

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2分子膜中におけるナノメートルスケールの物質の拡散挙動、相分離に伴う変形とダイナミクスの動的結合、構造化表面での接触角履歴・界面不安定性、のテーマで大きな進捗があった。

1. 脂質複合膜の非平衡ダイナミクス

2分子膜中でのナノ物質の拡散挙動

生体膜中では蛋白質・脂質ドメイン（ラフト）等のナノメートルサイズの物質が拡散し、その拡散速度によって膜中での生化学反応は制御されている。我々は、中性子スピネコー法を適用することにより、膜中で拡散するナノ物質の拡散係数を直接観察する事に成功した。実験はナノスケールのサイズをもつベシクル上での脂質相分離によるドメイン形成を利用して行い、得られた中間散乱関数からドメインの拡散係数を求めた。得られたナノ物質の膜中での拡散速度はその物質サイズに殆ど依存せず、2次元膜中での拡散を記述する流体力学モデル、Saffman-Delbrück モデル、と定量的に一致する事を見出した。更に、今回のデータを NMR 測定で求まる1分子の拡散速度[G. Orädd, et al., Biophys. J. 89, 315 (2005)]、および顕微鏡観察から求まるマイクロメートルサイズドメインの拡散速度

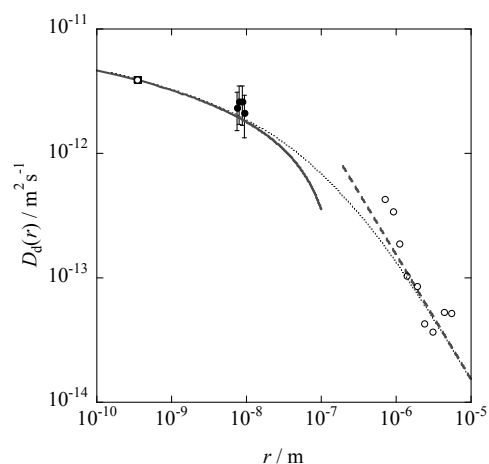


図1 様々なサイズを持つ脂質ドメインの膜中での拡散係数。□：1分子、●：ナノドメイン、○：マイクロドメイン。点線が流体力学モデルから得られる数値解で、実線と破線はそれぞれサイズの小さいところと大きな所での漸近解。

[P. Cicuta, et al., J. Phys. Chem. B. 111, 3328 (2007)]と併せてプロットすると図1のようになる。これを流体力学モデルから得られる広い空間スケールでの拡散係数のサイズ依存性[B.D. Hughes, et al., J. Fluid Mech. 110, 349 (1981)] (図1：点線)と比較すると非常に良く一致し、膜中でのナノ物質の拡散速度を制御するには特別な膜との相互作用が必要であることがわかった。

2. 破壊型相分離現象

相分離に伴う変形とダイナミクスの動的結合

ソフトマターのようにダイナミクスが著しく異なる動的に非対称な成分の混合物では、いわゆる粘弾性相分離現象が見られる。この相分離では、相分離によりもたらされる変形速度が、物質固有の力学的緩和時間を超えるため、力学的な力のバランス（運動量保存則）がパター

ンを支配する。我々は、深いクエンチのもとで過渡的ゲルの破壊により相分離が進行する破壊型相分離現象を発見した(図参照)。通常の粘弾性相分離は、体積収縮に対する破壊+ずり変形に対する延性破壊的挙動(過渡的ゲルの破壊の際に、引き伸ばされた部分が水あめのように伸びつひには破壊する)として、また、破壊型相分離はずり変形に対する脆性破壊的挙動(過渡的ゲルは、大変形を起こす前に破壊する)として理解できる。このことは、シミュレーションによっても確かめられた(図参照)。相分離は、過渡的ゲルにおける亀裂の形成からはじまり、それが体積収縮に伴い進展することであたかも破壊過程のように進んでいく。この現象は、乾燥過程で泥やコンクリートにできる亀裂など、体積収縮に伴う亀裂の生成・進展の問題にもその機構について示唆を与えてくれるものと期待される

3. 複合表面等での濡れの非平衡ダイナミクス

構造化表面での接触角履歴、界面不安定性

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3: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3:右)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。一昨年度までは、この状態間遷移にかかわるエネルギーランドスケープの計算を行ってきた。しかし、接触角履歴についての取り扱いは現象論的に扱いにとどまっていた。そこで、昨年度より、単純化した状況に立ち戻り、接触角履歴についてより基本的な理論の構築を目指しており、与えられた形状に応じて接触角が決まる理論を構築してきた。本年度は、この理論からどのような条件で履歴の大きさがきまるか明らかになってきている。また、構造化表面に浸透した液体薄膜の界面不安定性についても研究を行った。

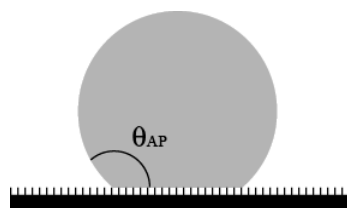
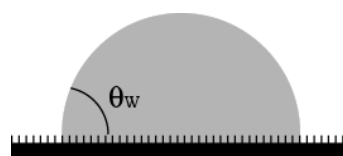


図3 (左) カッシー状態



(右) ベンゼル状態

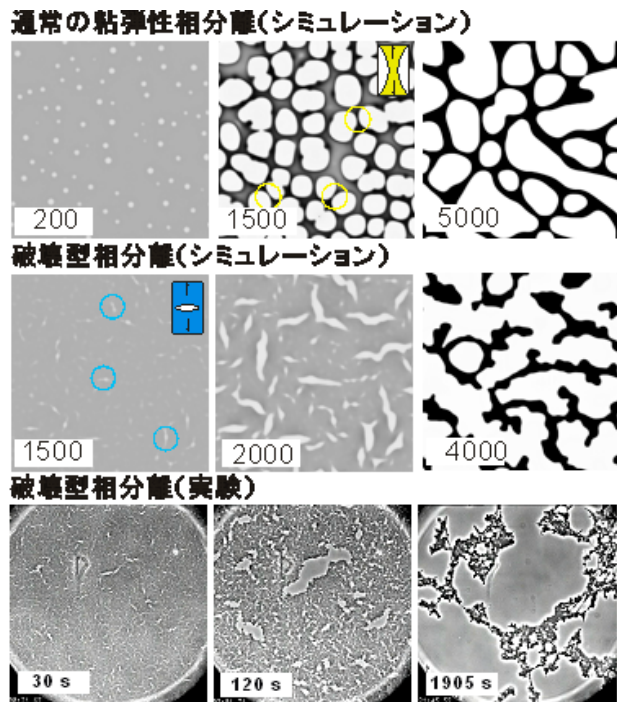


図2 粘弾性相分離・破壊型相分離におけるパターン形成. (上)通常の粘弾性相分離過程のシミュレーション. (中)破壊型相分離過程のシミュレーション. (下) 低倍率で観察した破壊型相分離の様子. PS/DEM (Mw=3,840,000, 0.4%PS, 20°C).