研究会報告

両親媒子を含む二元および三元マイクロエマルション系における柱状ミセルおよび膜の動的揺らぎ

中央大理工 好村滋洋，広大総合科 武田隆義，京大院理 瀬戸秀紀，東大物性研 長尾道弘

1　1次元および2次元物体の熱的揺らぎとその緩和

二元マイクロエマルション系、例えば $C_{16}E_7$/水系では、両親媒子 $C_{16}E_7$ を増加させると0次元の球形ミセルから1次元の棒状ミセルが形成される。また三元マイクロエマルション系，例えば $C_{12}E_5$/水/オクタン系および AOT/水/デカン系では、両親媒子である $C_{12}E_5$ または AOT がある程度存在し，水と油の量が互いに同じ程度存在する時，水と油が互いに入り組んだ双連結型マイクロエマルションを形成する。このとき水と油の境界には両親媒子の2次元の単分子膜が出来る。更にリン脂質 DPPC と水を主成分とする DPPC/水/$CaCl_2$ 準二元系では，水の領域に挟まれた平面状の DPPC 二分子膜が形成され，膜間距離は水を増加させることによりコントロール可能である。このような1次元および2次元物体は，高分子系ばかりでなく生体系にも存在し、その熱的揺らぎと緩和を調べることは生体系における素過程を知るうえでも重要である。

1次元体および2次元体をそれぞれ直線および平面とみなし、直線または平面に垂直な方向を z 軸としたとき、熱揺らぎのため直線および平面の変形が起こり、ある位置 (直線上では1次元的 s, 平面上では2次元的 $\mathbf{r}$) で z 方向に $h(s)$ または $h(\mathbf{r})$ だけずれたとする。このとき1次元体および2次元体は弾性定数 κ を用いて表される Helfrich 湾曲弾性エネルギーの増加がある。κ は1次元体では [J· m]、2次元体では [J] の次元をもっている。このエネルギーは Oseen テンソルによって記述される流体力学的相互作用を通じて，粘性率 η をもつ水又は油の媒体に散逸され，緩和される。

2　中性子スピンエコー法による相関関数の測定

Farge と Maggs[1] は1次元体について、Zilman と Granek[2] は2次元体についてそれぞれの中間相関関数 $S(Q,t)$ を導き、$h(s,t)$ または $h(\mathbf{r},t)$ への依存性を求めた。ここで t は時間、Q は波数ベクトルである。

$$
\begin{aligned}
S(Q,t) &\equiv \frac{1}{N}\sum_{i,j}\langle \exp\left(-i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{R}_j\right)\exp\left(i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{R}_i\right)\rangle \\
&\simeq S(Q,0)\int \exp[-\frac{1}{2}Q_z^2\langle\{h(s,t)-h(0,0)\}^2\rangle]ds \qquad (1)
\end{aligned}
$$

この式は1次元体についてであり、2次元体についても s を $\mathbf{r}$ に置き換えれば同様である。実際に中性子スピンエコー法で測定されるものは、次の規格化された相関関数である。

$$
I(Q,t) \equiv S(Q,t)/S(Q,0) = \exp\left[-(\Gamma t)^{\beta}\right] \qquad (2)
$$

ここで Γ は $Q^{2/\beta}$ に比例し、

$$
\Gamma = \gamma_\alpha\gamma_\kappa(k_BT)^{1/\beta}\kappa^{1-(1/\beta)}\eta^{-1}Q^{2/\beta} \qquad (3)
$$

である。 式 (2), (3) は 1 次元体の場合 $\beta = 3/4$, $\gamma_\alpha = 0.0056$ および $\gamma_\kappa = 1$ である。同じ式は 2 次元体の場合 $\beta = 2/3$、 $\gamma_\alpha = 0.024$、$\gamma_\kappa = 1 - 3\ln\{\xi/3.69(\kappa t/4\eta)^{1/3}\}k_BT/(4\pi\kappa)$ である。 ここで ξ は 2 次元体の典型的な大きさであり、結果として γ_κ は 1 の程度の値である。

3 実験結果による検証と限界

中性子スピンエコー法では下記のの四つの系に対して式 (2), (3) が検証された [3]。

(A) $C_{12}E_5$/水/オクタン（2 次元体を含む三元系）[4, 5].

(B) DPPC/水/$CaCl_2$（2 次元体を含む準二元系）[4].

(C) $C_{16}E_7$/水系（1 次元体を含む二元系）[6].

(D) AOT/水/デカン系（2 次元体を含む三元系）[7].

実験結果は 1 次元体については $I(Q,t) = \exp[-(\Gamma t)^{3/4}]$ がよく成り立ち，$\Gamma \sim Q^{8/3}$ 則によく従う。2 次元体についても $I(Q,t) = \exp[-(\Gamma t)^{2/3}]$ がよく成り立ち， $\Gamma \sim Q^3$ 則によく従う。ただしこれらの式の適用範囲は $2\pi/\xi \equiv Q_0 < Q < Q_1 \equiv 2\pi/d$ である。ここで ξ は 1 次元体の長さまたは 2 次元体の一辺の長さで、d は 1 次元体の太さまたは 2 次元体の厚みである。以上の結果は，ミセルなどの 0 次元体の拡散現象に対してよく知られた相関関数 $I(O,t) = \exp(-\Gamma t)$、(ただし $\Gamma = DQ^2$）において、$\beta = 1$、$\Gamma \sim Q^2$ であることと比較することは、興味深い。 物体の次元が 0, 1, 2 と増えるに従い，β の値は、1, 0.75, 0.67 と減少し，Γ の Q 依存の冪 $2/\beta$ は 2, 2.67, 3 と増加する。このことは物体の次元が増えるに従い，緩和が遅くなることを意味している。

参考文献

[1] E. Farge and A. C. Maggs, Macromolecules, **26**, (1993), 5041-5044.

[2] A. G. Zilman and R. Granek, Phys. Rev. Letters, **77**, (1996), 4788-4791.

[3] S. Komura, T. Takeda, H. Seto and M. Nagao, in "Neutron spin echo spectroscopy, basic trends and applications" (Eds. F. Mezei, C. Pappas and T. Gutberlet) Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, Lecture Notes in Physics, **601**, (2002), 302-311.

[4] T. Takeda, Y. Kawabata, H. Seto, S. Komura and M. Nagao, J. Phys. Soc. Japan Suppl. A, **70**, (2001), 323-325.

[5] S. Komura, T. Takeda, Y. Kawabata, S. K. Ghosh, H. Seto and M. Nagao, Phys. Rev. E, **63**, (2001), 041402-1 - 041402-10.

[6] H. Seto, T. Kato, M. Monkenbusch, T. Takeda, Y. Kawabata, M. Nagao, D. Okuhara, M. Imai and S. Komura, J. Phys. Chem. Solids, **60**, (1999), 1371-1373.

[7] M. Nagao, H. Seto, T. Takeda and Y. Kawabata, J. Chem. Phys., **115**, (2001), 10036-10044.