

学位論文

多層脂質二重膜の熱揺らぎ と多体効果

**The fluctuations and the many-body effects of
multi lipid-bilayer membrane system**

2014年1月

群馬大学大学院工学研究科

生産工学専攻 05802204 下田和則

目次

緒論	4
参考文献.....	8
1. 基本的な脂質二重膜の性質	10
1.1. 脂質二重膜とは.....	10
1.2. 両親媒性物質.....	10
1.3. スメクチック液晶.....	13
1.4. 脂質二重膜のモデル化.....	13
1.5. 曲率自由エネルギー.....	19
1.6. 孤立膜モデルとそのハミルトニアン.....	20
1.7. 孤立膜モデルの性質.....	21
1.8. まとめ.....	23
参考文献.....	23
2. 多層脂質二重膜のモデルと先行研究に見られるその解析結果	24
2.1. 多層脂質二重膜のハミルトニアン.....	25
2.1.1. 多層脂質二重膜の極小モデル.....	25
2.1.2. ポテンシャル型の膜間相互作用と多層脂質二重膜の標準モデル.....	26
2.2. 膜間相互作用と自由エネルギー.....	28
2.2.1. Self-Consistent Harmonic 近似による極小モデルの自由エネルギーの導出.....	28
2.2.2. ポテンシャル型相互作用の効果の評価：絶対零度近似.....	34
2.3. 多層脂質二重膜における膜揺らぎ.....	35
2.3.1. スメクチック相描像に基づく膜揺らぎの表記.....	35
2.3.2. 微斜面描像に基づく膜揺らぎの表記.....	36
2.3.3. 膜の長波長・低励起エネルギー揺らぎ.....	40
2.4. まとめ.....	41
参考文献.....	42
3. 脂質膜の揺らぎとポテンシャルエネルギー型膜間相互作用	44
3.1. 膜間隔分布関数 inter-membrane distance distribution (IMDD) function に基づく近似.....	44
3.2. Monte-Carlo シミュレーションによる膜間隔分布関数の導出.....	46
3.2.1. Solid-on-Solid(SOS)モデルの検証.....	46
3.2.2. Solid-on-Solid(SOS)モデルによる膜間隔分布関数の計算.....	48

3.3. IMDD に基づく近似の妥当性.....	53
3.4. WGUE 分布関数型の IMDD 関数を用いたポテンシャル型自由エネルギー の変化 Δf の導出.....	55
3.5. シミュレーションを用いたポテンシャル型相互作用による自由エネルギー の変化の確認.....	57
3.6. 多層膜間のポテンシャル型エネルギーによる相分離に対する影響の考察.	62
3.7. まとめ.....	65
参考文献.....	66
4. 溶質溶媒の効果：媒質溶液の濃度揺らぎと膜の熱揺らぎ.....	67
4.1. 媒質溶液の濃度揺らぎを記述するモデル.....	69
4.1.1. 格子溶液モデルによるクラスター構造の表現.....	70
4.2. 連続極限モデルに基づく簡単な解析.....	71
4.3. モンテカルロシミュレーションによる溶液の濃度揺らぎの検証.....	74
4.3.1. シミュレーションモデル.....	74
4.3.2. シミュレーション結果および考察.....	76
4.4. まとめ.....	88
参考文献.....	89
総括.....	90
List of Publications.....	94

緒論

脂質二重膜は両親媒性物質で構成される非常に薄く曲がりやすい膜である。両親媒性物質は頭部と炭化水素鎖から構成される。頭部は電荷を持つため、水との親和性が良い。一方、炭化水素鎖は相対的に水との親和性が悪い。ゆえに、それぞれ親水基と疎水基とも呼ばれている。両親媒性物質は水中でエネルギーを低くするため、疎水基同士を内側に向け親水基を外側に向け、集合体を形成する。両親媒性物質が形作る集合体は、系の温度や溶液の成分、両親媒性物質の種類を変えることで、ミセル、ベシクルやラメラなど様々な形態を取る。

脂質二重膜を形作る両親媒性物質はリン脂質であり、親水基と疎水基の大きさに殆ど差が無いいため平板状の膜構造を作りやすい。脂質二重膜中の両親媒性物質間に働く力は、共有結合やイオン結合のような強い力ではなく、ファンデルワールス力や疎水性相互作用、水素結合や遮蔽された静電斥力などの弱い力であるため、両親媒性物質は膜の中を自由に平行移動したり(側方拡散)、回転したりすることができる。すなわち、脂質二重膜は高い流動性をもち、膜状の「流体」と見なすことができる。この流動性ゆえ、固体粒子や剛体の高分子で構成された膜と違い柔らかく曲がりやすい性質を持つ。流体であるが分子の集積密度は液体と見なせる程度に高いため、面内での伸縮・圧縮が起きにくい。流動性故の柔軟性は面に垂直な方向への容易な変形能として現れ、このため、熱揺らぎにより形状を変化させ易い。この大きな熱揺らぎが脂質二重膜の注目すべき大きな特徴である。

この大きな熱揺らぎは、多様で複雑な脂質二重膜（以後単に脂質膜と表記する）の集合形態を発現させるだけでなく、微小な熱力学的条件の変化によりその集合形態を変化させることも可能にする[1]。多様な集合形態、すなわち、多様な形状をとることができる、また、その形態が熱力学的条件という環境条件に敏感である、という性質は、スマート材料、インテリジェント材料の持つべき重要な性質である。このように新素材のベースとして有望な性質を脂質膜に与えている熱揺らぎであるが、一方で、脂質膜の内部構造とその集合形態の関係を曖昧にしている。揺らぎが大きすぎるため、脂質膜のどのような内部構造が、その集合形態形成の鍵となっているかがわかりにくいのである。臨界現象で知られているように、大きな熱揺らぎは、微細な構造の違いを塗りつぶしてしまい、「少数の重要な構造的特徴」がその熱的な性質を支配している状態を作り出す。脂質膜系における熱揺らぎの支配力は、臨界現象の場合の熱揺らぎほど強くないが、十分な大きさをもっていると考えられる。このため、「少数の重要な特徴的構造」以外の内部構造には、集合形態が鈍感になり、集合形態の

構造の予測を困難にしていると考えられる。逆に見ると、熱的な性質を支配する「少数の重要な構造的特徴」、言い換えると普遍的な性質、を見つけ出すことができれば、集合形態の予言が容易になると考えることもできる。この普遍的性質の追求は、脂質膜系の集合形態のコントロールという応用科学的な側面からだけでなく、熱揺らぎの意味の理解を深めるという基礎科学的な視点からも興味深い。

本論文では、脂質膜の大きな熱揺らぎが導き出す普遍性に注目する。多様性を引き出す効果として、“膜間に働く相互作用”と“膜が浸漬されている媒質溶液”を考慮する。脂質膜系は単純に脂質膜のみで構成されているのではなく、電解質溶液のような水溶液（媒質溶液と呼ぶことにする）と脂質膜とで構成されている。脂質膜が熱的に揺らぐように、媒質溶液にも熱揺らぎが生じる。この熱揺らぎも、脂質膜の集合形態に影響を与えると考えられる。脂質膜の熱揺らぎという単一視点からの理解を進めるためには、媒質溶液の揺らぎも脂質膜の揺らぎに還元されることが好ましい。このような視点から、媒質溶液の揺らぎを考察することを試みる。

膜の密度が十分小さく膜境界部分を支える支持体がないときは、脂質膜はベシクル状の形状をとる。膜の密度が大きくなると、平面状の膜が積層した多層脂質二重膜構造をなすようになる。熱揺らぎが導き出す普遍性を議論するにはこの多層膜系が便利である。その理由は、多層脂質二重膜が、2次元空間中の配向性紐系の3次元バージョンになっているからである。典型的な配向性紐系として、結晶微斜面系が知られている。結晶微斜面はステップと呼ばれる一方向に配向した互いに交差しない紐状励起の集団が2次元平面上に並んだものと見なすことができる[2]。このステップ系は大きな熱揺らぎを持つため、系の詳細によらない種々の普遍性を示す[3-5]。この普遍性は精密な解析には非常に重要なものになる。脂質多層膜はこのステップ系の3次元への自然な拡張と考えることができるので、ステップ系の解析手法が転用可能と期待出来る。

多層膜系の理論研究は、孤立した平均として平板な一枚の膜の理論モデル（本論文では孤立膜モデルと呼ぶことにする）構築から始まる。孤立膜モデルの構築は Helfrich および Brochard と de Gennes により行われた。膜の厚さに比べて非常に長波長の性質に注目することにして、膜内部の構造に依存しない厚みのない、平均として平らな一枚のモデルを想定した[6-8]。孤立膜モデルでは膜の形状と自由エネルギーは曲げ剛性のみで表すことができる。すなわち、孤立膜モデルにおける、「少数の重要な構造的特徴」は、曲げ剛性の値ということになる。孤立膜モデルの膜の変形幅を調べることで熱揺らぎを評価することができる。結果、孤立膜モデルは常温程度で非常に変形幅が大きくなり、熱揺らぎに敏感であることが確認できている。

多層膜の理論モデルは、この孤立膜モデルを積層した形で構築されている。膜間には脂質膜系の多様性を担う膜間相互作用が働いている。膜間相互作用としては、非交差条件と、ポテンシャル型相互作用を考えることができる。非交差条件とは膜と膜とが交わらない条件であり、Helfrich によってその多体効果としての重要性が指摘された[9]。非交差条件の脂質膜系の単位体積あたりの自由エネルギーに対する寄与を Self-Consistent Harmonic 近似[10]を使い解析すると、膜密度の3乗の項として現れる事がわかっている。非交差条件のみを考慮した多層膜系のモデルを、本論文では「極小モデル」と呼ぶことにする。

膜密度の3乗という次数は、通常、一体近似では導出されないべき次数である。揺らぎを無視した近似では、エネルギー的な寄与がないことより非交差条件は無視出来ることになる。この視点からすると、密度の3乗の寄与は大変大きなものであることになる。非交差条件が無視出来ない理由は、脂質膜揺らぎが大変大きいので、高い頻度で膜は互いに衝突し、そのため、大きなエントロピーロスが生じるからである。一方、平均場的な Landau 展開に従えば、2乗のべきをもつ項が現れることになる。しかし、密度の3乗の項はこれに比べると小さい。Landau 展開では、膜間の衝突の効果を過小評価しすぎている。その理由は、非交差条件が単純なエネルギー的な条件ではないことに起因する。大きな熱揺らぎをもつ系では多少のエネルギー的損失は揺らぎによるエントロピー利得によりカバーされてしまう。そのため、物質の分布は一樣であると考えることができ、「密度に比例する一樣なポテンシャル中の熱力学」を考えればよいことになり、2乗の項が現れる。しかし、非交差条件は、大きさ無限大のポテンシャルの壁が存在することに相当するので、エントロピー利得によるカバーがきかない。また、壁の位置が大きく揺らいでいるので、脂質膜の分布は一樣ではない。つまり、他の膜の存在位置を強く意識した解析、すなわち、多体効果を考慮した解析が必要となる。

ポテンシャル型の相互作用には水合力、ファンデルワールス力、静電斥力がある。これらの相互作用は、膜間隔を平均位置に固定して評価されてきた（本論文では「絶対零度近似」と呼ぶ）。そのため、自由エネルギーはポテンシャルのもつパラメータに強く依存する。このことは、膜の集合形態はポテンシャルの性質に敏感であることを意味する。しかし、膜間隔を平均位置に固定して考えたポテンシャルの評価方法は、脂質膜の熱揺らぎを完全に無視した評価方法である。大きな脂質膜の熱揺らぎのため、膜の位置は平均位置から大きく揺らぎ、そのため、ポテンシャルの効果は平均化されると考えられる。たとえ、ポテンシャル力の働く距離が短距離であっても、大きな熱揺らぎのため、多層膜の間隔はポテンシャル型相互作用が作用する短距離になる可能性があり、膜揺らぎを無視することは適当ではないと考える。本論文ではこの欠点を改善する

理論を構築した。極小モデルの自由エネルギーの導出で分かったことは、大きな熱揺らぎを考慮するときには常に多体効果も考慮しなければならないということである。多体効果と大きな熱揺らぎの双方を考慮する方法として、極小モデルの膜間隔分布関数を用いる方法を考案した。膜間隔分布関数は解析計算で導き出すことが難しいため、シミュレーションにより導出を行った。導出した膜間隔分布関数を使い、ポテンシャル型相互作用の自由エネルギーへの寄与を評価した。ポテンシャル型相互作用は静電斥力や水和力、ファンデルワールス力が考えられるが、今回は遮蔽された場合の静電斥力と、ファンデルワールス力について解析を行った。水和力は、その伝達距離が非常に短いので、非交差条件に繰り込まれてしまうと想着て、無視した。その結果、この2つのポテンシャル型相互作用は、ともに、単位体積あたり膜密度の4乗に比例する自由エネルギーの寄与があることがわかった。この大きさは非交差条件の効果よりは小さいが、決して無視できるものではないといえる。また、膜密度の4乗の効果はポテンシャル型相互作用の形によらないものであり、普遍的な性質であることがわかった。絶対零度近似で示されたような、強いポテンシャル形状依存性は表れないという結論が得られた。

前述のように、脂質膜自身の熱揺らぎとは別に、もう一つ考えるべき熱揺らぎとして、媒質溶液の濃度揺らぎがある。多層脂質二重膜は「膜と溶液よりなる系」であるにも関わらず、膜が浸漬している液体、媒質溶液については考慮されてきていない。つまり、構造をもたない、「真空」と同等に扱ってきた。だが、脂質膜の媒質溶液には、多数のイオンや高分子が溶解しており、媒質溶液の構造は脂質膜の性質を考える上で無視出来ない。媒質溶液の濃度揺らぎの影響としては、de Gennesにより、高分子鎖に対する効果が議論されている[11]。de Gennes は、濃度揺らぎは高分子鎖にとって実効的な引力相互作用として寄与することを予言している。吸着子のある結晶の微斜面の熱統計力学的な研究においても[12,13]、濃度揺らぎの効果は、微斜面の熱揺らぎに強く影響を与え、その効果によりステップバンチングを引き起こすと報告されている[14-17]。微斜面は多層脂質二重膜の2次元版と考えることができるので、微斜面と多層脂質二重膜との類似性を考慮すれば、媒質溶液の濃度揺らぎが多層脂質二重膜系に大きな影響を与えると推察される。

本論文では、媒質溶液の濃度揺らぎに注目し、それが、脂質膜の揺らぎに与える効果について考えた。簡単のため、多層膜のモデルは、膜間のポテンシャル型の相互作用は考慮せず、従って極小モデルを用いて考え、媒質溶液の成分は2成分とした。媒質溶液の成分の1つが脂質膜に引きつけられる性質を持つとき、その成分の分子は膜の表面に吸着するため、空間的に濃度の不均一性が生じる。この効果を「吸着効果」と呼ぶことにした。一方、熱揺らぎによって

媒質溶液にはクラスター構造が発生する。脂質膜によって区切られた領域ではクラスターは、異方的な成長になると考えられる。クラスターを分断するには、エネルギーが必要なため、膜の表面張力が増加する。この効果を「クラスター分断効果」と呼ぶことにした。吸着効果とクラスター分断効果の2つをそれぞれ解析することにより、媒質溶液の濃度揺らぎが脂質膜揺らぎに与える影響を議論した。解析の結果、吸着効果によるエネルギーは膜揺らぎを増大させることがわかった。確認のためシミュレーションを行い、膜の変形幅を測定し、吸着効果が膜の揺らぎを増幅することを確認した。吸着効果は実効的な負の表面張力を引き起こし、膜揺らぎを強めると考えられることを示した。クラスター分断効果による表面張力は膜の揺らぎを抑制する。シミュレーションで確認した結果は、クラスター分断効果が要求するエネルギーにより膜揺らぎは抑えられ、異方的なクラスター構造が生み出されるというものであった。

以上の結果より、一枚の脂質膜は揺らぎ易いが、多層膜になると非交差条件により揺らぎが制限される。しかし、それぞれの膜は膜間の隙間で十分に形状を揺らがせるため、膜間に働くポテンシャル相互作用の効果は、ポテンシャルの形状に鈍感な形でしか現れないことがわかった。さらに媒質溶液の濃度ゆらぎを考慮すると、脂質膜の熱揺らぎを増大させる吸着効果と抑制するクラスター分断効果という2つの競合する効果が現れることがわかった。この効果は、実効的な表面張力として考えることができる。表面張力の存在は、脂質膜の集合形態に大きな影響を与える。このことは、媒質溶液の性質は、脂質膜それ自身の性質よりも集合形態への影響度が高い可能性を示している。

参考文献

- [1] Micelles, Membranes, Microemulsions and Monolayers, edited by W.M. Gelbart, A. Ben-Shaul and D. Roux (Springer-Verlag, New York, 1994)
- [2] C. Rottman and M. Wortis, Phys. Rep. 109(1984) 59.
- [3] C. Jayaprakash, W.F. Saam and S. Teitel, Phys. Rev. Lett. 50 (1983) 2017.
- [4] T. Yamamoto, Y. Akutsu and N. Akutsu, J. Phys. Soc. Jpn. 57 (1988) 453.
- [5] Y. Akutsu, N. Akutsu and T. Yamamoto, Phys. Rev. Lett. 61 (1988) 424.
- [6] W. Helfrich: Z. Naturforsch. C 28 (1973) 693.
- [7] F. Brochard and F. Lennon: J. Phys. (Paris) 36 (1975) 1035.
- [8] F. Brochard, P. G. de Gennes, and P. Pfeuty: J. Phys. (Paris) 37 (1976) 1099.
- [9] W. Helfrich, Z. Naturforsch. 33a (1978) 305.
- [10] T. Nattermann, J. Physique 43 (1982) 631.

- [11] P. G. de Gennes, *J. Phys. Lett.(Paris)* 37 (1976) L59.
- [12] E. E. Gruber and W. W. Mullins, *J. Phys. Chem. Solids* 28 (1979) 6549.
- [13] C. Misbah, O. Pierre-Louis and Y. Saito, *Rev. Mod. Phys.* 82 (2010) 981.
- [14] N. Akutsu, Y. Akutsu and T. Yamamoto, *Prog. Theor. Phys.* 105 (2001) 361.
- [15] N. Akutsu, Y. Akutsu and T. Yamamoto, *Phys. Rev. B* 64 (2001) 085415.
- [16] N. Akutsu, Y. Akutsu and T. Yamamoto, *Phys. Rev. B* 67 (2003) 125407.
- [17] N. Akutsu, H. Hibino and T. Yamamoto, *e-J. Surf. Sci. Nanotech* 7 (2009) 39.

1. 基本的な脂質二重膜の性質

脂質二重膜は非常に多彩な性質があるが、逆に脂質二重膜の構造に由来しない性質に着目したい場合、余計な性質を削ぎ落したモデルが必要となる。そのため、膜の厚さに比べて長波長の性質に注目し、膜内部の構造に依存しない平均として平らな一枚の脂質二重膜のモデルを考える。このモデルは一枚の脂質二重膜の最低限の性質を示し、「孤立膜モデル」という。第1章では本論文における解析の基本となる孤立膜モデルについて説明する。

1.1. 脂質二重膜とは

脂質二重膜は生体内で多く見られ、細胞の微少組織などでも様々に見ることができる。例えば、細胞膜は代表例であり、細胞の外界と内界を区切る膜となる。細胞内においては核膜、チトクロム、ストロマ等沢山の組織において見ることができる。神経細胞におけるミエリン鞘や、ゴルジ体においては何層も脂質二重膜が重なった多層膜を見ることができる。生体内の主な働きは物質の輸送や選択的取り込み、吐き出し、物質の合成等様々である。このように多様な機能を持つ生物には非常に重要な物質である。一般的な固体（結晶）や剛直な高分子と違い、脂質二重膜は柔らかく曲がりやすい性質を持つ。これは膜の構成要素である脂質分子間に作用する力が、共有結合やイオン結合のような強い力ではなく、ファンデルワールス力や疎水性相互作用、水素結合や遮蔽された静電斥力などの弱い力だからである。膜の構成物質は膜の中を平行移動したり(側方拡散)、回転したりすることができるのも特徴である[1]。

1.2. 両親媒性物質

この様な性質を生み出す脂質二重膜の基本構造となるリン脂質は両親媒性物質である。両親媒性物質とは水酸基などからなる水との親和性が高い親水基と炭素鎖が多く水との親和性が低い疎水基と呼ばれる部分からなる。親水基が水との親和性が高いのは極性をもつからであり極性基とも呼ばれる。疎水基は親水基に比べ相対的に極性が低いいため水との親和性が低くなる。また、炭素鎖が長い場合は立体障害が大きくなる。Fig.1-1 に代表的なリン脂質分子であるレシチンを示してある。

水だけの様な 1 成分のみの溶液において、両親媒性物質を拡散させていく

と濃度により様々な会合体を作る。臨界ミセル濃度と呼ばれる濃度までは、自由に両親媒性物質は拡散しているが、臨界ミセル濃度を超えると集合して、Fig1-2(a)のような単一膜のミセルを作り始める。更に濃度を上げていくと、集合体の形状は Fig1-2(c)や(d)のような二重膜のベシクルや多層膜のラメラ等様々な相へと変化する。両親媒性物質がこのような膜状の構造を作るのは、疎水基に水に触れるのを避け外側には親水基を配置することによって、エネルギー的損失を減らすためである。疎水基である炭化水素鎖を1本だけもつ両親媒性分子の場合、親水基と疎水基の面積には差があるため、膜状構造は自発的に曲がりやすくなる（自発曲率）。そのため、ベシクルやミセルなどは球状になり易い。しかし、リン脂質は二本の炭化水素鎖を持つため、極性基と非極性基の大きさにほとんど差が無い。そのため、自発曲率が低く平面状の二重膜を形成できる性質がある。脂質二重膜は一枚膜ではベシクル状であるが、境界部分に脂質分子を吸着する物質を配置した場合平板状の形状を形成することもできる。また、多層膜ではラメラに相当する平面状に広がった膜が積層した構造を形成することができる。

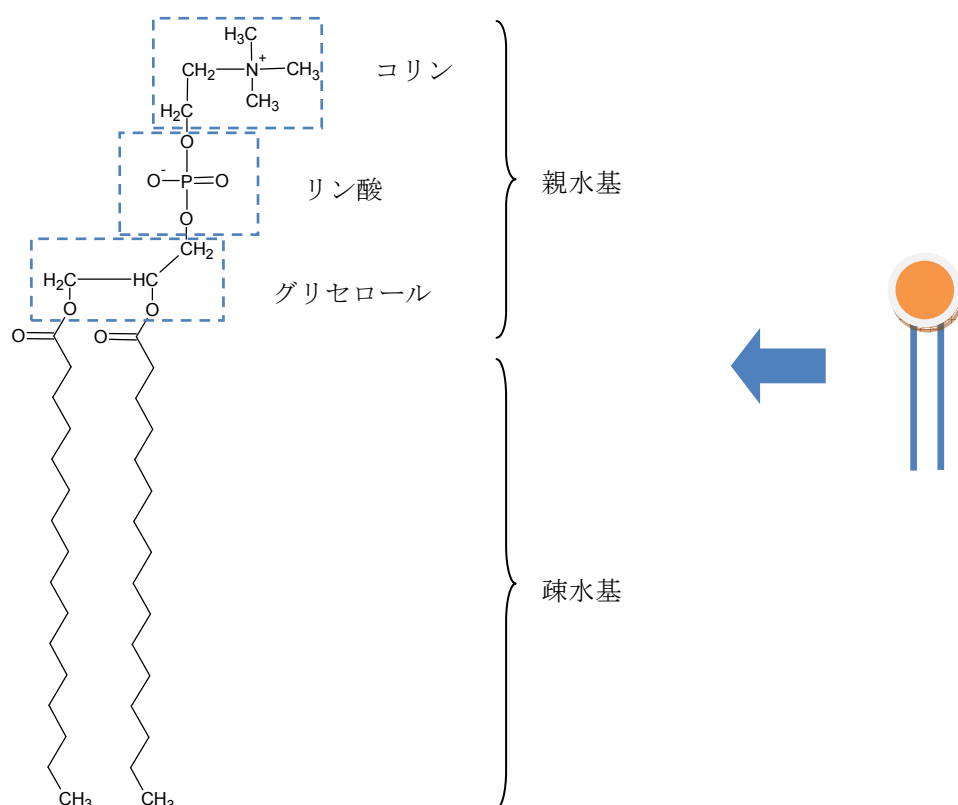


Fig. 1-1 レシチン分子

右図はリン脂質分子のモデル。左が分子構造。リン酸とコリンの部分はそれぞれプラスとマイナスに荷電しており、極性が高く水との親和性が良い。対して、炭化水素鎖は相対的に水との親和性が低い。

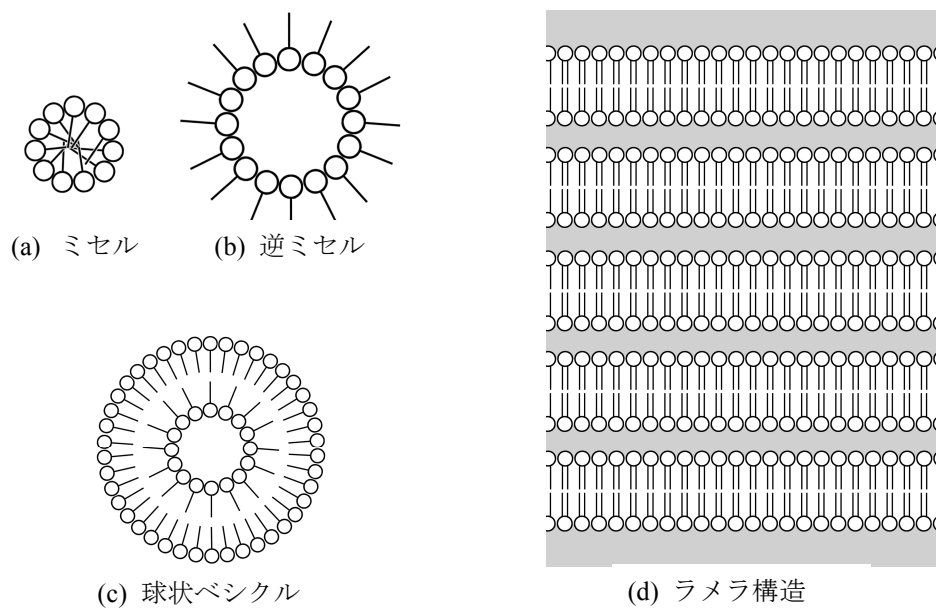


Fig. 1-2 両親媒性物質による集合体の種々の形状

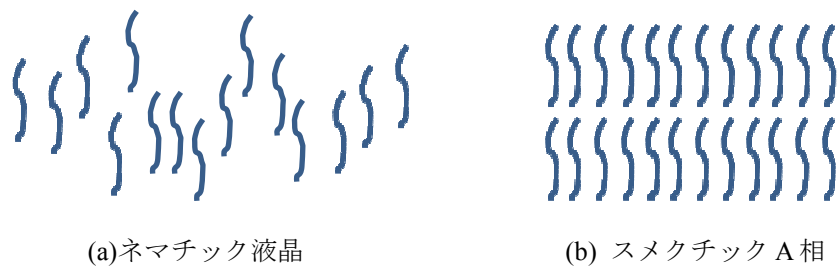


Fig. 1-3 液晶の形態

(a)は向きの秩序があるが、重心の秩序はない。(b)は向きの秩序と重心位置の秩序の両方を持ち、層状になる。

1.3. スメクチック液晶

液晶とは液体と結晶の性質を併せ持つ物質の総称である。結晶は、規則正しく秩序構造があり、回転対称である。一方、棒状分子からなる液晶にはおおまかに2つの秩序があるとされ、ひとつは向きの秩序を持ち、重心位置の秩序は持たない構造である。これはネマチック液晶と呼ばれる(Fig.1-3(a))。一方、分子の重心が完全にランダムではなく、ある方向に周期性を持っているものは、スメクチック液晶よばれ、液晶が層になったような構成をする(Fig.1-3(b))。特に棒状分子が層に対して垂直に配列しているものは、スメクチック A 相と呼ばれる。液晶は温度変化や溶媒の変化により、棒状分子の構造が変化したり、秩序構造が乱れたりすると様々な相や相転移を見せることで知られており、盛んに研究が行われている対象の一つである。一定の周期を持つため、積層した平板状脂質二重膜（多層脂質二重膜）はこのスメクチック A 相と見なすこともできる。液晶の研究は19世紀の終わり頃から行われており、過去50年ほどではVertogen[3]や de Gennes[4]により、スメクチック A 相の研究が行われ、この思想が脂質二重膜の研究にも反映されるようになった。

1.4. 脂質二重膜のモデル化

液晶分野の研究成果を用いて脂質二重膜をモデル化する取り組みが行われた[6-8]。それは次の図のように3次元空間中の2次元平面として液晶を考える思想である。

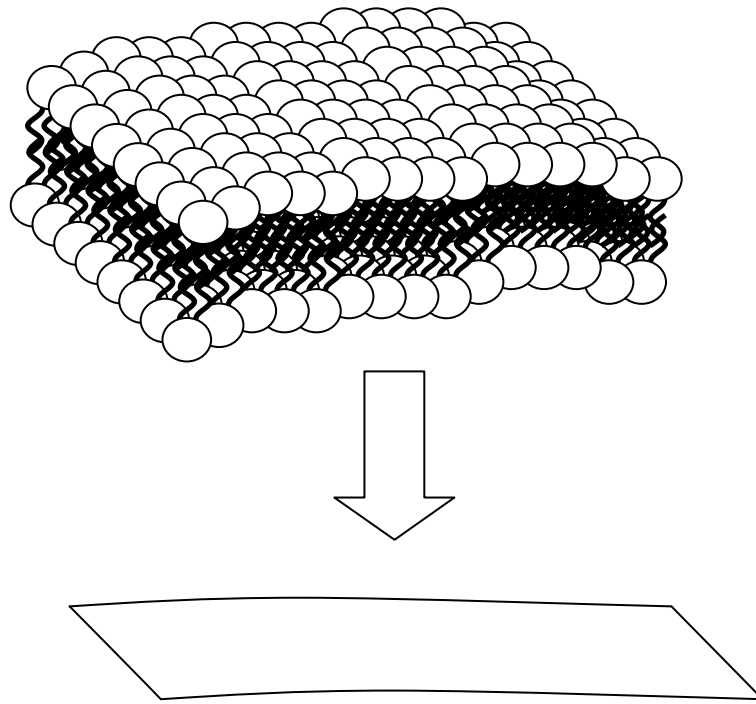


Fig.1-4 脂質二重膜のモデル化

長波長で考えるため3次元中の2次元平面と粗野化している。

スメクチック液晶は、一定方向に密度周期があるため、粗視化してみると、液晶層を膜の層として捉えることができる。この膜をスメクチック膜と呼ぶ。このスメクチック膜は、流動性があり非常に柔らかく曲がりやすい特徴がある。膜のエネルギーに関係するのは、スメクチック膜に対して平行方向の分子の移動と、垂直方向への位置変化である。前者は膜分子の圧縮具合に関係し、後者は膜の縦方向の変形に関係する。両親媒性物質を提供する巨大なりザーバーが系に接していると仮定して考えると、膜を構成する両親媒性物質は最適な密度まで自然に凝集すると考えられる。膜分子が占める面積を Σ とすると、最適な密度のときの平らな膜の分子あたりの自由エネルギー f_{m0} は最小値をとるため、

$$\frac{\partial f_{m0}}{\partial \Sigma} = 0 \quad (1.1)$$

となる。この時の膜分子が占める面積を Σ_0 とする。膜分子は最適な密度を超えた場合は、 Σ_0 からのずれに伴うエネルギーの変化

$$\Delta f_{m0} = \frac{1}{2} \frac{\partial^2 f_{m0}}{\partial \Sigma^2} (\Sigma - \Sigma_0)^2 \quad (1.2)$$

