

ソフトマターグループ

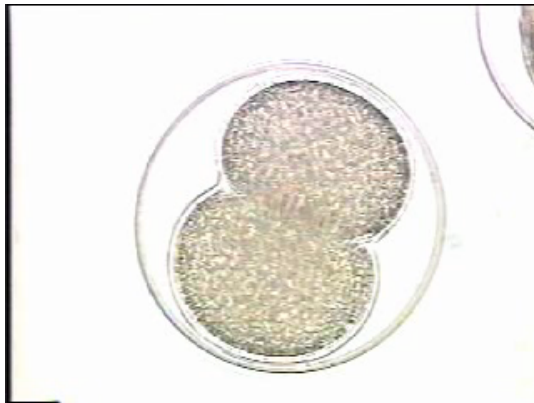
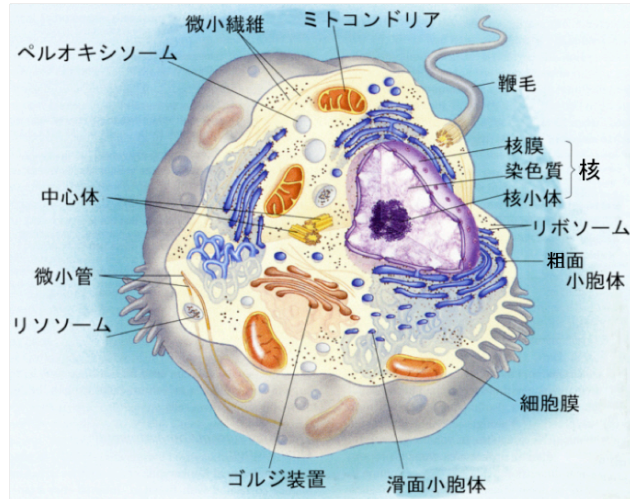
自発的に運動する界面の構造のマイクロ
ビームSAXSとミリビームSANSによる測定

瀬戸秀紀

KEK物構研

How to characterize living systems?

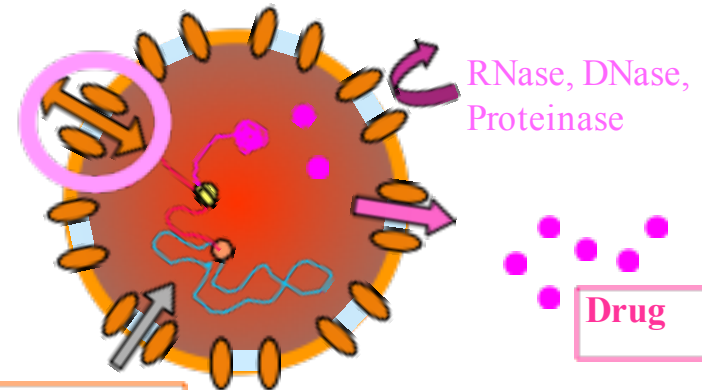
Self-organization



Self-duplication

Exchange of materials/information

Ribonucleotide
Amino acids



Cellular-signal



Spontaneous motion / deformation

Our approach

Construct and analyze a simple physicochemical system mimicking essential aspects of spontaneous motion

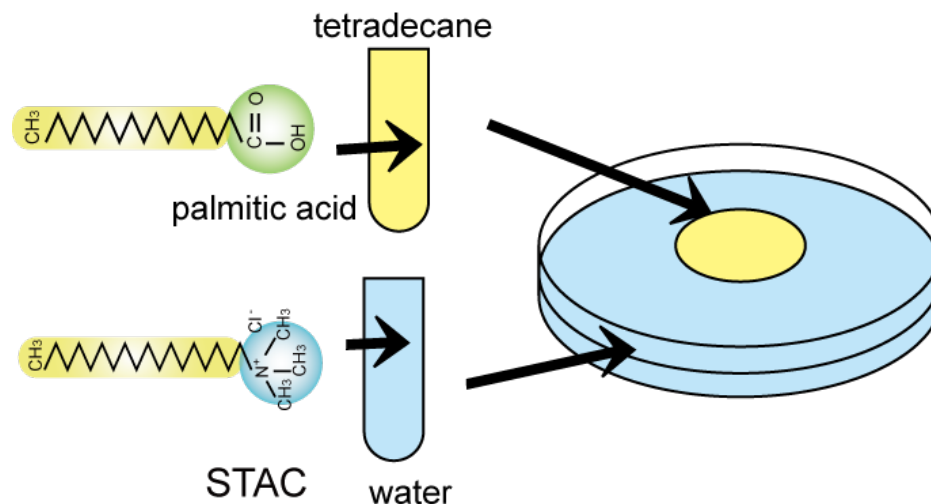


The spontaneous motion of oil-water interface far from equilibrium is investigated.

Water+STAC / Oil+Palmitic acid

Tetradecane ($C_{14}H_{30}$) + Palmitic Acid (PA)

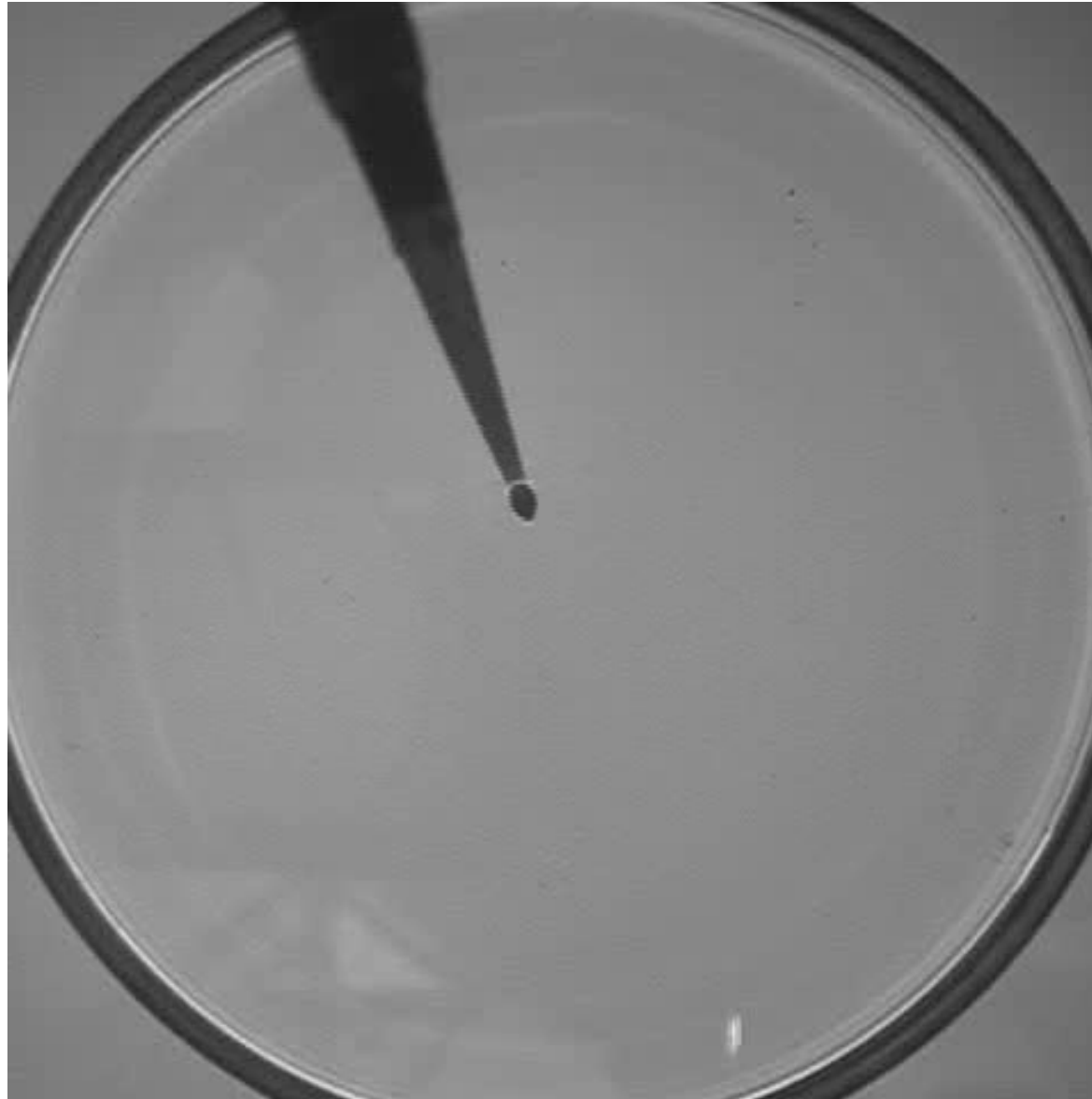
$C_P = 1 \sim 20 \text{ mM}$



Water + Stearyltrimethylammonium Chloride(STAC)

