

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 3 年 6 月 7 日現在

機関番号：13801

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2018～2020

課題番号：18K03557

研究課題名(和文) リオトロピック液晶キュービック相の極性 非極性界面構造の解明

研究課題名(英文) polar-nonpolar interface structure of lyotropic liquid crystal cubic phase

研究代表者

岡 俊彦 (Oka, Toshihiko)

静岡大学・電子工学研究所・准教授

研究者番号：60344389

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：脂質や界面活性剤などの両親媒性分子は水の存在下でリオトロピック液晶となり、ナノメートルスケールで相分離を起こし様々な相構造を形成する。そのうち共連続キュービック相は三重周期極小曲面様の周期構造を持つ。その極性-非極性界面構造はこれまで平均曲率一定曲面に近いと考えられてきた。しかし、単結晶領域を用いたX線構造解析により、1型と2型の共連続キュービック相に共通して界面は三重周期極小曲面に平行であることが明らかとなった。これは界面自由エネルギーの損失よりも、分子鎖の構造エントロピーを大きくした方が有利であるためと考えられた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

リオトロピック液晶共連続キュービック相の極性-非極性界面構造は、20年以上にわたり平均曲率一定曲面に近いと考えられてきた。これは界面を直接観測する手法が存在しなかったためである。本研究により共連続キュービック相のX線単結晶構造解析の手法が確立し、界面構造まで調べることができるようになった。これにより界面は三重周期極小曲面に平行であることが明らかとなった。今後は分解能を上げてさらに詳細な構造が明らかになることや、モデルやシミュレーションなどと比較することにより構造形成原理が明らかになることが期待される。

研究成果の概要(英文)：Amphiphilic molecules such as lipids and surfactants become lyotropic liquid crystals in the presence of water and form various phase structures by phase separation on the nanometer scale. Among them, the bicontinuous cubic phase has a periodic structure like a triply periodic minimal surface. The polar-nonpolar interface structure has been considered to be similar to a constant mean curvature surface. However, X-ray structure analysis using a single crystal region revealed that the interface is parallel to the triply periodic minimal surface in both type 1 and type 2 bicontinuous cubic phases. This was considered to be due to the advantage of increasing the structural entropy of the molecular chain rather than the loss of interfacial free energy.

研究分野：ソフトマター物理学

キーワード：リオトロピック液晶 共連続キュービック相 三重周期極小曲面 構造形成 両親媒性分子

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

脂質や界面活性剤などの両親媒性分子と水を混合すると、ナノメートルスケールで極性領域と非極性領域が相分離を起こし、リオトロピック液晶を形成する。リオトロピック液晶にはさまざまな相が含まれるが、相中の両親媒性分子の極性部分と非極性部分の断面積を比較し、極性部分が大きなものを1型、小さなものを2型と呼ぶ。1型と2型では極性領域と非極性領域の位置が反転するが同じ構造を持つ。リオトロピック液晶の相の一つである共連続キュービック相は三重周期極小曲面によく似た構造を持つ。三重周期極小曲面は3次的に周期的であり連続する極小曲面からなり、また三重周期極小曲面は空間を3次的に連続する二つの交わらないネットワーク構造に分割する。脂質分子に多く見られる2型共連続キュービック相の場合は、三重周期極小曲面上に非極性領域が二分子膜を形成し、極性領域はネットワーク領域に位置する。

共連続キュービック相の極性-非極性界面の構造は、1990年ごろに界面が平均曲率一定曲面になっているという説が提出され、それ以降この説が正しいと考える研究者が多かった。一方で2型の場合は、両親媒性分子の非極性領域である炭化水素鎖が二分子膜を形成することから、炭化水素鎖の構造エントロピー由来の伸びエネルギーの影響で、界面は三重周期極小曲面に平行になっているという説も出されていたが、支持する研究者は少なかった。界面構造を直接観測できればどちらの説が正しいかを確かめることができるはずであるが、そのような観測手段はなく明確な結果が無いまま平均曲率一定曲面であるという説が受け入れられてきた。

2. 研究の目的

リオトロピック液晶共連続キュービック相の極性-非極性界面構造の解明を大きな目的とした。界面構造が平均曲率一定曲面であるのか、三重周期極小曲面に平行な曲面であるのかを明らかにすることが主要な目的である。そしてこれに必要な技術を開発する。

3. 研究の方法

研究代表者のグループで以前に開発した手法を用いて、直径0.5 mmまたは1.0 mmの細管中にリオトロピック液晶共連続キュービック相の単結晶領域を作成した。2型共連続キュービック相を形成する物質としてフィタントリオールを、1型共連続キュービック相を形成する物質としてヘキサエチレングリコールモノデシルエーテルを用いた。

単結晶試料を用いて、回転結晶法によりX線回折測定を行い、精度の高い回折強度を得た。このデータに対し、平均曲率一定曲面に基づく電子密度モデルと平行曲面モデルに基づくモデルの二つを用いて、最適化を行った。それぞれの最適化モデルの位相は同じとなり、X線データから求まる構造因子の振幅と合わせて、電子密度を計算した。