が発生する。このエネルギーの変化は分子間斥力に打ち勝つ程度でなくてはな

らないため非常に大きなものである。一方、この面に平行な方向の圧縮・膨張に伴うエネルギー変化と垂直方向への変形のエネルギー変化を比べた場合圧倒的に後者の方が低い。そのため、垂直方向への変形は非常に少ないエネルギーでエントロピーが稼げることになる。故に膜の形状は垂直方向に変化しやすく熱揺らぎに敏感となる。この垂直方向への変形は曲げモード、曲率モードとして知られ、このようなモードに対応した自由エネルギーを曲率自由エネルギーと呼ぶ。実際の膜の変形は、有限の厚さがあるため体積と曲率の両方が変化する。しかし、波長が膜の厚さよりも遥かに長い長波長のスケールにおける変形を考えれば、膜の厚さほぼ無いものと考えられる。したがって、スメクチック膜は3次元空間中で、厚みのない2次元の膜として考えることができ、系が巨大なリザーバーに接している場合は、単位面積あたりの自由エネルギー変化がないので表面張力を考えなくてよくなり、結果垂直方向への変形エネルギーのみ考えれば良くなる[5-8]。結局、3次元空間において、1枚のスメクチック膜を表す場合を考えるには、空間サイズが L^3 だとして、膜の厚さ δ が L に比べて十分小さい場合、Fig.1-5のように膜の形を曲面として捉えることができる。

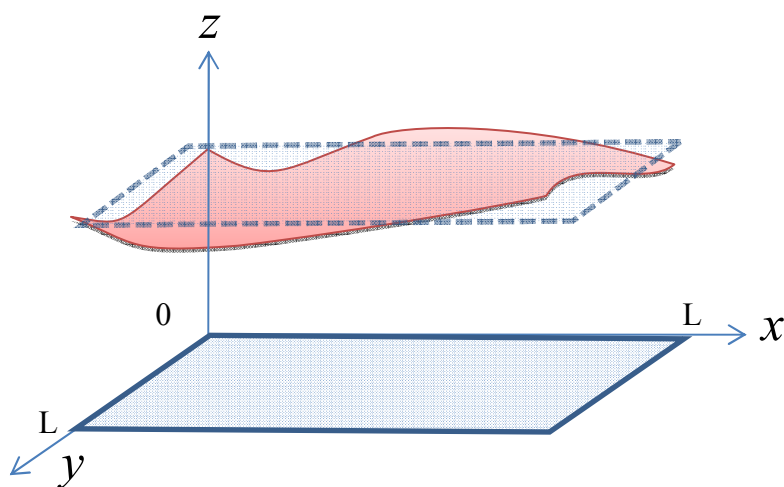


Fig.1-5 一枚膜の揺らぎモデル

斜線の平板は平均の形、太線の平板はXY平面に射影した膜の形状

前述のように、脂質二重膜の場合、面の変形に伴う自由エネルギー増加は面積に依存せず、面の曲がり具合に依存する。曲がり具合を示す幾何学量が曲率である。前述の曲率自由エネルギーは、面の変形による自由エネルギー変化を、曲率を用いて記述することで求められる。曲率自由エネルギーを議論する前に、参考文献9に基づき曲率と面の形状との関係について説明する。

助変数表示 $x = f(u, v), y = g(u, v), z = h(u, v)$ を用いて膜の位置をベクトル $\mathbf{r}(u, v)$ とした場合、 u と v がそれぞれ x と y に等しく、膜の高さが $z = h(x, y)$ であれば、膜の形は以下の形で表すことができる。

$$\mathbf{r} = (u, v, h(u, v)) = (x, y, h(x, y)) \quad (1.3)$$

これは曲面のモンジュ表示と呼ばれる形式である。

このときの、二点 (u, v) と $(u + du, v + dv)$ における距離 ds を \mathbf{r} を用いて記述すると、

$$(ds)^2 = (d\mathbf{r})^2 = (\mathbf{r}_u du + \mathbf{r}_v dv)^2 \quad (1.4)$$

である。ここで $\mathbf{r}_u = \frac{\partial \mathbf{r}}{\partial u}$ 、 $\mathbf{r}_v = \frac{\partial \mathbf{r}}{\partial v}$ は曲面上の2つの接線ベクトルである。2つの

接線ベクトルから接平面が決まり、接平面の方程式は $d\mathbf{r} \cdot \hat{\mathbf{n}} = 0$ となる。ここで $\hat{\mathbf{n}}$ は位置 (u, v) における法線ベクトルである。法線ベクトルは外積

$$\hat{\mathbf{n}} = \frac{\mathbf{r}_u \times \mathbf{r}_v}{|\mathbf{r}_u \times \mathbf{r}_v|} \quad (1.5)$$

で与えられる。

(1.4)を曲面の幾何学における第1基本形式で表すと以下のようなになる。

$$\begin{aligned} (ds)^2 &= \mathbf{r}_u \cdot \mathbf{r}_u (du)^2 + 2\mathbf{r}_u \cdot \mathbf{r}_v du dv + \mathbf{r}_v \cdot \mathbf{r}_v (dv)^2 \\ &= E_1 (du)^2 + 2F_1 du dv + G_1 (dv)^2 \end{aligned} \quad (1.6)$$

各係数は、第1基本形式の係数または第1基本量と呼ばれ、

$$\begin{aligned} E_1 &= \mathbf{r}_u \cdot \mathbf{r}_u \\ F_1 &= \mathbf{r}_u \cdot \mathbf{r}_v \\ G_1 &= \mathbf{r}_v \cdot \mathbf{r}_v \end{aligned} \quad (1.7)$$

である。曲面の面積要素は、次のように第1基本量を用いて書かれる。 $d\mathbf{r}_u, d\mathbf{r}_v$ を二辺とする平行四辺形の面積要素 dA は

$$dA = |\mathbf{r}_u \times \mathbf{r}_v| du dv \quad (1.8)$$

となる。ここで、 $|\mathbf{r}_u \times \mathbf{r}_v|^2$ は第1基本量を用いて

$$\begin{aligned} |\mathbf{r}_u \times \mathbf{r}_v|^2 &= (\mathbf{r}_u \cdot \mathbf{r}_u)(\mathbf{r}_v \cdot \mathbf{r}_v) - (\mathbf{r}_u \cdot \mathbf{r}_v)^2 \\ &= E_1 G_1 - F_1^2 \end{aligned} \quad (1.9)$$

となる。ここではモンジュ形式なので $\mathbf{r}_u = \mathbf{r}_x = (1, 0, h_x)$ かつ $\mathbf{r}_v = \mathbf{r}_y = (0, 1, h_y)$ である。

また $h_x = \frac{\partial h}{\partial x}, h_y = \frac{\partial h}{\partial y}$ である。このとき、 dA は

$$dA = \sqrt{1 + h_x^2 + h_y^2} dx dy \quad (1.10)$$

となり、法線ベクトル \hat{n} は

$$\begin{aligned} \hat{n} &= \frac{\mathbf{r}_u \times \mathbf{r}_v}{|\mathbf{r}_u \times \mathbf{r}_v|} = \frac{\mathbf{r}_x \times \mathbf{r}_y}{|\mathbf{r}_x \times \mathbf{r}_y|} \\ &= \frac{\hat{z} - h_x \hat{x} - h_y \hat{y}}{\sqrt{1 + h_x^2 + h_y^2}} \end{aligned} \quad (1.11)$$

となる。 $\hat{x}, \hat{y}, \hat{z}$ は各座標軸の単位ベクトル。(1.6)式で与えられる曲面上の曲線 $\mathbf{r} = \mathbf{r}(u(s), v(s))$ を考えたとき、この曲線の曲率は

$$\kappa_f = \left(\frac{d^2 \mathbf{r}}{ds^2} \right) \cdot \hat{n} \quad (1.12)$$

で定義される。 $\left(\frac{d^2 \mathbf{r}}{ds^2} \right)$ を u, v を使って書き直すと、

$$\left(\frac{d^2 \mathbf{r}}{ds^2} \right) = \left(\frac{d^2 u}{ds^2} \right) \mathbf{r}_u + \left(\frac{d^2 v}{ds^2} \right) \mathbf{r}_v + \left(\frac{du}{ds} \right)^2 \mathbf{r}_{uu} + \left(\frac{dv}{ds} \right)^2 \mathbf{r}_{vv} + 2 \left(\frac{du}{ds} \right) \left(\frac{dv}{ds} \right) \mathbf{r}_{uv} \quad (1.13)$$

$$\text{ちなみに } \mathbf{r}_{uu} = \frac{\partial^2 \mathbf{r}}{\partial u^2}, \mathbf{r}_{uv} = \frac{\partial^2 \mathbf{r}}{\partial u \partial v}, \mathbf{r}_{vv} = \frac{\partial^2 \mathbf{r}}{\partial v^2}$$

(1.7)、(1.13)を(1.12)に代入し、 $\hat{n} \cdot \mathbf{r}_u = \hat{n} \cdot \mathbf{r}_v = 0$ を用いると、

$$\begin{aligned} \kappa_f &= \left[\left(\frac{du}{ds} \right)^2 \mathbf{r}_{uu} + \left(\frac{dv}{ds} \right)^2 \mathbf{r}_{vv} + 2 \left(\frac{du}{ds} \right) \left(\frac{dv}{ds} \right) \mathbf{r}_{uv} \right] \cdot \hat{n} \\ &= \frac{L_2 (du)^2 + 2M_2 dudv + N_2 (dv)^2}{(ds)^2} \\ &= \frac{L_2 (du)^2 + 2M_2 dudv + N_2 (dv)^2}{E_1 (du)^2 + 2F_1 dudv + G_1 (dv)^2} \end{aligned} \quad (1.14)$$

となる。ここで、 $L_2 (du)^2 + 2M_2 dudv + N_2 (dv)^2$ は第2基本形式と呼ばれ、各係数は、第2基本形式の係数または第2基本量といい、

$$\begin{aligned} L_2 &= \mathbf{r}_{uu} \cdot \hat{n} \\ M_2 &= \mathbf{r}_{uv} \cdot \hat{n} \\ N_2 &= \mathbf{r}_{vv} \cdot \hat{n} \end{aligned} \quad (1.15)$$

である。 $E_1, F_1, G_1, L_2, M_2, N_2$ は u, v で記述された2次元平面の領域を3次元空間

の $h(u, v)$ に伸張させ湾曲させて合わせた場合の、伸びや歪みの度合いである。(1.12)の曲率の中で、最小・最大を取る曲率を主曲率といい、これを求めるために、曲面上にある単位ベクトル $\hat{a} = l\mathbf{r}_u + m\mathbf{r}_v$ を考える。 $|\hat{a}|$ は単位ベクトルなので $|\hat{a}|^2 = E_1 l^2 + 2F_1 lm + G_1 m^2 = 1$ 。このベクトルを接ベクトルとする曲線の曲率は

$$\kappa_f = L_2 l^2 + 2M_2 lm + N_2 m^2 \quad (1.16)$$

と書くことができる。単位ベクトル \hat{a} の方位をいろいろと変えたときの、曲率の最小値最大値を求めるために $\hat{a}^2 = E_1 l^2 + 2F_1 lm + G_1 m^2 = 1$ の条件下での最小・最大問題を解く。条件付きの最小・最大条件を求めるために、これにラグランジュの未定定数 γ を導入した次式で示される $\tilde{\kappa}$ の極値を調べる。

$$\tilde{\kappa} = L_2 l^2 + 2M_2 lm + N_2 m^2 - \gamma(E_1 l^2 + 2F_1 lm + G_1 m^2) \quad (1.17)$$

$\partial\tilde{\kappa}/\partial l = \partial\tilde{\kappa}/\partial m = 0$ とおくと、2つの方程式が得られる。

$$\begin{aligned} (L_2 - \gamma E_1)l + (M_2 - \gamma F_1)m &= 0 \\ (M_2 - \gamma F_1)l + (N_2 - \gamma G_1)m &= 0 \end{aligned} \quad (1.18)$$

$(l, m) \neq 0$ でなければならないので γ は次の条件式を満たさなければならない。

$$(E_1 G_1 - F_1^2)\gamma^2 + (E_1 N_2 + G_1 L_2 - 2F_1 M_2)\gamma + L_2 N_2 - M_2^2 = 0 \quad (1.19)$$

この解を $\gamma = \kappa_a, \kappa_b$ とすると、解と係数の関係より

$$H = \frac{1}{2}(\kappa_a + \kappa_b) = \frac{E_1 N_2 + G_1 L_2 - 2F_1 M_2}{2(E_1 G_1 - F_1^2)} \quad (1.20)$$

$$K = \kappa_a \kappa_b = \frac{L_2 N_2 - M_2^2}{E_1 G_1 - F_1^2} \quad (1.21)$$

となる。また、(1.18)式の解である γ の値 κ_a, κ_b の一つが κ_f の最小値でもう一つが最大値であることが分かる。(1.20)を平均曲率 H といい、(1.21)をガウス曲率 K という。

モンジュ表示で、平均曲率 H とガウス曲率 K を表すには、まず第1、2基本量を(1.7), (1.11), (1.15)と、 $\mathbf{r} = x\hat{x} + y\hat{y} + h(x, y)\hat{z}$ から、以下のように書き直す。

$$E_1 = 1 + h_x^2$$

$$F_1 = h_x h_y$$

$$G_1 = 1 + h_y^2$$

$$L_2 = \frac{h_{xx}}{\sqrt{1 + h_x^2 + h_y^2}} \quad (1.22)$$

$$M_2 = \frac{h_{xy}}{\sqrt{1+h_x^2+h_y^2}}$$

$$N_2 = \frac{h_{yy}}{\sqrt{1+h_x^2+h_y^2}}$$

また $h_{xx} = \frac{\partial^2 h}{\partial x^2}$, $h_{yy} = \frac{\partial^2 h}{\partial y^2}$, $h_{xy} = \frac{\partial^2 h}{\partial x \partial y}$ である。これを持ちいて、

$$H = \frac{(1+h_x^2)h_{yy} + (1+h_y^2)h_{xx} - 2h_x h_y h_{xy}}{2\sqrt{(1+h_x^2+h_y^2)^3}} \quad (1.23)$$

$$K = \frac{h_{xx}h_{yy} - h_{xy}^2}{(1+h_x^2+h_y^2)^2} \quad (1.24)$$

となる。ほぼ平らな面の場合、すなわち $h_x \ll 1, h_y \ll 1$ の場合には平均曲率とガウス曲率は

$$H \approx \frac{1}{2}(h_{xx} + h_{yy}) \quad (1.25)$$

$$K \approx h_{xx}h_{yy} - h_{xy}^2 \quad (1.26)$$

と近似することが可能である。

1.5. 曲率自由エネルギー

1.4 で議論した曲率と面の形状の性質を基に曲率自由エネルギーについて考える。2次元曲面の曲がり具合を記述する幾何学量は、平均曲率 H とガウス曲率 K であるため、曲率自由エネルギーはこの2つの曲率の関数になると考えられる。よく議論されている自由エネルギーの形は、単位面積当たりの曲率自由エネルギー f_c を下記のように書いた形式である[6]。

$$f_c = 2\kappa(H - c_0)^2 + \bar{\kappa}K \quad (1.27)$$

c_0 は自由エネルギーを最小化する平均曲率であり、自発曲率とよぶ。 κ は自発曲率からのずれによるエネルギーの損失を表す係数であり、曲げ剛性率とよぶ。一般的に両親媒性物質は親水基と疎水基の占める面積に違いがあるため、 c_0 は有限の値を持つ。親水基と疎水基の大きさに差がない場合、膜が平面のときにエネルギーが最小値となり c_0 は0である。 $\bar{\kappa}$ はサドルスプレイ剛性率とよばれ、サドル型の変形に対するエネルギー損失を表す係数である。ただし、ガウス曲

率はトーラス型の閉曲面の場合、Gauss-Bonnet の定理より 0 になることが分かっている。

1.6. 孤立膜モデルとそのハミルトニアン

微分幾何学における Gauss-Bonnet の定理より、穴が g 個ある閉曲面 S にわたって、ガウス曲率 K を積分した時、オイラー数 χ_E で表すことが可能である。

$$\int_S K dA = 2\pi\chi_E = 4\pi(1-g) \quad (1.28)$$

球の場合は、 $g=0$ であり、 $\int_S K dA = 4\pi$ である。トーラスの場合は、 $g=1$ であり、 $\int_S K dA = 0$ となる。平均として $x-y$ 平面に平行な 1 枚膜を考える場合、周期境界条件

$$\begin{aligned} h(x) &= h(x+L) \\ h(y) &= h(y+L) \end{aligned} \quad (1.29)$$

を課して議論するので、トポロジカルにはトーラス型となるため(1.28)よりガウス曲率の積分は 0 と考えてよい。現実には、膜の端の部分が自由端になっている場合や、固定枠に固定されている場合もある。しかし、十分大きなサイズの膜においてはこのような境界の性質によらない性質のみが有意な性質となる。よって、孤立した 1 枚膜を考える際、周期境界条件を課すことにする。つまり、周期境界条件を課された長波長で、且つ全体として平らな膜を想定した場合、(1.27)は

$$\begin{aligned} f_c &\cong 2\kappa(H)^2 \\ &= \frac{1}{2}\kappa(\nabla^2 h(x,y))^2 \end{aligned} \quad (1.30)$$

となる。ここで $\nabla = (\partial/\partial x, \partial/\partial y)$ 。今後、平均として平らな脂質二重膜の統計集団を解析していくことになる。この統計力学的な取り扱いでは、膜の変形に伴うエネルギー増加（自由エネルギー増加）を膜の形状の関数としてみなした関数、いわゆる、孤立膜のハミルトニアンを基礎的な物理量として用いる。(1.30)より孤立膜のハミルトニアンは、

$$\begin{aligned} H_{one}(\{h(x,y)\}) &= \int f_c dx dy \\ &= \frac{1}{2}\kappa \int dx dy (\nabla^2 h(x,y))^2 \end{aligned} \quad (1.31)$$

で与えられることになる。以下では、膜の厚さおよび内部構造を無視し、膜変形に伴うエネルギー的な性質を剛性率 κ のみで表現したハミルトニアンが(1.31)

で与えられる、平均として平らな最も簡単な脂質二重膜のモデルを「孤立膜モデル」と呼ぶことにする。

1.7. 孤立膜モデルの性質

孤立膜モデルでは、膜の性質を特徴付けるパラメータは剛性率 κ のみで、主たる性質はハミルトニアンの数理的な特徴で表現されている。数式上の特徴は、(1.31) から分かるように、膜の垂直方向 (z 軸方向) の変位に対する空間の「二階」微分の 2 次形式になっていることである。このことは、膜の垂直方向の変形に対して、エネルギーが鈍感であることを示している。言い換えれば、きわめて大きな熱揺らぎが現れる事を示していることになる。孤立膜の射影面 ($x-y$ 平面) の大きさを $L \times L$ としよう。孤立膜の熱揺らぎの大きさを調べるために、孤立膜の変形幅

$$w_{one}^2(L) = \frac{1}{L^2} \int_0^L dx \int_0^L dy \langle (h(x,y) - \frac{1}{L} \int_0^L dx' h(x',y))^2 \rangle \quad (1.32)$$

を考える。ここで、 $\langle \dots \rangle$ はハミルトニアン H_{one} による熱平均で、分配関数を

$$Z_{one} = \int \prod_{(x,y)} dh(x,y) e^{-\beta H_{one}} \quad (1.33)$$

とすると、

$$\langle \dots \rangle = Z_{one}^{-1} \int \prod_{(x,y)} dh(x,y) \dots e^{-\beta H_{one}} \quad (1.34)$$

で定義される。

一枚の膜の形状 $z = h(x,y)$ をフーリエ展開する。周期境界条件(1.29)より

$$h(x,y) = \frac{1}{L} \sum_{p,q} \xi_{pq} e^{ipx} e^{iqy} \quad (1.35)$$

ここで、

$$\begin{aligned} p &= \frac{2\pi\nu}{L}, (\nu = 0, \pm 1, \pm 2, \dots) \\ q &= \frac{2\pi\mu}{L}, (\mu = 0, \pm 1, \pm 2, \dots) \end{aligned} \quad (1.36)$$

である。孤立膜の変形幅(1.32)も同じようにフーリエ展開すると

$$w_{one}^2(L) = \frac{1}{L^2} \sum_{p,q} \langle \xi_{p,q} \xi_{-p,-q} \rangle \quad (1.37)$$

となる。膜一枚あたりのハミルトニアン H_{one} (1.31) も同じように書き直すと、

$$H_{one} = \frac{1}{2} \kappa \sum_{p,q} \xi_{p,q} \xi_{-p,-q} (p^2 + q^2)^2 \quad (1.38)$$

(1.34) と (1.38) より

$$\langle \xi_{p,q} \xi_{-p,-q} \rangle = \frac{1}{\beta \kappa} \frac{1}{(p^2 + q^2)^2} \quad (1.39)$$

となるので、(1.37) と (1.39) より w_{one}^2 を計算すると

$$\begin{aligned} w_{one}^2 &= \frac{1}{L^2} \frac{1}{\beta \kappa} \sum_{p,q} \frac{1}{(p^2 + q^2)^2} \\ &= \frac{1}{\beta \kappa} \frac{2}{L^2} \frac{1}{(2\pi)^4} \sum_{\mu=1}^{\infty} \left[\frac{L^4}{\mu^4} + 2 \sum_{\nu=1}^{\infty} \frac{1}{\left(\frac{\nu^2 + \mu^2}{L^2} \right)^2} \right] \\ &= \frac{1}{\beta \kappa} \frac{2}{L^2} \frac{1}{(2\pi)^4} \left[L^4 \zeta(4) + 2 \sum_{\mu=1}^{\infty} \frac{L^4}{\mu^4} \sum_{\nu=1}^{\infty} \frac{1}{\left[\left(\frac{\nu}{\mu} \right)^2 + 1 \right]^2} \right] \\ &= \frac{1}{\beta \kappa} \frac{2}{L^2} \frac{1}{(2\pi)^4} \left[L^4 \zeta(4) + 2 \sum_{\mu=1}^{\infty} \frac{L^4}{\mu^4} \left(\frac{\mu^2 \pi^2}{4} \operatorname{csc} h^2 \pi \mu + \frac{\pi \mu}{4} \coth \mu \pi - \frac{1}{2} \right) \right] \\ &= \frac{1}{\beta \kappa} \frac{2}{L^2} \frac{2L^4}{(2\pi)^4} \left[\frac{\pi^2}{4} \sum_{\mu=1}^{\infty} \frac{1}{\mu^2} \operatorname{csc} h^2 \pi \mu + \frac{\pi}{4} \sum_{\mu=1}^{\infty} \frac{1}{\mu^3} \coth \mu \pi \right] \\ &= \frac{L^2}{16 \beta \kappa \pi^4} \left[\pi^2 \sum_{\mu=1}^{\infty} \frac{1}{\mu^2} \operatorname{csc} h^2 \pi \mu + \pi \sum_{\mu=1}^{\infty} \frac{1}{\mu^3} \coth \mu \pi \right] \\ &= \frac{L^2}{16 \beta \kappa \pi^4} C_{one} \end{aligned} \quad (1.40)$$

ζ はリーマンのツェータ関数、また $C_{one} = \pi^2 \sum_{\mu=1}^{\infty} \frac{1}{\mu^2} \operatorname{csc} h^2 \pi \mu + \pi \sum_{\mu=1}^{\infty} \frac{1}{\mu^3} \coth \mu \pi$ である。したがって、

$$w_{one}^2(L) \propto L^2 \quad (1.41)$$

となる。これにより、一枚膜の揺らぎは L^2 に比例する非常に大きな揺らぎとなることがわかる。

1.8. まとめ

この章では脂質二重膜の構成物質に依存しない性質に注目するため、膜の厚さに比べ十分長波長な性質に注目した。この考え方においては、脂質二重膜は、厚みのない3次元中の2次元の膜として捉えることができる。系が膜の構成物質である両親媒性物質のリザーバーに接していると考えれば、常に膜は自由エネルギーの低い膜面積をとるため膜の表面張力は考えなくてよい。また、膜面積の圧縮はほとんど起こらないため、膜の変形は主に垂直方向となる。膜の垂直方向への変形は膜面積の圧縮に比べ低いエネルギーでよい。したがって膜は垂直方向への変形によりエントロピーを多く稼ぐことになる。垂直方向への変形が自由エネルギーのほとんどを占めるため膜の自由エネルギーと形状は曲げ剛性率のみで表わすことが可能となる。曲げ剛性率はガウス曲率と平均曲率で表わされるが、周期境界条件を課すと膜がトーラス型になるため、ガウス曲率が消え平均曲率のみを考えればよくなる。これが一枚の脂質二重膜の基本のモデルで「孤立膜モデル」と呼ぶ。孤立膜モデルの変形幅を解析することにより、一枚の脂質二重膜の揺らぎの程度を評価した。その結果は、膜の変形幅は膜サイズの2乗に比例し、一枚の脂質二重膜の形状が大変揺らぎ易いことを示している。

参考文献

- [1] Micelles, Membranes, Microemulsions and Monolayers, edited by W.M. Gelbart, A. Ben-Shaul and D. Roux (Springer-Verlag, New York, 1994)
- [2] W. Helfrich, Z. Naturforsch 33a (1978) 305.
- [3] Vertogen, G., and W. H. de Jeu (1988) Thermotropic Liquid Crystals, Fundamentals (Springer, Berlin).
- [4] de Gennes, P. G., and J. Prost (1993) The Physics of Liquid Crystals (Clarendon, Oxford).
- [5] J.N. イスラエルアチヴィリ 著, 近藤保, 大島広行 訳, 分子間力と表面張力 (1996) 朝倉書店
- [6] W. Helfrich: Z. Naturforsch. C 28 (1973) 693.
- [7] F. Brochard and F. Lennon: J. Phys. (Paris) 36 (1975) 1035.
- [8] F. Brochard, P. G. de Gennes, and P. Pfeuty: J. Phys. (Paris) 37 (1976) 1099.
- [9] S.A サフラン 著, 好村滋行 訳, コロイドの物理学, (2001) 吉岡書店

2. 多層脂質二重膜のモデルと先行研究に見られるその解析結果

1章では、脂質二重膜の長波長の性質のみを抽出したモデルである孤立膜モデルの導出について解説した。多層脂質膜の最も簡単な描像はこの孤立膜が積層したものとしてとらえる見方である。本章では、まず、この描像に基づき多層脂質二重膜のモデル化をおこなう。このモデルは、厚さのない曲面で表現した1枚膜とその膜間に働く相互作用で構成される。膜間の相互作用としては、膜は交差することができないという膜間の非交差条件と、ポテンシャルを用いて表記可能な3つの相互作用、水和力、ファンデルワールス力、静電相互作用がある。これらを取り入れた長波長での多層脂質二重膜のモデルについて解説する。

多層脂質二重膜系の理論解析は、膜間相互作用として膜の非交差条件のみを考慮するモデルから始められた。このモデルは簡単なものであるにもかかわらず、正確な自由エネルギーを求めることはできない。それで、Self-Consistent Harmonic 近似で自由エネルギーを膜密度の関数として計算することが試みられた。この試みについて紹介する。その他の相互作用は、膜が平均膜間隔の場所に固定されているという近似（絶対零度近似）を用いて議論され、その結果、膜密度が小さい場合、非交差条件の効果に比べ、ポテンシャル型の相互作用の効果は小さいので無視できるという結論を導くことができる。しかしながら、孤立膜モデルの特徴は大きな熱揺らぎであるので、この先行研究に見られる熱揺らぎの効果は無視した近似は精度のよい近似とは考えられない。本論文の一つの主題は、この先行研究の欠点を補い、脂質二重膜の大きな熱揺らぎという性質の効果を適切に評価する手法の開発であり、その結果は次章で述べる。

膜間相互作用の自由エネルギーへの効果と並んで、膜の長波長揺らぎへの効果が注目された。歴史的に早い時期に提案されたものは、スメクチック A 相の理論をそのまま多層脂質膜に適用し、液晶分子密度分布を膜の密度分布で書き換えて長波長揺らぎを記述する方法である。スメクチック相描像の欠点は、膜としての面状につながった描像をあやふやにってしまうことである。そのため、膜の非交差性の効果を過小評価する可能性が出てくる。この欠点を補うために、山本らは膜の面としての構造を維持したまま長距離揺らぎを記述する方法を提案した[1]。本章の最後にこの二つの長距離揺らぎの記述方法について紹介し、第4章の議論のための足場を形成しておく。

2.1 多層脂質二重膜のハミルトニアン

2.1.1. 多層脂質二重膜の極小モデル

多層脂質二重膜をモデル化する場合、1成分溶媒の中に多数の孤立膜の層があるものとする。よって、下図のように (1.31) で表現される膜が $L \times L \times L$ の空間中に n 枚あるものとし、平均膜間隔 s で配置されているものとする。

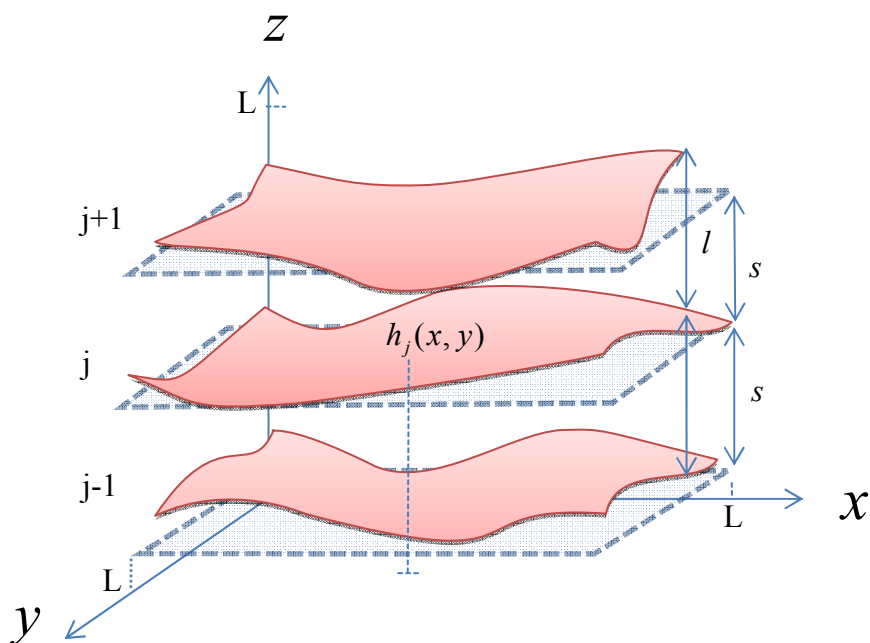


Fig.2-1 多層膜の揺らぎモデル

$L \times L \times L$ 空間中に実際の膜間隔は l 、平均膜間隔は s で膜が配置している。 $Z = h_j(x, y)$ は (x, y) における j 番目の膜の位置。

j ($j = 0, 1, \dots, n-1$) 番目の膜の形状を

$$z = h_j(x, y) \quad (2.1)$$

と表現する。膜密度 ρ は

$$\rho = \frac{n}{L} \quad (2.2)$$

となり、平均膜間隔は $s = 1/\rho$ となる。多層膜では1枚の膜の時とは違い、膜間に働く相互作用を考えなくてはならない。その相互作用でもっとも重要なものは、膜は互いに重ならないという非交差条件である。非交差条件は、

$$h_1(x, y) < h_2(x, y) < \dots < h_n(x, y) \quad (2.3)$$

と書くことができる。非交差条件は j 番目の膜は $j+1$ 番目の膜より z 方向へ動くことができない事を示す。したがって非交差条件下では膜は他の膜をすり抜けて移動することができない。非交差条件(2.3)のみを膜間相互作用とし、ハミルトニアンが(1.31)式の1枚のハミルトニアン H_{one} の和

$$H_0(\{h_j(x, y)\}_{j,(x,y)}) = \sum_{j=0}^{n-1} H_{one}(\{h_j(x, y)\}) \quad (2.4)$$