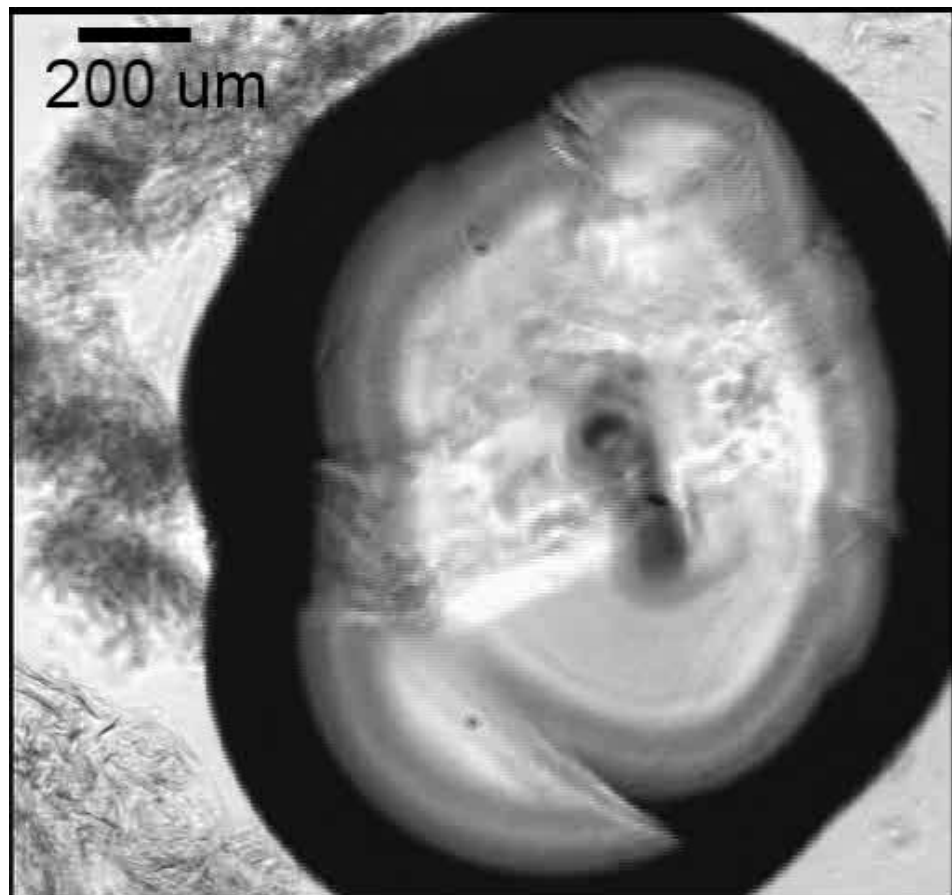
$C_S = 0.1 \sim 100 \text{ mM}$

Spontaneous motion of oil droplet

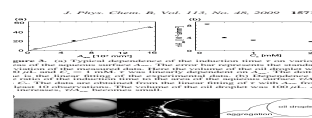
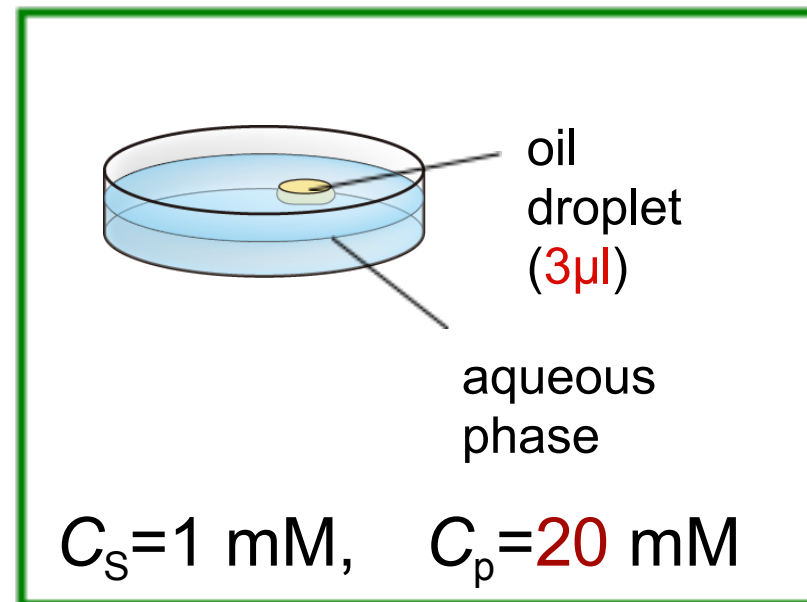


Generation of aggregates

0.2 mm

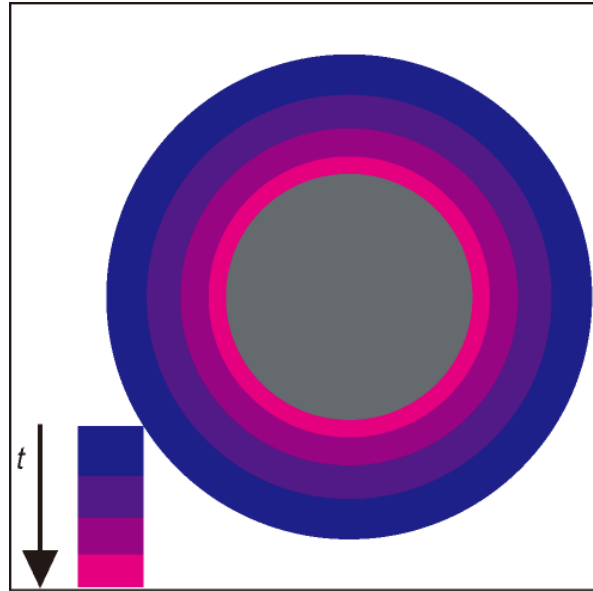


(speed x3)



Stacked rubber-band model

K. Sekimoto et. al., *Eur. Phys. E* **13**, 247.



Assumption

aggregates are

- continuous (gel-like phase)
- deformable
- permeable

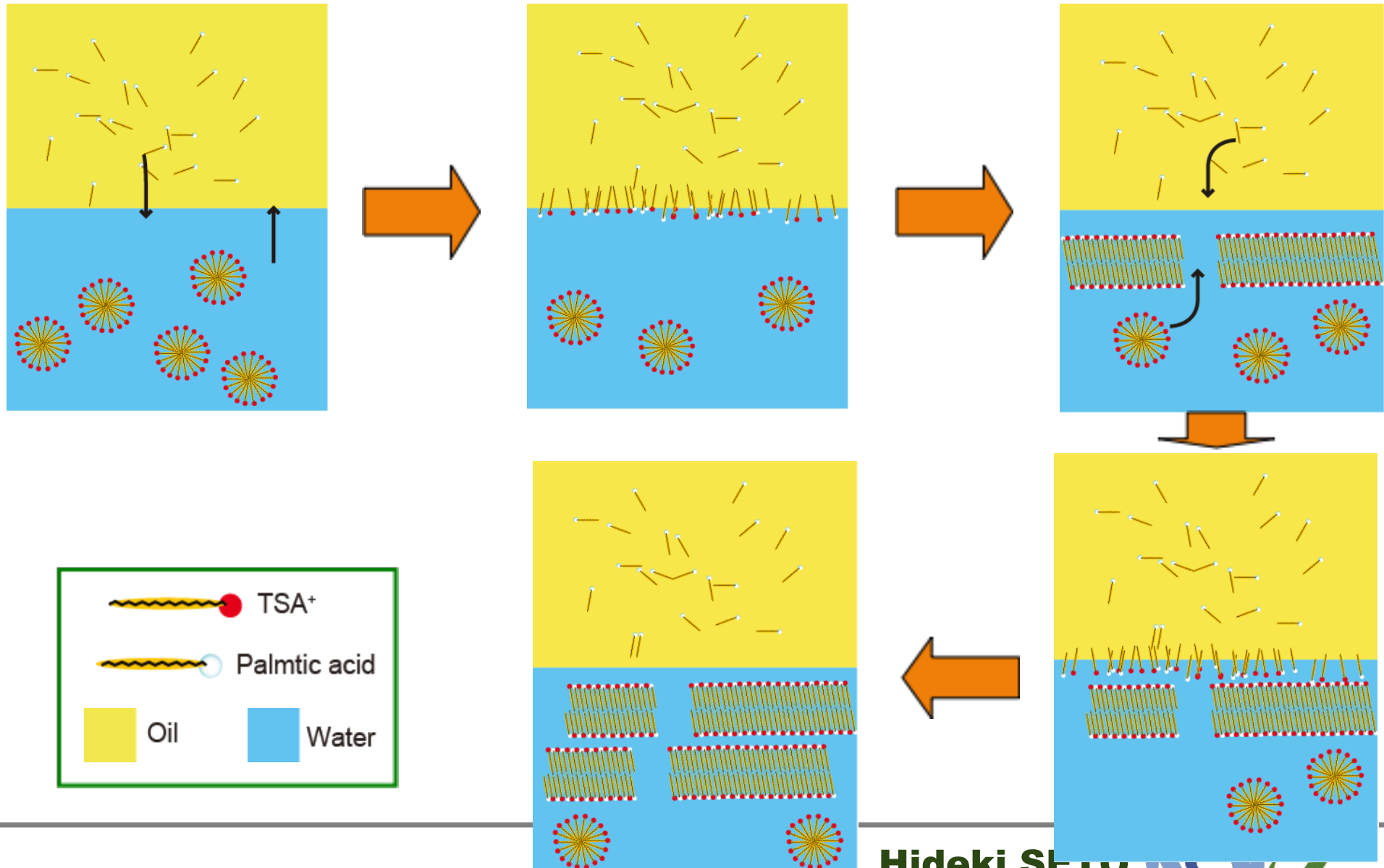


The gel is generated only at the droplet interface, and the gel is pushed into the aqueous phase while it grows.



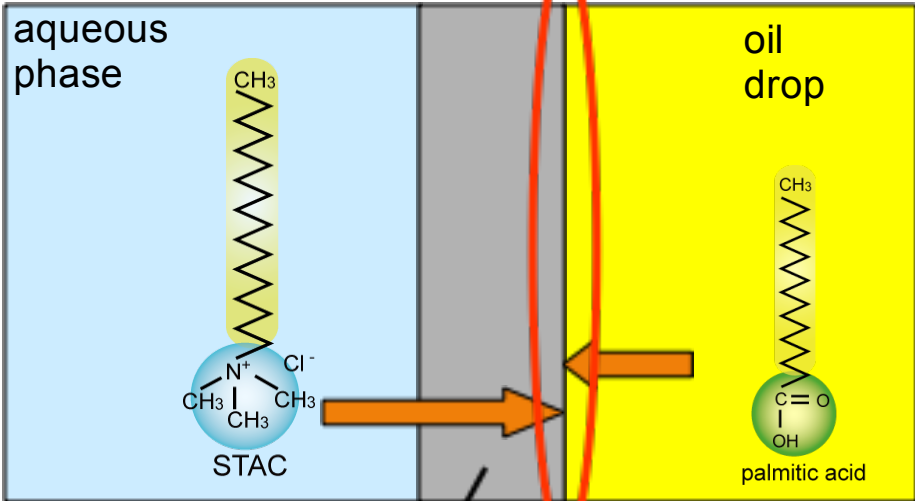
The radial stress increases the internal pressure of an oil droplet and the tangential stress promotes the breakage of the gel.

Lamellar structure is generated at the interface between water and oil

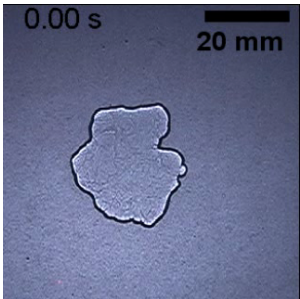


Relation with biological systems

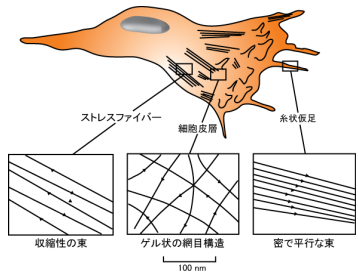
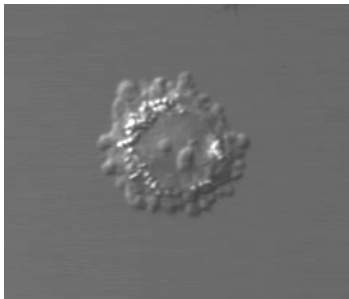
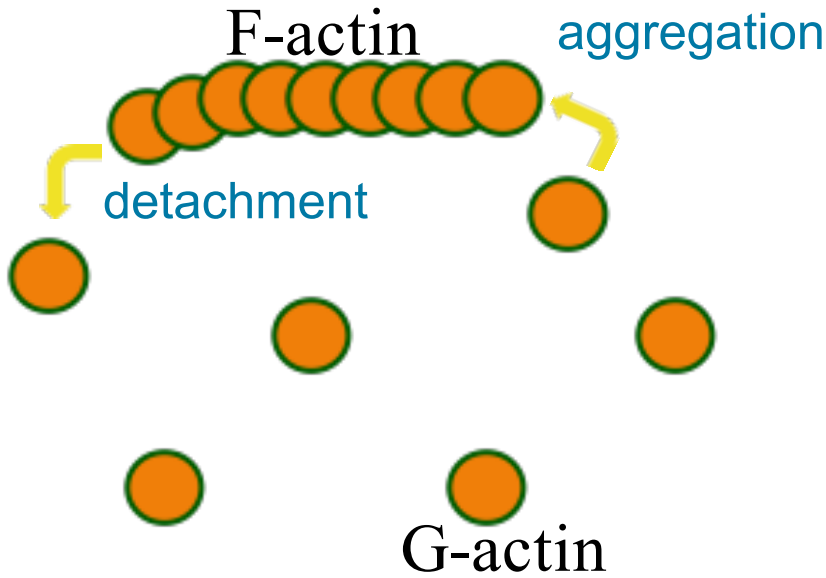
aggregation of w/o/s



