

フロギストン

ac カロリメトリー ac calorimetry

ac カロリメトリー (acc) とは、試料の吸熱速度を $\Delta J = J_a \sin(\omega t)$ となるように制御し、それに伴う温度変化 $\Delta T = T_a \sin(\omega t - \pi/2)$ を測定して、熱容量を $C = J_a / \omega T_a$ より求める方法である (t は時間, J_a , T_a , ω は時間に依らない定数)。acc についての詳細は I. Hatta and A. J. Ikushima, *J. J. Appl. Phys.* **20** (1981) 1995-2011 を参照されたい。ここでは一次相転移の測定について述べる。試料温度が相転移温度に等しく低温相と高温相が共存しており、周期的吸発熱程度の熱の出入りでは、低温相と高温相の割合が増減するだけで共存状態のままであるとする。この試料に熱を与えても $\Delta T = 0$ であるから、acc で潜熱を測定することはできない。一方、相転移速度が非常に遅い試料の場合は、熱を与えても $2\pi/\omega$ 程度の時間では相転移はほとんど起こらず、低温相は過熱し高温相では通常の昇温が起こる。熱を試料から取り去ったときはその逆が起こる。温度変化の大きさは、低温相と高温相の存在比による加重平均熱容量で決まる。この場合は $\Delta T = 0$ とはならず、 $J_a / \omega T_a$ より低温相と高温相の加重平均熱容量が求められる。「解説」の大気圧下の測定は後者の場合に近い。上記の二つの場合の中間的な振る舞いを示す物質もある。また、高分子結晶では相転移温度に分布があることも考慮する必要がある。
(京都工芸繊維大学 猿山 靖夫)

高分子結晶の多形 polymorphism of polymer crystals

結晶多形とは1種類の分子が複数の結晶構造をとり得ることである。高分子でもポリエチレン、ポリプロピレンなどの代表的な物質を含む多くの例が知られている。高分子の結晶多形は、一旦ある結晶構造になると、それが準安定状態であっても広い温度範囲にわたって(物質によっては融点まで)その構造を保つようなタイプが少なくない。これを利用して、強い電場でポーラーな結晶を作り、圧電素子として用いるといった応用もなされている(ポリフッ化ビニリデンとその共重合体)。また、高分子フィルムをロールにかけると分子鎖の配置が変わる多形が起こり、融点直下までそれが維持される例も報告されている(ポリエチレンなど)。一方向の張力の場合、分子が引き延ばされるような構造変化が起こるが、この場合は張力変化に対して可逆的であることが多い(ポリブチレンテレフタレートなど)。温度・圧力の変化に伴い可逆的な固相転移を起こして異なる結晶構造に変化することも、結晶多形と呼ばれる。この場合に現れる構造は各温度・圧力における安定構造である。高分子ではこのタイプの結晶多形は多くないが、ポリテトラフルオロエチレンはよく知られた例である。
(京都工芸繊維大学 猿山 靖夫)

スラブモデルとドメインモデル slab model and domain model

ソフト界面膜の構造解析手法の一つにX線反射率法がある。この手法では電子密度のコントラストに起因して界面から反射されたX線の強度をX線(波長 λ)の入射角 θ の関数として計測し、得られた反射率 R -散乱ベクトル $Q_z (= 4\pi/\lambda \sin \theta)$ プロットをモデルフィッティングすることにより吸着膜構造(分子配向やパッキング)を評価することができる。

界面に吸着した分子が面内において均一に分散しているとき、吸着膜が膜面で平均的な電子密度をもついくつかの層(スラブと呼ぶ)からなる構造としてとらえたモデル(スラブモデル)を予想し、各スラブの電子密度、厚さ、スラブ間の粗さをパラメーターとして反射率プロットを再現する。これにより、界面垂直方向の電子密度プロファイルを決定することができる。

一方、分子が吸着膜内において均一に分布するのではなく局所的に分子が集合してドメインを形成している場合には、吸着膜全体からのX線の反射強度をドメインとその周囲からの反射率の和で再現するインコヒーレントなドメインモデルあるいはドメインとその周囲からの反射光の振幅の和の2乗で再現するコヒーレントなドメインモデルにより解析でき、形成されているドメインのサイズに依存して再現できるモデルが決まる。これらのモデル解析からはドメインの被覆率(ドメインが界面を覆う割合)を決定することができる。
(九州大学 瀧上 隆智)

界面張力と線張力 interfacial tension and line tension

二種類の混ざり合わない媒質を接触させると境界面(界面)ができ、バルクに比べ過剰なエネルギーが生じる。界面における単位面積当たりの過剰エネルギーを表面エネルギー($J m^{-2}$)、あるいは単位長さ当たりの力を界面張力 γ ($N m^{-1}$)と呼んでおり、界面積を縮める方向に働き、半径 R の球状液滴の場合にはラプラスの式($p_i - p_o = 2\gamma/R$; p_i, p_o は液滴内部および外部の圧力)によって与えられる。界面張力は接する媒質の種類により様々な値を示すが、典型的な油/水界面であるアルカン/水界面では約 $50 mN m^{-1}$ 程度、水とやや親和性の高いベンゼン/水界面では約 $34 mN m^{-1}$ 程度(共に $25^\circ C$ において)であることが知られている。

