

溶液中の両親媒性分子膜の曲げ弾性の理論
- 液膜にサドル曲げ弾性は存在するか? -

佐賀医科大学物理 末崎幸生

(1994年11月25日受理)

要約

水溶液または有機溶媒中またはその両方の溶媒の共存する系の中に、両親媒性分子を溶かしたときに形成される単分子膜および2分子膜の曲げに対する力学的強度を、面積弾性のみを持つ分子モデルを用いて解析した。従来、膜の曲げに対する中立面は曲げたとき面積が不変の面として定義され、さらに膜の曲げの弾性定数はどんな膜でも2つ存在するとされてきた。本論文ではこれを改め、まず中立面を膜の断面に生じるストレスによるトルクの中心に選ぶことにより、より力学的に妥当な記述が可能となることを示す。さらに面積弾性のみを持つ自由エネルギーモデルを用いて、液相にある膜ではサドル曲げ弾性定数がゼロになるような中立面が存在するという、力学的に妥当な力学的特性を再現することを示す。

第1節 序論

生体膜およびそのモデルとしての合成膜のマイクロなおよびメソスコピックな形態や力学的熱力学的物性については、多くの研究が実験理論共に行われてきた。まず膜の力学的特性を表わすものとして表面張力があるが、自発的に溶液中に生成される膜系については表面張力はゼロであるとみなせる場合が多い。そんな系の中で例えば複雑な形態をとる赤血球膜、超音波破碎による球殻状のベシクル膜形成、水の油への可溶化（またはその逆）により生じる界面活性剤の単分子膜の形態形成においては有限の曲率を持つ場合が多いが、最近この曲げに対する力学的定数が問題になっている。この薄い単分子膜または2分子膜の曲げ弾性については、ほかにアナロジーとなる古典的な手本が少なく未知で不備な事柄が多い。

本論文ではこの過去の膜の曲げについての理論の矛盾や不備が気になって解析した結果を述べる。ただし、この論文の結果は異端として、まだ国際的な世論に認知されていない。胡散臭そうな異端には耳を課さず、マジョリテーや国際的に評価のセツルした権威を抛り所として、評判を落とさずに効率よく研究能率を上げたい人には無縁の論文である。しかし本質に迫るのにそれほどの予備知識は必要ではない。基本的で健全な力学に確かな力を自負できる人には、世論や権威を抛り所としないで、どちらが正しいかこの小文のジャッジを試みてみるのは、分野は違っていても興味ある例題であると信じる。この種の議論は、見かけ上もっと面白く興味をそそられる膜に関する話題が豊富にありすぎて取り上げられにくいと感じているが、力学の根幹に関わる問題としてこだわっている次第である。読まれた方からのコメントや意見を戴ければ望外の幸せである。

薄い分子膜の曲げに対する力学的特性を最初に定式化したのは Helfrich である [1]。Helfrich は単分子膜または2分子膜を、バルクな液晶を1分子または2分子の厚さだけ切り取った薄膜とみなして、その曲げ弾性エネルギー密度、 f 、を

$$f = \frac{1}{2} k (c_x + c_y - c_0)^2 + k' c_x c_y \quad (1)$$

と表わした。 c_x , c_y , c_0 は膜の2つの主曲率と自発曲率であり、 k と k' はそれぞれ円筒曲げ弾性定数とサドル曲げ弾性定数と呼ばれている。円筒曲げ弾性定数は主曲率の片方がゼロのとき第2項が効かないで、第1項のみで表わされるエネルギーであるのがその名の由来がある。サドル曲げは簡単には、自発曲率がなく主曲率の和はゼロであるようなサドル曲げでは第2項のみが効くのでその名がついたものである。現在では一般に(1)式は全ての膜について成り立つと考えられている。(1)式を用いて膜の力学的性質を調べた多くの例があり [2-8]、力学定数を理論的に導く試みもある [9-11]。

そもそも(1)式は膜面内の2次元座標の回転の不変量が主曲率の和と積の2つ存在す

ることから、力学的定数も必然的に2つであるべきだという一般論から発見論的に導かれたものである。ところで多くの膜は温度やPHなどの条件によって2次元の液晶相とゲル相と呼ばれる固相との間で相転移をする場合が多い。この固相と液相の違いを考えると(1)式は等方的な弾性体である固相を表わしていると考えられる。膜が液相にあることを厳密に保証するためには shear に対する抵抗がないことを証明しなければならない。従って全ての膜について(1)式を仮定し、任意の理論的パラメータとして2つの弾性定数を扱っている現在のコンセンサスには多に疑問がある。膜系に不慣れな人は次のことを思い浮かべて類推されたい。よく知られているように、3次元のバルクの等方弾性体の弾性エネルギー密度は、(1)式と同じ空間の等方性を用いた論法で局所的な変位ベクトルの発散 (divergence) の2乗と勾配の2乗の和で表わされ、それぞれに対応する2つの定数はラメの定数に対応する。融解により shear に対する抵抗を失い液相に転移すると、力学定数は減少し力学定数は体積弾性率のみとなる。この融解という相転移による力学定数の減少は2次元の膜系でも成り立つはずである。このことがこれまでの膜の理論にはきちんと考慮されていないというのが筆者のフラストレーションが本論文のテーマである。