aggregation
phase



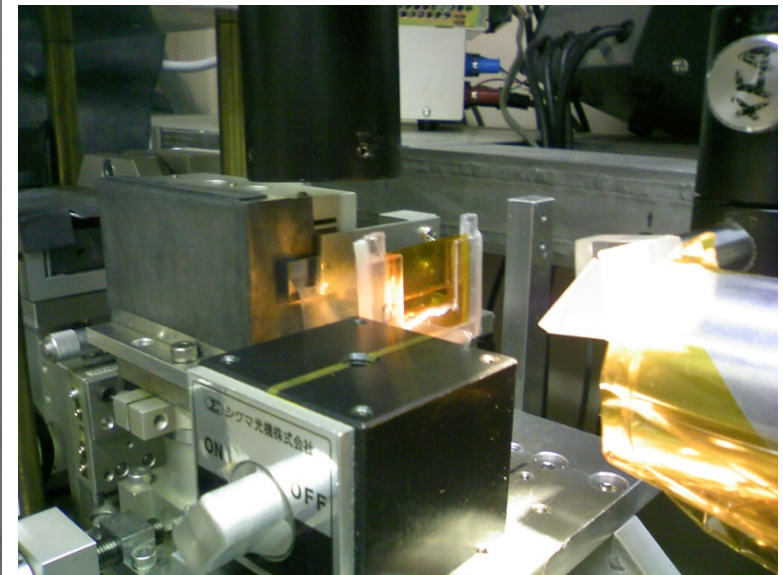
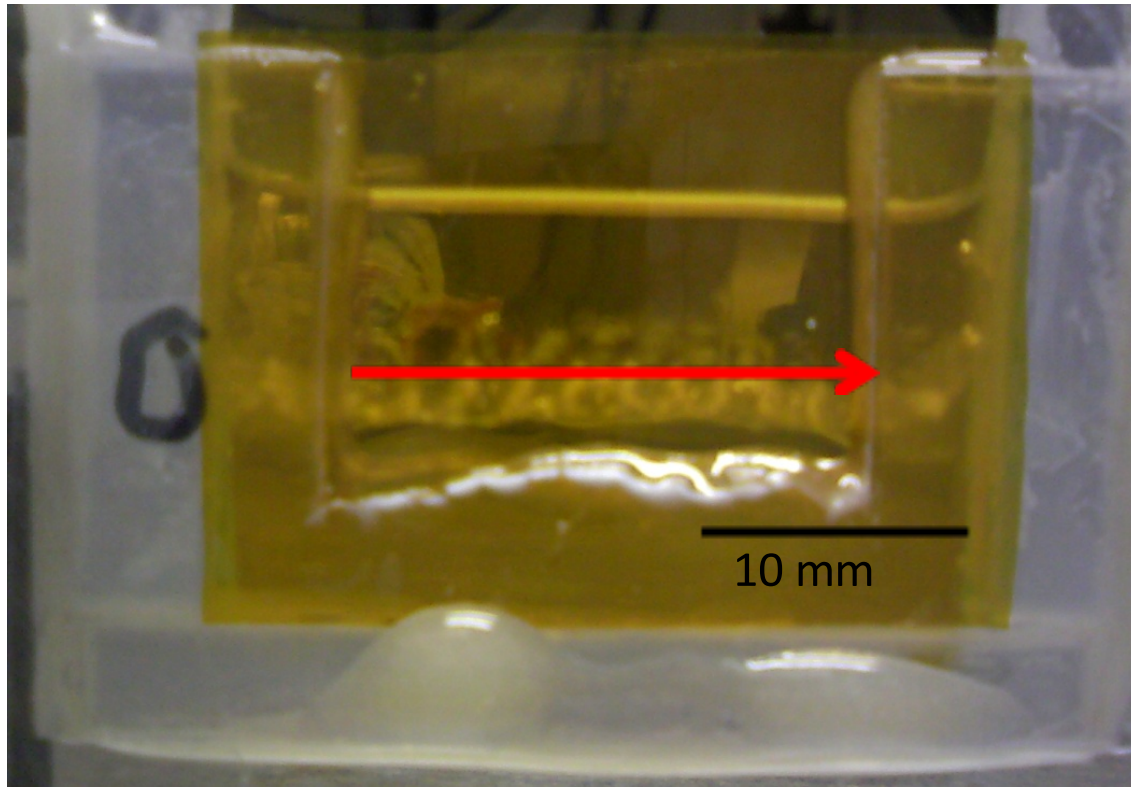
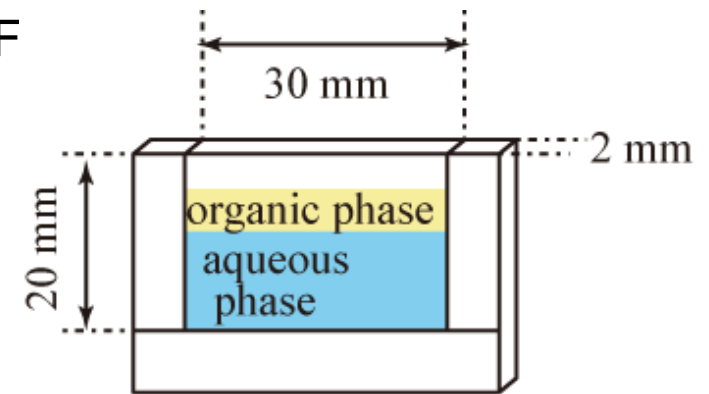
Actin filament



Formation process of the lamellar structure

Micro-beam SAXS measurement at BL-4A, Photon F

スポットサイズ： $4.5\mu\text{m}$ (H) $\times$ $4.5\mu\text{m}$ (V) (PF-BL4A)



水相: $600\mu\text{l}$, 油相: $300\mu\text{l}$

$C_S=50\text{ mM}$, $C_P=20\text{ mM}$

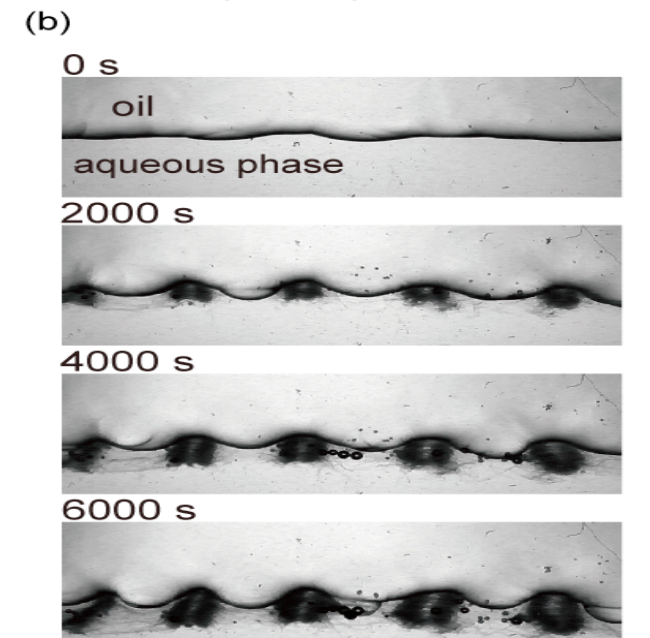
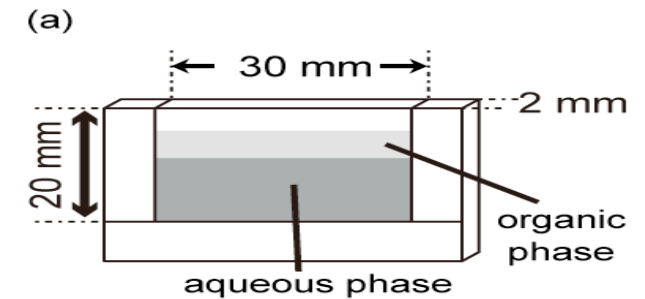
投入より1時間後のsampleを測定

Blebbing and the pillar formation



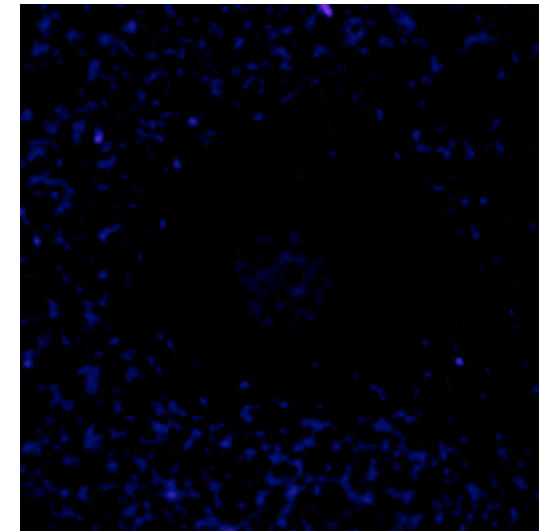
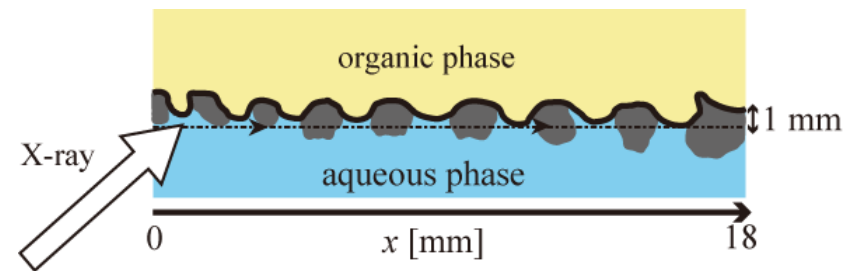
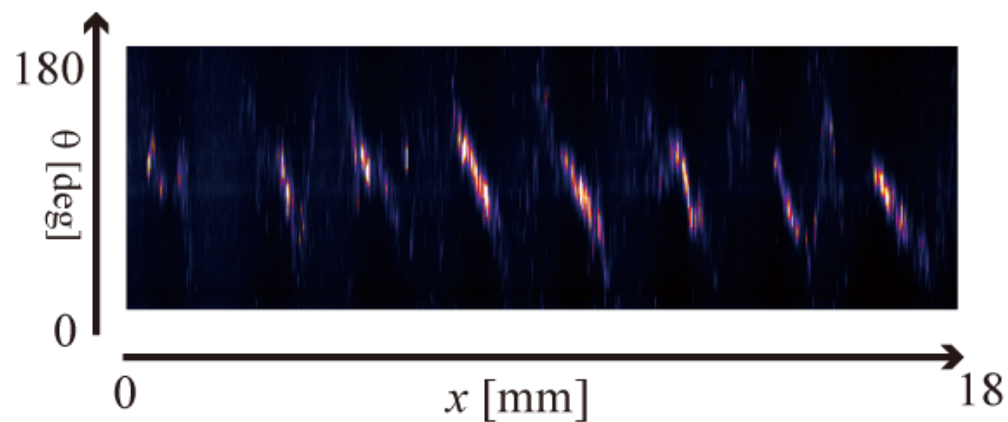
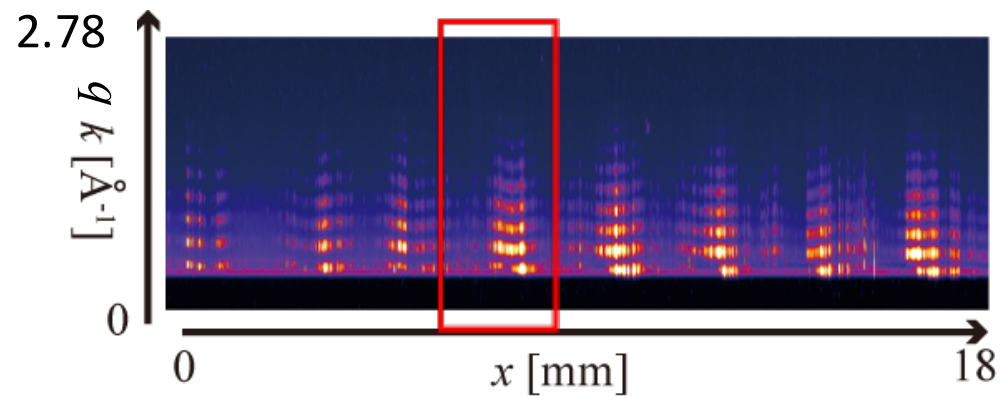
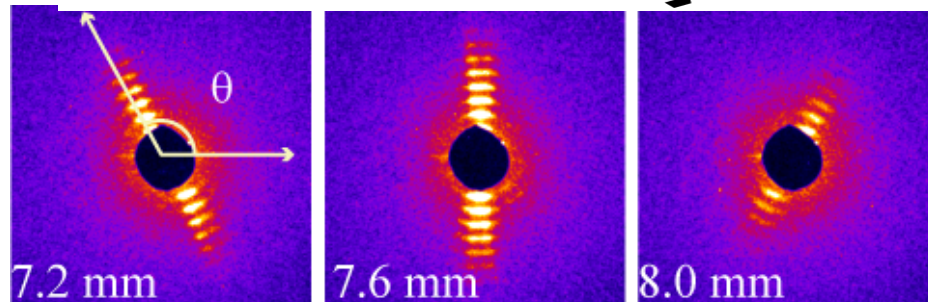
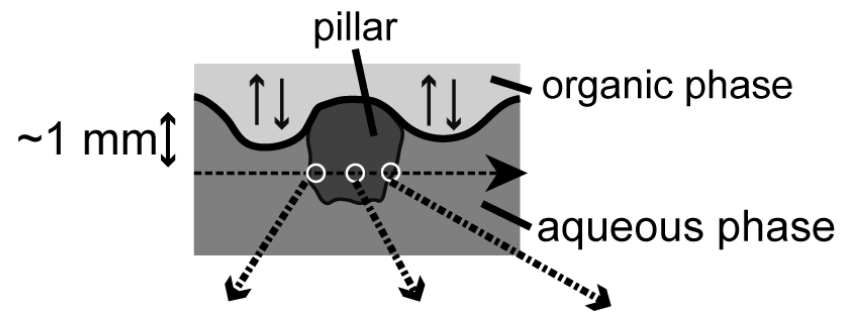
界面は水面上での実験と同様不規則に時間変動した

