

令和 7 年 5 月 19 日現在

機関番号：10101

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2022～2024

課題番号：22K04853

研究課題名(和文)水面上単分子膜の1次相転移過程における空間スケールでの階層間相関に関する研究

研究課題名(英文) Hierarchical growth across length scales in the first order phase transition of Langmuir monolayers

研究代表者

八田 英嗣 (Hatta, Eiji)

北海道大学・情報科学研究院・助教

研究者番号：90238022

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,500,000円

研究成果の概要(和文)：水面上単分子膜について等温線測定とブリュースター角顕微鏡観察を同時に行うことにより、異なる長さスケールでの一次相転移過程の振舞いについて同時解析を行った。等温線データと統計熱力学的解析手法を組み合わせることにより、2相共存領域で形成されるナノクラスターサイズの表面圧依存性が得られた。異なる温度でのナノクラスターサイズ分布と顕微鏡で得られたミクロンサイズドメインのサイズ、形状、テクスチャの間には強い相関がみられ、2相間での界面線張力がナノからミクロンへの異なる長さスケールを通しての単分子膜における成長階層性、ならびに静的・動的不均一性の出現に重要な役割を果たしていることを明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

さまざまな基礎、工学的応用研究に広く用いられている典型的な単純飽和脂肪酸とリン脂質水面上単分子膜について、ブリュースター角顕微鏡測定と等温線の統計熱力学的解析を組み合わせることにより、単分子膜の結晶成長(1次相転移)過程について異なる長さスケール(ナノおよびマイクロメートル)での同時評価を可能にした。その結果、相転移過程においてナノメートル領域で形成されるクラスターサイズの表面圧依存性から2相境界の異なる温度間での線張力比を評価することにより、マイクロメートル領域で観察される特徴的なドメインのサイズ、及びテクスチャの温度依存性を理解することを可能にした。

研究成果の概要(英文)：I have carried out simultaneous investigations of the first order transition evolution on different length scales (i.e., nano- and micrometer scales) in myristic acid and DMPC Langmuir monolayers by using isotherm and Brewster angle microscope (BAM) measurements at different temperatures. The combination of isotherm data and statistical thermodynamics analysis has allowed one to obtain nanocluster size distributions in the liquid expanded (LE) - the liquid condensed (LC) phase coexistence region. In the BAM measurements for each material the observed mesoscopic domains have shown the characteristic sizes, shapes, and textures depending on the different temperatures. The strong correlations between nanocluster size distributions and mesoscopic domain sizes and textures in the observed monolayers have demonstrated that the interfacial line tension between LE and LC phases plays a significant role for the hierarchy and heterogeneity of monolayer growth across length scales.

研究分野：ソフトマターの構造とダイナミクス

キーワード：水面上単分子膜 等温線 ブリュースター角顕微鏡 統計熱力学 ナノクラスター ドメイン 階層成長 線張力

## 様式 C - 19、F - 19 - 1 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

水面上の両親媒性単分子膜(ラングミュア膜)に関する研究は物理、化学、生物、そして工学にまたがる境界領域的な学問分野を形成し、活発な研究が行われてきている。このような背景において水面上、及び基板累積時の膜構造や水面上での膜成長プロセスを観察し、評価、制御することは非常に重要であり、さまざまな測定手段により評価・検討がなされてきている。この中でラングミュア膜研究の当初から膜の相状態・相転移や等温圧縮率の評価に用いられてきている巨視的測定手法として膜形成分子を水面上に展開後、圧縮しながら膜の表面圧測定を行うことにより得られる表面圧( $\pi$ ) - 1分子占有面積( $A$ )曲線の測定がある。一方、ブリュースター角顕微鏡(Brewster Angle Microscope, BAM)観察により、数ミクロンから数十ミクロンサイズのドメインが形成される2相共存領域が単分子膜の成長(1次相転移)過程で確認されてきた。以上の学術的背景を踏まえて本研究では巨視的  $\pi$ - $A$  曲線の測定データから水面上単分子膜の1次相転移過程におけるより小さなサイズ、すなわち2相共存領域におけるナノサイズクラスターの形成・成長に関する情報を得るとともに(図1)BAMによるドメイン観察(図2)を同時に行うことにより、ナノスケールからミクロンスケールという、異なる空間サイズスケール間での成長相関、いわば“階層間成長”という新たな視点から水面上単分子膜の1次相転移過程を理解することが可能ではないだろうかというのが本研究の学術的背景である。

