

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 3 日現在

機関番号：22604

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2012～2013

課題番号：24740283

研究課題名(和文) 温度勾配下におけるソフトマターの高次構造形成

研究課題名(英文) Dynamics of highly ordered structure in soft matter under temperature gradient

研究代表者

栗田 玲 (Kurita, Rei)

首都大学東京・理工学研究科・准教授

研究者番号：20579908

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,100,000円、(間接経費) 630,000円

研究成果の概要(和文)：界面活性剤+水系は界面活性剤が2分子膜を形成し、さらにその二分子膜が平板にならんだラメラ相や3次元的にネットワークを形成しているスポンジ相を形成する。今回、ラメラ相に対して、温度勾配を与え、その挙動について観察した。ラメラ相にはエネルギーの損失のため好まれない線欠陥が存在する。しかしながら、温度勾配下では、このエネルギー的に不利な構造である線欠陥を積極的に移動させる事により、温度勾配中でのエネルギーのやり取りをしていることを発見した。今回の発見により、線欠陥はただ欠陥として存在しているのではなく、現実世界のような温度勾配があるような系において重要な役割を果たしている事を暗に示している。

研究成果の概要(英文)：Surfactant molecules consist of hydrophobic part and hydrophilic part. Surfactants have membrane when they mix with water. In addition, membranes make two topological different phases, which are lamella phase and sponge phase. Now we apply temperature gradient to the lamella phase and we observe energy transportation in the lamella phase. In lamella phases, we can observe line defects, which are energetically unfavored structure. However, we found that the line defects play quite important roles in the energy transport under temperature gradient. Our results imply that defects are crucial under temperature gradient system such as the real world.

研究分野：数物系科学

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 温度勾配 非平衡

## 1. 研究開始当初の背景

階層構造はソフトマターの最大の特徴であり、例えば、水・界面活性剤混合系では、界面活性剤の分子が二分子膜を形成し、その二分子膜がラメラ相やスポンジ相を形成、さらに、ラメラ相とスポンジ相によってフォーム構造が形成されるという階層構造が存在する。この階層構造は低次構造は数 nm なのに対し、高次構造では数  $\mu\text{m}$  と大きさが異なる。このソフトマターの高次構造は、ガス・高分子の相分離によって作られる発泡スチロールのように様々な材料形成と密接な関係がある[1]。また、ソフトマターは生体物質のモデル系として扱われ、生体物質の機能の発現とソフトマターの高次構造は大きく関わっていると考えられている。例えば、骨の内部構造は、高分子溶液系のネットワーク構造と酷似しており、軽量かつ頑丈という機能発現に深く結びついている[2]。このような「ソフトマターの高次構造形成」は、相分離過程において階層間の動的結合が重要であり、その形成機構には未解明な点が多い。また、メソスケールと構造が大きいために温度や濃度に対して構造変化しやすく、その結果、ソフトマターの高次構造の相図は複雑なことが多い[3]。この複雑な相図に注目し、その構造形成メカニズムの解明を中心とした研究がこれまで多くされてきた。

しかし、これまでの研究は空間的に温度均一な系でほとんど行なわれているのに対し、自然界や製造過程では不均一な温度場が多くの場合存在する。温度が空間的に不均一な系では、均一系とは異なる様々な効果が見つかっている。一つは、Soret 効果と呼ばれ、2成分系において温度勾配による流れを打ち消すように濃度勾配が形成される。また、液体中に別の液滴が存在する場合、界面張力の不均一が形成される。これは Marangoni 効果と呼ばれている。これらの効果は、温度勾配により流れ場や濃度勾配・界面張力勾配が発生することを意味している。これに加え、ソフトマターでは弱い流れ場による構造転移が数多く見られており、温度勾配・濃度勾配・自発的流れ場・界面張力の不均一・ソフトマター特有の複雑な相図といった様々な要素が互いに影響を与え合い、温度均一系とは異なった高次構造やその高次構造形成メカニズムが予想される。それにも関わらず、ソフトマターの温度勾配下における実験はほとんど行なわれていない。