会合体の集積したmmスケールの柱構造が見られた, またその柱はサンプルセル全体に渡ってcmスケールで2.6 mm 間隔で周期的に配列した



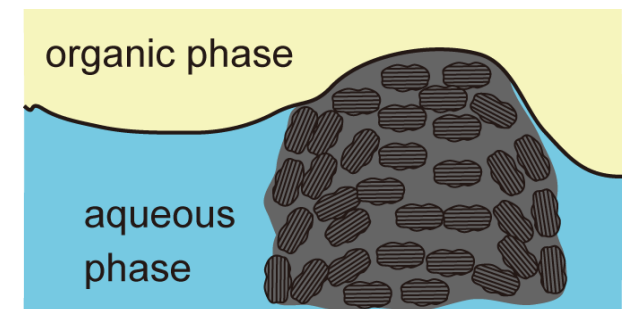
水相:600 μl
油相:300 μl

$C_s=50 \text{ mM}$, $C_p = 20 \text{ mM}$



会合体の柱構造と同様の空間的繰り返しが見られる

柱内部でのラメラ構造の配向が徐々に変化しており、油水界面と平行である



STAC concentration dependence

Data were obtained 5400 s after the initial contact between organic and aqueous phases.

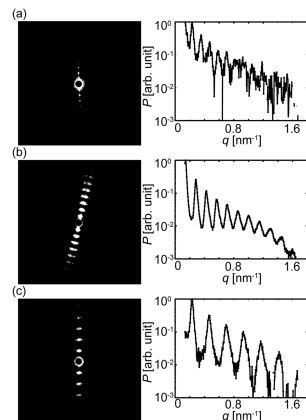
$$C_S = 10 \text{ mM}$$

$$d = 528 \text{ \AA}$$

$$C_S = 20 \text{ mM}$$

$$d = 436 \text{ \AA}$$

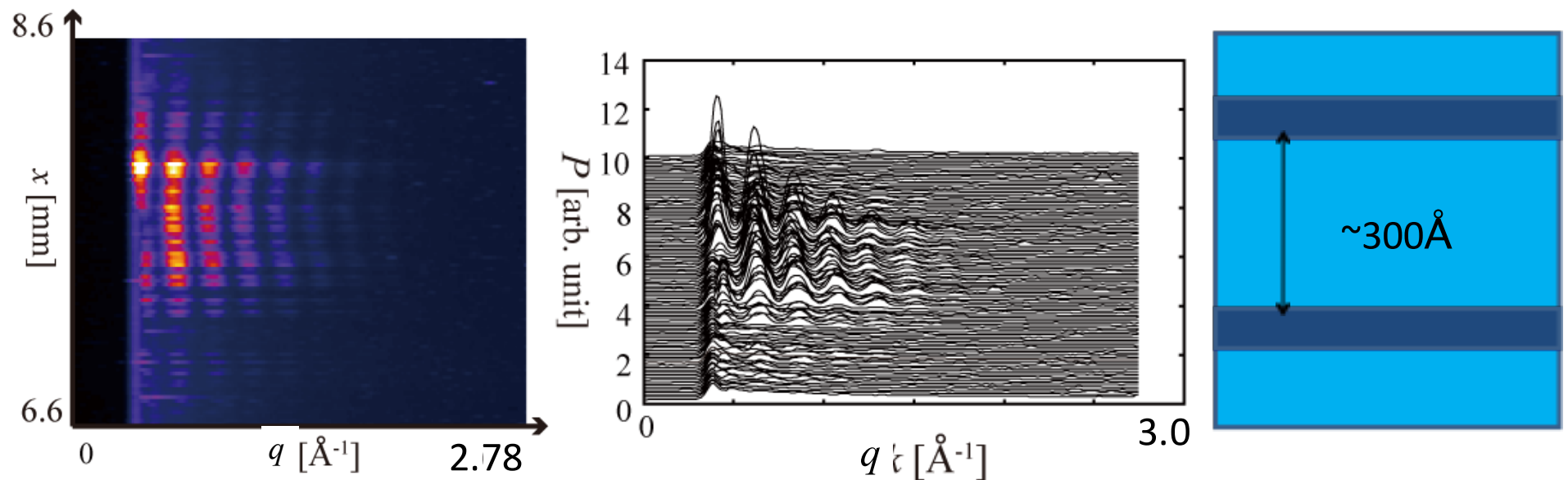
forming pillars of the aggregates. This could be attributed to the excessive formation of the aggregates at the oil-water interface. We also examined the scattering obtained from the aggregate. The microbeam SAXS results are shown in Figure 5, in which



$$C_S = 60 \text{ mM}$$

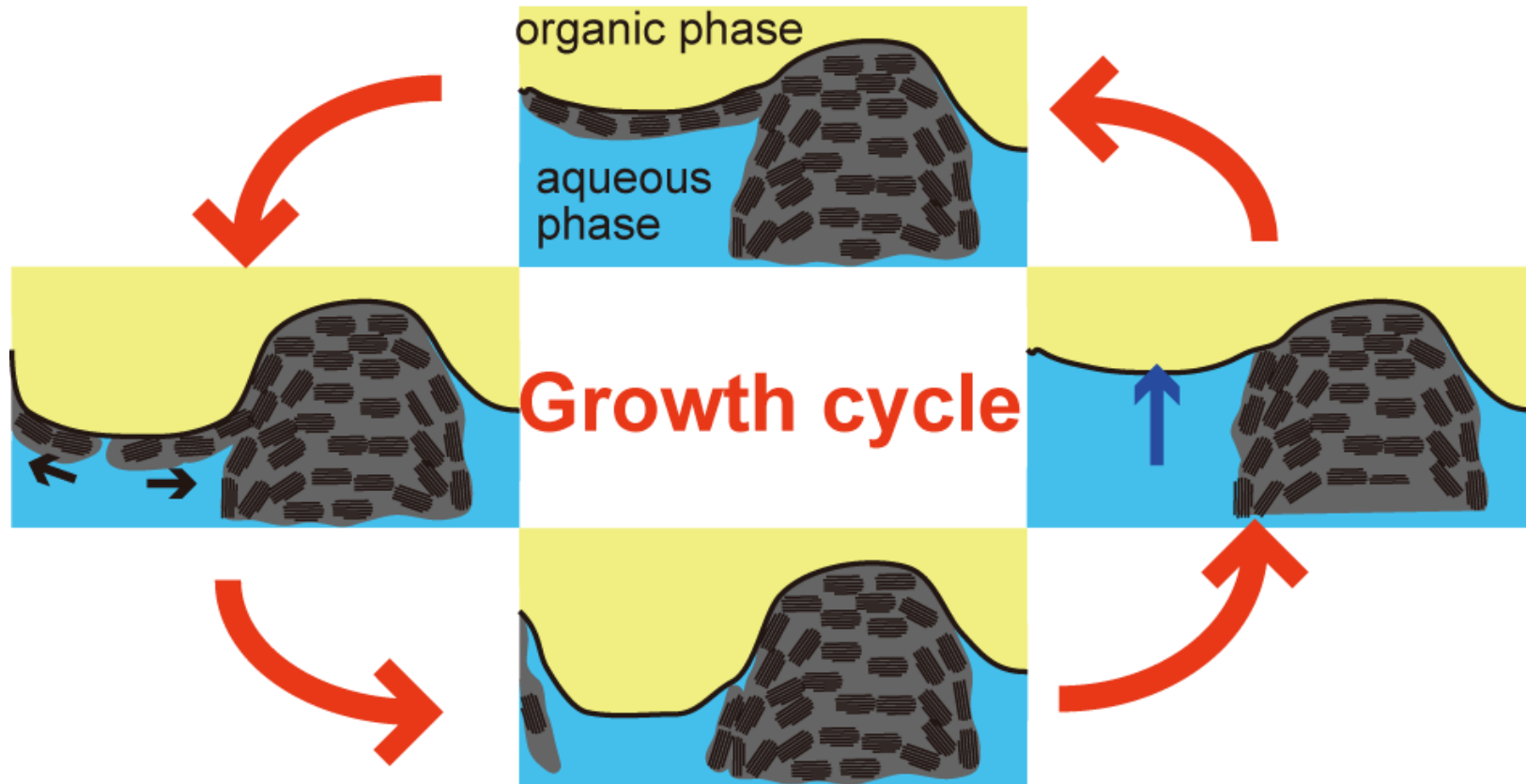
$$d = 266 \text{ \AA}$$

No pillar formation



- $\Delta q = 0.02 \text{ \AA}^{-1}$ より、膜間距離が $300 \text{ \AA}$ 程度のラメラ構造ができている
- 場所によっては秩序度が違う
- 場所によって膜間距離が微妙に異なる ($280 \text{ \AA}$ - $300 \text{ \AA}$)
- 通常このような長周期のラメラ構造は静電反発と有限体積の効果で説明されるが、それだけではこのような高い秩序性や、空間での非一様性が説明つかない。