で書かれる多層脂質二重膜のモデルを、多層脂質二重膜の「極小モデル」と呼ぶことがある。

2.1.2 ポテンシャル型の膜間相互作用と多層脂質二重膜の標準モデル

排除体積効果以外にも、膜間に3つのタイプの相互作用が働いていると考えられる。その1つ目は水和力、2つ目はファンデルワールス力、3つ目は静電相互作用である。これらは、脂質分子間の相互作用として記述されるものであるが、膜を1つの曲面と見なすことができるぐらいの長波長のスケールでは、膜と膜の間の相互作用ポテンシャルと見なすことができる。相互作用ポテンシャルを考える際に、二枚の脂質二重膜が平板状の形状で平行に向かい合っているという簡便なモデルで考える。このときの膜間隔を s とする。一つの膜の面積を L^2 とし、相互作用によって変化したエネルギーを $E(s)$ とすると、膜間の相互作用ポテンシャルは $E(s)/L^2$ である。

水和力は2つの膜の極性領域が互いに極端に近くなったときのみ起こる斥力である。この相互作用ポテンシャルは経験的に次の式で表されることが分かっている[2]。

$$V_H(s) = A_H \exp\left(-\frac{s}{\lambda_H}\right) \quad (2.5)$$

定数 A_H は $\sim 0.2 J/m^2$ であり、 λ_H は分子長であり一般的に $\sim 0.3nm$ 程度である。この項は指数関数的に減少するため 10\AA より小さいときのみ重要である。

脂質膜の厚さを δ とする。今考えている膜モデルでは、膜厚に対して膜間隔は十分大きい、 $\delta \ll s$ 、とできるので、ファンデルワールス力のポテンシャルは

$$V_W(s) \approx -W \frac{\delta^2}{s^4} \quad (2.6)$$

となる。 W は Hamaker 定数でだいたい $W \cong 10^{-22} - 10^{-21} J$ 程度である[3]。

静電相互作用は斥力として、極性溶媒中の荷電した膜でのみ現れる。この相互作用は1次元の Poisson-Boltzmann 方程式から計算され、2つのケースに分類される。ひとつは溶媒中に他のイオンがない弱い遮蔽状態、もうひとつはデバイ長が膜間の距離より小さくなるように塩を加えた強い遮蔽状態である。

弱い遮蔽状態のときは、正確な解き方が知られており、長距離における単位面積あたりのエネルギー $V_E(s)$ の展開は次のようになる[4]。

$$V_E(s) = \frac{\pi k_B T}{4L_B s} \left[1 - \frac{e}{L_B s} - \left(\frac{e}{L_B s} \right)^2 + \dots \right] \quad (2.7)$$

ここで、 k_B はボルツマン定数、 T は温度、 L_B は溶媒の Bjerrum 長（室温で水の時 $L_B \approx 7\text{\AA}$ ）、 e は単位面積あたりの電荷である。

多量の塩を加えた強い遮蔽状態では、相互作用は以下のような指数関数的減少を示す。

$$V_E(s) \approx A_E \exp\left(-\frac{s}{\lambda_E}\right) \quad (2.8)$$

ここで、 A_E は定数、デバイ長 λ_E は $1/\sqrt{\chi}$ に比例する。 χ は水溶液中のイオン濃度である。

これらの相互作用をすべて考慮すると、ポテンシャル型の相互作用 ($E(s)/L^2 = V(s)$) は、

$$V(s) = V_H(s) + V_W(s) + V_E(s) \quad (2.9)$$

となり、ポテンシャル型の相互作用も考慮したハミルトニアン H_{total} は、

$$\begin{aligned} H_{total}(\{h_j(x, y)\}_{j,(x,y)}) &= H_0(\{h_j(x, y)\}_{j,(x,y)}) \\ &+ \sum_{i < j} \int dx dy V(h_j(x, y) - h_i(x, y)) \end{aligned} \quad (2.10)$$

となる。ただし、非ポテンシャル型の相互作用である非交差条件(2.3)が働いてい

ることを忘れてはならない。非交差条件を考慮した、ハミルトニアン H_{total} で記述される膜モデルを多層脂質二重膜の「標準モデル」と呼ぶことにする。

2.2. 膜間相互作用と自由エネルギー

2.2.1. Self-Consistent Harmonic 近似による極小モデルの自由エネルギーの導出

極小モデルでは、非交差条件により膜が狭い空間内に閉じ込められるため、エントロピーロスを生じる。このエントロピーロスは、自由エネルギーを増加させる効果をもつ。極小モデルは、見かけ上簡単なモデルであるが、このエントロピーロスを正確に求めることは極めて難しい。しかし、この非交差条件による自由エネルギー変化量は、膜密度が非常に小さい長波長の多層脂質二重膜を考えた場合に、比較的容易計算できる Self-Consistent Harmonic 近似[5]により半定量的に評価することができる。この近似では、極小モデルを、それぞれの膜は平均として同じ間隔にとどまることで重心位置の運動は制限されるが、膜自体の変形は可能であるようなモデルに置き直す。

非交差条件以外の相互作用が膜間に働いていない場合の全ての膜の分配関数は

$$Z_0 = \int_{h_j < h_{j+1}} \prod_j \prod_{(x,y)} dh_j(x,y) e^{-\beta H_0} \quad (2.11)$$

となる。このときの膜一枚における単位面積あたりの非交差条件による自由エネルギー \bar{f} を以下で表す。

$$\bar{f}(\rho) = -\frac{k_B T}{nL^2} \ln Z_0 \quad (2.12)$$

$\beta = 1/(k_B T)$ であり、 k_B は Boltzmann 定数、 T は温度である。(2.11)式で非交差条件は、 $h_j < h_{j+1}$ という積分領域の制限で表されている。ここで、一枚の膜の形状 $z = h(x,y)$ をフーリエ展開する。

$$h(x,y) = \frac{1}{L} \sum_{p,q} \xi_{pq} e^{ipx} e^{iqy} \quad (2.13)$$

ここで、 ν, μ を整数として

$$\begin{aligned} p &= \frac{2\pi\nu}{L}, (\nu = 0, \pm 1, \pm 2, \dots) \\ q &= \frac{2\pi\mu}{L}, (\mu = 0, \pm 1, \pm 2, \dots) \end{aligned} \quad (2.14)$$

これより膜一枚あたりのハミルトニアン H_{one} (1.31) を書き直すと、

$$\begin{aligned}
H_{one} &= \frac{1}{2} \kappa \int (\nabla^2 h) \\
&= \frac{1}{2} \kappa \frac{1}{L} \sum_{p,q} \xi_{p,q} (-p^2 e^{ipx} e^{iqy} - q^2 e^{ipx} e^{iqx}) \\
&\quad \times \frac{1}{L} \sum_{p',q'} \xi_{p',q'} (-p'^2 e^{ip'x} e^{iq'y} - q'^2 e^{ip'x} e^{iq'x}) \\
&= \frac{1}{2} \kappa \sum_{p,q} \xi_{p,q} \sum_{p',q'} \xi_{p',q'} (p^2 p'^2 + p^2 q'^2 + p'^2 q^2 + q^2 q'^2) \\
&\quad \times \frac{1}{L^2} \int e^{i(p+p')x} e^{i(q+q')y} dx dy
\end{aligned} \tag{2.15}$$

ここで、

$$\begin{aligned}
&\frac{1}{L^2} \int e^{i(p+p')x} e^{i(q+q')y} dx dy \\
&= \delta_{p+p',0} \delta_{q+q',0}
\end{aligned} \tag{2.16}$$

なので (δ はクロネッカーのデルタ)、(2.15)は

$$\begin{aligned}
H_{one} &= \frac{1}{2} \kappa \sum_{p,q} \xi_{p,q} \sum_{p',q'} \xi_{p',q'} (p^2 p'^2 + p^2 q'^2 + p'^2 q^2 + q^2 q'^2) \\
&\quad \times \delta_{p+p',0} \delta_{q+q',0} \\
&= \frac{1}{2} \kappa \sum_{p,q} \xi_{p,q} \xi_{-p,-q} (p^2 + q^2)^2
\end{aligned} \tag{2.17}$$

$\mathbf{k} = (p, q)$ と書き直すと、

$$H_{one} = \frac{1}{2} \kappa \sum_{\mathbf{k}} |\mathbf{k}|^4 \xi_{\mathbf{k}} \xi_{-\mathbf{k}} \tag{2.18}$$

となる。ここで、非交差条件 $h_j < h_{j+1}$ の代わりに平均位置からずれるとエネルギーが高まるように Harmonic なポテンシャル $\frac{1}{2} m^2 \xi_{\mathbf{k}} \xi_{-\mathbf{k}}$ を設定して、一枚の膜における実効的なハミルトニアンを次のように導入する。

$$H_{eff} = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}} (\kappa |\mathbf{k}|^4 + m^2) \xi_{\mathbf{k}} \xi_{-\mathbf{k}} \tag{2.19}$$

この近似は一枚の膜でも非交差条件をみたすようにすることで、多層膜におけるエントロピーロスを考えるものであり、Nattermann が考案した Self-consistent harmonic 近似である[5]。次に、全ての膜の重心位置はそれぞれ平均としては変わらないものと考え、非交差性を満たすための条件として、重心のまわりの揺らぎ幅の2乗が平均の膜間隔の2乗程度であるという、Self-Consistent な条件

$$\langle h^2(\mathbf{r}) \rangle_{eff} = c s^2 \tag{2.20}$$

を導入する。ここで、 $\langle \dots \rangle_{eff}$ は、実効的なハミルトニアン H_{eff} による熱平均を示している。 c は正の定数で、ここでの近似では求まらない量である。 s は平均膜間隔であり、このとき膜密度 ρ との関係は $\rho = \frac{1}{s}$ で示される。(2.20)式は、実効的なハミルトニアン H_{eff} の「ばね定数」 m^2 を決定する式である。実効的なハミルトニアン H_{eff} に基づく膜 1 枚分の実効的な分配関数 Z_{eff} は

$$Z_{eff} = \int dh(\mathbf{r}) \prod_{(x,y)} e^{-\beta H_{eff}} \quad (2.21)$$

となる。Self-Consistent Harmonic 近似では(2.11)の膜全体の分配関数を(2.21)を用いた次式で近似する。

$$Z_0 \approx (Z_{eff})^n \quad (2.22)$$

これより、膜一枚あたりの単位面積あたりの自由エネルギー \bar{f} は

$$\bar{f} = -k_B T \frac{1}{L^2} \ln Z_{eff} \quad (2.23)$$

となり、系の単位体積当たりの自由エネルギー f_0 は

$$f_0 = -k_B T \frac{1}{nL^3} \ln Z_0 = -k_B T \frac{n}{L^3} \ln Z_{eff} = \rho \bar{f} \quad (2.24)$$

となる。 $\varepsilon = \beta(\kappa|\mathbf{k}|^4 + m^2)$ とおいて、(2.21)を書き直すと

$$\begin{aligned} Z_{eff} &= \int \prod_{\mathbf{k}} d\xi_{\mathbf{k}} e^{-\frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}} \varepsilon(\mathbf{k}) \xi_{\mathbf{k}} \xi_{-\mathbf{k}}} \\ &= \prod_{\mathbf{k}} \sqrt{\frac{2\pi}{\varepsilon(\mathbf{k})}} \end{aligned} \quad (2.25)$$

また、(2.20)は

$$\langle h^2(\mathbf{r}) \rangle = \frac{1}{L^2} \int d^2\mathbf{r} \langle h^2(\mathbf{r}) \rangle \quad (2.26)$$

$$\begin{aligned}
&= \frac{1}{L^2} \sum_{\mathbf{k}} \langle |\xi_{\mathbf{k}}|^2 \rangle \\
&= -2 \frac{1}{Z_{eff}} \frac{1}{L^2} \frac{\partial Z_{eff}}{\partial \varepsilon(\mathbf{k})} \\
&= -2 \frac{1}{L^2} \frac{\partial}{\partial \varepsilon(\mathbf{k})} \ln Z_{eff} \\
&= \frac{1}{L^2} \frac{\partial}{\partial \varepsilon(\mathbf{k})} \sum_{\mathbf{k}} \ln \frac{\varepsilon(\mathbf{r})}{2\pi} \\
&= \frac{1}{L^2} \sum_{\mathbf{k}} \frac{1}{\varepsilon(\mathbf{r})} \\
&= k_B T \frac{1}{(2\pi)^2} \int d^2 \mathbf{k} \frac{1}{\kappa |\mathbf{k}|^4 + m^2} \\
&= k_B T \frac{1}{4\pi} \int_0^\infty 2k dk \frac{1}{\kappa k^4 + m^2} \\
&= \frac{k_B T}{4\pi} \int_0^\infty dx \frac{1}{\kappa x^2 + m^2} \\
&= \frac{k_B T}{4\pi} \int_0^\infty dx \frac{1}{x^2 + (m^2/\kappa)} \\
&= \frac{k_B T}{4\pi} \frac{1}{\sqrt{m^2/\kappa}} \left[\tan^{-1} \frac{x}{\sqrt{m^2/\kappa}} \right]_0^\infty \\
&= \frac{k_B T}{8\sqrt{m^2 \kappa}}
\end{aligned}$$

これより、(2.20) の Self-consistent 方程式は

$$\frac{k_B T}{8\sqrt{m^2 \kappa}} = cs^2 \quad (2.27)$$

となる。これより、

$$\therefore m^2 = \left(\frac{k_B T}{8cs^2} \right)^2 \frac{1}{\kappa} \quad (2.28)$$

この結果を用いて膜 1 枚あたり単位面積あたりの自由エネルギーは

$$\begin{aligned}
\bar{f} &= -k_B T \frac{1}{L^2} \ln Z_{eff} \\
&= -k_B T \frac{1}{2L^2} \sum_{\mathbf{k}} \ln \frac{2\pi}{\varepsilon(\mathbf{k})} \\
&= -k_B T \frac{1}{2} \ln 2\pi + k_B T \frac{1}{2L^2} \sum_{\mathbf{k}} \ln(\beta\kappa|\mathbf{k}|^4 + \beta m^2) \\
&= -k_B T \frac{1}{2} \ln \frac{2\pi}{\beta\kappa} + k_B T \frac{1}{2(2\pi)^2} \int d^2\mathbf{k} \ln(|\mathbf{k}|^4 + m^2/\kappa) \\
&= -k_B T \frac{1}{2} \ln \frac{2\pi}{\beta\kappa} + \frac{1}{2} k_B T \frac{1}{4\pi} \int_0^{k_{\max}} 2k dk \ln(k^4 + m^2/\kappa) \\
&= -k_B T \frac{1}{2} \ln \frac{2\pi}{\beta\kappa} + \frac{k_B T}{8\pi} \int_0^{k_{\max}^2} dx \ln(x^2 + m^2/\kappa) \\
&= -\frac{1}{2} k_B T \ln \frac{2\pi}{\beta\kappa} \\
&\quad + \frac{k_B T}{8\pi} \left[x \ln(x^2 + m^2/\kappa) - 2x + 2 \frac{m^2}{\kappa} \frac{1}{\sqrt{m^2/\kappa}} \tan^{-1} \frac{x}{\sqrt{m^2/\kappa}} \right]_0^{k_{\max}^2} \\
&\xrightarrow{k_{\max} \rightarrow \infty} -\frac{1}{2} k_B T \ln \frac{2\pi}{\beta\kappa} \\
&\quad + \frac{k_B T}{8\pi} \left[k_{\max}^2 \ln(k_{\max}^2 + m^2/\kappa) - 2k_{\max}^2 + \pi\sqrt{m^2/\kappa} \right]
\end{aligned} \tag{2.29}$$

ここで、 $k_{\max} = 2\pi/a$ であり、 a は脂質分子のスケールの長さである。 s が非常に大きいとき(すなわち $\rho \approx 0$ のところ)に効いてくる項のみを考えると、

$$\begin{aligned}
\bar{f}_{\rho \approx 0} &= -\frac{1}{2} k_B T \ln \frac{2\pi}{\beta\kappa} + \frac{k_B T}{8\pi} (k_{\max}^2 \ln k_{\max}^2 - 2k_{\max}^2) \\
&\quad + \frac{k_B T}{8\pi} \sqrt{m^2/\kappa} + O(m^2/\kappa) \\
&\cong f_{one} + \frac{k_B T}{8} \sqrt{m^2/\kappa}
\end{aligned} \tag{2.30}$$

ここで

$$f_{one} = -\frac{1}{2} k_B T \ln \frac{2\pi}{\beta\kappa} + \frac{k_B T}{8\pi} (k_{\max}^2 \ln k_{\max}^2 - 2k_{\max}^2) \tag{2.31}$$

は、孤立膜1枚の単位面積あたりの自由エネルギーである。(2.27)を代入し、

$$\begin{aligned}\bar{f} &= f_{one} + \frac{k_B T}{8} \frac{k_B T}{8c\kappa^2} \\ &= f_{one} + \frac{(k_B T)^2}{64c\kappa} \rho^2\end{aligned}\quad (2.32)$$

(2.24)より極小モデルの低膜密度極限における単位体積当たりの自由エネルギーは

$$f_0 = f_{one}\rho + \frac{(k_B T)^2}{64c\kappa} \rho^3 \quad (2.33)$$

と求まる。場の理論的な計算等 **Self-Consistent Harmonic** 近似を越えた計算もいろいろと試みられており[6-12]、極小モデルの単位体積当たりの自由エネルギーは密度の関数として以下のようにになると予想されている。

$$f_0(\rho) = f_{one}\rho + \alpha_\infty \frac{(k_B T)^2}{\kappa} \rho^3 + O(\rho^4) \quad (2.34)$$

ここで α_∞ は数因子である。以上のように、非交差条件は自由エネルギーに膜密度 ρ の3乗の項を付加することがわかる。この効果は非常に強く、一枚の時では、揺らぎ易い膜も多数の膜になるとお互いの立体障害により強く変形が阻害されていることがわかる。したがって、非交差条件は実効的な斥力と見ることができる。この力は膜間隔の増加に伴いゆっくりと減衰する。

膜密度 ρ の3乗というべき次数は、通常、一体近似では導出されないべき次数である。揺らぎを無視した近似では、エネルギー的な寄与がないことより非交差条件は無視出来ることになる。この視点からすると、密度の3乗の寄与は大変大きなものであることになる。非交差条件が無視出来ない理由は、脂質膜の熱揺らぎが大変大きいので、高い頻度で膜は互いに衝突し、そのため、大きなエントロピーロスが生じるからである。一方、平均場的な **Landau** 展開に従えば、2乗のべきをもつ項が現れることになる。3乗の項はこれに比べると小さい。実は、**Landau** 展開では、膜間の衝突の効果を過小評価しているのである。過小評価になってしまう理由は、非交差条件が単純なエネルギー的な条件ではないことに起因する。大きな熱揺らぎをもつ系では多少のエネルギー的損失は揺らぎによるエントロピー利得によりカバーされてしまう。そのため、物質の分布は一様であると考えることができ、「密度に比例する一様ポテンシャル中の熱力学」を考えればよいことになり、2乗の項が現れる。しかし、非交差条件は、大きさ無限大のポテンシャルの壁が存在することに相当するので、エントロピー利得によるカバーがきかない。また、壁の位置が大きく揺らいでいるので、脂質膜の分布は一様ではない。つまり、他の膜の存在位置を強く意識した解析、すなわち、多体効果を考慮した解析が必要となる。**Self-Consistent Harmonic** 近似は、その簡単な手法にもかかわらず「多体効果」を取り入れることのでき

る近似であったと考えられる。

2.2.2. ポテンシャル型相互作用の効果の評価：絶対零度近似

ポテンシャルエネルギーが働くスケールは非交差条件に比べ短い。多層膜間のポテンシャル型相互作用は3つに大別される[13]。1つ目は水和力、2つ目はファンデルワールス力、3つ目は静電相互作用である。ファンデルワールス力による引力相互作用は静電斥力や非交差条件による反発力と競合する。競合する力は2つの平行な膜間における相互作用で Unbinding 転移を引き起こすことが知られている[14-18]。全体の自由エネルギー f は極小モデルの自由エネルギー f_0 にポテンシャル型相互作用による自由エネルギーの増加分 $\Delta f(\rho)$ を足したものとなり、

$$f(\rho) = f_0(\rho) + \Delta f(\rho) \quad (2.35)$$

となる。各膜の重心は平均膜間隔の位置に固定されているという Self-Consistent Harmonic 近似の精神にしたがえば、相互作用ポテンシャルによる自由エネルギーの変化分 Δf を評価する場合、膜間隔が平均膜間隔の場所に固定されていると考えてよいことになる[5,19]。この近似（絶対零度近似）を用いると、水和力による変化分は

$$\Delta f_H(\rho) = V_H(1/\rho) = A_H \exp\left(-\frac{1}{\lambda_H} \frac{1}{\rho}\right) \quad (2.36)$$

となる。また、ファンデルワールス力による変化分は

$$\Delta f_W(\rho) = V_W(1/\rho) = -W\delta^2 \rho^4 \quad (2.37)$$

となる。静電気力による変化分は、

$$\Delta f_E(\rho) = V_E(1/\rho) \quad (2.38)$$

で、弱い遮蔽状態のときは、

$$\Delta f_E(\rho) = \frac{\pi k_B T}{4L_B} \rho \left[1 - \frac{e}{L_B} \rho - \left(\frac{e}{L_B} \rho \right)^2 + \dots \right] \quad (2.39)$$

強い遮蔽状態では、

$$\Delta f_E(\rho) = A_E \exp\left(-\frac{1}{\rho \lambda_E}\right) \quad (2.40)$$

以上より、ポテンシャル型相互作用による自由エネルギー変化分は

$$\Delta f(\rho) = \Delta f_H(\rho) + \Delta f_W(\rho) + \Delta f_E(\rho) \quad (2.41)$$

となる。

低膜密度極限 ($\rho \rightarrow 0$) においては、水和力による自由エネルギー変化分は無視できる。強い遮蔽状態では、静電気力による変化分も無視できる。結果、ファンデルワールス力のみがのこり、

$$\begin{aligned}\Delta f(\rho) &\approx \Delta f_w(\rho) \\ &\approx B\rho^4 + O(\rho^5)\end{aligned}\quad (2.42)$$

となる。ここで、 $B = -W\delta^2$ 。遮蔽が弱いときは、静電気力は長距離となり自由エネルギーに大きな補正を与え、ファンデルワールス力との合計値となり、

$$\Delta f(\rho) \approx \frac{\pi k_B T}{4L_B} \rho \left[1 - \frac{e}{L_B} \rho - \left(\frac{e}{L_B} \rho \right)^2 + \dots \right] + B\rho^4 \quad (2.43)$$

となる。

2.3.多層脂質二重膜における膜揺らぎ

多層脂質膜の長波長・低励起エネルギー揺らぎの議論は最初に Helfrich によって行われた[20]。Helfrich はスメクチック相を基にしたモデルを考案した。基本的な描像がスメクチック相という関係上、はっきりとした膜面という構造の効果は表記できない。一方、膜の面状の構造を明確に表現する方法を山本らが提案している[1]。この方法は結晶の微斜面の揺らぎを表記する Capillary Wave 描像を多層脂質二重膜系に拡張したもので、膜を4次元中の3次元微斜面のステップに対応させることで非交差条件を表している。実効的な表面張力の項が表れるのが特徴である。この2つの描像の違いに注目しながら膜揺らぎの考え方について以下で説明していく。

2.3.1.スメクチック相描像に基づく膜揺らぎの表記

Helfrich は多層膜についてスメクチック相の考え方を流用した[20]。スメクチック A 相の揺らぎは、液晶分子の層状構造に対して垂直な変位の2次形式で記述される。変位は流体力学的な変数として考え、場の変数（座標の関数）となっている。この描像に基づく、膜変位の連続モデルでは膜の変位を3次元空間中の位置 (x, y, z) の関数 $u = u(x, y, z)$ として、揺らぎを示すハミルトニアンを表し、次で与えられる。

$$H_{\text{Helf}} = \int dx dy \int dz \left[\frac{1}{2} B \left(\frac{\partial u}{\partial z} \right)^2 + \frac{1}{2} \kappa \left(\frac{\partial^2 u(x, y, z)}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u(x, y, z)}{\partial y^2} \right)^2 \right] \quad (2.44)$$

B は圧縮弾性率であり、膜間の実効的な反発を示す。 s は平均膜間隔である。こ

ここで、 j 番目の膜の位置を $z = h_j(x, y)$ とすると、膜の変位は $u(x, y, z) \cong h_j(x, y) - js$ と近似することができ、大体 $z \cong js$ として、膜の変位を改めて $u_j(x, y) \cong h_j(x, y) - js$ 、 $z = js$ 、と記述すると、

$$H_{Helf} \equiv H_{Helf}^{2d} = \sum_{j=0}^{n-1} H_{one}(\{u_j(x, y)\}) + \Delta H_{Helf}^{2d} \quad (2.45)$$

と書きなおすことができる。ここで、 ΔH_{Helf}^{2d} の項

$$\Delta H_{Helf}^{2d} = \sum_{j=0}^{n-1} \int dx dy \frac{1}{2} \frac{B}{s} (u_{j+1}(x, y) - u_j(x, y))^2 \quad (2.46)$$

は、非交差条件によるエントロピーロスとなる。

2.3.2 微斜面描像に基づく膜揺らぎの表記

微斜面は、Fig.2-2 で示されるように、特異面であるテラス面と、それに垂直なステップで階段状に連結した結晶表面である。結晶表面の階段を上から見ることで1次元の紐として捉えることができ、この紐が互いに交差することができないと考えることで非交差条件を表している[21-25]。この考えを多層膜に適用するために、まず、1次元の膜が積層した多層膜を考える。1次元の多層膜では、階段の紐に当たる部分が膜に対応するものとする[1]。

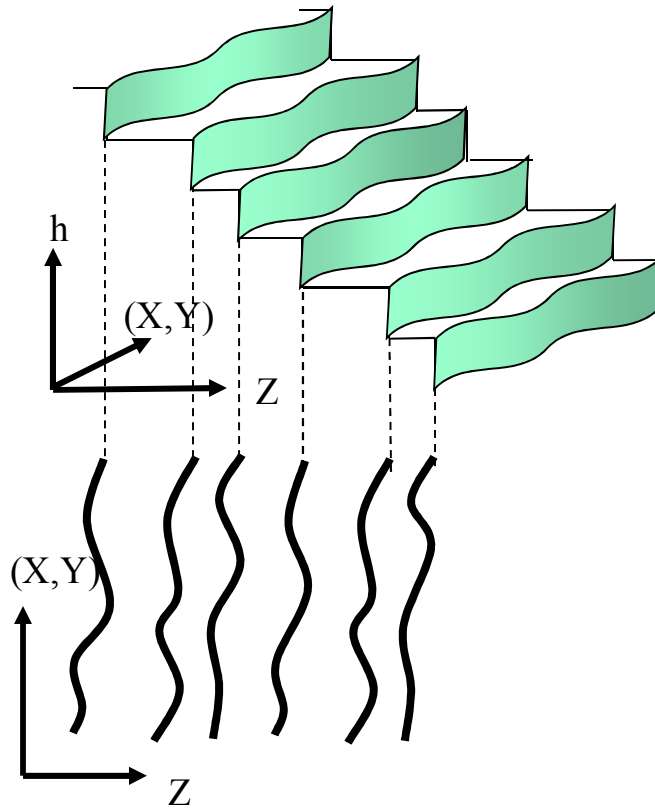


Fig.2-2 微斜面描像

平均ステップ間隔（平均膜間隔） s で段差があり、段差を上から見たのが下の紐の部分であり、それぞれが膜に対応する。

ステップが平均として x 軸に平行に走っているとしよう。ステップの平均位置からのずれを $u(x)$ と書くことにすると、微斜面における1本のステップのハミルトニアンは、

$$H_{step}^{1d}(\{u\}) = \int dx \frac{1}{2} \tilde{\gamma} \left(\frac{du(x)}{dx} \right)^2 \quad (2.47)$$

と、示される。ここで、 $\tilde{\gamma}$ はステップの硬さとなる。これを1次元における一枚膜に対応させると

$$H_{one}^{1d}(\{u\}) = \int dx \frac{1}{2} \kappa \left(\frac{d^2u(x)}{dx^2} \right)^2 \quad (2.48)$$

となる。

多層膜に相当する多数のステップ（すなわち微斜面）の長波長低励起エネルギーの揺らぎは、微斜面に対する Capillary-Wave(CW)描像[24,26-30]からステップ構造を抽出した Harmonic-Interacting-Step(HIS)描像[31]でよく記述できることが知られている。 n 本のステップよりなる微斜面を考えよう。 j 番目のステップの平均位置からのずれを $u_{j-1}(x)$ と書くことにすると、HIS 描像に基づく揺らぎを記述するハミルトニアンは、

$$H_{HIS} = \sum_{j=0}^{n-1} H_{step}(\{u_j(x)\}) + \Delta H_{HIS} \quad (2.49)$$

$$\Delta H_{HIS} = \sum_{j=0}^{n-1} \int dx \left[\frac{1}{2} \Delta c_1 \left(\frac{du_j(x)}{dx} \right)^2 + \frac{1}{2} \Delta c_2 (u_{j+1}(x) - u_j(x))^2 \right] \quad (2.50)$$

で与えられる。 $\Delta c_1, \Delta c_2$ は正の定数であり、これはステップ同士の非交差条件によって生まれる単位面積あたりの自由エネルギー変化 $\Delta f_{step}(\rho, \theta)$ の増加と

$$\Delta c_1 = \rho \frac{\partial^2 \Delta f_{step}}{\partial p_1^2} \Big|_{\theta=0}, \Delta c_2 = \rho^3 \frac{\partial^2 \Delta f_{step}}{\partial p_2^2} \Big|_{\theta=0} \quad (2.51)$$

のように関係付けられている。ここで、 ρ はステップ密度、 $\mathbf{p} = (p_1, p_2)$ は微斜面のテラス面からの傾きベクトルで、ステップの平均的に走る方向と x 軸とのなす角 θ を用いて、 $p_1 = -\rho \sin \theta, p_2 = -\rho \cos \theta$ と表すことができる。

