

解 説

油／水界面における不均一な吸着膜形成と線張力

瀧上 隆智^{a,*}^a九州大学 基幹教育院・大学院理学府

(受取日：2024 年 4 月 23 日，受理日：2024 年 9 月 17 日)

Heterogeneous Adsorbed Film Formation and Line Tension at Oil/Water Interfaces

Takanori Takiue^{a,*}^a Faculty of Arts and Science & Faculty of Science, Kyushu University

(Received Apr. 23, 2024; Accepted Sep. 17, 2024)

Condensed domain formation of surface active substances in adsorbed films at alkane/water interfaces was investigated by interfacial tensiometry, X-ray reflectometry, and BAM observation. The results obtained are explained by the effects of contact energy and dipole-dipole interaction, which are competitive contributions to the line tension acting at the domain boundary. It was suggested that the contact energy is predominant in the domains formed during the phase transition in the adsorbed film of cationic surfactant. In the mixed adsorbed film of cationic surfactant and cholesterol, small domain formation due to the effects of low contact energy and dipole-dipole interaction was observed. In the adsorbed films of fluorinated alcohol, F8H2OH, at alkane/water interfaces, the domain formation was suppressed with increasing alkane chain length due to an increase in contact energy. The mixing of hybrid alcohol with fluorocarbon and hydrocarbon chains of the same carbon number, F6H6OH, in adsorbed film reduces contact energy. This stabilizes the dispersion of many domains with small size. On the other hand, when F8H2OH molecules are mixed with a cationic surfactant, C12TAB, in the adsorbed film, an attractive dipole-ion interaction between the hydrophilic groups relaxes the repulsive dipole-dipole interaction between F8H2OH molecules, resulting in the formation of domains with smooth boundary and large size. Furthermore, fluorinated ester, FC12Me molecules form flower shaped domains with intricate boundary mainly due to a larger dipole moment of FC12Me than F8H2OH.

Keywords: Domain formation, Line tension, Contact energy, Dipole interaction, Oil/water interface

1. はじめに

異なる相が接触する界面は、厚さが数 nm のナノ空間である。なかでも、気／液や液／液界面などの変形可能な柔らかい界面に形成された界面膜（ソフト界面膜）は生体膜等の基本的なモデルとして認識され、生体膜の高度な機能と膜構造との相関を理解するためには、ソフト界面膜の性質や構造に関する研究が必要不可欠である。

従来、生体膜は Singer と Nicolson による流動モザイクモデルのように二分子膜中において脂質分子が均一に分散した構造であると考えられていた。¹⁾ しかしながら 1997 年に Simons と Ikonen らにより生体膜がリン脂質分子やコレステロールの組成や秩序性の異なるドメインが共存する不均一な構造（“ラフト”構造）を提唱して以来、生体膜の高度な機能と不均一性との関りが注目を浴びている。²⁾ 実際、脂質リポソームの蛍光顕微鏡観察やシミュレーションによる研究では、飽和リン脂質とコレステロールに富み、分子が密充填した液体秩序相（Lo 相）と不飽和リン脂質に富み分子の充填が疎である液体無秩序相（Ld 相）とが共存した

不均一な構造が観測されている。^{3,4)} また脂肪酸や長鎖アルコール等の不溶性単分子膜においても液体凝縮膜（Lo 相に相当）ドメインと液体膨張膜（Ld 相に相当）ドメインとが共存する不均一な膜形態が蛍光顕微鏡やブリュースター角顕微鏡を用いた観察から見出されている。^{5,6)}

このような不均一な界面膜では、ドメインとその周囲とを隔てる境界線（界線）が存在する。三次元系において 2 種類の液体（例えば水と油）が接触してできる界面において余剰なエネルギー（界面張力）が生じるように、二次元の界面膜不均一構造ではドメイン界線において“線張力（line tension）”が生じる。この線張力は 10^{-12} N 程度と非常に小さな力であるが、ドメインのサイズや形に支配的な効果を及ぼすと考えられている。^{7,8)} McConnell らの理論的研究で、⁷⁾ ドメイン形態はドメインと周囲との境界線（界線）に働く線張力 $\tau (= \tau_0 + \tau_{el})$ に寄与する 2 つの因子の兼ね合いで決まるとしている。ここで τ_0 はドメイン形成分子の疎水鎖と周囲の媒質との接触に起因する接触エネルギーであり、

$$\tau_0 = \gamma^D \cdot \Delta L \quad (1)$$

で見積もられ、ドメイン境界線を縮めるように作用する。ここで ΔL はドメイン境界線での接触高さ（厚みの差）、 γ^D はドメイン／媒質間の界面張力である。一方、 τ_{el} は

$$\tau_{el} = -\frac{(u\Gamma)^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon} \ln\left(\frac{16\pi R}{l}\right) \quad (2)$$

で与えられる分子の双極子間斥力であり、ドメイン境界線を伸長する様に作用する。ここで u は双極子モーメント、 Γ は双極子密度、 R はドメイン半径（円形でない場合は、ドメインと同じ面積を与える円の半径に相当）、 l は双極子長さである。したがって、 τ_0 が優勢であればサイズが大きな円形のドメインを、 τ_{el} が優勢であればサイズが小さい、あるいは境界線が揺らいだ形態のドメイン形成が有利となる。

