

# 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

## 1. 初期の研究目標と実際の研究推進

本研究の目的は、ソフトマターが形成する秩序メソ構造相に、少量の異種ソフトマターをゲスト成分として添加した場合、あるいは他の物質と界面で接触している場合等、エキゾチックな物質を系内に導入する事による新しい秩序メソ構造の創成とその機構の解明である。この目的に対し、両親媒性分子、高分子、コロイド粒子などで不均一性を導入した系での新奇な現象の探索とその系統的な物理の解明を推進し、脂質膜複合系における前駆生命様膜変形ダイナミクス、メソスケールでの動的不均一性がもたらす秩序化ダイナミクス、構造化表面等での濡れの非平衡ダイナミクスの研究領域において、非平衡ソフトマターの今後の柱石となる研究成果を上げる事が出来た。

## 2. 研究成果

### 2-1. 脂質膜複合系における前駆生命様膜変形ダイナミクス

生命体はその生命性を発現する為の機能（例えば代謝・増殖など）は生命体を形作る膜構造の変形によって維持されている事が知られている。現代の細胞では、この様な変形は膜と蛋白質の複雑な相互作用により制御されているが、前駆生命段階では比較的単純な物理によりその機能が発現されていたと考えられ、そのような細胞を **minimal cell** と呼ばれている。本研究ではその **minimal cell** の持つ生命としての最小限の機能である代謝系を支える膜変形、接着と孔形成、および増殖の基本となる膜生産を最も単純な膜モデルである脂質膜ベシクルにおいて再現する事に成功した。本研究の基本となるコンセプトは2成分ベシクルの相分離と脂質分子の幾何学形状の結合により、ベシクル膜に局所的な曲率を導入することである [1-6]。

膜同士を接着させるには逆コーン型脂質とシリンドラー型脂質を混合させると、幾何学的な形状の不一致から膜内にストレスを生じる。アシル鎖の転移温度の違いを利用して、2種類の脂質を相分離させると、このストレスを解消させる為に隣接するベシクル間に橋架け構造を形成し、安定にベシクルを接着させる事が出来る[4]。また、ベシクルに孔をあける場合には、逆にコーン型脂質とシリンドラー型脂質からなる2成分ベシクルを作製する。この場合はベシクルの温度を転移温度より下げてアシル鎖を秩序化させると、ベシクルの体積が一定のまま膜面積が減少するので、ベシクルの内圧が増大し、この圧力を解消する為にベシクルはバーストし孔をあける。この時コーン型脂質がその幾何学的形状によ

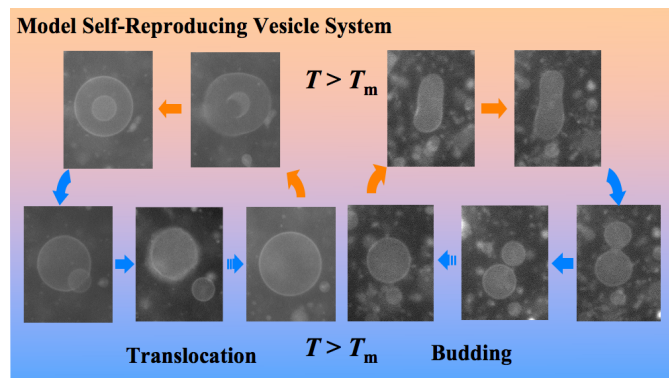


図1 モデル自己複製ベシクル系が示す自己増殖経路。(右) 分裂型 (左) 自己誕生型

り孔の縁を覆うため、低温領域では孔は安定化されて継続的に存在するが、温度を上げると、相分離は解消され孔は閉じてしまう[5]。さらに脂質の頭部が小さなエタノールアミン基である PE 脂質とシリンダー型脂質からなる 2 成分ベシクルでは、温度の上げ下げによりベシクル内に子ベシクルを形成した後、膜を通して外側へ放出する自己増殖型ベシクルの一つである自己誕生型ベシクルができる事がわかった。さらに PE 脂質の量を制御させるともう一つの自己増殖型ベシクルである自己分裂型の経路も再現する事が明らかとなった[6]。

