

リोटロピック秩序系における流動場誘起構造転移のダイナミクス

首都大院理工・教授 加藤 直

界面活性剤・リン脂質等の両親媒性分子が形成するリोटロピック相は、流動場によってしばしば劇的な相転移や構造転移を起こし、多くの研究者の興味を惹いているが、現時点ではまだ実験結果の集積の域を出ていないといえる。本研究グループでは、これらの転移機構の解明と新しい流動場効果を見出すことを目的としている。流動場下の系は複雑な非平衡状態にあるため、目的達成のためには平衡状態における相挙動と、流動場が存在しない場合の転移過程の理解が必須である。このような立場から、19年度には以下の研究を行った。

1. ずり流動場中の温度上昇に伴う非イオン界面活性剤ラメラ/オニオン相転移

15年ほど前、界面活性剤ラメラ相がずり流動場によりオニオン相（多重膜ベシクルのみで充填された相）に転移することが Roux らにより見出され、その後種々の系で同様の転移が報告されている。転移機構やベシクルサイズに関する理論はいくつか提案されているが、転移ずり速度については実験値と3桁以上の開きがあり、転移の動的過程についても依然として不明の点が多い。われわれは昨年度、非イオン界面活性剤 $C_nH_{2n+1}(OC_2H_4)_mOH$ (C_nE_m) の1つである $C_{16}E_7$ と水の2成分系の小角光散乱/ずり応力同時測定により、一定ずり速度下において温度上昇に伴うラメラ→オニオン転移を見出した。

これまでに $C_{10}E_3$ や $C_{12}E_4$ 系で温度下降に伴うラメラ→オニオン転移が報告されており、膜のサドル・スプレイ弾性率の温度依存性により説明されているが[1]、温度上昇に伴う転移は報告がない。今年度はX線小角散乱(SAXS)/ずり応力同時測定により、転移過程を詳細に調べた。

図1にずり速度 3 s^{-1} において温度を15分毎に 0.1 K 上昇させた場合(1)と 1 K 上昇させた場合(2)のSAXSパターン、ラメラ繰返し距離(d)、ずり応力の温度依存性を示す。これらの結果はオニオン形成に先立って流動方向に伸びた多重膜円筒が形成されることを示唆しており、Nettesheim ら[1]の結果を支持しているが、興味深いことは、膜のparallel配向が突然強くなった直後にずり応力と繰返し距離が急増することである。このような結果は一般のラメラ→オニオン転移においても見出されていない。

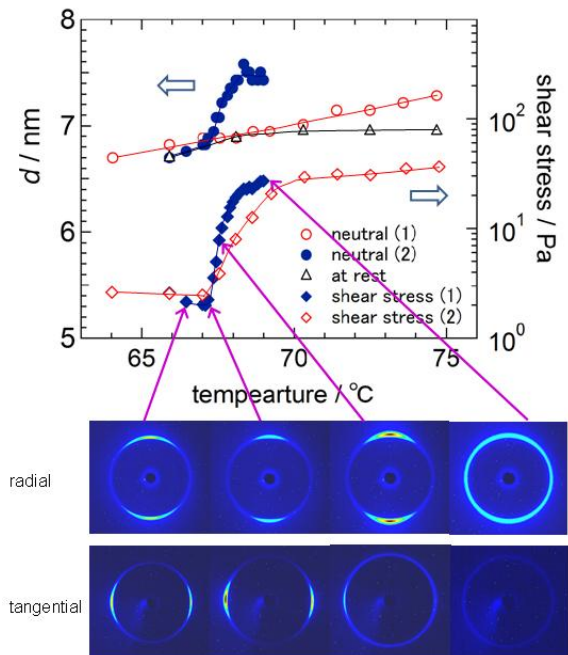


図1 ずり速度 3 s^{-1} における $C_{16}E_7$ ラメラ相 (48wt%) の SAXS パターン (流動方向は左右)、ラメラ繰返し距離(d)およびずり応力の温度依存性。(1) (2)は昇温速度が異なる。