本報では油／水界面を対象とした界面活性物質の吸着膜系における相転移現象やドメイン形成に関して、線張力やその構成成分である接触エネルギーと双極子間斥力のバランスの観点から考察した研究内容を紹介する。

2. 実験

2.1 試料

本研究で採用した界面活性物質は、疎水鎖としてフルオロカーボン（FC）鎖を有する2-ペルフルオロオクチル-1-エタノール（ $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7(\text{CH}_2)_2\text{OH}$; F8H2OH）、疎水鎖と同じ炭素数のFCとハイドロカーボン（HC）を有するハイブリッドなアルコールである6-ペルフルオロヘキシル-1-ヘキサノール（ $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5(\text{CH}_2)_6\text{OH}$; F6H6OH）、フルオロカーボンエステルであるペルフルオロドデカン酸メチル（ $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_{10}\text{COOCH}_3$; FC12Me）、陽イオン界面活性剤である臭化アルキルトリメチルアンモニウム（ C_nTAB : $n = 12, 14, 16$ ）およびコレステロール（Chol）である。これら単成分と混合成分系のアルカン／水界面吸着膜を対象とした。

2.2 界面張力測定

アルカン／水界面における界面張力測定には液滴画像のラプラス式によるフィッティングから界面張力値を決定する懸滴法を採用した。測定は大気圧下で油溶液（または水溶液）の濃度 m 、混合物の組成 X_2 、温度 T を変数として行い、測定誤差は $\pm 0.05 \text{ mN m}^{-1}$ であった。

2.3 X線反射率測定

アルカン／水界面吸着膜からのX線反射率（XR）は、SPRING-8 BL37XUに設置された溶液界面反射率計を用い、鏡面反射条件下で溶液濃度、温度および散乱ベクトルの界面垂直成分（ $Q_z = (4\pi/\lambda)\sin\alpha$; α は入射角）の関数として計測された。⁹⁾

2.4 顕微鏡観察

吸着膜における不均一性（凝縮膜ドメイン）はブリュースター角顕微鏡（BAM/Accurion EP4）により観察された。¹⁰⁾

3. 結果と考察

3.1 テトラデカン／水界面における陽イオン界面活性剤吸着膜相転移とドメイン形成¹⁰⁾

Fig.1は、臭化ヘキサデシルトリメチルアンモニウム（C16TAB）のテトラデカン（C14）／水溶液界面での界面張力 γ を、水溶液濃度 m 一定下で温度 T の関数として測定された結果である。

γ は T の上昇と共に緩やかに増加しており、高濃度では吸着膜相転移に伴う折れ曲りが確認された。温度一定における γ vs. m 曲線には明確な折れ曲が見られないこと

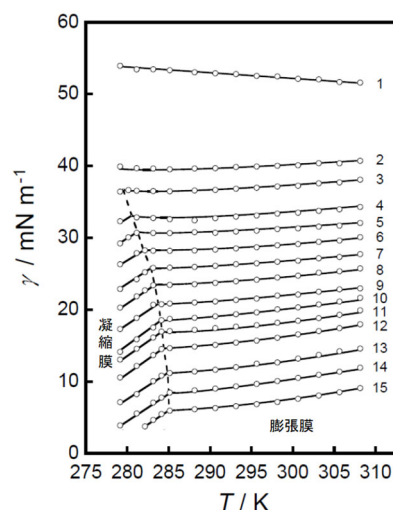


Fig.1 Interfacial tension vs. temperature curves at constant molality: $m = (1) 0, (2) 0.05, (3) 0.075, (4) 0.10, (5) 0.125, (6) 0.15, (7) 0.20, (8) 0.25, (9) 0.30, (10) 0.35, (11) 0.40, (12) 0.50, (13) 0.60, (14) 0.75, (15) 0.90$. The dashed line connects the break points due to the expanded – condensed phase transition. Copyright 2019 American Chemical Society.

から、この吸着膜系では、C16TABの吸着量は連続的に変化するが、吸着のエントロピーは不連続に変化する特殊な相転移（凝縮膜 - 膨張膜転移）であることが分かった。

折れ曲りが確認された $m = 0.75 \text{ mmol kg}^{-1}$ において測定されたX線反射率 R/R_F vs. 散乱ベクトル Q_z プロット（Fig.2）の解析より、低温側では二次元固体様の吸着膜（凝縮膜、膜厚 $L = 18.9 \text{ Å}$ ）を、高温側では液体様の吸着膜（膨張膜： $L = 10.3 \text{ Å}$ ）形成しており、C16TABの吸着量やエントロピー変化の結果と併せると、凝縮膜においてC14／水界面に吸着したC16TABの疎水基間にC14分子が貫入し、互いにall-transコンホメーションで密充填していると結論付けられた。

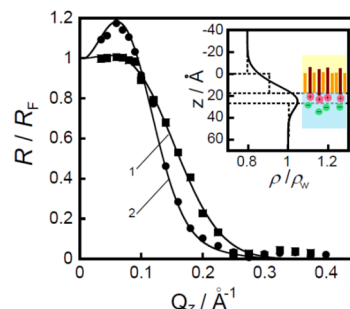


Fig.2 X-ray reflectivity vs. scattering vector plots at $m = 0.75 \text{ mmol kg}^{-1}$: (1) expanded state at 286.15 K, (2) condensed state at 283.15 K. The electron density profile determined for the condensed state is shown in the inset. Copyright 2019 American Chemical Society.

