

■ 中性子散乱で ソフトマターの構造と 機能を探る



ソフトマター中性子散乱研究グループ ■ 橋本竹治

1. ソフトマターとは

ソフトマターとは高分子、生体膜、液晶、ゲル、コロイド、過冷却液体、多成分液体等様々な体系から成り、いずれもその内部に様々な分子集合構造を有する。この分子集合構造は一般にナノメートルからマイクロメートルの空間スケール及びピコ秒から時間に及ぶ時間スケールを持った様々なレベルの構造要素から成る。ソフトマターは、これら要素から成る階層構造を持ち、観察の時間及び空間スケールに応じて固体から液体にわたる性質を示す。この意味でソフトマターは、複雑液体とも呼ばれる。この階層構造は、複数の低分子や高分子が弱い非共有結合性の相互作用エネルギー（ファンデルワールス結合、配位結合、水素結合等ほぼ $10k_B T$ 程度以下のエネルギー）で結合されている。従って階層構造は、温度や圧力等の環境変数の変化に応じて、外部から加えられる流動や変形等の力学エネルギーや電磁気学的エネルギーに応じて、あるいはその内部で発生する化学反応に応じて作り換えられる。

生体の場合、分子集合構造は生体組織の基本構造であり、様々な機能を発現する場と考えられる。更に分子集合構造の作り換えは生体の適応と進化を可能にする。一例として図1に細胞膜と膜蛋白質分子を挙げる。細胞（約 $1\mu\text{m}$ ~ $10\mu\text{m}$ の大きさ）の内と外とは、親水部及び疎水部を併せ持つ脂質分子と呼ばれる低分子（約 1nm の大きさ）の二分子膜で遮られている。細胞膜は高分子である膜蛋白質分子（約 10 ~ 100nm の大きさ）を含み、これにより膜内外のイオンや分子の能動的輸送を司る。細胞内部は様々な分子集合体を内蔵し、

分裂と増殖等生命活動に重要な様々な化学反応を起こす。この様に分子集合体は生命活動に必要なナノあるいはメソスケールの反応容器と考えられる。またこの反応容器は個々の化学反応に特異な場を与え、特異な分子集合構造を形成する役割を持っているものと考えられる。

2. ソフトマター研究のバックグラウンド

物質の性質や機能、生命体や生命活動の理解のためには、個々の分子の特性のほかに分子集合体の特性を知ることが重要である。では、分子集合体の特性とは何であろうか。それは、温度、圧力の変化や外部から与えられる様々な場、即ち、光、電場や磁場、流動や変形等の外場に対する分子集合体の応答と運動と考えられる。これを知ることにより分子集合体を内蔵する物質の性質と機能あるいは生命体の生命活動を理解す

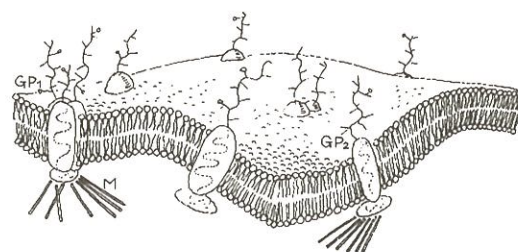


図1 親水性部、疎水性部から成る低分子の二分子膜と二分子膜に担持された機能性超分子である膜蛋白質

ることができる。

分子集合体の応答と運動とは何であろうか。外場や環境変数の変化に対応して、新たな分子集合体が形成する過程、既存の分子集合体が消滅する過程、形や大きさを変える過程あるいは並進、回転、振動等の様々な運動を行う過程と考えることができる。この応答と運動がその原因となる事象に関して線形性の因果律を持つことは稀れであり、これらの過程は一般に非線形過程であると考えべきである。またこれらの過程は非平衡過程でもある。更に我々が対象とする分子集合体は、その外界からのエネルギーや物質の流れ(外場)にさらされている開放系でもある。従来の多くの研究は、より単純な系、即ち、系と外界との間にエネルギーや物質の流れが境界のいたるところで釣り合っている熱平衡系を対象としている。これに対して、我々が対象とする系は非平衡開放系であり、我々の目的はこの系に存在する普遍的法則を明らかにすることにある。この非平衡開放系における分子集合体の応答と運動を明らかにすることにより、分子集合体の力学を確立することは21世紀の科学の一つの課題であろう。その成果は環境変化に応答する新しい機能材料の創製や生命現象の根源の理解の鍵となるものと期待される。