2. 界面活性剤ミセル・ラメラ・ゲル相を含む相分離過程のダイナミクス

界面活性剤ミセル (L_1) 相とラメラ (L_α) 相・ゲル (L_β) 相とでは、構成単位が大きく異

なる上、無秩序相 (L_1) と秩序相 (L_α , L_β) という違いがあるため、これらの相を含む相分離過程は興味深い、これまでに研究例はほとんどない。 C_nE_m 系のうちいくつかの系は、温度上昇に伴い L_1 相から L_1/L_α 共存領域に移行する領域と、温度下降により L_1 相から W (cmc 以下の希薄水溶液) / L_β 共存領域に移行する領域を有するため、温度ジャンプにより相分離過程を時間追跡することが可能である。われわれは SAXS および光学顕微鏡を用い、 $C_{16}E_7 \cdot C_{12}E_5$ 系において L_1/L_α 相分離過程を、 $C_{16}E_7 \cdot C_{16}E_6$ 系において W/L_β 相分離過程を時間追跡した。 L_1/L_α 相分離では、初期組成とジャンプ先の温度により、最終組成に至らず数百 μm スケールで均一化した準安定状態に移行する可能性があることがわかった (図 2 参照。(a) : 直交ニコル, (b) : 直交からややずらした状態)。また $C_{16}E_7$ 系の W/L_β 相分離では、水を内包した直径数十 μm の多重膜ベシクルの形成により分離が阻止されるという興味深い結果を得た。

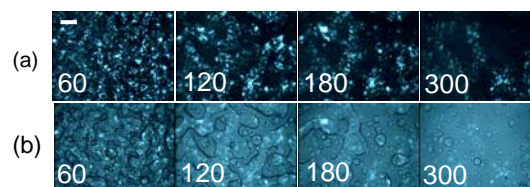


図 2 $C_{16}E_7$ ミセル相 (40wt%) からミセル/ラメラ共存領域に温度ジャンプさせた後の光学顕微鏡画像。数字はジャンプ後の時間 (s)。スケールバー: 200 μm

3. 脂質混合膜におけるリップル相を含む固液共存

生体膜は様々な脂質やステロール、タンパク質、糖などで構成されており、これらの物質は細胞の機能にとって不可欠な役割を果たしている。様々な実験の蓄積により、上記の構成成分は生体膜中で一様に分布しているのではなく、膜内の側方相分離によって飽和脂質やコレステロールを多く含むドメインを形成していることが明らかになりつつある。このドメインはタンパク質を選択的に取り込む機能を持つため、生物学において「ラフト」(いかだの意味) と呼ばれ、1990 年代後半から大きな関心を集めている [2]。実際に複数の脂質とコレステロールを含むモデル生体膜を用いて、ドメインを可視化する試みが数多くなされている。

本研究テーマでは脂質二成分混合系に着目し、リップル相の出現も含んだ固液共存のモデルを提案した [3]。そのために、まず単成分の脂質二重膜において、その膜厚を秩序変数に選び、炭化水素鎖の構造相転移を記述する自由エネルギーを考えた。モデルでは主転移が一次転移であることを考慮し、秩序変数の空間勾配に依存するエネルギーも取り入れた。その結果、ある条件において、温度が低温から高温へと変化するに従って、固相 (ゲル相)、リップル相、液相 (液晶相) が順に現れることが示された。次に、この自由エネルギーの係数が、二種類の脂質の組成に依存するモデルを考察した。具体的には、弾性係数と基準温度が組成に対して線形的に依存すると仮定した。自由エネルギーを膜厚に対応する秩序変数で数値的に最小化してから、平均場近似の範囲内で温度と組成に対する相図の計算を行った。その結果、様々な相共存が確認され、実験的に得られている DPPC/DPPE の相図を定量的に再現することができた。さらに脂質間の相互作用パラメータを大きくすることによって相分離領域が拡大し、DEPC/DPPE と類似した相図も再現できることが確認できた。

<参考文献>

- (1) T. D. Le et al., *Langmuir* **17**, 999 (2001), F. Nettesheim et al., *Langmuir* **19**, 3618 (2003).
- (2) K. Simons and E. Ikonen, *Nature* **387**, 569 (1997).
- (3) N. Shimokawa, S. Komura, and D. Andelman, to be published in *Eur. Phys. J. E* (2008).