

空間拘束によりセッケン膜系が形成する構造

東京大学 生産技術研究所 岩下 靖孝, 田中 肇

序

金属、半導体などを含め、一般に構造の秩序は界面(表面、壁面など)の近傍ではその影響を受け変化することが知られている。特に秩序構造の特徴的な長さに近いオーダーで界面に囲まれた場合、その影響は系全体に及び、物性が大きく変化すると予想される。ソフトマテリアルは軟らかく、単位構造もメソスケール(～サブ μm) と大きい(金属などは原子・分子スケール)よりマクロな系で実験でき、このような研究には非常に適している。

我々は lyotropic 液晶である C_{12}E_5 (penta-ethyleneglycol mono n-dodecyl ether)/ H_2O を用いた。この系は2分子膜を基本構造に持ち、温度、濃度などにより膜が層状に積み重なったラメラ相、膜がランダムに連結したスポンジ相(等方相)、膜が同心球殻状に配向したオニオン相など様々な構造を形成する。 $\text{C}_{12}\text{E}_5/\text{H}_2\text{O}$ 系は膜間距離を3桁にわたり制御できるため、空間拘束のスケール(単位構造と閉じ込めの比)を大きく変えてその効果を調べることができる。

実験方法

今回は特にラメラ相に注目し、空間拘束による構造の変化を調べた。用いた C_{12}E_5 濃度は3-20wt%。試料は薄いクサビセル(図1(a))に封入した。これは空間拘束の強さ(閉じ込めの距離 h) が連続的に変化しており、様々な厚さについて同時に実験することが出来る。この中で均一なスポンジ相を形成し、降温によりラメラに相転移させ、現れる構造について調べた。

結果と考察

まずスポンジから相転移させラメラを形成したところ、セルが厚い側(h 大)には濃度(ϕ)によって異なる構造が現れた。濃度3%では乱れた構造、9%ではオニオン相(多重膜ベシクルによる相)、20%では薄い側と同じストライプが現れた(図1(b))。ラメラが壁面に対し平行に配向した場合、セルの傾斜とラメラ周期の不整合から線欠陥のストライプが形成されることが考えられる(図1(a))。厚いところでは空間拘束の効果が弱いため平行に配

向しにくく、相転移初期の構造の乱れが残るのだろう。高濃度では膜間の相互作用が強い(層圧縮弾性率 B が大きい)ため、厚くても平行配向に達すると考えている。

一方薄い側 (h 小) は拘束(セル壁面の影響)が強く、濃度によらずストライプが現れる。このストライプ間隔 l の厚さ h 依存性を調べた(図 1(c)、代表的な結果)。低濃度 (3-9%) では係数、依存性とも解析的な計算式とよく一致した [1]。

$$\frac{l^3}{x} = \frac{12\kappa g}{Bd \tan \theta} \equiv k, \quad (1)$$

(k :物性による定数)。この関係は線欠陥の曲率弾性エネルギーと拘束による層圧縮弾性エネルギーの競合の結果であり、低濃度の系ではこの 2 つが効いていることが分かる。一方高濃度 (15、20%) では間隔は厚さによらずほぼ一定となった。これは膜間距離を変化させにくい (B 大) サーモトロピック-スメクチック系と似ている。実際に B を計算すると、高濃度ではサーモトロピック系の値に近づいており、濃度によって系の振る舞いがリオトロピック液晶からサーモトロピック液晶的に変化するためではないかと推測している。

このように、多様なラメラ構造と拘束の強さ、物性の定性的な関係を明らかにすることが出来た。発表では他の実験結果も含め報告する予定である。

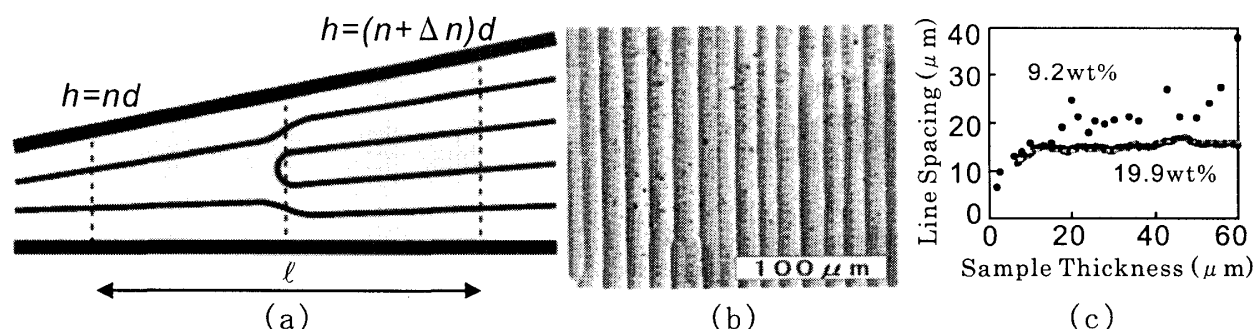


図 1: (a):セルとサンプルの模式図。 h は厚さ、 Δn は欠陥の膜数 (ここでは 2)。 (b) の水平断面図に相当。 (b): 9.2wt%、 $\theta = 2.3^\circ$ におけるストライプ (位相差顕微鏡観察)。 (c): $\theta = 0.6^\circ$ におけるストライプ間隔の測定値。

参考文献

- [1] F.Nallet and J.Prost, *Europhys.Lett.*, 4(3) (1987), 307