

ソフトマター物理学

ミセルと膜

畝山多加志

1 界面活性剤溶液中のミセル構造

界面活性剤は相分離した 2 相を持つ系に添加すると界面に局在化し界面張力を下げる働きをする。もしここで 2 相に相分離した系ではなく、単一成分の溶媒中に界面活性剤を溶かすと、界面活性剤は界面に局在化することはできなくなる。しかし、界面活性剤は 2 種類の成分それぞれに親和性が高い部分からなるので、1 種類の成分中では片方の成分はエネルギーが高く不安定な状態に置かれることになってしまう。

そこで、溶媒と親和性の高い部分は溶媒に接したまま、溶媒と親和性の低い部分同士を集めて溶媒に直接接しないようにした構造を形成することでエネルギーを下げる。このような構造はミセルと呼ばれる。ミセルは界面活性剤の分子形状や濃度等のさまざまな因子によって形態が変わる。多くの場合球状のミセルが形成されるが、棒状やひも状の長いミセルが形成されることもある。また、2 次元的に広がった板状や膜状のミセルも形成される。

これらのミセル構造のうち、特に膜状ミセルの構造は形態の自由度が高い。膜状ミセルは変形できるので、有効自由エネルギーを減らすために色々な構造を取ることができる。有効自由エネルギーの低い構造の 1 つに、端を持たないように閉じて球殻状になったベシクル構造がある。ベシクルの内部と外部は膜状ミセルで隔てられているので、うまくベシクルを作ると物質を閉じ込めることもできる。生体組織である細胞膜もある種の膜状のミセルであり、従って細胞はベシクルの中に色々な構造が詰まったものと見ることもできる。

ここでは、ミセル構造の安定性や膜状ミセルの変形を扱うための方法を考える。ただし、一般的な取扱いを行うにはミセル構造は多様で複雑すぎるので、なるべく単純な状況に限定して解析を進めることにする。

2 ミセル

まず、最も単純なミセルである球状ミセルから考える。大雑把に言えば、ミセルの形状は溶媒と親和性が悪い部分を寄せ集めるように会合した際に、どのように界面活性剤分子が詰まるかによる。溶媒と親和性が高ければ界面活性剤はなるべく溶媒に接した部分の面積を稼ごうとするはずなので、界面活性剤全体としては円錐のように親水部が大きく疎水部が小さいような形を取る。そのような界面活性剤分子が会合すると球状ミセルが形成される。

2.1 単体の界面活性剤と球状ミセルの自由エネルギー

界面活性剤の濃度が非常に低ければ、界面活性剤は溶液中で会合せず単体で分散した状態となる。界面活性剤の濃度が上がると徐々に会合したミセル構造が安定になるようになり、どこかの濃度でミセルが形成される。この濃度は臨界ミセル濃度と呼ばれる。ここでは、ある濃度が与えられたときの単体の界面活性剤と球状ミセルの安定性を考えてみる。体積 V の系に N 個の界面活性剤が含まれているとする。 N/V は十分小さく、会合していない界面活性剤同士の相互作用は無視できるものとする。また、会合したミセルについては、ある一定の数 M が集まってできるミセルのみを考える。 M 個の界面活性剤が会合したミセルは単体で分散しているときと比べて 1 分子あたり ϵ だけエネルギーが下がるとする (ミセル 1 つあたりでは ϵM)。また、界面活性剤の濃度が低いことからミセルの濃度も低いはずなので、ミセル同士の相互作用やミセルと単体界面活性剤の間の相互作用も無視する。

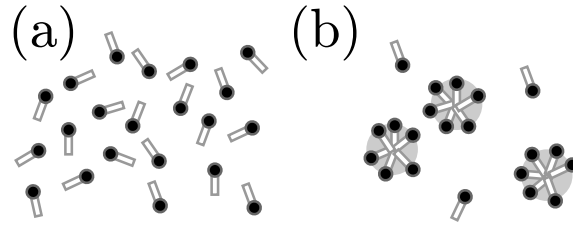


図 1: 界面活性剤のミセル形成のイメージ。黒い丸の部分溶媒と親和性が高く、白い四角の部分溶媒と親和性が低いとする。(a) ミセルを作らず、 N 個の界面活性剤が一様に分散した状態 (基準状態)。(b) M 個の界面活性剤が会合してミセル (灰色の丸) を形成する。ミセルを形成せず、1 個単位で分散している界面活性剤もある。(ミセルが N_M 個、単体の界面活性剤が N_1 個。)