連続体弾性理論を用いて上のことを証明した人達がいる [12, 13]。液膜は2次元の液晶であるので shear に対する抵抗のないのは膜面の shear に対してのみである。彼等は膜面上でのみ shear free な条件を要請することにより $k'=0$ という結果を得たのである。しかしこの結果はあまりポジティブに評価されてはいない。依然として k' は有限の独立に与える理論のパラメータとして議論されるのが主流である。それなりの論拠はあるが筆者には納得できないので、以下に簡単な分子モデルを用いて、この伝統的な理論との争点を明らかにしていく。

具体的な理論モデルの解析に入る前に簡単に実験的なことなどに少し触れておく。実はガウス曲率 (主曲率の積) については

$$\iint_{\text{surface}} c_x c_y dx dy = \text{constant} \quad (2)$$

が成り立ち、一定のトポロジーに対して不変量である。従って、一定のトポロジー、例えば球からの小さい揺らぎなどにはよらないから、 k' の値は実験的には融合や分裂などのトポロジー変化でしか確認できないという難しさがある。実験的にはまだ確実に検証されたという証拠はない。さらにエネルギーが(1)式の形に書けるということは相互作用が短距離力であることが暗黙の仮定となっている。換言すれば、局所的な曲率でローカルなエネルギー密度が決まるというのが(1)式の主張である。実験的にはエアロゾル OT という界面活性剤の油水界面への吸着によるマイクロエマルジョンがその論争に採用されて議論されている。ところがエアロゾル OT は荷電を持っていて相互作用は長距離に及ぶので、液膜であっても k' は有限の値を持ち、その値は全体の形状に依存して決まる。議論を明確にするために我々は局所的相互作用を持つ膜系 (具体的には非イオン性界面活性剤膜) の解析に話を限ってこれからの解析を進めていく。そういう実験系による検証が望まれている。

第2節では面積弾性を持つ簡単な分子モデルを用いてサドル曲げ弾性定数がゼロになることを示す。第3節ではこのモデルを拡張して分子内に歪みを持った系を作り、やはりサドル曲げ弾性定数がゼロになる中立面を定義できることを示す。第4節では結論と2分子膜のサドル曲げ弾性定数、および実験事実について議論する。

第2節 面積弾性分子モデルによる曲げ弾性定数の計算

Petrov と Bivas は両親媒性分子の膜を表現する簡単な分子モデルを考案し [14]、ほかの人と共にその解析を行った [14, 15]。分子は頭部 (H) と尾部 (C: chain) を持ち、頭部同志、尾部同志のみと相互作用するというものである。局所的な分子あたりの自由エネルギー ϕ は

$$\phi = \frac{\beta_H}{2} (A_H - A_H^0)^2 + \frac{\beta_C}{2} (A_C - A_C^0)^2 \quad (3)$$

と表わされる。 β_H 、 β_C 、 A_H^0 、 A_C^0 は頭部とチェーンの面積弾性定数と固有面積である。 A_H と A_C はそれぞれの曲げられた場合の実際の面積であり、幾何学的に次のように表される。

$$A_H = A (1 + \delta_H J + \delta_H^2 K) \quad (4)$$

$$A_C = A (1 - \delta_C J + \delta_C^2 K) \quad (5)$$

$$J = c_x + c_y \quad (6)$$

$$K = c_x c_y \quad (7)$$

$$\delta = \delta_H + \delta_C \quad (8)$$

δ_H 、 δ_C 、 δ は中立面から頭部、尾部までの距離、および頭部から尾部までの分子の長さであり、その様子は図 1 に示すとうりである。

図 1

式 (4、5) における面積 A は中立面の面積であり、これから決めるべきものである。中立面をどう定義するかが大きな論点の一つであるが、伝統的には曲げたとき面積が不変の面を中立面にとることになっている。これは面積弾性は曲げ弾性に比べて非常に大きいので、面積弾性が平衡に達して曲げを考えると面積は不変でなければならないという、いわば固定観念である。しかし、物体を曲げると伸びと収縮が断面の中に生じて必ずしも中立面が面積不変の面になるとは限らない。例えば、断面が非対称な梁の曲げを考えてみるとよい。明らかにストレスフリーの面は見かけ上の幾何学的な面積不変の面とはずれてる。ここで我々は、膜の曲げを問題にしているのだから、外部からのトルクに対応して膜断面に生じる、ストレスの分布から決まるトルクの中心の法絡面を中立面と定義してみる。自由エネルギーの数学的形式より、力学的整合性を前面に出そうという訳である。

