度を表すと考える事ができる。このライン上では系を「擬一元流体系」と扱うことができる。すなわち同じサイズの droplet が流体中に分散している、擬似的な1成分流体系である、と見なせる。

- 3) Fig. 4に示したように、 $\phi < 0.4$ の「希薄 droplet」では温度上昇により相分離し、 $\phi = 0.1$ 付近の組成で droplet 濃度揺らぎに起因する臨界現象を示す。この臨界現象は流体系と同じ3次元 Ising の振る舞いを示す。(例えば相関距離に関する臨界指数 ν が0.63になる。) 良く知られているように単原子分子は臨界点近傍では3次元 Ising モデルの振る舞いに従うので、この事実からも「擬一元流体系」の描像に一致していることが分かる。
- 4) $\phi > 0.4$ の「濃厚 droplet」の領域では、温度上昇に

よりラメラ構造に転移する。

以上の他に、相転移温度より低温側にパーコレーションライン（この温度を境に droplet が数珠つなぎになる）が存在すること、NaCl 等の塩を加えることにより温度上昇の効果を抑制できること、 ϕ を上昇させるに従って粘性が発散することなど、様々な実験事実が知られている。その結果、温度による構造の変化は AOT の親水基からの Na⁺ イオンの解離度が上がることに起因していること、droplet 間に短距離の引力相互作用が働いていること等が明らかになっていた。また、圧力の上昇により温度上昇と同様の相転移が起こることも知られていた¹⁵⁾が、ではなぜ温度と圧力の効果が相図に対して同じように現れるのか、そもそもなぜ圧力によってナノスケールの構造が変化するのは分かっていた。分かっていた。

3.2 擬一元流体描像の検証

上の節では AOT と水の体積比を一定にしたとき「擬一元流体系と考えることができる」と書いた。そう假定できるからこそ Fig. 4 のような相図を書いて系の振る舞いを単純化して議論できるわけだが、しかし文献を詳細に検討してみると、この描像は必ずしも実験的に示されたわけではないことが分かる。なぜなら小角散乱のデータには常に形状因子と構造因子が含まれていて、それらを独立に決めることはそう簡単なことではないからである。そこで我々はこの問題を解決するため SANS のコントラスト変化法を利用した「相対形状因子」の方法を開発し、擬一元流体描像の検証を試みた¹⁶⁾。

単分散系における小角散乱の散乱関数は、散乱体 1 個からの散乱である形状因子 $P(Q)$ と、各散乱体の相関を表す構造因子 $S(Q)$ の積となる。

$$\frac{d\Sigma}{s\Omega}(Q) = nP(Q)S(Q) \quad (1)$$

ここで形状因子と構造因子をそれぞれモデル化できたとしても、独立に決めることができなければ実験結果と合わせたときにそれぞれの因子の一義性の部分で問題が出てくる。その上一般に形状因子に比べて、構造因子はモデル化しにくい、という困難もある。

もし仮に散乱体が希薄な領域だけを議論するのであれば、非常に薄いところでは構造因子が 1 だとみなし、小角散乱は形状因子のみからなると仮定して解析できる。そして準希薄系や濃厚系でも形状因子が等しいと考えて構造因子を決める、と言う解析方法をとれば、構造因子と形状因子を同時に決めることに起因する不定性から逃れることができる。ところが今問題にしているのは droplet の形状（サイズも含めて）の濃度依存性なので、希薄な領域で決めた形状因子が濃度に依存せず一定である、と仮定するわけにはいかない。

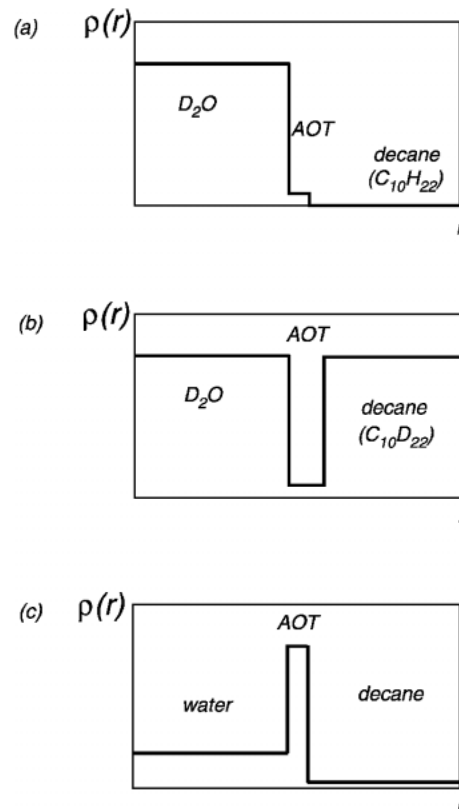


Fig. 5 Scattering length density distribution of the ternary microemulsion. The horizontal axis indicates distance from the center of a droplet. (a) bulk contrast for neutron, (b) film contrast for neutron, and (c) contrast for X-ray.

