

# 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

本研究グループでは、両親媒性分子が形成するリोटロピック相において、流動場により誘起される構造転移に関する非平衡ダイナミクスの解明を目的としている。今年度行った研究のうち、(1) ずり流動場下の温度変化に伴う非イオン界面活性剤ラメラ/オニオン/ラメラ転移、(2) クラフト転移に伴うラメラドメインの構造研究、(3) 生体膜における相分離のダイナミクス の結果を以下に示す。

## 1. ずり流動場下の温度変化に伴う非イオン界面活性剤ラメラ/オニオン/ラメラ転移

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15年ほど前にRouxらにより見出されて以来、種々の系で同様の転移が報告されているが、転移の条件や機構は未だに確立されていない。我々はこれまでに非イオン界面活性剤  $C_{16}E_7$ /水系および  $C_{16}E_6$ /水系において一定ずり速度下の温度上昇に伴うラメラ オニオン転移を見出しているが、今年度は  $C_{14}E_5$ /水系および  $C_{14}E_4/C_{14}E_6$ /水系において、一定ずり速度下の温度上昇に伴うリエントラントな転移(ラメラ オニオン ラメラ)を見出した。図1にずり速度  $3 \text{ s}^{-1}$ における  $C_{14}E_4/C_{14}E_6(7/3)/D_2O$ 系の粘度の温度依存性および同時に測定した SAXS パターンを示す。界面活性剤濃度が増加するとオニオン相の温度領域は縮小し、closed loop 型の相境界を示すことが粘度測定から示唆された。上部の転移は主として膜の saddle spray 弾性率の温度変化により、下部の転移は膜間距離の温度変化により支配されていると考えられる。

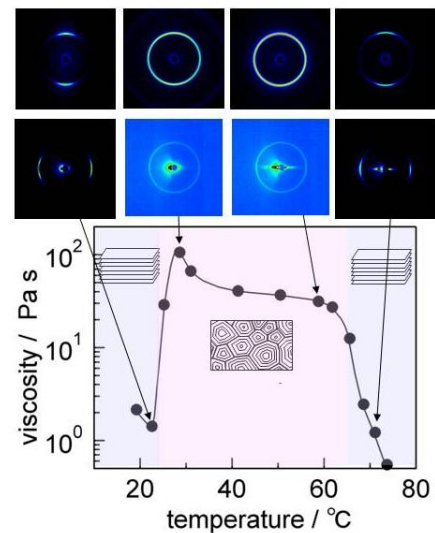


図1 ずり速度  $3 \text{ s}^{-1}$ における  $C_{14}E_4/C_{14}E_6(7/3)/D_2O$ 系の粘度の温度依存性および同時に測定した SAXS パターン(上: radial、下: tangential 配置)

## 2. クラフト転移に伴うラメラドメインの構造研究

界面活性剤水溶液ではクラフト温度と呼ばれる温度以下において、疎水基がゲル状の2分子膜のラメラ構造と過剰水の共存相となる(クラフト転移)。これまで我々は、クラフト転移の機構を解明するべく、ポリオキシエチレン系非イオン界面活性剤、 $C_{16}E_7$ /水、 $C_{16}E_6$ /水系におけるゲル状ラメラ構造の形成過程をX線小角散乱および光学顕微鏡により調べてきた。昨年度までの研究では、 $C_{16}E_7$ 系では過剰水を中心に囲むベシクル構造を、 $C_{16}E_6$ 系では紐状のラメラドメイン構造がネットワークを形成していると予想していた(図2)。そこで今年度は、それぞれの系のドメイン構造形成の要因解明の手掛かりとして、共焦点顕微鏡によりラメラドメインの立体構造を

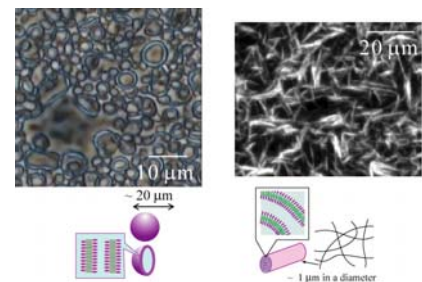


図2  $C_{16}E_7$ /水系(左図)、 $C_{16}E_6$ /水系(右図)の平行および直行ニコル顕微鏡画像。

可視化することを目的とした。

図3は共焦点顕微鏡により得られたラメラドメインの立体構造である。 $C_{16}E_7$ 系においては光学顕微鏡観察で予想していたベシクル構造が確認されたが、 $C_{16}E_6$ 系では予想とは大きく異なる膜状のドメインのネットワーク構造となっていた。このような膜構造を主体とするネットワーク構造は、界面活性剤系におけるスポンジ相が類似のものとして挙げられるが、この系の場合ネットワーク構造の特徴的なサイズは $\mu\text{m}$ スケールである上、多重膜がネットワークの単位構造となっているという点でも大きく異なり、これまでに報告例のない初めての構造形態である。

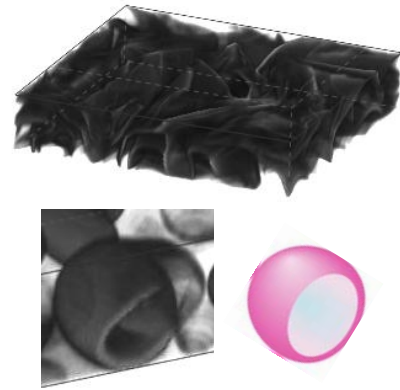


図3 上段： $C_{16}E_6$ /水系、下段： $C_{16}E_7$ /水系におけるクラフト転移に伴うラメラドメインの共焦点顕微鏡画像。

### 3. 生体膜における相分離のダイナミクス

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、これら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」と呼ばれ、大きな関心を集めている。本年度はこの問題に関して、3つの研究成果を得た。

まず、運動量の緩和を含む2次元の流体力学的方程式を用い、液体ドメインとマトリックスの粘性率が異なる場合に、液体ドメインの拡散係数のドメインサイズ依存性を解析的に求めた。その結果、ドメインサイズが小さい極限では対数的に依存するが、サイズが大きい場合には巾的(2乗)に依存することがわかった。ドメインの粘性率が無限大(固体)の場合、我々の結果は、以前 Evans と Sackmann によって得られた結果と一致する。また、ドメインの粘性率が小さいほど、内部の流動が誘起され、ドメインの抵抗係数が小さくなることがわかった。我々の計算結果は、今井グループやその他の実験結果を良く説明する。

次に散逸粒子動力学シミュレーションの手法を用いて、2次元膜の相分離に対する3次元的な溶媒の効果を調べた。相分離自体は2次元面で進行するにもかかわらず、溶媒の存在によってドメインの成長則が2次元的な指数から3次元的な指数になることを見出した。さらに3次元的な溶媒の存在下では、膜を構成する粒子の相関拡散の距離依存性が対数的から巾的(1乗)な依存性に変化することがわかった。これらの事実から、膜内の相分離が拡散と融合のメカニズムによって進行していることが明らかになった。

最後に、脂質二重膜において、各単層膜の空間変調が結合するモデルを考案した。我々のモデルでは、ラフトを2次元の「マイクロエマルション」と捉えている。各単層膜の最適な波数が等しい場合に、平均場近似を用いて相図を求めた。その結果、様々な周期構造の組み合わせをもつ相が出現することがわかった。最適な波数が異なる場合には、数値シミュレーションにより多様な新奇なパターンを得た。一般的に、波数の小さい構造が波数の大きい構造に対して支配的になる。また、転移点より高い温度での濃度ゆらぎの相関関数を求め、シミュレーションの結果と整合性があることを確かめた。