

平成 22 年 5 月 20 日現在

研究種目：基盤研究(C)
 研究期間： 2007～2009
 課題番号：19550021
 研究課題名（和文） 液／液界面ギブズ膜不均一構造の安定性に及ぼすドメイン線張力の役割解明
 研究課題名（英文） Elucidation of Role of Line Tension on Domain Formation in Gibbs Adsorbed Films at Liquid/Liquid Interfaces
 研究代表者
 瀧上 隆智 (TAKIUE TAKANORI)
 九州大学・大学院理学研究院・准教授
 研究者番号：40271100

研究成果の概要（和文）：異なる2つのバルク相が接する境界、すなわち界面は、バルク相とは異なる構造や性質を示す厚さが数 nm のナノ空間である。ベシクル、エマルション、生体膜などのより複雑で柔らかい分子組織体の多くは気／液や液／液界面などの柔らかく変形可能な界面（ソフト界面）における吸着膜（ギブズ膜）を基本構造としている。従って、ソフトマテリアルの創製やその構造と機能の相関、性質の正しい理解にはソフト界面ギブズ膜の構造解明が不可欠である。本課題研究では、ソフト界面でのドメイン存在による界面不均一構造の安定性をドメイン境界線に働く線張力の観点から解明することを目的とし、界面張力法による巨視的観点とシンクロトロン X 線反射率法による微視的観点から研究を展開した。その結果、ドメインの分散安定性を支配する因子として、ドメイン線張力以外にドメイン境界線における双極子間斥力、ドメイン間相互作用、さらに、ドメイン周囲における溶媒と吸着分子との混合エントロピーが重要であることが判明した。さらに、ソフト界面における自発的多重膜形成においては、高さ方向に不均一な新たなドメイン構造を見出すに至った。

研究成果の概要（英文）：The study on the structure and property of soft interfaces such as liquid/liquid interfaces is valuable, for example, in order to understand the correlation between the structure and function of more complicated molecular organized systems including emulsion, vesicle, and biological membranes. In this study, we aim at elucidating the stability of domain dispersion at soft interfaces from the viewpoint of domain line tension by interfacial tension and synchrotron X-ray reflectivity measurements. It was concluded that the the stability is governed by interplay among mainly four factors; (1) domain line tension, (2) dipole interaction on the domain boundary, (3) interaction between domains, and (4) entropy of mixing of solute and solvent molecules around the domain. Furthermore, in case of spontaneous multilayer formation at soft interfaces, we claimed that the multilayer should be heterogeneous in thickness.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007 年度	1,900,000	570,000	2,470,000
2008 年度	800,000	240,000	1,040,000
2009 年度	900,000	270,000	1,170,000
年度			
年度			
総計	3,600,000	1,080,000	4,680,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：基礎化学・物理化学

キーワード：ドメイン、ギブズ膜、シンクロトロン X 線反射、線張力、多重膜

1. 研究開始当初の背景

2つの異なるバルク相が接する境界、すなわち界面は、バルク相とは異なる構造や性質を示す厚さが数 nm 程度のナノ空間である。近年隆盛を極めていくナノテクノロジーの多くは、界面の構造や性質を巧みに制御・利用したものであり、バルク相からの分子の吸着、界面での分子間相互作用、状態転移、物質透過等に関する界面科学の上に立脚している。固体界面の科学は分光学的手法の進展とも相まって、原子・分子レベルで諸現象の解析がなされているが、ベシクル（リポソーム）、エマルジョン、生体膜などに代表される複雑で柔らかい分子組織体（ソフトマター）の基本骨格を成す液／液界面に関しては、主に巨視的観点から解析されることが多く、分光学的手法による分子レベルでの議論はその適用の困難さから極端に少ない。

分子組織体の多くは、界面活性物質が分子間相互作用により単分子膜状に吸着した単層膜を基本と、それが膜間相互作用で自発的に積層した多重膜構造を成している。そのため分子組織体の構造・性質の解明・制御および組織体を素材とした新機能性物質の創製には、その基本構造である液／液界面膜の微視的レベルでの構造解明が不可欠である。近年では、生体膜の情報伝達、物質輸送等の高度な機能発現の場として『ラフト』と呼ばれる周囲とは膜組成や構造の異なるドメインの存在が提唱され、膜の機能発現と不均一構造の関わりが注目を浴びている。

2. 研究の目的

前述のように分子組織体の構造・性質の解明・制御には、その基本構造であるソフト界面膜の微視的レベルでの構造解明が不可欠である。従来の研究において見出されたギブズ膜不均一構造では、静電斥力相互作用のような明確な斥力相互作用が存在しないにもかかわらず凝縮膜ドメインが融合することなく安定に分散している。よってドメインの分散安定性の理解には、ドメイン間の引力的相互作用に拮抗しドメインの自由エネルギーの上昇に寄与する力、すなわちドメイン線張力の存在を考えなければならない。