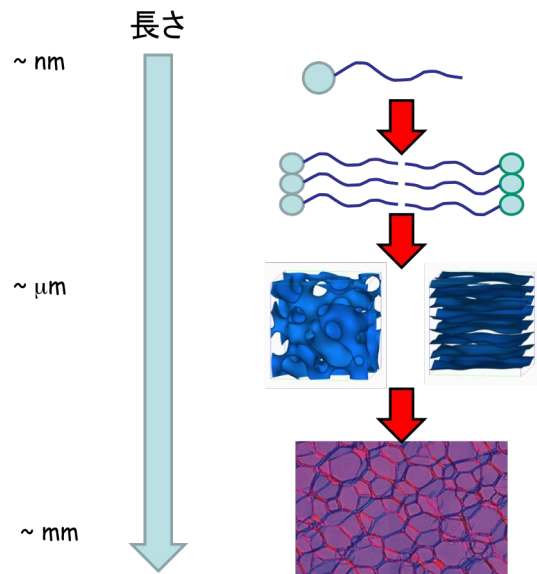


図1 界面活性剤 + 水系の階層構造 (一番下は、Iwashita and Tanaka, Nature Material (2006)を引用)

## 2. 研究の目的

今回、ソフトマターの一つである界面活性剤系の二分子膜に注目した。この物質は生体膜のモデル系として注目されている。生体膜は常に体内と体外という温度勾配がある環境で、内部からの物質の流出を防ぎ、選択的に透過・拡散させるといった多機能を発現している。このような機能を解明するために、温度勾配下において二分子膜の高次構造形成や物性を知ることが重要であると考えた。そこで、二分子膜の温度勾配下における実験を行い、その高次構造形成や形成メカニズムを明確にしていくことを目的とした。

さらに、申請者は工業的機能性の観点からも、ソフトマターの高次構造に注目した。例えば、発泡スチロールに代表される高次構造の一つであるフォーム構造は、空気が効率よく封入されており、保温性が高く、衝撃に強い機能を持っている。このような高次構造を新規に発見することは学術的だけではなく、工業・材料・産業といった様々な分野にも大きな貢献につながるものである。

## 3. 研究の方法

二分子膜の一番高次の構造、例えば、ラメラ相スポンジ相共存によるフォーム構造は数十  $\mu\text{m}$  であることが観察されている[1]。このような大きな構造の観察には顕微鏡が適している。LINKAM 社製の温度勾配ステージは2つの独立した温度制御装置を使うことにより、試料に温度勾配を与え、さらにこのステージは顕微鏡観察用に設計されている。次に、界面活性剤を水に混合することによって生じる二分子膜の高次構造形成を温度勾配下で観察する。高次構造形成のメカニズム

を知るためには、濃度の空間分布や流れ場を知る必要がある。そこで、相図が変化しない程度に蛍光色素を混入することを考えている。蛍光色素は二分子膜内に取り込まれ、二分子膜の濃度が高い空間では、蛍光色素の濃度も高くなる。そのため、蛍光の強さから二分子膜の濃度の空間分布を調べることが可能である。一方、蛍光コロイドをごく少量混ぜることにより、コロイドが存在する場所を蛍光顕微鏡で知ることが出来る。蛍光コロイド粒子はその周囲の流れ場を反映し移動する。そのため、蛍光コロイド粒子の平均的な位置の時間変化を観察することにより、流れ場の情報を得ることが可能であると考えている。この蛍光色素を用いた2つの実験により、濃度分布・流れ場を調べ、温度勾配下における高次構造の形成メカニズムを明確にすることを考えた。

