

# 中性子スピンエコー法を用いた両親媒子系複雑液体における 構造相転移とダイナミクスの温度・圧力効果

川端 庸平

広島大学大学院生物圏科学研究科

## Neutron Spin Echo Studies on Effects of Temperature and Pressure on Structural Phase Transitions and Dynamics in Complex Fluids involving Amphiphiles

Youhei Kawabata

*Graduate School of Bio-Sphere Science, Hiroshima University, Higashi-Hiroshima 739-8521, Japan*

### 第 章 序論

水と油の中に、界面活性剤などで代表される両親媒性分子を含んだ両親媒子系液体は、水と油が両親媒性分子膜に隔てられ、自発的にラメラ相やマイクロエマルションなど様々なメソスコピック構造を形成する。それらのメソスコピック構造は、組成や温度、圧力の変化によって構造間の相転移を示すため、自己組織化の観点から近年盛んに調べられるようになってきており、とりわけ物理学的な観点から多くの理論的、実験的研究が行われている。

両親媒子膜の物理的描像を表す膜弾性模型は、メソスコピックスケールにおける構造形成要因を明らかにする一つの有用なモデルである。このモデルでは系を粗視化し“膜”の物理を論じており、膜の曲げ弾性率、saddle-splay 弾性率、膜の自発曲率の値が重要である。また膜のスケールは1 ~ 100 nm の静的構造を調べる小角散乱や、1 ~ 数 100 ns 程度の膜の熱揺らぎを測定することができる中性子スピンエコー法 (NSE) で観測されるスケールに対応している。これまでに、小角散乱やNSEで得られる結果を膜弾性模型の範囲で解析することにより膜の曲げ弾性率等の物質定数を求めようとする試みがいくつか行われ、成功を収めている。しかしながら、温度や圧力といった外的要因による構造変化とそのメカニズムを明らかにする研究はほとんどなく、特に、曲げ弾性率の圧力依存性は全く知られていない。また、両親媒子系液体の構造形成要因として、両親媒子膜の自発曲率の変化が大きく寄与していることが明らかにされつつあるが、その詳細については不明な点も多い。

そこで本研究では、温度や圧力によって構造相転移を示す非イオン性界面活性剤 C<sub>12</sub>E<sub>5</sub>/水/n-octane 3元系、イオン性界面活性剤 AOT/水/n-decane 3元系液体について、NSEを用いて両親媒子膜のダイナミクスの温度・圧力の依存性を調べ、構造形成要因の解明を目的とした。そのため、NSE分光器の改良・整備を進めて装置の性能向上を図った。また、膜の熱揺らぎに対する圧力効果を調べるためにNSE用高圧セルの開発も行った。NSEから得られた結果を膜弾性模型に基づいて解析し、構造形成に重要な役割を果たすメソスコピックスケールでの膜の曲げ弾性率の温度・圧力依存

性を求め、温度上昇では膜の熱揺らぎは大きくなり、圧力上昇では小さくなることを初めて明らかにした。

## 第 章 中性子スピンエコー分光器の改良・整備

実験で用いた東大物性研の中性子スピンエコー分光器 ISSP-NSE は中性子強度や測定効率の問題のために、散乱強度の弱い試料の測定などが困難であった。特に、高圧実験用の試料容器を用いた場合、中性子強度の向上、性能向上が必要不可欠であった。中性子強度を稼ぐためにはビーム断面積を広くしなければならないが、ビーム断面積を広くすると分光器の性能に非常に敏感である歳差磁場の磁場積分の不均一  $D$  が急激に増加し、スピンエコーシグナルが消滅する。そこで、中性子の検出面積が広い 2 次元位置敏感検出器を導入し、測定システムの開発を行った。その結果、異なった経路を通る中性子についてエコーシグナルを観測することができるようになり、同時に、1 次元位置敏感検出器を用いた旧システムより 1.5 ~ 5 倍の中性子強度を検出可能とした。また、測定システムの開発により、測定効率を 2 ~ 3 倍にすることができた。この改良によってそれまで不可能であった測定強度の弱い試料や高圧容器を用いた実験を行うことができるようになった。

## 第 章 NSE を用いた非イオン性界面活性剤系、 リン脂質 DPPC 膜系におけるダイナミクス

非イオン性界面活性剤  $C_{12}E_5$  (Pentaethylene Glycol Mono-n-dodecyl Ether (  $H(CH_2)_{12}(OCH_2CH_2)_5OH$  )) / 水 / *n*-octane の 3 元系液体は、水と油の体積比が 1 対 1 のとき、 $C_{12}E_5$  の広い組成の範囲で温度上昇と共に bicontinuous 相 (低温) lamellar 相 bicontinuous 相 (高温) へと構造相転移が起きる。そこで本研究では、NSE 法を用い温度上昇と共に現れる lamellar 相、bicontinuous 相での中間相関関数  $I(Q,t)$  を求めた。得られた  $I(Q,t)$  は指数が時間  $t$  とともに 2/3 の stretched exponential で減衰し、 $Q > 0.08 \text{ \AA}^{-1}$  の比較的大きな波数領域で relaxation rate が  $Q$  の 3 乗に比例した。この振る舞いを説明するために、NSE 法で得られた  $I(Q,t)$  の解析に膜弾性模型を基にした Zilman & Granek の理論を初めて適用し、この系のダイナミクスを説明した。その結果、得られた膜の曲げ弾性率は、温度上昇と共に構造によらず単調に減少する事を明らかにした。