具体的な解析に入ろう。式 (1) を最小にするように A が決まる。まず最も簡単な場合、すなわち平面の場合は

$$\frac{\partial \phi}{\partial A} = \beta_H (A - A_H^0) + \beta_C (A - A_C^0) = 0 \quad (9)$$

$$A = A_0 = \frac{\beta_H A_H^0 + \beta_C A_C^0}{\beta_H + \beta_C} \quad (10)$$

最小になった自由エネルギーは

$$\phi_0 = \frac{\beta_H \beta_C}{2(\beta_H + \beta_C)} (A_H^0 - A_C^0)^2 \quad (11)$$

となる。式(11)の意味は明瞭であろう。違った固有面積の頭部と尾部を持つ(自発曲率を持つ)単分子膜を無理に平面にすればその面積の差の2乗に比例するエネルギーの損があるということを表わしている。次に有限の曲率J、Kを持つ場合はまず

$$\frac{\partial \phi}{\partial A} = \beta_H (A_H - A_H^0) (1 + \delta_H J + \delta_H^2 K) + \beta_C (A_C - A_C^0) (1 - \delta_C J + \delta_C^2 K) = 0 \quad (12)$$

さらに前に述べた中立面の定義から、 δ_H は

$$\delta_H \frac{\partial \phi}{\partial A_H} + \delta_C \frac{\partial \phi}{\partial A_C} = 0 \quad (13)$$

で定義する。式(13)の δ_H と δ_C の係数は頭部と尾部に働く力である。曲率があまり大きくない場合には(12)式から類推されるようにその力の大きさはほとんど同じで符号が逆であるから δ_H と δ_C はほぼ同じで幾何学的中心(面積不変の面)と一致するのである。ところが、このモデルの考案者達は[14、15]次の式

$$\delta_H \beta_H = \delta_C \beta_C \quad (14)$$

を中立面の定義として採用している。(14)式はトルクの釣り合いを表わすと述べられているが、明らかに腕の長さにかかるファクターは(14)式のようなバネ定数ではなく力でなければトルクの式とはいえない。さらに中立面は面積不変の面であるべきだから、(12)式に対応する面積による変分は行わないで(10)式の平面のときの値を代して議論を進めている。面積不変の中立面の定義と(14)式が矛盾していることは次のように明瞭であろう。(14)式によれば、 δ_H または δ_C は面積バネ定数によって変化するが、面積不変の面は膜の中央であるはずである。その結果彼等は有限のサドル曲げ弾性定数を導いている。我々のやり方に戻って、(13)式をあまり曲率が大きくない場合に解くと、

$$\delta_H = \frac{\delta}{2} (1 + \frac{J\delta}{2}) \quad (15)$$

となる。右辺の第2項は1より充分小さい場合を考えているから膜の中央(面積不変の面)がトルクの中心の近傍であるという妥当な結果になった。

次に頭部と尾部の固有面積の違いによる自発曲率と曲げ弾性定数を導くことにしよう。式(1)の形は弾性エネルギーとして曲率の2次の項までを正しく表現すればよい。このことは数学的には次のように書ける。

$$\phi = \text{constant} + \frac{\partial \phi}{\partial J} J + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \phi}{\partial J^2} J^2 + \left[\left(\frac{\partial \phi}{\partial K} \right) + \left(\frac{\partial^2 \phi}{\partial J \partial K} \right) J \right]_{J=J_0} K \quad (16)$$

右辺の[]のなかの第2項は自発曲率がある場合を考慮したものである。(16)式は

(12) 式を (3) 式に代入して J と K の関数として微分して得られるが、その結果

$$\phi = \left(1 - \left(\frac{A_0}{A_1}\right)^2\right) \phi_0 + \frac{k A_0}{2} (J - J_0)^2 + k' A_0 K \quad (17)$$

$$A_1^2 = A_0^2 + \Delta_{HC} A_0 \left[\eta - \frac{\beta_H \beta_C}{(\beta_H + \beta_C)^2} \frac{\Delta_{HC}}{A_0} \right] \quad (18)$$

$$\Delta_{HC} = A_H^0 - A_C^0 \quad (19)$$

$$\eta = \frac{\beta_H - \beta_C}{\beta_H + \beta_C} \quad (20)$$

$$J_0 = \frac{A_0 \Delta_{HC}}{A_1^2 \delta} \quad (21)$$

$$k = \frac{\beta_H \beta_C}{\beta_H + \beta_C} \frac{(A_1 \delta)^2}{A_0} \quad (22)$$

$$k' = - \frac{\beta_H \beta_C}{2(\beta_H + \beta_C)} \Delta_{HC} \left[2(\delta_H^2 - \delta_C^2) - \frac{\delta^3}{2} J_0 \right] \quad (23)$$

