

リン脂質単層膜ベシクルのゲル-液晶相転移の炭化水素鎖長依存性

東京工業大学 理学部 物理学科 八尾晴彦、内田浩二、江間健司

リン脂質を水に分散させると、通常は複数の二分子膜が積み重なった球状の多重層ベシクルを形成する。その大きさは100 nmから数 μ mであり、二分子膜は数層から数十層程度重なっている。ところで、超音波処理などによって、二分子膜1枚から成る単層ベシクルを作ることができる。単層ベシクルの大きさは、多重層ベシクルに較べて小さく、数十から数百nmである。どちらの二分子膜にも炭化水素鎖の融解を伴う相転移、ゲル-液晶相転移が存在するが、その性質は異なっていることが知られている。しかし、その理由はまだ明らかになっていない。

我々は、これまでに、直径の異なるジミリストイルホスファチジルコリン単層ベシクルを作製し、そのゲル-液晶相転移における熱容量異常を測定した[1]。その結果、熱容量はroundingした超臨界的な異常を示し、またベシクルの大きさに依存することがわかった。我々は、この結果を説明するために、伊豆山-阿久津の脂質平面膜の相転移の理論（IA理論）[2]を球面膜である単層ベシクルの場合に拡張した。その結果、ゲル-液晶相転移が、ベシクルの大きさによって1次転移から臨界点を経て、相転移のない超臨界になりうることを指摘し、熱容量異常の大きさ依存性を半定量的に説明できることを示した。

ところで、IA理論では、炭化水素鎖の長さが無限のときにはゲル-液晶相転移は1次転移になるが、炭化水素鎖の長さが有限の場合は、長さによって相転移は1次から臨界点を経て超臨界になりうることを指摘している。そこで、直径が同じで、炭化水素鎖の長さが異なるリン脂質の単層ベシクルを作製し、炭化水素鎖の長さがゲル-液晶相転移に与える影響について実験を行なった。

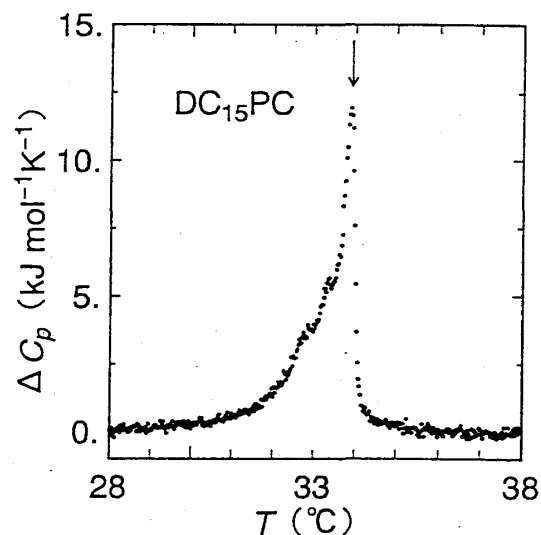


図1.DC₁₅PCのゲル-液晶相転移における過剰熱容量.

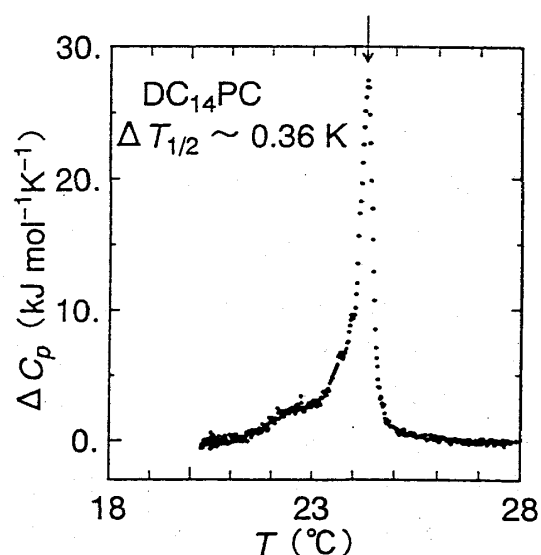


図2.DC₁₄PCのゲル-液晶相転移における過剰熱容量.

測定は、極性頭部が同じでアシル鎖の長さが13から15のリン脂質ジトリデカノイルホスファチジルコリン (DC₁₃PC)、ジミリストイルホスファチジルコリン (DC₁₄PC、アシル鎖長14)、ジペンタデカノイルホスファチジルコリン (DC₁₅PC) の3種類の脂質について行った。単層ベシクルは、多重層ベシクル試料を孔径一定のフィルターに通して大きさの揃った単層ベシクルを得る押出し法で作製した。脂質濃度1%の脂質分散液を押出し、大きさ100 nm程度の単層ベシクルを作製した。熱容量測定は、熱異常の形が正確に測定できる特長を持つ交流法を用い、測定周波数10 mHzで測定を行なった。

図1にDC₁₅PCの結果について示す。DC₁₅PCでは、単層ベシクルだけを分離することは難しく、矢印で示した単層ベシクルによる熱異常の他に多重層ベシクルによるとと思われる熱異常が重なって現れる。交流法では1次転移の場合には温度振動の位相に熱容量の変化に比例しない鋭い異常が現れるが、この単層ベシクルの相転移ではこの1次転移である特徴を示したことから、1次転移であると思われる。図2に、DC₁₄PCの結果を示す。矢印で示したDC₁₄PCの単層ベシクルの熱異常には、1次転移の兆候はなく、熱容量は0.36 Kの半値幅のroundingした超臨界的な異常を示す。図3に、DC₁₃PCの場合を示す。矢印で示したDC₁₃PCの単層ベシクルの場合も、1次転移の兆候は見られず、熱容量は0.7 Kの半値幅の更にroundingした超臨界的異常を示した。