2.1で述べたように中性子の散乱能は核種によって違うので、同位体置換により化学的な性質を変えることなく散乱体の「形状」を変化させることができる。例えばマイクロエマルション系の場合、水と油に軽水素化物を用いるか重水素化物を用いるかにより中性子散乱コントラストを様々に変化させる事ができる。Fig. 5は三元系マイクロエマルションの water-in-oil 構造の散乱密度分布を中心からの距離 r で示したもののだが、水に重水、油に軽水素化物を用いている(a)は、droplet の水滴の部分と周辺とのコントラストが見えるため“bulk contrast”と呼ぶ。一方、水、油のどちらも重水素化物を用いた(b)は水、油をバックグラウンドとして両親媒性分子膜からの散乱が見えるため“film contrast”と呼ばれる。

この bulk contrast の試料と film contrast の試料を SANS で見た場合を考える。すると形状因子 $P(Q)$ は当然それぞれのコントラストに応じたもの（それぞれ $P_{bulk}(Q)$, $P_{film}(Q)$ とする）になるが、「物質」としての性質がコントラストの違いに依存しないなら構造因子 $S(Q)$ は変わらないはずである。従ってそれぞれの小角散乱プロファイル $I_{bulk}(Q)$, $I_{film}(Q)$ の比を取ると、構造因子に依存しない次の表式が得られる。

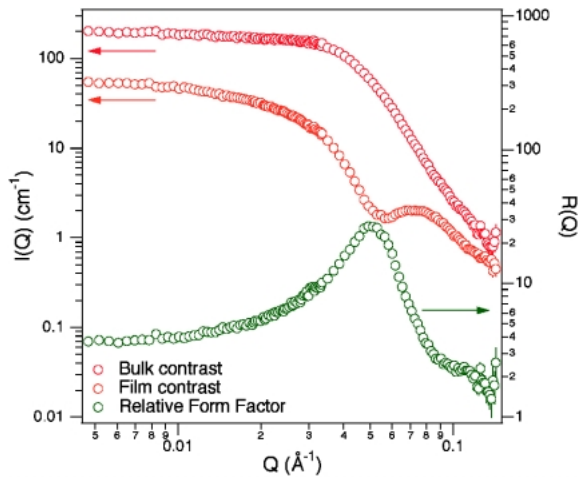


Fig. 6 The observed SANS profiles from the sample of $\phi=0.25$ at ambient temperature and pressure for bulk contrast (red), film contrast (orange), and the relative form factor (green).

$$R(Q) = \frac{I_{\text{bulk}}(Q)}{I_{\text{film}}(Q)} = \frac{P_{\text{bulk}}(Q)}{P_{\text{film}}(Q)} \quad (3)$$

我々はこの $R(Q)$ を「相対形状因子」と名付けた。

Fig. 6 は SANS の結果の例で、原研（現原子力機構）の研究用原子炉 JRR-3M に東大物性研が設置している中性子小角散乱装置 SANS-U で測定した。AOT と水のモル分率は 1 : 38.2 で、AOT と水のデカンに対する体積分率 ϕ が 0.25 の場合の bulk contrast, film contrast それぞれについての散乱プロファイルと、これらの割り算から得た相対形状因子 $R(Q)$ のプロファイルを示している。また Fig. 7 には、この相対形状因子のプロファイルの droplet 濃度依存性を示した。図から明らかなように、 $\phi < 0.65$ で $R(Q)$ はほぼ一致する。すなわち相対形状因子の比較と言う実験結果だけから、水滴の形状は水滴濃度によらないこと、すなわち「擬一元系流体系」の描像が正しいことを示す事ができた。

3.3 濃厚 droplet 系の圧力誘起相転移

次に、このイオン性両親媒性分子 AOT と水、油によって作られるマイクロエマルジョンの構造の圧力依存性に話を進めよう。圧力は一般に物質の構造変化等においては温度とは逆向きの働きをすることが多い。例えばクラウジウス・クラペイロンの関係

$$\frac{dT}{dP} = T \frac{dV}{dH} \quad (3)$$

において右辺は正になるのが普通なので、P-T 相図上で相境界は右上がりになる。ところが 3.1 で述べたように、この AOT、水、油の系に圧力を加えると温度を上昇させたときと同様の振る舞いをする。またその圧力効果は油の

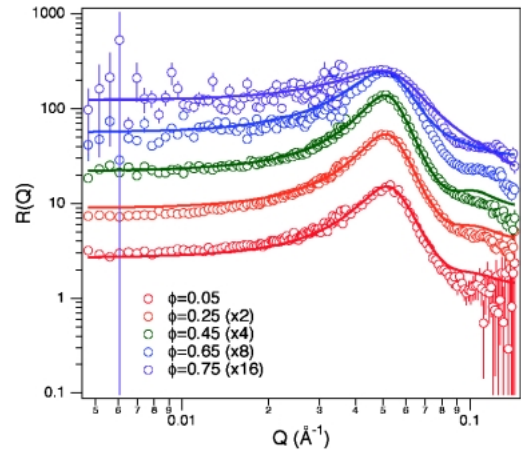


Fig. 7 The droplet density dependence of the relative form factor. The data above $\phi=0.05$ are shifted for better visualization. The solid lines indicate the results of fitting.