となる。ただし、(21) 式は自発曲率を示し、これは (16) 式の、J、に関する 1 次と 2 次の微分係数の比から求めた。(22) (23) 式はこのモデルの分子のパラメータによって曲げ弾性定数がどう決まるかを表わしたものである。自発曲率はほぼ幾何学的形状で決まることが分かる。(15) (22) (23) 式から k' は k より高次の微少量であることが分かるが正確にはゼロではない。実は (15) 式を少し変位させて

$$\delta_H = \frac{\delta}{2} \left(1 + \frac{\delta J_0}{4}\right) \quad (24)$$

とすると $k' = 0$ という結果を得る。

結局トルクの中心は自発曲率がない場合は中立面としてサドル曲げ弾性をゼロにするが、自発曲率が有限のときは (24) 式のように少しトルクの中心から幾何学的中心へ少しずれた面がサドル曲げ弾性定数をゼロにする中立面となることが確認された。この結果の物理的意味を考えてみよう。まず $J=0$ だが $K=0$ ではない対称なサドル変形は shear 変形であることは幾何学的な考察で容易に理解できる。すなわち、サドル曲げ弾性定数は膜の shear modulus に他ならない訳である。翻って、ここで採用したモデル自由エネルギー(3)

式は面積弾性項のみで表わされている。つまり shear 変形に抵抗する項を持っていないので、サドル曲げ弾性定数がゼロになるという結果は当然な結果と言える。そこでこれまでの理論が明確に $k'=0$ という結果を積極的に出せなかった [9-11] 理由を考えてみよう。通常理論的に採用される相互作用エネルギーのモデルがそれ自体のみでは液相を表現しているという保証がないということがある。これは膜系に限らない話である。液体を表わすポテンシャルも、問題にしているタイムスケールでガラス状態の固体を表わすポテンシャルも理論的には区別して使える訳ではない。始めに述べたように液相にあることを正確に保証するためには、ストレステンソルの非対角項がゼロであることを確認しなければならない。力学的弾性に直接関わらない通常の物性計算では、そこまでは厳密に考えないで解析を行っているという事情がある。ここでは正にそれを問題にしている訳である。よく理論モデルとして採用されるギンズブルグランダウ方程式なるものはその最たるものである。この方程式はその性格上膜面の境界条件を明確にすることができない。膜の曲げを力学的に議論する問題に対しては、境界条件を明確に具現できないモデルでは意味のある答の出しようがないのである。

Safran は筆者の問題提起に対して反対意見ではあるが、無関心ではいられなくて興味を示した一人である。反対の理由の一つはこうである。膜系は薄い上に複雑で、分子内に内部歪みを持った存在であるため (frustrated molecule) 液膜でも $k'=0$ ではないという。頭部と尾部には斥力が働いているが、その中間では引力が働いているような系であるためであると主張する [16]。Petrov 等のモデルではこの分子内 frustration を表わしていないから不十分であるという。Helfrich はやはり反対だが内部歪みと $k'=0$ の問題は直接本質的関係はないだろうという意見であるが、解析してみないと確かなことは言えない。しかし詳細な Safran 達の計算 [16] を見てみると (1) 式のポテンシャルと同じ矛盾を持っていて、結局マクロな力学定数を見積もるときには、Helfrich の書き下した (1) 式と等価なポテンシャルを使っていることが読み取れる。液相で $k'=0$ であるべきだということは、直観的にはミクロな frustration とは無縁の原則であるように思えるが、次の章では frustration を実現できるようにモデルを拡張してこのことを検証する。

第3節 フラストレートした面積弾性モデルによる計算

分子内に内部歪みを持っているような膜系では、液膜でも $k'=0$ ではない可能性があるという疑問を解くために、Petrov 等のモデルを拡張することを考える。すなわち、頭部と尾部の中間にもう一つ面積弾性を持つバネを挿入してみる。このバネの頭部からの距離を、 d_1 、中立面からこのバネまでの距離を、 δ_G 、バネ定数を、 β_G 、とする。新たな拡張された分子の描像を図2に示す。

図2

拡張された自由エネルギーは

$$\phi = \frac{\beta_H}{2} (A_H - A_H^0)^2 + \frac{\beta_C}{2} (A_C - A_C^0)^2 + \frac{\beta_G}{2} (A_G - A_G^0)^2 \quad (25)$$