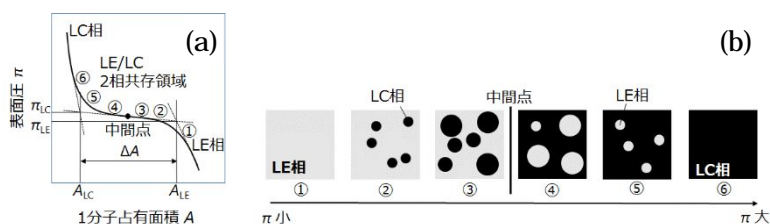


図1 1次相転移を示す水面上単分子膜における  $\pi$ - $A$  曲線(a)上の各点(① ~ ⑥)と液体膨張(LE)、液体凝縮(LC)ナノサイズクラスターの2相共存状態(b ① ~ ⑥)の対応を示す概念図。

### 2. 研究の目的

本研究では水面上単分子膜の1次相転移過程をナノサイズスケールでのクラスター成長過程という観点から理解するために代表的な巨視的測定量である表面圧( $\pi$ ) - 1分子占有面積( $A$ )曲線データに対して統計熱力学的解析手法を適用することにより平均ナノクラスターサイズの表面圧依存性を得る。また、上記  $\pi$ - $A$  曲線の測定と同時にBAMによる単分子膜ドメインのサイズ、形状、テクスチャ観察を行なうことにより、水面上単分子膜の1次相転移過程をミクロンサイズスケールでのドメイン成長という観点からも同時に評価を行う。以上のように水面上単分子膜の1次相転移過程を異なる空間スケールで同時に測定、解析、評価し、検討を行うことにより、水面上単分子膜の成長過程に対して異なる空間スケール間での階層間成長という新奇な視点からの知見を得ることを本研究の目的とする。

### 3. 研究の方法

研究の第一段階として、統計熱力学的解析手法によるナノクラスターサイズの評価、及びミクロンスケールでのBAM観察を行うために用いる代表的な飽和脂肪酸であるミスチン酸(MYA)、ならびにリン脂質であるDMPCを用いた  $\pi$ - $A$  曲線の測定を1次相転移を示す広い温度領域で行い、各物質に対して低温、高温領域から代表的な測定温度の決定を行う。その後、それらの測定温度に対して  $\pi$ - $A$  曲線測定とBAM観察を同時に行い、以後の解析のためにコンピュータ、ならびにビデオレコーダ上に数値・画像データの取得を行う。このようにして得られた  $\pi$ - $A$  曲線データに対して統計力学的デコンヴォリューション解析(図3)及び  $\pi$ - $A$  曲線データから求められる等温圧縮率データを  $\pi$ - $A$  曲線データとともに用いる非線形熱力学

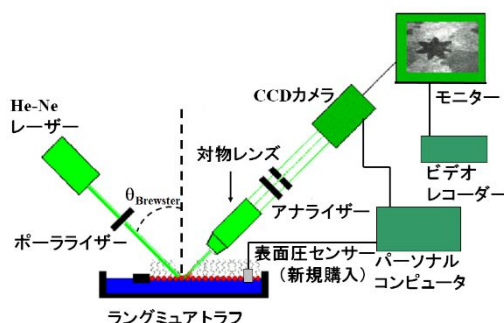


図2 ブリュースター角顕微鏡システム。

方程式解析(図4)を用いてナノクラスターサイズの依存性を決定する。以上のナノクラスターサイズの温度依存性を平均場理論と組み合わせることにより、2相境界線張力の温度相関について検討を行う。ミクロンサイズスケールでの相転移過程の評価は低温、ならびに高温領域の2相共存領域で観察されるドメインについてサイズ、形状、テクスチャについて解析、評価を行う。これらの観察結果を上記、ナノクラスターサイズ、線張力の温度相関についての結果と比較することにより水面上単分子膜のナノ、マイクロメートルという異なるサイズ階層間での成長相関について総合的な考察を行う。