単体で分散している界面活性剤が N_1 個あり、ミセルが N_M 個形成されているとする (図 1)。このとき分配関数は

$$\mathcal{Z}(N_1, N_M) = \frac{1}{N_1! N_M!} (e^{\epsilon M / k_B T} V)^{N_M} V^{N_1} \quad (1)$$

となる。なお、ミセル同士と単体の界面活性剤同士はそれぞれ区別できないとして Gibbs 因子を導入した。ミセルの個数 N_M は変わることができはずなので、さまざまな N_M についての和を取る必要がある。系全体では界面活性剤分子の数は N なので $N = N_1 + M N_M$ となるが、この条件下で分配関数を計算するのは大変である。そこで、一時的にグランドカノニカルアンサンブルを考える。単体の界面活性剤分子とミセルに対して別々の化学ポテンシャル μ_1, μ_M を導入すれば、系の分配関数は

$$\begin{aligned} \Xi &= \sum_{N_1, N_M=0}^{\infty} e^{(\mu N_1 + \mu_M N_M) / k_B T} \mathcal{Z}(N_1, N_M) \\ &= \sum_{N_1=0}^{\infty} \frac{1}{N_1!} \left(e^{\mu_1 / k_B T} V \right)^{N_1} \sum_{N_M=0}^{\infty} \frac{1}{N_M!} \left[e^{(\mu_M + \epsilon M) / k_B T} V \right]^{N_M} \\ &= \exp \left[e^{\mu_1 / k_B T} V + e^{(\mu_M + \epsilon M) / k_B T} V \right] \end{aligned} \quad (2)$$

と計算できる。従ってグランドポテンシャルは

$$\mathcal{J} = -k_B T \ln \Xi = -k_B T e^{\mu_1 / k_B T} V - k_B T e^{(\mu_M + \epsilon M) / k_B T} V \quad (3)$$

となる。単体の界面活性剤とミセルの数の平均 $\langle N_1 \rangle, \langle N_M \rangle$ はそれぞれ

$$\langle N_1 \rangle = -\frac{\partial \mathcal{J}}{\partial \mu_1} = e^{\mu_1 / k_B T} V \quad (4)$$

$$\langle N_M \rangle = -\frac{\partial \mathcal{J}}{\partial \mu_M} = e^{(\mu_M + \epsilon M) / k_B T} V \quad (5)$$

であるから $\mu_1 = k_B T \ln \langle N_1 \rangle / V$, $\mu_M = -\epsilon M + k_B T \ln \langle N_M \rangle / V$ とでき、Legendre 変換を使ってやれば自由エネルギーが得られる。単位体積あたりで考えてやれば

$$\begin{aligned} \frac{\mathcal{F}}{V} &= \frac{\mathcal{J} + \langle N_1 \rangle \mu_1 + \langle N_M \rangle \mu_M}{V} \\ &= k_B T \left[\frac{\langle N_1 \rangle}{V} \ln \frac{\langle N_1 \rangle}{V} - \frac{\langle N_1 \rangle}{V} + \frac{\langle N_M \rangle}{V} \ln \frac{\langle N_M \rangle}{V} - \frac{\langle N_M \rangle}{V} \right] - \epsilon M \frac{\langle N_M \rangle}{V} \end{aligned} \quad (6)$$

が得られる。温度に比例した項は単体の界面活性剤とミセルそれぞれの並進エントロピーの寄与であり、 ϵ に依存した項はミセルを形成することで減らせるエネルギーの寄与である。

2.2 単体の界面活性剤の割合

界面活性剤濃度 $\rho = (\langle N_1 \rangle + M\langle N_M \rangle)/V$ および単体の割合 $\phi = \langle N_1 \rangle / (\langle N_1 \rangle + M\langle N_M \rangle)$ を導入すると、自由エネルギーを ϕ の関数として表現できる。

$$\frac{F(\phi)}{\rho k_B T V} = \phi \ln(\rho\phi) - \phi + \frac{1-\phi}{M} \ln \frac{\rho(1-\phi)}{M} - \frac{1-\phi}{M} - \frac{\epsilon}{k_B T} (1-\phi) \quad (7)$$