生命は両親媒性分子、高分子、コロイドなどのソフトマターが複合化して誕生した事はよく知られているが、その生命性がどのように発現したかについては全くわかっていなかった。今回の研究で、幾何学的性質の異なる 2 種類の脂質と相分離を結合させることにより生命の基本となるベシクルの変形機構を再現する道筋が明らかとなり、ソフトマターと前駆生命体を繋ぐ非平衡ソフトマターのシナリオが明らかになってきた。今後は、さらに生命系へと繋げる為に化学反応系をも含めたソフトマターの秩序形成系の非平衡物理の解明を目指す事が必要であると考え研究を進めている。

#### <参考文献>

- [1] M. Yanagisawa, M. Imai, T. Masui, S. Komura and T. Ohta, Biophys. J. 92, 115 (2007).
- [2] M. Yanagisawa, M. Imai, and T. Taniguchi, Phys. Rev. Lett. 100, 148102 (2008).
- [3] M. Yanagisawa, M. Imai, and T. Taniguchi, Phys. Rev. E 82 051928 (2010).
- [4] Y. Sakuma, M. Imai, M. Yanagisawa, S. Komura, European Physical Journal E, 25, 403 (2008).
- [5] Y. Sakuma, T. Taniguchi, and M. Imai, Biophys. J. 99, 472 (2010).
- [6] Y. Sakuma and M. Imai, submitted.

## 2-2. メソスケールでの動的不均一性がもたらす秩序化ダイナミクス

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、クサビセル中のラメラ相の秩序化過程を研究した。その結果、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、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組み換えの素過程を明らかにすることに成功した[1]。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。

また、コロイド分散系においてソフトマターにおける重要な非エルゴート状態の一つであるゲルの形成について、共焦点レーザー顕微鏡による一粒子レベルの観察を行った。ゲル化におけるダイナミクスの凍結に局所安定構造の形成が重要な役割を演じて

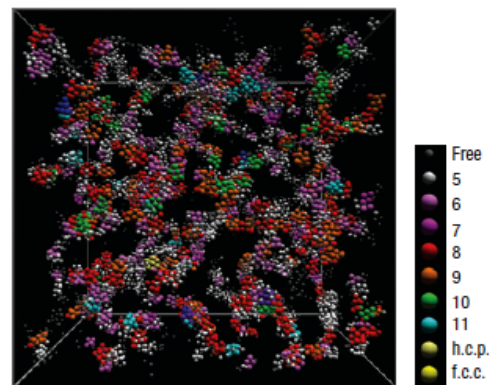


図 2 : ゲルにおける局所安定構造形成の直接観察[2].

いることを明らかにするとともに、メゾスコピックな構造内の動的な不均一性が明らかにされ、隣接粒子数の少ない表面部とそれが多い中心部という空間的な特徴との相関が明らかになった[2-4]。

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[5]。通常の粘弾性相分離は、体積収縮に対する破壊+変形に対する延性破壊的挙動として、また、破壊型相分離は変形に対する脆性破壊的挙動として理解できる。破壊型相分離は、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。

#### <参考文献>

- [1] Y. Iwashita and H. Tanaka, Pattern evolution of an edge-dislocation array in a lyotropic lamellar phase confined in a wedge-shaped cell: Defect formation, relaxation, and recombination, *Phys.Rev. E* 77, 041706 (2008).
- [2] C. P. Royall, S. R. Williams, T. Ohtsuka and H. Tanaka, Direct observation of a local structural mechanism for dynamic arrest, *Nature Mater.* 7, 556-561 (2008).
- [3] T. Ohtsuka, C. P. Royall and H. Tanaka, Local structure and dynamics in colloidal fluids and gels, *Europhys. Lett.* 84, 46002 (2008).
- [4] C. L. Klix, C. P. Royall and H. Tanaka, Structural and Dynamical Features of Multiple Metastable Glassy States in a Colloidal System with Competing Interactions, *Phys. Rev. Lett.* 104, 165702 (2010).
- [5] T. Koyama, T. Araki and H. Tanaka, Fracture Phase Separation, *Phys. Rev. Lett.* 102, 065701 (2009).