#### 4. 研究成果

(1) MYA 水面上単分子膜における LE-LC 1次相転移でのナノ・マイクロサイズ階層間成長

$T = 12, 19$  で測定した MYA の  $\pi$ - $A$  曲線を図5に示す。図6は図5のデータならびにそれらのデータを用いて計算して求めた等温圧縮率から非線形熱力学方程式

(図4)を用いることにより求めたナノクラスターサイズ  $n$  - 曲線を示す。図5上の(a)-(j)は BAM 画像(図7)の各  $(\pi, A)$  状態に対応する。図6の計算結果から MYA 単分子膜の臨界温度 ( $T_c = 24.0^\circ\text{C}$ ) に近づくにつれてナノクラスターサイズが大きく増加していることがわかる。ピーク点でのクラスターサイズと  $\pi$ - $A$  曲線から求められる1分子占有面積を用いることにより、各温度の転移中間点における分子相関長  $\xi$  に対応する実効的なクラスター径  $D_{\text{MYA}}$  を評価することができる。その結果、 $D_{\text{MYA}}^{T=12^\circ\text{C}} (= \xi_{\text{MYA}}^{T=12^\circ\text{C}}) = 6.0 \text{ nm}$ 、 $D_{\text{MYA}}^{T=19^\circ\text{C}} (= \xi_{\text{MYA}}^{T=19^\circ\text{C}}) = 8.7 \text{ nm}$  と求まる。この結果を用いると、2次元での平均場理論から線張力  $\lambda$  は  $\xi$  と逆数関係  $\lambda \propto \xi^{-1}$  にあるため、 $(\lambda_{19^\circ\text{C}}/\lambda_{12^\circ\text{C}})^{\text{theo}} \approx D_{\text{MYA}}^{T=12^\circ\text{C}}/D_{\text{MYA}}^{T=19^\circ\text{C}} = 0.65$  と求まる。一方、異なる温度間での線張力比は  $\pi$ - $A$  曲線の温度依存性に対して Clausius-Clapeyron 方程式を適用することにより1次相転移に伴う潜熱  $\Delta Q$  を求め、古典的核形成理論(CNT)を用いることによっても評価が可能であり、 $(\lambda_{19^\circ\text{C}}/\lambda_{12^\circ\text{C}})^{\text{CNT}} \approx (\Delta Q^{19^\circ\text{C}} \times \pi_{\text{LE}}^{12^\circ\text{C}} \times A_{\text{LC}}^{12^\circ\text{C}}) / (\Delta Q^{12^\circ\text{C}} \times \pi_{\text{LE}}^{19^\circ\text{C}} \times A_{\text{LC}}^{19^\circ\text{C}}) \approx 0.54$  と求められる。両者の比較から熱力学的非線形方程式から得られるナノサイズクラスターを用いて評価された線張力比

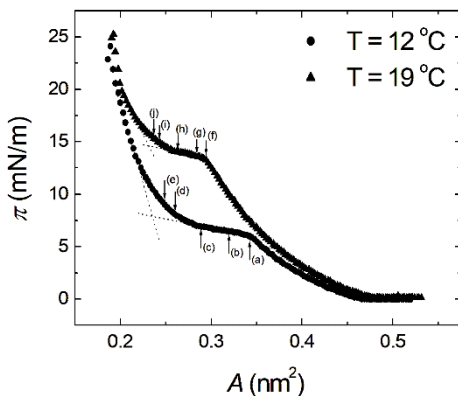


図5 MYA 水面上単分子膜の  $\pi$ - $A$  曲線。

①  $\pi$ - $A$  曲線のデータから分配関数の計算

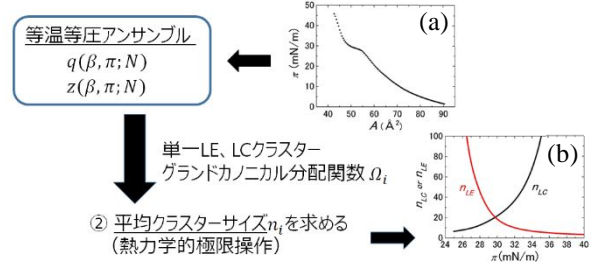


図3  $\pi$ - $A$  曲線データ(a)を用いた実験的分配関数  $q, z$  の算出により平均 LE・LC クラスターサイズ(b)を求める過程を示す概念図。