これらの結果を単層ベシクルの場合に拡張したI A理論[1]を用いて説明できるか調べるために、炭化水素鎖長を変えた場合について熱容量異常の計算を行った(図4)。図5に、その結果をまとめた。横軸のMは、炭化水素鎖長のパラメータである。縦軸の $\Delta T_{1/2}$ は得られた熱容量異常の半値幅である。この計算で、M以外のパラメータは、DC₁₄PC単層ベシクルの熱異常の大きさ依存性を計算した場合と同じ値を用いた。炭化水素鎖が長いときは予想されたようにゲル-液晶相転移は一次転移になる。炭化水素鎖が短

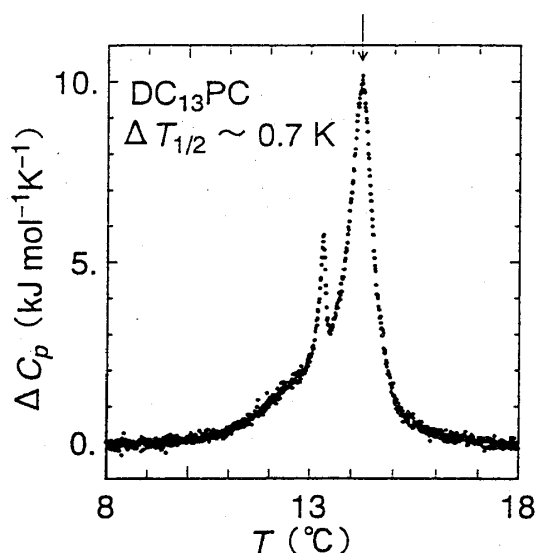


図3. DC₁₃PCのゲル-液晶相転移における過剰熱容量。

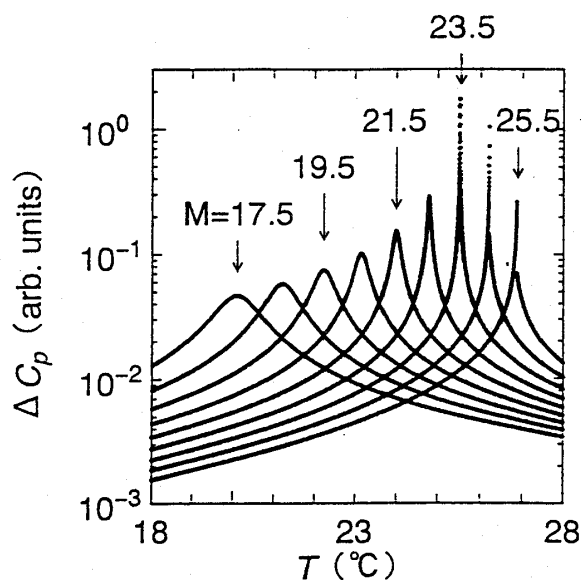


図4. 単層ベシクルの場合に拡張したI A理論を用いて計算したゲル液晶相転移における過剰熱容量の炭化水素鎖依存性. Mは、炭化水素鎖長のパラメータで、炭素数の2倍程度と予想される。

くなり、 M が23.5のときに臨界点に達する。それより短い M では、相転移は超臨界状態になるという結果が得られた。このことから、実験結果を定性的に説明できることがわかった。この結果から $DC_{15}PC$ は臨界点に近い一次転移であると思われるので、大きさの小さい $DC_{15}PC$ 単層ベシクルで臨界点になる可能性がある。今後、このようなベシクルを作製し、熱容量異常を調べる予定である。

1) T. Izuyama and Y. Akutsu: J. Phys. Soc. Jpn. 51 (1982) 730.

2) H. Nagano, T. Nakanishi, H. Yao and K. Ema: Phys. Rev. E52(1995)4244.

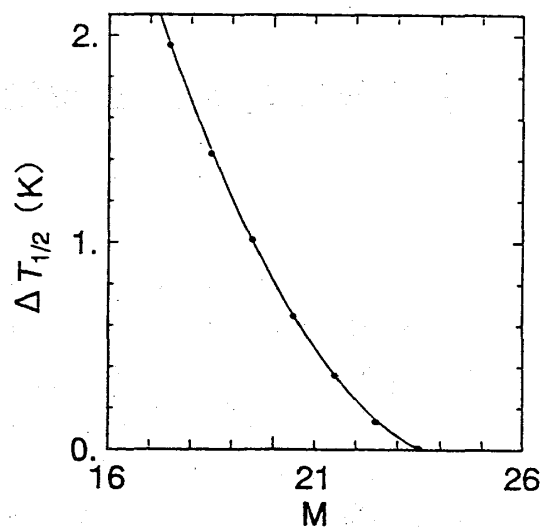


図5. 拡張したIA理論を用いて計算した過剰熱容量の半値幅 $\Delta T_{1/2}$ の炭化水素鎖長のパラメータ M 依存性。