さらに、相転移温度（約285 K）付近で高温から低温側へ温度ジャンプすると、Fig.3に示される様に、相転移温度以下において小さな凝縮膜ドメインの形成が始まり、温度低下に伴い、互いに融合・成長する様子が確認された。この系で出現されたドメインは、その輪郭が比較的滑らかであり、小さなドメインが融合してサイズの大きなドメイン形成へと変化する様子が確認された。凝縮膜と膨張膜の厚みの差 $\Delta L = 8.6 \text{ Å}$ が比較的大きく、接触エネルギーに影響することを考慮すると、確認されたドメインの形態変化は、ドメイン線張力に寄与する接触エネルギー項 τ_0 が、双極子間斥力項 τ_{el} よりも優勢であること示唆している。

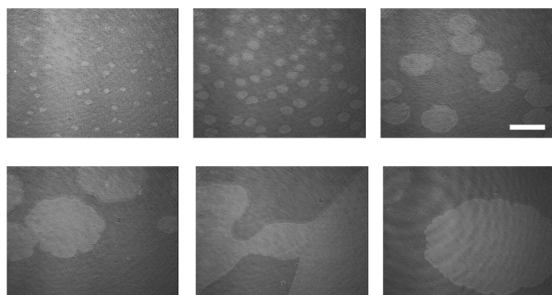


Fig.3 The BAM images observed at $m = 0.75 \text{ mmol kg}^{-1}$, after temperature was jumped from 286.15 to 282.15 K (cooling process) : (a) 0, (b) 5, (c) 15, (d) 30, (e) 120, (f) 180 min. Bar corresponds to 100 μm . Copyright 2019 American Chemical Society.

3.2 ヘキサン／水界面における界面活性剤 - コレステロール混合吸着膜の相転移とドメイン形成¹¹⁾

界面における分子の配向・充填や分子間相互作用は、分子の幾何学的形状にも大きく影響を受ける。ヘキサン (C6) / 水界面における臭化テトラデシルトリメチル (C14TAB) とコレステロール (Chol) の混合系の吸着膜に対して測定された界面張力の結果が **Fig.4** に示されている。

界面張力 γ は C14TAB 水溶液の濃度 $m_{\text{TAB}}^{\text{W}}$ 一定の下、Chol のヘキサン溶液の濃度 $m_{\text{Chol}}^{\text{O}}$ に対して測定された。この系では、図の様に、破線で示された吸着膜相転移により分けられる 3 つ (L, M, N) の吸着膜状態が出現する。界面圧 vs. 一分子占有面積曲線により、N は凝縮膜、L と M は膜組成の異なる 2 種類の膨張膜であると判断した。また凝縮膜において、C14TAB と Chol がほぼ 1 : 1 で混和し、これが極性基間 (トリメチルアンモニウム基-ヒドロキシル基) の強いイオン-双極子間相互作用によることも分かった。

X 線反射率測定より決定された電子密度から、C14TAB-Chol 混合系の凝縮膜では、C14TAB と Chol 分子が固体の様に密充填していること、膨張膜の膜厚 ($L = 12.7 \text{ \AA}$) と凝縮膜の厚み ($L = 11 \text{ \AA}$) がほぼ同じであること等が判明した。

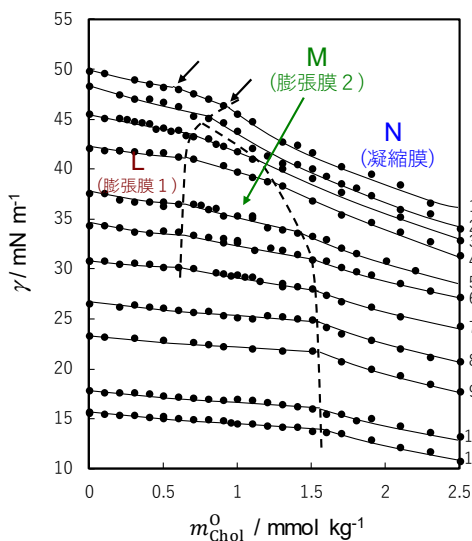


Fig.4 Interfacial tension vs. Cholesterol concentration curves at constant C14TAB concentration: $m_{\text{TAB}}^{\text{W}} =$ (1) 0 mmol kg^{-1} , (2) 0.02, (3) 0.10, (4) 0.20, (5) 0.50, (6) 0.70, (7) 1.0, (8) 1.5, (9) 2.0, (10) 3.0, (11) 3.5. The dashed line connects the break points due to phase transitions. Copyright 2020 American Chemical Society.