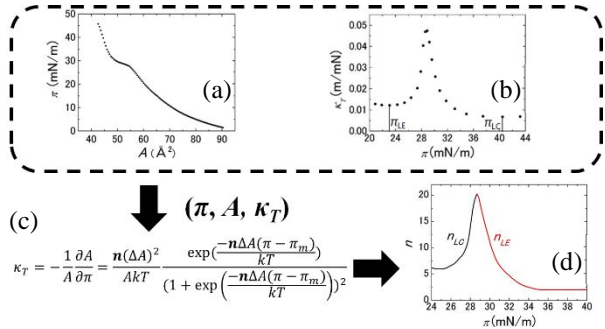


図4  $\pi$ - $A$  曲線(a)、ならびにそれから計算される等温圧縮率曲線データ(b)を用いた熱力学的定式化(c)から平均 LE・LC クラスターサイズ(d)を求める過程を示す概念図。

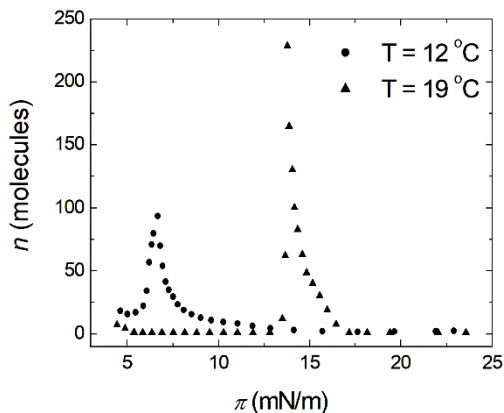


図6 MYA 水面上単分子膜の  $n$  - 曲線。

$(\lambda_{19^\circ\text{C}}/\lambda_{12^\circ\text{C}})^{\text{nano}}$  は古典的核形成理論により得られた結果  $(\lambda_{19^\circ\text{C}}/\lambda_{12^\circ\text{C}})^{\text{CNT}}$  とかなり良い一致を示すことが明らかとなった。次に図5の  $-\pi-A$  曲線上に示された各点で観察されたメゾスコピック LC ドメイン画像を図7に示す。相転移の進行に対応する表面圧増加に伴うドメインサイズ、形状、そしてテクスチャの変化は低温、高温領域で著しく異なることがわかる。低温では相転移の初期段階(b)ですでに連続的な分子配向変化を反映した boojum テクスチャ、ならびに形状歪が観察される。ドメインサイズは表面圧の増加とともに単調に増加し、転移中期段階(c)を経過するとすでに LC ドメイン間の融合現象が生じ、転移後期段階(e)では boojum テクスチャに代わりストライプテクスチャを有する円形ドメインが多数観察された。一方、高温領域では転移初期-中期段階にわたり円形ドメインの形成・成長がみられたが一般にドメインサイズは小さく、サイズ増加も顕著ではなかった。また、ドメインは一様なテクスチャを有するものが多く、欠陥は存在しても単一の直線、あるいは曲線状ウォールのみであった。ドメイン間の融合は主に転移後期-終期段階で生じ、その結果生じるドメインには一様なテクスチャ、あるいは線状欠陥の形成しか見られなかった。