自由エネルギーを最小にするような ϕ を ϕ^* とすると、

$$0 = \left. \frac{\partial}{\partial \phi} \frac{F(\phi)}{\rho k_B T V} \right|_{\phi=\phi^*} = \ln(\rho\phi^*) - \frac{1}{M} \ln \frac{\rho(1-\phi^*)}{M} + \frac{\epsilon}{k_B T} \quad (8)$$

となる。少し変形すれば

$$\frac{\phi^*}{(1-\phi^*)^{1/M}} = M^{-1/M} \rho^{-(M-1)/M} e^{-\epsilon/k_B T} \quad (9)$$

左辺は ϕ^* についての単調増加関数である。一方、右辺は ρ についての単調減少関数である。従って ρ が大きくなると ϕ^* は小さくなっていく。つまり、界面活性剤の濃度を上げていくと単体で分散している界面活性剤の割合はどんどん小さくなっていき、多くの界面活性剤がミセルとして存在するようになる。臨界ミセル濃度 $\rho = \rho_c$ を単体の界面活性剤の割合がちょうど半分になるような濃度 ($\phi^* = 1/2$) として見積もってやれば

$$\rho_c = \left(\frac{2^M}{2M} \right)^{1/(M-1)} e^{-\epsilon M / (M-1) k_B T} \quad (10)$$

となる。特に、 M が十分大きければ $\rho_c \approx 2e^{-\epsilon/k_B T}$ と近似できる¹。ミセルを形成することで下げられる一分子当たりのエネルギー ϵ が大きいほど臨界ミセル濃度は下がりミセルを形成しやすくなる。しかも、 ϵ には指数関数的に依存しているので、ミセル形成がエネルギー的に十分安定であれば、臨界ミセル濃度は非常に低い値となる²。

3 膜

界面活性剤が会合して詰まる際の形が円錐状であれば球状ミセルとなるが、円筒状であればミセルは丸くなる必要はない。このような場合には球状ミセルより大きな構造を形成することになる。棒状やひも状のミセルや板状や膜状のミセルがそのような構造にあたる。棒状やひも状の見せるはそれぞれ棒状の粒子と高分子に類似した挙動を示すと考えられる。例えば、ひも状ミセルの形態は曲げに対する硬さを導入した高分子のモデルでよく表現できる。

3.1 膜の曲率

膜状ミセルは内部で界面活性剤が流動することができるため色々な形を取ることができる(図 2(a))。このような対象を表現するには膜の形を何らかの方法で表現せねばならない。膜は曲面として表現できるはずなので、曲面の一般的な理論に従うのが適切である。ただし、残念ながら曲面の扱いはどうしても複雑になってしまう。ここではなるべく簡易化して膜を表現することを試みる。

まず、膜全体を直接表現するのではなく、膜を微小な部分にわけてそれぞれの微小な部分について表現することを考える。膜は厚さ方向を無視すれば 2 次元的な構造のはずなので、膜の上に局所的に (ξ, η) という座標を取る。実際には膜上のある点の位置は 3 次元空

¹ $(2^M/2M)^{1/(M-1)} = \exp[(M-1)^{-1}(M \ln 2 - \ln M)] \approx \exp(\ln 2) = 2$

² 臨界ミセル濃度は実験的には表面張力測定から決定されることが多い。純粋な溶媒から出発して界面活性剤の濃度を上げていくとある濃度までは表面張力が減少するが、ある濃度からは界面活性剤濃度を上げてほぼ変化がなくなる。この境界に相当する濃度で溶液中にミセルが形成されるようになった、つまり臨界ミセル濃度に達したとみなす。