本研究では①ドメイン線張力の測定、および②ドメイン分散安定性に及ぼすドメイン線張力の寄与の解明を目的とし研究を遂行した。

3. 研究の方法

フルオロカーボン（FC）およびハイドロカーボン（HC）アルコール、FC ジオールが油／水および空気／水界面に形成するギブズ膜を対象として選び、以下に示す手法によりドメイン構造の解析を行った。

(1) 界面張力法（巨視的）

界面張力を温度、圧力、溶液濃度の関数として高精度に測定し、界面張力曲線の折れ曲がりからギブズ膜相転移点を決定した。さらに、曲線の熱力学理論解析により界面密度、界面圧—分子占有面積曲線、吸着のエントロピーや体積変化、2次元相図を作成し、巨視的観点からギブズ膜状態を調べた。

(2) X 線反射率法（微視的）

界面張力法により決定されたギブズ膜状態を基に、相転移点近傍の温度、濃度領域に対して鏡面・非鏡面反射モードで X 線反射率測定を行った。反射率—散乱ベクトルプロットのモデルフィッティングから、ギブズ膜の電子密度、厚み、界面粗さ、ドメインの被覆率を決定した。

4. 研究成果

本研究の遂行によりソフト界面ギブズ膜におけるドメイン構造に関する以下の新規かつ重要な結果を得た。

(1) FC アルコールおよび HC アルコールのヘキサノール／水界面におけるドメイン形成

ヘキサノール／水界面でのフルオロデカノール（FC100H）のギブズ膜において、数 μm オーダーの凝縮膜ドメインが分子密度の希薄な気体膜領域に囲まれて共存する不均一構造を見出した。一方、HC アルコールであるイコサノール（C200H）のギブズ膜では明確なドメイン形成は認められなかった。この違いは、①FC100H 系では C200H 系に比べドメイン線張力が高い、②FC100H 系では C200H 系に比べ双極子間斥力が小さい、③ドメイン間相互作用は FC100H ドメイン間の方が C200H ドメイン間に比べより斥力的である、さらに④ドメイン周囲における溶媒との混合エントロピーが FC100H 系では大きい、等の要因で合理的に説明することができた。

(2) HC アルコールのペルフルオロヘキサノール／水界面における 2 次元固体膜形成

ペルフルオロヘキサノール（FC6）／水界面に

における HC アルコール (テトラデカノール; C14OH) のギブズ膜構造を X 線反射率測定により調べた。C14OH 分子は界面に対してほぼ垂直に配行し、ギブズ膜の電子密度の値から 2 次元固体 rotator 相の状態にあることが判明した。C20OH のヘキサン/水界面ギブズ膜は凝固点直上の液体状態に近い構造であることを踏まえると、溶媒 (FC6) - 溶質 (C14OH) 間の弱い相互作用が溶質分子間の相互作用を強め、分子が非常に密充填した固体様構造を実現することを見出した。

(3) FC ジオールのヘキサン/水界面における自発的多重膜形成

ヘキサン/水界面における FC ジオール (FC10diol) のギブズ膜状態・構造を、界面張力の高精度測定と理論解析および X 線反射率測定により検討した。その結果、

- ① FC10diol 分子は界面に対して横たわり、密に充填した凝縮単分子膜 (水平配向凝縮膜) を形成する。
- ② 溶液濃度の上昇、温度の低下・圧力の上昇に伴い、凝縮単分子膜上に分子が自発的に積層し多重膜を形成する。
- ③ 多重膜下層 (2~3 層) では分子は密充填しているものの上層 (5~7 層) ではヘキサン分子の貫入などによりパッキングが緩やかになっている。
- ④ この多重膜形成の過程において、高さ方向に不均一なドメインの共存が示唆される。等の従来のギブズ膜では報告例の無い極めて新規性の高い膜状態を見出すに至った。

(4) FC ジオールの自発的多重膜形成に及ぼす表面間力の効果

空気/水界面におけるフルオロオクタンジオール (FC8diol) のギブズ膜を界面張力の温度、濃度依存性の測定から調べた。

- ① FC8diol 分子も水平配向凝縮単分子膜形成を経て、分子が自発的に積層した多重膜を形成する。
- ② キサン/水界面での多重膜は溶液濃度の上昇に伴い急激に厚みを増すのに対し、空気/水界面ではその厚みの変化がほぼない。
- ③ この違いは、多重膜を挟んで作用する表面間力が、ヘキサン/水系では斥力的であるのに対し、空気/水系では引力的であることに起因していることを Hamaker 定数の見積もりから説明することができた。