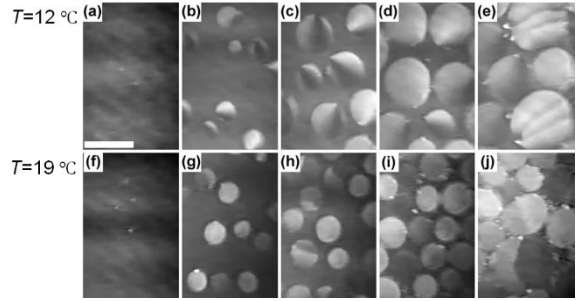


図7 MYA 単分子膜の2相共存領域におけるメゾスコピック LC ドメインの BAM 画像。スケールバーは  $100\mu\text{m}$ 。

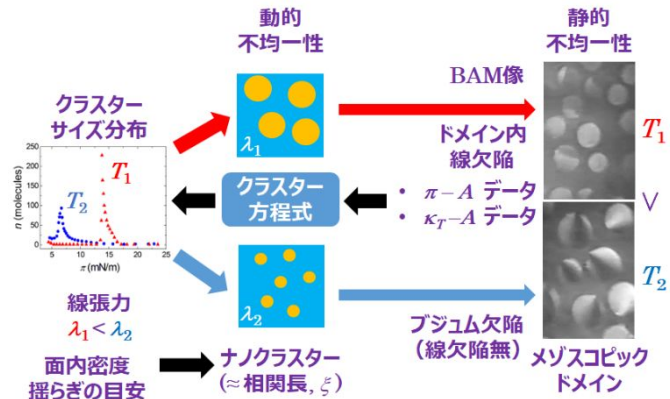


図8 MYA 水面上単分子膜の1次相転移におけるナノ・マイクロメートルサイズ階層間成長の相関。

以上示した MYA 単分子膜の1次相転移過程に伴うマイクロメートル領域でのドメインサイズやテクスチャの温度依存性はナノメートル領域で形成、成長するクラスターサイズから見積もられる異なる温度間での線張力比によって良く理解される(図8)。低温で形成されるナノクラスターサイズ( $\approx$ 分子相関長)は高温で形成されるクラスターサイズと比較して小さい。このことは低温での線張力が高温に比して大きく、マイクロメートル領域でのドメイン形成、ならびにドメイン間での融合過程が促進される傾向が強いことを示唆する。実際、低温では転移中期段階ですでにドメイン融合が生じており、低温でのドメインサイズ、及びサイズ成長率が高温の場合と比較して大きい。また、低温でのドメインテクスチャについては、線張力が相対的に大きな低温では線欠陥の導入により生じるエネルギーペナルティを避けるために線欠陥の存在しない boojum テクスチャの形成がエネルギー的に有利となる。一方、高温領域でのメゾスコピックドメインのサイズ、成長に関してはナノスケールでのクラスターサイズが低温領域と比べてはるかに大きく、相対的に小さな線張力を有するため2相境界長の増加が界面エネルギーの増加に強く寄与することはない。そのためドメイン融合による界面長の減少が系のトータルエネルギー低下のために有効ではない。そのためにマイクロスケールでのドメイン成長過程においては、小さなドメインが多数存在し、界面領域を減少するためのドメイン融合も相転移のかなり後期段階に至るまでほとんど観察されなかった。一方、ドメインテクスチャについても高温での線張力は相対的に小さいため、ドメイン形成、あるいはドメイン融合の際に形成される可能性のある線欠陥に伴う線張力により生ずるエネルギーペナルティも相対的に小さいと考えられる。したがって、低温で形成、成長する単一ドメイン内には全く観察されない線状欠陥が高温での形成、成長、融合過程で観察されるドメイン内にはしばしば生じるものと考えられる。

## (2) DMPC 水面上単分子膜における LE-LC 1次相転移でのナノ・マイクロサイズ階層間成長

$T = 9, 12, 15$  で測定した DMPC 単分子膜の  $-\pi-A$  曲線を図9に、図9上の(a)-(h)に対応する  $(\pi, A)$  状態での BAM 画像を図10に示す。1次相転移の進行にともなうマイクロスケールでの LC

ドメインの形成、成長振舞いは MYA 単分子膜の場合と比べて著しく異なることがわかる。低温領域 ( $T = 9^\circ\text{C}$ ) では成長初期段階 (a, b) において MYA の場合と同様に円形ドメインの形成がみられるが成長サイズは最大で  $10\ \mu\text{m}$  程度であり、相転移が進行しても数密度の増加は見られるがサイズの顕著な増加は見られない。転移中期段階 (c) においてドメイン間融合により、変形したストライプドメインの形成が生じ、円形、ストライプドメインの共存状態が観察される。その後、ストライプドメインの単一相を経て、均一な LC 膜が形成される。一方、高温領域 ( $T = 15^\circ\text{C}$ ) では転移初・中期段階 (f, g) で円形ドメインは観察されず、ストライプ状ドメインの形成、成長がみられ、転移中期から後、終期段階を通してストライプから均一 LC 相へと相転移が進行する。以上のミクロンサイズ領域での相転移に伴うドメイン成長過程を理解するために  $T = 9, 15^\circ\text{C}$  での  $\pi$ - $A$  曲線データから統計力学的デコンヴォリューション解析 (図 3)