凝縮膜での密充填は、C14TAB 分子の臨界充填パラメーター (cpp) が約 1/3 であり、分子がコーン型の形状であるのに対し、Chol 分子では $\text{cpp} > 1$ となり、逆コーン型の形状となっていることに起因している。

この混合系吸着膜について、 $m_{\text{TAB}}^{\text{W}} = 3.5 \text{ mmol kg}^{-1}$ 一定で、幾つかの $m_{\text{Chol}}^{\text{O}}$ において行われた BAM 観察の結果が、**Fig.5** に示されている。膨張膜-凝縮膜相転移点近傍の膨張膜状態 ($m_{\text{Chol}}^{\text{O}} = 1.4$ and 1.5 mmol kg^{-1}) では、小さな明るいスポットが存在する不均一な形態が観察された。X 線反射率の結果が示すように、膨張膜と凝縮膜の厚みの差が非常に小さいため、接触エネルギー τ_0 は非常に小さいと予想される。一方、C14TAB と Chol 分子の極性基間には強い引力が働いていることから、双極子間斥力 τ_{el} も小さいと予想される。この系での不均一な膜形態は、共に低い τ_0 と τ_{el} との相互作用で引き起こされていると考えられる。

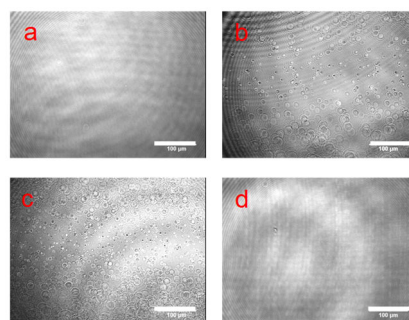


Fig.5 BAM images observed at $m_{\text{TAB}}^{\text{W}} = 3.5 \text{ mmol kg}^{-1}$ and $m_{\text{Chol}}^{\text{O}} =$ (a) 0.75, (b) 1.4, (c) 1.5, (d) 1.6 mmol kg^{-1} . Bar corresponds to 100 μm . Copyright 2020 American Chemical Society.

3.3 アルカン／水界面における F8H20H のドメイン形成⁹⁾

Fig.6 には、ヘキサン (C6) / 水界面に対して $m = 4 \text{ mmol kg}^{-1}$ で測定された γ vs. T 曲線を示している。曲線には F8H20H 吸着膜の膨張膜-凝縮膜相転移による折れ曲りがみられた。**Fig.7** にはこの濃度において温度一定の下測定された X 線反射率 R/R_F vs. 散乱ベクトル Q_z プロットを示している。凝縮膜でのプロットには吸着膜から反射された X 線の干渉に起因した極大が観測された。一方、膨張膜での反射率は温度の上昇に伴い低下するものの、ほぼ同じ Q_z において極大を示しており、膨張膜状態においても X 線の反射・干渉を引き起こす電子密度の高い膜構造が存在することを示唆している。

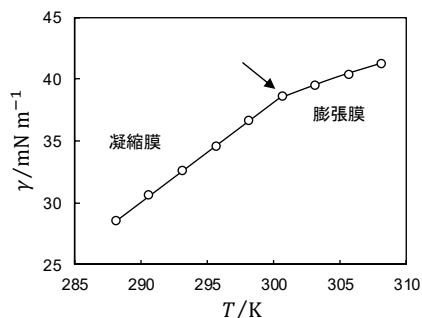


Fig.6 Interfacial tension vs. temperature curve of F8H20H at 4 mmol kg^{-1} and at C6/water interface. Copyright 2024 Elsevier.

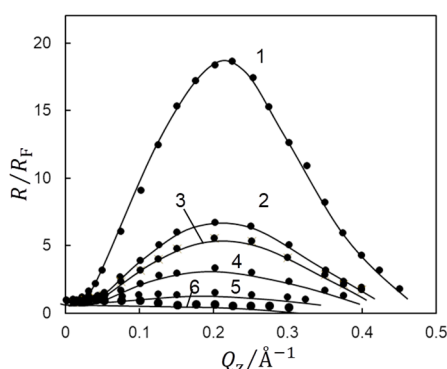


Fig.7 X-ray reflectivity vs. scattering vector plots at constant temperature. (1) 291.15 K, (2) 301.05, (3) 303.25, (4) 309.65, (5) 319.15, (6) 328.65. Copyright 2005 American Chemical Society.

これらプロットのドメインモデルによる解析から、**Fig.8**に示す様な凝縮膜ドメインの被覆率 C を決定できる。このことは BAM による膜形態観察からも確認されている (**Fig.8** に挿入)。

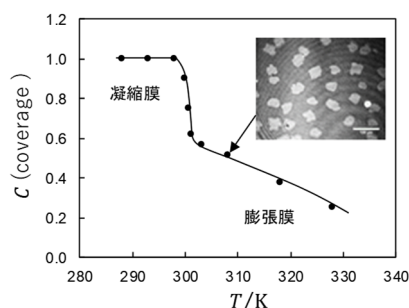


Fig.8 Domain coverage vs. temperature plot of F8H2OH at C6/water interface. BAM image is also shown in this figure. Bar represents 100 μm . Copyright 2024 Elsevier.