一枚膜の時と同じように多層膜の揺らぎを HIS 描像[31]で記述すると

$$H_{CW}^{1d} = \sum_{j=0}^{n-1} H_{one}^{1d}(\{u_j(x)\}) + \Delta H_{CW}^{1d} \quad (2.52)$$

$$\Delta H_{CW}^{1d} = \sum_{j=0}^{n-1} \int dx \left[\frac{1}{2} \Delta c_{\parallel} \left(\frac{du_j(x)}{dx} \right)^2 + \frac{1}{2} \Delta c_{\perp} (u_{j+1}(x) - u_j(x))^2 \right] \quad (2.53)$$

となる。ここで、 Δc_{\parallel} と Δc_{\perp} は正の定数であり、これらは非交差条件によって生じる膜の単位面積あたりの自由エネルギー変化 $\Delta f_{memb}^{1d}(\rho)$ （ここでの膜密度は $\rho = 1/s$ ）より決まり、それぞれ $\Delta c_{\parallel} = d\Delta f_{memb}^{1d}/d\rho$, $\Delta c_{\perp} = \rho^3 d^2 \Delta f_{memb}^{1d}/d\rho^2$ となる。 Δf_{memb}^{1d} の導出は難しいが、Self-harmonic 近似により近似的には導出できる[5]。

ここで、比較のため Helfrich のスメクチックの考え方による表現(2.44)を1次元で表すと、下記のようなになる。

$$H_{Helf}^{1d} = \sum_{j=0}^{n-1} H_{one}^{1d}(\{u_j(x)\}) + \Delta H_{Helf}^{1d} \quad (2.54)$$

$$\Delta H_{Helf}^{1d} = \sum_{j=0}^{n-1} \int dx \frac{1}{2} \frac{B}{s} (u_{j+1}(x) - u_j(x))^2 \quad (2.55)$$

長波長における非交差性は ΔH_{Helf}^{1d} で表現されており、平均位置からずれた膜間隔の大きさによって変化することがわかる。一方、CW の描像による多層膜の表現 ΔH_{CW}^{1d} では、 ΔH_{Helf}^{1d} と比べて $(du_j(x)/dx)^2$ に比例した項がある事がわかる。この増分のため、膜が変形することが抑えられ、実効的な表面張力が現れる事になる。しかし、この効果は長波長の性質のため、短い波長領域では実効的な表面張力が表れない。この場合 ΔH_{CW}^{1d} と ΔH_{Helf}^{1d} の違いは実質的でないと考えられる。これについて考えるために、 $u_j(x)$ を次のようにフーリエ級数展開する。

$$u_j(x) = \frac{1}{\sqrt{n}} \frac{1}{\sqrt{L}} \sum_Q \sum_k \xi_{Q,k} e^{iQj} e^{ikx} \quad (2.56)$$

とする。ここで、 $Q = 2\pi v/n$ 、($v = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, n/2$) で、 $k = 2\pi\mu/L$ 、($\mu = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$) である。また、ハミルトニアンでは記述されていないが、膜は $L \times L$ の空間内に閉じ込められているとし、 x および y 方向に周期境界条件を課した。上式を用いて、 H_{CW}^{1d} を書き直すと、

$$H_{CW}^{1d} = \sum \sum \left[\frac{1}{2} \kappa k^4 + \frac{1}{2} \Delta c_{//} k^2 + \frac{1}{2} c_{\perp} (1 - \cos Q) \right] \xi_{Q,k} \xi_{-Q,-k} \quad (2.57)$$

となる。これより、波長領域が $\frac{\Delta c_{//}}{\kappa} > k^2$ の場合、 $1/2 \Delta c_{//} k^2$ が $(1/2) \kappa k^4$ より大きくならないため実効的な表面張力が表に現れない事がわかる。

更に“形式的に 4 次元結晶の 3 次元表面”を考えることによって 2 次元版の CW 型の描像で多層膜を書き表すことができ、揺らぎを記述するハミルトニアン

$$H_{CW}^{2d} = \sum_{j=0}^{n-1} H_{one}(\{u_j(x, y)\}) + \Delta H_{CW}^{2d} \quad (2.58)$$

$$\Delta H_{CW}^{2d} = \sum_{j=0}^{n-1} \int dx dy \left\{ \frac{1}{2} \Delta c_{//} \left[\left(\frac{du_j(x)}{dx} \right)^2 + \left(\frac{du_j(y)}{dy} \right)^2 \right] + \frac{1}{2} \Delta c_{\perp} (u_{j+1} - u_j)^2 \right\} \quad (2.59)$$

が求まる。また、この 2 次元版におけるハミルトニアンでも膜の面積に関する項があるため実効的な表面張力が表れることに注意したい。(2.44) に対応する連続モデルは簡単に導くことができ、

$$H_{CW}^{2d} = \int dx dy \int dz \left\{ \frac{1}{2} s \Delta c_{\perp} \left(\frac{\partial u}{\partial z} \right)^2 + \frac{1}{2} \frac{\kappa}{s} \left(\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} \right)^2 \right. \\ \left. + \frac{1}{2} \frac{\Delta c_{\parallel}}{s} \left[\left(\frac{\partial u}{\partial x} \right)^2 + \left(\frac{\partial u}{\partial y} \right)^2 \right] \right\} \quad (2.60)$$

となる。

2.3.3. 膜の長波長・低励起エネルギー揺らぎ

微斜面描像とスメクチック相描像の2つの描像について膜揺らぎを評価するため、多層膜の変形幅を考える。多層膜の変形幅 $w^2(L)$

$$w^2(L) = \frac{1}{n} \sum_{j=0}^{n-1} \frac{1}{L^2} \int_0^L dx dy \left\langle \left[u_j(x, y) - \frac{1}{L} \int_0^L dy' u_j(x, y') \right]^2 \right\rangle \quad (2.61)$$

と、平均の揺らぎ幅 $w_{av}^2(L)$

$$w_{av}^2(L) = \frac{1}{L^2} \int_0^L dx \int_0^L dy \left\langle \left[u_{av}(x, y) - \frac{1}{L} \int_0^L dx' u_{av}(x, y') \right]^2 \right\rangle \quad (2.62)$$

の2つを用いる。 $u_{av}(x, y)$ は膜の平均的な形状であり、

$$u_{av}(x) = \frac{1}{n} \sum_{j=0}^{n-1} u_j(x, y) \quad (2.63)$$

で定義される。

膜サイズ L を大きくとった時、スメクチック相描像に基づく膜の変形幅は

$$w^2(L) = \frac{1}{4\pi\beta\sqrt{\kappa\Delta c_{\perp}}} \ln \frac{L}{a} \quad (2.64)$$

となる。 a は脂質分子のスケールの長さ、 $\beta = 1/k_B T$ である。平均の膜の変形幅は

$$w_{av}^2(L) \approx \frac{1}{n} \frac{\zeta(3)}{16\beta\pi^3\kappa} L^2 \quad (2.65)$$

となる。ここで ζ はリーマンのツェータ関数である。次に、微斜面描像に基づき膜の変形幅を計算する。膜サイズ L を大きくとった時の変形幅は

$$w^2(L) = w^2(\infty) - \frac{1}{2\pi\beta L \sqrt{\Delta c_{\parallel} c_{\perp}}} \ln \frac{L}{a} \quad (2.66)$$

平均の変形幅は

$$w_{av}^2(L) = \frac{1}{n} \frac{1}{2\beta\pi\Delta c_{\parallel}} \ln \frac{L}{a} \quad (2.67)$$

となる。スメクチック相描像と微斜面描像における変形幅を比べると、前者は L

のサイズに従い発散してしまうが、後者は発散しない。平均の変形幅について比べるとスメクチック相描像では L^2 に比例して変形幅が増加するが微斜面描像においては $\ln \frac{L}{a}$ に比例して増加する。以上の結果は微斜面描像では強く膜揺らぎが抑えられていることを示している。

2.4. まとめ

一枚の脂質二重膜の孤立モデルを基に長波長における多層脂質二重膜のモデルを考えた。多層膜モデルは簡単に孤立膜モデルの膜が積層した形で構築した。この多層膜モデルで孤立膜モデルとその膜間に働く相互作用について考えた。膜間に働く相互作用は非交差条件と、ポテンシャル型相互作用の水和力、ファンデルワールス力、静電斥力を考慮しなくてはならない。非交差条件は膜と膜とが交わらない条件である。非交差条件のみを考えた多層膜のモデルを「極小モデル」とした。Self-Consistent Harmonic 近似を使い極小モデルの自由エネルギーを解析すると非交差条件は膜密度の3乗の項として自由エネルギーに寄与することが明らかになった。次に、非交差条件に加え、ポテンシャル型相互作用を考えた多層膜のモデルを「標準モデル」とした。従来、ポテンシャル型の相互作用は膜間隔を一定に固定する「絶対零度近似」で議論されてきた。結果、主に短距離で作用するポテンシャル型の相互作用は、膜密度が低いとき、非交差条件に比べ効果が小さいと判断され無視して考えられてきた。しかし、孤立膜モデルは大きな膜揺らぎを示しているため、多層膜の間隔はポテンシャル型相互作用が作用する短距離になる可能性があると考えられる。故に膜揺らぎを無視することは適当ではない。この欠点について補う理論の構築が第3章のテーマとなる。

膜間相互作用の自由エネルギーへの効果と並んで、膜の長波長揺らぎへの効果が注目されてきた。多層脂質二重膜の大きな熱揺らぎを考えるためのモデルは、スメクチック相描像の考え方と微斜面結晶描像の考え方をそれぞれ応用した二通りのモデルがある。スメクチック描像では、膜の密度分布で膜揺らぎを記述するため、膜の面としての描像があやふやになってしまい、膜の非交差性が過小評価される可能性がある。微斜面描像は面としての性質をはっきりと持つため非交差性がはっきりと現れる。2つの描像における非交差性の取り扱いの差は多層膜の膜揺らぎの違いとして表れる。多層膜の膜揺らぎは膜の変形幅を調べることでわかる。結果、スメクチック相描像に比べ微斜面描像の方が実効的な斥力があるため、ゆらぎ幅は抑制され、非交差性がはっきりと現れることが示された。この二つの長距離揺らぎの記述方法を基本として、第4章の議論で溶液の密度揺らぎが長波長の膜揺らぎに与える効果を検証する。

参考文献

- [1] T.Yamamoto and Y.Kawashima, J. Phys. Soc. Jpn. 69 (2000) 2715.
- [2] a) V.A.Parsegian, N.L.Fuller and R.P.Rand, Proc.Natl.Acad.Sci.UAS 76 (1979) 2750;b) R.P.Rand, Ann.Rev.Biophys.Bioeng 10(1981) 277.
- [3] I.E.Dzyaloshinski, E.M.Lifshitz and L.P.Pitaevskii, Adv.Phys 10 (1959) 165.
- [4] D.Roux and C.R.Safinya, J.de Physique 49 (1988) 307.
- [5] T. Nattermann: J. Phys. (Paris) 43 (1982) 631.
- [6] W. Janke and H. Kleinert: Phys. Lett. A 117 (1986) 353.
- [7] W. Janke and H. Kleinert: Phys. Rev. Lett. 58 (1987) 144.
- [8] G. Gompper and D. M. Kroll: Europhys. Lett. 9 (1989) 59.
- [9] S. Leibler and A. Maggs: Phys. Rev. Lett. 63 (1989) 406.
- [10] H. Kleinert: Phys. Lett. A 257 (1999) 269.
- [11] M. Bachmann, H. Kleinert, and A. Pelster: Phys. Lett. A 261 (1999) 127.
- [12] M. Bachmann, H. Kleinert, and A. Pelster: Phys. Rev. E 63 (2001) 051709.
- [13] J.N.イスラエルアチヴィリ著 近藤 保, 大島広行 訳, 分子間力と表面張力 (1996) 朝倉書店
- [14] R. Lipowsky and S. Leibler: Phys. Rev. Lett. 56 (1986) 2541.
- [15] S. Leibler and R. Lipowsky: Phys. Rev. B 35 (1987) 7004.
- [16] P. K. Janert and M. Schick: Phys. Rev. E 54 (1996) R33.
- [17] P. K. Janert and M. Schick: Macromolecules 31 (1998) 1109.
- [18] S. Komura, N. Shimokawa, and T. Kato: J. Chem. Phys. 124 (2006) 034906.
- [19] R. E. Goldstein and S. Leibler: Phys. Rev. A 40 (1989) 1025.
- [20] W.Helfrich, Z.Naturforsch 33a (1978) 305.
- [21] E. E. Gruber and W. W. Mullins: J.Phys. Chem. Solids 28 (1967) 875.
- [22] C. Jayaprakash, C. Rottman and W. F. Saam: Phys. Rev. B 30 (1984) 6549.
- [23] Y. Akutsu, N.Akutsu and T. Yamamoto: Phys. Rev. Lett. 61 (1988) 424.
- [24] T. Yamamoto: J. Phys. Soc. Jpn. 64 (1995) 1945.
- [25] T.Yamamoto, N. Akutsu and T. Akutsu: Advances in Understanding of Crystal Growth Mechanisms, ed. T. Nishinaga, K. Nishioka, J. Harada, A. Sakai and H. Takei (Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam, 1997) p.19

- [26] E. P. Buff, R. A. Lovett and F. H. Stillinger: Phys. Rev. Lett. 15 (1965) 621.
- [27] J. D. Weeks: J. Chem. Phys. 67 (1977) 3106.
- [28] N. Akutsu and Y. Akutsu: J. Phys. Soc. Jpn. 56 (1987) 1443.
- [29] W. F. Saam: Phys. Rev. Lett. 62 (1989) 2636.
- [30] Y. Akutsu, N. Akutsu and T. Yamamoto: Phys. Rev. Lett. 62 (1989) 2637.
- [31] T. Yamamoto: J. Phys. Soc. Jpn. 65 (1996) 3810.

3. 脂質膜の揺らぎとポテンシャルエネルギー型膜間相互作用

多層脂質二重膜系は長波長の性質にのみ注目すると、1章、2章で説明したように3次元空間中の2次元曲面の集団と捉えることができる。膜の内部構造や、膜間相互作用を除いて非交差条件のみを考慮した極小モデルでは、膜密度 ρ が低い時に単位体積あたりの多層膜の自由エネルギーは、

$$f_0(\rho) = f_{one}\rho + \alpha_\infty \frac{(k_B T)^2}{\kappa} \rho^3 + O(\rho^4) \quad (3.1)$$

と展開できる。このモデルは、言わば膜の種類によらない多層膜に共通する性質を表しているものと言える。膜間のポテンシャル型相互作用は、この極小モデルの自由エネルギーを変化させる。その変化分を $\Delta f(\rho)$ とすると、ポテンシャル型膜間相互作用を含む多層膜の単位体積あたりの自由エネルギーは

$$f(\rho) = f_0(\rho) + \Delta f(\rho) \quad (3.2)$$

となる。2章で説明したように、従来この自由エネルギーの変化分 $\Delta f(\rho)$ の算出で、揺らぎを無視した絶対零度近似が用いられてきた。しかしながら、脂質二重膜の特徴は大きな熱揺らぎである。絶対零度近似は、この熱揺らぎを無視していることより、満足出来る近似ではない。本章では、先行研究の欠点を改善した熱揺らぎの効果を取り入れた新しい自由エネルギーの計算手法について説明する。

3.1. 膜間隔分布関数 inter-membrane distance distribution (IMDD) function に基づく近似

平均として x - y 平面に平行である n 枚の膜よりなる系を考える。この系の、標準モデルで考えたハミルトニアン H_{total} は2章の(2.4)、すなわち

$$H_{total}(\{h_j(x, y)\}_{j,(x,y)}) = H_0(\{h_j(x, y)\}_{j,(x,y)}) + \sum_{i < j} \int dx dy V(h_j(x, y) - h_i(x, y)) \quad (3.3)$$

で与えられる。 H_0 は膜の一枚のハミルトニアンで(1.31)で示される。 $V(l)$ は膜間で働くポテンシャル型の相互作用を示す。膜間相互作用としては、ポテンシャル型の相互作用以外に非交差条件(2.3)も存在するが、この相互作用はハミルトニアンに入れることはできない。ハミルトニアンのうち、ポテンシャル型の相互作用部分は(3.3)式の左辺、第2項で、この部分を H_I

$$H_I = \sum_{j > i} \int dx \int dy V(h_j(x, y) - h_i(x, y)) \quad (3.4)$$

と書くことにする。この表式から、 $H_{total} = H_0 + H_I$ と表記できる。

分配関数を少し書き換えて、

$$Z = \int_{h_j < h_{j+1}} \prod_j \prod_{(x,y)} dh_j(x,y) e^{-\beta H_{total}} = Z_0 \langle \exp[-\beta H_I] \rangle_0 \quad (3.5)$$

としてみる。ここで、 $\langle \dots \rangle_0$ は非交差条件 $h_j < h_{j+1}$ を加えた H_0 における熱平均、 Z_0 は 2 章の(2.11)で説明した非交差条件のみ考えた場合の極小モデルにおける多層膜の分配関数である。(3.2)の単位体積辺りの自由エネルギー $f(\rho)$ は次の通りとなる。

$$f(\rho) = -k_B T \frac{1}{L^3} \ln Z = f_0(\rho) + \Delta f(\rho) \quad (3.6)$$

$$\Delta f(\rho) = -k_B T \frac{1}{L^3} \ln \langle \exp[-\beta H_I] \rangle_0 \quad (3.7)$$

ここで注意したいのは、ポテンシャル型膜間相互作用による $f_0(\rho)$ からのずれとして $\Delta f(\rho)$ が導き出せるということである。故に $\Delta f(\rho)$ の熱平均部分に注目する。膜内における最小間隔を a として

$$\begin{aligned} & \langle \exp[-\beta H_I] \rangle_0 \\ & = \langle \prod_{j>i} \prod_{(x,y)} \exp[-\beta V(h_j(x,y) - h_i(x,y))a^2] \rangle_0 \end{aligned} \quad (3.8)$$

となる。膜密度が低いと仮定することで、膜間の相互作用は隣の膜のみ考えれば良いとし、更に積の平均を平均の積とすれば以下のように近似できる。

$$\begin{aligned} & \langle \prod_{i>j} \prod_{(x,y)} \exp[-\beta V(h_j(x,y) - h_i(x,y))a^2] \rangle_0 \\ & \cong \prod_i \prod_{(x,y)} \langle \exp[-\beta V(h_{i+1}(x,y) - h_i(x,y))a^2] \rangle_0 \\ & = \left[\int_0^\infty dl P_0(l) \exp[-\beta V(l)a^2] \right]^{nL^2/a^2} \end{aligned} \quad (3.9)$$

ここで、 $P_0(l)$ を膜間隔分布関数 inter-membrane distance distribution (IMDD) function と呼び、

$$P_0(l) \equiv \langle \delta(h_{j+1}(x,y) - h_j(x,y) - l) \rangle_0 \quad (3.10)$$

と定義する。ここでの δ はディラックのデルタ関数であり、この式は極小モデルにおける隣の膜との距離が l になる確率を表している。この $P_0(l)$ を用いた $\Delta f(\rho)$ の近似式は

$$\Delta f(\rho) \cong -k_B T \rho \frac{1}{a^2} \ln \left[\int_0^\infty dl P_0(l) \exp[-\beta V(l)a^2] \right] \quad (3.11)$$

となる。この近似の特徴は、極小モデルの膜間隔分布関数を用いることで、非交差性に反しない範囲で十分な熱揺らぎを取り入れた計算になっていることにある。この近似の妥当性については、3.4 節で議論する。

3.2. Monte-Carlo シミュレーションによる膜間隔分布関数の導出

膜間隔分布関数 $P_0(l)$ は、解析計算で直接求めることは難しいが、シミュレーションでは比較的容易に求めることができる。よって、 $P_0(l)$ を求めるために、Solid-on-Solid(SOS)モデルによる Monte-Carlo (MC) シミュレーションをおこなった。SOS モデルとは結晶表面を表現するモデルとしてよく使われるものであり、曲面の形状を2次元格子点上の整数値の集まりで表す方法である。[1,2]。SOS モデルで膜を表すと、 j 番目の膜表現 ($j=1,2,\dots,n$) は $z = \tilde{z}_j(\tilde{x}, \tilde{y})$ となり $\tilde{x}, \tilde{y}, \tilde{z}_j$ は整数となる。 n 枚の膜が $\tilde{L} \times \tilde{L} \times \tilde{L}$ の単純立方格子の中にあるとする。 j 番目の膜のエネルギーは

$$E_j = \frac{1}{2} J \sum_{\tilde{x}=1}^{\tilde{L}} \sum_{\tilde{y}=1}^{\tilde{L}} [(\tilde{z}_j(\tilde{x}+1, \tilde{y}) + \tilde{z}_j(\tilde{x}-1, \tilde{y}) - 2\tilde{z}_j(\tilde{x}, \tilde{y})) + (\tilde{z}_j(\tilde{x}, \tilde{y}+1) + \tilde{z}_j(\tilde{x}, \tilde{y}-1) - 2\tilde{z}_j(\tilde{x}, \tilde{y}))]^2 \quad (3.12)$$

ここで、 J は“microscopic”な剛性率である。

3.2.1. Solid-on-Solid(SOS)モデルの検証

SOS モデルは比較的使いやすいが、欠点として、空間を同一サイズの立方格子に分けて考えるので、構成物質(モデルの最小の構成物質、例えば原子や分子)のサイズ差を考慮に入れることが難しいのと、ある程度のサイズをとらないと、立方格子のサイズ依存性が測定値に現れてしまうことがあげられる。これらの影響が出ないかどうか連続モデルの理論値とシミュレーションの測定値を比較し、確認する必要がある。この確認を、(1.32)の孤立膜モデルの変形幅を測定することで行う。 $\tilde{z}(\tilde{x}, \tilde{y})$ における離散した孤立膜の変形幅は次のとおりである。

$$\tilde{w}_{\text{one}}^2(\tilde{L}) = \frac{1}{\tilde{L}^2} \left\langle \sum_{\tilde{x}} \sum_{\tilde{y}} \left[\tilde{z}(\tilde{x}, \tilde{y}) - \frac{1}{\tilde{L}} \sum_{\tilde{x}'} \tilde{z}(\tilde{x}', \tilde{y}) \right]^2 \right\rangle_{\text{MC}} \quad (3.13)$$

ここで $\langle \dots \rangle_{\text{MC}}$ は Monte-Carlo における熱平均。この膜サイズ L と w_0^2 の依存性は、2.3.2 で紹介した微斜面の描像(capillary wave picture)に基づいたモンテカルロシミュレーションにより長波長の膜で確かめられている[1]。もし、大きな \tilde{L} において、SOS モデルと連続モデルの対応関係があるならば

$$\tilde{w}_{\text{one}}^2(\tilde{L}) \propto \tilde{L}^2 \quad (3.14)$$

と確認できるはずである。MC シミュレーションは平衡にするため、 5×10^6 Monte-Carlo steps (MCS) をとり、更に測定には 1×10^7 MCS を用いた。温度は $T = 2.4J/k_B$ とした。Fig.3-1 に結果を示す。

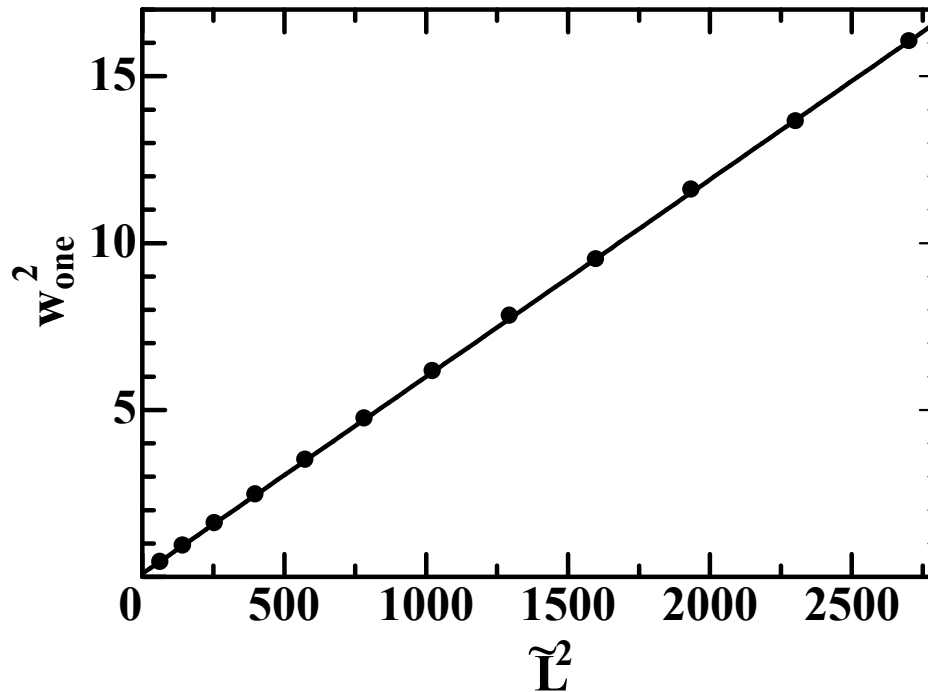


Fig.3-1 孤立膜における膜のサイズ L^2 と揺らぎ幅 w_0^2 の関係。

点がシミュレーションデータである。全データでフィットした直線が、

$$\tilde{w}_{\text{one}}^2(\tilde{L}) = 0.0871 + 0.0059\tilde{L}^2 \text{ となる。}$$

フィッティングの直線は

$$\tilde{w}_{\text{one}}^2(\tilde{L}) = 0.0871 + 0.0059\tilde{L}^2 \tag{3.15}$$

となり、測定データはこの直線によく乗っている。したがって結果は $\tilde{w}_{\text{one}}^2(\tilde{L}) \propto \tilde{L}^2$ であり、SOS モデルを連続モデルとして扱うのに十分な根拠を示している。

3.2.2. Solid-on-Solid(SOS)モデルによる膜間隔分布関数の計算

SOS モデルは十分に連続モデルとして利用できることがわかったので、SOS モデルを用いて多層膜系における膜間隔分布関数を計算した。平衡状態になるまで、 3×10^6 MCS 行い、更に測定には 3×10^6 MCS を要した。膜枚数 n と膜サイズ \tilde{L} はそれぞれ $n = 80$ と $\tilde{L} = 200$ とした。計算では、 $P_0(l)$ は離散的な値 $\tilde{P}_0(\tilde{l}) = \langle \delta_{\tilde{z}_{j+1} - \tilde{z}_j, \tilde{l}} \rangle_{\text{MC}}$ として測定した。 $T = 2.4J/k_B$ における離散的な膜密度 $\tilde{\rho} \equiv n/\tilde{L} = 1/8, 1/12, 1/16, 1/20, 1/24$ の5点における $\tilde{\rho}\tilde{l}$ と $\tilde{P}_0(\tilde{l})/\tilde{\rho}$ の関係を示したものが Fig.3-2 である。

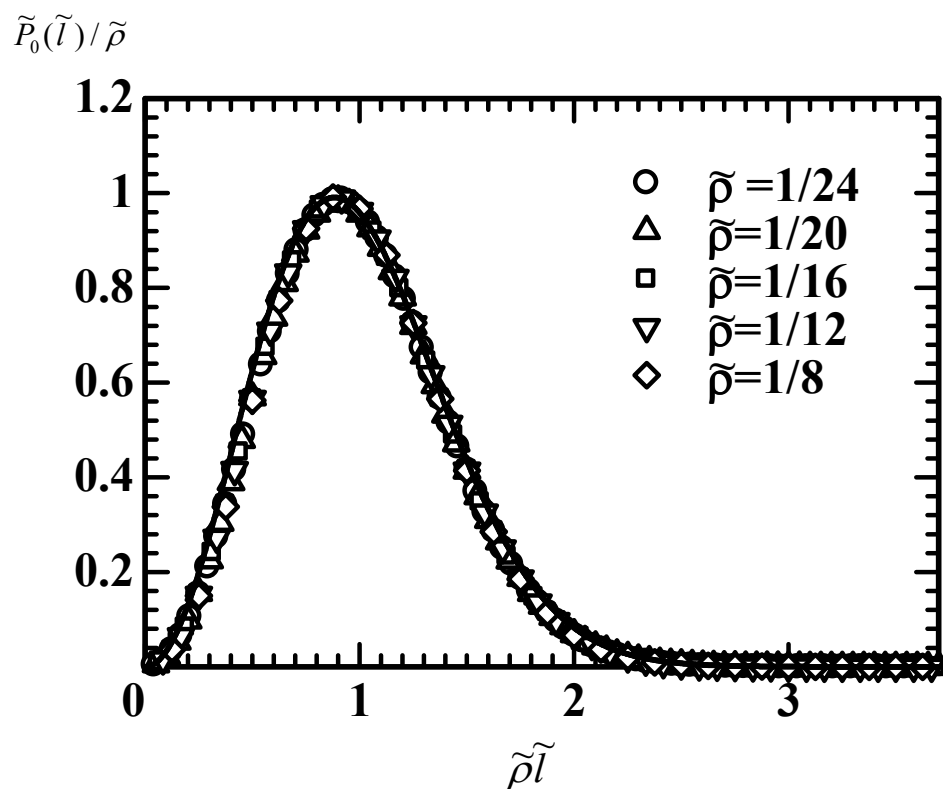


Fig. 3-2 $T = 2.4J/k_B$ における様々な膜濃度におけるモンテカルロシミュレーションより得られた膜間分布関数のスケールプロット。それぞれの膜密度は $\tilde{\rho} = 1/24$ (○), $\tilde{\rho} = 1/20$ (△), $\tilde{\rho} = 1/16$ (□), $\tilde{\rho} = 1/12$ (▽), $\tilde{\rho} = 1/8$ (◇)となる。すべてのデータでフィッティングした曲線は $\tilde{P}_0(\tilde{l})/\tilde{\rho} = 3.45(\tilde{\rho}\tilde{l})^2 \exp(-1.28\tilde{\rho}^2\tilde{l}^2)$ となる。

$T = 2.6J/k_B$ における離散的な膜密度 $\tilde{\rho} \equiv n/\tilde{L} = 1/8, 1/12, 1/16, 1/20, 1/24$ の5点における $\tilde{\rho}\tilde{l}$ と $\tilde{P}_0(\tilde{l})/\tilde{\rho}$ の関係を示したものが Fig.3-3 である。