と書き下せて、最後の項が中間に挿入した新たな面積弾性の項である。前と同じように中立面の面積で変分を実行すると

$$\frac{\partial \phi}{\partial A} = \beta_H (1 + \Delta_H) (A_H - A_H^0) + \beta_C (1 - \Delta_C) (A_C - A_C^0) + \beta_G (1 + \Delta_G) (A_G - A_G^0) = 0 \quad (26)$$

$$A_H = A(1 + \Delta_H) \quad (27)$$

$$A_C = A(1 - \Delta_C) \quad (28)$$

$$A_G = A(1 + \Delta_G) \quad (29)$$

$$\Delta_H = J\delta_H + K\delta_H^2 \quad (30)$$

$$\Delta_C = J\delta_C - K\delta_C^2 \quad (31)$$

$$\Delta_G = J\delta_G + K\delta_G^2 \quad (32)$$

中立面の面積、 A 、は

$$A = \frac{\beta_H(1+\Delta_H)A_H^0 + \beta_C(1-\Delta_C)A_C^0 + \beta_G(1+\Delta_G)A_G^0}{\bar{\beta}} \quad (33)$$

$$\bar{\beta} = \beta_H(1 + \Delta_H)^2 + \beta_C(1 - \Delta_C)^2 + \beta_G(1 + \Delta_G)^2 \quad (34)$$

最小化された自由エネルギー、 Φ_0 、は

$$\begin{aligned} \Phi_0 = & \frac{\beta_H\beta_C}{2\beta} (A_C^0\Delta_H + A_H^0\Delta_C - \Delta_{HC})^2 + \frac{\beta_C\beta_G}{2\beta} (A_G^0\Delta_C + A_C^0\Delta_G - \Delta_{GC})^2 \\ & + \frac{\beta_G\beta_H}{2\beta} (A_H^0\Delta_G - A_G^0\Delta_H - \Delta_{GH})^2 \end{aligned} \quad (35)$$

$$\Delta_{IJ} = A_I^0 - A_J^0 \quad (I, J=H, C, G; \Delta_{II} = -\Delta_{II}) \quad (36)$$

となる。

これで準備ができたので (35) 式を、 J, K の関数とみなして展開してその係数から曲げ弾性定数を導きださなければならない。形式的には (16) 式の計算を実行する訳である。ところでもう一つ中立面を定義するという問題が残っている。実は前節に習ってトルクの中心を中立面の第一候補として採用するのが最も自然な成り行きであるが、ことはそう簡単ではない。理論パラメータの組み合わせによって、このトルクの中心は膜の外に容易にはみ出し、ある点に特異点が存在する場合がある。これは初等力学で3つの力のトルクの中心がその幾何学的配置によって大きく移動する例を思い浮かべればよい。頭部と尾部だけでなく、もう一つ相互作用の面が加わると、トルクの中心は中立面として適当ではないということである。それでも明らかにこのモデルも面積弾性の項のみで表わされているから液相にあることが保証されていると予想される。予測どおりであれば $k=0$ となる面が膜内に存在すると考えられる。そこでサドル曲げ弾性定数がゼロになる条件を書き下すと (16) 式から次のようになる。

$$F(J_0, \delta_H) = \left[\frac{\partial \phi}{\partial K} + \left(\frac{\partial^2 \phi}{\partial J \partial K} \right) J \right]_{J=J_0} = 0 \quad (37)$$

中立面がシフトすれば自発曲率もそれに伴って変化するから自発曲率を決める次の式

$$J_0 = - \left[\frac{(\partial \phi / \partial J)}{(\partial^2 \phi / \partial J^2)} \right]_{J=0} \quad (38)$$

と同時に (37) 式を解いて δ_H を求めなければならない。前節の教訓では (37) 式の解はトルクの中心の極く近傍、それは膜の幾何学的中心の近傍でもあったが、この内部歪みを持つ系ではどうなるか、以下にそれを確かめてみる。

式 (36)、(37) は (27) - (35) 式を用いて計算できるが、任意のパラメータを残したまま一般にの形を書き下すのは非常に長い表式となるし、それを見て基本的な物理的イメージが読み取れるというものでもない。具体的な形を書き下すのは省略して、以下に数値計算の結果を紹介する。バネ定数については頭部と尾部では同じとして

