

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年5月3日現在

機関番号：17102

研究種目：基盤研究（B）

研究期間：2009～2011

課題番号：21350078

研究課題名（和文） ソフト界面吸着膜の相転移の機構と動的過程をメゾ・マイクロレベルで解明する研究

研究課題名（英文） Meso- and microscopic level studies on mechanisms and dynamics of phase transition of adsorbed films at soft interfaces

研究代表者

荒殿 誠 (ARATONO MAKOTO)

九州大学・大学院理学研究院・教授

研究者番号：20175970

研究成果の概要（和文）：界面活性剤水溶液と空気の界面においては、水分子や吸着した界面活性剤の熱運動により波長がマイクロメートル程度、振幅がオングストロームオーダーのさざ波（リップロン）が生じている。このリップロンをレーザー光の表面散乱を用いて検出する表面準弾性光散乱測定装置を開発した。本装置により、純水、イオン性及び非イオン性界面活性剤水溶液表面からの散乱光をスペクトルアナライザーで解析し、表面張力や拡張粘弾性を評価した。

研究成果の概要（英文）：At the interfaces between air and aqueous surfactant solutions, surface wave called a ripplon is generated due to molecular motions of constituents and the ripplons scatter lights irradiated to the surfaces. In this study, the surface quasielastic light scattering (SQELS) apparatus was designed and constructed. The surface tensions and dilational viscoelasticity of ionic and nonionic surfactant solutions were evaluated using the SQELS.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	10,100,000	3,030,000	13,130,000
2010年度	2,900,000	870,000	3,770,000
2011年度	2,100,000	630,000	2,730,000
年度			
年度			
総計	15,100,000	4,530,000	19,630,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学・機能物質化学

キーワード：表面光散乱、リップロン波、表面粘弾性、表面張力、界面活性剤、吸着

1. 研究開始当初の背景

（1）ソフト界面での相転移現象の解明は、界面張力という場の存在下での分子配向や分子間相互作用を理解する純粋科学としての重要性は勿論、ベシクルや生体膜ラフトなどの高次構造を持つ機能物質の界面場での

形成原理を理解し、さらに応用展開する上で不可欠である。

（2）このため世界の多くの界面科学者が挑戦しているが、その殆どは膜形成物質が界面に局在している不溶性単分子膜を対象にしている。現実には膜形成物質が膜の外部にも

存在する開放系の自己組織化であるので、相転移現象の真の解明には、開放系のギブズ膜を研究対象とし、そのダイナミクスを解明することが不可欠である。

2. 研究の目的

(1) 界面張力波光散乱法の装置を設計・設置する：この手法の装置は市販されていない。非接触・非破壊・高感度・高時間分解能の装置を設計・設置し、ギブズ膜に適用可能な装置とする。

(2) 吸着による溶媒および吸着分子の交換過程を明らかにする：界面張力波を高周波の表面変調のキャリアとして利用して、ギブズ膜とギブズ膜近接領域との分子の交換の速度および吸着エネルギー障壁を評価し、交換過程を分子レベルで明らかにする。

(3) ギブズ膜のドメイン形成過程とその機構を明らかにする：界面張力波を外場変調に伴う膜の力学物性変化を測定するプローブとして利用して、ギブズ膜の拡張およびびり弾性と粘性を評価し、界面膜のドメイン形成過程とその機構をメゾレベルできれば分子レベルで明らかにする。

3. 研究の方法

(1) まず、ミリ秒オーダーの時間分解が可能である界面張力波光散乱法を設計・設置し、ギブズ膜に適用可能な装置とする。装置の性能評価の目的も含めて、純液体界面系および吸着膜平面内の分子分布が均一とされている系の粘弾性評価をおこなう。