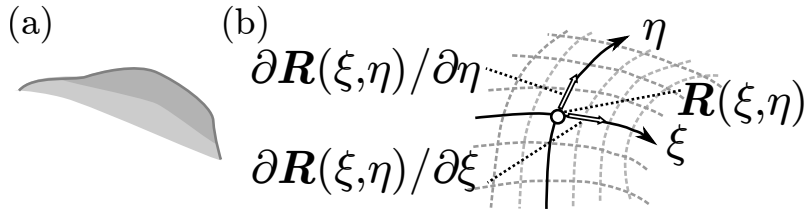


図 2: 膜状ミセルのイメージ。(a) 膜状ミセルはやわらかく曲面状の形を取る。厚さを無視すれば 2 次元構造とみなせる。(b) 膜上に局所的に 2 次元座標 (ξ, η) を設定すれば、膜の位置は $R(\xi, \eta)$ のように表現できる。 ξ, η 方向の接線は偏微分 $\partial R(\xi, \eta)/\partial \xi, \partial R(\xi, \eta)/\partial \eta$ として表現できる。

間中の座標で与えられる。従って $R(\xi, \eta)$ のように位置を ξ, η の関数として表現すれば膜の形を表現できるはずである (図 2(b))³。局所的には膜はなめらかな曲面とみなせると期待できるが、形状は定まっておらず、さまざまな形状を取ることができるはずである。そのため、 $R(\xi, \eta)$ として任意のなめらかな関数を扱えるように考えていく必要がある。

膜がある基準状態のまわりにどれだけ変形しているかが表現できれば、有効自由エネルギーを変形について展開することができるはずである。局所的に表現した膜 $R(\xi, \eta)$ から変形を表すような量を抽出する必要がある。まず、空間的に膜が平行移動しても有効自由エネルギーは変わらないので、 $R(\xi, \eta)$ 自体は変形の指標とはならない。2 次元座標を少し動かしたときの位置変化は $\partial R(\xi, \eta)/\partial \xi, \partial R(\xi, \eta)/\partial \eta$ を用いて与えられる。これらは膜上での接線ベクトルに相当する。しかし、接線ベクトルは方向を表すだけであるから、これもやはり変形の指標とはならない。接線ベクトルを 2 次元座標で微分すると曲率が得られる。曲率は局所的な膜の曲がり具合を表す量なので、これを変形の指標として用いるのが適当であろう。曲率は単純には

$$\frac{\partial^2 R(\xi, \eta)}{\partial \xi^2}, \quad \frac{\partial^2 R(\xi, \eta)}{\partial \xi \partial \eta}, \quad \frac{\partial^2 R(\xi, \eta)}{\partial \eta^2} \quad (11)$$

の 3 つのベクトル量を使って表現できそうである。しかし、同じ曲がり具合でも膜の向いている方向が違えばこれらのベクトルは異なるはずである。しかも、 (ξ, η) の取り方によってこれらのベクトルの大きさは変わる。これらのベクトルを使うのではなく、どの方向を向いていても、どの座標で見ても同じになるような指標を使うべきである。

(ξ, η) で表現される 2 次元空間中に $\xi(s), \eta(s)$ のように媒介変数 s で表現される曲線を考えてみる。このとき $R(\xi(s), \eta(s))$ は s についての関数としてみれば曲線を表している (図 3(a))。そこで、まず $R(s)$ という曲線について曲率がどう表現できるか考える。この曲線の接線ベクトルは $dR(s)/ds$ であるが、 s の取り方次第で接線ベクトルの絶対値が変わってしまう。 s が $s + ds$ に変化した場合、曲線上では

$$|R(s + ds) - R(s)| = \left| \frac{dR(s)}{ds} \right| ds \quad (12)$$

だけの長さの変化となる。この長さが常に一定となるような媒介変数を取っておくと都合がよい。 s の選び方には任意性があるはずだから、 $|dR(s)/ds| = 1$ となるようなものを選ぶことにする。これは s を曲線に沿った長さとして定義することに相当する。このとき接線ベクトル $T(s) = dR(s)/ds$ は常に大きさ 1 の単位ベクトルとなる。曲率はこの接線ベクトルの曲線に沿った変化の程度に相当するので、

$$C(s) = \frac{dT(s)}{ds} \quad (13)$$

と表現できる。 $|T(s)| = 1$ より、 $C(s)$ は常に $T(s)$ に直交する (s の微小な変化に対して $|T(s) + C(s)ds|^2 = 1$ となる必要があるため)。従って $C(s)$ は曲線に対する法線の方向を