$$\beta_H = \beta_C = 1 \quad (39)$$

中間に入れたバネ定数は変化させるパラメータとして

$$\beta_G = \gamma \quad (40)$$

とする。中間のバネがなくても有限の自発曲率を持つ場合を想定して

$$A_H^0 = 1, A_C^0 = 0.9 \quad (41)$$

とする。式 (41) を使うと $\gamma=0$ のとき (中間のバネがないとき) の自発曲率は

$$J_{00} = \frac{\Delta_{HC}}{\delta} = \frac{0.1}{\delta} \quad (42)$$

となる。分子の長さの 20 倍の曲率半径の自発曲率を持つ場合を考えている。次に中間のバネの位置として

$$\delta_1 = \frac{d_1}{\delta} \quad (43)$$

をパラメータとする。これで自由に選べる理論パラメータは、 γ 、 δ_1 、 A_G^0 の 3 個となる。計算結果の一部を次の組み合わせについて述べる。

$$\beta_G = 0.5, 1.0 \quad (44)$$

$$A_G^0 = 0.95, 0.9, 0.85 \quad (45)$$

(45) 式の組み合わせは δ_1 の大半の場合において、頭部と尾部では斥力が、中間では引力が働いているというのが実際の界面活性剤膜の分子内歪みの状態である [16] という解析結果をこのモデルに取り入れたものである。 $A_G^0=0.95$, $\delta_1=0.5$ では幾何学的にはフラストレートしていない組み合わせである。図3には中立面の位置 δ_H を δ_1 の関数として計算した結果を示す。 $\gamma=1$ と大きくフラストレートしている場合でも中立面は膜内に存在することが分かる。 δ_1 が0または1の場合には元の単純なモデルに移行するので、当然のこととしてほぼ中央に移動している。図4には自発曲率を δ_1 の関数として示す。 $A_G^0=0.85$ のとき強い増加関数であることは幾何学的な考察から妥当な結果である。結局ここで採用したパラメータの範囲では、サドル曲げ弾性定数をゼロにする中立面が膜内に存在することが証明された。すなわち、内部歪みが存在するような強いフラストレーションがあっても、液膜であればサドル曲げ弾性は存在しないということである。

図3、4

第4節 デスカッション

薄い1分子または2分子膜の曲げ弾性の基本的性質を、面積弾性のみを持つ分子モデルを用いて解析した。第2節ではペトロフとビバスの面積弾性モデルを解析して、これまでの解析とは違ってサドル曲げ弾性定数がゼロになるという結果を得た。このモデルでは分子内に歪みを持っていないので、第3節では頭部と尾部の間の任意に位置にもう一つ面積弾性を持つバネを導入して、ペトロフとビバスの面積弾性モデルを拡張したモデルを解析した。その結果、やはりサドル曲げ弾性定数がゼロになるような中立面が膜内に存在することが証明された。サドル変形は膜面のシア変形であることを理解すれば、面積弾性しか持たないペトロフとビバスの面積弾性モデルを採用したのだから、当然の結果であると言わなければならない。Safranの主張する、分子が内部歪みを持つ場合にはゼロではないということは、この解析結果を見る限り成り立たないと言える。この結果は連続体弾性理論の結果とスムーズにつながっている。

この問題の争点である中立面の従来の定義についての筆者のもう一つの不満は、議論が数学的、形式的であるということである。例えばSafranの論文 [17] を例にとれば、膜の自由エネルギーを面積変形、曲げ変形の関数として抽象的に書き下して、両者のクロスタームがゼロになるように中立面を定義すると、面積不変の面になるという論法である。これまで見てきたように筆者は、膜への外からの曲げモーメントに対する内部応力による応答という、あくまで力学的な捉え方をしてきたが、読者はどう読まれたであろうか。Helfrichはこの内部応力のモーメント展開と曲げ弾性定数の間の関係をつけるというスマートな定式化を行って [18] 多くの人によって使われている。しかし、注意深く読むと、2つの主曲率の値が違っていてもストレスには等方的であるという重大な仮定がなされている。明らかにこのことは固相では成り立たず、固相と液相の微妙な違いを議論するには耐えられない荒っぽい話である。Helfrich, Safran 以下、多くの人がこれで通してきたために、今さら細かいことを言うなと非難されているように感じるのには筆者のひがめであろうか。

最後にこの計算は単分子膜の解析であるから、多くの系に見られる2分子膜のサドル曲げ弾性定数がどうなるかを議論しておく。2分子膜は自発曲率を持つ単分子膜が2枚張合せられたものだから、明らかに幾何学的分割面は2分子膜の中心である。この分割面で曲率が定義されるから尾部同士が接触して2分子膜を作る場合は、単分子膜から見れば分割面は中立面から δ_C だけ離れていることになる。従って分割面から定義した一方の単分子膜の k' は次のように書くことができる。

$$k' = \delta_C k'' \quad (46)$$

もう一方の k' は (46) 式の逆符号のものになる。一方、単分子膜同志の接合が滑り面である場合の2分子膜のサドル曲げ弾性定数 k'_2 は (45) 式を使って

$$k'_2 = k''\delta_C + k''(-\delta_C) - 4k \delta_C J_0 = -4k \delta_C J_0 \quad (47)$$

