

表面波による水面および水面上単分子膜の研究[†]

(1986 年 11 月 15 日)

千葉大・教育 梶谷 浩,^{††} 東崎健一

目 的

脂質分子は両親媒性で成膜能を有するために溶液中や気体中で安定な二分子膜を形成することがある。この二分子膜は細胞膜や神経膜などの生体膜の構造と似ており、生体膜の構造と機能に関する知見を得る上で興味のある対象である。膜の基本単位である脂質分子の相互作用を理解するために、脂質で形成される膜の中で最も単純である水面上に展開した不溶性単分子膜を対象とした研究が数多く行なわれてきた。これらの多くは膜の静的な物性を調べたものである。動的な方法による研究は、膜が流動性を示すという特徴をもつにもかかわらず、数少なく、解明されるべき問題を多く残していると思われる。

本研究では、表面波の自動測定が長時間安定に行なえる装置を開発した。そしてそれを用いて水表面およびステアリン酸単分子膜を展開した水表面に表面波をたて、その伝播特性から表面張力と粘性係数を求め、水面および単分子膜の状態について考察した。

実験装置

装置の概略を図 1 に示す。圧電スピーカー（村田製作所：PKD 33 EP-01 T）の振動面中央にとりつけたガラス針によって円形水面の中心を振動させる。光反射センサー（HP 社：HEDS-1000）による液面検出器を円形水面の動径方向に移動することにより、同心円状に伝播する表面波の振巾と波長 λ を測定することができる。このときの振巾検出感度は約 $2 \mu\text{m}$ であった。

水容器は半気密性をもった銅製の箱にはいっており、箱は除振台上にすえた断熱容器の中に置かれている。水の温度は $\pm 0.1^\circ\text{C}$ 以内に制御されている。使用できる表面波の周波数 f の帯

KAJITANI, Hiroshi and TOZAKI, Ken-ichi

[†] 本稿は千葉大学大学院教育学研究科、修士論文（梶谷浩、1986 年 3 月）にもとづく。^{††} 現、富士通株式会社

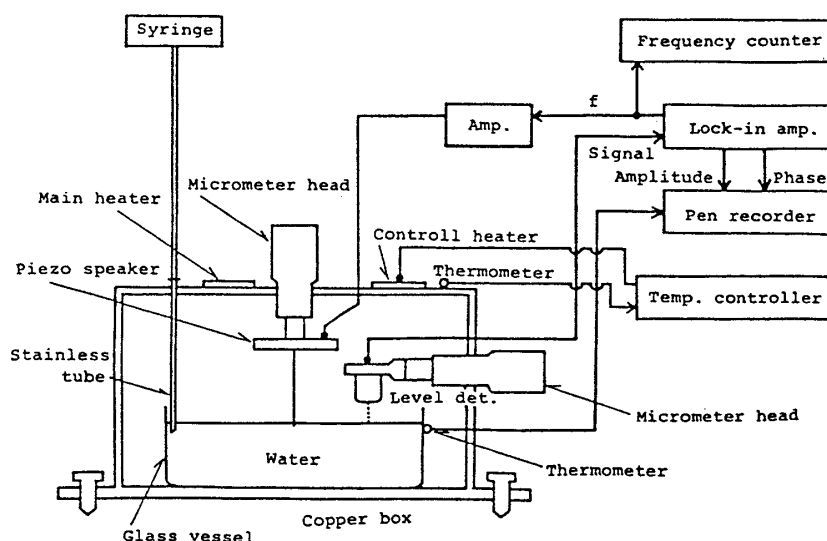


図 1. 装置の概略図

域は 70 ~ 1200Hz であるが、周波数を固定した測定では 280 Hz を用いた。

表面張力 r は $r = \rho f^2 \lambda^3 / 2\pi$ によって求まる。ここで ρ は水の密度である。また表面の粘性係数 η は。表面波の減衰係数 a より $\eta = 3ra / 8\pi f$ と求まる¹⁾

