

機関番号：12611

研究種目：特定領域研究

研究期間：2006～2010

課題番号：18068007

研究課題名（和文） 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

研究課題名（英文） Phase Transition Dynamics of Soft matter Induced by Guest Components

研究代表者 今井 正幸 (IMAI MASAYUKI)

お茶の水女子大学・大学院人間文化創成科学研究科・教授

研究者番号：60251485

研究成果の概要（和文）：

ソフトマターが形成する特徴的なメソスコピック構造体にゲスト粒子を加えると、それによるエントロピックないしはエネルギー的な相互作用により、元の安定な構造が不安定化し新しい構造体へと転移する。このような混合の効果を(i) 脂質膜複合系における前駆生命様膜変形ダイナミクス、(ii) 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、および(iii) 構造化表面等での濡れの非平衡ダイナミクスにおいて明らかにした。

研究成果の概要（英文）：

By adding guests, the host meso-scopic structures are destabilized owing to the additional entropic and/or energetic interactions. We have been investigated such mixing effects in three relevant systems, (i) functional deformations of vesicle induced by lipid mixing, (ii) ordering dynamics caused by dynamical heterogeneity in meso-scopic scale, and (iii) non-equilibrium dynamics of wetting on structured surface.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2006年度	7,800,000	0	7,800,000
2007年度	38,500,000	0	38,500,000
2008年度	9,400,000	0	9,400,000
2009年度	12,700,000	0	12,700,000
2010年度	13,100,000	0	13,100,000
総計	81,500,000	0	81,500,000

研究分野：ソフトマター物理

科研費の分科・細目：物理学・生物物理・化学物理

キーワード：ソフトマター、相転移、ベシクル、人工細胞、コロイド、動的不均一性、濡れ

1. 研究開始当初の背景

界面活性剤・高分子・液晶・コロイドなどに代表されるソフトマターは、その構成単位が凝集して多様な秩序メソ構造を形成する。これらの構造はその大きな内部自由度に起因するエントロピー的な力と構成要素間のエネルギー的な力の微妙なバランスで保たれており、小さな外場で大きな構造変化を示す非線形性を示す。このソフトな秩序メソ構造に様々な外場を印加することにより、全く

新しい秩序メソ構造が安定化されるが、系内に新たな物質を導入する事により誘起される相転移ダイナミクスの研究は世界的にみてもまだ注目され始めたところであり、まだ知られていない現象が多く眠っている。

2. 研究の目的

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。系内に新たな物質を導入する事により誘起される相転移ダイナミクスの研究は世界的にみてもまだ殆ど系統的に研究されていない。この異種物質（ゲスト場）が誘起するソフトマターの秩序転移の統一的な理解を目指す。

3. 研究の方法

ゲスト場が誘起する秩序構造転移を3つに分類し以下の様に研究を進める。

1) 両親媒性分子膜複合系のダイナミクス

多成分分子膜（ベシクル）において、脂質分子の幾何学的形状と相分離を結合させることによりもたらされる、新しいタイプの膜変形を蛋白質やペプチドが誘起する膜変形と比較することにより、蛋白質等の機能の物理的な起源を明らかにする。

2) 両親媒性分子膜とコロイド粒子の静的および動的結合

膜のトポロジー転移に伴うコロイド粒子の分別現象をレーザートラッピング法を用いて明らかにするとともに、この現象を通して膜の揺らぎとコロイド粒子濃度場の動的結合を位相コヒーレント光散乱法を用いて解析し、膜の配向制御を目指すとともに、そのシミュレーション技法の開発を行う。

3) 微視的構造化表面上での濡れのダイナミクス

表面に微細な構造をもつ物質と液体との界面でおきる、メソスコピック構造の相転移について、理論面からはピン止め効果による従来の説明を一般化しながら、構造化界面での液体の運動を記述する動力学について研究する。

4. 研究成果

(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、このよう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

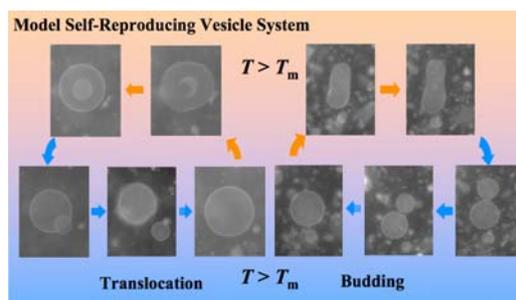


図1 モデル自己複製ベシクル系が示す自己増殖経路。(右) 分裂型 (左) 自己誕生型

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。

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。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。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 脂質とシリンドラー型脂質からなる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。