種類にも依存する¹⁵⁾。すなわち温度と圧力が相図に対して同じ効果を及ぼすのはデカンやオクタン等炭素数が 10 前後の場合であり、ブタン等分子量の小さな油の場合には温度と圧力が同じ効果を及ぼしたり、あるいはもっと複雑な相図になる。従ってこれらの結果から圧力効果は、温度変化のように親水基からのイオン解離が原因ではなく疎水基側の変化が関係していることが示唆されるが、しかしその詳細については全く分かっていなかった。

そこで我々はまず濃厚な droplet 構造がラメラ相に転移する過程に着目し、温度変化と圧力変化の違いを SAXS を用いて調べた¹⁷⁾。実験は Photon Factory の BL-15A で行った。試料は AOT と水のモル分率を 1 : 40.8 とし、droplet 濃度 ϕ は 0.6 のものを用いた。Fig. 8 は SAXS の散乱プロファイルの圧力依存性で、常圧で見られる $Q=0.05 \text{ \AA}^{-1}$ 付近の幅の広いピーク（droplet 間相関に由来する）が圧力上昇と共に見えなくなり、新たに $Q=0.09 \text{ \AA}^{-1}$ 付近にラメラ構造に由来する鋭いピークが成長していることが分かる。すなわち droplet 構造からラメラ構造への相転移が見られている。

X 線に対する散乱振幅密度分布は Fig. 5(c) のようになっているので、本来は水とデカンの散乱振幅密度差だけでなく AOT 膜とデカンの散乱振幅密度差からの散乱も考える必要があるが、水とデカンからの散乱の方が相対的に大きいので droplet からの小角散乱は次の式で考えてよい。

$$I(Q) = L(Q) + P(Q)S(Q) \quad (3)$$

ここで $P(Q)$, $S(Q)$ は droplet の形状因子とその相関から来る構造因子であり、 $L(Q)$ は両親媒性分子の濃度揺らぎに由来する散漫散乱である。形状因子については、中性子小角散乱の結果より球状粒子からの散乱の式¹⁸⁾を用いる。一方構造因子については、半径 R_0 の硬い核とその外

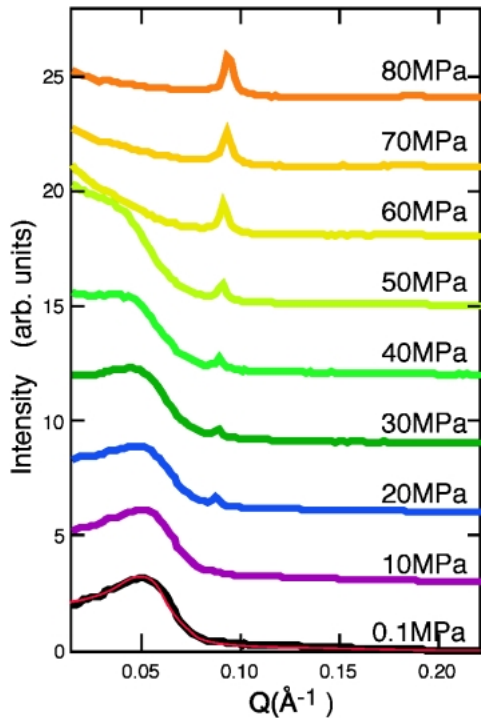


Fig. 8 Pressure dependence of the SAXS profile from the AOT/water/decane microemulsion at $T=33^{\circ}\text{C}$. Errors of the data were about 1% and within the plot characters.

側の狭い範囲に及ぶ深さ Ω の引力ポテンシャルがある場合に対する構造因子の式¹⁹⁾を用いる。(いずれの表式も非常に複雑なので、興味のある方はそれぞれの文献を参照して頂きたい。) Fig. 6 の0.1 MPa の散乱に重なった実線はそのフィッティングの結果で、データと一致していると言うだけでなく得られたパラメーターの値も reasonable であった。

Fig. 9 には、フィッティングより得られた droplet 間引力ポテンシャルの深さ Ω の圧力依存性を、転移開始圧力 P_s を基準にした圧力の関数として表した。データのばらつきは大きいものの圧力を上げれば Ω が小さくなる、すなわち引力が強くなる傾向が出ていることは明らかなのに対し、温度による違いは現れていない。すなわち、droplet 間の引力は温度には依存しない一方で、圧力により増大することが分かった。この結果から、疎水基間の引力の増大により droplet からラメラへの構造変化が起きている、と解釈できる。

上に記したように、AOT 系の温度変化のマイクロな要因は親水基からのイオン解離であると考えられていたが、圧力では疎水基側が変化していることが示唆されていた。今回の実験結果はその予想に対する実験的な証拠を提示したことになり、構造形成要因を明らかにする上で重要な結果が得られたと言って良い。

3.4 両親媒性分子膜の曲げ弾性

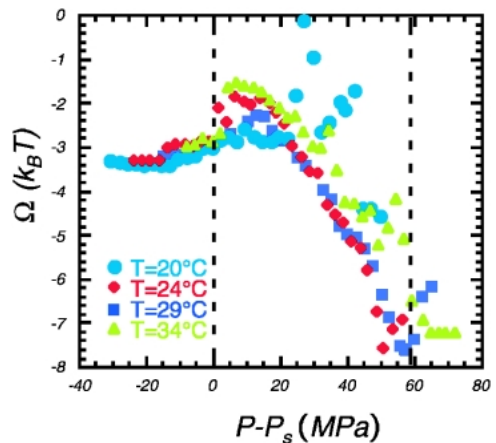


Fig. 9 Pressure dependence of the short-range attractive potential between droplets. The values were obtained from the fitting to the SAXS data.

