

イオン性界面活性剤膜の曲げ弾性係数

京都大学 理学部 瀬戸秀紀¹

水、油、界面活性剤からなるマイクロエマルジョンのセミミクロスケールの構造形成要因を理解しようとするモデルの中で、最も一般的でかつ有用なのは Helfrich のモデル [1] である。これによると界面活性剤膜は弾性膜として扱われ、膜の曲げに対する弾性エネルギーが系の振舞いを記述する。

$$H = \int \left[\frac{\kappa}{2} \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} - \frac{2}{R_s} \right)^2 + \bar{\kappa} \frac{1}{R_1 R_2} \right] dS, \quad (1)$$

ここで R_1 と R_2 は主曲率半径、 R_s は自発曲率半径であり、 κ は曲率弾性係数、 $\bar{\kappa}$ は saddle-splay 係数を表す。マイクロエマルジョンのセミミクロ構造は、この曲げ弾性エネルギーが最小になるように決定される。すなわち構造形成要因を議論するには、ここに現れるパラメータ R_s 、 κ 、 $\bar{\kappa}$ がどのような値になるかを定めることが重要である。

イオン性界面活性剤 AOT、水、デカンからなる三元系は室温常圧で water-in-oil droplet となり、温度上昇、圧力上昇によって 2 相分離することが知られている。(droplet 濃度が低い場合。) X線小角散乱の結果などから、温度上昇により界面活性剤の親水基からカウンターイオンの解離が進行することにより構造変化が誘起されるのに対して、圧力では界面活性剤の疎水基間の相互作用が増大することが相転移の要因になっている、ということが示唆されていた。[2] そこで我々は中性子スピンエコー法により膜のダイナミクスを調べ、温度上昇と圧力上昇に伴う変化の様子の詳細を明らかにしようとした。これにより、温度上昇により κ が減少する、すなわち界面活性剤膜が柔らかくなるのに対して、圧力上昇により κ が増大する、すなわち膜が硬くなる事が分かった。(図 1) [3]

膜の曲げ弾性係数の振舞いをミクロな構造形成要因と関連付けるため、我々は Würger のモデル [4] を適用した。このモデルは界面活性剤膜を棒状分子が親水基ヘッド部分で数珠つなぎになっているものと仮定し、分子形状変化に基づくエントロピーの寄与を無視して、疎水基間の相互作用と分子相互の配置によるエントロピーの寄与だけから曲げ弾性係数を議論している。これによると κ は界面活性剤分子が占める面積と、疎水基間に働く相互作用のポテンシャルで決まることになる。

我々は中性子小角散乱実験の結果から、界面活性剤分子が占める面積 a_H の温度変化と圧力変化を求めた。[3] これにより、温度上昇により親水基ヘッド間の斥力が増大し、 a_H が大きくなるの

¹E-mail: st@scphys.kyoto-u.ac.jp

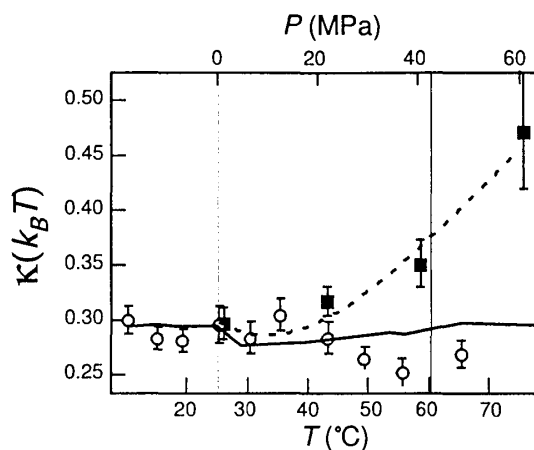


図 1: 曲率弾性係数の温度依存性と圧力依存性。実線は Würger のモデルによる温度依存性の計算結果で、破線は同じモデルに圧力依存性を与えてフィットした結果。

に対して、圧力による変化はほとんどない、という結果となった。次にこれを考慮して κ の温度変化を見積もったのが図 1 の実線である。実験結果を比較的良く再現していると思われる。

次に我々は、 κ の圧力変化を説明するために疎水基間の相互作用に次のような圧力依存性を仮定した。

$$\sigma = 4.85 + xP. \quad (2)$$

$$\epsilon = 15 + yP. \quad (3)$$

ここで σ は疎水基間相互作用の Lenard-Jones 型の potential の minimum の位置で単位は $\text{\AA}$ 、また ϵ は σ における potential の深さで単位は meV である。図 1 の破線はこの依存性を仮定して κ の圧力依存性に fitting した結果で、この時のフィットパラメータは $x = -0.029 \text{ \AA/MPa}$ と $y = 0.037 \text{ meV/MPa}$ となった。すなわち、圧力とともに疎水基間の相互作用が増大するという描像が確認できた。[5]

参考文献

- [1] W. Helfrich, Z. Naturforsch. **28c** (1973), 693.
- [2] H. Seto, et al., J. Chem. Phys., **112** (2000), 10608 .
- [3] Y. Kawabata, et al., submitted to Phys. Rev. Lett.
- [4] A. Würger, Phys. Rev. Lett., **85**(2000), 337.
- [5] H. Seto, et al., submitted to J. Phys. Cond. Matter.