また、ラメラ構造となるリン脂質 DPPC / 水 /  $CaCl_2$  の 3 元系のダイナミクスも同様に Zilman & Granek の理論で説明し、の温度依存性を求めた。これらの結果から、彼らの理論がこのような両親媒子系複雑液体の NSE 実験の解析に有用であることを初めて示した。

## 第 章 AOT/ $D_2O$ / 重水素化 *n*-decane (軽水素化 *n*-decane) 系における 界面活性剤膜のダイナミクスの温度・圧力効果

イオン性界面活性剤 AOT ( dioctyl sulfosuccinate sodium salt :  $C_{20}H_{37}NaO_7S$  )、水、 $C_{10}H_{22}$  (*n*-decane) 3 元系液体は、室温常圧で、界面活性剤が水を取り囲み油の中に水滴が分散した water-in-oil droplet 構造を取ることが知られている。この系は、昇温または加圧することによって同じような構造相転移を示す。水と油の比が等しい組成の濃厚 droplet 相は、温度・圧力上昇により lamellar 相と bicontinuous 相の共存相へと相転移する。また、油の体積比が 90% 程度の希薄 droplet 相は、温度、圧力上昇により濃厚 droplet 相と希薄 droplet 相の 2 相共存相へと相分離する。本研究では、

この droplet が濃厚な系（章 2 節）希薄な系（章 3 節）での温度・圧力による構造変化についてNSE法を用いてダイナミクスを調べた。高圧実験を行うに当たり、NSE用の高圧容器を新たに開発した。NSEは磁場の不均一に非常に敏感で、測定時間も長いので、非磁性の材料を用いて1週間ほどの測定でもほとんど圧力漏れがない高圧容器を製作した。

## 第 2 章 濃厚 droplet 系のダイナミクス

試料としてAOTの体積分率が0.23、D<sub>2</sub>Oと重水素化 *n*-decane（又は軽水素化 *n*-decane）の体積比が同じものを用いた。この組成ではdropletの体積分率が60%程度となる。NSE測定によって得られた中間相関関数はC<sub>12</sub>E<sub>5</sub>系の場合と同様に指数が2/3のstretched exponentialになることが分かった。そこで、Zilman & Granekの理論を適用して膜の曲げ弾性率を求め、これが温度上昇と圧力上昇でどのように変化をするかを調べた。その結果、温度を上げると膜が軟らかくなり、圧力を加えると膜が硬くなることを明らかにした。従って、圧力による構造相転移と、温度変化による構造相転移は静的には同じように見えても、そのメカニズムは異なったものであることが分かった。しかし、Zilman & Granekの理論の適用範囲の問題などがあり、温度と圧力の効果を詳しく調べることはできなかった。そこで、理論の適用範囲がよく調べられている希薄droplet系での実験を行うことにした。

## 第 3 章 希薄 droplet 系のダイナミクス

試料としてdroplet半径がNSE測定のQレンジに適合するように、D<sub>2</sub>OとAOTのモル比が18.3（droplet半径～32 nm）とし、dropletの体積分率が10%となるように重水素化 *n*-decaneを混合したものを用いた。小角散乱の結果から、サイズ分布の度合いを示すpolydispersity index  $p$ 、dropletの平均半径  $R_0$  を求めた。その結果、温度上昇と共に、 $R_0$  は32 nm から27 nm 程度まで減少する一方、圧力上昇では $R_0$  は32 nm からほとんど変化しなかった。 $p$  は温度上昇につれ0.16～0.18程度まで変化する一方、圧力上昇では0.16付近で一定であった。また、前方散乱強度  $I(0)$  の変化から温度変化での相分離点  $T_c=59$  °C、圧力変化での相分離点  $P_c=40$  MPaと見積もった。

NSE法から得られた  $I(Q,t)$  をdropletの変形運動を記述するMilner & Safranの理論及びSeki & Komuraの理論により解析し、変形運動の振幅の2乗平均  $\langle a_2^2 \rangle$ 、変形運動に関する緩和率  $\gamma_2$  を求めた。通常解析では膜弾性模型の本質的なパラメーター、膜の自発曲率、曲げ弾性率、saddle-splay弾性率が相互に影響を及ぼしあうため、 $\gamma_2$  を求めるためのいくつかの仮定が必要であった。そこで、本研究では、緩和率  $\gamma_2$  と小角散乱から得られるpolydispersity index  $p$  を用いて、自発曲率やsaddle-splay弾性率とは独立に膜の曲げ弾性率  $\kappa$  を求める式を導出した。解析の結果、温度上昇により膜が軟化し、変形運動も活発化する一方、加圧により膜が硬化し変形運動も抑えられることを明らかにした。この結果はdroplet濃度が濃厚な系で得られた結果と一致することから、モデルに依存することなく温度と圧力の効果が異なったものであることが分かった。

本研究によって膜の自発曲率変化のメカニズムとして以下の描像が得られた。温度変化ではAOTの親水基からナトリウムイオンが解離し、親水基間の静電反発が増すため自発曲率が減少する一方、圧力変化ではAOTの疎水基と油の相溶性が減少し自発曲率が減少する。この結果は、静的な構造が等しい場合でも、構造形成要因が異なることを示すよい例であり、秩序形成要因の理解にNSE法が有効であることを明確にした。