マイクロエマルションやラメラ、ミセル等の両親媒性分子膜により構成されるナノ構造がどのように決まるのか。この問いに答える上で重要な貢献をしたのが Helfrich である²⁰⁾。彼は両親媒性分子膜を弾性膜として扱い、膜の自然な曲がり方(自発曲率 R_s^{-1} とする)と膜の曲げやすさ(曲げ弾性係数 κ と、saddle-splay 弾性係数 $\bar{\kappa}$)を用いて、界面エネルギーを次のように定義した。

$$E_{bend} = \int \left[\frac{\kappa}{2} \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} + \frac{2}{R_s} \right)^2 + \bar{\kappa} \frac{1}{R_1 R_2} \right] dS \quad (4)$$

ここで R_1^{-1} , R_2^{-1} は界面の各点における主曲率である。この式の第一項は界面を自発曲率から外れるように曲げた場合のエネルギー損失を表しており、第二項は鞍点を作ったときのエネルギー損失を表す。すなわちこの式全体で両親媒性分子膜を変形させたときのエネルギー損失を表している。水や油への溶解性が低い両親媒性分子の場合は、通常界面エネルギーの項を無視できる。従って、膜の平衡の形や揺らぎの大きさや相転移などの系の定性的な振舞いは、この式が含む3つのパラメータ R_s^{-1} , κ , $\bar{\kappa}$ で特徴づけることができる。すなわちマイクロエマルションの構造形成要因を明らかにするためには、これらのパラメータを実験的に決めること、そしてその決定要因について議論することが非常に重要なのである。

この、膜の曲げ弾性係数を実験的に決める方法として最も直接的なものの一つが、前述したNSE法である。中性子を用いると両親媒性分子膜だけを「見る」ことができるが、それだけでなく散乱前後のエネルギー変化を調べることにより膜の運動状態を明らかにすることができる。この運動状態をモデルと比較することにより、膜の曲げ弾性係数を求めることができる。

実験は原子力機構に東大物性研が設置している中性子ス

ピンエコー装置 iNSE を用いて行った。我々は希薄 droplet 相²¹⁾と濃厚 droplet 相²²⁾の両方についてそれぞれの温度変化、圧力変化を測定し、同様の結果を得ているが、スペースの関係もあるのでここでは希薄 droplet 相で得られた結果²¹⁾のみを紹介する。

AOT と水のモル分率を 1 : 18.4 で混合し、水、デカンそれぞれについて重水素化合物を用いた film contrast の試料で実験を行った。droplet の体積分率はおよそ 0.1 とし、SANS 測定により droplet 半径 R_0 とその多分散度 p 、及び常圧 ($P=0.1$ MPa) における相分離温度 $T=59^\circ\text{C}$ と室温 ($T=25^\circ\text{C}$) における相分離圧力 $P=43$ MPa を決めた。

また NSE 実験は、圧力を常圧に固定して温度を $T=10^\circ\text{C}$ から 65°C まで変化させる “Temperature Run” と、温度を室温に固定して圧力を 0.1 MPa から 60 MPa まで変化させた “Pressure Run” と 2 系統行って、温度の効果と圧力の効果を比較した。

NSE の実験結果の例を Fig. 10 に示す。横軸はエネルギー遷移のフーリエ変換で、時間と同じ次元を持つ。縦軸は中間相関関数 $I(Q, t)/I(Q, 0)$ で、時刻 0 における空間相関が時間とともに減少する様子を表す。

このプロファイルの解析には、Milner and Safran が提案したモデルを用いる^{23,24)}。これは droplet の変形を球面調和関数で展開し、それぞれの変形モードが特有の時定数を持つと言うモデルである。これによると中間相関関数は次のように書く事ができる。

$$I(Q, t) = \left\langle \exp(-\Gamma_0 t) V_s^2 (\Delta\rho)^2 \left[f_0(QR) + \sum_{l \geq 2} \frac{2l+1}{4\pi} \times f_l(QR) \langle |u_l|^2 \rangle \exp(-\Gamma_l t) \right] \right\rangle \quad (5)$$

ここで V_s は droplet の体積、 $\Delta\rho$ は両親媒性分子膜の中性子散乱密度、 f_l は l 次の変形に関する形状因子で、 Γ_l はそれらの変形の緩和時間の逆数である。ここで、

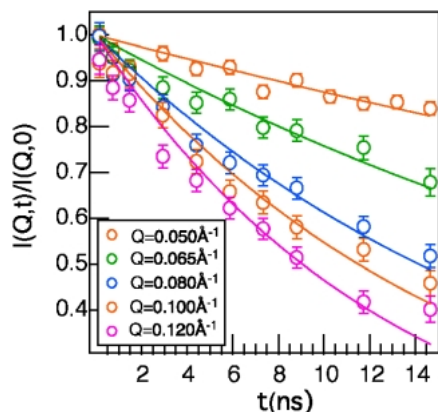


Fig. 10 Typical example of the intermediate correlation function obtained by the NSE measurements.