となることが示せる。(47)式の最後の項は幾何学的に曲率と中立面の座標の定義が逆向きになっていることから生じるものである[19-21]。結局、単分子液膜では $k'=0$ であっても、2分子膜になると単分子膜に自発曲率がある場合は小さいが有限のサドル曲げ弾性定数が残るという結果が得られた。筆者が Szleifer らの結果[16]に不満なのは、彼等によって求められた k' が小さいものではなく、 k と同じオーダーなのである。

k' の実験的検証については確実に直接的な証拠は未だない。実験的に検証したと称する報告[22, 23]もイオン性界面活性剤のつくるマイクロエマルジョン系であって、この系は初めに述べたように長距離相互作用である静電相互作用が支配するので、これまで議論したことが適用できないのである。定量的な裏づけはないが、生体系等で、見かけ上エネルギーを使わずに容易に起こっている細胞融合や分裂等の現象を見ると、液膜で $k'=0$ という事実がトポロジー変化を容易にしている要因ではないかと推測されるのである。

謝辞

この研究を進めるに当たって、批判的に有益な議論をして戴いた Professor S. Safran と川勝年洋博士に感謝します。Professor Helfrich にはコメントを戴いたが、内容についての責任は全て筆者にあります。

参考文献

- [1] W. Helfrich, Z. Naturforsch. 28c, 693, (1973).
- [2] J. F. Faucon, M.D. Mitov, P. Meleard, I. Bivas, and P. Bothorel, J. Phys. France, 50, 2389 (1989).
- [3] S. Ljunggren and J.C. Eriksson, J. Colloid Interface Sci., 107, 138 (1985).
- [4] Z. G. Wang and S. A. Safran, Europhys. Lett. 11, 425 (1990).
- [5] R. Lipowsky, Nature 349, 475 (1991).
- [6] S. A. Safran, J. Chem. Phys. 78, 2073 (1983).
- [7] S. A. Safran and L. A. Turkevich, Phys. Rev. Lett. 50, 1930 (1983).
- [8] G. Gompper and S. Klein, J. Phys. II France 2, 1725 (1992). R. Leung and D. O. Shah, J. Colloid Interface Sci. 120, 320 (1987).
- [9] D. Nelson, Statistical mechanics of membrane and surfaces 5, 12, World Science, Singapore, (1988).
- [10] S. Leibler, ibid. 5, 57 (1988).
- [11] T. Kawakatsu and K. Kawasaki, Physica A167, 690 (1990).
- [12] L. Peliti and D.R. Nelson, Springer Proc. Phys. 21, Physics of Amphiphilic Layers 106 (1987).
- [13] M.M Kozlov and V.S. Markin, J. Chem. Soc. Faraday Trans. II, 85, 277 (1989).
- [14] A.G. Petrov and I. Bivas, Prog. Surface Sci. 16, 389 (1984).
- [15] S. Leibler, Statistical Mechanics of Membranes and Surfaces, ed. D. Nelson, T. Piran and S. Weinberg, 5, 55 (1988).
- [16] I. Szleifer, D. Kramer, A. Ben-Shahl, W.M. Gilbert and S.A. Safran, J. Chem. Phys. 92, 6800 (1990).
- [17] S. A. Safran, Statistical Thermodynamics of Surfaces, Interfaces, and Membranes, p. 188, Addison-Wesley, Reading, MA (1994).
- [18] W. Helfrich, Physics of Defects, ed. R. Ballian, M. Kleman and J.P. Poirier, chap. 12, 713 (1980).
- [19] Z. G. Wang and S. A. Safran, Europhys. Lett. 11, 425 (1990).

- [20] R. Lipowsky, Nature 349, 475 (1991).
- [21] S. A. Safran, J. Chem. Phys. 78, 2073 (1983).
- [22] B. Farago and D. Richter, Phys. rev. Let. 65, 3348 (1990).
- [23] H. Kellay, J. Meunier and B.P. Binks, ibid. 70, 1485 (1993).