表面張力の分解能は 30 mdyne/cm であった。この値は M. W. Kim と D. S. Cannell²⁾ が気相領域で測定に使用したトーションワイヤーを用いる装置の分解能 (20 μ dyne/cm) とくらべればはるかに劣るが、膨張膜以上の大きな表面圧の測定には充分である。

結果および考察

ガラス容器に水を注いでからの時間と、水の表面張力 r 、表面波の減衰係数 a の関係を図 2 に示す。水温は 25.0 °C である。

4 時間後の水の表面張力は 73.2 dyne/cm で、文献値 72.0 dyne/cm に比べ約 2 % 大きい。この値は図からわかるように、長時間経過した後もほとんど変化しない。一方減衰係数は徐々に大きくなり、110 時間後には初めの 4 倍くらいになる。このことは、表面張力是不変でありながら、粘性係数を増大さ

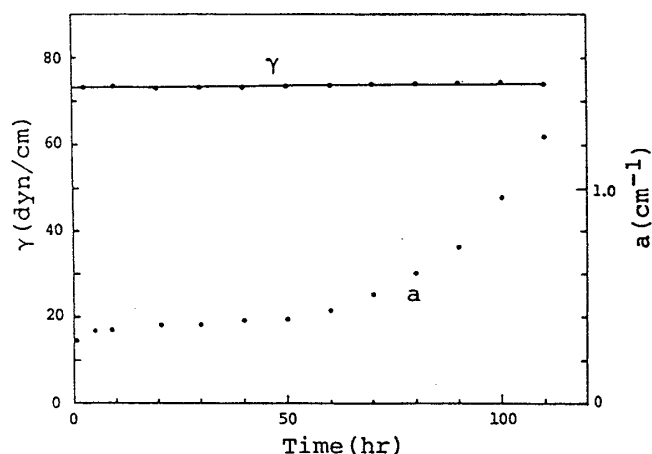


図 2. 水表面 (25.0 °C) の表面張力 r および減衰係数 a の経時変化。注水時を横軸原点にとってある。

せるような物質が水表面にできていることを示す。この原因が水中の不純物やガラス容器から溶けだしたイオン吸着によるとする可能性は否定しきれないが、表面張力は不変であることから、単純な汚染によるものとは考えにくく、表面の水分子が水素結合によって構造を形成していることも考えられる³⁾。これは直接的な方法によって表面の構造や結合状態を決めることができれば、明らかになると思われる。以下の測定は、主に、減衰係数が大きく増大しない、注水後約2日以内に行なった。

図3は25.0℃における水表面とステアリン酸単分子膜の a/f を f に対して示したものである。図中破線で示したのは水の η と r より $a/f = 8\pi\eta/3r$ の関係によって求めた水表面の値である。この値は本実験の測定値(図中●印)やJ.T. DaviesとR.W. Voseによる値(図中○印)⁴⁾とほぼ一致している。水表面で a/f が f によらず一定であることは水がニュートン流動性をもつことを示している。

一方ステアリン酸単分子膜では高周波で a/f が減少し、周波数分散をもつ。

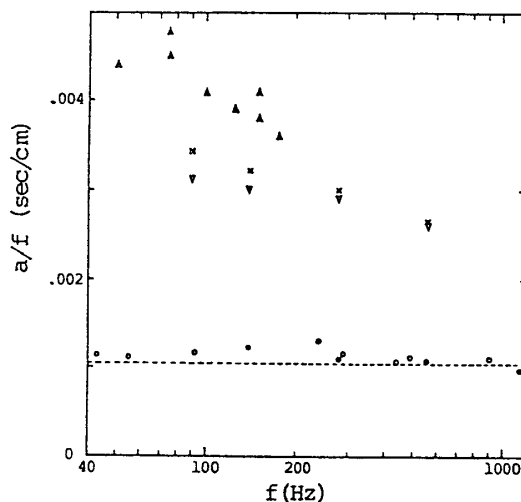


図3 周波数 f に対する a/f の図。データ点の印は次のものを示す。●; 水表面(本実験), ○; 水表面(ref. 4), ×; ステアリン酸単分子膜(表面密度; 0.0368 分子/ $\text{\AA}^2$), ▲; ステアリン酸単分子膜(表面密度; 0.0493 分子/ $\text{\AA}^2$), ▲; $\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{SO}_4$ 単分子膜(ref. 4)。破線は水の粘性係数より計算で求めた値を示す。水温は25.0℃。

