

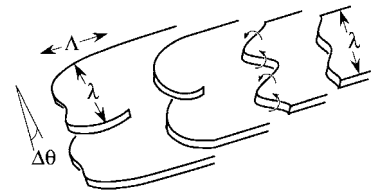
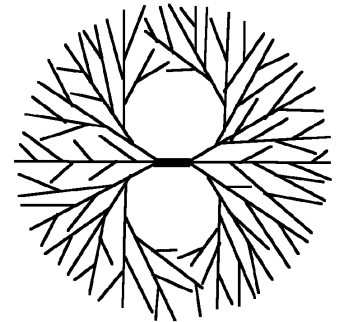
ソフトマター粘弾性場からの結晶化における非平衡構造形成

広島大学大学院総合科学研究科・教授 戸田 昭彦
広島大学大学院総合科学研究科・准教授 田中 晋平
早稲田大学理工学術院・准教授 山崎 義弘

ソフトマターの結晶化では、ソフトマター自身のつくる自発的な場により、容易に平衡から遠く離れた系が実現される。そのため、非線形非平衡系でみられる多彩な時空構造が現れる。本年度の研究では、結晶性高分子、脂質・タンパク質分子複合体、粉体などを対象物質として、微結晶集合体の自発的勾配場下での固液界面不安定性、脂質高次構造中におけるタンパク質分子の拡散、界面運動と粉粒体の集団運動との相互作用によるパターン形成など、非平衡動力学・パターン形成機構について検討した。

1. 高分子微結晶集合体成長における自発的勾配場による非平衡構造形成

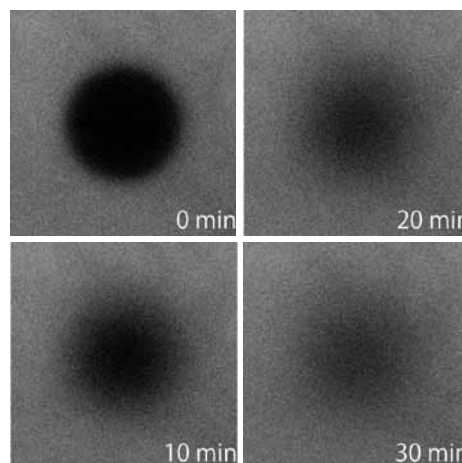
溶融体や粘性液体から高分子を結晶化させると、微結晶が分岐を繰り返しながら空間を充填した構造（球晶）が形成される。球晶は全ての結晶性高分子材料の基本構造であり、その形成機構、すなわち微結晶が分岐を繰り返しながら非結晶学的方位へと再配向する機構の解明は非常に重要である。多くの高分子球晶には同心円状のリングパターンが現れる。本研究では、分岐・再配向機構を明らかにすることを目標として、リング球晶[1]、非リング球晶[2]の形成機構にアプローチしている。球晶は高粘度液体からの結晶化で現れる微結晶集合体である。そこで、特に成長の場である溶融体の粘弾性的性質に着目する。



我々は成長界面の不安定性に由来する分岐機構を提案している。不安定性の起源としては、従来から提案されている不純物組成場の勾配に加えて、結晶-非晶の密度差に由来する成長面前面における剪断流動の不安定性の可能性を提起している。これらの不安定性では、成長界面での微結晶臨界幅 λ は、結晶成長速度 V に対して、 $\lambda \propto V^{-1/2}$ の依存性を示す。我々は、この依存性を、リング球晶ポリエチレン[1]および非リング球晶ポリブテン1 [2]について実験的に初めて確認することに成功した。この不安定性は球晶の高次構造、すなわちリング球晶の縞周期、非リング球晶のラメラ配向相関を決定する。非リング球晶における配向相関はランダム再配向を意味する指数関数的減少を示す。我々はその特徴的長さである配向相関長を初めて定義し、実測することに成功した。さらに、縞周期および相関長が、その下部構造である微結晶臨界幅に比例することを初めて見いだした。この依存性は、リング球晶では一定方向に、非リング球晶ではランダムな向きに、分岐時の微結晶再配向が起こることを意味している。我々は以上の実験結果に基づき、球晶形成機構の上図のようなモデルを提案した。また一方で我々は、結晶化の逆過程である融解過程について、高分子にユニークな活性化過程であるエントロピー障壁で律速された過程の提案と、その実験的検証に成功した[3]。