を用いて計算した  $n$ - $\pi$  曲線を図 11 に示す。この計算結果から DMPC 単分子膜の臨界温度 ( $T_c = 20.0^\circ\text{C}$ ) に近づくと、ナノクラスターサイズが大きく増加していることがわかる。MYA の場合と同様に転移中間点での分子相関長  $\xi$  に対応する実効クラスター径  $D$  を求めると  $D_{\text{DMPC}}^{T=9^\circ\text{C}} = 10.0\ \text{nm}$ 、 $D_{\text{DMPC}}^{T=15^\circ\text{C}} = 12.0\ \text{nm}$  となる。したがって、MYA 単分子膜の場合と同様の手続きにより線張力  $\lambda$  と  $\xi$  の関係、 $\lambda \propto \xi^{-1}$  を用いることにより 2 つの異なる温度での線張力比として  $(\lambda_{15^\circ\text{C}}/\lambda_{9^\circ\text{C}})^{\text{nano}} \approx D_{\text{DMPC}}^{T=15^\circ\text{C}}/D_{\text{DMPC}}^{T=9^\circ\text{C}} = 0.83$  が得られる。本研究でクラスターサイズの評価に用いた MYA、DMPC の測定温度は各物質の単分子膜状態での臨界温度 ( $T_c^{\text{MYA}} = 24.0^\circ\text{C}$ 、 $T_c^{\text{DMPC}} = 20.0^\circ\text{C}$ ) を用いて定義される還元温度  $T_r (= T/T_c)$  が両物質とともに  $T_r \approx 0.2, 0.5$  となる低温、高温領域の温度を選択し、測定を行っている。 $(\lambda_{15^\circ\text{C}}/\lambda_{9^\circ\text{C}})^{\text{DMPC}} = 0.83$  であるのに対し MYA の場合、 $(\lambda_{19^\circ\text{C}}/\lambda_{12^\circ\text{C}})^{\text{MYA}} = 0.54$  となっており、同程度の還元温度における両単分子膜間の線張力関係は、 $\lambda_{\text{DMPC}}^{T=9^\circ\text{C}} = 0.60 \lambda_{\text{MYA}}^{T=12^\circ\text{C}}$ 、 $\lambda_{\text{DMPC}}^{T=15^\circ\text{C}} = 0.73 \lambda_{\text{MYA}}^{T=19^\circ\text{C}}$  と見積もられる。すなわち、両物質の鎖長は 14 炭素原子と同一でありながら、低温、高温の各温度領域とともに DMPC 単分子膜の線張力は MYA 単分子膜の 60-70 パーセント程度とかなり小さな値を有しており、このことが DMPC 水面上単分子膜におけるマイクロメートルサイズ領域でのドメインサイズの成長を抑制し、ドメイン融合においても細長いストライプドメインの形成に非常に有効に働いているものと考えられる。

以上の一連の研究を通して、ナノメートルサイズ領域とマイクロメートルサイズ領域のサイズ階層間での成長相関という新たな視点から等温線測定データ、及び、BAM によるドメイン観察画像データを同時に取得し、統計熱力学的解析を行うことが、水面上単分子膜の LE-LC 相間の 1 次相転移過程を深く理解し、多層的な知見を得る上で非常に重要であることが示された。特に BAM や偏光蛍光顕微鏡により観察されるミクロンスケールでのドメインサイズ、テクスチャ、さらには形状変化に大きな違いがみられる水面上単分子膜の 1 次相転移を通しての膜成長を理解する上で強力な手段を提供するものと考えられる。