一方、三種類の媒質が出会うと境界線(界線)と呼ばれる一次元的な領域が生じ、界面と同様に過剰なエネルギーが生じる。また界面に形成された界面膜の不均一構造においてもドメインとその周囲とを隔てる界線が生じる。これら界線における単位長さの過剰エネルギーを線エネルギー($J m^{-1}$)、あるいは力を線張力 τ (N)と呼んでいる。前者の界線での線張力は接触線領域の構造に依存して正負の値をとりうるが、後者の場合、半径 r のドメインに対しては

二次元のラプラス式 ($\gamma_i - \gamma_o = \tau/r$; γ_i, γ_o はドメイン内部および外部の界面張力) で与えられるように正の値しか取り得ず、その大きさは数〜数十 pN 程度と言われている。

(九州大学 瀧上 隆智)

後者は球状の形状を持つといえる。そのため、*cis-stilbene* の方が分子の幅が大きく、膜内での立体障害も大きいと考えられる。

(筑波大学 菱田 真史)

膨張膜－凝縮膜相転移 expanded – condensed film phase transition

界面活性物質は親水基と疎水鎖を併せもつ分子構造を有するため空気/水や油/水界面等のソフト界面に吸着・配向し、吸着膜 (adsorbed film) を形成する。この吸着膜は、分子の配向やパッキングの状態に応じて三次元系での物質の三態である気体、液体、固体に相当する気体膜、膨張膜、凝縮膜状態をとり、これら状態間での相転移を示す。これらの内、二次元液体－二次元固体間相転移に相当するものが膨張膜－凝縮膜相転移である。気体膜－膨張膜相転移と同様に、膨張膜－凝縮膜相転移は界面張力 γ －溶液濃度 m 、温度 T や圧力 p 曲線上での折れ曲がりとなって現れ、吸着分子の界面濃度 (吸着量)、吸着に伴うエントロピー変化や体積変化の値が不連続に変化する。

吸着膜の状態図である界面圧 π －分子占有面積 A 曲線においては分子占有面積の不連続変化を伴い、凝縮膜での π － A 曲線はほぼ垂直に立ち上がり、膜に圧縮性がほとんど見られない。また膨張膜－凝縮膜相転移に伴う熱変化 (相転移熱) は数 kJ mol^{-1} ～数十 kJ mol^{-1} 程度であり、三次元系での液体－固体相転移と同様の大きさを示す。最近では X 線等を用いた膜構造解析から膨張膜は吸着分子が均一に分散した構造ではなく凝縮膜ドメインが存在する不均一な構造をとる場合があることなどが明らかとなっている。

(九州大学 瀧上 隆智)

分子の嵩高さ bulkiness of a molecule

多数の分子が凝集すると必然的に分子同士がぶつかり合うようになるため、分子の形状に依存した立体障害が生まれる。立体的に大きな官能基を持つ分子の場合 (分子が嵩高い場合)、官能基がない、あるいは小さい場合に比べて立体障害はより大きくなる。二重膜中でリン脂質分子に平行に配列した有機分子に限ると、立体障害は特に膜面に平行な方向で重要になる。直鎖アルカンは立体障害が最も小さな分子である。一方でコレステロールをはじめとするステロール類やステロイド類は、3 つのシクロヘキサン環と 1 つのシクロペンタン環から成るステロイド環をもつため、アルカンと比較して幅広な形状をしている。そのため、膜内に添加された場合には大きな立体障害を生む。また、*trans-stilbene* と *cis-stilbene* を比較すると、前者は棒状、

自発曲率

spontaneous curvature

ある独立した膜を熱平衡状態に置いたときに、自発的に曲がり、曲率を持つ場合がある。このときの曲率を「自発曲率」と呼ぶ。熱平衡状態で平面を取る場合には、曲率半径が無大とみなせるため、自発曲率は 0 といえる。膜の両側で異なる物性を持つ場合、自発曲率が有限の値を持つことが多い。二つの金属を貼り合わせて熱すると、膨張率の違いにより、その板が曲がるのと似ている。界面活性剤や脂質の単分子膜は膜の片側が親水基、反対側が疎水基となるので、有限の自発曲率を持つことが多い。しかし本研究で扱っているような二分子膜の場合、膜の両側で組成が同じであれば、各単分子膜の自発曲率が打ち消しあうことで全体の自発曲率は 0 となる。なお、自発曲率とベシクルの曲率は異なることに注意が必要である。自発曲率が 0 であっても、膜の面積が有限であり、膜の端の疎水鎖を水にさらした時のエネルギーロスが大きい場合、膜は閉じる。この時の曲率は膜の面積によって決まる。

(筑波大学 菱田 真史)