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。

(2) メソスケールでの動的不均一性を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

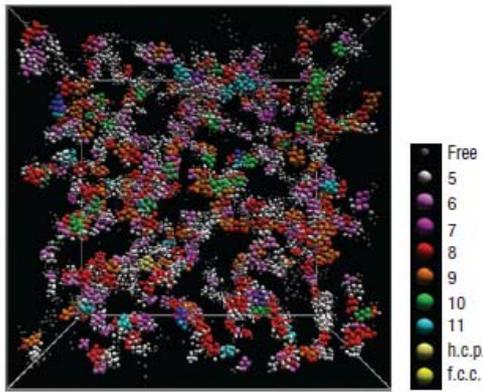


図2：ゲルにおける局所安定構造形成の直接観察。

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。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。

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。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。

(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からサブマイクロ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。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。これに伴い、2つの転移に関するシナリオを理論的に提案し、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。さらに、親水性の場合に理論を拡張し、現実には観測されている「目玉焼き状態」が実現することを理論的に説明した。

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。さらに、この際で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。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。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

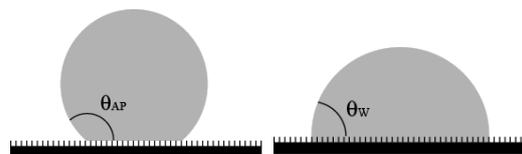


図3 カッシー状態（左）とベンゼル状態

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。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 62 件)

1. M. Yanagisawa, M. Imai, and T. Taniguchi
“Periodic Modulation of Tubular Vesicles Induced by Phase Separation”
Phys. Rev. E, Vol. 82, 51928-40552 (2010)
2. Y. Natsume, O. Pravaz, H. Yoshida, and M. Imai
“Shape Deformation of Giant Vesicles Encapsulating Charged Colloidal Particles”
Soft Matter, Vol. 6, 5359-5366 (2010)
3. Y. Sakuma, T. Taniguchi, and M. Imai
“Pore Formation in a Binary Giant Vesicle Induced by Cone-Shaped Lipids”
Biophys. J., Vol. 99, 472-479 (2010)
4. H. Tabuteau, L. Ramos, K. Nakaya-Yaegashi, M. Imai, and C. Ligoure
“Nonlinear Rheology of Surfactant Wormlike Micelles Bridged by Telechelic Polymers”
Langmuir, Vol. 25, 2467-2472 (2009)
5. T. Masui, N. Urakami, and M. Imai
“Nano-meter-sized Domain Formation in Lipid Membranes Observed by Small Angle Neutron Scattering”
Eur. Phys. J. E, Vol. 27, 379-389 (2008)
6. M. Yanagisawa, M. Imai, and T. Taniguchi
“Shape Deformation of Ternary Vesicles Coupled with Phase Separation”
Phys. Rev. Lett., Vol. 100, 148102-1 - 148102-4 (2008)
7. Y. Sakuma, M. Imai, M. Yanagisawa, and S. Komura
“Adhesion of Binary Giant Vesicles Containing Negative Spontaneous Curvature Lipids Induced by Phase Separation”
Eur. Phys. J. E, Vol. 25, 403-413 (2008)
8. M. Yanagisawa, M. Imai, T. Masui, S. Komura, and T. Ohta
“Growth Dynamics of Domains in Ternary Fluid Vesicles”
Biophysical J., Vol. 92, 115-125 (2007)
9. K. Nakaya-Yaegashi, L. Ramos, H. Tabuteau, and C. Ligoure
“Linear Viscoelasticity of Entangled Wormlike Micelles Bridged by Telechelic Polymers : An Experimental Model for a Double Transient Network”
J. Rheo., Vol. 52, 359-377 (2008)
10. M. Kobayashi and H. Tanaka
“Possible Link of the V-Shaped Phase Diagram to the Glass-Forming Ability and Fragility in a Water-Salt Mixture”
Phys. Rev. Lett., Vol. 106, 125703-1 - 125703-4 (2011)
11. T. Kawasaki and H. Tanaka
“Formation of a Crystal Nucleus from Liquid”
PNAS, Vol. 107, 14036-14041 (2010)
12. D. A. Head and H. Tanaka
“Superdiffusive Mass Transport as a Causal Mechanism for Large-Scale Structure Formation”
Europhysics Letters, Vol. 91, 40008-p1 - 40008-p6 (2010)
13. K. Murata and H. Tanaka
“Surface-Wetting Effects on the Liquid-Liquid Transition of a Single-Component Molecular Liquid”
Nature Communications, Vol. 1, Article number:16-1 - 16-9 (2010)
14. H. Tanaka, T. Kawasaki, H. Shintani, and K. Watanabe
“Critical-Like Behaviour of Glass-Forming Liquids”
Nature Materials, Vol. 9, 324-331 (2010)
15. 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., Vol. 104, 165702-1 - 165702-4 (2010)
16. K. Kamata, T. Araki, and H. Tanaka
“Hydrodynamic Selection of the Kinetic Pathway of a Polymer Coil-Globule Transition”
Phys. Rev. Lett., Vol. 102, 108303-1 - 108303-4 (2009)
17. T. Koyama, T. Araki, and H. Tanaka
“Fracture Phase Separation”
Phys. Rev. Lett., Vol. 102, 065701-1 - 065701-4 (2009)
18. C. P. Royall, S. R. Williams, T. Ohtsuka, and H. Tanaka
“Direct Observation of a Local Structural Mechanism for Dynamic Arrest”
Nature Materials, Vol. 7, 556-561 (2008)
19. T. Kawasaki, T. Araki, and H. Tanaka
“Correlation between Dynamic Heterogeneity and Medium-Range Order in Two-Dimensional Glass-Forming Liquids”
Phys. Rev. Lett., Vol. 99, 215701-1 - 215701-4