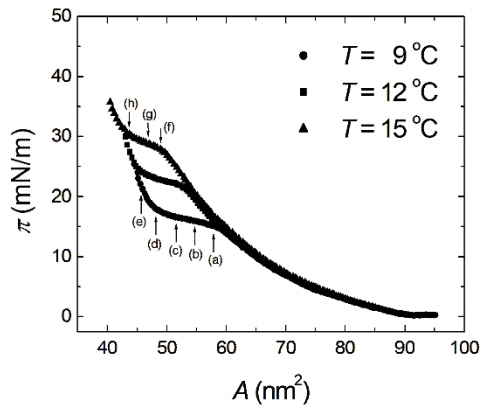


図 9 DMPC 水面上単分子膜の  $\pi$ - $A$  曲線。

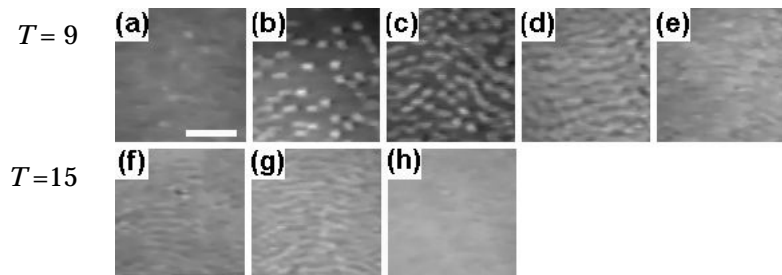


図 10 DMPC 水面上単分子膜の 2 相共存領域におけるメソスコピック LC ドメインの BAM 画像。スケールバーは  $50\ \mu\text{m}$ 。

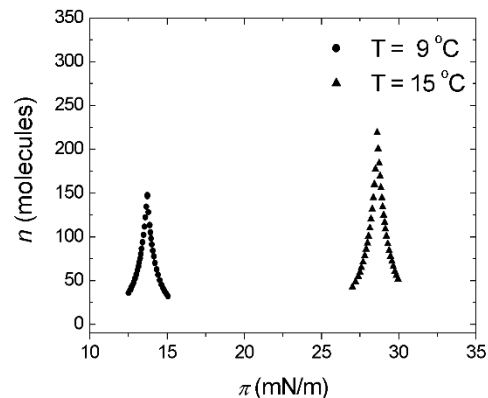


図 11 DMPC 水面上単分子膜の  $n$ - $\pi$  曲線。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 E. Hatta	4. 巻 26
2. 論文標題 Hierarchical structure growth across different length scales in the two-phase coexistence region of myristic acid Langmuir monolayers: correlation of static and dynamic heterogeneities	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 Physical Chemistry Chemical Physics	6. 最初と最後の頁 11370,11380
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1039/d4cp00427b	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

〔学会発表〕 計8件（うち招待講演 0件/うち国際学会 2件）

1. 発表者名 Eiji Hatta and Yakumo Suzuki
2. 発表標題 The cluster size distributions in the two-phase coexistence region of Langmuir monolayers
3. 学会等名 The 7th International Soft Matter Conference, ISMC2023, Osaka（国際学会）
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 八田 英嗣, 末岡 和久
2. 発表標題 ミリスチン酸水面上単分子膜の1次相転移過程におけるナノサイズクラスター形成の評価
3. 学会等名 第74回コロナイドおよび界面化学討論会、信州大学、長野
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 鈴木八雲, 八田英嗣, 末岡和久, アグススバギョ
2. 発表標題 ミリスチン酸水面上単分子膜の1次相転移過程におけるクラスターサイズの表面圧依存性の評価
3. 学会等名 第59回 応用物理学会北海道支部、北海道大学、札幌
4. 発表年 2024年

1. 発表者名 八田英嗣, Th. M. Fischer
2. 発表標題 固相水面上単分子膜に対する局所レーザー加熱による固相膜ドメインの方向性成長
3. 学会等名 日本物理学会 2022年 秋季大会、東京工業大学、東京
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 八田 英嗣, 末岡 和久
2. 発表標題 ミリスチン酸水面上単分子膜の2相共存領域における異なるサイズスケール間での階層的構造成長
3. 学会等名 第75回コロイドおよび界面化学討論会、東北大学、仙台
4. 発表年 2024年

1. 発表者名 Eiji Hatta
2. 発表標題 Hierarchical and heterogeneous growth in the two-phase coexistence region of myristic acid Langmuir monolayers
3. 学会等名 12th Liquid Matter Conference, Mainz, Germany (国際学会)
4. 発表年 2024年

1. 発表者名 八田 英嗣
2. 発表標題 ミリスチン酸水面上単分子膜の2相共存領域における線張力と成長階層性
3. 学会等名 第72回レオロジー討論会、山形テルサ、山形
4. 発表年 2024年

1. 発表者名 鈴木 八雲, 八田 英嗣, 末岡 和久, アグス スバギョ
2. 発表標題 ミリスチン酸ラングミュア膜の2相共存領域における異なるサイズ階層間での成長相関
3. 学会等名 第85回応用物理学会秋季学術講演会、朱鷺メッセ 新潟コンベンションセンター、新潟
4. 発表年 2024年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------