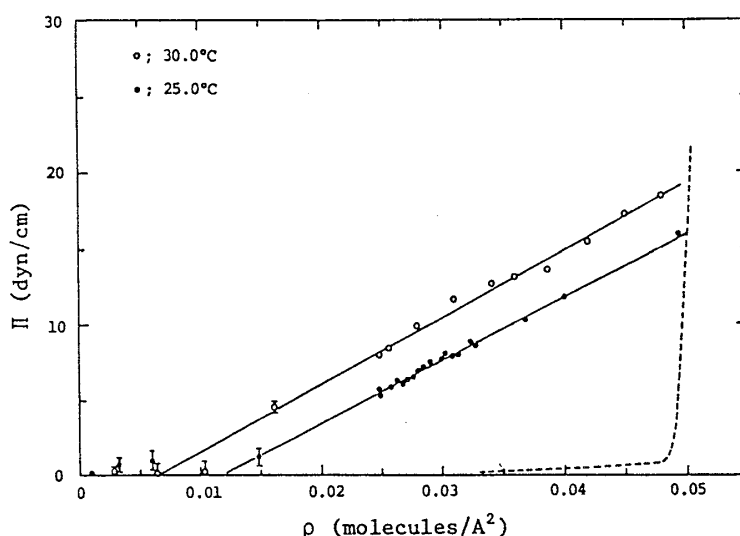


図4 ステアリン酸単分子膜の表面密度 ρ に対する表面圧 Π の図。図中の破線はWilhelmyプレート法によって求めた表面圧を示す。

これは不溶性単分子膜 ($\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{SO}_4^-$) の結果⁴⁾ (図中▲印) と定性的に一致している。しかし M. Sasaki⁵⁾ らが得たようなピークは本実験の周波数帯域では観測されていない。

図 4 にステアリン酸単分子膜の表面密度 ρ (分子/ $\text{\AA}^2$) と表面圧 Π (dyn/cm²) の関係を示す。表面圧は単分子膜でおおわれた水面の表面張力を水のみの表面張力からさし引いたものである。

図中破線で示したものは、従来の静的な測定法による結果で、明らかに違っている。測定法によるこの差異は表面波の実験を行なっている者にとっては共通の事実ではあるが⁶⁾、理論的には未解決であると思われる。

ρ - Π の関係は ρ が $0.01 \sim 0.05$ (分子/ $\text{\AA}^2$) の範囲で直線的であり、 $\Pi = KT(\rho - \rho_c)$ という実験式で表わすことができる。ここで T は絶対温度、 K と ρ_c は定数である。 ρ_c は CGS 単位で表わすと 25°C のとき 1.19×10^{14} (分子/cm²) , 30°C のとき 6.30×10^{13} (分子/cm²) である。比例係数 K は 25°C のとき 1.42×10^{-16} erg/deg , 30°C のとき 1.45×10^{-16} erg/deg である。この値はボルツマン定数 k_B ; 1.38×10^{-16} erg/deg , とよく一致している。2 次元理想気体の状態方程式は、 $\Pi = k_B T \rho$ であるから、実験式は ρ_c の項を除けば理想気体の状態方程式と一致する。 ρ_c の意味は不明であり、問題であるが、ステアリン酸単分子膜が島状に集合している (後述) にもかかわらず、2 次元の気体に似た性質を示すことは、とてもふしぎなことである。