### 2-3. 構造化表面等での濡れの非平衡ダイナミクス

現在、固体表面にマイクロンからサブマイクロンの構造を自在に付けることが可能になってきている。このようなマイクロパターンを持つ表面は、濡れ性をはじめとする様々な観点から工学的応用が期待されている[1-5]。我々はそうした応用にも重要な濡れ性について基礎科学的な興味から研究を行ってきた。

このような構造化表面では、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」が実現し高い撥水性を示す。しかし、表面の窪みにまで水が入り込んだ「ベンゼル状態」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。我々は、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[6]。これに伴い、2つの転移に関するシナリオを

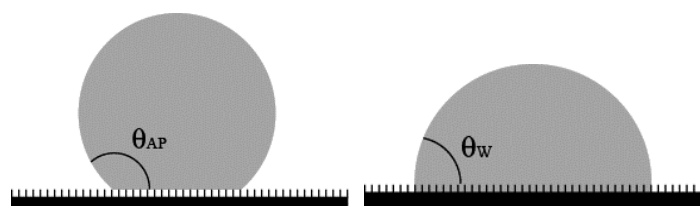


図3 カッシー状態（左）とベンゼル状態（右）

理論的に提案し[6,7]、また接触各履歴の効果により、実際にはカッシー状態やベンゼル状態以外の状態が実現していることを理論的に指摘した[7]。さらに、親水性の場合に理論を拡張し、現実を観測されている「目玉焼き状態」が実現することを理論的に説明した[8]。

親水性の場合には浸透現象が起こる。我々はこの動力学をはじめて系統的に明らかにシンプルな法則を得た[9]。さらに、この際にできる薄膜の厚みについて理論的な考察を深めるとともに、このような薄膜の不安定性について考察し、スピコーティングの場合には不安定性が抑制されるという結論を得た[10]。

また、最近、浸透現象についてアスペクト比が小さい表面を持った表面を使った実験を行い、従来とは異なるべき乗則を得た[11]。これは浸透に伴ってできる薄膜がこれまでの研究で知られていたものとはかなり異なるものであることを示唆する。さらに、三角状の起伏をもつ構造化表面のうえでの接触角履歴に関し、粘性散逸とは異なる物理的起源による定量的でシンプルな理論を構築した[12]。

#### <参考文献>

- [1] Chu, K.-H., Xiao, R. & Wang, E. *Nature Materials*, 2010, 9, 413.
- [2] Courbin, L., Ajdari, A. & Stone et al., H. *Nature Materials*, 2007, 6, 661.
- [3] Chiou, N.-R., Lu, C., Guan, J., Lee, L. & Epstein, A. *Nature Nanotechnology*, 2007, 2, 354.
- [4] Tuteja, A. & Cohen, R. et al. *Science*, 2007, 318, 1618.
- [5] Cottin-Bizonne, C., Barrat, J.-L., Bocquet, L. & Charlaix, E. *Nature Materials*, 2003, 2, 237.
- [6] Ishino, C., Okumura, K. & Quéré, D. *Europhysics Letters*, 2004, 68, 419.
- [7] Ishino, C. & Okumura, K. *Europhysics Letters*, 2006, Vol. 76(3), 464.
- [8] Ishino, C. & Okumura, K. *European Physical Journal E*, 2008, 25, 415.
- [9] Ishino, C., Reyssat, M., Reyssat, E., Okumura, K. & Quéré, D. *Europhys. Lett.*, 2007, 79, 56005.
- [10] Hamamoto-Kurosaki, M. & Okumura, K. *European Physical Journal E*, 2009, 30, 283.
- [11] Obara, N. & Okumura, K. Viscous imbibition of surfaces with a shallow texture comprising of pillars of low aspect ratio (under review).
- [12] Yoshitake, Y. & Okumura, K. Simple views on contact angle hysteresis on surfaces with sawtooth texture: appearance and disappearance of energy barriers with change in drop volume (under review).