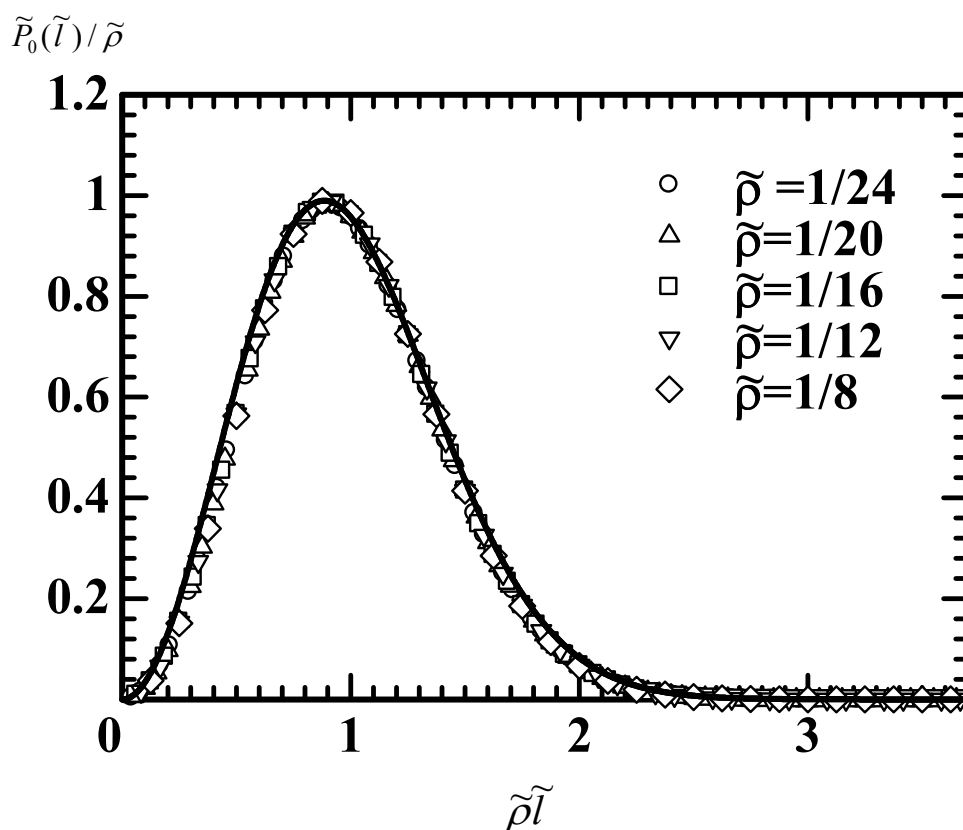


Fig. 3-3 $T = 2.6J/k_B$ における様々な膜濃度におけるモンテカルロシミュレーションより得られた膜間分布関数のスケールプロット。それぞれの膜密度は $\tilde{\rho} = 1/24$ (○), $\tilde{\rho} = 1/20$ (△), $\tilde{\rho} = 1/16$ (□), $\tilde{\rho} = 1/12$ (▽), $\tilde{\rho} = 1/8$ (◇)となる。すべてのデータでフィッティングした曲線は $\tilde{P}_0(\tilde{l})/\tilde{\rho} = 3.45(\tilde{\rho}\tilde{l})^2 \exp(-1.28\tilde{\rho}^2\tilde{l}^2)$ となる。

$T = 3.0J/k_B$ における離散的な膜密度 $\tilde{\rho} \equiv n/\tilde{L} = 1/8, 1/12, 1/16, 1/20, 1/24$ の5点における $\tilde{\rho}\tilde{l}$ と $\tilde{P}_0(\tilde{l})/\tilde{\rho}$ の関係を示したものが Fig.3-4 である。

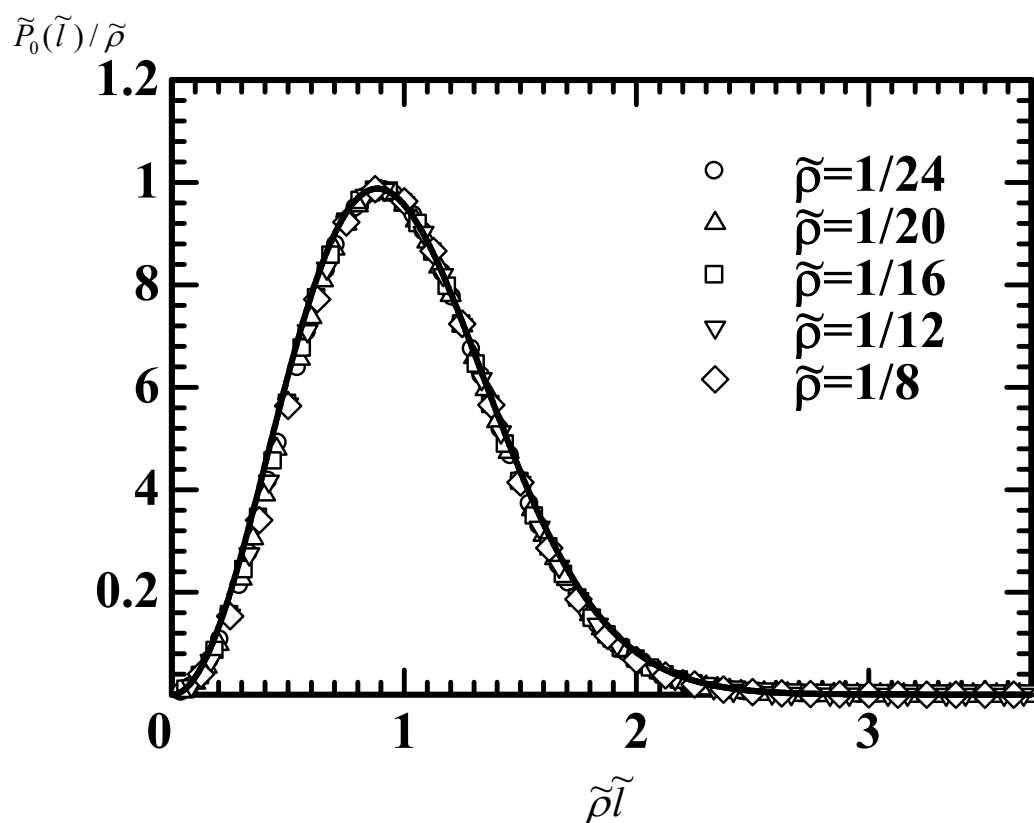


Fig. 3-4 $T = 3.0J/k_B$ における様々な膜濃度におけるモンテカルロシミュレーションより得られた膜間分布関数のスケールプロット。それぞれの膜密度は $\tilde{\rho} = 1/24$ (○), $\tilde{\rho} = 1/20$ (△), $\tilde{\rho} = 1/16$ (□), $\tilde{\rho} = 1/12$ (▽), $\tilde{\rho} = 1/8$ (◇)となる。すべてのデータでフィッティングした曲線は $\tilde{P}_0(\tilde{l})/\tilde{\rho} = 3.45(\tilde{\rho}\tilde{l})^2 \exp(-1.28\tilde{\rho}^2\tilde{l}^2)$ となる。

以上、 $T = 2.4J/k_B$ 、 $T = 2.6J/k_B$ 、 $T = 3.0J/k_B$ における全てのデータが次の式が示す曲線でよくフィットされている。

$$\tilde{P}_0(\tilde{l})/\tilde{\rho} = 3.45(\tilde{\rho}\tilde{l})^2 \exp(-1.28\tilde{\rho}^2\tilde{l}^2) \quad (3.16)$$

フィッティングの結果は温度による変化はないことを示しているため、式(3.16)は温度に依存しない関数と考えることができる。この関数形は、微斜面のテラス幅分布 Terrace width distribution (TWD) [3,4]と同じになっている。膜間隔分布関数はその2次元版と言える。TWD は微斜面のフリーフェルミオン表示を用いてよく調べられており、その関数形は **generalized Wigner distribution (GWD) function** であることが分かっている[5,6]。この結晶微斜面とのアナロジーより IMDD も GWD によって書き表せると期待することができる。つまり、

$$\tilde{P}_0(\tilde{l}) = A_0\tilde{l}^\mu \exp(-A_1\tilde{l}^2) \quad (3.17)$$

という関数形が IMDD の関数形の候補とすることができる。MC シミュレーションの結果をこの関数形の候補と比較すると、 $\mu = 2$ 、 $A_1 = 1.28\tilde{\rho}^2$ であることがわかる。従って、元の連続モデルにおいて膜間隔分布関数は

$$P_0(l) = C_0\rho^3 l^2 \exp(-C_1\rho^2 l^2) \quad (3.18)$$

となる。式(3.17)と $\rho l = \tilde{\rho}\tilde{l}$ から、 $C_1\rho^2 l^2 = A_1\tilde{l}^2$ という関係式が求まり、これより定数 C_1 は、 $C_1 \cong 1.28$ であることがわかる。もう一方の定数 C_0 は正規化することで求めることができる。一方、(3.18)式と、関係式

$$\int_0^\infty dl P_0(l) = 1 \quad (3.19)$$

$$\int_0^\infty dl l P_0(l) = \frac{1}{\rho} \quad (3.20)$$

より、 $C_0 = 32/\pi^2$ かつ $C_1 = 4/\pi \cong 1.273$ が得られる。この C_1 の値 1.273 はシミュレーションで得られた値 1.28 に非常に近いことが分かる。このことは、シミュレーション結果の信頼性の高さを示している。以上より、結論として、膜間隔分布関数は

$$P_0(l) = P_{WGU}(l) \equiv \frac{32}{\pi^2} \rho^3 l^2 \exp\left(-\frac{4}{\pi} \rho^2 l^2\right) \quad (3.21)$$

とすることができる。(3.21)式右辺は、Wigner Gaussian-unitary-ensemble(WGUE)分布と呼ばれる分布関数である[7]。

3.3. IMDD に基づく近似の妥当性

WGUE 分布関数型の IMDD に基づく近似(3.21)式の妥当性について議論しよう。

膜密度が低い状況を考えているので、ポテンシャル型相互作用は、隣接膜間のみ働くと考えてよい。よって、相互作用ハミルトニアンは、

$$H_I = \sum_{j>i} \int dx \int dy V(h_j(x, y) - h_i(x, y)) \approx \sum_j \int dx \int dy V(h_{j+1}(x, y) - h_j(x, y)) \quad (3.22)$$

になると近似できる。(3.22)の近似を用いて、 $\Delta f(\rho)$ を書くと

$$\begin{aligned} \langle \exp[-\beta H_I] \rangle_0 &= \left\langle \prod_j \prod_{(x,y)} \exp[-\beta V(h_{j+1}(x, y) - h_j(x, y))a^2] \right\rangle_0 \\ &= \int \prod_j \prod_{(x,y)} dl_j(x, y) \prod_j \prod_{(x,y)} \exp[-\beta V(l_j(x, y))a^2] P(\{l_j(x, y)\}_{j,(x,y)}} \end{aligned} \quad (3.23)$$

となる。ここで、関数 P は、「トータル膜間隔分布関数」とでも呼ぶべき関数で、

$$P(\{l_j(x, y)\}_{j,(x,y)}) = \left\langle \prod_j \prod_{(x,y)} \delta(h_{j+1}(x, y) - h_j(x, y) - l_j(x, y)) \right\rangle_0 \quad (3.24)$$

で定義される。ここで、 δ はディラックのデルタ関数である。次式のように、(3.24)の表式のデルタ関数の積の平均を平均の積と近似すると、トータル膜間隔分布関数 P は P_0 の積で書くことができる。

$$\begin{aligned} P(\{l_j(x, y)\}_{j,(x,y)}) &= \left\langle \prod_j \prod_{(x,y)} \delta(h_{j+1}(x, y) - h_j(x, y) - l_j(x, y)) \right\rangle_0 \\ &\approx \prod_j \prod_{(x,y)} \langle \delta(h_{j+1}(x, y) - h_j(x, y) - l_j(x, y)) \rangle_0 \\ &= \prod_j \prod_{(x,y)} P_0(l_j(x, y)) \end{aligned} \quad (3.25)$$

このような近似の結果、IMDD による近似的な表式(3.9)が再導出できる。一方、膜間隔分布関数 $P_0(l_j(x, y))$ は、トータル膜間隔分布関数 P を、変数 $l_j(x, y)$ を除くすべての変数 $l_i(x, y_i)$ について積分することで求めることができる。この P と P_0 の関係とトータル膜間隔分布関数 P を用いた表式(3.22)が正確な表式であることより、IMDD に基づく近似では膜の点 (x, y) における隣接の膜間の相関（2点相関）は完全に考慮に入れているが、多数の点と多数の膜における相関（多点相関）は無視していることが分かる。しかし、2点相関についてどのように精度よく導出するかという問題がこのころ。この問題は、 P_0 をシミュレーションで精度よく導出することで解決できた。シミュレーションの結果は、 P_0 が WGUE

分布関数型であることを示している。すなわち、WGUE 分布関数型の IMDD に基づく近似は、膜間の 2 点相関を正確に取り入れた近似であるということである。

ポテンシャル型の相互作用による自由エネルギーの変化を近似的に求める代表的な 2 つの古典的手法を IMDD の視点から捉え直し、これらと比較することで、WGUE 分布関数型の IMDD, $P_{WGU}(l)$ の妥当性を検討しよう。まず、1 つめの近似は、平均膜間隔はいつも $1/\rho$ と仮定する「絶対零度近似」である。トータル膜間隔分布関数を絶対零度近似で表現すると、

$$P(\{l_j(x, y)\}_{(j, (x, y))}) \approx \prod_j \prod_{(x, y)} \delta\left(\frac{1}{\rho} - l_j(x, y)\right) \quad (3.26)$$

上記のトータル膜間隔分布関数の表式は、

$$P_0(l_j(x, y)) = \delta\left(\frac{1}{\rho} - l_j(x, y)\right) \quad (3.27)$$

とした IMDD 関数の積となっている。IMDD に基づくポテンシャル型相互作用による自由エネルギーの変化分の表式(3.7)に上記の P_0 を代入すると、絶対零度近似における自由エネルギーの変化分

$$\Delta f(\rho) = \rho V \left(\frac{1}{\rho} \right) \quad (3.28)$$

が求まる。このタイプの近似はドメインウォール間の整合・不整合転移[8,9]や多層膜の $L_\alpha - L_\beta$ 転移において使われている[10]。

もう一つの近似は膜を構成する「セグメント」がランダムに分布するという近似、「ランダム分布近似」である。このランダム分布近似でトータル膜間隔分布関数を表すと

$$P(\{l_j(x, y)\}_{(j, (x, y))}) \approx \prod_j \prod_{(x, y)} \rho \theta\left(\frac{1}{\rho} - l_j(x, y)\right) \theta(l_j(x, y)) \quad (3.29)$$

なる。ここで、 $\theta(x)$ は、ステップ関数で、 $x > 0$ で $\theta(x) = 1$ で、 $x < 0$ で $\theta(x) = 0$ となる。上式のトータル膜間隔分布関数は、

$$P_0(l_j(x, y)) = \rho \theta\left(\frac{1}{\rho} - l_j(x, y)\right) \theta(l_j(x, y)) \quad (3.30)$$

とした IMDD 関数の積で書かれている。IMDD に基づくポテンシャル型相互作用による自由エネルギーの変化分の表式(3.7)に上記の P_0 を代入すると、ランダム分布近似における自由エネルギーの変化分

$$\begin{aligned} \Delta f(\rho) &= -k_B T \rho \frac{1}{a^2} \ln \left[1 + \rho \int_0^{1/\rho} (\exp(-\beta V(l) a^2) - 1) dl \right] \\ &\xrightarrow{\rho \rightarrow 0} -k_B T \frac{\int_0^\infty (\exp(-\beta V(l) a^2) - 1) dl}{a^2} \rho^2 \end{aligned} \quad (3.31)$$

が求まる。ランダム分布近似は高分子溶液における Flory-Huggins 理論で用いら

れている[11]。

絶対零度近似においてもランダム分布近似においてもトータル膜間隔分布関数は IMDD 関数の積になっている。このことは、この二つの近似がともに多点相関を無視していることを示している。さらに、この二つの近似から得られる IMDD 関数(3.27)および(3.30)は、3.3 節で示したモンテカルロシミュレーション結果とは一致しない。一方、WGUE 分布関数型の IMDD 関数はモンテカルロシミュレーションと非常に良く合う。このことは WGUE 分布関数型の IMDD に基づく近似(3.21)式の優位性を示している。

3.4. WGUE 分布関数型の IMDD 関数を用いたポテンシャル型自由エネルギーの変化 Δf の導出

膜間隔分布関数 (IMDD 関数) が導出できたので、式(3.11)と(3.21)より、膜揺らぎを考慮した膜間相互作用によるポテンシャル型自由エネルギーの変化 $\Delta f(\rho)$ を計算しよう。2 章で説明したように、まずポテンシャル型膜間相互作用は 3 つのタイプに分かれ、水和力、静電斥力 V_E 、そしてファンデルワールス力 V_W が考えられる。膜密度が低い場合、非常に近距離のポテンシャル型膜間相互作用は非交差条件の効果に上書きされてしまうと考えられるため、極近距離でしか働かない水和力は無視して考える。他の二つの相互作用については、膜の厚さ δ より短いものだけ、無視して考える。このとき、ポテンシャルの形は以下のようなになる。

$$V(l) = \begin{cases} \tilde{V}(l) & (l \geq \delta) \\ 0 & (l < 0) \end{cases} \quad (3.32)$$

ここで、

$$\tilde{V}(l) = V_E(l) + V_W(l) \quad (3.33)$$

である。静電斥力としては、遮蔽が強い時を考えよう。つまり、

$$V_E(l) = A_E \exp(-l/\lambda_E) \quad (3.34)$$

ファンデルワールス相互作用は (2.37)より

$$V_W(l) = -W \frac{\delta^2}{s^4} \quad (3.35)$$

W は Hamaker 定数である[12]。式(3.7)は

$$\Delta f(\rho) = -k_B T \rho \frac{1}{a^2} \ln[1 + Q(\rho)] \quad (3.36)$$

と書き直すことができ

$$Q(\rho) = \int_0^\infty dl [\exp(-\beta V(l)a^2) - 1] P_0(l) \quad (3.37)$$

である。 $Q(\rho)$ を ρ で展開すると

$$Q(\rho) = \left\{ \frac{32}{\pi^2} \int_0^\infty dl l^2 [\exp(-\beta V(l)a^2) - 1] \right\} \rho^3 + O(\rho^4) \quad (3.38)$$

となる。これより、(3.36)は

$$\Delta f(\rho) = \Delta B_4 \rho^4 + O(\rho^5) \quad (3.39)$$

となる。 ΔB_4 は

$$\Delta B_4 = -\frac{k_B T}{a^2} \left\{ \frac{32}{\pi^2} \int_0^\infty dl l^2 [\exp(-\beta V(l)a^2) - 1] \right\} \quad (3.40)$$

である。以上のように膜間隔分布関数を用いると、ファンデルワールス力、静電斥力のどちらのポテンシャル型相互作用でも自由エネルギーは ρ^4 に比例することがわかった。更に正確に自由エネルギーの変化 Δf を評価するため、ポテンシャルエネルギーの条件を、以下を満たすものとする。

$$\left. \begin{aligned} \frac{dV(l)}{dl} &\leq 0 \\ V(l) &\geq 0 \\ \lim_{l \rightarrow \infty} V(l) &= 0 \\ \bar{V}_\delta(l) &\equiv \sum_{k=0}^{\infty} V(l+k\delta) < \infty \end{aligned} \right\} \quad (3.41)$$

ここで k は正の整数。相互作用ハミルトニアンに関して、

$$\begin{aligned} \sum_{j>i} V(h_j - h_i) &= \sum_j \sum_{k \geq 0} V(h_j - h_{j-1+k}) \\ &\leq \sum_j \sum_{k=0}^{\infty} V(h_j - h_{j-1} + k\delta) \\ &= \sum_j \bar{V}_\delta(h_j - h_{j-1}) \end{aligned} \quad (3.42)$$

という不等式が得られるので、これより、

$$\begin{aligned} 1 &> \langle \exp(-\beta H_I) \rangle_0 \geq \exp(-\beta \langle H_I \rangle_0) \\ &> \exp \left(-\beta L^2 \sum_j \langle \bar{V}_\delta(h_j - h_{j-1}) \rangle_0 \right) \end{aligned} \quad (3.43)$$

となる。

式(3.43)と

$$\langle \bar{V}_\delta(h_j - h_{j-1}) \rangle_0 = \int_0^\infty dl \bar{V}_\delta(l) P_0(l) \quad (3.44)$$

を用いて、自由エネルギーの変化分についての不等式、

$$0 < \Delta f(\rho) < \rho \int_0^\infty \bar{V}_\delta(l) P_0(l) dl \quad (3.45)$$

が得られる。正の整数 n に対して、次の積分の収束条件

$$\int_0^\infty \bar{V}_\delta(l) l^{2+2n} dl < \infty \quad (3.46)$$

が成り立つ相互作用ポテンシャルに対しては、 ρ についての級数展開式

$$\begin{aligned} & \rho \int_0^\infty \bar{V}_\delta(l) P_0(l) dl \\ &= \frac{32}{\pi^2} \rho^4 \sum_{n=0}^\infty \frac{1}{n!} \left(-\frac{4}{\pi} \rho^2\right)^n \int_0^\infty \bar{V}_\delta(l) l^{2+2n} dl \\ &= \sum_{n=0}^\infty c_{4+2n} \rho^{4+2n} \\ &= c_4 \rho^4 + O(\rho^6) \end{aligned} \quad (3.47)$$

が得られる。ここで、

$$c_4 = \frac{32}{\pi^2} \int_0^\infty \bar{V}_\delta(l) l^2 dl > 0 \quad (3.48)$$

また、 $n \geq 1$ において、

$$c_{4+2n} = \frac{32}{\pi^2} \frac{1}{n!} \left(-\frac{4}{\pi}\right)^n \int_0^\infty \bar{V}_\delta(l) l^{2+2n} dl \quad (3.49)$$

静電斥力 V_E のような近距離斥力相互作用は(3.41) と (3.46)の条件を満たしているため、このようなタイプのポテンシャル型相互作用は

$$\Delta f(\rho) < c_4 \rho^4 + O(\rho^6) \quad (3.50)$$

となることが分かる。以上のように膜揺らぎによって遮蔽された静電斥力のような近距離斥力の効果が自由エネルギー中に ρ^4 の項として表れることが示された。この効果は非交差条件による $\rho - \rho^3$ の挙動を変えるほどではないにしろ決して小さいものではないことが分かる。

3.5. シミュレーションを用いたポテンシャル型相互作用による自由エネルギーの変化の確認

膜間隔分布関数により、ポテンシャル型相互作用の効果は膜密度が小さいとき ρ^4 程度と算出されたので、この確認のためシミュレーションを行った。自由エネルギーの測定は、シミュレーションでは直接できない。なぜなら、シミュレーションで測定されるエネルギーは内部エネルギーだからである。しかし、膜1枚あたり単位面積あたりの内部エネルギーは、単位体積あたりの自由エネルギー f から Gibbs-Helmholtz の関係式に基づき、

$$E(\rho) = -\frac{1}{\rho} T^2 \frac{\partial \left(\frac{f}{T} \right)}{\partial T} \quad (3.51)$$

のように得られる。 E を極小モデルの内部エネルギー E_0 とポテンシャル型相互作用による変化分 ΔE で記述すると

$$E(\rho) = E_0(\rho) + \Delta E(\rho) \quad (3.52)$$

となる。この表式より

$$\Delta E(\rho) = -\frac{1}{\rho} T^2 \frac{\partial \left(\frac{\Delta f}{T} \right)}{\partial T} \quad (3.53)$$

よって、上式と(3.39)から

$$\Delta E(\rho) = c' \rho^3 + O(\rho^4) \quad (3.54)$$

となる。ここで c' はある定数。

シミュレーションは、まず、交差条件のみの内部エネルギー \tilde{E}_0 を計測し、次にポテンシャル相互作用のある状態での全体の内部エネルギー $\tilde{E}_0(\rho) + \Delta \tilde{E}(\rho)$ を計測した。これを元にポテンシャルによる内部エネルギーの変化分 $\Delta \tilde{E}(\rho)$ を算出した。

非交差条件のみの内部エネルギーの算出には、平衡状態になるまで、 3×10^6 MCS 行い、更に測定には 3×10^6 MCS を要した。膜枚数 n と膜サイズ \tilde{L} はそれぞれ $n=80$ 、 $\tilde{L}=200$ とした。 $T=2.6J/k_B$ における膜密度 $\tilde{\rho} \equiv n/\tilde{L} = 1/14, 1/15, 1/16, 1/17, 1/18, 1/19, 1/20, 1/21, 1/22, 1/24$ の10点における $\tilde{\rho}^3$ と離散的な内部エネルギー $\tilde{E}_0(\tilde{\rho})/J$ の関係を示したものが Fig.3-5 である。

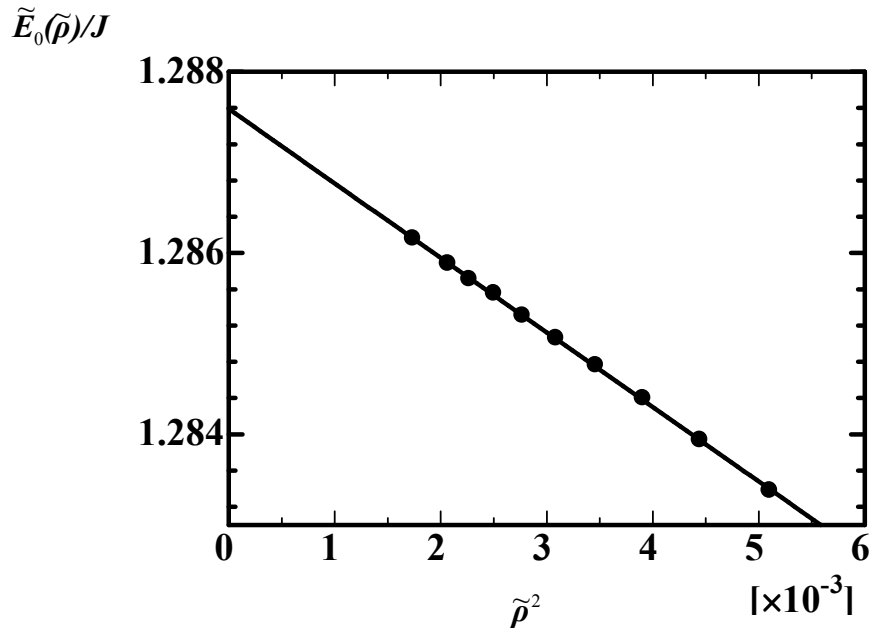


Fig. 3-5 非交差条件のみを課した多層膜系における $\tilde{E}(\tilde{\rho})/J$ と $\tilde{\rho}^2$ の関係。 $\tilde{L} = 200$, $T = 2.6J/k_B$, $\tilde{\rho} \equiv n/\tilde{L} = 1/14, 1/15, 1/16, 1/17, 1/18, 1/19, 1/20, 1/21, 1/22, 1/24$ である。プロットは直線 $\tilde{E}_0(\tilde{\rho}) = -0.82\tilde{\rho}^2 + 1.29$ でフィットしている。

静電斥力のエネルギーの算出には(2.8)を離散化した下記のものを用いた。

$$\tilde{V}_E(\tilde{l}) = A'_E \exp(-\tilde{l}/\tilde{\lambda}_E) \quad (3.55)$$

$A'_E = 2, \tilde{\lambda}_E = 1$ として用いた。膜間隔 \tilde{l} は離散化した膜間隔である。平衡状態になるまで、 3×10^6 MCS 行い、更に測定には 3×10^6 MCS を要した。膜枚数 n と膜サイズ \tilde{L} はそれぞれ $n = 80, \tilde{L} = 200$ とした。

$T = 2.6J/k_B$ の膜密度 $\tilde{\rho} \equiv n/\tilde{L} = 1/16, 1/18, 1/20, 1/22, 1/24$ の5点における $\tilde{\rho}^3$ と静電斥力の内部エネルギー $\Delta\tilde{E}_e(\tilde{\rho})/J$ の関係を示したものが Fig.3-6 である。

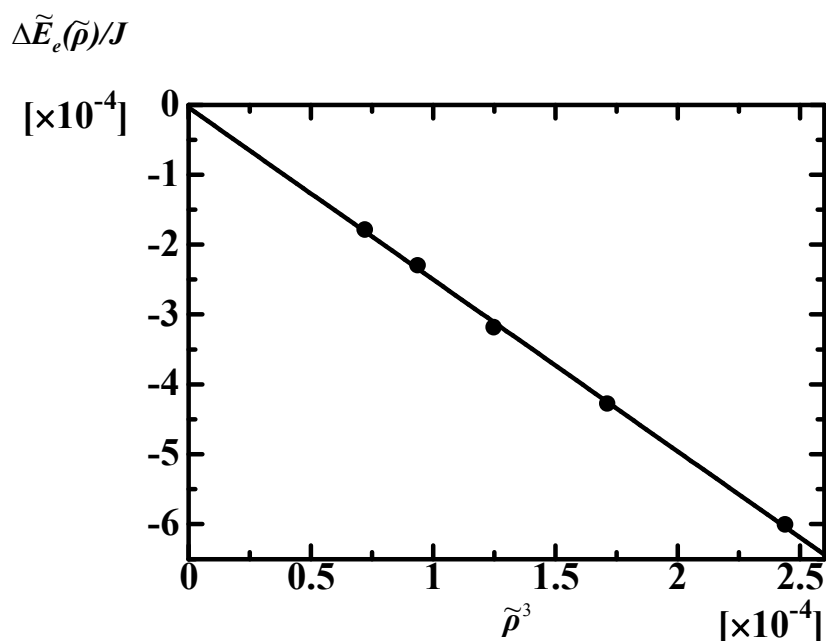


Fig. 3-6 多層膜系における静電斥力の内部エネルギー $\Delta\tilde{E}_e(\tilde{\rho})/J$ と膜密度 $\tilde{\rho}^3$ の関係。系は $\tilde{L} = 200, A'_E = 2, \tilde{\lambda}_E = 1, T = 2.6J/k_B$ で $\tilde{\rho} \equiv n/\tilde{L} = 1/16, 1/18, 1/20, 1/22, 1/24$ をプロットしている。プロットは直線 $\Delta\tilde{E}_e(\tilde{\rho}) = -2.46\tilde{\rho}^3 - 0.00000397$ でフィットしている。

ファンデルワールス力の算出には(2.6)を離散化して

$$\tilde{V}_w(\tilde{l}) = -W' \frac{\tilde{\delta}^2}{\tilde{l}^4} \quad (3.56)$$

とし、パラメータは $W'=0.1$ 、膜の厚さは $\tilde{\delta}=1$ とした。平衡状態になるまで、 13×10^6 MCS 行い、更に測定には 13×10^6 MCS を要した。膜枚数 n と膜サイズ \tilde{L} はそれぞれ $n=80$ で $\tilde{L}=200$ とした。 $T=2.6J/k_B$ の膜密度 $\tilde{\rho} \equiv n/\tilde{L}=1/6, 1/7, 1/8, 1/9, 1/10, 1/12, 1/14, 1/16, 1/18, 1/20, 1/22, 1/24$ の12点における $\tilde{\rho}^3$ とファンデルワールス力による内部エネルギー $\Delta\tilde{E}_w(\tilde{\rho})/J$ の関係を示したものがFig.3-7である。

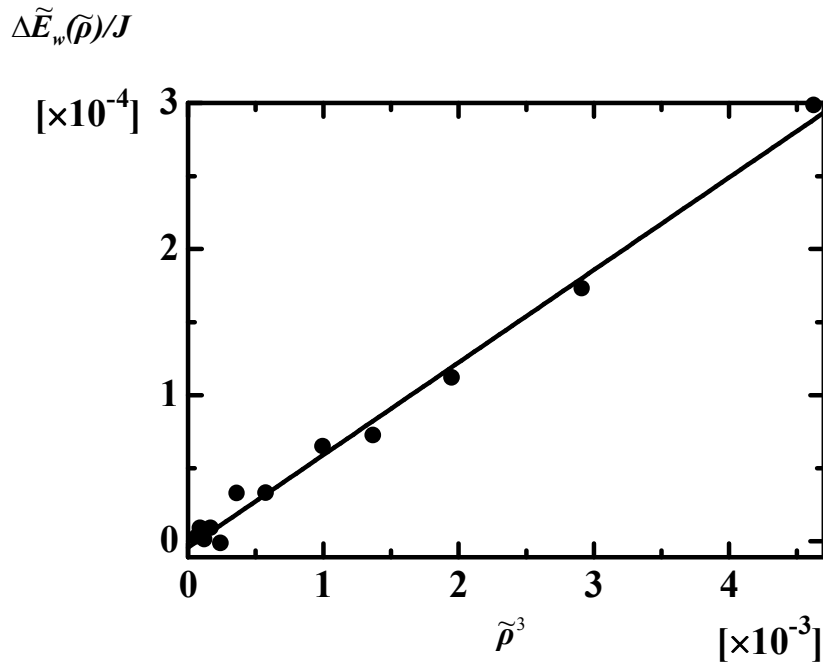


Fig. 3-7 多層膜系におけるファンデルワールスの内部エネルギー $\Delta\tilde{E}_w(\tilde{\rho})/J$ と膜密度 $\tilde{\rho}^3$ の関係。系は $\tilde{L}=200$ 、 $W'=0.1$ 、 $T=2.6J/k_B$ で $\tilde{\rho} \equiv n/\tilde{L}=1/6, 1/7, 1/8, 1/9, 1/10, 1/12, 1/14, 1/16, 1/18, 1/20, 1/22, 1/24$ をプロットしている。プロットは直線 $\Delta\tilde{E}_w(\tilde{\rho})=0.0063\tilde{\rho}^3 - 0.00000436$ でフィットしている。