$l=2$ は球がピーナツ状に変形するモードである。これより大きい次数のモードはより複雑な変形を表すが、対応する空間スケールも小さくなるためここで測定している Q レンジでは見えないと考えてよい。従って今の解析では高次の変形モードを考慮する必要はなく、 $l=2$ だけを考える。よって中間相関関数は簡単に次の形で近似できる。

$$I(Q, t) = I(Q, 0) \exp(-(D_{tr} + D_{def}(Q))Q^2 t) \quad (6)$$

ここで D_{tr} は droplet の並進拡散に、 D_{def} は変形拡散に関する拡散係数である。 D_{def} は Q の関数として次の形に書ける。

$$D_{def}(Q) = \frac{5\Gamma_2 f_2(QR_0) \langle |u_2|^2 \rangle}{Q^2 [4\pi [j_0(QR_0)]^2 + 5f_2(QR_0) \langle |u_2|^2 \rangle]} \quad (7)$$

実験で得られる中間相関関数を式(6)でフィッティングして D_{tr} と $D_{def}(Q)$ を求め、得られた D_{def} を式(7)でフィットして $l=2$ の変形に対応する decay rate Γ_2 を求める。この Γ_2 と中性子小角散乱から得られた droplet 半径 R_0 、及び droplet の内部と外部の粘性係数を用いることにより、両親媒性分子膜の曲げ弾性係数 κ を求める事ができる。

Fig. 11 に、得られた曲げ弾性係数 κ の温度依存性と圧力依存性を示す。横軸は室温常圧と相分離点で規格化してある。この結果より、温度上昇により両親媒性分子膜が柔らかくなるのに対して、圧力により膜が硬くなる事が分かった。

この結果は、次のようなミクロな描像と一致する。温度上昇では Na^+ イオンが解離して親水基間に静電的な斥力が生じ、親水基の占める面積が増大する。これにより自発曲率が減少するが、それだけでなく両親媒性分子の自由体積も増大して、分子運動に関するエントロピーも変化するであろう。その効果は、「エントロピー力」として膜の曲げ弾性係数に影響する。一方圧力の増大により分子間の自由体積が減少するが、その影響は両親媒性分子の疎水基同士、あるいは疎水基とそれを取り囲む油の分子との関係に及ぶはずである。SAXS の結果から圧力上昇により droplet 間の引力が増えることが分かったが、これは AOT の疎水基間の引力相互作用が増大すると言い換えてもよい。あるいは、AOT の疎水基と油の分子が隣り合うよりも、AOT 分子同士が隣り合った方がエネルギー的に安定になる、とも言える。AOT の疎水基間の引力が増大すれば、当然 AOT 分子膜は曲げにくくなり曲げ弾性係数は大きくなるであろう (Fig. 12)。すなわち NSE によるダイナミクスの測定とそれによる曲げ弾性係数 κ の温度変化・圧力変化に伴う振舞いは、SAXS で得られた構造変化のミクロな描像と一致する、と言って良い。

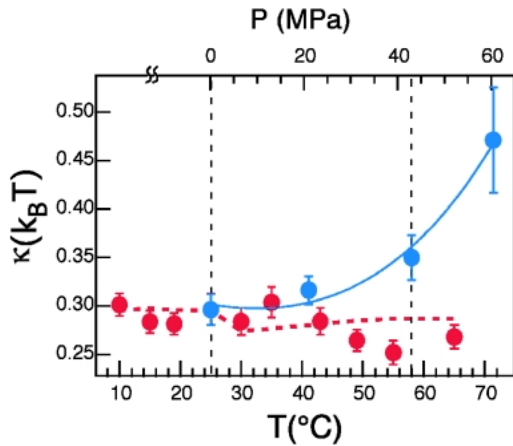


Fig. 11 Temperature- and pressure dependences of the bending modulus of AOT monolayers. The red circles indicate temperature dependence and the blue circles pressure dependence. The horizontal axes are normalized by ambient temperature and pressure and phase separation points.

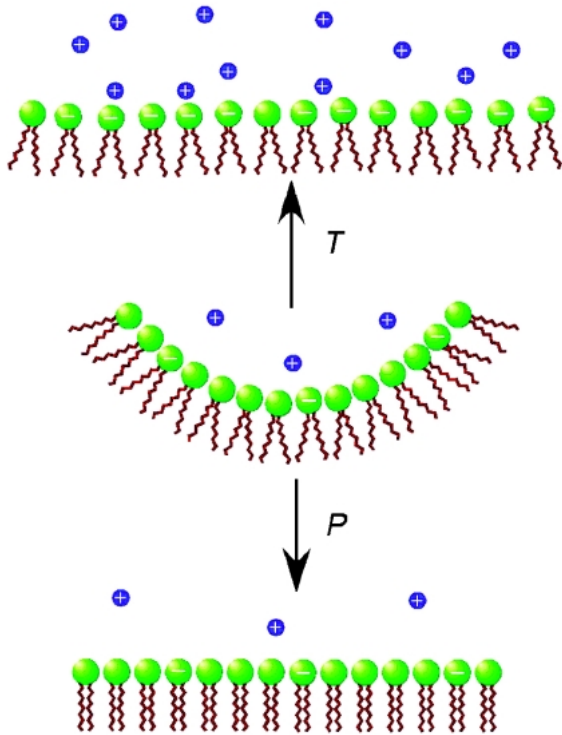


Fig. 12 Schematic picture of pressure- and temperature-variations of amphiphilic monolayers.