2. 脂質高次構造中におけるタンパク質分子の拡散

脂質の形成する高次構造の中には、ナノメートルスケールの水路が系全体を縦横に覆った構造を持つものがある。我々は、この水路中に送り込まれた同様にナノメートルサイズのタンパク質が、通常より低濃度で結晶化することを見いだしている。この研究では、共焦点顕微鏡を用いた蛍光退色回復法により、この水路中におけるタンパク質の拡散挙動を調べている。右図は、染色したタンパク質の蛍光を画像中心部のみ退色させた際の変化を示している。右図は一辺が $636.5\mu\text{m}$ である。タンパク質の拡散により、退色部分がゆっくりと回復する様子がわかる。回復速度から見積もられる拡散は通常の溶液中での拡散に対して約2桁小さい。これは、ナノメートルスケールの微小空間に拘束されたタンパク質が、脂質膜による立体障害を受けながら拡散していることを示している。今後は、脂質構造とその内部に拘束されたタンパク質のダイナミクス、さらにそれらと結晶化がどのように関連するのかをより詳細に調べていく予定である。

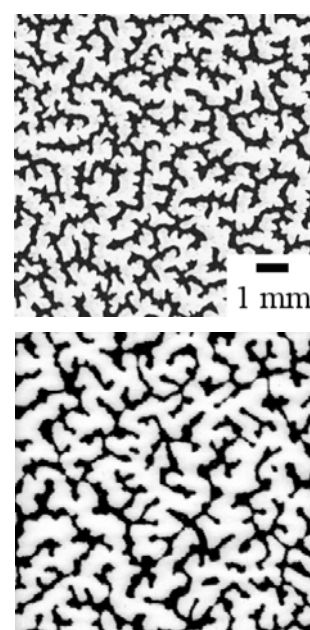


3. 界面運動と粉粒体の集団運動との相互作用によるパターン形成

2枚のガラス板に挟まれた水-粉体混合液を乾燥させることで生じる水-空気界面の運動が粉体の存在によって不安定化し、乾燥後に残った粉体領域が迷路のようなパターン(右図上)になることが、実験により確認されている。この過程を再現するために、界面の運動と個々の粉粒体の運動をそれぞれ記述するモデルを用い、粉粒体の運動と水-空気の界面運動による競合を調べた。

モデルについて、粉体の挙動には粉体同士の衝突条件をソフトコアとした分子動力学法、水-空気界面の進行には phase-field モデルを適用し、粉体が親水性を持つことによる界面との相互作用を考慮した。さらに、実験における粉体の stick-slip 的な挙動を考慮し、粉体はガラス板から摩擦抵抗を受けるものとした[4]。

右図下がシミュレーションの結果である。今回の我々の結果によって、界面が至る所で進行と停滞を繰り返し空気領域が蛇行する場合と、界面全体が同時に進行しパターンに異方性が生じる場合の差異が、摩擦抵抗のみで議論できる可能性が示唆される。



<参考文献>

1. A. Toda, M. Okamura, K. Taguchi, M. Hikosaka, H. Kajioka: Branching and Higher Order Structure in Banded Polyethylene Spherulites, 2008, *Macromolecules*, in press.
2. H. Kajioka, M. Hikosaka, K. Taguchi, A. Toda: Branching and Re-orientation of Lamellar Crystals in Non-Banded Poly(butene-1) Spherulites, 2008, *Polymer*, in press.
3. A. Toda, I. Kojima, M. Hikosaka: Melting kinetics of polymer crystals with an entropic barrier, 2008, *Macromolecules*, **41**, 120-127.
4. S. Komura, Y. Yamazaki: Modelling for collective motion of granular particles driven by motion of interfaces, 2007, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **76**, 083801-1 - 083801-4.