

ゲスト成分が誘起するソフトマターメソ構造の相転移ダイナミクス

お茶の水女子大学大学院 理学専攻・教授 今井 正幸

本グループは、異種なソフトマターを混合するなど系をエキゾチックな状態において、その状態で観察される特異な現象の理解とそれを用いたメソ構造の制御を目指すものである。本年度は、脂質混合ベシクルの自発曲率を利用した接着転移、空間拘束下での秩序化過程、構造化表面での液滴の状態間遷移等のテーマで大きな進捗があり、新しいメソ構造形成原理の解明とそれを通じたメソ構造制御に繋がるものと期待される。

1. 脂質複合膜の非平衡ダイナミクス

自発曲率の制御による2成分ベシクルの接着転移

生体膜の重要な機能の一つである接着について、膜の自発曲率を制御することによりリガンドやレセプター等を外部から加えずに制御できる事を見いだした。親水鎖と疎水鎖の立体的なアンバランスにより負の自発曲率をもつ脂質(NL: DPPE 又は DPhPC)と零の自発曲率をもつ脂質(ZL: DPPC 又は DOPC)を混合した2成分ベシクルでは、高温の均一相領域ではベシクルは接着しないが、低温の2相分離領域では図1に示すように、引き離そうとすると膜自身が破壊されるほど強く接着する。DPPE/DOPC 2成分ベシクルにおいて、ZL(DPPE)のみを蛍光着色したベシクルで接着状態を観察すると(図2)、接着部分は黒く写っており、NLが多く含まれている領域同士で接着している事を示している。この様な実験事実より、我々は、脂質の負の自発曲率をもつ領域同士の接着により、曲げ弾性エネルギーと界面エネルギーの減少により接着状態が安定化されるモデル(hemifusion model: 図3)を提案し、蛍光脂質のベシクル間移動実験によりその正当性を実験的に示した。更に最近、様々な自発曲率をもつ脂質を混合した2成分ベシクルが非常に多様な形態変化を示す事が明らかになってきた。

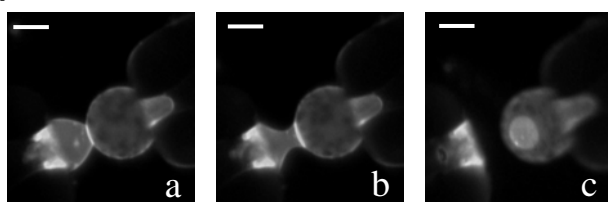


図1: DPPE/DOPC 2成分ベシクルの接着の様子。

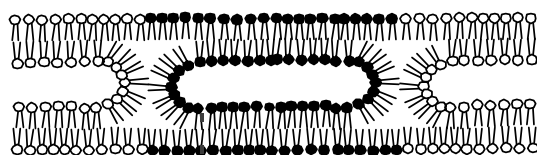


図3: hemifusion model。黒い脂質がNLで白い脂質がZL。

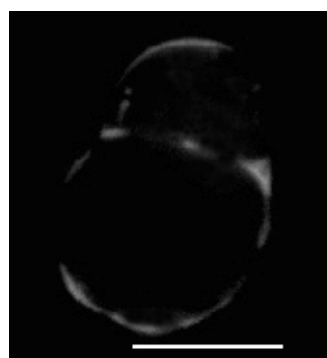


図2: DPPE/DOPC 2成分ベシクルの接着状態における蛍光顕微鏡像。光っている部分がDOPC相。

2. 両親媒性分子膜とコロイド粒子の静的及び動的結合

空間拘束下での秩序化過程

空間拘束下での秩序化過程は、ナノ構造形成や生体膜などに見られ、近年基礎・応用の両面から注目されている。このような問題に関して従来は平衡論を用いることが主であったが、我々は、秩序化の非平衡性に起因するキネティクスが本質的な役割を果たすと考えている。例えば、秩序化に際して系は局所的にエネルギーの低い状態からなる経路を通り経時変化していくが、その向う最終状態はエネルギー最安定状態であるとは限らない。

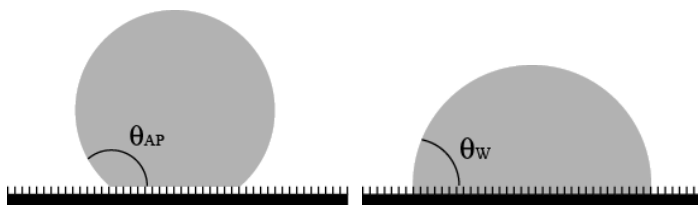
一方、ソフトマターは構造ユニットの大きさから、ゆっくりとしたダイナミクスを持ち、上記のような非平衡過程もゆっくりと進行する。そのため、上記のような運動学的経路の直接的な研究が可能である。我々は、2分子膜液晶である $C_{12}E_5$ 水溶液系を用いて、等方相（スポンジ相）からの一次元秩序相（ラメラ相）への一次相転移過程について研究した。この系は単位構造が大きく、ダイナミクスも遅いため、秩序化過程をリアルタイムで直接光学顕微鏡観察した。空間拘束にはクサビセルを用い、拘束のスケールを最大 $200\ \mu\text{m}$ まで連続的に変化させた。

クサビセル中のラメラ相では、ラメラの対称性とくさび形状の不整合に起因するフラストレーションのため、平衡状態においても階段状に並んだ線欠陥が残ることが知られている。秩序化キネティクスを詳細に調べたところ、相転移開始後からラメラ相形成のキネティクスに起因した階段状の線欠陥が形成されるが、非常に長い時間にわたり弾性エネルギーを下げるために欠陥構造の幾何学的組み換えが起き、階段構造の周期間隔も変化していく様が観察された。さらに、このような欠陥パターンの時間変化の素過程を明らかにすることに成功した。このモデル系で得られた知見は、空間拘束下での秩序化の運動学的経路についてのより深い理解に貢献するものと期待している。

3. 複合表面等での濡れの非平衡ダイナミクス

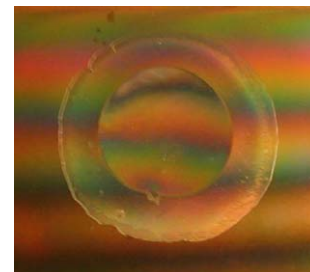
構造化表面での液滴の状態間遷移

表面に凸凹などの構造がある構造化表面では、元々の表面が撥水性であると、表面構造のために撥水性が飛躍的に高まることが知られている。このような表面では、水滴と表面の間に空気が挟まったカッシー状態が実現している（図：左）。しかし、表面の窪みにまで水が入り込んだベンゼル状態（図：中）に落ち込むと撥水性が落ちる。このため、これらの状態間の転移を研究することは、応用面でも重要な課題である。昨年度は、核生成によってこの転移が生じる場合に、接触角履歴の効果を取り入れ、状態間遷移にかかわるエネルギーランドスケープを計算した。昨年度までの研究は撥水性基板を対象としていたが、本年度は、主に、親水性基板上の場合に拡張する研究を行った。その結果、最近、実験で発見された目玉焼きのような滴の状態（図：右）を理論的に予言できるようになった。



(左) カッシー状態

(中) ベンゼル状態



(右) 目玉焼き状態

EPL 79 (2007) 56005 より転載