(5) FC ジオール-FC アルコール混合系ギブズ膜におけるドメイン形成

ヘキサン/水界面において垂直配向する FC アルコール (FC12OH) と水平配向する FC ジオール (FC10diol) の混合系ギブズ膜状態を、界面張力法による 2 次元相図の作成を基に検討した。

① この系では溶液の組成に依存して、凝縮単分子膜、垂直配向多重膜、水平配向多重膜が出現し、両成分の混和性が状態によって大きく異なる。

② 凝縮単分子膜は、水平配向および垂直配向ドメインからなる不均一な状態である。

③ 水平配向多重膜はほぼ FC10diol 分子からなるものの、垂直配向多重膜では両成分が混合し、高さ方向に不均一で組成の異なるドメインが共存している。

等を示唆するに至った。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 6 件)

- ① D. Murakami, T. Fukuta, H. Matsubara, M. Aratono, T. Takiue, Effect of Partial Hydrogenation of Hydrophobic Chains on the Mixing of Fluoroalkanols in an Adsorbed Film at Hexane/Water Interface. Journal of Physical Chemistry C 誌、査読有、112 巻、2008、4564-4568
- ② T. Takiue, T. Fukuda, H. Inomata, D. Murakami, H. Sakamoto, H. Matsubara, M. Aratono, Molecular Orientation and Multilayer Formation in the Adsorbed Film of 1H, 1H, 10H, 10H-Perfluorodecane-1,10-diol at the Hexane/Water Interface; Temperature Effect on the Adsorption of Fluoroalkane-diol. Journal of Physical Chemistry C 誌、査読有、112 巻、2008、5078-5084
- ③ T. Takiue, F. Nakamura, D. Murakami, T. Fukuda, A. Shuto, H. Matsubara, M. Aratono, Molecular Orientation and Multilayer Formation of 1H, 1H, 8H, 8H-Perfluorooctane-1,8-diol at the Air/Water Interface. Journal of Physical Chemistry B 誌、査読有、113 巻、2009、6305-6310
- ④ M. Aratono, D. Murakami, H. Matsubara, T. Takiue, Phase Transition and Domain Formation in the Gibbs Adsorbed Films of Long-chain Alcohols. Journal of Physical Chemistry B 誌、査読有、113 巻、2009、6347-6352
- ⑤ T. Takiue, T. Fukuda, D. Murakami, H. Sakamoto, H. Matsubara, M. Aratono, Molecular Orientation and Multilayer Formation in the Adsorbed Film of 1H, 1H, 10H, 10H-Perfluorodecane-1,10-diol at the Hexane/Water Interface; Pressure Effect on the Adsorption of Fluoroalkane-diol. Journal of

Physical Chemistry B 誌、査読有、113 卷、2009、14667-14673

- ⑥ D. Murakami, T. Fukuda, H. Matsubara, M. Aratono, T. Takiue、Molecular Orientation and Miscibility of Fluorinated α,ω -Alkanediol and Alcohol at the Hexane/Water Interface. Colloids and Surfaces A 誌、査読有、354 卷、2010、205-209

[学会発表] (計 18 件)

- ① T. Takiue, S. V. Pingali, T. Aleksay, M. Aratono, M. L. Schlossman, Adsorbed Films of Alkanol and Fluoroalkanol Mixtures at the Hexane/Water Interface Studied by Synchrotron X-ray Reflectivity, Workshop of Scattering on Liquid-Liquid Interfaces, Rødvig/Denmark, 2007 年 6 月
- ② 瀧上隆智 (依頼講演)、界面張力および X 線反射率測定による油/水界面吸着膜状態の研究、信州大学、2007 年 9 月
- ③ T. Fukuda, H. Inomata, D. Murakami, H. Matsubara, M. Aratono, T. Takiue、Molecular Orientation and Multilayer Formation in the Adsorbed Film of 1H, 1H, 10H, 10H-Perfluorodecane-1, 10-diol at Hexane/Water Interface, 18th Joint Seminar of Kyushu Branch of the Chemical Society of Japan and the Busan Branch of the Korean Chemical Society, 北九州、2008 年 5 月
- ④ T. Takiue, F. Nakamura, D. Murakami, T. Fukuda, H. Matsubara, M. Aratono、Molecular Orientation and Multilayer Formation of Perfluoroalkane- α,ω -Diol at Fluid/Water Interfaces、19th International Symposium on Surfactants in Solution, Berlin、2008 年 8 月
- ⑤ D. Murakami, T. Fukuda, H. Matsubara, M. Aratono, T. Takiue、Effect of Molecular Orientation on the Miscibility of Fluorinated 1-Alkanol and α,ω -Alkanediol in the Adsorbed Film at the Hexane/Water Interface、19th International Symposium on Surfactants in Solution, Berlin、2008 年 8 月
- ⑥ T. Takiue, K. Kashimoto, D. Murakami, M. L. Schlossman, H. Matsubara, M. Aratono, Study on State of Adsorbed Film of Hydrocarbon Alcohol at Perfluorohexane/Water Interface by Interfacial Tension and X-ray Reflectivity Measurements、第 61 回コロイドおよび界面化学討論会、九州大学、