4. 非イオン性両親媒性分子

4.1 相図

イオン系両親媒性分子 AOT で分かったことが、どれだけ一般的なことなのかを明らかにするために、次に我々は非イオン性両親媒性分子が作るマイクロエマルション系に着目した。

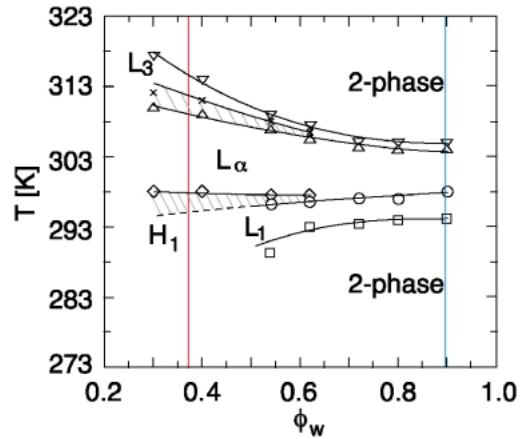


Fig. 13 Phase diagram of the non-ionic surfactant $C_{12}E_5$ /water/octane for samples whose volume ratio between octane and $C_{12}E_5$ are kept at 1:1.37. The horizontal axis indicates the water volume fraction against the whole volume. The hatched area indicates the 2-phase regions.

非イオン系両親媒性分子とはいわゆる「中性洗剤」に用いられる界面活性剤で、親水基は分極しているだけでイオン化はしない。従って温度変化によって親水基の電荷が変化して反発力が変化し自発曲率が変化する、ということもない。温度や圧力によって両親媒性分子の凝集の仕方が変化して膜の性質が変化し、それによってナノ構造が変化するということはあり得るが、その素過程はエントロピー的な要因が大きいであろう。実際、非イオン性両親媒性分子によるマイクロエマルションの温度と圧力による変化を調べると、温度上昇と圧力低下が同じ効果を及ぼすことが多い。そう言う意味では物理学的にはより「素直」な系だ、とも言える。

そこで我々は非イオン性両親媒性分子として知られるポリオキシエチレンのうち $C_{12}E_5$ ($CH_3(CH_2)_{11}(OC_2H_4)_5OH$) と水、オクタンとの三元系を取り上げた。 $C_{12}E_5$ のオクタンに対する体積比を 1.37 に保ち、水の全体に対する体積分率 ϕ_w を変化させると Fig. 13 のような相図が得られる。ここで例えば $\phi_w = 0.37$ (Fig. 13 の赤線の組成) で温度を上昇させると H_1 (hexagonal) から L_α (lamellar) を経て L_3 (bicontinuous) に構造が変化し、 $\phi_w = 0.90$ (Fig. 13 の青線の組成) では L_1 (droplet) から L_α を経て 2 相分離する。

4.2 圧力誘起ヘキサゴナル相

では圧力によってどのような構造の変化が起きるか。その一つの測定例が Fig. 14 である。 $\phi_w = 0.37$ の組成の試料 (水に重水、オクタンに重水素化オクタンを用いて film contrast にしてある) を 299.8 K に保ち、圧力を常圧から約 100 MPa まで上昇させ、その間の構造の変化を SANS を用いて調べた。常圧で見られるラメラ構造のピーク ($Q = 0.09 \text{ \AA}^{-1}$ 付近) が圧力上昇と共に消えて、新たに 3 本のピークが成長してくる様子が見られる。hexagonal 構造を

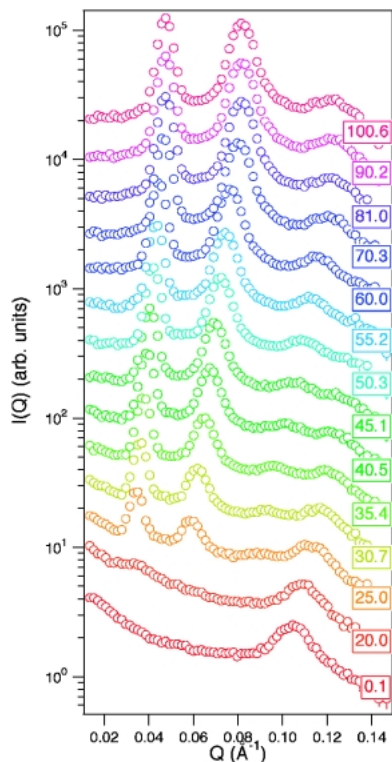


Fig. 14 Pressure dependence of SANS profiles at $T=299.8$ K from $C_{12}E_5/D_2O$ /octane for the film contrast. The numbers indicate the value of pressure in megapascals. The peak from the lamellar structure at $Q=0.105 \text{ \AA}^{-1}$ was observed at ambient pressure and disappeared at higher pressure. At higher pressure above 25 MPa, a multipeak profile due to the hexagonal structure was observed. The profiles are shifted for better visualization.