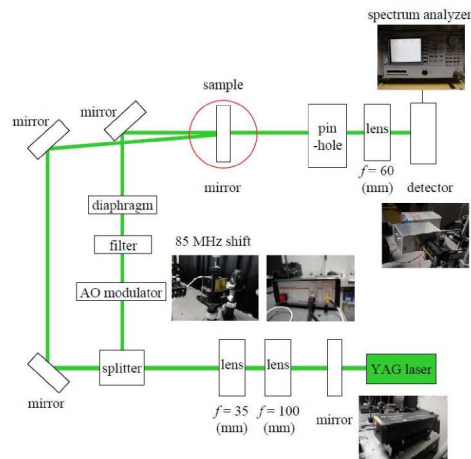
(2) 次に、相転移領域で膜密度が疎である領域（膨張膜あるいは気体膜）と膜密度が固体に近い状態（凝縮膜ドメイン）が混在していることを明らかにした系の界面膜の拡張およびびり弾性と粘性を、界面張力波光散乱法による散乱スペクトル解析から評価し、界面膜のドメイン形成過程とその機構を明らかにする。また界面膜と界面膜近接領域との分子の交換の速度および吸着エネルギー障壁を評価し、交換過程を分子レベルで明らかにする。

(3) さらに、単層の吸着膜から多重層の吸着膜への相転移を明らかにした系に3. (2)の手法を適用し、界面膜のドメイン形成過程とその機構、界面膜と界面膜近接領域との分子の交換過程を分子レベルで明らかにする。

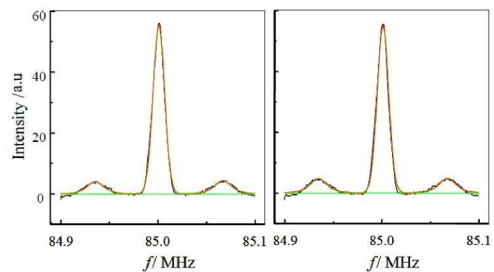
4. 研究成果

(1) これまでもっとも高い時間分解能を報告している酒井らの手法 (Rev. Sci. Instrum. 76, 063908, 2005) を装置の基本構成の参考として、リップロン波による表面光散乱装置を製作した。100mW 程度の 532nm YAG グリーンレ

ーザ光を入射光と参照光にスプリットし、入射光を AO 変調器で周波数シフトして水溶液表面で重ね合わせるヘテロダイン方式を採用した。また表面からの散乱光をアバランシェフォトダイオードで検出しスペアナでデータ収録した。得られたデータをオリジンなどのソフトウェアで解析するシステムとした。さらにペルチェ素子を利用した測定表面部の温度調節器を製作し、表面の温度変化を可能なシステムとした（下図）。



純水/空気表面上での動作確認をすることにより光学系の極微調整を行った結果、ほぼ対称なストークス線とアンチストークス線が得られ、スペクトル解析の結果、十分な精度で表面張力値が得られることが示された。また代表的な陽イオン界面活性剤である臭化ドデシルトリメチルアンモニウム (DTAB) 水溶液表面についても十分解析可能であるスペクトルを得ることができた（下図はその1例。異なる界面活性剤濃度におけるデータ）。これらの成果により今後のミリ秒表面ダイナミクスへの展開の目途がたった。



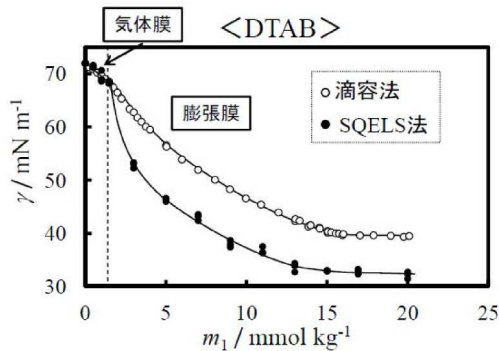
(2) DTAB 水溶液の種々の濃度においてスペクトルを測定し、純水と同様に特別な表面構造を持たずに粘弾性ゼロの条件下で次の Kelvin および Stokes の式により表面張力を計算した。