4. 研究成果

フィタントリオールと水からなる2型共連続キュービック相は、三重周期極小曲面のD曲面とG曲面様の2種類の構造解析を行うことができた。それぞれの空間群は $Pn\bar{3}m$ と $Ia\bar{3}d$ であり、格子定数は6.47 nmと8.75 nmであった。また得られたデータの空間分解能は1.2 nm、独立な反射の数は21であった。また最大強度の構造因子の大きさに対して0.5%程度の反射まで求めることができた。このデータに対して、平均曲率一定曲面と平行曲面の二つのモデルを最適化した。データとモデルの一致度を示すR因子は、最適化後に、平均曲率一定曲面モデルでは0.14程度と大きい値であったのに対し、平行曲面モデルでは0.03程度と非常に小さい値であった。R因子は小さいほど一致度が高いため、2型共連続キュービック相の構造は平行曲面モデルと良い一致を示していることが分かった。一方で平均曲率一定曲面はあまり一致度が良くない。このため2型共連続キュービック相の界面構造は平行曲面モデルに近いと考えられた。また界面構造が平均曲率一定曲面と平行曲面の間接的な構造にもなっていないことも示された。

次にヘキサエチレングリコールモノデシルエーテルと水からなる1型共連続キュービック相の構造解析を行った。1型共連続キュービック相はG曲面様の構造のみ知られており、この試料もG曲面様の構造であった。空間群は $Ia\bar{3}d$ 、格子定数は11.32 nmであり、空間分解能は1.5 nm相当であった。このデータに対して、平均曲率一定曲面と平行曲面の二つのモデルを最適化した。R因子はそれぞれ0.19と0.04となった。1型共連続キュービック相の場合も平行曲面モデルが実験データとよい一致を示した。したがって1型共連続キュービック相の界面構造も、平均曲率一定曲面ではなく、平行曲面に近いと明らかになった。

リオトロピック液晶共連続キュービック相の界面構造は1型と2型でともに三重周期極小曲面に平行であることがあきらかになった。この場合、三重周期極小曲面から界面までの距離が場所によらず一定となる。つまり2型の場合は、三重周期極小曲面上にフィタントリオールの非極性炭化水素鎖が平均として同じ長さで並んでいることになる。これは炭化水素鎖のとりうる構造が多くなり、エントロピー的に有利となる。一方で界面が平均曲率一定曲面であれば場所によって平均鎖長が異なり、エントロピー的には不利となる。平行曲面では、平均曲率一定曲面と比べて、界面面積が増加し界面自由エネルギー的には不利であるが、炭化水素鎖の構造エントロピー

一的には有利と考えられる。したがって構造エントロピーの影響が大きく、界面が平行曲面となっていると考えられた。1型共連続キュービック相を形成するキサエチレングリコールモノデシルエーテルの場合も同様に、界面構造は極性部分の構造エントロピーが大きくなると予想される平行曲面になっていると考えられた。

この結果によりリオトロピック液晶共連続キュービック相の界面構造が三重周期極小曲面に平行であることが、初めて明確に示された。また単純に電子密度から説明するのではなく、モデルを最適化することによりX線データを説明することの重要性も示された。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件/うち国際共著 2件/うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 Oka Toshihiko, Ohta Noboru, Hyde Stephen	4. 巻 34
2. 論文標題 Polar-Nonpolar Interfaces of Inverse Bicontinuous Cubic Phases in Phytantriol/Water System are Parallel to Triply Periodic Minimal Surfaces	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Langmuir	6. 最初と最後の頁 15462 ~ 15469
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.langmuir.8b03320	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 該当する

1. 著者名 Oka Toshihiko, Ohta Noboru, Hyde Stephen T.	4. 巻 36
2. 論文標題 Polar-Nonpolar Interfaces of Normal Bicontinuous Cubic Phases in Nonionic Surfactant/Water Systems Are Parallel to the Gyroid Surface	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Langmuir	6. 最初と最後の頁 8687 ~ 8694
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.langmuir.0c00597	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 該当する

〔学会発表〕 計8件（うち招待講演 0件/うち国際学会 2件）

1. 発表者名 岡俊彦, 太田昇, Stephen Hyde
2. 発表標題 非イオン界面活性剤/水系における共連続キュービック相の界面構造
3. 学会等名 日本物理学会2019年秋季大会 (物性)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 岡俊彦, 太田昇, Stephen Hyde
2. 発表標題 Polar-Nonpolar Interfaces of Inverse Bicontinuous Cubic Phases in Lyotropic Liquid Crystal
3. 学会等名 Okinawa Colloids 2019 (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 岡俊彦, 太田昇, Stephen Hyde
2. 発表標題 非イオン界面活性剤 / 水系における共連続キュービック相の界面構造
3. 学会等名 第 9 回ソフトマター研究会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 岡俊彦
2. 発表標題 リオトロピック液晶共連続逆キュービック相の極性-非極性界面構造
3. 学会等名 日本物理学会 第74回年次大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 岡俊彦
2. 発表標題 リオトロピック液晶共連続逆キュービック相の小角X線結晶構造解析
3. 学会等名 PF研究会「多様な物質・生命科学研究に広がる小角散乱 多く(他)分野の小角散乱を学ぼう！」
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 岡俊彦
2. 発表標題 リオトロピック液晶共連続逆キュービック相の小角X線単結晶構造解析
3. 学会等名 第8回ソフトマター研究会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 岡俊彦、太田昇、Stephen Hyde
2. 発表標題 非イオン界面活性剤 / 水系における共連続キュービック相の界面構造
3. 学会等名 第71回コロイドおよび界面化学討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 T. Oka, N. Ohta, S. Hyde
2. 発表標題 POLAR-NONPOLAR INTERFACE OF BICONTINUOUS CUBIC PHASE IN NONIONIC SURFACTANT/WATER SYSTEMS
3. 学会等名 Australia Japan Colloids Symposium2020 (国際学会)
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関