- (2007)
20. C. P. Royall, D. G. A. L. Aarts, and H. Tanaka
 “Bridging Length Scales in Colloidal Liquids and Interfaces from Near-critical Divergence to Single Particles”
 Nature Phys., Vol. 9, 636-640 (2007)
 21. R. Kurita and H. Tanaka
 “Control of the Liquid-Liquid Transition in a Molecular Liquid by Spatial Confinement”
 Phys. Rev. Lett. , Vol. 98, 235701-1 - 235701-4 (2007)
 22. M. Hamamoto-Kurosaki and K. Okumura
 “On a Moving Liquid Film and its Instability on Textured Surfaces”
 Eur. Phys. J. E, Vol. 30, 283-290 (2009)
 23. C. Ishino and K. Okumura
 “Wetting Transitions on Textured Hydrophilic Surfaces”
 Eur. Phys. J. E, Vol. 25, 415-424 (2008)
 24. N. Sato and K. Okumura
 “Nematic Transitions Inside a Film on Substrates with Stripe Patterns of Graded Homeotropic Anchoring”
 Chem. Phys. Lett., Vol. 453, 274-278 (2008)
 25. A. Eri and K. Okumura
 “Lifetime of a Two-dimensional Air Bubble”
 Phys. Rev. E (Rapid Communications), Vol. 76, 060601-1 - 060601-4 (2007)
 26. N. Sato and K. Okumura
 “An Inversion Method Based on the Legendre Transformation Applied to Discontinuous Phase Transitions”
 J. Phys. Soc. Jpn., Vol. 76, 114008-1 - 114008-5 (2007)
 27. C. Ishino, M. Reyssat, E. Reyssat, K. Okumura, and D. Quere
 “Wicking in a Forest of Micro-pillars”
 Europhys. Lett., Vol. 79, 560050-1 - 560050-5 (2007)
 28. K. Kawai and K. Okumura*
 “Single Molecular Statistics of an Optically Tweezed Polymer: a Theoretical Consideration”
 Chem. Phys. Lett., Vol. 439, 369-373 (2007)
 29. K. Kawai and K. Okumura
 “Correlation in a Gaussian Chain with the Ends Fixed”
 Eur. Phys. J. E, Vol. 21, 223-230 (2007)
 30. Y. Shiina, Y. Hamamoto, and K. Okumura
 “Fracture of Soft Cellular Solids - Case of Non-crosslinked Polyethylene Foam”
 Europhys. Lett., Vol. 76, 588-594 (2006)
 31. C. Ishino and K. Okumura
 “Nucleation Scenarios for Wetting Transition on Textured Surfaces: the Effect of Contact Angle Hysteresis”
 Europhys. Lett., Vol. 76, 464-470 (2006)
- [学会発表] (計 108 件)
1. Y. Sakuma, and M. Imai
 “Shape Deformations of Multi-component Vesicles”
 467th Wilhelm and Else Heraeus Seminar BIOPHYSICS OF MEMBRANE TRANSFORMATIONS Workshop (Oct. 26-30), Bad Honnef, Germany
 2. M. Imai
 “Inter-membrane Interactions Modulated by Addition of Guest Components”
 21th IUPAC International Conference on Chemical Thermodynamics (Aug. 1-6, 2010), Tsukuba, Japan
 3. Y. Suganuma, N. Urakami, R. Mawatari, S. Komura, and M. Imai
 “Inter-membrane Interactions Modulated by Addition of Guest Components”
 Conference on Neutron Scattering & Mesoscopic Systems (Oct. 12-14, 2009), Goa, India
 4. M. Imai and Y. Suganuma
 “Lamellar to Micelle Transition of Nonionic Surfactant Assemblies Induced by Confinement of Colloidal Particles”
 International Conference on Neutron Scattering 2009 (May 3-7, 2009), Knoxville, USA
 5. M. Yanagisawa, M. Imai, and T. Taniguchi
 “Shape Deformation of Vesicle Coupled with Phase Separation”
 International Symposium on Non-Equilibrium Soft Matter (Jun. 2-5, 2008), Kyoto, Japan
 6. M. Yanagisawa, M. Imai, and T. Taniguchi
 “Domain Growth of Deformed Vesicles”
 International Soft Matter Conference 2007 (Oct. 1-4, 2007), Aachen, Germany
 7. H. Tanaka
 “Wetting-Induced Interactions between Colloids Immersed in a Critical Binary Mixture”
 International Workshop of Fluctuation-Induced Forces in Condensed Matter (Oct. 11-15, 2010), Dresden, Germany
 8. M. Leocmach and Hajime Tanaka
 “Local and Medium Range Structures in Supercooled Colloidal Liquids and Their Link with Dynamics: Confocal Microscopy Study”
 Passion for Knowledge(Passion for Soft