$$\omega_{rip}^2 = k^3 \gamma / \rho \dots (\text{Kelvin's law})$$

$$\Gamma = 2k^2 \eta / \rho \dots (\text{Stokes' law})$$

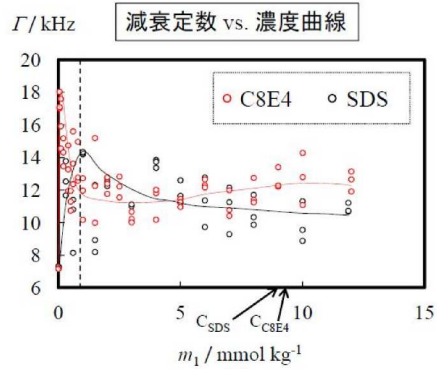
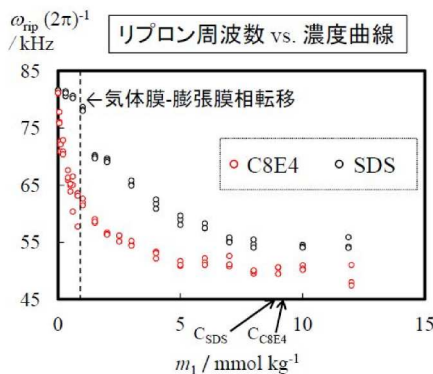
ω_{rip} : リップロン周波数, Γ : 減衰定数, η : 粘度
 k : リップロン波数, γ : 表面張力, ρ : 密度

その結果、下図に示すように、SQELS から計算された表面張力値は、極めて低濃度領域を除いて、滴容法から求めた値よりも低いことが明らかとなった。これは DTAB 水溶液表面では、吸着膜が形成されたことによる粘弾性の結果であるといえる。逆にいえば、粘弾性項を考慮した分散方程式を用いてスペクトル解析をすれば、この実験で利用したリブロン領域で粘弾性を評価することができることを示している。



また滴容法から求めた表面張力値と同様に、SQELS 法でも非常に低い濃度において気体膜から膨張膜への相転移による折れ曲がり を明確に示している。この結果も膜状態の粘弾性が相転移で明らかに変化していることを示している。

スペクトルから直接得られる情報として観測しているリブロン周波数 (左右の極大周波数) と減衰定数 (極大の半値幅) がある。リブロン周波数は表面張力値に、減衰定数は波の減衰すなわち粘性に対応している。陰イオン性のドデシル硫酸ナトリウム (SDS) と非イオン性のテトラエチレングリコールモノオクチルエーテル (C8E4) の例を下に示す。リブロン周波数は全濃度領域において SDS 水溶液表面の方が高く吸着膜相転移点で明らかに折れ曲がり が観測される。一方、C8E4 水溶液表面では低濃度で周波数が著しく低下し、低濃度から大きな吸着が起こっていることがわかる。また両系に共通して、減衰定数は低濃度で急激に増加し、極大を経たのちほぼ一定の値に収束するようにも見える。現時点で明確な結論をひきだすことは困難である。



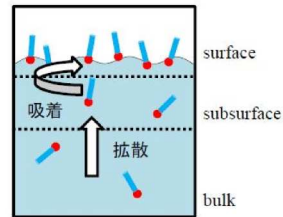
ところで、今回対象にしているリブロン波長は振幅に比べて非常に長いので、ずりの粘弾性項は拡張の粘弾性項に比べて無視できるほど小さいと考えられる。このとき、複素粘弾性は次のように書くことができる：

$$\varepsilon^* \equiv \frac{d\gamma}{d \ln A} = \left(\frac{d\gamma}{d \ln \Gamma_1^H} \right) \left(\frac{d \ln \Gamma_1^H}{d \ln A} \right) = \varepsilon_d + i\omega_{rip}\eta_d$$

この式および以下では次の記号を用いる：

ε^* : 複素粘弾性 A : 表面積 ω_{rip} : リブロン周波数 ω_c : 固有周波数
 γ : 表面張力 ε_d : 拡張弾性 D : バルクの拡散係数 k_d : 脱着速度定数
 Γ_1^H : 吸着量 η_d : 拡張粘性 c_s : subsurface濃度