X 線反射率測定から決定された凝縮膜の膜厚 (ΔL) を用いて接触エネルギー τ_0 を見積もったところ、F8H2OH 系では $\tau_0 = 0.57 \text{ pN}$ 程度となった。また、F8H2OH の界面密度を用いて見積もられる双極子間斥力 τ_{el} は、 -0.06 pN となり、線張力 $\tau = 0.51 \text{ pN}$ が働いていることが分かった。¹²⁾

アルカンの鎖長の変化は、 γ^D の変化を介して接触エネルギー τ_0 に影響を及ぼす。**Fig.9** には、オクタン (C8)、ドデカン (C12)、テトラデカン (C14) / 水界面における F8H2OH の凝縮膜ドメイン被覆率 C を、膨張膜 - 凝縮膜相転移点からの温度差 $T - T_c$ (T_c : 相転移温度) に対して描いたものである。

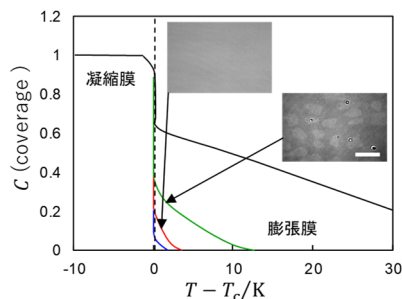


Fig.9 Domain coverage vs. temperature difference curves at Alkane/W interfaces with BAM images. The bar represents 100 μm . (1) C6/W, (2) C8/W, (3) C12/W, (4) C14/W interface. Copyright 2024 Elsevier.

全ての界面において被覆率は相転移点において急激な変化を示している。また、膨張膜での被覆率はアルカンの種類に大きく依存していることが分かり、鎖長の増大により被覆率が急激に低下しており、BAM 像でも、C12 / 水界面では相転移点近傍においてもドメイン形成がほとんど確認されない。この結果は、鎖長の増大によりドメイン形成が抑制されていることを示唆している。¹²⁾

X 線反射率測定より、F8H2OH 分子はアルカン / 水界面においてほぼ垂直に配向し、ドメイン境界において疎水鎖はアルカン分子と接触していること、凝縮膜中での分子密度はアルカンの種類に依らず、ほとんど同じであること等を考慮すると、アルカンの種類に依るドメイン形成の違いは、主に接触エネルギー項によって説明可能である。

Table 1 には、今回用いたアルカンに対する τ_0 の値を示している。

Table 1 Values of contact energy at alkane/water interfaces.

Alkane	C6	C8	C12	C14
τ_0/pN	0.57	0.80	1.4	1.8

τ_0 は鎖長の増大と共に増加していることが分かる。二次元界面における核形成を三次元系での現象と同様に考えると、その核形成のエネルギー ΔG は以下の式で与えられる。

$$\Delta G = \frac{\pi r^2}{a_c} (\mu^C - \mu^E) + 2\pi r \tau \quad (3)$$

ここで a_c は分子あたりの面積、 r は核の半径、 μ^C と μ^E はそれぞれ凝縮膜と膨張膜での化学ポテンシャルである。従って、核形成のエネルギー障壁 ΔG_n は $r = r_n$ (r_n : 臨界核半径) において

$$\Delta G_n = -\frac{3\pi a_c \tau^2}{\mu^C - \mu^E} = 3\pi r_n \tau \quad (4)$$

となり、線張力 τ が高いほど、すなわちアルカン鎖長が長いほど核形成が抑制されることを示している。

3.4 ハイブリッドアルコールのドメイン形成への効果¹³⁾

FC-HC 鎖間の相互作用は弱くバルク液体混合物では相分離することが知られている。¹⁴⁾ 前述の様に、アルカン / 水界面において F8H2OH は膨張膜において F8H2OH のみからなる凝縮膜ドメインを形成する。同じ炭素数の FC 鎖と HC 鎖を一つの疎水鎖に併せ持つハイブリッドなアルコール F6H6OH は FC (凝縮膜ドメイン)、HC (ヘキサン) 双方に親和性を示すことが期待されるため、F6H6OH の添加はドメイン形成に影響を及ぼすと予想される。

Fig.10 には 25 $^{\circ}\text{C}$ 、大気圧下での F8H2OH - F6H6OH 混合物中の F6H6OH 組成 $X_2 (= m_2/m)$ 一定での C6 / 水界面張力 γ vs. 溶液全濃度 $m (= m_1 + m_2)$ 曲線を示している。

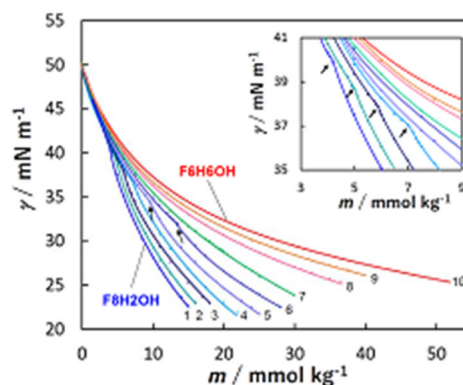


Fig.10 Interfacial tension vs. total molality curves of F8H2OH - F6H6OH system; (1) $X_2 = 0$ (F8H2OH), (2) 0.1, (3) 0.2, (4) 0.3, (5) 0.4, (6) 0.5, (7) 0.6, (8) 0.75, (9) 0.9, (10) 1 (F6H6OH). Copyright 2015 American Chemical Society