2008 年 9 月

- ⑦ D. Murakami, T. Fukuda, H. Matsubara, M. Aratono, T. Takiue、Effect of Molecular Orientation on the Miscibility of Fluorinated 1-Alkanol and α,ω -Alkanediol in the Adsorbed Film at the Hexane/Water Interface、第 61 回コロイドおよび界面化学討論会、九州大学、2008 年 9 月
- ⑧ 福田 翼、猪俣英章、村上大樹、松原弘樹、荒殿 誠、瀧上隆智、1H, 1H, 10H, 10H-perfluorodecane-1, 10-diol のヘキサン/水界面吸着膜における分子配向と多重膜形成、第 61 回コロイドおよび界面化学討論会、九州大学、2008 年 9 月
- ⑨ 中村文弥、村上大樹、福田 翼、首藤 礼、松原弘樹、荒殿 誠、瀧上隆智、1H, 1H, 8H, 8H-ペルフルオロオクタン-1, 8-ジオールの表面吸着に及ぼす温度の効果、第 61 回コロイドおよび界面化学討論会、九州大学、2008 年 9 月
- ⑩ 瀧上隆智 (招待講演)、シンクロトロン X 線反射率測定による液/液界面膜構造の研究、J-PARC 反射率計で目指す新しい界面科学に関する研究会、高エネルギー加速器研究機構、2008 年 9 月
- ⑪ 福田 翼、村上大樹、松原弘樹、荒殿 誠、瀧上隆智、ヘキサン/水界面吸着膜における 1H, 1H, 10H, 10H-ペルフルオロオクタン-1, 10-ジオールの分子配向と多重膜形成に及ぼす圧力の効果、第 49 回高圧討論会、姫路、2008 年 11 月
- ⑫ T. Takiue (Invited)、Study on Structure of Interfacial Films at Liquid/Liquid Interfaces by Synchrotron X-ray Reflection、19th Joint Seminar of Kyushu Branch of the Chemical Society of Japan and the Busan Branch of the Korean Chemical Society、プサン、2009 年 5 月
- ⑬ T. Takiue, T. Fukuda, D. Murakami, H. Matsubara, M. Aratono、Molecular Orientation and Multilayer Formation of Perfluoroalkane- α,ω -diol at the Hexane/Water Interface、23th Conference on the European Colloid and Interface Society, Antalya、2009 年 9 月
- ⑭ F. Nakamura, D. Murakami, T. Fukuda, H. Matsubara, M. Aratono, T. Takiue、Molecular Orientation and Multilayer Formation in the Adsorbed Film of Perfluoroalkane- α,ω -diols at Fluid/Water Interface、23th Conference on the European Colloid and Interface Society, Antalya、2009 年 9 月
- ⑮ 瀧上隆智、福田 翼、村上大樹、松原弘

樹、荒殿 誠、ヘキサン/水界面における1H, 1H, 10H, 10H-ペルフルオロデカン-1, 10-ジオールの分子配向と多重膜形成に及ぼす圧力の効果、第61回コロイドおよび界面化学討論会、岡山理科大、2009年9月

- ⑩ 中村文弥、松原弘樹、荒殿 誠、瀧上隆智、フルオロアルカン- α, ω -ジオールの空気/水界面吸着膜における混和性と相転移、第61回コロイドおよび界面化学討論会、岡山理科大、2009年9月
- ⑪ 辰田和穂、福田 翼、村上大樹、松原弘樹、荒殿 誠、瀧上隆智、1H-ペルフルオロデカンの油/水および油/空気界面膜に関する研究、第61回コロイドおよび界面化学討論会、岡山理科大、2009年9月
- ⑫ 島崎真由子、中村文弥、村上大樹、松原弘樹、荒殿 誠、瀧上隆智、ハイドロカーボン-フルオロカーボンおよびハイドロカーボン-ハイドロカーボン混合系の表面凝固、第61回コロイドおよび界面化学討論会、岡山理科大、2009年9月

[図書] (計2件)

- ① 荒殿 誠、瀧上隆智、流体界面吸着膜の圧力誘起相転移、高圧力の科学と技術、2007年
- ② T. Takiue, M. Aratono, Adsorption at Soft Interfaces for Understanding Nanotechnology, Encyclopedia of Surface and Colloid Science, 2008年

[その他]

ホームページ等

<http://www.scc.kyushu-u.ac.jp/Bukka/phy4j.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

瀧上 隆智 (TAKIUE TAKANORI)
九州大学・大学院理学研究院・准教授
研究者番号：40271100