仮定すれば、これらのピークに(100), (110), (120)と指数付けが可能である。同様の解析は油として普通のオクタンを用いた bulk contrast でも可能で、同じ構造パラメータを用いて指数付けができる。すなわちこの実験により、この系を加圧することにより温度上昇と逆の相転移が見られることが確認できた²⁵⁾。

この実験と解析から得られた構造パラメータをまとめたのが **Fig. 15** である。棒状の両親媒性分子 $C_{12}E_5$ の親水基が占める面積は圧力に依存しないと仮定する（これは Fukuda らの結果²⁶⁾を考慮すれば妥当な仮定である）と、hexagonal 構造の単位構造である cylinder の半径と両親媒性分子膜の厚み（film contrast のデータ解析から 15.5 \AA と求められる）から 70 MPa における疎水基部分の体積を 607 \AA^3 と見積もることができる。これを常圧 (0.1 MPa) における疎水基部分の体積 (702 \AA^3) と比較することにより、疎水基の等温圧縮率を $2.1 \times 10^{-6} \text{ kPa}^{-1}$ と見積もることができる。この値は疎水基と同じ化学構造の油であるドデカンの圧縮率 ($1.0 \times 10^{-6} \text{ kPa}^{-1}$) と同程度の大きさである。すなわち圧力をかけることにより主に疎水基側の体積が変化し、それによって自発曲率が変化してラメラ相か

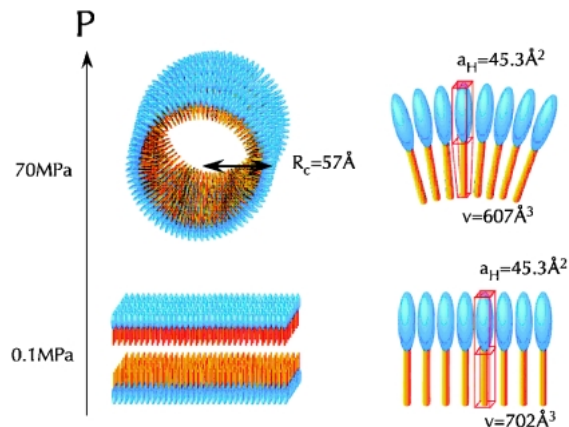


Fig. 15 Estimated volume of a hydrocarbon chain of non-ionic amphiphilic molecule $C_{12}E_5$ at ambient pressure and at 70 MPa.

ら hexagonal 相へ構造が変化した、と結論づけることができた。

5. まとめ

以上、両親媒性分子と水、油によって作られるナノスケールの構造が圧力によってどのように変化するかについて、X線小角散乱、中性子小角散乱、及び小角領域での動的構造を調べる手法である中性子スピンエコー法を用いて調べた結果を示した。それによると、イオン性両親媒性分子系では温度変化により親水基側が主に影響を受けるのに対して、圧力によって変化するのは疎水基側であることが分かった。また圧力が主に疎水基に影響を及ぼすと言うことは、非イオン性両親媒性分子系に対する実験によっても確認できた。

一方この研究から、温度や圧力などの変化によって誘起されるミクロスケールの構造変化と、ナノスケールの構造変化が直接関係するわけではない、ということが分かった。分子レベルの構造や相互作用の変化は、膜の自発曲率や曲げ弾性係数の変化としてナノスケールの構造に影響する。従ってミクロな要因の如何に関わらず、自発曲率の変化の方向が同じであればナノスケールの構造は同じように変化するのである。これはマイクロエマルションのようなソフトマターがミクロからナノ、そしてマクロスケールに至る階層構造を持っていて、それらが互いに独立しつつ密接な関係を持っていると言うことの、一つの証明だと言えるのではなかろうか。

謝辞

本稿は筆者らが広島大学総合科学部に籍中にスタートした研究を元にしていて、その中で多くの共同研究者の協力を得ている。好村滋洋広島大学名誉教授には、ソフトマター研究の面白さを紹介してもらい、また様々な有益なア

ドバイスをいただいた。広島大学総合科学研究科の武田隆義教授は、アジア・太平洋地域で唯一の実用的な中性子スピネコー装置の開発を行ったと言う点で重要な貢献があり、また我々の研究全般にわたって幅広く協力を受けた。その他、奥原大輔氏や井原大輔氏など広島大学生物圏科学研究科の大学院生には、実験やデータ解析でお世話になった。

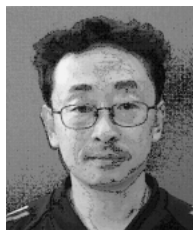
中性子小角散乱実験と中性子スピネコー実験は東京大学物性研究所の、X線小角散乱実験は高エネルギー加速器研究機構の課題審査を受けて、その承認の元で行った。また科学研究費補助金、日産科学振興財団、山田科学振興財団の助成を受けている。合わせてここに謝意を表す。

最後に、今年大往生を遂げられた光高圧機器株式会社の故・小泉光男氏には、それぞれの実験に適した高圧セルの設計、製作やメンテナンスなど多岐に渡ってお世話になった。彼の我々の研究への、そして日本の高圧科学全般への貢献が無ければ、この研究はスタートすらできなかったであろう。筆者らの感謝の意を込めて、本稿を彼の墓前に捧げたい。

