

4A03

ミセルおよびベシクルの大きさと構造の磁場制御

(信州大理) 高橋泰輔、伊藤満、矢口裕、○尾関寿美男

【序】 磁場が弱磁性物質の構造や性質に思いのほか大きな影響を及ぼすことがここ10年で分かってきた。¹⁾ 気体分子の固体表面への吸着量は、物理吸着でさえ磁場によって（熱力学的）予想外に大きく変化し、水素や水でさえ吸着相構造に由来する磁性の特殊性や分子-固体間のわずかな電子移動を示唆した。また、体積相転移ゲルであるポリ(N-イソプロピルアクリルアミド)ゲルは磁場による分子吸着や水和の変化によって体積を大きく変化させた。²⁾ 磁束変化による水（含酸素）の構造や性質の変化も示唆されている。³⁾

分子系への磁場効果の代表例は分子の磁場配向である。分子が磁気異方性を有すると磁気配向エネルギー分子軸が磁場に対して配向する。実際には熱エネルギーによる攪乱のため、ある大きさ以上の分子集団の共同的磁場配向が起こる。溶液系において、均一静磁場下ではドメインと溶媒（平衡液）中の分子の化学ポテンシャルが等しくなるようにドメインの大きさや形が変化し、勾配磁場下ではドメインと平衡液の間の密度と磁化率の差によって濃度や構造のゆらぎが変化すると期待される。

本研究では、液液相分離にともなう濃度ゆらぎ、ミセルの大きさや形状、ベシクルの分裂・融合を磁場下で検討した。

【実験】 アニリン/シクロヘキサン/ $Mn(acac)_2$ 混合溶液の相分離温度近傍で磁場を印加しながら光学顕微鏡観察および光散乱測定を行った。また、ヘキサデシルトリメチルアンモニウムブロミド (CTAB) /サリチル酸ナトリウム (NaSal) 混合水溶液の組成を変えて、磁場中で静的光散乱を測定した。ジパルミトイルホスファチジルコリン (DPPC)、オクタデシルジメチルアンモニウムクロリド (DODAC) およびCTAB/SDSベシクルをボルテックス混合と超音波によって調製し、ろ過によって大きさを揃えたのち、45°Cで静磁場を印加した。磁場中で25°Cにしたのち取り出し、粒径分布を動的光散乱と顕微鏡で調べた。ベシクルへの磁場効果を制御するために、アントラセン、テトラセン、ピレンなどの芳香族分子を添加した。一部のベシクルの変形、融合・分裂を磁場中で動的光散乱、静的光散乱、光学顕微鏡および中性子小角散乱を用いて検討した。ハイブリッドマグネット（物材機構；<30T）と超伝導マグネット（<10T）とを用いた。

【結果と考察】

図1にアニリン/シクロヘキサン/ $Mn(acac)_2$ 系に対して4Tの均一磁場を印加したときの光散乱強度の変化を示した。均一磁場の印加によって光散乱強度が増加し、磁場を除くと可逆的に変化することがわかった。この散乱強度の変化は磁場印加によってゆらぎの相関長が増加した結果であると考えられる。また、この系に対して勾配磁場を印加した時には磁気力の働く方向が重力と同方向の時には散乱強度が減少し、重力を弱めるように磁気力が働くときには散乱強度が増加した。これは微小重力実験の結果とも

一致し、磁場による擬似微小重力を用いて濃度ゆらぎが制御できることを示した。

CTAB/NaBr棒状ミセルでは散乱光強度への磁場効果がみられたが、 R_g はNaBr濃度400 mM以外では変化がみられなかった。CTAB/NaSal系の長い棒状～ひも状ミセルでは散乱光強度への磁場効果が顕著にみられ、磁場の印加による R_g の大きな変化も観測された。散乱光強度および R_g の振る舞いはCTAB濃度、NaSal濃度によって大きく異なった。散乱光強度および R_g のこれらの振る舞いは、ミセルの長さ、ミセルの絡まりあい、架橋の存在およびミセルの磁気異方性といったいくつも要因が複雑に関係していると考えられ、さらなる検討が必要である。

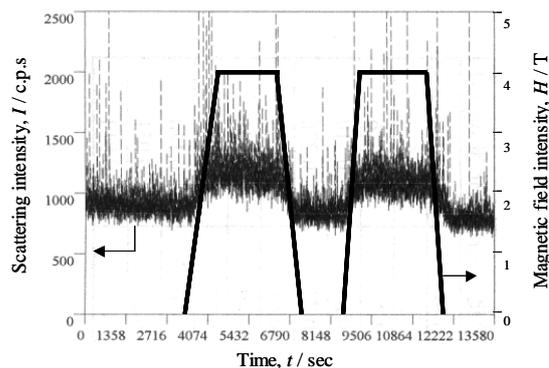


図1. シクロヘキサン/アニリン/Mn(acac)₂系の磁場印加に伴う光散乱強度の変化

CTAB/SDSベシクルやDPPCベシクルは45°C（液晶相温度）で10T以下の静磁場を印加すると偏長楕円体に変形することが、光散乱および中性子小角散乱によって示された。さらに強い磁場（<30T）を1時間印加すると、無添加系のDODACベシクルは初期半径に依存して磁場融合・分裂した。初期半径が30~300nmのベシクルは1時間の磁場印加で、すべて12T付近から融合した。その融合は初期半径が小さければ小さいほど大きくなった。初期半径が800nmと1040nmのベシクルでは磁場強度の増大にもなまって磁場分裂した。初期半径が540nmのベシクルは磁場強度の増大にもかかわらず変化がみられなかった。これらの結果は熱力学的な予測と矛盾しない。

磁気異方性分子を添加すると、ベシクルの磁場融合・分裂が低磁場から起こった。さらに、添加物によって引き起こされた磁場融合は添加物の磁気異方性および形状に依存することがわかった。10Tの静磁場中でピレンを添加したDODACベシクルの静的光散乱からベシクルの変形および融合を観測した。

【結論】 界面活性剤からなる棒状およびひも状ミセルや脂質ベシクルの大きさや構造を磁場によって制御した。光散乱や中性子小角散乱を磁場中で測定した。ミセルやベシクルは磁場によって変形し、それらの回転半径が変化した。ミミズ状ミセルやひも状ミセルの糸まりは引き伸ばされ、ベシクルは楕円体へと歪み、強磁場では融合・分裂した。これらは分子の磁気異方性による配向効果によってもたらされた。10Tの静磁場中でアントラセンを添加したDODACベシクルの磁場融合および分裂を観測した。

【文献】

- 1) 尾関寿美男、谷本能文、山口益弘編著、北澤宏一監修、磁気科学、アイピーシー、2002。 S. Ozeki et al., in Encyclopedia of Surfaces and Colloid Science, ed. A. Hubbard, Marcel Dekker, Vol.3, 3109 and 3120, 2002.
- 2) I. Otsuka and S. Ozeki, *Sci. Tech. Adv. Mater.*, **7**, 327 (2006).
- 3) I. Otsuka and S. Ozeki, *J. Phys. Chem. B*, **110**, 1509 (2006).