#### 4. 研究成果

界面活性剤 + 水系は界面活性剤が2分子膜を形成し、さらにその二分子膜が平板にならんだラメラ相や3次的にネットワークを形成しているスポンジ層を形成する。今回、この系をカバーガラス2枚ではさみ、その間に平行に配列したラメラ相に対して、温度勾配を与え、その挙動について観察した。高温から低温にエネルギーが流れるとき、通常の液体混合系の場合、成分濃度が不均一化する。これを Soret 効果と呼ぶ。今回、我々が行った界面活性剤・水系は2成分系ではあるが、界面活性剤が2分子膜を形成し、その2分子膜がさらにラメラ相を形成するという大きな違いがある。このラメラ相は上下のカバーガラスと平行に配列しているため、水平方向に濃度の不均一が作れないと予想していた。しかしながら、実験を行ったところ、ラメラ相には膜が折り畳まれた線欠陥とよばれる欠陥を利用して、エネルギー輸送(濃度の不均一化)を行っている事が今回わかった。線欠陥は、バルクではエネルギーの損失のため好まれないが、実験的には稀に形成される状態である。温度均一系ではエネルギー的に不利な構造である線欠陥を、温度勾配下では積極的に移動させる事により、温度勾配中でのエネルギーのやり取りをしていることを我々が発見した。今回の発見により、線欠陥はただ欠陥として存在しているのではなく、現実世界のような温度勾配があるような系において重要な役割を果たしている事を暗に示しており、この分野のみならず、非平衡

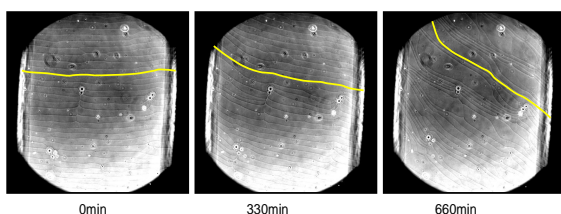


図2 線欠陥の移動の様子

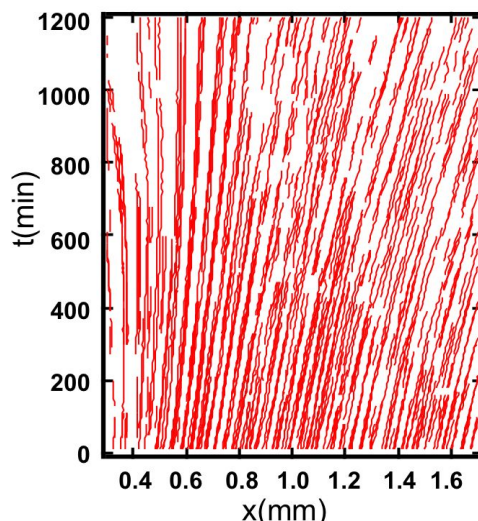


図3 線欠陥の位置の時間変化

統計力学など多岐にわたる分野にもインパクトのある結果である。

さらに、我々はくさび形セルを用いた。くさび型セルを用いることにより、空間の不均一(厚みの不均一)が反映され、意図的に線欠陥を形成する事ができる。図3は意図的に形成された線欠陥の移動の様子を表している。横軸が位置であり、縦軸が時間である。時間が経つにつれ、線欠陥の位置が移動している様子が明確に見る事ができる。さらに、線欠陥の向き(折りたたみの向き)と温度勾配の向きが結合し、移動方向を決めているという興味深い結果が得られた。現在、どのような結合しているのか?なぜ結合するのか?について理論的な解析を行っているところである。これらのことが明確になったとき、欠陥の性質が理解され、非平衡状態における欠陥の重要性が明らかにされると期待している。

以上の事から、非平衡状態において、バルクではエネルギー的に損である構造欠陥が重要な働きをすることを示す結果が得られた。この結果はこれまで観察や理論的な提案もないため、インパクトのある成果であると考えている。今後はより詳細に解析を行い、定性的な考察を加えていきたいと考えている。

#### 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 1件)

Rei Kurita, DB Ruffner and Eric R Weeks  
Measuring the size of individual particles from three-dimensional imaging experiments. *Nature Comm.* **3**, 1127 (2012)

〔学会発表〕(計 1件)

栗田 玲、DB Ruffner and Eric R Weeks  
コロイドサイズ決定法と結晶化ダイナミク  
ス、日本物理学会第69回年次大会 201  
4年3月 東海大学

6. 研究組織

(1)研究代表者

栗田 玲 (KURITA, Rei)  
首都大学東京・大学院理工学研究科・准教  
授  
研究者番号：20579908