参考文献

- 1) R. A. L. Jones: "Soft Condensed Matter", Oxford University Press (2002).
- 2) I. W. ハムレー: ソフトマター入門, シュプリンガー・フェアラーク東京 (2002).
- 3) F. Mezei: Z. Physik 255, 146 (1972).
- 4) T. Fujisawa, M. Kato and Y. Inoko: Biochemistry 38, 6411 (1999).
- 5) R. Winter: Biochim. Biophys. Acta 1595, 160 (2002).
- 6) D. Schwahn, H. Frielinghaus, K. Mortensen and K. Almdal: Macromolecules 34, 1694 (2002).
- 7) M. Kato and Y. Taniguchi: Rev. Sci. Instrum. 66, 4333 (1995).
- 8) H. Seto, D. Okuhara, M. Nagao, S. Komura and T. Takeda: Jpn. J. Appl. Phys. 38, 951 (1999).
- 9) H. Takeno, M. Nagao, Y. Nakayama, H. Hasegawa, T. Hashimoto, H. Seto and M. Imai: Polymer Journal 29, 931 (1997).
- 10) S. H. Chen, J. Rouch, F. Sciortino and P. Tartaglia: J. Phys: Condens. Matter 6, 10855 (1994).
- 11) C. Cametti, P. Codastefano, P. Tartaglia, S. H. Chen and J. Rouch: Phys. Rev. A, 45, R5358 (1992).
- 12) M. Kotlarchyk, E. Y. Sheu and M. Capel: Phys. Rev. A, 46, 928 (1992).
- 13) M. Kotlarchyk, S. H. Chen, J. S. Huang and M. W. Kim: Phys. Rev. A, 29, 2054 (1984).
- 14) S. H. Chen, S. L. Chang and R. Strey: J. Chem. Phys. 93, 1907 (1990).
- 15) J. Eastoe, B. H. Robinson and D. C. Steytler: J. Chem. Soc., Faraday Trans. 86, 511 (1990).
- 16) M. Nagao, H. Seto, M. Shibayama and N. L. Yamada: J. Appl. Cryst. 36, 602 (2003).
- 17) H. Seto, et al.: J. Chem. Phys. 112, 10608 (2000).
- 18) M. Kotlarchyk and S. H. Chen: J. Chem. Phys. 79, 2461 (1983).
- 19) Y. C. Liu, S.-H. Chen and J. S. Huang: Phys. Rev. E 54, 1698 (1996).
- 20) W. Helfrich: Z. Naturforsch. 28c, 693 (1973).
- 21) Y. Kawabata, M. Nagao, H. Seto, S. Komura, T. Takeda, D. Schwahn, N. L. Yamada and H. Nobutou: Phys. Rev. Lett. 92, 056103 (2004).
- 22) M. Nagao, H. Seto, T. Takeda and Y. Kawabata: J. Chem. Phys. 115, 10036 (2001).
- 23) S. T. Milner and S. A. Safran: Phys. Rev. A 36, 4371 (1987).
- 24) B. Farago, et al.: Phys. Rev. Lett. 65, 3348 (1990).
- 25) M. Nagao, et al.: J. Chem. Phys. 123, 054705 (2005).
- 26) K. Fukuda, U. Olsson and U. Wurz: Langmuir 16, 8917 (1994).

● 著者紹介 ●



瀬戸秀紀

京都大学大学院理学研究科 助教授

E-mail: st@scphys.kyoto-u.ac.jp

専門：ソフトマター物理

【略歴】

1989年大阪大学大学院基礎工学研究科物理系専攻修了（工学博士），1989年広島大学総合科学部助手，2002年より現職



川端庸平

首都大学東京大学院理工学研究科 助手

E-mail: youheik@comp.metro-u.ac.jp

専門：散乱法を用いたソフトマターの構造研究

【略歴】

2002年広島大学大学院生物圏科学研究科環境計画科学専攻修了（博士（学術）），2002年より現職



長尾道弘

Cyclotron Facility, Indiana University

Staff scientist

E-mail: mnagao@indiana.edu

専門：中性子散乱によるソフトマターの研究

【略歴】

1997年広島大学大学院生物圏科学研究科中退，1997年東京大学物性研究所助手，2001年東京大学理学部にて博士（理学）取得，2006年より現職

Nanometer-scale structure and dynamics of systems including amphiphilic membranes

Hideki SETO

Department of Physics, Kyoto University,
Kitashirakawa Oiwakecho, Sakyo, Kyoto 606-8502, Japan

Michihiro NAGAO

Cyclotron Facility, Indiana University, Bloomington, IN 47408, USA

Youhei KAWABATA

Department of Chemistry, Tokyo Metropolitan University,
1-1 Minamiohsawa, Hachioji 192-0397, Japan

Abstract Amphiphilic molecules, which have both a hydrophilic part and a hydrophobic part within one molecule, conform nanometer-scale structures by adsorbing at oil and water interfaces or aggregating in water. The origins of forming such the structures are interesting issues to be solved not only for the field of soft-matter physics but also for neighbouring fields such as chemistry, biology, and industrial applications.

In this viewpoint, the pressure-induced phase transitions of microemulsion systems composed of amphiphilic molecules, water and oil are investigated by means of small-angle neutron scattering, small-angle X-ray scattering, and neutron spin echo spectroscopy. The result shows that the effect of pressure is mainly appeared on the hydrocarbon chains of amphiphilic molecules both in the cases of the ionic surfactant and of the non-ionic surfactant.