想定される配向構造と運動機構の関連



- 局所的(大きさは数 μm ～数 $10\mu\text{m}$)に高い秩序をもつドメイン構造
 - 会合体の配向は界面と平行
- 界面で会合体が特異的に生成する過程とコンシステント

SANSによる会合体生成のその場観察

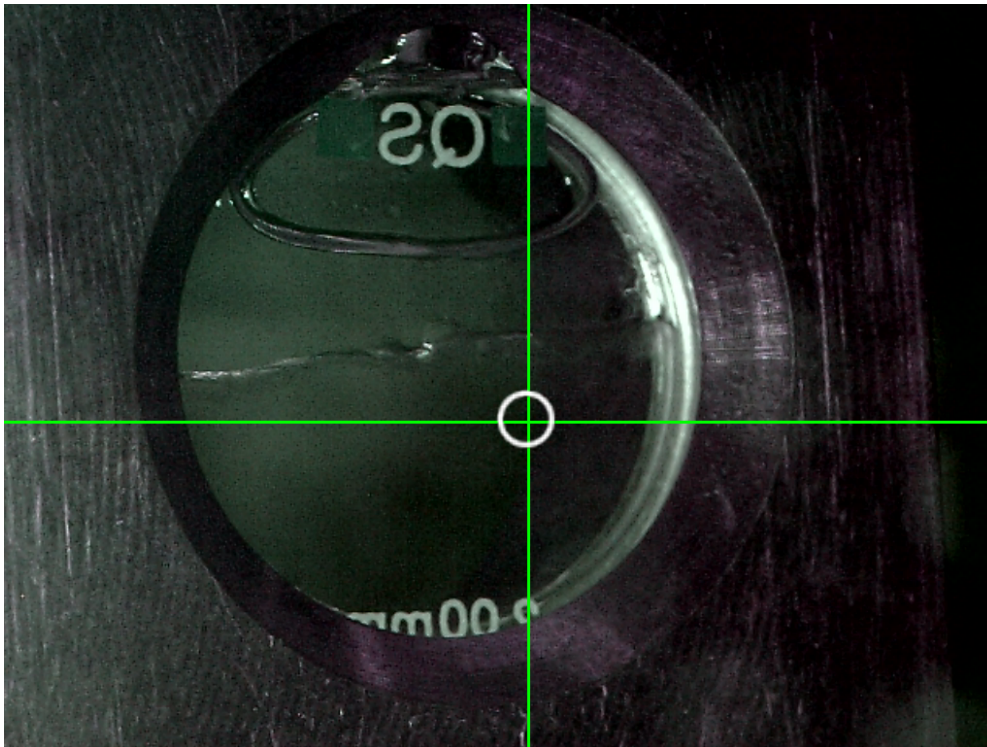
- SAXS測定では界面から1 mm程度離れた場所でないとラメラ構造は観察されない。従って、運動との相関が疑問視される。
- ラメラの間隔が通常の界面活性剤のラメラ構造(100 Å程度)に比べ数倍(300 Å程度)である。水/界面活性剤/油によるラメラ構造？
- ミリビームSANSによって、界面近傍のナノ構造の空間的・時間的分布を調べた。

SANS experiment at CG-2, HFIR, ORNL

Oakridge National Laboratory, High Flux Isotope Reactor, CG-2

beam size = 2 mm ϕ

$\lambda = 6 \text{ \AA}$



水相: D_2O , 油相: $C_{14}H_{30}$ or C_{14}

D_{30} $C_S = 20 \text{ mM}$ or 50 mM

$C_p = 20 \text{ mM}$

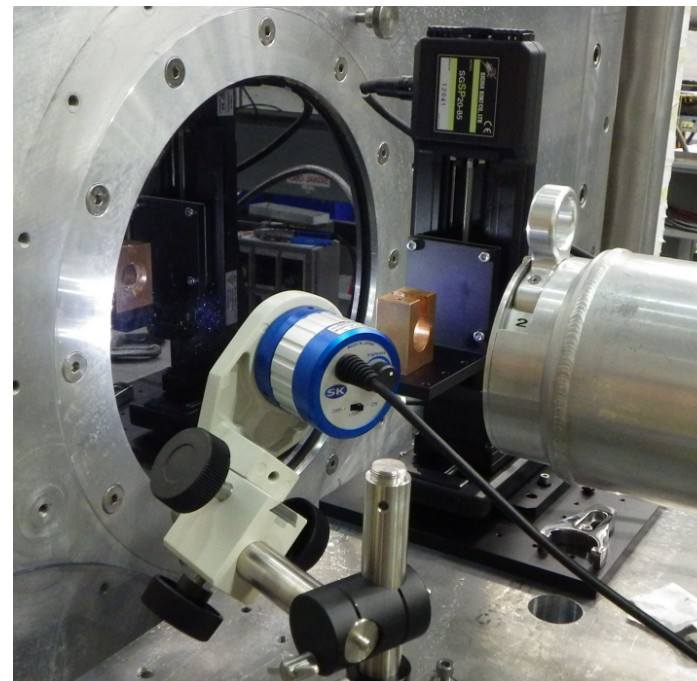
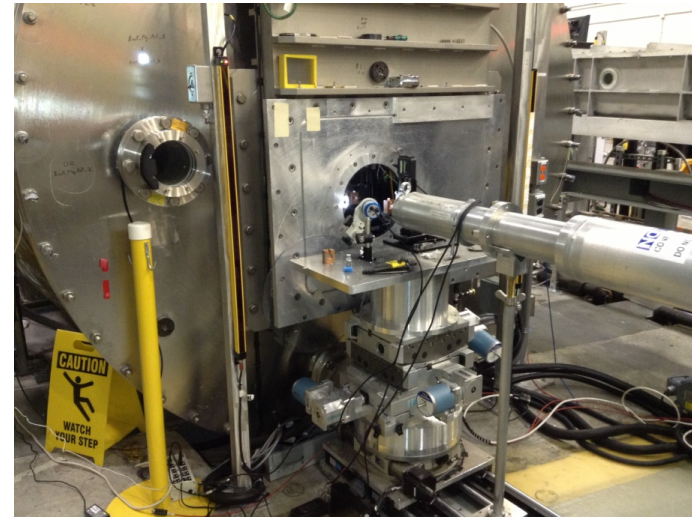
準静的測定 $C_S = 20 \text{ mM}$, $C_p = 20 \text{ mM}$; 投入より12時間後のsample($C_{14}D_{30}$, $C_{14}H_{30}$): 界面からの位置を変えて測定

動的測定 sample($C_{14}H_{30}$)を投入より測定

$C_S = 20 \text{ mM}$, $C_p = 20 \text{ mM}$ (界面運動あり)

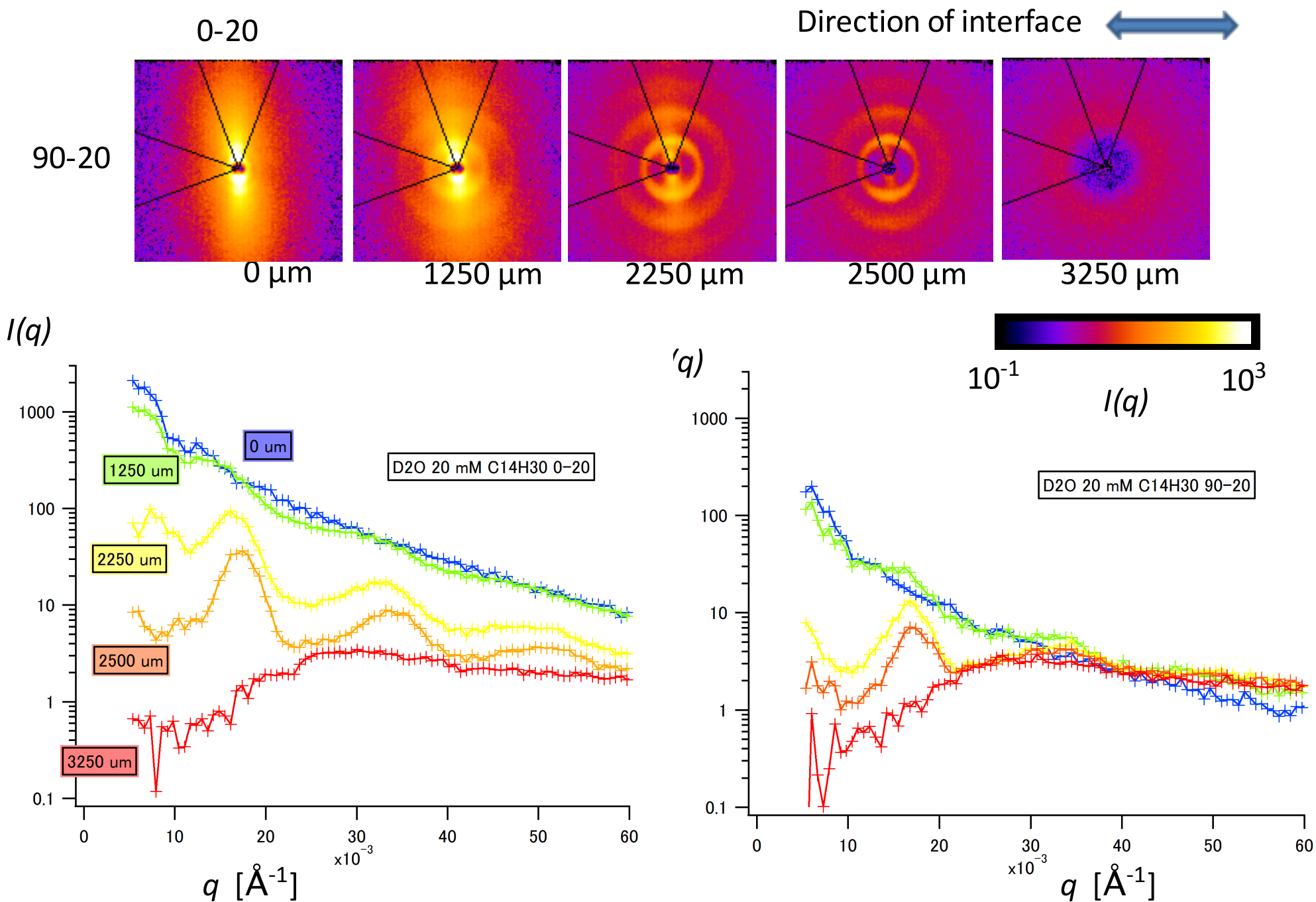
$C_S = 50 \text{ mM}$, $C_p = 20 \text{ mM}$ (界面運動停止)