シミュレーションの結果より、静電斥力による内部エネルギーの変化とファンデルワールス力による内部エネルギーの変化はそれぞれ

$$\Delta\tilde{E}_e(\tilde{\rho}) = -2.46\tilde{\rho}^3 - 0.00000397 \quad (3.57)$$

$$\Delta\tilde{E}_w(\tilde{\rho}) = 0.0063\tilde{\rho}^3 - 0.00000436 \quad (3.58)$$

となり、ともに $\tilde{\rho}^3$ に比例すると考えられるので(3.54)を満たす。このことより、(3.39)が成り立つことが確認できる。

3.6. 多層膜間のポテンシャル型エネルギーによる相分離に対する影響の考察

多層膜におけるポテンシャルエネルギー型相互作用による単位体積あたりの自由エネルギーの増加分 $\Delta f(\rho)$ は膜間隔分布関数の導出結果(3.39)から次のような形になると考えられる。

$$\Delta f(\rho) = \Delta B_4 \rho^4 + O(\rho^5) \quad (3.59)$$

この時、ファンデルワールス力のように ΔB_4 が負の値を持つ場合、膜間には引力が働くこととなり、膜間の凝集や相分離が起こることが考えられる。例えば、多層系を2枚の膜で表した系の Unbinding 転移では、膜密度が薄い所と濃い所の二相共存が起きると考えられており、この二相共存は温度の上昇とともに、均一相へと変化する[12-16]。

この節ではポテンシャル型相互作用が引力で、膜密度の4乗に比例する自由エネルギーの寄与を与える場合、相図がどのような変化をもたらすか考察する。

まず、凝集挙動を見やすくするために、(3.59)をルジャンドン変換すると、

$$\tilde{f}(\rho, \mu) = f(\rho) - \mu\rho \quad (3.60)$$

となる。熱平衡における自由エネルギーは

$$\tilde{f}_{eq}(\bar{\rho}, \mu) = \min_{\rho} \tilde{f}(\rho, \mu) \quad (3.61)$$

となる。 $\tilde{f}(\rho, \mu)$ を最小にするときの膜密度を $\bar{\rho}$ とする。平衡時の膜密度 ρ_{eq} の候補は $\bar{\rho}$ または 0 となる。 ρ の値で、凝集と関係があるのは $\tilde{f}(\rho, \mu)$ を極小にするもので、それらを $\bar{\rho}_1, \bar{\rho}_2, \bar{\rho}_3, \dots, \bar{\rho}_n$ とする。まず、以下の範囲を考える

$$\tilde{f}(0, \mu) < \tilde{f}(\bar{\rho}_j, \mu) \quad (3.62)$$

なら $\rho_{eq} = 0$ となり、相平衡は起こらない。次に

$$\tilde{f}(0, \mu) = \min_{\rho} \tilde{f}(\bar{\rho}_j, \mu) \quad (3.63)$$

という場合を考え、 $\bar{\rho}_1, \bar{\rho}_2, \bar{\rho}_3, \dots, \bar{\rho}_n$ のうち最も小さい \tilde{f} を与えるものが $\bar{\rho}_1^{\min}, \dots, \bar{\rho}_s^{\min}$ および0だとする。この場合は $\bar{\rho}_1^{\min}, \bar{\rho}_s^{\min}$ と0が ρ_{eq} となる。すなわち、 $\rho_{eq} = 0, \bar{\rho}_1^{\min}, \dots, \bar{\rho}_s^{\min}$ の相平衡が起こる。

$$\tilde{f}(0, \mu) > \min_{\rho} \tilde{f}(\bar{\rho}_j, \mu) \quad (3.64)$$

なら、 $\rho_{eq} = \bar{\rho}_1^{\min}, \dots, \bar{\rho}_s^{\min}$ の相平衡が起こると考えられる。

(3.59)と2つの物理パラメータ B_4 と B_5 により、多層膜の単位体積あたりの全自由エネルギー(2.35)を書き直すと、

$$f(\rho) = \gamma\rho + \alpha_{\infty} \frac{(k_B T)^2}{\kappa} \rho^3 + B_4 \rho^4 + B_5 \rho^5 \quad (3.65)$$

となる。ここで、

$$B_4 = B_4^{memb} + \Delta B_4 \quad (3.66)$$

である。2つのパラメータ B_4^{memb} と B_5 は ρ の次数が非交差条件よりも高い項に含まれるため、より詳細な膜の内部構造の情報から与えられるものと考えられる。(3.60)と(3.65)より

$$\tilde{f}(\rho, \mu) \equiv (\gamma - \mu)\rho + B\rho^3 + (B_4^{memb} + \Delta B_4)\rho^4 + B_5\rho^5 \quad (3.67)$$

となる。これを膜密度 ρ で微分すると

$$\frac{\partial \tilde{f}(\rho, \mu)}{\partial \rho} = \gamma - \mu + 3B\rho^2 + 4(B_4^{memb} + \Delta B_4)\rho^3 + 5B_5\rho^4 \quad (3.68)$$

となる。平衡時の膜密度は(3.62)と(3.63)より、 $\tilde{f}(\rho, \mu)$ を最小かつ、 $\tilde{f}(\rho, \mu) < \tilde{f}(0, \mu)$ を満たすものだから、上式の解を導くために $y = g(\rho)$

$$y = g(\rho) = 3B\rho^2 + 4(B_4^{memb} + \Delta B_4)\rho^3 + 5B_5\rho^4 \quad (3.69)$$

と $y = \mu - \gamma$ の交差条件を

$$\begin{aligned} y &= \frac{dg(\rho)}{d\rho} = 6B\rho + 12(B_4^{memb} + \Delta B_4)\rho^2 + 20B_5\rho^3 \\ &= 2\rho[3B + 6(B_4^{memb} + \Delta B_4)\rho + 10B_5\rho^2] = 0 \end{aligned} \quad (3.70)$$

の方程式の判別式 $D' = 9(B_4^{memb} + \Delta B_4)^2 - 30BB_5$ で場合分けして考える。その結果を元に ΔB_4 と平衡時の膜密度 ρ_{eq} の様子を示したのが Fig.3-8 である。

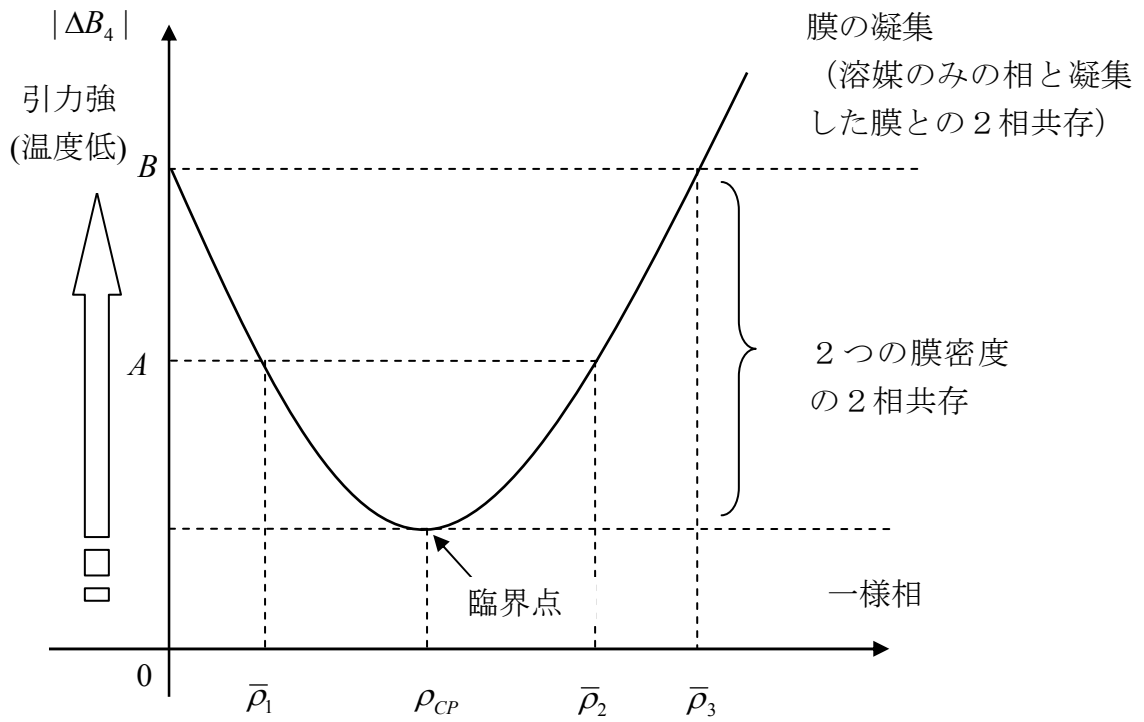


Fig. 3-8 $\Delta B_4 < 0$ の場合の相図の様子 $\bar{\rho}_1, \bar{\rho}_2, \bar{\rho}_3$ はそれぞれ極小時の膜密度、 ρ_{CP} は臨界点の膜密度

Fig3-8 が示すのは、 $|\Delta B_4|$ の値が低ければ一様相であるが、 $|\Delta B_4|$ が大きくなると低密度と高密度の 2 つの膜密度の共存 ($\bar{\rho}_1$ と $\bar{\rho}_2$ の共存) が起こることを示している。更に $|\Delta B_4|$ が大きくなると、溶媒のみの相と凝集した膜の二相共存 ($\rho = 0$ の相と $\rho > 0$ の相の共存) が起こることを示している。

3.7. まとめ

先行研究で揺らぎを考慮しないで一定間隔で考えられていたポテンシャル型相互作用を、本研究で新たに提案した膜間隔分布関数による揺らぎを考慮した方法で非交差条件とポテンシャルエネルギーの両方を含めて解析した。膜間隔分布関数の導出は解析的手法で算出するのが難しいため、シミュレーションで行った。導出された膜間隔分布関数は、

$$P_0(l) = \frac{32}{\pi^2} \rho^3 l^2 \exp\left(-\frac{4}{\pi} \rho^2 l^2\right) \quad (3.71)$$

となった。この関数形は、Wigner Gaussian-unitary-ensemble 分布と呼ばれる分布関数となっていた。この分布関数の特徴は、分布関数は膜密度のみに依存し温度のような他の熱力学的変数および脂質二重膜の性質を示す剛性率に依存しない、「普遍的な形状」をしていることである。導出した膜間隔分布関数を用いて低い膜密度において揺らぎの効果を考慮した結果、ポテンシャル型の膜間相互作用は、ファンデルワールス力や静電斥力ともに

$$\Delta f(\rho) = \Delta B_4 \rho^4 + O(\rho^5) \quad (3.72)$$

で単位体積あたりの多層膜の自由エネルギーに影響を与えることが分かった。膜間隔分布関数による近似は、高い膜密度においては膜の構成に左右されてしまうが、低い膜密度領域においては、(3.72)の形が変化することは無いと考えられる。確認のため、モンテカルロシミュレーションを行いファンデルワールス力と遮蔽された場合の静電斥力について計算した。結果、共に(3.72)の形が確かめられた。

本研究で導き出した、非交差条件とポテンシャル型相互作用を含む多層膜間の単位体積あたりの全自由エネルギーは、

$$f(\rho) = \gamma\rho + \alpha_\infty \frac{(k_B T)^2}{K} \rho^3 + B_4 \rho^4 + B_5 \rho^5 \quad (3.73)$$

となる。3 次より低い項は多層膜における普遍的な自由エネルギーとして考えられ、4 次より高い項からの寄与は、ポテンシャル型エネルギーを含むより膜の詳細な性質を表すものであると考えられる。従来無視されてきたポテンシャル型相互作用は自由エネルギーに対し、4 乗に比例する効果を表し、小さいものではないことがわかる。4 乗の形はポテンシャルの種類によらない普遍的な性質

であり、先行研究の絶対零度近似で示されたような、強いポテンシャル形状依存性は表れない。

(3.73)の B_4 は

$$B_4 = B_4^{memb} + \Delta B_4 \quad (3.74)$$

とおくことができる。 B_4 は、詳細な膜の内部構造により与えられるパラメータ B_4^{memb} と、ポテンシャル型の膜間相互作用によって与えられる ΔB_4 で構成されている。引力の場合 (ΔB_4 が負である場合) の多層膜の平衡密度について考えると、低密度と高密度の 2 つの膜密度に相分離する可能性が考えられることが示唆された。

参考文献

- [1] T. Yamamoto and Y. Kawashima, J. Phys. Soc. Jpn. 69 (2000) 2715.
- [2] Y. Saito, Statistical Physics of Crystal Growth, (World Scientific Publishing, Singapore 1996).
- [3] N. C. Bartelt, T. L. Einstein, and E. D. Williams: Surf. Sci. Lett. 240 (1990) L591.
- [4] B. Joo's, T. L. Einstein, and N. C. Bartelt: Phys. Rev. B 43 (1991) 8153.
- [5] T. L. Einstein and O. Pierre-Louis: Surf. Sci. 424 (1999) L299.
- [6] T. L. Einstein, H. L. Richards, S. D. Cohen, and O. Pierre-Louis: Surf. Sci. 493 (2001) 460.
- [7] See, e.g., F. Haake: Quantum Signatures of Chaos (Springer, New York, 1991) Chap. 4.
- [8] J. Villain: in Ordering in Strongly Fluctuating Condensed Matter Systems, ed. T. Riste (Plenum, New York, 1980) p. 221.
- [9] T. Nattermann: J. Phys. (Paris) 43 (1982) 631.
- [10] R. E. Goldstein and S. Leibler: Phys. Rev. A 40 (1989) 1025.
- [11] P. J. Flory: Principles of Polymer Chemistry (Cornell University Press, Ithaca, NY, 1953).
- [12] R. Lipowsky and S. Leibler: Phys. Rev. Lett. 56 (1986) 2541.
- [13] S. Leibler and R. Lipowsky: Phys. Rev. B 35 (1987) 7004.
- [14] P. K. Janert and M. Schick: Phys. Rev. E 54 (1996) R33.
- [15] P. K. Janert and M. Schick: Macromolecules 31 (1998) 1109.
- [16] S. Komura, N. Shimokawa, and T. Kato: J. Chem. Phys. 124 (2006) 034906.

4. 溶質溶媒の効果：媒質溶液の濃度揺らぎと膜の熱揺らぎ

多層脂質二重膜の重要な特徴は、剛性率が支配する大きな熱揺らぎとその揺らぎを抑える非交差条件である。単位体積あたりの自由エネルギーを膜の密度 ρ の関数 $f(\rho)$ として考えてみよう。3章で論じたように、 f の密度展開の低次の項の部分における $\rho - \rho^3$ 的な振る舞いは、非交差性のみで決定され、ポテンシャル型の相互作用の効果は低次の項には現れない。これは、非交差条件により大きな熱揺らぎが制限されたことで生じたエントロピーロスが非常に大きいことに起因する。大きな熱揺らぎが生成するエントロピーは大変大きい、一方、それを制限された場合のロスも大きくなるのである。ポテンシャル型の相互作用が膜の自由エネルギーに与える効果は、低密度状態における広い膜間隔では、このエントロピーロスに比べ、ずっと小さいものになってしまう。そのため、従来は無視して考えられてきたが、3章で論じたように、膜の大きな熱揺らぎによって、ポテンシャル型相互作用は、ポテンシャル型相互作用の詳細によらず、自由エネルギーへの ρ^4 に比例する寄与を誘起することがわかった。臨界現象等でよく知られているように、大きな熱揺らぎをもつ系では、系の詳細によらない様々な普遍性が現れる。多層脂質膜における大きな熱揺らぎは、自由エネルギーに関して、低密度領域におけるポテンシャル型の相互作用によらない $\rho - \rho^3$ 型の振る舞いおよびポテンシャル型の相互作用の詳細に依存しないポテンシャル相互作用の ρ^4 型の寄与という二つの「普遍性」を誘起したと考えてもよい。

ここまで論じたように、膜の揺らぎについては色々と解析が進んできた。しかし、多層脂質二重膜系は、単なる膜の集合体ではなく膜が液体に浸漬している「膜と溶液よりなる系」であるにも関わらず、膜が浸漬している液体（「媒質溶液」とよぶことにする）については熱統計力学的な性質を考えてこなかった。つまり、3章までは、構造をもたないもの、つまり「真空」と同等に扱ってきた。だが、脂質膜の媒質溶液には、通常、多数のイオンや高分子が溶解している。媒質溶液が複数の要素より構成されているということから、媒質溶液の構造は脂質二重膜の性質を考える上で、無視出来ないものである。この章では、媒質溶液の構造から生じる性質のうち、媒質溶液成分の濃度揺らぎに注目し、それが、膜の揺らぎに与える効果について考える。簡単のため、多層膜のモデルとしては、2章で定義した極小モデルを用いる（膜間のポテンシャル型の相互作用は考えない）。この章では極小モデルに、媒質溶液の濃度揺らぎの効果を取り入れ、濃度揺らぎが及ぼす膜の揺らぎへの影響を考えることを主題とする。

媒質溶液の濃度揺らぎの影響としては、de Gennes により、高分子鎖に対す

る効果が議論されている[1]。de Gennes は、濃度揺らぎは高分子鎖にとって実効的な引力相互作用として寄与することを予言している。吸着子のある結晶の微斜面の熱統計力学的な研究においても[2,3]、濃度揺らぎの効果は、微斜面の熱揺らぎに強く影響を与え、その効果によりステップバンチングを引き起こすと報告されている[4-7]。2章で説明したように微斜面は多層脂質二重膜の2次元版と考えることができ、微斜面と多層脂質二重膜との類似性を考えれば、溶液の濃度揺らぎが多層脂質二重膜系に大きな影響を与えると推察される。

多成分溶液中の膜系は de Gennes が考えた高分子鎖系や吸着子のある微斜面結晶と似てはいるが、違う性質をもつものだという点を注意しなければならない。それは、膜は媒質溶液の中に埋め込まれる形で存在し、媒質溶液の空間を隔てているということである。要するに、微斜面や高分子溶液では、ステップや高分子鎖は一続きの空間（以後、単連結空間と呼ぶことにする。）にあるが、多層膜系では媒質溶液は膜によって隔てられた多層の領域（以後、多層領域空間）に存在することとなる。つまり、脂質二重膜系では、膜によって区切られた領域にある媒質溶液の濃度揺らぎが、多層脂質二重膜系の揺らぎにどのような影響を与えるのかを考えることになる。媒質溶液の成分の1つが膜に引きつけられる性質を持つとき、その成分の分子は膜の表面に吸着するため、空間的に濃度の不均一性が生じる。このことは、膜の揺らぎに影響を与えるであろうと推察される。この効果を「吸着効果」と呼ぶことにする。一方、熱揺らぎによって媒質溶液にはクラスター構造が発生する。単連結空間ではクラスターは等方的な成長をするが、多層領域空間ではクラスターは膜によって分断されるので、異方的な成長になると考えられる。クラスターを分断するには、エネルギーが必要なため、膜の表面張力が増加する。この増加した表面張力が膜の揺らぎに影響すると考えられる。ここでは、この効果を「クラスター分断効果」と呼ぶことにする。本章では吸着効果とクラスター分断効果の2つの効果を理論的に取り扱うため、簡単なモデルである「格子溶液モデル」を考えた。そして格子溶液モデルを用いて、脂質二重膜の膜揺らぎと媒質溶液の濃度揺らぎの関係について調べた。

4.1. 媒質溶液の濃度揺らぎを記述するモデル

もう一度極小モデルの定義から始める。膜の平均位置が x - y 平面に対して平行な 1 枚の膜の形状を $z = h(x, y)$ と置くと、(1.31)より 1 枚の膜のハミルトニアンは以下のようなになる。

$$H_{one}(\{h(x, y)\}) = \int dx dy \frac{1}{2} \kappa (\nabla^2 h(x, y))^2 \quad (4.1)$$

ここで、 $\nabla = (\partial/\partial x, \partial/\partial y)$ 、 κ は膜の剛性率となる。 $L \times L \times L_z$ の空間中に n 枚あると考え、 j -番目の膜を $z = h_j(x, y)$ と表すと、(2.4)より、多層脂質二重膜のハミルトニアンは、

$$H_{memb}(\{h_j(x, y)\}) = \sum_{j=1}^n H_{one}(\{h_j(x, y)\}) \quad (4.2)$$

となる。(4.2) には非交差条件(2.3)、

$$h_1(x, y) < h_2(x, y) < h_3(x, y) \cdots < h_n(x, y) \quad (4.3)$$

を課すものとする。(4.2)のハミルトニアンに非交差条件(4.3)を加えたものが「極小モデル」である。

次に、濃度揺らぎを解析するために適切な媒質溶液モデルについて考える。まず簡単のため媒質溶液として最低限の成分の 2 成分溶液を選ぶ。また、1 章で考えたように膜は脂質分子のリザーバーに接しているものとし、ケミカルポテンシャルは媒質溶液が均一な組成の場合に表面張力が 0 になるよう想定する。媒質溶液の 2 つの成分のうちの一つを溶媒、もう一方を溶質と呼ぶことにする。濃度揺らぎは溶媒が多い領域と、溶質が多い領域を作り出す。言い換えるならば、溶媒もしくは溶質の多い領域は同一成分のクラスターまたは液滴を形作ると言える。このクラスターのサイズは、溶媒-溶媒、溶質-溶質、または溶媒-溶質相互作用の強さに依存すると考えられる。例えば、溶媒-溶質相互作用が小さい場合、クラスターのサイズは大きくなる（逆に溶媒-溶質相互作用が大きい場合クラスターサイズは小さくなる）。一方、溶媒と膜の親和性と、溶質と膜の親和性は、通常、異なると考えられる。したがって、クラスターサイズとこれらの親和性の強さの違いは膜の揺らぎに対して影響を与える重要な因子になると考え注目することにした。故に、媒質溶液の濃度揺らぎによりクラスターの構造がどのように変化し、クラスター構造が膜の揺らぎにどのように影響をあたえるのか明らかにするため、シンプルな格子型の媒質溶液モデルを構築した。

4.1.1. 格子溶液モデルによるクラスター構造の表現

$L \times L \times L_z$ の空間中に膜が存在し、この空間は $\tilde{L} \times \tilde{L} \times \tilde{L}_z$ のセルで分割されているものとする。それぞれのセルは $a \times a \times a$ の立方体で形作られるとする。ここで、 a はセルの格子サイズ。つまり、 $L = a\tilde{L}$ で $L_z = a\tilde{L}_z$ となり、セルは $\tilde{L} \times \tilde{L} \times \tilde{L}_z$ の格子状空間に配置されていると考える。格子点は $\vec{r} = (x, y, z) = (Xa, Ya, Za)$ で表し、 X ($1 \leq X \leq \tilde{L}$)、 Y ($1 \leq Y \leq \tilde{L}$) そして Z ($1 \leq Z \leq \tilde{L}_z$) はそれぞれ正の整数とする。膜は式(4.1)で表されると仮定しているが、 x と y そして z は膜のサイズスケールに比べ a がずっと小さいと考えることで、連続変数とみなしている。濃度揺らぎはそれぞれのセルにおける溶媒の平均濃度 ρ_0 からのずれとみなす。このずれの「大きさ」を無視し、単にずれの正負のみに注目する。そうすることで、位置 \vec{r} における濃度のずれをセルのイジングモデルのスピン $s(\vec{r})$ で記述できる。つまり、溶媒が多い（もしくは少ない）セルならば、 $s(\vec{r})$ は 1（もしくは -1）として濃度のずれを記述する。以後溶媒が多いセルを「溶媒型セル」、溶質が多いセルを「溶質型セル」と呼ぶようにする。濃度揺らぎをこのようにイジングモデルのスピンに置き換えることで、溶媒型セル（溶液型セル）のクラスターを、スピンの値が同じ 1（-1）で隣り合っているセルの集まりとして表すことができる。溶媒型セルと溶質型セルは隣接する空間に対して、界面エネルギーを必要とする。それゆえ、スピンの配置 $\{s(\vec{r})\}_{\vec{r}}$ の関数として媒質溶液部分のハミルトニアンを表すと、以下のようになる。

$$H_I(\{s(\vec{r})\}) = -\gamma_J \sum_{\langle \vec{r}, \vec{r}' \rangle} s(\vec{r})s(\vec{r}')a^2 \quad (4.4)$$

$\gamma_J > 0$ であり、単位面積当たりの界面エネルギーである。 $\langle \vec{r}, \vec{r}' \rangle$ は隣り合う格子点の組である。

次に、媒質溶液と膜の間に働く相互作用について考える。膜は媒質溶液の格子モデルにおけるプラケットを占有するものとする[8]。プラケットとはセル上を覆う平板状の境界面のことである。ある格子 \vec{r} と隣の格子 \vec{r}' の境のプラケットの状態を表すには、プラケット上に1または0をとる変数 $m(\vec{r}, \vec{r}')$ （すなわち、 $m(\vec{r}, \vec{r}') = 1, 0$ ）を導入する。1はプラケットが膜で占有されている状態を示し、0は占有されていない状態を示す(Fig.4.1 参照)。膜と媒質溶液との相互作用としては、2つのタイプの相互作用が考えられる。ひとつは、溶媒と膜、溶質と膜の親和性の違いより現れる媒質溶液と膜間における「吸着効果による相互作用」である。平均濃度 ρ_0 の媒質溶液に対する親和性を基準としたエネルギー計算で、吸着効果による相互作用は次のように表すことができる。

$$H_{ad}(\{s(\vec{r})\}, \{m(\vec{r}, \vec{r}')\}) = -g_K \sum_{\langle \vec{r}, \vec{r}' \rangle} m(\vec{r}, \vec{r}') (s(\vec{r}) + s(\vec{r}')) a^2 \quad (4.5)$$

ここで、 g_K は単位面積当たりの吸着エネルギーである。 $g_K > 0$ のとき（もし

くは $g_k < 0$ のとき), 膜は溶媒型セルの方との親和性が高くなる。(もしくは 溶質型セルとの親和性が高くなる)。もう一方の相互作用は、「クラスター分断効果により増加するエネルギー」である。式(4.4) が示すように、同じタイプのセルが隣り合うと、界面エネルギー γ_j の分だけエネルギーが減る。しかしこのエネルギーの減少は、同じタイプのセルが隣り合っていたとしても、膜によって分断されていると消えてしまう。分断で増加するエネルギーは

$$H_{bk}(\{s(\bar{r})\}, \{m(\bar{r}, \bar{r}')\}) = \gamma_j \sum_{\langle \bar{r}, \bar{r}' \rangle} m(\bar{r}, \bar{r}') s(\bar{r}) s(\bar{r}') a^2 \quad (4.6)$$

として表される。上式が示すのはクラスターを分断するためには、 γ_j だけ余計なエネルギーが必要になるということである。したがって、媒質溶液の性質を示すハミルトニアンは

$$\begin{aligned} H_{sol}(\{s(\bar{r})\}, \{m(\bar{r}, \bar{r}')\}) \\ &= H_I(\{s(\bar{r})\}) + H_{ad}(\{s(\bar{r})\}, \{m(\bar{r}, \bar{r}')\}) + H_{bk}(\{s(\bar{r})\}, \{m(\bar{r}, \bar{r}')\}) \\ &= -\gamma_j \sum_{\langle \bar{r}, \bar{r}' \rangle} [1 - m(\bar{r}, \bar{r}')] s(\bar{r}) s(\bar{r}') a^2 - g_k \sum_{\langle \bar{r}, \bar{r}' \rangle} m(\bar{r}, \bar{r}') (s(\bar{r}) + s(\bar{r}')) a^2 \end{aligned} \quad (4.7)$$

となり、膜の極小モデル(4.2)と合わせることで、系全体のハミルトニアンは

$$H_{tot}(\{u_j(\mathbf{r})\}, \{s(\bar{r})\}, \{m(\bar{r}, \bar{r}')\}) = H_{memb}(\{u_j(\mathbf{r})\}) + H_{sol}(\{s(\bar{r})\}, \{m(\bar{r}, \bar{r}')\}) \quad (4.8)$$

となる。(4.8)は溶液を格子状に区切ることでクラスター構造を考慮し、膜の極小モデルを合わせて考えたモデルであり、「格子溶液モデル」と呼ぶことにする。

4.2. 連続極限モデルに基づく簡単な解析

前述の「格子溶液モデル」の連続極限描像を用いて、吸着効果とクラスター分断効果を解析する。まず初めに、膜の揺らぎと吸着効果による相互作用について議論する。そのため、界面エネルギー $\gamma_j = 0$ として考える。式(4.1)で説明される膜のハミルトニアンのスケール(特徴的長さ) b はセルのサイズスケール a よりもはるかに大きいものとする。点 \bar{r} の周囲にサイズが $b \times b \times b$ で、溶媒型セルのドメイン $\Gamma_b(\bar{r})$ があるものとする。この局所的な平均濃度 $\phi(\bar{r})$ を

$$\phi(\bar{r}) = \frac{1}{(b^3/a^3)} \sum_{\bar{q} \in \Gamma_b(\bar{r})} s(\bar{q})$$

として書き表す。また、膜に挟まれた各領域 $D_j = \{(x, y, z) | u_j(x, y) < z < u_{j+1}(x, y)\}$ の平均濃度を $\phi_j(\bar{r})$ とする。それぞれの格子点ではランダムに溶媒型セル、溶質型セルが現れるので、 $\phi_j(\bar{r})$ の分配関数は $P_j(\{\phi_j(\bar{r})\})$ ガウス型と想定できる。つまり、

$$P_j(\{\phi_j(\bar{r})\}) \propto \exp[-\frac{1}{2} \beta c \int dx dy \int_{u_j}^{u_{j+1}} dz \phi_j^2(\bar{r})] \quad (4.9)$$

となる。 c は正の定数、 $\beta = 1/(k_B T)$ (k_B はボルツマン定数、 T は温度)。 j 番

目の膜近傍にある $z > h_j(x, y)$ の領域と $z < h_j(x, y)$ の領域の平均濃度をそれぞれ $\psi_j^+(x, y)$ と $\psi_j^-(x, y)$ で表すと、各領域の平均濃度 $\phi_j(\bar{r})$ の周期境界条件は以下のように記述できる。

$$\left. \begin{aligned} \phi_j(x, y, h_j(x, y)) &= \psi_j^+(x, y) \\ \phi_{j-1}(x, y, h_j(x, y)) &= \psi_j^-(x, y) \end{aligned} \right\} \quad (4.10)$$