³ただし、これはあくまで局所的な話であるので、一般には 2 次元座標では全体を表現できない。局所的に 2 次元座標を取り、それをつなぎあわせて全体を表現すれば全体を表現できる。これは数学では多様体と呼ばれるものに相当する。

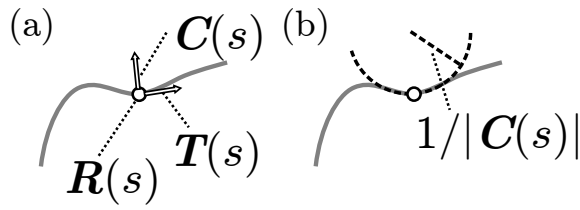


図 3: 曲線の曲率。(a) 曲線は 1 次元的構造なので、 s を変数として $R(s)$ と表現できる。接線 $T(s)$ と曲率 $C(s)$ は微分を使って計算できる。(b) 曲率の逆数 $1/|C(s)|$ として与えられる曲率半径。ある点の近傍を円で表現するとき、その円の半径が曲率半径となる。

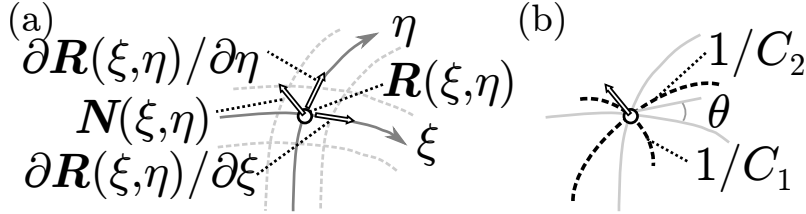


図 4: 曲面の曲率。(a) 図 2(b) のように座標 (ξ, η) を使って曲面を表現する。2 つの接線ベクトルから法線ベクトル $N(\xi, \eta)$ が求められる。(b) 法線方向に曲面を切り出して曲線とすれば曲率を定義できる。曲率は方向 θ によって変わる。2 つの方向の曲率として固有ベクトルに相当するような軸をうまく選べば主曲率 C_1, C_2 が得られる。

向いたベクトルである。また、 $|C(s)|$ は長さの逆数の次元を持ち、 $1/|C(s)|$ が曲線を円の一部で近似した際の円の半径となる (曲率半径、図 3(b))。

曲線についての結果を参考に、再び膜の曲率を考える。今考えている点の周辺において、 (ξ, η) は直交座標であり、曲面上の微小距離はなれた 2 点 $R(\xi + d\xi, \eta + d\eta)$ と $R(\xi, \eta)$ 間の距離が $[R(\xi + d\xi, \eta + d\eta) - R(\xi, \eta)]^2 = d\xi^2 + d\eta^2$ となっているとする。膜は曲面として表現されているから、各点において法線ベクトルを持つ。法線は 2 つの接線に直交するので、

$$N(\xi, \eta) = \frac{\partial R(\xi, \eta)}{\partial \xi} \times \frac{\partial R(\xi, \eta)}{\partial \eta} \quad (14)$$

と表現できる。直交性から $|N(\xi, \eta)| = 1$ となる。膜の曲率ベクトルとしてこの法線ベクトルの方向に平行なものを考えることにする。 (ξ, η) を $(\xi + \cos \theta ds, \eta + \sin \theta ds)$ のように変化させるとすると、曲線と同様に考えて曲率を求められる。法線方向の成分を考えることにしたので、曲率は曲線の曲率と法線の内積という形でスカラーで表現できる。方向によって曲率は変わりうるので、いま考えている θ 方向の曲率は

$$C(\theta) = N(\xi, \eta) \cdot \left[\frac{\partial^2 R(\xi, \eta)}{\partial \xi^2} \cos^2 \theta + 2 \frac{\partial^2 R(\xi, \eta)}{\partial \xi \partial \eta} \cos \theta \sin \theta + \frac{\partial^2 R(\xi, \eta)}{\partial \eta^2} \sin^2 \theta \right] \quad (15)$$

のようになる。曲率が方向によって変化することは、例えば円筒のような形状を考えれば直感的に理解できる。(円筒の場合、円筒の軸方向には曲率はゼロ、円周方向には半径の逆数の曲率を持つ。) もう少し式を変形してやると

$$C(\theta) = \begin{bmatrix} \cos \theta & \sin \theta \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} C_{\xi\xi} & C_{\xi\eta} \\ C_{\xi\eta} & C_{\eta\eta} \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} \cos \theta \\ \sin \theta \end{bmatrix} \quad (16)$$