Experimental setup



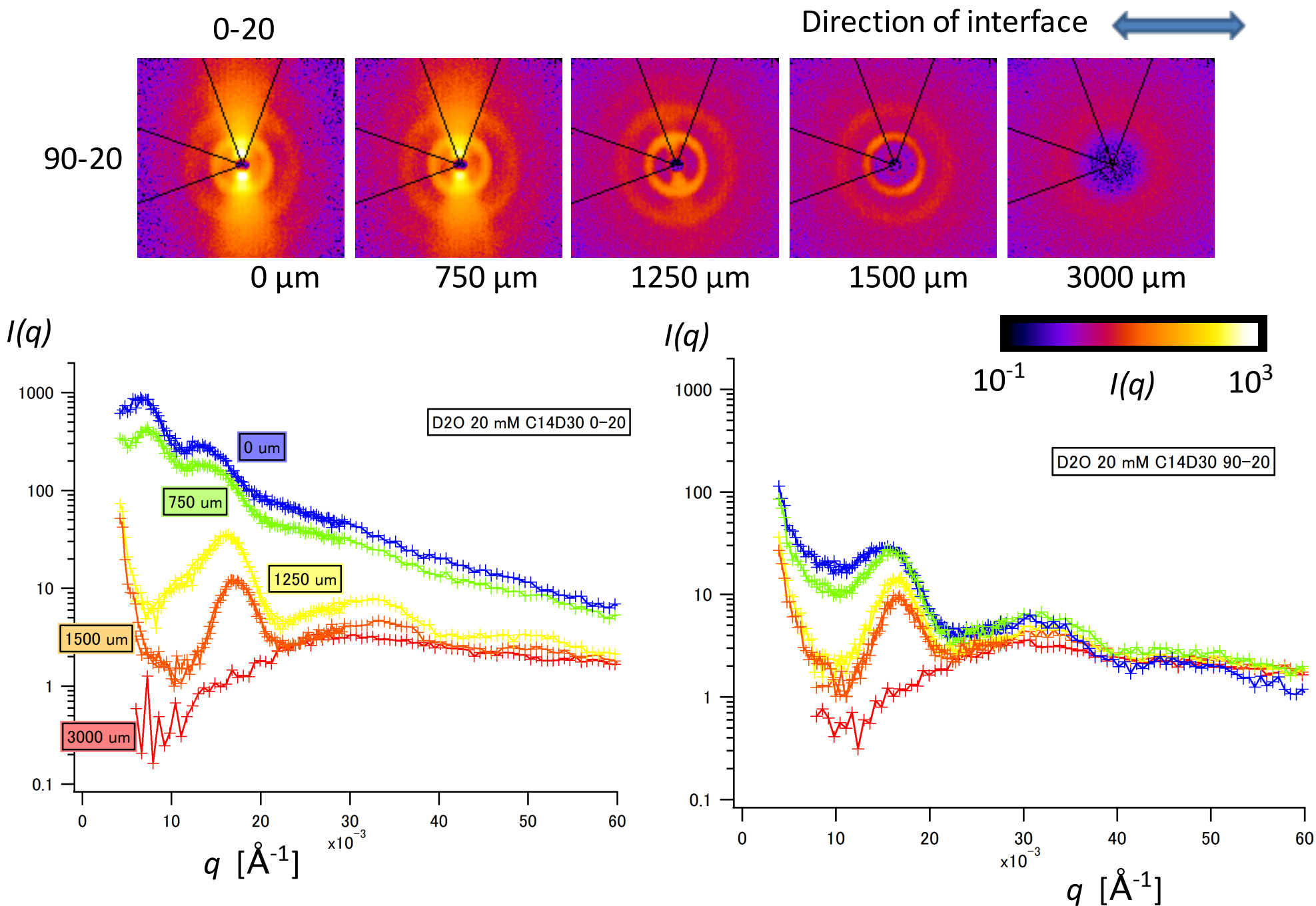
準静的測定 $C_{14}H_{30}/D_2O/STAC/PA$

$C_s=20\text{ mM}$, $C_p=20\text{ mM}$; 投入より12時間後に測定

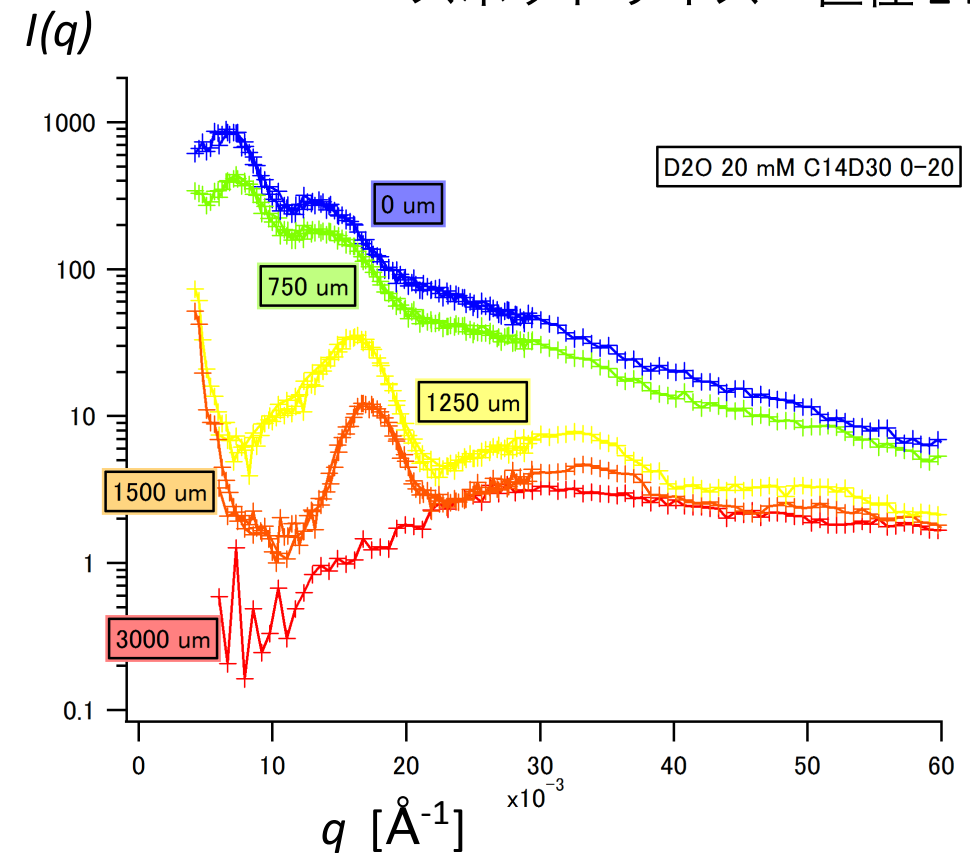
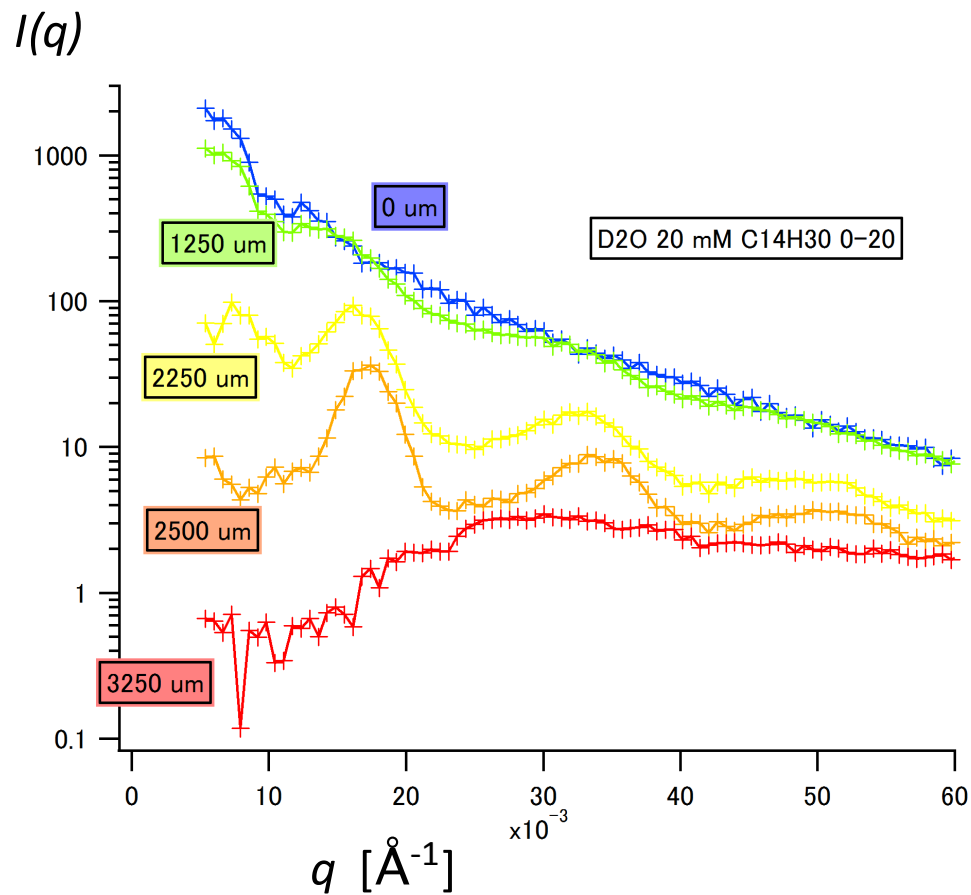


準静的測定 $C_{14}D_{30}/D_2O/STAC/PA$

$C_S=20\text{ mM}$, $C_P=20\text{ mM}$; 投入より12時間後に測定



スポットサイズ：直径 2 mm

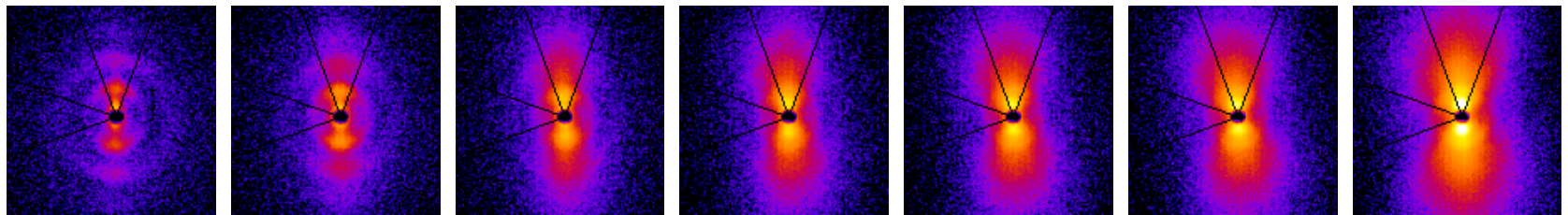


- 界面近傍においてlow q にかけて強い立ち上がり
→強い濃度揺らぎを示唆、動的な効果？
- 界面近傍においてlow q にピークあり
→何らかの長周期構造を示唆
- C₁₄H₃₀とC₁₄D₃₀のプロファイルに大きな違いはない
→ラメラは水＋界面活性剤？

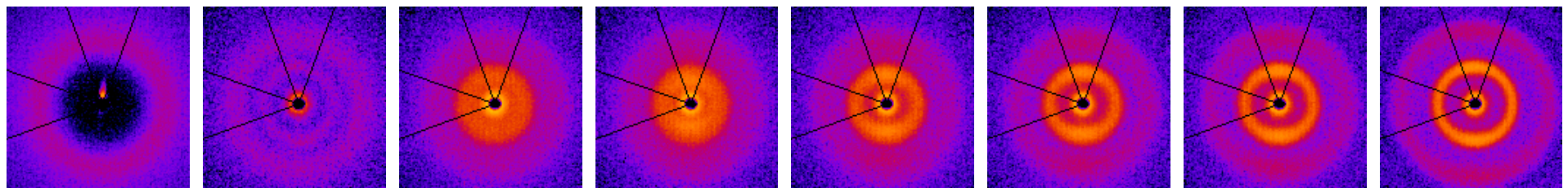
動的測定 $C_{14}H_{30}/D_2O/STAC/PA$

$C_p = 20$ mM: Moving interface

Direction of interface



$C_p = 50$ mM: Static interface (covered completely)