粗視化した描像では、式(4.5)の吸着効果による相互作用は、

$$F_{ad}(\{h_j\}, \{\psi_j^+, \psi_j^-\}) = -g_K \sum_{j=1}^n \int dx dy \sqrt{1 + (\nabla h_j(x, y))^2} [\psi_j^+(x, y) + \psi_j^-(x, y)] \quad (4.11)$$

となる。したがって、系のボルツマン因子は

$$W(\{h_j\}, \{\phi_j\}, \{\psi_j^+, \psi_j^-\}) = \exp[-\beta(H_{memb} + F_{ad} + \frac{1}{2}c \sum_j \int dx dy \int_{u_j}^{u_{j+1}} dz \phi_j^2(\bar{r}))] \quad (4.12)$$

となる。ちなみに、式(4.3)の非交差条件は(4.9)には導入済みである（積分の上下端の存在）。

局所的平均濃度 ϕ_j 、 ψ_j^+ そして ψ_j^- を考慮して、ボルツマン因子をまとめると、実効的なボルツマンウエイトを得ることができ、

$$\begin{aligned} W_{eff}(\{h_j\}) &= \prod_j \int \prod_{\bar{r} \in D_j} d\phi_j(\bar{r}) \int \prod_{(x, y)} d\psi_j^+(x, y) d\psi_j^-(x, y) \\ &\times \prod_j \prod_{(x, y)} [\delta(\phi_j(x, y, h_j(x, y)) - \psi_j^+(x, y)) \\ &\times \delta(\phi_{j-1}(x, y, h_j(x, y)) - \psi_j^-(x, y))] \\ &\times \exp[-\beta(H_{memb} + F_{ad} + \frac{1}{2}c \sum_j \int dx dy \int_{u_j}^{u_{j+1}} dz \phi_j^2(\bar{r}))] \\ &\propto \exp[-\beta(H_{memb} + F_{ad}^{eff})] \end{aligned} \quad (4.13)$$

となる。ここで、

$$F_{ad}^{eff} = \sum_j \int dx dy \left[-\frac{1}{2} \frac{g_K^2}{c} \right] (\nabla h_j(x, y))^2 \quad (4.14)$$

である。この表式より吸着効果による相互作用は「負の」表面張力、

$$\gamma_{ad} = -\frac{g_K^2}{2c} \quad (4.15)$$

を引き起こすことがわかる。それゆえ、吸着効果による相互作用は膜揺らぎを増幅させる効果であると考えられる。吸着効果による相互作用は膜表面に吸着する溶媒型セルの量を増加させる。膜表面に結合する溶媒型セルの増加率 $\Delta\tilde{\sigma}$ は次のように考える。

$$\Delta\tilde{\sigma} \propto \sum_j \int dx dy [\psi_j^+(x, y) + \psi_j^-(x, y)] \approx 2 \frac{g_K}{c} \sum_j \int dx dy \sqrt{1 + (\nabla h_j)^2} = 2 \frac{g_K}{c} S \quad (4.16)$$

ここで、 S は膜の全表面積である。これより、膜表面へ結合する溶媒型セルの数

が増えると表面積は増加することが分かる。また吸着効果の相互作用によるエネルギーが増加すると、それに併せて溶媒型セルの数は増えることも分かる。

次に、クラスター分断効果について議論する。連続極限でボルツマン因子を用いた解析ではクラスター分断効果を議論するのは難しい。そのため、簡単な確率解析を用いる。同じタイプのセルを結合しているプラケットを「結合型プラケット」、違うタイプのセルを結合しているプラケットを「非結合型プラケット」と呼ぶことにしよう。結合型プラケットの数と非結合型プラケットの数をそれぞれ N_{plq}^{conn} 、 $N_{plq}^{disconn}$ とする。結合型プラケットの割合 p_{conn} と非結合型プラケットの割合 $p_{disconn}$ はそれぞれ以下で与えられ

$$\left\{ \begin{array}{l} p_{conn} = \frac{N_{plq}^{conn}}{N_{plq}^{tot}} \\ p_{disconn} = \frac{N_{plq}^{disconn}}{N_{plq}^{tot}} = 1 - p_{conn} \end{array} \right. \quad (4.17)$$

$N_{plq}^{tot} = N_{plq}^{conn} + N_{plq}^{disconn}$ は全プラケットの数である。膜を「構成要素 (セグメント)」がプラケット上にランダムに配置されていると仮定することで、結合型プラケット上、または非結合型プラケット上に膜がある確率を大まかに推測することができる。クラスター分断効果によるエネルギー H_{bk} はクラスターの単位表面積あたり γ_J のエネルギーを減少させ、界面のエネルギーを γ_J 増加させる。したがって、表面積 S を用いて、クラスター分断効果によるエネルギーの増加を見積もると、

$$f_{bk}^{eff} = \gamma_J S p_{conn} - \gamma_J S p_{disconn} = \gamma_J (2p_{conn} - 1) S \quad (4.18)$$

となる。

ここで、 p_{conn} を、ハミルトニアン H_I によって表される純粋なイジングモデルだけの系で考える。 H_I の基づく熱平均を $\langle \dots \rangle_{\text{Ising}}$ とし、

$$p_{conn} = \langle \frac{1}{2} [1 + s(\vec{r})s(\vec{r}')] \rangle_{\text{Ising}} = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \langle s(\vec{r})s(\vec{r}') \rangle_{\text{Ising}} \quad (4.19)$$

となる。

ここで、 \vec{r} と \vec{r}' は隣り合う格子点である。したがって、

$$f_{bk}^{eff} = \gamma_J \langle s(\vec{r})s(\vec{r}') \rangle_{\text{Ising}} S \quad (4.20)$$

となる。

上式はクラスター分断効果によるエネルギーが表面張力を誘起することを表している。その表面張力は

$$\gamma_{bk} = \gamma_J (2p_{conn} - 1) = \gamma_J \langle s(\vec{r})s(\vec{r}') \rangle_{\text{Ising}} \quad (4.21)$$

となる。近接相関関数 $\langle s(\vec{r})s(\vec{r}') \rangle_{\text{Ising}}$ は格子点あたりの自由エネルギー u_{Ising} で

書くことができ、実効的な表面張力は

$$\gamma_{bk} = \gamma_J \langle s(\vec{r})s(\vec{r}') \rangle_{\text{Ising}} = -\gamma_J \frac{1}{\gamma_J a^2} \frac{1}{\frac{1}{2} z N^2 N_z} \langle H_I \rangle_{\text{Ising}} = -\frac{u_{\text{Ising}}}{z a^2} \quad (4.22)$$

となる。ここで、 z は近接格子点の数である。自由エネルギー u_{Ising} は常に負であり γ_J の減少関数となっているので、 γ_{bk} は正であり γ_J の増加関数であることが分かる。したがって、クラスター分断効果によるエネルギーは膜揺らぎを抑えると考えられる。

4.3. モンテカルロシミュレーションによる溶液の濃度揺らぎの検証

4.3.1. シミュレーションモデル

前節では、溶液が媒介して膜の揺らぎに影響を与える作用について、簡単な連続極限の描像に基づいて考えた。結果、2つの相反する効果を予想することができた。この項では、格子モデルに基づくモンテカルロシミュレーションを用いて、この溶液が媒介する2つの効果について確認する。溶液の格子モデルについては前節で導き出し、溶液部分のハミルトニアンは以下のように与えられた。

$$\begin{aligned} & \tilde{F}_{\text{sol}}(\{s(\vec{R})\}, \{m(\vec{R}, \vec{R}')\}) \\ & = -J \sum_{\langle \vec{R}, \vec{R}' \rangle} [1 - m(\vec{R}, \vec{R}')] s(\vec{R}) s(\vec{R}') - K \sum_{\langle \vec{R}, \vec{R}' \rangle} m(\vec{R}, \vec{R}') (s(\vec{R}) + s(\vec{R}')) \end{aligned} \quad (4.23)$$

ここで、 $\vec{R} = (X, Y, Z)$ は単純立方格子 $\tilde{L} \times \tilde{L} \times \tilde{L}$ 上の格子点である。 $\langle \vec{R}, \vec{R}' \rangle$ は近接セルのペアである。 $J (= \gamma_J a^2 > 0)$ はプラケットあたりの界面エネルギーであり、クラスター分断効果によるエネルギーと等しい。 $K (= g_K a^2)$ はプラケットあたりの吸着効果によるエネルギーである。イジングスピン $s(\vec{R}) = \pm 1$ は格子点 $\vec{R} = (X, Y, Z)$ のセルの溶液の組成を表している。そして、 $m(\vec{R}, \vec{R}')$ は格子点 \vec{R} と \vec{R}' に挟まれたプラケットに膜が存在するかどうかを表す。 $m = 1$ と $m = 0$ はそれぞれ、膜が存在する、しないという状態に対応する。膜の形は z 軸に対して垂直なプラケットの占有位置で表現する。以上を図示したのが Fig.4-1 である。

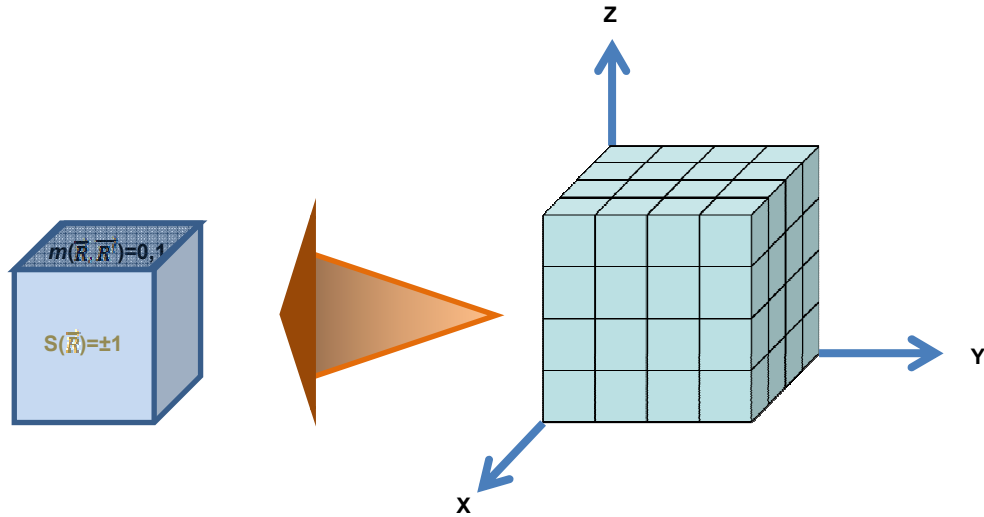


Fig.4-1 シミュレーションにおける格子モデル

(1) $L \times L \times L_z$ で分割された空間に溶液が満たされているとする。分割したセルのサイズは $a \times a \times a$ である。

(2) それぞれのセルは以下のイジングスピンの状態を持つ。:

$s(\vec{R}) = 1$, 格子点 \vec{R} で示したセルに溶媒が多くあるとき。

$s(\vec{R}) = -1$, 格子点 \vec{R} で示したセルに溶質が多くあるとき。

(3) 膜はセルで分けられたプラケット上を覆うものとする。膜の状態はプラケットの占有状態で表すことが出来る。 \vec{R} にあるセルと \vec{R}' にあるセルの間で膜がない場合とある場合はそれぞれ:

$$m(\vec{R}, \vec{R}') = 0 \quad \text{膜が占有していない}$$

$$m(\vec{R}, \vec{R}') = 1 \quad \text{膜が占有している}$$

となる。

ブラケットに j 番目の膜が在り、セル $(X, Y, Z_j - 1)$ と (X, Y, Z_j) を分けている時、 j 番目の膜の形は“高さ” Z_j と格子の 2 次元位置 (X, Y) の 2 つで表現し $Z = Z_j(X, Y)$ となる。これを元の座標表現で表すと、

$$h_j(x, y) = a(Z_j(X, Y) + \frac{1}{2}) \quad (4.24)$$

となる。ここで、 $x = aX$ $y = aY$ である。膜部分のハミルトニアンは式 (4.1) の連続モデルを式 (4.24) の関係を離散化することで得られ、

$$\begin{aligned} \tilde{F}_{memb}(\{Z_j\}) = & \sum_{j=1}^n \sum_{X=1}^{\tilde{L}} \sum_{Y=1}^{\tilde{L}} \frac{1}{2} \kappa [Z_j(X+1, Y) + Z_j(X-1, Y) - 2Z_j(X, Y) \\ & + Z_j(X, Y+1) + Z_j(X, Y-1) - 2Z_j(X, Y)]^2 \end{aligned} \quad (4.25)$$

となる。 κ は“微視的な”剛性率。非交差条件 $Z_1 < Z_2 < \dots < Z_n$ を課したモデルとする。以上でシミュレーションにおける全ハミルトニアンは

$$\begin{aligned} \tilde{F}_{MC}(\{Z_j\}, \{s(\bar{R})\}, \{m(\bar{R}, \bar{R}')\}) \\ = \tilde{F}_{memb}(\{Z_j\}) + \tilde{F}_{sol}(\{Z_j\}, \{s(\bar{R})\}, \{m(\bar{R}, \bar{R}')\}) \end{aligned} \quad (4.26)$$

となる。

4.3.2. シミュレーション結果および考察

格子溶液モデルを用いてシミュレーションを行うので、格子構造の離散的性質が表に出ないように、温度 T は式 (4.25) の格子溶液モデルのラフニング温度以上でなくてはならない。ラフニング温度以下では(4.25)の格子溶液モデルにおいて回転対称性が失われ、格子形に依存する異方的な性質が現れてしまう。立方格子のラフニング温度は大まかに $2.4J/k_B$ [9] と予想されている。シミュレーションにおける離散的な膜のモデル(4.25)については、連続モデルとの同一性が失われないようにラプラシアンラフニング温度以上でなくてはならない。ラプラシアンラフニング温度は $1.9\kappa/k_B$ [10] と予測されている。したがって、ここでは温度 $T = 2.6\kappa/k_B$ を選択し、パラメータの範囲は $0 \leq J/\kappa \leq 1$ ($2.6J/k_B \leq T$) とした。系のサイズは非交差条件の効果が量的に観測できる最も小さいサイズを選択し、式(4.26)を元にしたシミュレーションをおこなった。膜の数は $n = 20$ 、格子のサイズは $\tilde{L} = 32$ 、平均膜間隔は $l = 3$ (よって、 $\tilde{L}_z = nl = 96$) とした。スピンのアップデート用アルゴリズムは Single spin flip アルゴリズム (以後、グラウバー型アルゴリズム) と Two-spin-exchange アルゴリズム (以後、川崎型アルゴリズム) を使用した[11]。平衡状態になるまで 1×10^6 Monte-Carlo steps (MCS) を要した。更に測定には 1×10^6 MCS を使用した。

膜揺らぎの測定には、以下の離散型の膜の変形幅を用いた。

$$w^2 = \frac{1}{n\tilde{L}^2} \sum_{j=1}^n \sum_{X,Y=1}^{\tilde{L}} \left\langle \left[Z_j(X,Y) - \frac{1}{\tilde{L}} \sum_{X'=1}^{\tilde{L}} Z_j(X',Y) \right]^2 \right\rangle_{MC} \quad (4.27)$$

$\langle \dots \rangle_{MC}$ はモンテカルロ平均である。有限サイズ効果は (3.15) で示したように w^2 の \tilde{L} 依存を測定することで調べ済みであり、シミュレーションサイズは小さいが w^2 で揺らぎ幅を正確に測定するには十分であることが分かっている。より大きいサイズのシミュレーションはもっと正確な揺らぎの性質を測定する場合にのみ必要であり今回は必要ない。

まず初めに、吸着効果の計算結果について議論する。変形幅 w^2 とプラケットあたりの吸着効果によるエネルギー K の関係を示したのが Fig.4-2 である。

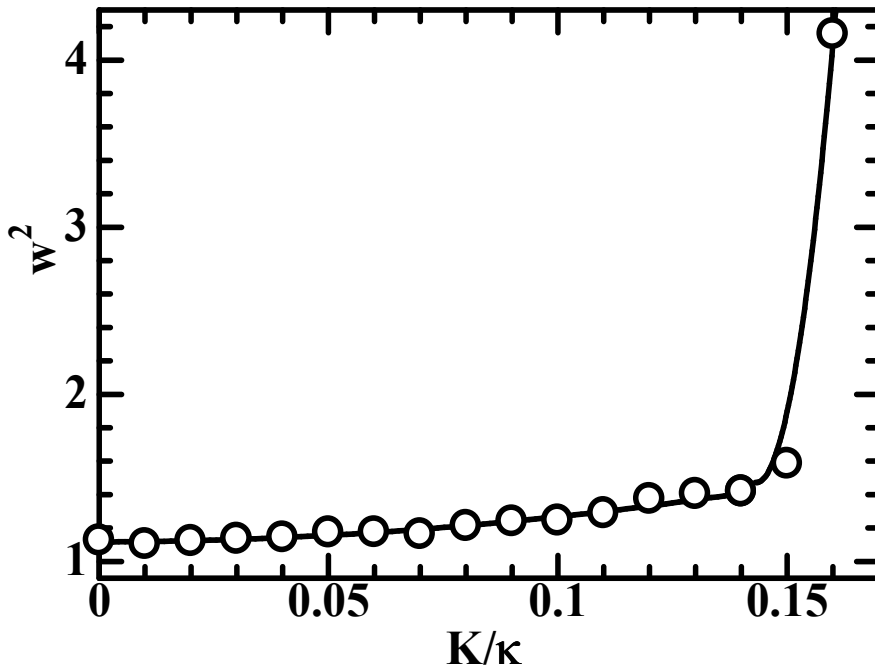


Fig.4-2 $J = 0$ 、 $K/\kappa = 0 \sim 0.16$ における膜の揺らぎ幅の w^2 。白い円がシミュレーションデータである。曲線はガイド用の線。

この測定には川崎型アルゴリズムを使用した。クラスター分断効果によるエネルギー (界面エネルギー) J は 0 とし、 K の増加に伴う揺らぎ幅の変化について調べた。揺らぎ幅の増加は膜の表面積が増えることを意味している。したがって、吸着効果によるエネルギーは“負の”表面張力を誘発させ、(4.15) で導き

出した γ_{ad} の性質が正しいと支持する結果となっている。この様子は、Fig.4-3 のスナップショットでも見られる。

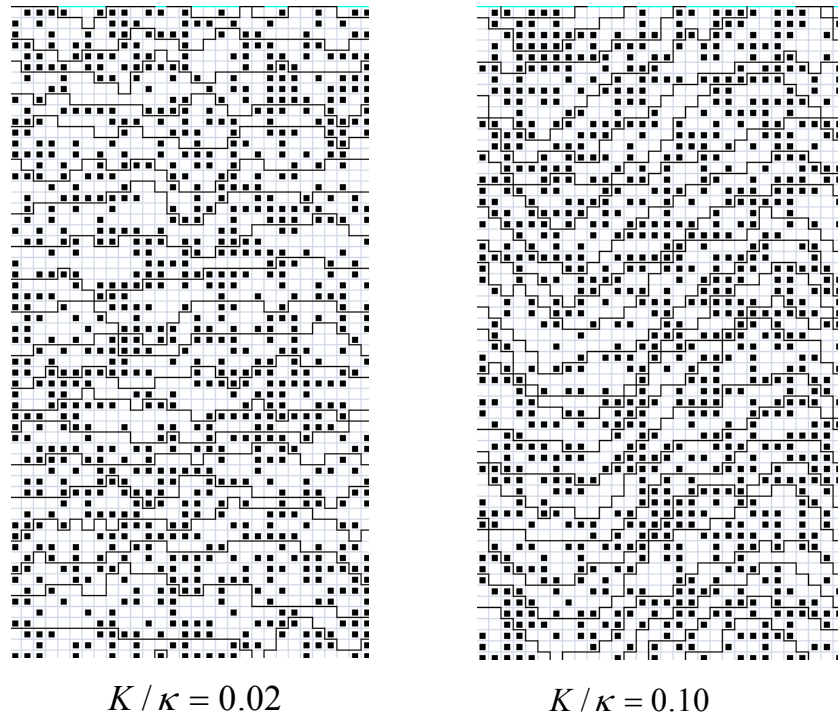


Fig. 4-3 $K/\kappa=0.02, K/\kappa=0.10$ における $Y=L/2$ の $x-z$ 平面のスナップショット。太い線が膜、黒い四角が溶媒、空白は溶質である。 $K/\kappa=0.02$ に比べ、 $K/\kappa=0.10$ では膜の形状が揺らいでいるのが分かる。

一方、非交差条件によってエントロピーロスが生じるため表面張力 $\Delta c_{||}$ が発生すると考えられる ($\Delta c_{||}$ は2章の(2.53)のHIS描像で説明したものと一緒)。したがって、実効的な表面張力は $\gamma_{eff} = \Delta c_{||} + \gamma_{ad}$ となり、吸着効果によるエネルギー K に対して減少関数となる。 $K/\kappa > 0.15$ では、実効的な表面張力は負となり、膜揺らぎに反映されるように系は不安定な状態になる。実際 $K/\kappa > 0.15$ では劇的な値の増加がみられ、これは「負の」表面張力により系が不安定になったことの現れと考えられる。

次に、膜に吸着している溶媒型セルの数を計算した。 $\sigma_{xy}(K)$ は XY 平面に対して垂直なプラケットにある膜に付いている溶媒型のセルの数を表している。 $\sigma_z(K)$ は XY 平面に対して平行なプラケットにある膜(平行面)に付いている溶媒型セルの数を表す。 $K=0$ におけるそれぞれの比率 $\tilde{\sigma}_{xy}(K) = \sigma_{xy}(K)/\sigma_{xy}(0)$ (白い円)と $\tilde{\sigma}_z(K) = \sigma_z(K)/\sigma_z(0)$ (白い四角)を表すの

が Fig.4-4 である。

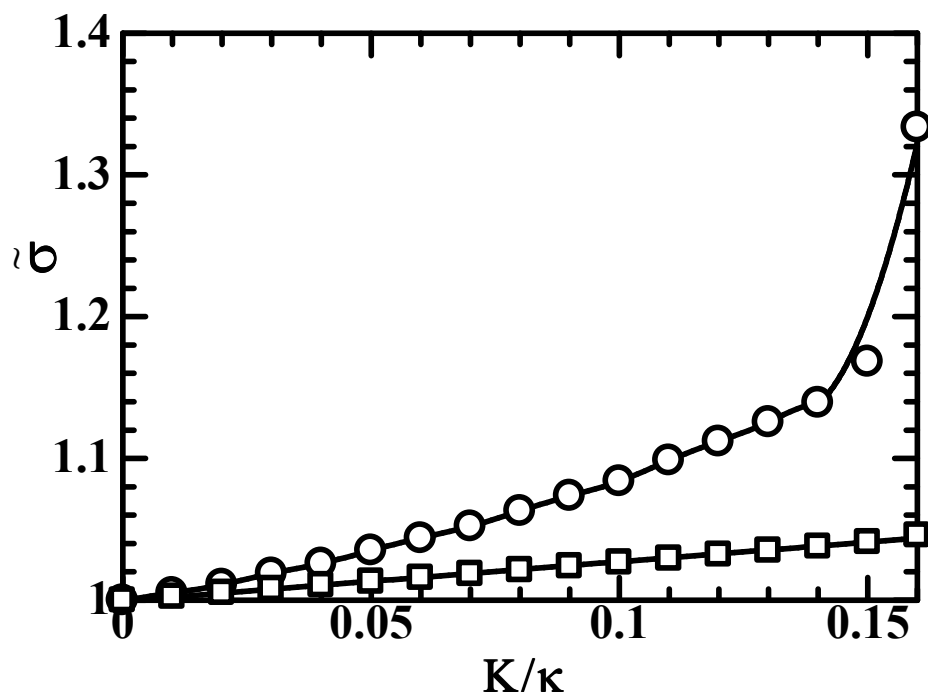


Fig.4-4 $J = 0$ 、 $K/\kappa = 0 \sim 0.16$ における膜に吸着している溶媒型セルの割合。
 XY 平面に平行なプラケットについている率 $\tilde{\sigma} = \tilde{\sigma}_{XY}$ と、垂直なプラケットに付いている率 $\tilde{\sigma} = \tilde{\sigma}_Z$ はそれぞれ、白い四角と円で表している。曲線はガイド用である。

平行面に吸着している溶媒型セルの割合はプラケットあたりの吸着効果によるエネルギー K の増加とともに増えている。言い換えるならば、吸着効果によるエネルギーが増えるごとに膜の平行面は溶媒型セルに徐々に覆われていくと言える。 $\tilde{\sigma}_Z$ と $\tilde{\sigma}_{XY}$ 、それぞれ K の変化による増加具合を比較すると、 $\tilde{\sigma}_{XY}$ の方が増加率が高く、更に $K/\kappa \approx 0.15$ を超えると劇的に $\tilde{\sigma}_{XY}$ は成長することがわかる。この劇的な成長は Fig.4-2 の揺らぎ幅の劇的な成長と対応しており、表面積が急激に増えることが要因になっていると考えられる。

次に、クラスター分断効果について議論する。ここでは、プラケットあたりの吸着効果によるエネルギー K は0として設定する。この状態で揺らぎ幅 w^2 とプラケットあたりのクラスター分断効果によるエネルギー J の関係を測定した結果が Fig.4-5 である。

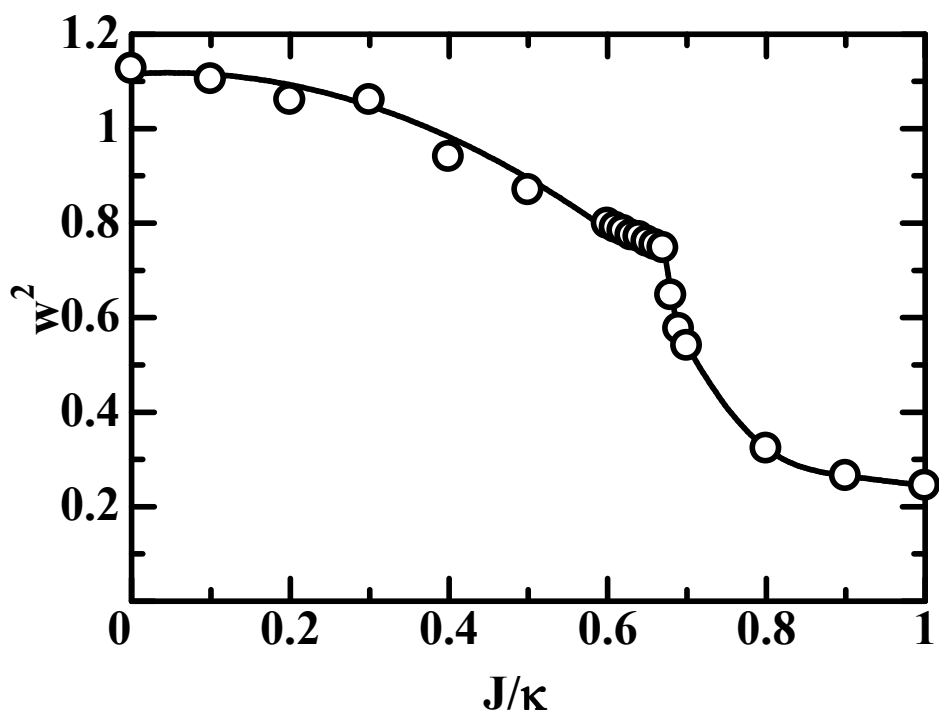


Fig.4-5 $K = 0$ 、 $J/\kappa = 0 \sim 1$ における膜の揺らぎ幅 w^2 。
 白い円がシミュレーションデータである。曲線はガイド用である。

この測定には川崎型アルゴリズムを使用した。揺らぎ幅は J の増加とともに減少している。

それゆえ、クラスター分断効果によるエネルギーは膜揺らぎを抑制する働きがあることが見て取れる。したがって、(4.22)の解析結果を支持するものとなり、クラスター分断効果のエネルギーによって誘発される実効的な表面張力の存在が明らかとなった。

全ハミルトニアン \tilde{F}_{MC} を用いて、結合型プラケットの率 p_{conn}^{MC} を出すと、

$$\begin{aligned}
 p_{conn}^{MC} &= \frac{1}{3} \left[\left\langle \frac{1}{2} [1 + s(X, Y, Z)s(X+1, Y, Z)] \right\rangle_{MC} \right. \\
 &+ \left\langle \frac{1}{2} [1 + s(X, Y, Z)s(X, Y+1, Z)] \right\rangle_{MC} \\
 &+ \left. \left\langle \frac{1}{2} [1 + s(X, Y, Z)s(X, Y, Z+1)] \right\rangle_{MC} \right]
 \end{aligned}
 \tag{4.28}$$

となる。 p_{conn}^{MC} と J の関係および式(4.21)で表す実効的な表面張力 $\gamma_{bk}^{MC} = J(2p_{conn}^{MC} - 1)$ との関係は それぞれ Fig.4-6 と Fig.4-7 である。

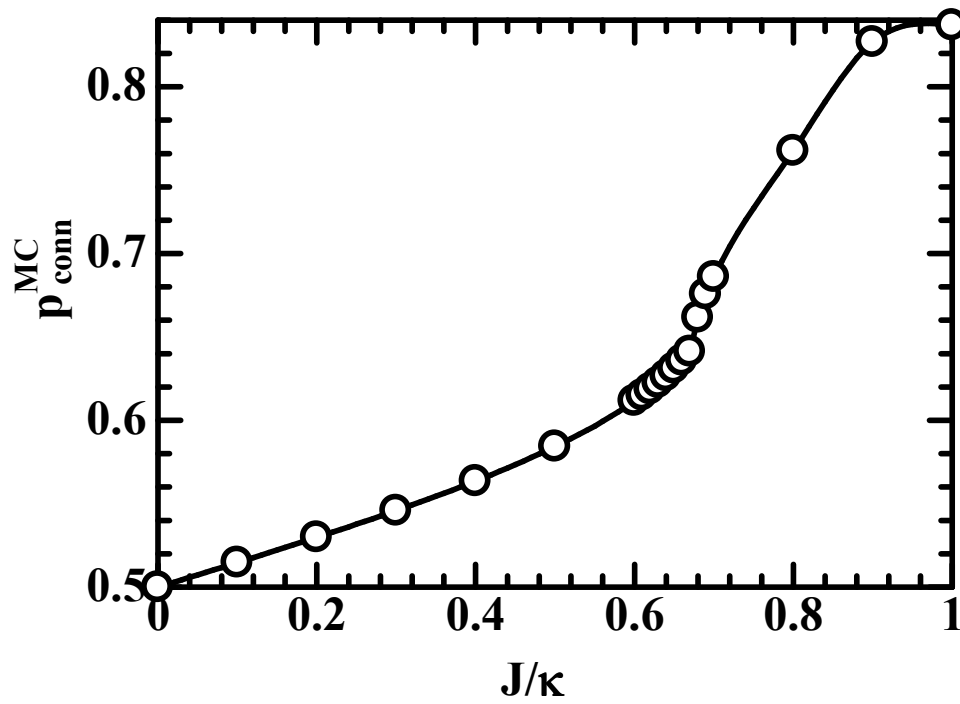


Fig.4-6 $K = 0$ 、 $J/\kappa = 0 \sim 1$ における結合型プラケットの率。白い円がシミュレーションデータである。曲線はガイド用である。