界面活性剤が溶液中から界面に吸着する状況を、界面活性剤分子の拡散で説明できると考える Lucassen & van den Temple モデル (LT モデル) と吸着膜直下の溶液層 (subsurface) から吸着する際にはある種のエネルギー障壁が存在するので拡散の項の他にこの吸着エネルギー障壁も考慮しなければならないとする Modified Lucassen & van den Temple モデル (MLT モデル) がある。



これらのモデルによれば複素拡張粘弾性の式に現れている吸着量の面積依存性の項は次式で表すことができる：

<LT model>...拡散

$$\left(\frac{d \ln \Gamma_1^H}{d \ln A} \right) = - \frac{1 + \tau + i\tau}{1 + 2\tau + 2\tau^2}$$

<MLT model>...拡散+吸着障壁

$$\left(\frac{d \ln \Gamma_1^H}{d \ln A} \right) = - \frac{(1 + \tau) + 2\xi\tau(1 + \xi\tau) + i\{\tau(1 + 2\xi\tau)\}}{1 + 2\tau(1 + \xi) + 2\tau^2(1 + \xi^2)}$$

ここで τ や ξ は固有周波数やリブロン周波数などによって、以下のように定義されてい

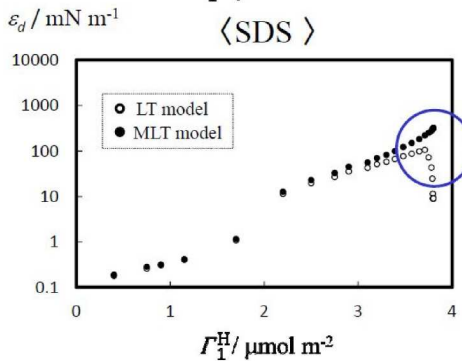
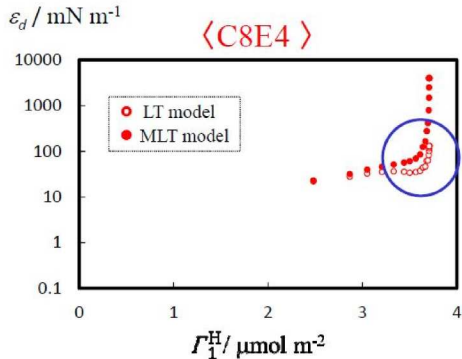
$$\omega_c \equiv \frac{D}{2} \left(\frac{dc_s}{d\Gamma_1^H} \right)_{eq}^2 \Rightarrow \left\{ \begin{array}{l} \tau = \frac{\omega_c}{\omega_{rip}} \\ \xi = \frac{\omega_{rip}}{k_d} \end{array} \right. \begin{array}{l} \text{拡散・吸着と} \\ \text{波の振動の} \\ \text{時間スケール比} \end{array}$$

る：

したがって、LTあるいはMLTモデルの双方で解析することにより、対象としている物質の吸着において拡散が重要であるか、あるいは吸着障壁の影響も重要であるかが、粘弾性の結果を通して明らかになる。

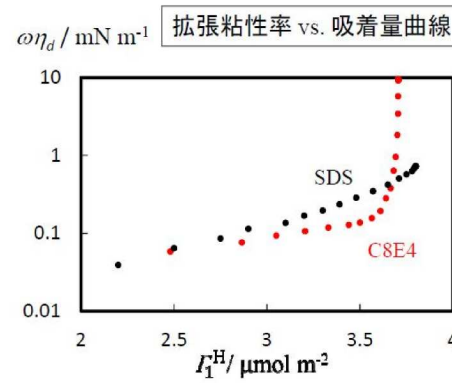
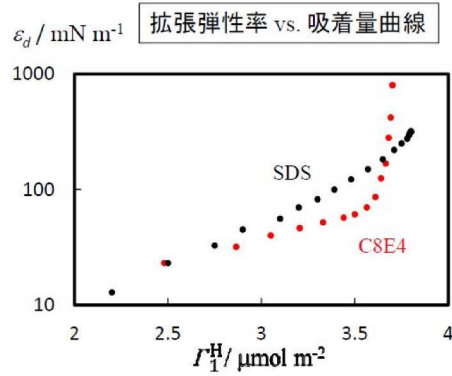
まず拡張弾性率を非イオン性のC8E4とイオン性のSDSについて比較してみる。○は拡散のみのLTモデルで計算したものであり、●は吸着障壁を考慮したMLTモデルで計算したものである。C8E4については、両方のモデルで拡張弾性率の値がいくらか異なるものの、吸着量依存性に関しては定性的に同じ傾向を与える。すなわち飽和吸着量に近い領域で急激に弾性が上昇し、界面の変形に対する抵抗が大きくなることが明らかである。