F8H2OH 単成分系 ($X_2 = 0$) の γ vs. m 曲線には膨張膜一凝縮膜相転移に相当する折れ曲がりが見られるが、F6H6OH 単成分系 ($X_2 = 1$) では γ は m の増加と共に単調に減少した。また混合系の γ vs. m 曲線には $X_2 \leq 0.5$ では折れ曲がりが見られたが $X_2 \geq 0.6$ では消失し、F6H6OH 添加により相転移が不明瞭になることが判明した。

F8H2OH 単成分系の膨張膜からの R/R_F vs. Q_z プロット (Fig.11(a)) は、凝縮膜からのプロットに比べて反射光強度は低いものの、極大を与える Q_z はほぼ同じであり、インコヒーレントなドメインモデルによりフィッティングされた。その結果、凝縮膜ドメインの界面被覆率がおよそ 0.29 となり、ドメインのサイズは X 線の可干渉長 $5 \mu\text{m}$ より大きいことが分かった。^{9,13)} 一方、 $X_2 = 0.5$ での膨張膜からの R/R_F vs. Q_z プロット (Fig.11(b)) はコヒーレントなドメインモデルで良くフィッティングされたことから、 $5 \mu\text{m}$ より小さなドメインが形成されていること、またその被覆率が 0.42 となり単成分系よりも増加していることが判明した。^{8,13)} BAM 観察ではドメイン被覆率の増加に伴い、F8H2OH 単成分系に比べ、サイズの減少した多数のドメインが確認されている (Fig.12)。

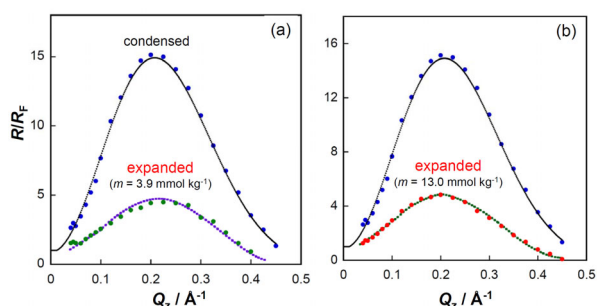


Fig.11 X-ray reflectivity vs. scattering vector plots of expanded state; (a) F8H2OH at $m = 3.9 \text{ mmol kg}^{-1}$ and $X_2 = 0$, (b) F8H2OH - F6H6OH at $m = 13.0 \text{ mmol kg}^{-1}$ and $X_2 = 0.5$.

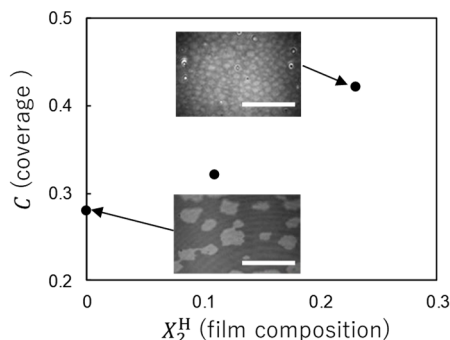


Fig.12 Domain coverage C vs. film composition X_2^H of expanded state plot with BAM images at $X_2 = 0$ and 0.5 . X_2^H is defined as $X_2^H = \Gamma_1^H / \Gamma^H$. Γ_1^H and Γ^H are interfacial density of F8H2OH and total interfacial density, respectively. Bar represents $100 \mu\text{m}$. Copyright 2024 Elsevier

F6H6OH が FC 鎖、HC 鎖共に親和性を示すハイブリッドな分子構造を有していることを考慮すると、F6H6OH 分子は F8H2OH 凝縮膜ドメインの界線に優先的に集まり (界線吸着) 接触エネルギー τ_0 を低下させることで、この様な不均一膜形成を誘起していることが考えられる。¹³⁾ このことは単成分系で $\tau_0 = 0.57 \text{ pN}$ であったものが混合系においては $\tau_0 = 0.13 \text{ pN}$ まで低下するという見積もりからも支持される。

3.5 双極子間相互作用のドメイン形成への効果¹²⁾

ここでドメイン形成に及ぼす双極子間相互作用の効果について調べてみよう。このため、親水基の構造がアルコールと異なるペルフルオロドデカン酸メチル (FC12Me) のヘキサン/水界面におけるドメイン形成について調べた。

Fig.13 には、 $m = 0.2 \text{ mmol kg}^{-1}$ における界面張力 γ vs. 温度 T 曲線が示されている。曲線には膨張膜一凝縮膜間の相転移に由来する折れ曲がりが見られている。またこの図には相転移点近傍の膨張膜状態で観察された BAM 像を併せて示している。前述の FC アルコール系と異なり、この系ではフラワー型のドメイン形成が確認された。