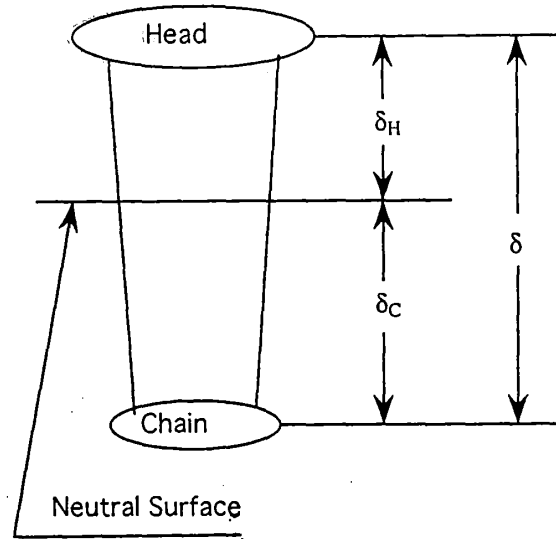


図1 ペトロフ&ビバスの面積弾性モデル

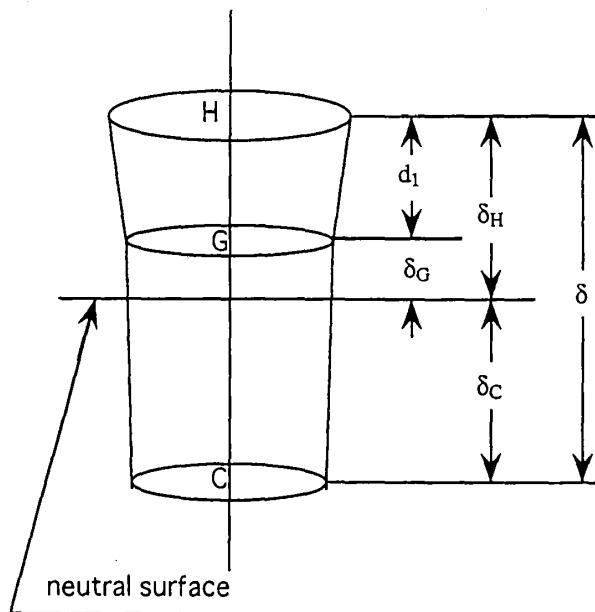


図2 拡張したペトロフ&ビバスの面積弾性モデル

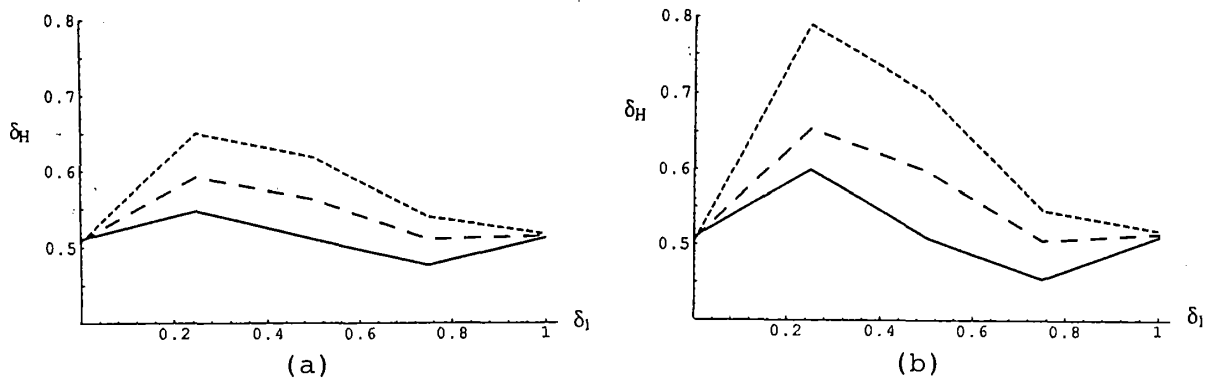


図3 中間バネの位置の関数としての中立面の位置：(a) $\gamma=0.5$ (b) $\gamma=1$
 実線； $A_G^0=0.95$ ，破線； $A_G^0=0.9$ ，点線； $A_G^0=0.85$

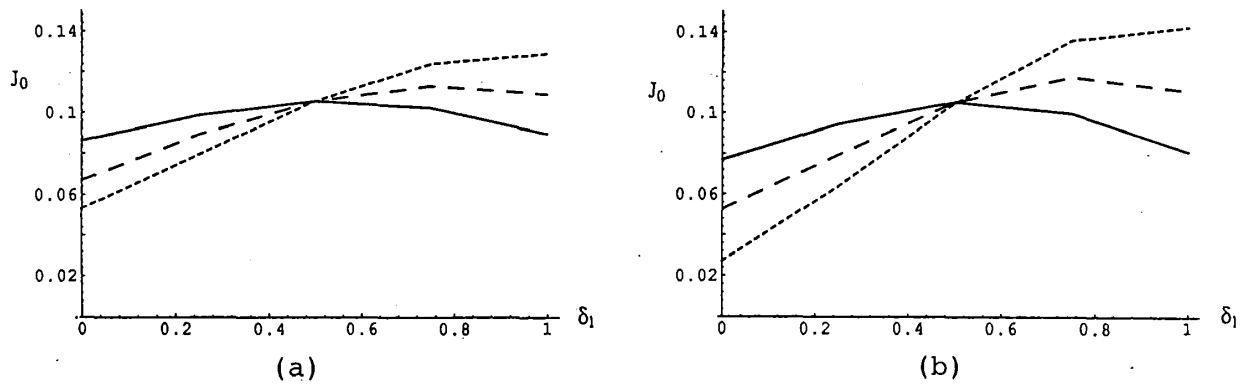


図4 中間バネの位置の関数としての自発曲率 (a) $\gamma=0.5$ (b) $\gamma=1$
 実線； $A_G^0=0.95$ ，破線； $A_G^0=0.9$ ，点線； $A_G^0=0.85$