とできる。ただし $C_{\xi\xi} = N(\xi, \eta) \cdot \partial^2 R(\xi, \eta) / \partial \xi^2$ などと定義した。右辺に表れる 2×2 の対称テンソルが曲率を表現していると解釈できる。曲率は方向を別にすれば 2 つの固有値 C_1, C_2 で表現できるはずである。(それぞれの曲率に相当する方向は固有ベクトルで表現でき、2 つの固有ベクトルは直交する。) 固有値は見る方向によって変わらないから (回転変換に対して不変だから)、膜の曲がり具合を表す指標としては適切なものであろう。 C_1, C_2

は主曲率と呼ばれる。実際にはこれらの主曲率そのものではなく、

$$H = \frac{1}{2}(C_1 + C_2), \quad K = C_1 C_2 \quad (17)$$

を用いることが多い。 H は平均曲率、 K は Gauss 曲率と呼ばれる。(これらは先ほどのテンソルの持つ 2 つのスカラー不変量に相当する⁴)

3.2 Helfrich 自由エネルギー

さて、局所的に膜の変形の程度を主曲率 H と Gauss 曲率 K を使って表現できることがわかった。膜が完全に平坦な場合はどちらの曲率もいたるところゼロとなる。この状態を基準にして、膜が少し変形したとすると、有効自由エネルギーは H と K について展開した形で近似できると期待できる。

H は膜を表から見るか裏から見るかで符号が変わってしまう。従って H に依存する項は 1 次項ではなく 2 次項となるはずである。また、 K は H と異なり裏表を変えても符号が変わらないので、1 次項が表れてよい。最低次の項だけを考えて、ある微小面積 dA あたりの有効自由エネルギー $d\mathcal{F}$ は

$$d\mathcal{F} = (2\kappa H^2 + \bar{\kappa}K)dA \quad (18)$$

のような形で書けるはずである。 $\kappa, \bar{\kappa}$ は定数であり、膜を曲げた際の弾性率に相当する。 κ はスプレー弾性率、 $\bar{\kappa}$ はサドルスプレー弾性率と呼ばれる。あとはこれを膜上の全面積について積分してやれば、有効自由エネルギーを H, K を経由して $R(\cdot, \cdot)$ についての汎関数として表現できる。

$$\mathcal{F}[R(\cdot, \cdot)] = \int d\xi d\eta [2\kappa H^2(\xi, \eta) + \bar{\kappa}K(\xi, \eta)] \quad (19)$$

この有効自由エネルギーは Helfrich 自由エネルギーと呼ばれる⁵。

ところで、膜には端があることがある。端の部分は界面活性剤の配置が端以外の部分とは異なるはずであり、エネルギーが高くなっているものと考えられる。このエネルギーが端の部分の単位長さあたり γ で与えられるとすると、有効自由エネルギーは

$$\mathcal{F}[R(\cdot, \cdot)] = \int d\xi d\eta [2\kappa H^2(\xi, \eta) + \bar{\kappa}K(\xi, \eta)] + \gamma L[R(\cdot, \cdot)] \quad (20)$$

のようにできる。ただし $L[R(\cdot, \cdot)]$ はある膜の形状が与えられたときの端の長さの合計を表すとする。 γ は線張力と呼ばれる。

3.3 ベシクルの安定性

Helfrich 自由エネルギーに基づいて球殻状のベシクル構造の安定性を調べてみる。ベシクル構造は端のない閉じた膜だが、全体的に曲がっているため Helfrich 自由エネルギーからするとエネルギーが高い状態になってしまいそうである。ベシクルと面積が同じで完全に平坦な膜であれば曲率の寄与する有効自由エネルギーはゼロである。しかし、このような膜は必ず端のある開いた形態のはずであり、端の部分で線張力の寄与が発生してしまう。つまり、ベシクル構造が安定であるためには線張力によるエネルギーのほうが曲げによるエネルギーよりも大きい必要がある。