- Matter) (Sep. 27- Oct. 1, 2010), Donostia-San Sebastian, Spain
9. H. Tanaka
“Pattern Evolution - Commonality between Phase Separation and Mechanical Fracture”
Gordon Reserach Conference 2009 "Liquids, Chemistry & Physics Of" (Aug. 2-7, 2009), Holderness, USA
 10. H. Tanaka
“Mechanical Instability in Phase Separation, Fracture, and Cavitation”
International Soft Matter Conference (Oct. 1-4, 2007), Aachen, Germany
 11. K. Okumura
“Fracture of Network Systems and Liquid Films on Textured Substrates”
10th International Symposium on Biomimetic Materials Processing(BMMP-10) (Jan. 26-29, 2010), Nagoya, Japan
 12. K. Okumura, A. Eri, and M. Yokota
“Dynamics of Bubbles and Drops in a Hele-Shaw Cell”
62nd Annual Meeting of the APS Division of Fluid Dynamics (Nov. 22-24, 2009), Minneapolis, USA
 13. K. Okumura
“Fate of Two-dimensional Bubbles and Fracture of Soft Polymer Foam Solids”
de Gennes Discussion Conference: From reptation to glassy materials (Feb. 2-5, 2009), Chamonix, France
 14. K. Okumura
“Fracture of Structured Materials”
ECCOMAS Multidisciplinary Jubilee Symposium - New Computational Challenges in Materials, Structures, and Fluids (Feb. 18-20, 2008), Wien, Austria

[図書] (計3件)

1. M. Imai, and Y. Sakuma
“Advances in planar lipid bilayers and liposomes Vol. 12"chapter 3, Shape deformations of multi-component vesicles" ”
Elsevier, Ales Iglic, 2010/12, pp.41-78

2. 今井正幸
“ソフトマターの秩序形成”
シュプリンガー・ジャパン, 2007/04, 399 pages
3. 奥村剛
“表面張力の物理学(CD付)”
吉岡書店, 2008/01, 294 pages

[産業財産権]
○出願状況 (計1件)

名称: 2成分ベシクルによるマイクロメートルサイズの物質輸送システム
発明者: 佐久間由香・今井正幸
権利者: お茶の水女子大学
種類: 特許
番号: 特願 2009-42357
出願年月日: 2009年2月25日出願
国内外の別: 国内

[その他]
ホームページ等
<http://sofia.phys.ocha.ac.jp/imaillab/index.html>
<http://tanakalab.iis.u-tokyo.ac.jp/>
<http://www.phys.ocha.ac.jp/okumuralab/h16/>

6. 研究組織
(1) 研究代表者
今井 正幸 (IMAI MASAYUKI)
お茶の水女子大学・大学院人間文化創成科学研究科・教授
研究者番号: 60251485
- (2) 研究分担者
田中 肇 (TANAKA HAJIME)
東京大学・生産技術研究所・教授
研究者番号: 60159019

奥村 剛 (OKUMURA KO)
お茶の水女子大学・大学院人間文化創成科学研究科・教授
研究者番号: 80271500