0 min

10 min

20 min

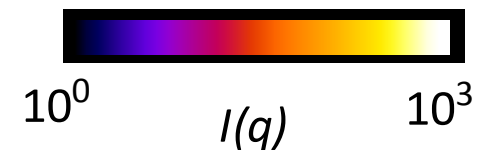
30 min

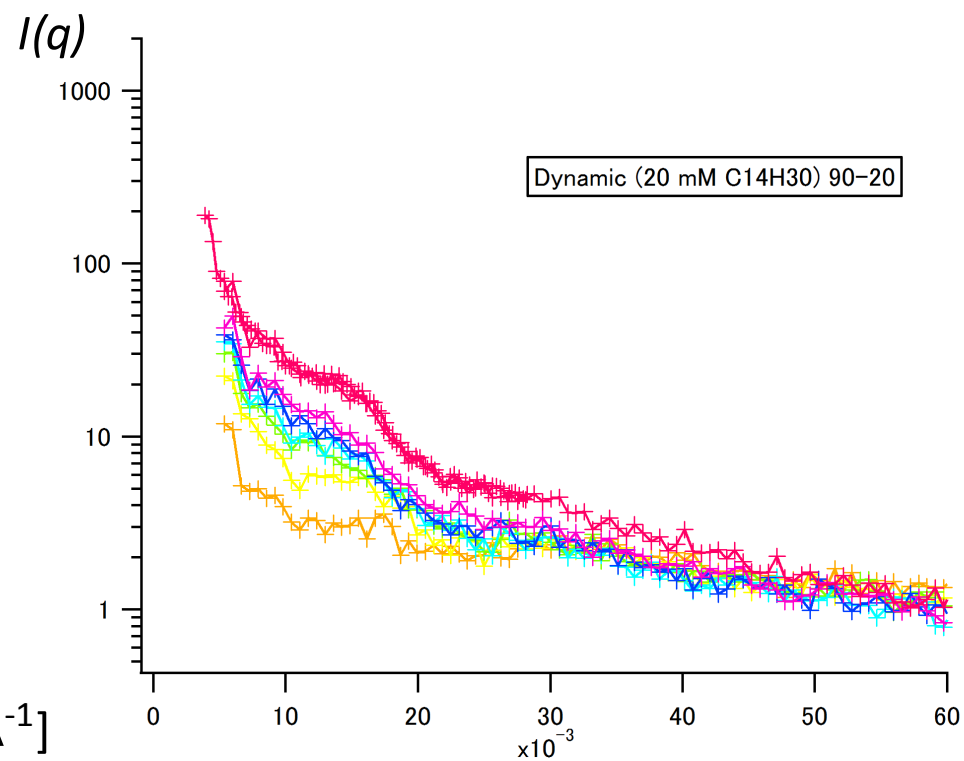
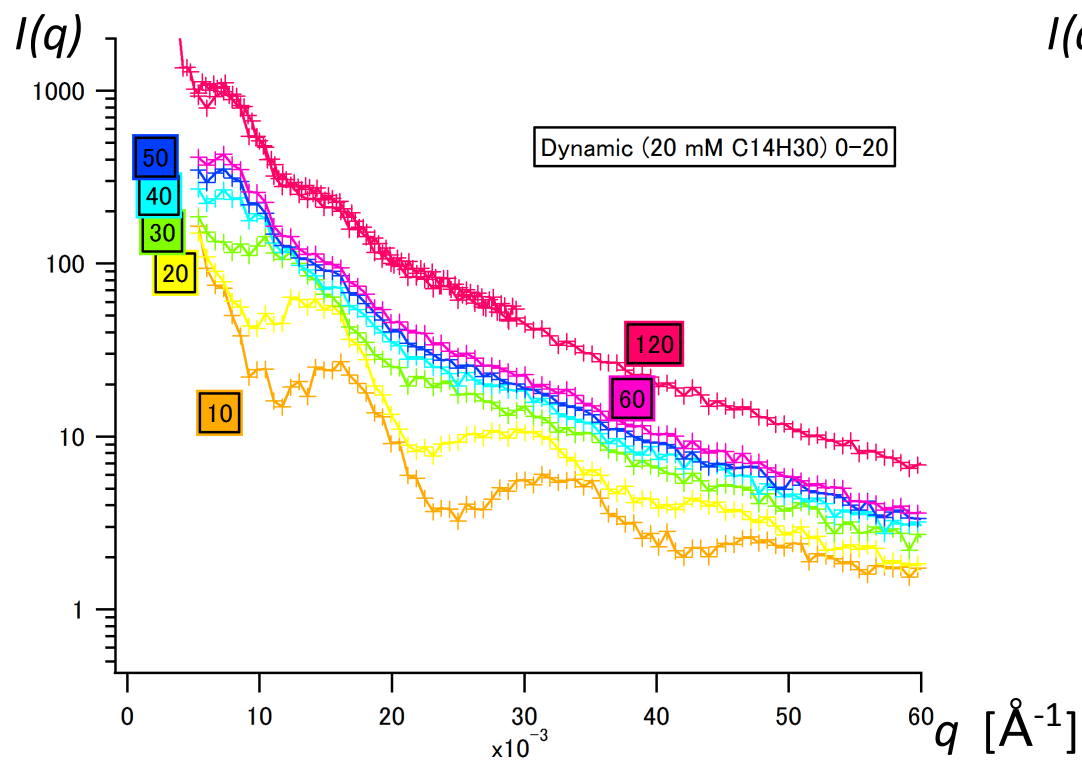
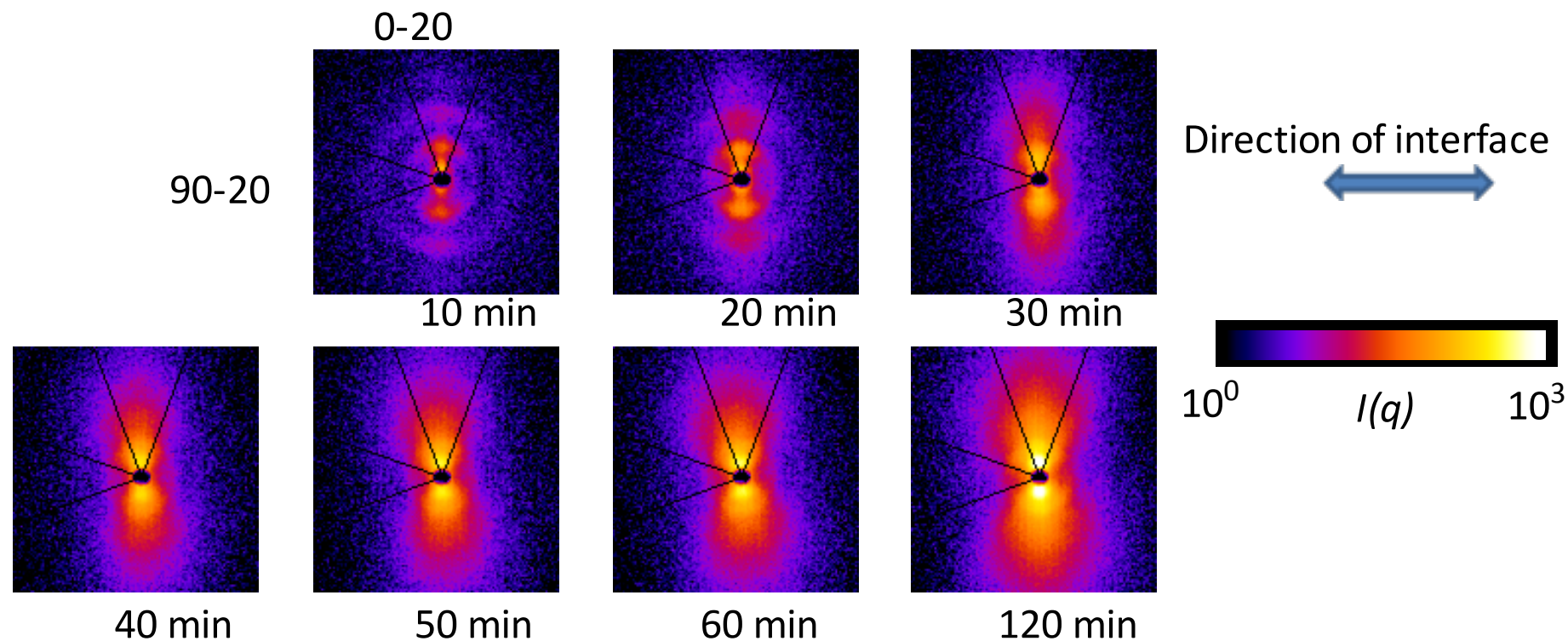
40 min