一方イオン性のSDSに関しては、LTモデルでは飽和吸着量付近で弾性の急激な低下がみられ、物理的にみて理解しがたい状況である。しかしながらMLTモデルで計算された弾性はC8E4に類似して、飽和吸着量近傍で大きく上昇している。したがって、イオン性の場合には吸着障壁を考慮しないと吸着機構が説明できないことが示される。



非イオン性とイオン性の弾性率に現れた特徴は粘性項でも明確である。次の図には弾性率と粘性項を二つの界面活性剤について比較している。非イオン性のC8E4では飽和吸着量近傍までは弾性および粘性がほとんど上昇しないが、イオン性のSDSでは吸着量の小さい領域から徐々に弾性および粘性が上昇することが分かる。これは非イオン性では吸着した状態での相互作用は近距離力に

よるファンデルワールス相互作用であるのに対し、イオン性では遠距離力によるクーロン相互作用であることによると考えられる。



以上のようにスペクトルアナライザーによるデータと吸着のモデルから粘弾性に関する情報を得ることができた。リプロンから粘弾性情報を直接得る研究としてインパクトは大きい。しかしながらスペアナからのデータでは位相情報が失われているため逆フーリエ変換ができないことや、モデルによる解析では、モデル依存という点で限界がある。現在本計画で購入したコリレータを利用して、自己相関関数を求めて、分散方程式を直接解く方法で、より精密な表面粘弾性を評価する研究に取り組んでいる。その後、初期の目的(3)に研究を進める予定である。

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 10 件)

① L M Bergstrom, M Aratono

Synergistic effects in mixtures of two identically charged ionic surfactants with different critical micelle concentrations. *Soft Matter*, 査読有, 72 巻, 2011, 8870–8879

② HH Li, Y Imai, M Yamanaka, Y Hayami, T Takiue, H Matsubara, M Aratono.

Specific counterion effect on the adsorbed

film of cationic surfactant mixtures at the air/water interface. J. Colloid Interface Sci., 査読有、359 卷、2011、189-193

③ H Matsubara, A Onohara, Y. Imai, K Shimamoto, T Takiue, M Aratono.

Effect of temperature and counterion on adsorption of imidazolium ionic liquids at air-water interface. Colloids Surfaces A, 査読有、370 卷、2010、113-119

など

[学会発表] (計 15 件)

① 李 慧慧、今井洋輔、瀧上隆智、松原弘樹、荒殿 誠

界面活性剤混合吸着膜の混和性と吸着エントロピーに及ぼす対イオンの効果

第 63 回コロイドおよび界面化学討論会(2011 年 9 月 9 日、京都大学)

② 今井洋輔、李慧慧、渡辺巖、谷田肇、松原弘樹、瀧上隆智、荒殿誠

表面全反射 XAFS 法を用いたイオン性界面活性剤混合吸着膜における臭化物イオンの水和構造と分子混和性に関する研究

第 14 回 XAFS 討論会 (2011 年 9 月 10 日、岡崎)

など

[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

荒殿 誠 (ARATONO MAKOTO)

九州大学・大学院理学研究院・教授

研究者番号：20175970

(2) 研究分担者

松原 弘樹 (MATSUBARA HIROKI)

九州大学・大学院理学研究院・助教

研究者番号：00372748

(3) 研究分担者

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