水面上に気相濃度に相当する試料を展開すると、溶媒のベンゼンが蒸発した後、表面波の振巾と位相にはパルス的な異常が観測されるが、それらは時間経過とともに消滅してゆく。しかしステアリン酸の表面密度を増してゆくと振巾、位相共に定常的なゆらぎ (パルス的なゆらぎの重畳したもの) が残る。図 4 中の測定点についての巾はこのゆらぎによる表面圧の変動巾を示している。定常的なゆらぎの巾は表面密度を更に大きくしてゆくと小さくなる。そして 25°C の場合、 0.027 (分子/ $\text{\AA}^2$) , 30°C の場合、 0.025 (分子/ $\text{\AA}^2$) でゆらぎが観測されなくなった。そこで周波数 f を小さくし、表面波の波長を長くしたところ、ゆらぎの観測はされなくなる表面濃度が小さくなった。このことはゆらぎの観測されなくなる濃度が絶対的なものではなく、膜の均一な部分の長さや表面波波長との比によって決まる相対的なものであることを示している。膜中の均一な (あるいは島状の) 部分の平均長さはこの密度領域で、低密度あるいは温度が低い程大きいことになる。

単分子膜の島状構造は他の研究でも報告されている。R. D. Newman ら⁷⁾ は DPPC 単分子膜の電子顕微鏡観察で島状構造の存在を報告している。また S. R. Middleton と B. A. Pechica⁸⁾ は本実験と同じステアリン酸で表面電位のゆらぎを観測し、不均一構造があることを示している。また最近の詳しい説明がある⁶⁾

本実験では、水自身の表面波減衰係数が時間的に一定しないという条件のもとで、試料展開後限られた時間内に測定を行なってしまうなければならないという制約があった。一方試料展開後、ある時間を経過しないと膜は定常状態にならないという相反する制約のために条件をいろいろかえて実験することが困難であった。気・液共存相と液相の境界近傍と予想される密度で、ゆらぎの観測される膜を昇温するとゆらぎは止まったが元の温度に下げてもゆらぎは出現しなかった。試料展開後、定常になるまでの時間は、密度が固相（図4で点線の立ち上る所）に近づくにつれて急激に増大する。これは試料の展開によって生じた高密度の部分と固体に近い膜の部分とが、それらの境界線を移動させることによって均一になってゆく過程によるものであり、途方もない時間を要することは想像にかたくない。

液体表面に形成された単分子膜の実験は、分子の運動が二次元的に制限されていることやバルクの物質とくらべて不純物の影響を強く受けることなどによって多くの困難をもっている。そのため、比較的長い歴史のなかで多くの苦心が重ねられてきている。本研究の結果は既存の問題を解明したというよりは、新たな問題を提起し、実験のむつかしさを再認識させるものといえる。

謝 辞

本研究の遂行にあたり、高純度の水の提供をはじめ多くの援助をして下さった千葉大学教育学部の山中照子教授に深く感謝いたします。

参考文献

- 1) ランダウ・リフシッツ：理論物理学教程，「流体力学」（東京図書）。
- 2) M.W.Kim and D.S.Cannell : Phys. Rev. **A13** (1976) 411.
- 3) D.Eisenberg and W.Kauzmann : “ *The structure and properties of water* ” (Oxford, 1969)
(邦訳「水の構造と物性」，みすず書房，1975)，中垣正幸編：「水の構造と物性」，化学の領域，増刊 106 (1974) P 22. (南江堂)。
- 4) J.T.Davies and R.W.Vose : Proc. R. Soc. London, Ser. A. **286** (1965) 218.
- 5) M.Sasaki, T.Yasunaga and N.Tatumoto : Bull. Chem. Soc. Jpn., **50** (1977) 858.
- 6) 宮野健次郎：応用物理，**55** (1986) 897.
- 7) R.D.Newman, S.Fereshteikhov and R.Ovalle : J.Coll. Interf. Sci., **101** (1984) 309.
- 8) S.R.Middleton and B.A.Pechica : Faraday Symp No16, (1981) 109.