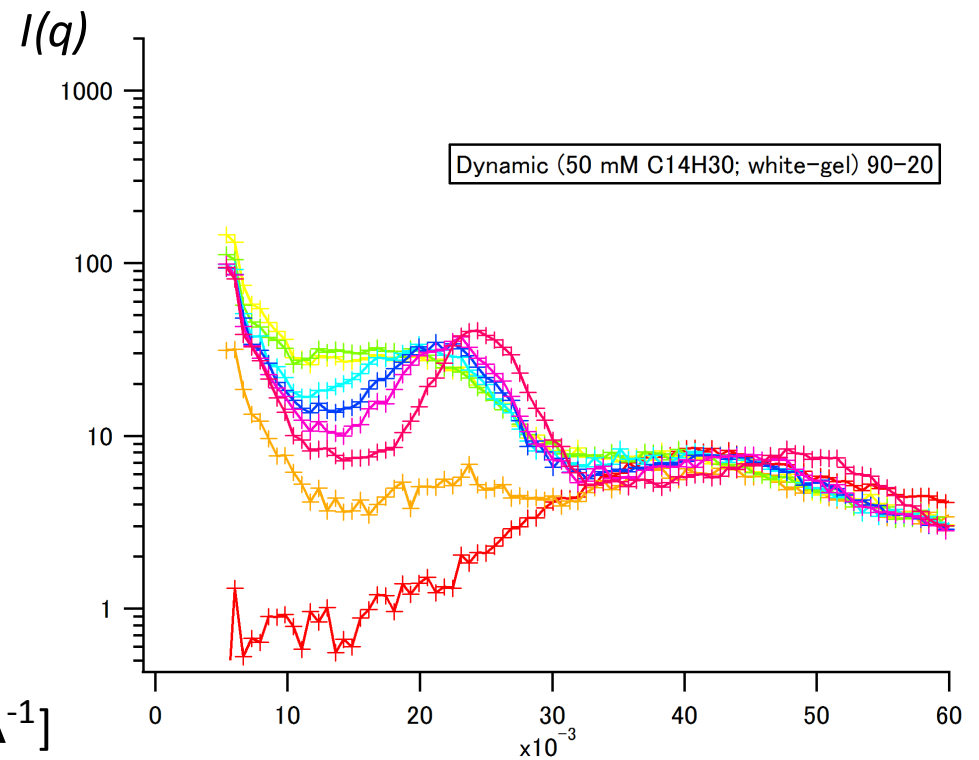
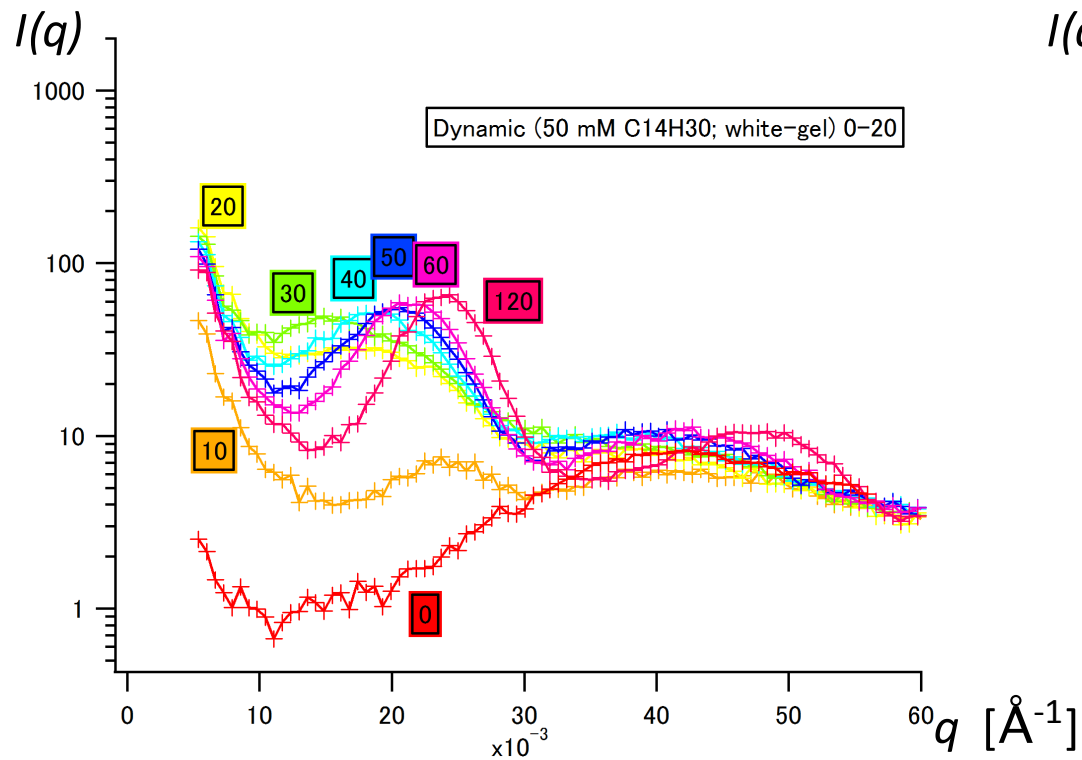
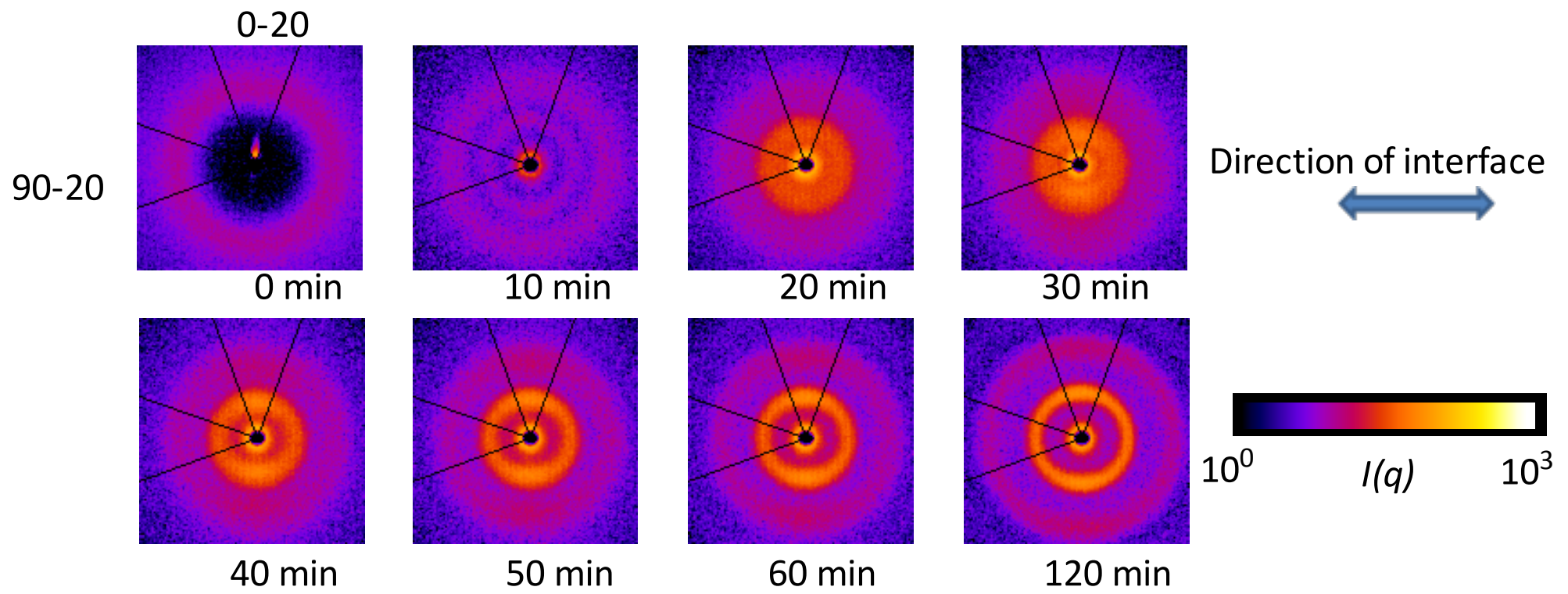
50 min

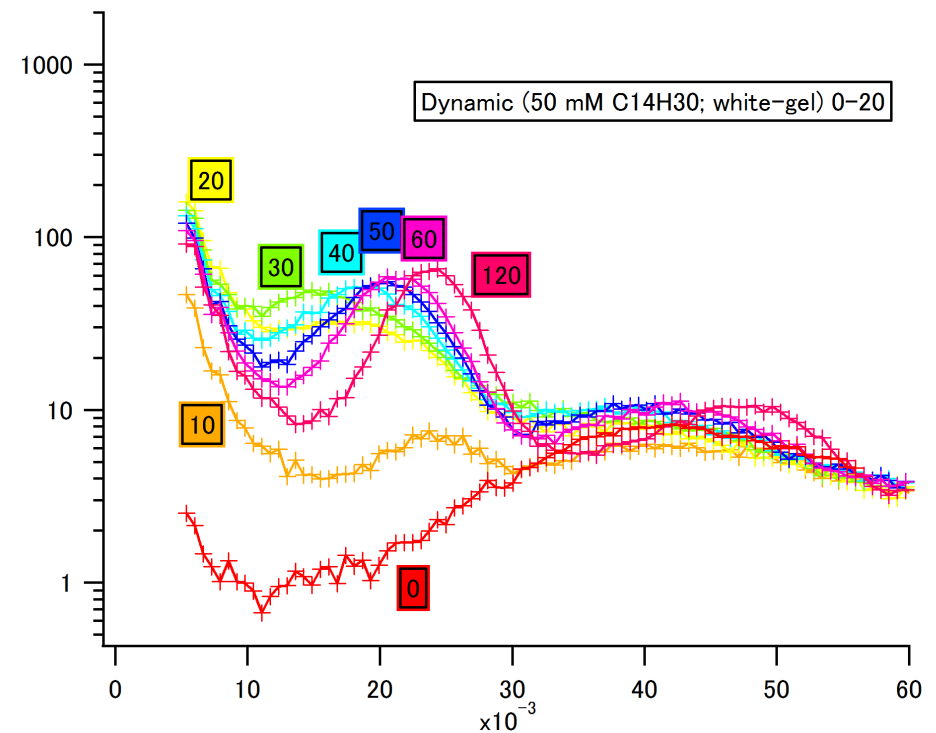
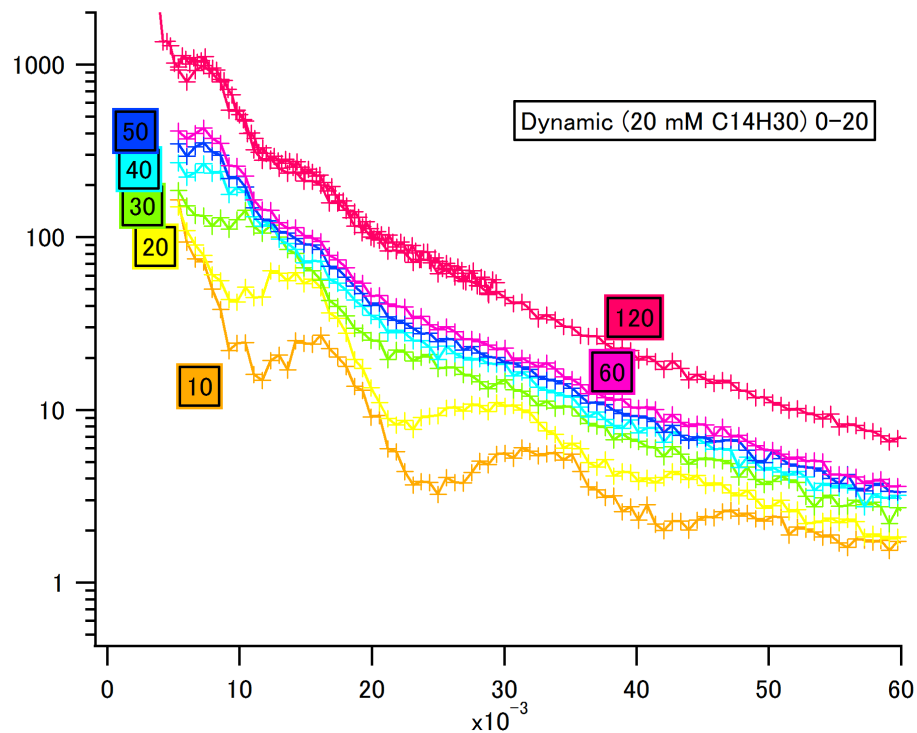
60 min

120 min





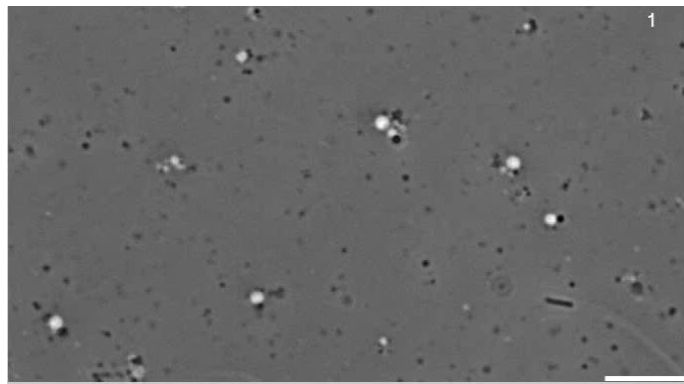




- 運動が続く場合のみ界面近傍においてlow- q に強い立ち上がり
- 時間が経つに従ってlow- q のピークがはっきりしてくる
- low- q での立ち上がりも界面と垂直方向にストリーク状に出ている
→ラメラの生成ダイナミクスを示唆
- 運動が止まる場合(右)は途中からlow- q の強度が落ちてくる

SANS 測定のもまとめ (preliminary)

- ラメラ構造は界面活性剤と水からなり油は含まない。
- $q \sim 0.02 \text{ \AA}^{-1}$ ($d \sim 300 \text{ \AA}$ 程度) のラメラ構造は運動の原因ではなくむしろ結果。
- 運動する界面近傍では $q < 0.007 \text{ \AA}^{-1}$ の長周期構造が生成している (ように見える)。



x45 speed

5
μm