⁴ 2×2 の対称テンソル A があるとき、トレース (対角和) $\text{Tr } A$ と行列式 $\det A$ はテンソル A を回転しても (見る方向を変えても) 変わらない。 A が対角となるように回転すれば 2 つの固有値 λ_1, λ_2 を用いて $\text{Tr } A = \lambda_1 + \lambda_2$, $\det A = \lambda_1 \lambda_2$ となる。

⁵実際には Helfrich 自由エネルギーという場合は、自発曲率 \bar{H} と呼ばれる膜が最安定な曲率を基準として展開することが多い。このとき、平均曲率の項は H^2 ではなく $(H - \bar{H})^2$ に比例した形になる。また、Gauss 曲率の積分については Gauss-Bonnet の定理と呼ばれる定理により、膜のトポロジーのみに依存した量と端についての積分で表現できることが知られている。そのためトポロジーが変わらなければ Gauss 曲率の項は一定だと誤解されていることがあるが、端がある膜では端についての積分が必要である。

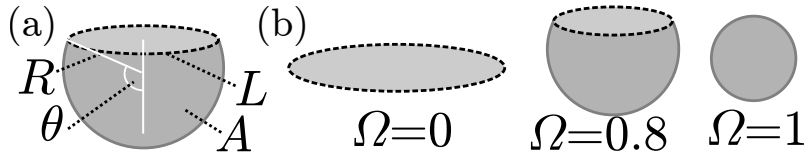


図 5: ベシクル形成のモデル。(a) 膜の形を半径 R の球殻の一部で表現する。膜の面積は保存する。黒い破線はエネルギーの高い端の部分を表す。中心と球殻上の切断部分のなす角を θ 、面積を A 、端の長さを L とする。(b) 形状パラメータ Ω を変えた際の膜の形状のイメージ。 $\Omega = 0$ は完全に平らな円板、 $\Omega = 1$ は閉じたベシクルになる (端を持たない)。

平坦な膜状ミセルとベシクルをまとめて扱うため、球殻を平面を使って一部だけ切り出したようなミセル構造を考える⁶。球殻上では主曲率はいたるところ一定で $C_1 = C_2 = 1/R$ である。従って $H = 1/R$ および $K = 1/R^2$ である。半径 R の球殻から切り出した部分の面積を A とすると、有効自由エネルギーのうち曲げの寄与は

$$\mathcal{F}_{\text{bend}} = A \left[2\kappa \left(\frac{1}{R} \right)^2 + \bar{\kappa} \frac{1}{R^2} \right] = 2\tilde{\kappa} \frac{A}{R^2} \quad (21)$$

ただし、 $\tilde{\kappa} = \kappa + \bar{\kappa}/2$ とした。 $\tilde{\kappa}$ は球殻状の膜の有効弾性率と解釈できる。また、球殻を切り取った際の端は円になっているが、この長さを L とすれば線張力の寄与は

$$\mathcal{F}_{\text{edge}} = \gamma L \quad (22)$$

とできる。切り取った球殻の形を表すために、もとの球の中心から切り取った端を結ぶ線と対称軸のなす角度を θ とする (図 5(a))。面積 A と端の長さ L は

$$A = 2\pi R^2(1 - \cos \theta), \quad L = 2\pi R \sin \theta \quad (23)$$

のように計算できる。これらの条件から、 R と A が決まれば L は自動的に決まる。

$$L = \sqrt{4\pi A \left(1 - \frac{A}{4\pi R^2} \right)} \quad (24)$$

従って有効自由エネルギーは以下のように表現できる。

$$\begin{aligned} \mathcal{F}(\Omega) &= 2\tilde{\kappa} \frac{A}{R^2} + \gamma \sqrt{4\pi A \left(1 - \frac{A}{4\pi R^2} \right)} \\ &= 8\pi\tilde{\kappa} \left[\Omega^2 + V_F \sqrt{1 - \Omega^2} \right] \end{aligned} \quad (25)$$

ここで、 Ω と V_F は次のように定義される無次元パラメータである。

$$\Omega = \sqrt{\frac{A}{4\pi R^2}}, \quad V_F = \frac{\gamma}{2\tilde{\kappa}} \sqrt{\frac{A}{4\pi}} \quad (26)$$