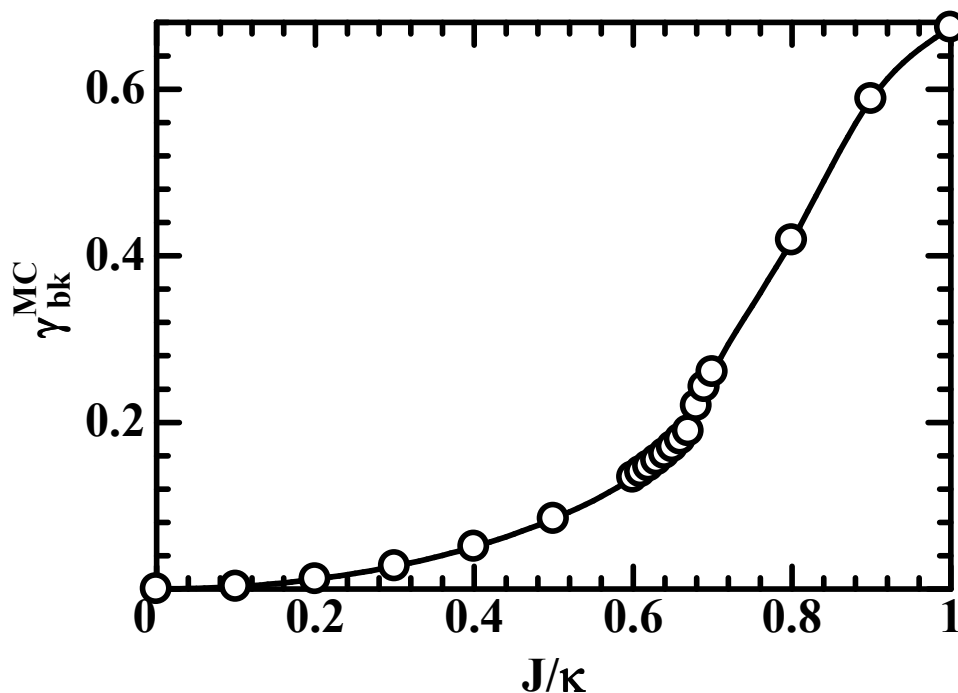


Fig.4-7 $K = 0$ 、 $J/\kappa = 0 \sim 1$ における実効的な表面張力 γ_{bk}^{MC} 。白い円がシミュレーションデータである。曲線はガイド用である。

w^2 の減少と p_{conn}^{MC} もしくは γ_{bk}^{MC} の増加が確認でき、クラスター分断効果により実効的な表面張力が増加するということを支持している。クラスターの成長は膜揺らぎを抑えるということが分かる。

$0 \leq J/\kappa \leq 0.67$ における w^2 、 p_{conn}^{MC} と γ_{bk}^{MC} の3つの量の変化はゆるやかであるが、 $J/\kappa > 0.67$ からは急激な変化となる。この急激な変化は溶液部分の相分離によるものである。この相変化を確かめるため、グラウバー型アルゴリズムを使ったモンテカルロシミュレーションを行った。このアルゴリズムではトータルのアップスピンとダウンスピンの数は保存されない。よって、磁化率

$$M = \langle s(\vec{R}) \rangle_{MC} \quad \text{と} \quad \text{感受率} \quad \chi = \frac{1}{\tilde{L}^2 \tilde{L}_z} \langle (\sum_{\vec{R}} s(\vec{R}))^2 - \sum_{\vec{R}} s(\vec{R}) \rangle_{MC}^2 \rangle_{MC}$$

とができる ($M = \langle s(\vec{R}) \rangle_{MC}$ はここでは平均濃度からのずれであるが、スピン系の習慣に従い以後磁化率と呼ぶ。感受率も同様である。)。 M と J の関係と、 χ と J を表したのが Fig.4-8 と 4-9 である。

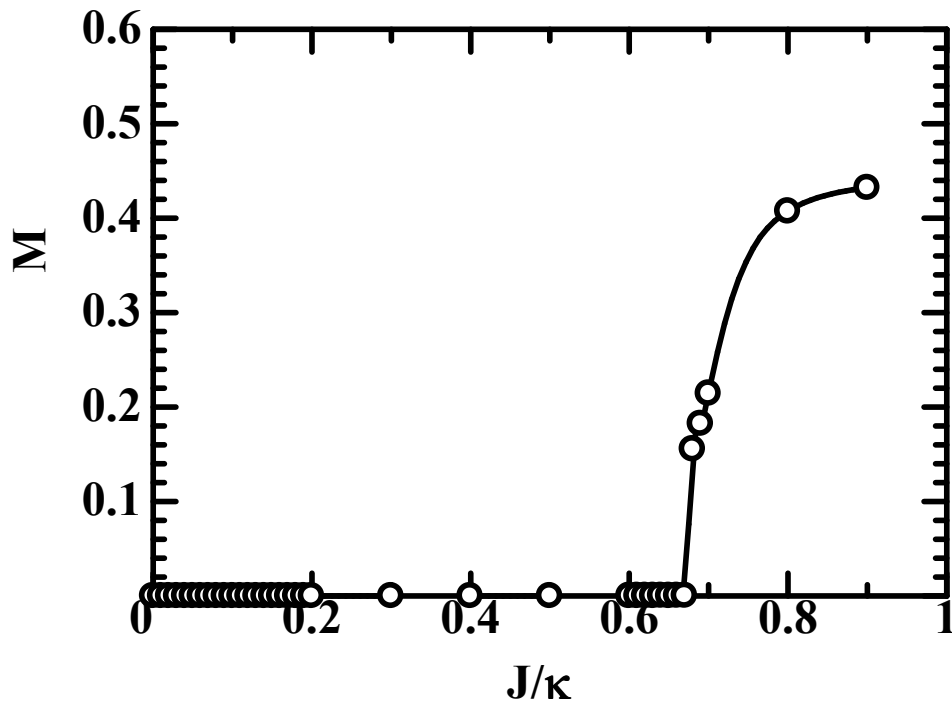


Fig.4-8 $K = 0$ 、 $J/\kappa = 0 \sim 0.9$ における磁化率 M 。白い円がシミュレーションデータである。曲線はガイド用である。

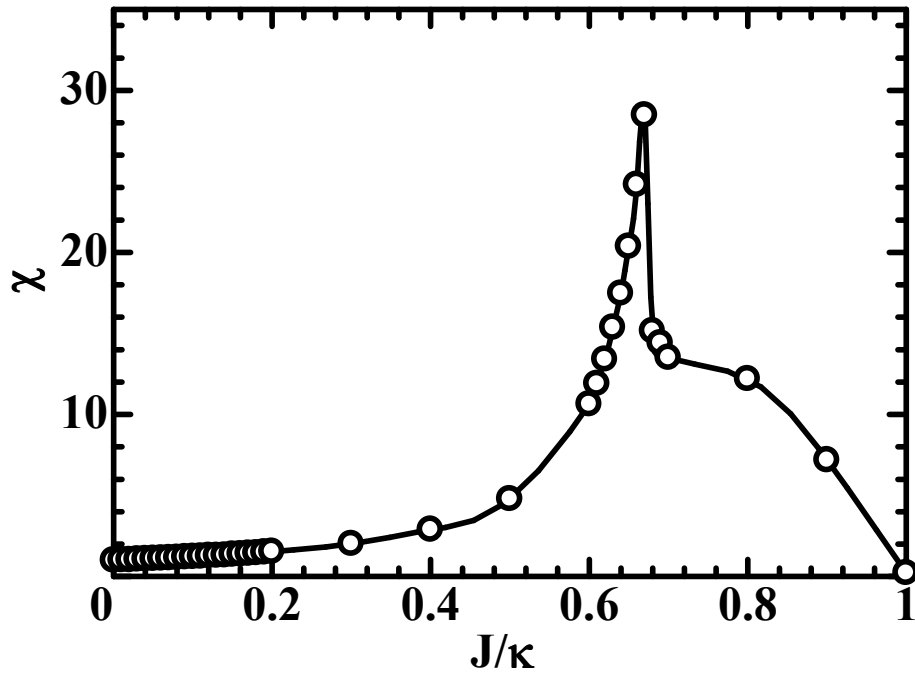


Fig.4.9 $K = 0$ 、 $J/\kappa = 0 \sim 1$ における感受率 χ 。白い円がシミュレーションデータである。曲線はガイド用である。

$J/\kappa > 0.67$ で磁化率が現れ、感受率のピークも大体 $J/\kappa \approx 0.67$ に現れる。このシミュレーション結果は相分離が $J/\kappa > 0.67$ で起こったことを示している。

一方、 $0 \leq J/\kappa \leq 0.67$ の範囲における J を増やした時の感受率の増加は、 J によるクラスターサイズの成長を示している。ここでクラスターサイズを解析するため、溶液における2つのタイプのスピン-スピン相関関数を設定した。 XY 軸方向に沿った相関関数 $G_{XY}(R)$ と Z 軸方向に沿った相関関数 $G_Z(R)$ はそれぞれ以下とする。

$$\begin{cases} G_{XY}(R) = \langle s(X+R, Y, Z) s(X, Y, Z) \rangle_{MC} \\ G_Z(R) = \langle s(X, Y, Z+R) s(X, Y, Z) \rangle_{MC} \end{cases} \quad (4.29)$$

この相関関数の計算には川崎型アルゴリズムを使用した。
また、相関関数は次のような指数関数型になると仮定すると、

$$\begin{cases} G_{XY}(R) \sim \frac{\exp(-R/\xi_{XY})}{R} \\ G_Z(R) \sim \frac{\exp(-R/\xi_Z)}{R} \end{cases} \quad (4.30)$$

互いに“異方的な” 相関長 ξ_{XY} と ξ_Z を得ることができる。これを元に相関長と J の関係を表したものが Fig.4-10 である。

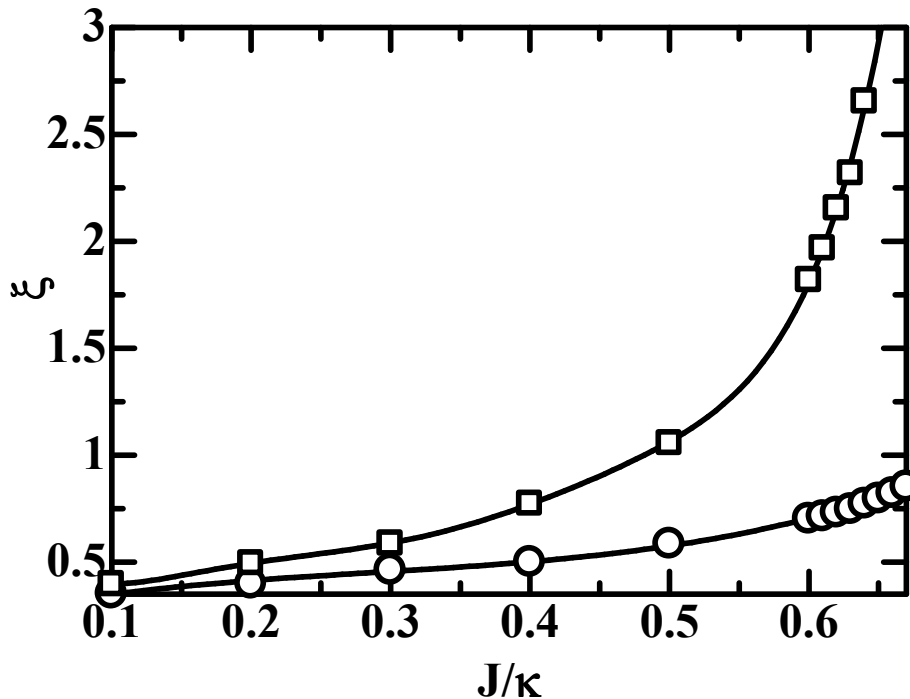


Fig.4-10 $K = 0$ 、 $J/\kappa = 0 \sim 0.67$ における異方的な相関長 ξ 。XY 軸方向に沿った相関長は $\xi = \xi_{XY}$ 、Z 軸方向に沿った相関長は $\xi = \xi_Z$ であり、それぞれ四角と円であらわしている。曲線はガイド用である。

XY 軸に沿った相関長は臨界点 $J_c/\kappa \approx 0.67$ あたりで急激に成長している。しかし、Z 軸に沿った相関長はそれほど大きな成長を示していない。ゆっくりとした成長であり、値も最後まで小さなままである。この結果は、膜に対して平行な方向のクラスターの成長は認められるが、膜に対して垂直な方向のクラスターの成長は大きくは認められないということである。よって、クラスター分断効果によるエネルギー損失は、膜方向に垂直なクラスターの成長を阻害すると言える。Fig.4-5 や Fig.4-7 からわかるように、異方的なクラスターの成長はク

クラスター分断効果によるエネルギー損失を避けるために、クラスターが膜を排除することが見て取れる。 $J/\kappa > 0.67$ における相分離は、この排除効果が更に強くなり、クラスターが膜を溶媒と溶質が混ざった領域に押し出した結果である。この様子は Fig. 4-11 のスナップショットでも見ることができる。したがって、クラスターの成長により相分離し、脂質膜を含まない溶媒がリッチな相、脂質膜を含まない溶質がリッチな相、および高い膜密度の相の3相平衡となる。ただし、スナップショットでは、シミュレーション手法の関係上、溶質がリッチな相は見ることができない。

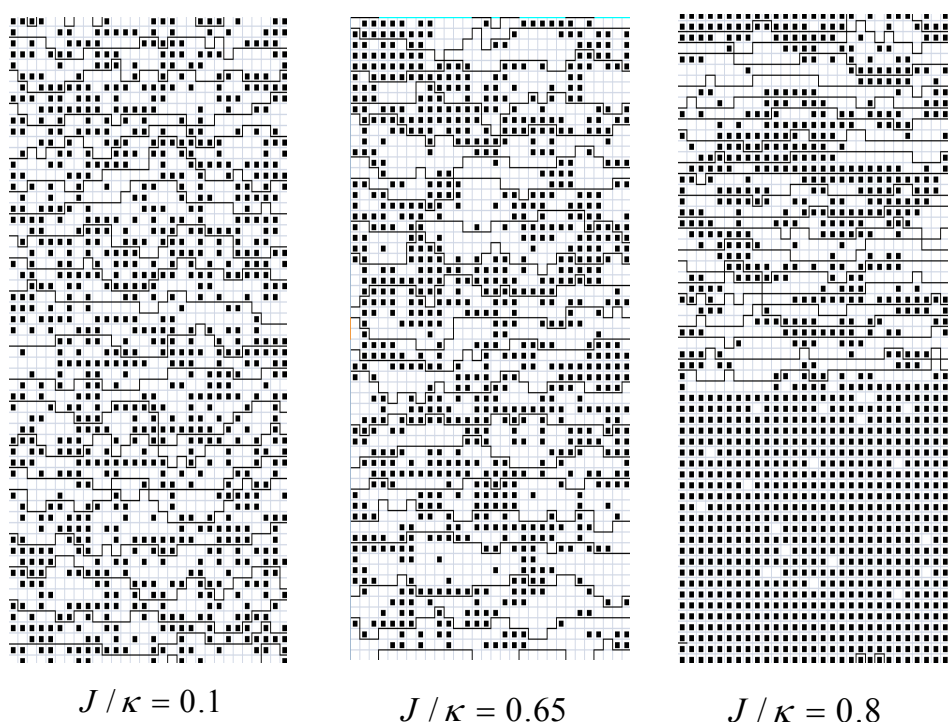


Fig.4-11 $J/\kappa = 0.1, J/\kappa = 0.6, J/\kappa = 0.8$ における $Y = L/2$ での x - z 平面のスナップショット。太線は膜を表し、黒い四角は溶媒を空白は溶質を表す。 $J/\kappa = 0.1$ ではクラスター構造が見られないが、 $J/\kappa = 0.65$ では溶媒と溶質のクラスター構造が見られ、 $J/\kappa = 0.8$ では完全に膜が溶媒と溶質の混合部分へと押し出され、膜揺らぎが抑制されていることが分かる。

4.4 まとめ

2成分系の溶液中に浸漬された多層脂質二重膜について、膜の揺らぎに対して溶液の濃度揺らぎがどのように影響を与えるかを考察した。溶液が存在する空間は小さなセルで分割され、膜はそのなかに埋め込まれていると考えた。また、各セルにはイジングスピンの値を持たせ、2成分系溶液をイジングモデルで表現した。溶液と膜の相互作用は2つのタイプのエネルギー、吸着効果によるエネルギーとクラスター分断効果によるエネルギーを導入した。吸着効果によるエネルギー K は局所的な外場であり、膜のごく近くにあるイジングスピンの値で表せる。クラスター分断効果によるエネルギーはスピン-スピン相互作用エネルギー J と同じ値のものである。連続極限モデルに基づく簡単な解析によって、吸着効果によるエネルギーは膜揺らぎを増大させ、クラスター分断効果によるエネルギーは逆に膜揺らぎを抑えることが予想される。

この吸着効果とクラスター分断効果を確認するため、モンテカルロシミュレーションを行った。測定には、膜の変形幅 w^2 を膜の揺らぎを測る尺度として使用した。吸着効果の解析のために、 J の値を 0 とし、膜の揺らぎ幅 w^2 と K の依存関係について調べ、膜に吸着した溶媒型セルの数を計算した。シミュレーションの結果は吸着効果によるエネルギーが膜の揺らぎを増幅することを示し、この増幅効果は吸着効果によるエネルギーによる実効的な負の表面張力によって引き起こされることがわかった。負の表面張力は膜揺らぎを強める働きがあり、非交差条件による正の表面張力を超えると、膜系は不安定になると考えられる。

クラスター分断効果の解析ため、 K の値は 0 とし、膜揺らぎ w^2 と J の依存性について調べた。 J は溶液のクラスターの構造を特徴付ける値である。溶液の部分をイジングモデルとして表し、 J と磁化率、 J と感受率の両方の依存性について計算した。シミュレーションの結果はクラスター分断効果によるエネルギーは膜揺らぎを抑え、異方的なクラスター構造を生み出すというものであった。揺らぎの抑制と異方的なクラスターの成長は、クラスター分断効果によるエネルギー損失を避けるために、クラスターが膜を排除していることを示唆した。この膜を除外する作用は実効的な表面張力として見なすことができる。

K と J がそれぞれ 0 でない値の時、吸着効果とクラスター分断効果は競合すると考えられる。その上、更に引力相互作用が引き起こされ、膜の揺らぎの挙動は複雑になると考えられる。

参考文献

- [1] P. G. de Gennes, *J. Phys. Lett.(Paris)* 37 (1976) L59.
- [2] E. E. Gruber and W. W. Mullins, *J. Phys. Chem. Solids* 28 (1979) 6549.
- [3] C. Misbah, O. Pierre-Louis and Y. Saito, *Rev. Mod. Phys.* 82 (2010) 981.
- [4] N. Akutsu, Y. Akutsu and T. Yamamoto, *Prog. Theor. Phys.* 105 (2001) 361.
- [5] N. Akutsu, Y. Akutsu and T. Yamamoto, *Phys. Rev. B* 64 (2001) 085415.
- [6] N. Akutsu, Y. Akutsu and T. Yamamoto, *Phys. Rev. B* 67 (2003) 125407.
- [7] N. Akutsu, H. Hibino and T. Yamamoto, *e-J. Surf. Sci. Nanotech* 7 (2009) 39.
- [8] K. Shimoda and T. Yamamoto, 4th International Symposium on Slow Dynamics in Complex Systems, M. Tokuyama and I. Oppenheim ed. *AIP Conf. Proc.* 1518 (Melville, New York, 2013) p.440.
- [9] M. Hasenbusch, S. Meyer and M. Putz, *J. Stat. Phys.* 85 (1996) 383.
- [10] K. J. Strandburg, S. A. Solla and G. V. Chester, *Phys. Rev. B* 28 (1983) 2717. 15
- [11] K. Kawasaki, *Phase Transitions and Critical Phenomena Vol.2*, C. Domb and M. S. Greened. (Academic Press, New York 1972) p.443.

総括

脂質膜は“その膜内物質の高い流動性のため“の大きな熱揺らぎをもつ。大きな熱揺らぎは環境条件である熱力学的な条件の変化に応じた多様な集合形態を発現させる。その発現条件の探索は、基礎科学的な興味だけでなく期待される多様な応用範囲からも重要となる。しかしながら、脂質膜の特徴である大きな熱揺らぎは、微細な構造の違いを塗りつぶしてしまい、「少数の重要な構造的特徴」がその熱的な性質を支配している状態を作り出すと考えられる。要するに、系の詳細によらないある種の普遍的性質により集合形態が支配されることになる。この普遍的性質の追求は、脂質二重膜系の集合形態のコントロールという応用科学的な側面からだけでなく、熱揺らぎの意味の理解を深めるという視点からも興味深い。この普遍的な性質を追求するために、多層脂質二重膜に注目した。「脂質膜系の多様性を示す要因」として、膜間に働く相互作用および膜が浸漬されている媒質溶液の性質について注目した。大きな熱揺らぎにより膜間相互作用を一体近似で取り扱うことはできなくなる。いわゆる多体効果を考慮した取り扱いが必要になり、その多体効果が系の熱的性質を相互作用ポテンシャルの詳細にたいして鈍感なものにしている。従来の研究では、脂質膜が浸漬されている媒質溶液については考察されていず、「真空」と同じ扱いであった。しかしながら、一般に、媒質溶液は多成分で複雑な構造をもつ。ゆえに、この構造を無視することは好ましくない。2成分溶液という単純な媒質溶液を考え、その濃度揺らぎに注目した。

・孤立膜モデル

多層脂質二重膜系の熱統計力学的なモデルについて解説する前に、まず一枚の脂質二重膜のモデルの紹介を行った。一枚の膜のモデル化は、脂質二重膜の構成物質に依存しない性質に注目するため膜の厚さに比べ膜のサイズが非常に長波長と想定することで行う。加えて、系は膜の構成物質である両親媒性物質のリザーバーに接していると考え、膜の表面張力が無く、膜面積の圧縮はほとんど起こらないと仮定した。モデル化した膜の垂直方向への変形は膜面積の圧縮に比べ低いエネルギーとなるため膜は垂直方向への変形でエントロピーを多く稼ぐこととなるため、膜の自由エネルギーと形状は曲げ剛性率のみで表わすことができる。一枚の脂質二重膜の基本のモデルであり、「孤立膜モデル」と呼ばれている。

孤立膜モデルの変形幅を解析すると一枚の脂質二重膜の揺らぎの程度を評価できる。その結果、膜の変形幅は膜サイズの2乗に比例するものであり、一枚

の脂質二重膜の形状が大変揺らぎ易いことを示している。このモデルによって、脂質二重膜の揺らぎやすさがよく記述出来ていることがわかる。

・多層脂質二重膜モデルおよび先行研究の紹介

従来から標準的に議論されている多層脂質二重膜モデルは簡単に孤立膜モデルを積層させ、膜間に働く相互作用として、膜と膜とが交わらないとする非交差条件と、ポテンシャル型相互作用である水和力、ファンデルワールス力、静電斥力を導入したものである（本論文中では標準モデルと呼んでいる）。それぞれの相互作用の性質を紹介するとともに、先行研究の研究成果について解説した。

歴史的には、相互作用として非交差条件のみを考慮したモデル（本論文では極小モデルと呼んだ）の研究から開始された。極小モデルの単位体積あたりの自由エネルギーを **Self-Consistent Harmonic** 近似で計算すると、非交差条件は膜密度の3乗の項として自由エネルギーに寄与することが分かった。膜密度の3乗という次数は、通常、一体近似では導出されないべき次数である。揺らぎを無視した近似では、エネルギー的な寄与がないことより非交差条件は無視出来ることになる。この視点からすると、密度の3乗の寄与は大変大きなものであることになる。非交差条件が無視出来ない理由は、脂質膜の揺らぎが大変大きいので、高い頻度で膜は互いに衝突し、そのため、大きなエントロピーロスが生じるからである。一方、平均場的な **Landau** 展開に従えば、2乗のべきをもつ項が現れることになる。しかし、密度の3乗の項はこれに比べると小さい。**Landau** 展開では、膜間の衝突の効果を過小評価しすぎている。その理由は、非交差条件が単純なエネルギー的な条件ではないことに起因する。大きな熱揺らぎをもつ系では多少のエネルギー的損失は揺らぎによるエントロピー利得によりカバーされてしまう。そのため、物質の分布は一様であると考えることができ、「密度に比例する一様ポテンシャル中の熱力学」を考えればよいことになり、2乗の項が現れる。しかし、非交差条件は、大きさ無限大のポテンシャルの壁が存在することに相当するので、エントロピー利得によるカバーがきかない。また、壁の位置が大きく揺らいでいるので、脂質膜の分布は一様ではない。つまり、他の膜の存在位置を強く意識した解析、すなわち、多体効果を考慮した解析が必要となる。**Self-Consistent Harmonic** 近似は、その簡単な手法にもかかわらず「多体効果」を取り入れることのできる近似であったと考えられる。

ポテンシャル型相互作用は従来では膜間隔を一定に固定する「絶対零度近似」で議論されてきた。そのため、自由エネルギーはポテンシャルのもつパラメータに強く依存する。このことは、膜の集合形態はポテンシャルの性質に敏感であることを意味する。しかし、孤立膜モデルは大きな膜揺らぎを示しているた

め、膜の位置は平均位置から大きく揺らぎ、そのため、ポテンシャルの効果は平均化されると考えられる。短距離での作用も含めてポテンシャル型相互作用も考慮しなければならぬため、膜揺らぎを無視することは適当ではない。

・膜間隔分布関数を用いたポテンシャル型相互作用の評価

ポテンシャル型相互作用の評価において揺らぎを考慮していないという先行研究の欠点を改善する試みを行った。極小モデルの自由エネルギーの導出で分かったことは、大きな熱揺らぎを考慮するときには常に多体効果も考慮しなければならないということである。多体効果と大きな熱揺らぎの双方を考慮する方法として、極小モデルの膜間隔分布関数を用いる方法を考案した。膜間隔分布関数の導出は解析計算では難しいのでシミュレーションで行った。導出された膜間隔分布関数は、Wigner Gaussian-unitary-ensemble 分布と呼ばれる分布関数となっていた。この分布関数の特徴は、分布関数は膜密度のみに依存し温度のような他の熱力学的変数および脂質二重膜の性質を示す剛性率に依存しない、まさに、「普遍的な形状」をしていることである。導出した膜間隔分布関数を用いて、ポテンシャル型の膜間相互作用の単位体積あたりの自由エネルギーへの寄与を評価した所、相互作用の種類によらず膜密度の 4 乗で寄与することが分かった。モンテカルロシミュレーションでファンデルワールス力と遮蔽された場合の静電斥力について計算した結果、共に膜密度の 4 乗で自由エネルギーに寄与することが確かめられた。この結果は、従来無視して考えられてきたポテンシャル型相互作用が小さくない寄与を与えることを示している。また、4 乗の形はポテンシャルの種類によらない普遍的な性質であることがわかった。絶対零度近似で示されたような、強いポテンシャル形状依存性は表れない。

更にポテンシャル相互作用が引力の場合を考察すると、低密度と高密度の 2 つの膜密度に相分離する可能性が考えられることが示唆された。

・媒質溶液の濃度揺らぎの効果

本論文では媒質溶液を 2 成分系の溶液とし、溶液の濃度揺らぎが溶液中に浸漬している多層脂質二重膜の揺らぎにどのように影響を与えるかを考察した。溶液のモデルとして、空間を小さなセルで分割し、各セルにはイジングスピンの値を持たせ、2 成分系溶液をイジングモデルで表現する格子モデルを採用した。このモデルでは、膜はセルのプラケットを覆っているとした。媒質溶液と膜の相互作用として、2 つのタイプのエネルギー、吸着効果によるエネルギーとクラスター分断効果によるエネルギーを導入した。吸着効果は媒質溶液の成分の 1 つが膜に引きつけられる性質を持つとき、膜表面付近に媒質分子の濃度の不均一性が生じるために起きる効果である。クラスター分断効果とは、熱揺

らぎによって発生したクラスター構造を脂質膜が分断するにはエネルギーが必要なため、膜の表面張力が増加する効果である。連続極限モデルに基づく簡単な解析によって、吸着効果によるエネルギーは膜揺らぎを増大させ、クラスター分断効果によるエネルギーは逆に膜揺らぎを抑えると示唆された。この吸着効果とクラスター分断効果を確認するため、それぞれモンテカルロシミュレーションを行った。膜の揺らぎの評価のため、膜の変形幅を測定した。膜の変形幅と吸着効果によるエネルギーの依存関係について調べた結果、吸着効果が強くなると膜に吸着分子の数が増え、膜の揺らぎが増大することがわかった。この増大は吸着効果のエネルギーに基づく実効的な負の表面張力によって引き起こされることがわかった。負の表面張力は膜揺らぎを強める働きがあり、非交差条件による正の表面張力を超えると、膜系は不安定になると考えられる。クラスター分断効果の解析のため、膜揺らぎとクラスター分断効果によるエネルギーの依存性について調べた。シミュレーションの結果はクラスター分断効果によるエネルギーは膜揺らぎを抑え、平均的な膜の配向方向に平行な方向と垂直な方向では大きく相関長が異なるクラスター構造を生み出すというものであった。揺らぎの抑制と異方的なクラスターの成長は、クラスター分断効果によるエネルギー損失を避けるために、クラスターが膜を排除していることを示唆した。この膜を除外する作用は実効的な表面張力として見なすことができる。

脂質二重膜における性質は、本論文で取り扱った「少数の重要な構造的特徴」いわゆる普遍的な性質が組み合わさることで生じていると考えられる。孤立膜のみで考えれば、脂質二重膜は非常に形状が揺らぎやすいと考えられる。しかし、多層膜になるとそれぞれの膜は揺らぎやすい故に互いに接触を多く起こすために、非交差条件により膜揺らぎが制限され大きなエントロピーロスを生じる。膜揺らぎが大きいいため、膜間に働くポテンシャル型相互作用による自由エネルギーへの寄与はポテンシャルの形状に依存せず普遍的な形状になる。さらに媒質溶液の濃度ゆらぎを考慮すると、脂質膜の熱揺らぎを増大させる吸着効果と抑制するクラスター分断効果という2つの競合する効果が現れることがわかった。この効果は、実効的な表面張力として考えることができる。表面張力の存在は、脂質膜の集合形態に大きな影響を与え、膜の揺らぎの促進や抑制に強く作用することがわかった。媒質溶液の性質は、脂質膜それ自身の性質（膜の剛性率や、非交差条件やポテンシャル型相互作用の膜間の相互作用）よりも集合形態への影響度が高い可能性を示している。

謝辞

本研究を行うにあたり、研究方針および研究過程について多大なるご指導をいただいた山本教授、窪田教授、土橋教授に感謝いたします。また土橋研究室の皆さんにも本研究を進めるにあたり多大な協力をしていただき深く感謝しております。

List of Publications

- (1) Takao Yamamoto, Kazunori Shimoda and Yukihiro Iwamoto, Free-Energy Increment of Multilayer Membrane System Due to Membrane-Membrane Interaction Potentials: Analysis Based on the Intermembrane Distance Distribution Function, *Journal of the Physical Society of Japan*, **82**, 024602-1-024602-7 (2013).
- (2) K. Shimoda and T. Yamamoto, Effect of Concentration Fluctuation of Solution to Membrane Fluctuations in Multi Lipid-bilayer Membrane System, *AIP Conference Proceedings*, **1518**, 440-443 (2013).