X 線反射率の解析から決定される電子密度プロファイルから、FC12Me 凝縮膜では分子がほぼ界面垂直方向に配向し、二次元固体の様に密に充填していることが判明している。¹²⁾ F8H2OH と FC12Me では親水基の構造が異なっていることから、両者のドメイン形態の違いは主に双極子間相互作用の効果によって説明できると考えられる。FC12Me の双極子モーメントは約 3.1 D であり、F8H2OH の 2.3 D よりも大きいことから、ドメイン境界線において生じる双極子間斥力は、FC12Me 系の方が F8H2OH 系に比べて大きいと予想される。BAM 像を参考に、(2)式より相互作用項 τ_{el} を見積もったところ、FC12Me 系では $R = 45 \mu\text{m}$ に対して $\tau_{el} = -0.15 \text{ pN}$ であり、F8H2OH 系での $\tau_{el} = -0.06 \text{ pN}$ に比べてより大きな負の値を示した。 τ_0 と τ_{el} の和からなる線張力 τ の値は FC12Me 系で $\tau = 0.52 \text{ pN}$ 、F8H2OH 系で $\tau = 0.51 \text{ pN}$ となり両者にほとんど差がなく、ドメイン形成には τ_0 項が優勢であるものの、 τ_{el} の大きな違いがドメイン形態に大きな影響を及ぼしていると考えられる。

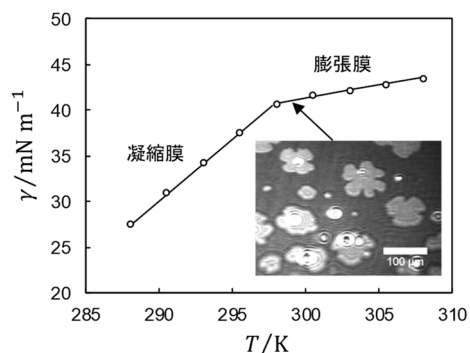


Fig.13 Interfacial tension vs. temperature curve of FC12Me with BAM image at $m = 0.2 \text{ mmol kg}^{-1}$ at C6/W interface. The bar represents $100 \mu\text{m}$. Copyright 2024 Elsevier.

3.6 陽イオン界面活性剤の混合とドメイン形成¹²⁾

ここでさらに、陽イオン界面活性剤の混合により双極子間相互作用に変化を与えた場合のドメイン形成への影響を検討する。Fig.14 は、F8H2OH のヘキサン溶液と陽イオン界面活性剤である臭化ドデシルトリメチルアンモニウム (C12TAB) の水溶液界面系に対して、一定の C12TAB 水溶液濃度 m_2^W において測定された界面張力 γ vs. F8H2OH ヘキサン溶液濃度 m_1^0 曲線である。曲線には吸着膜相転移に起因する 2 種類の折れ曲がり (図中の破線で結ばれている) が観測され、界面圧 vs. 一分子占有面積曲線を描くことで、凝縮膜 (C) に加えて 2 種類の膨張膜、E1 と E2 状態が出現すると判断された。

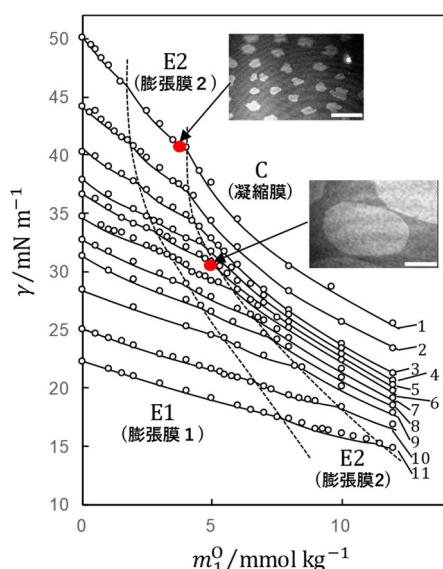


Fig.14 Interfacial tension vs. F8H2OH molality curve at constant C12TAB concentration with BAM images at C6/W interface. The dashed line connects the break points due to phase transitions. Bar represents 100 μm . Copyright 2024 Elsevier.

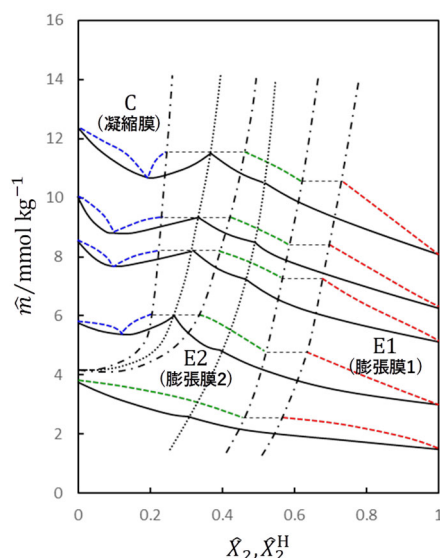


Fig.15 Phase diagram of adsorption of F8H2OH - C12TAB system. Dotted line corresponds to phase transition point. The dotted chain line corresponds to the film state coexisting at the phase transition point. Copyright 2024 Elsevier.