Ω は形状パラメータと呼ばれ、切り取った球殻の形を表すのに便利である。形状パラメータは $0 \leq \Omega \leq 1$ の範囲の値を取り、 $\Omega = 0$ が平坦な円板状ミセル、 $\Omega = 1$ がベシクルに相当する (図 5(b))。 V_F はベシクル化指標と呼ばれ、ベシクルが形成されるかどうかは V_F のみに依存する。

有効自由エネルギーが形状パラメータ Ω の関数として表現されたので、有効自由エネルギーを使って熱力学的に安定な Ω^* を調べてみる。まず、 $\Omega^* = 1$ は $\partial\mathcal{F}(\Omega)/\partial\Omega$ が $\Omega \rightarrow 1$ で負の無限大に発散するので、 $0 \leq \Omega^* \leq 1$ と合わせると安定に存在できる点と判断できる。このとき有効自由エネルギーは

$$\mathcal{F}(\Omega = 1) = 8\pi\tilde{\kappa} \quad (27)$$

⁶このモデルは Fromherz によって提案されたので、Fromherz モデルと呼ばれることがある。

となり、 V_F に依存しない。他に $\mathcal{F}(\Omega)$ を最小にするような $\Omega = \Omega^*$ が存在するなら

$$0 = \left. \frac{\partial \mathcal{F}(\Omega)}{\partial \Omega} \right|_{\Omega=\Omega^*} = 8\pi\tilde{\kappa} \left[2\Omega^* - \frac{V_F\Omega^*}{\sqrt{1-\Omega^{*2}}} \right] \quad (28)$$

が成立するはずである。これを解くと

$$\Omega^* = 0, \quad \Omega^* = \sqrt{1 - V_F^2/4} \quad (V_F < 2) \quad (29)$$

が得られる。また、

$$\frac{\partial^2 \mathcal{F}(\Omega)}{\partial \Omega^2} = 8\pi\tilde{\kappa} \left[2 - \frac{V_F}{(1 - \Omega^2)^{3/2}} \right] \quad (30)$$

なので、 $\Omega^* = 0$ は $V_F < 2$ のときのみ安定である。 $\Omega^* = \sqrt{1 - V_F^2/4}$ とすると

$$\left. \frac{\partial^2 \mathcal{F}(\Omega)}{\partial \Omega^2} \right|_{\Omega=\sqrt{1-V_F^2/4}} = 8\pi\tilde{\kappa} \left(2 - \frac{8}{V_F^2} \right) = 16\pi\tilde{\kappa} \frac{V_F^2 - 4}{V_F^2} > 0 \quad (31)$$

となるから、こちらは常に不安定である。従って安定に存在しうるのは $\Omega^* = 0, 1$ のどちらかだけであり、中間の状態は安定ではない。 $\Omega^* = 0$ のときの有効自由エネルギーは

$$\mathcal{F}(\Omega = 0) = 8\pi\tilde{\kappa}V_F \quad (32)$$

である。

以上から、 $V_F < 1$ のとき平坦な円板状ミセルが最安定であり、ベシクルは準安定である。 $V_F = 1$ にて円板状ミセルとベシクルの間で相転移が生じる。 $1 < V_F < 2$ では円板状ミセルは準安定でベシクルが最安定となる。 $2 \leq V_F$ では安定なのはベシクルだけとなる。 γ と $\tilde{\kappa}$ が一定だとすると V_F は面積 A の関数とみなせる。ベシクルが最安定となるための条件は

$$A > \frac{16\pi\tilde{\kappa}^2}{\gamma^2} \quad (33)$$

と表現できる。円板状ミセルが大きくなると端の線張力のせいで不安定となり、ベシクルが形成されると解釈できる。なお、ここでの議論は面積 A が一定の場合である。もし多数の円板状ミセルやベシクルがあり、それらが融合してより大きな構造を形成するのであれば、基本的にはどんどん融合して大きなベシクルになったほうが安定するはずである⁷。これはベシクル 1 個の有効自由エネルギーが大ききによらず $8\pi\tilde{\kappa}$ であるためである。

⁷実際にはベシクルの持つ並進エントロピーも効いてくるはずなので、どこまでも大きくなれるというわけではない。並進エントロピーとベシクルの Helfrich エネルギーがうまくバランスするような大ききで安定化されると考えられる。