吸着膜における F8H2OH と C12TAB 分子の混和性は、**Fig.15** に示した吸着膜の相図（PDA；Phase diagram of adsorption）を描くことで理解される。この図において、実線は一定の γ を与えるバルク溶液の全濃度 $\hat{m}(=m_1^0 + 2\hat{m}_2^w)$ を系における C12TAB のバルク組成 $\hat{X}_2$ に対して描いたもので、破線はバルクと平衡にある吸着膜における C12TAB 組成 $\hat{X}_2^H$ に対して $\hat{m}$ を描いたものである。この図は互いに平衡にある溶液と吸着膜の組成を図的に表した相図となっている。凝縮膜での PDA は負の共沸混合物型となっており、F8H2OH と C12TAB 分子間に強い相互作用が働くことを示している。これはヒドロキシ基とトリメチルアンモニウム基間の双極子-イオン相互作用に起因する。

Fig.14 には、E2-C 相転移点近傍の E2 状態において観察された BAM 像も示されている。F8H2OH 単成分系では角張った形態で数十 μm 程度の大きさをもつ凝縮膜ドメ

インが形成されていたが、凝縮膜への C12TAB の混合により滑らかな輪郭をもち、サイズが数百 μm の大きなドメインへと形態が変化した。PDA より、凝縮膜中において C12TAB が約 2 割程度混和していることを踏まえると、F8H2OH の双極子間斥力の一部が、F8H2OH-C12TAB 間の双極子-イオン間の引力によって緩和され、その結果、線張力 τ への双極子間相互作用項 τ_{el} の寄与を低下させ、相対的に接触エネルギー項 τ_0 の寄与が増大したことが、この様なドメイン形態の変化を引き起こしたと考えられる。

4. まとめ

ソフト界面膜の不均一性は、生体膜ラフトの形成原理を明らかにする上で基礎的な情報を与えるものとして重要な研究対象である。分子密度や組成が異なる領域が共存するドメイン構造は、ドメイン境界線に働く線張力に依存してその形態が大きく変化する。本研究では、油／水界面における界面活性剤単成分および混合成分のドメイン形成・形態が、線張力に寄与する 2 つの因子、接触エネルギー項と双極子間相互作用項を、吸着分子や溶媒分子の化学構造、や吸着膜における分子間相互作用を通して合理的に解釈することができた。現在、より生体膜に近い脂質二分子膜系におけるドメイン形成を対象として、線張力と“ラフト”に代表される微小ドメインの分散形態との相関について研究の展開を図っている。

文 献

- 1) S. J. Singer and G. L. Nicolson, *Science* **175**, 720–731 (1972).
- 2) K. Simons and E. Ikonen, *Nature* **387**, 569–572 (1997).
- 3) S.L. Veatch and S.L. Keller, *Phys. Rev. Lett.* **89**, 268101 (2002).
- 4) T. Hamada, Y. Kishimoto, T. Nagasaki, and M. Takagi, *Soft Matter* **7**, 9061–9068 (2011).
- 5) H. Möhwald, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **41**, 441–476 (1990).
- 6) D. Vollhardt, *Adv. Colloid Interface Sci.* **64**, 143–171 (1996).
- 7) H. M. McConnell and T. V. Moy, *J. Phys. Chem.* **92**, 4520–4525 (1988).
- 8) S. A. Akimov, P. I. Kuzmin, J. Zimmerberg, F. S. Cohen, and Y. A. Chizmadzhev, *J. Electroanal. Chem.* **564**, 13–18 (2004).
- 9) S. V. Pingali, T. Takiue, G. Luo, A. M. Tikhonov, N. Ikeda, M. Aratono, and M. L. Schlossman, *J. Phys. Chem. B* **109**, 1210–1225 (2005).
- 10) H. Hayase, Y. Imai, T. Ina, K. Nitta, H. Tanida, T. Uruga, and T. Takiue, *J. Phys. Chem. B* **123**, 5377–5383 (2019).
- 11) A. Yamakawa, H. Hayase, S. Hiraki, Y. Imai, T. Ina, K. Nitta, H. Tanida, T. Uruga, and T. Takiue, *J. Phys. Chem. B* **124**, 9275–9282 (2020).
- 12) T. Takiue, S. Takayose, T. Hotta, N. Kamikido, K. Saiki, C. Shirai, R. Mitsuda, T. Ina, K. Nitta, H. Tanida, T. Uruga, and N. Ikeda, *Colloids and Surfaces A* **676**, 132318 (2023).
- 13) K. Mitani, Y. Imai, T. Ina, K. Nitta, H. Tanida, T. Uruga, H. Matsubara, M. Aratono, and T. Takiue, *J. Phys. Chem. B* **119**, 12436–12445 (2015).
- 14) J. S. Rowlinson and F. L. Swinton, “*Liquids and Liquid Mixtures*”, Chapter 5, Butterworths (1982).



*責任著者
瀧上 隆智
Takanori Takiue
E-mail: t.takiue@chem.kyushu-univ.jp