3. 何故、中性子散乱か

分子集合体の力学の探究の基礎は、環境変数の変化や外場にする分子集合体の応答と運動を実場や実時間で追跡し、得られたデータを適切な非線形時間発展方程式に基づきコンピュータシミュレーションすることにある。0.1nm~100nmに至る構造要素の応答は小角中性子散乱、100nm~10,000nmに至る構造要素の応答は超小角中性子散乱の時間分解測定で追跡することができる。中性子を用いる利点は、物質に対する透過性の高さ及び生物に対する放射線傷害の程度の低さを挙げることができる。これらは他の入射ビーム(光、X線、電子線等)を用いた研究では研究不可能な系の研究を可能にする。生物の様々な挙動を生きた状態で、その場観察することを可能にする。また重水素ラベル法、偏極中性子利用により対象とする構造要素のコントラスト増強も可能となる。

4. 研究の展開

我々は以下4.1から4.3で記載する研究と4.4の中性子小角散乱及び超小角散乱装置の高度化を並行して展開する予定である。

4.1 分子集合構造形成過程と熱ゆらぎ、動的非対称性

図2は高分子AとBとが末端で連結された高分子A・Bジブロック共重合体の球、シリンダー、二重ジャイロド、及びラメラ秩序構造を示す。Aブロック及びBブロック分子が分子レベルで混ざり合った無秩序状態と各々の秩序構造との間の秩序・無秩序相転移、及び秩序構造間の秩序・秩序相転移は、秩序相の構造周期(nmの大きさ)が極めて小さいので、熱ゆらぎの効果に極めて鋭敏で、平均場理論からの背違が大きいたることが示された。これらの相転移はBrazovskii 普遍性クラスに属し、熱ゆらぎが相転移温度の低温シフトのみならず、二次相転移から一次相転移へと相転移の本質にまで影響を与えることが明らかにされた。他の系でも、ナノ周期又はナノサイズの分子集合体形成における熱ゆらぎの効果は極めて重要であり、本プロジェクトの一研究課題である。熱ゆらぎの効果は高温超伝導体における磁束格子-磁束液体転移においても重要であり、ブロック共重合体の相転移と類似の普遍性が期待される。

次に二成分から成る分子系の分子集合体形成における各成分分子の動的性質(例えば自己拡散係数)の非対称性の効果について考えてみよう。従来の研究に於いては、分子量のほぼ等しい高分子Aと高分子B、あるいは低分子Aと低分子B等、動的に対称な二成分系の分子集合構造形成過程が論じられてきた。他方、高分子Aと溶媒B、コロイド粒子A(1個の超分子と考える)と溶媒Bは、極めて大きな動的非対称性を有し、Aの運動は遅く、Bの運動は速い。動的に非対称系の方が、対称な系に比しより一般的であるにもかかわらず、その複雑さのため余り研究されていない。系が相分離により分子集合構造を形成する時に、A、Bの局所濃度のゆらぎが生ずる。この濃度ゆらぎは一般に局所応力の発生を伴う。動的に非対称系においてはBの局所応力は迅速に緩和するので、局所応力はAのみが負担することになる。この応力の不均衡により、分子集合構造の時間発展方程式を記述する自由エネルギー汎

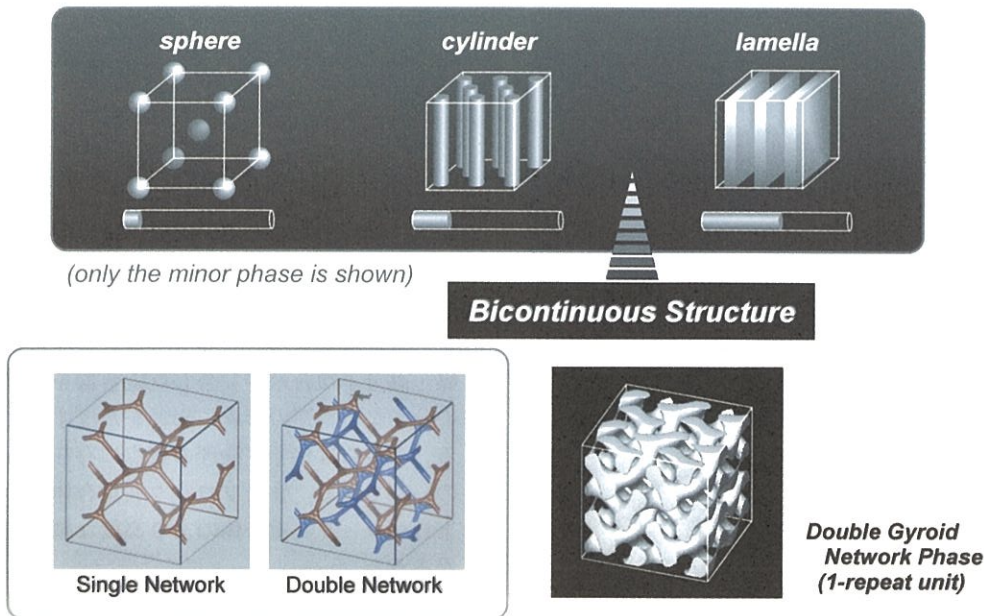


図2 A・Bジブロック共重合体の秩序構造。少数成分である高分子A（白で示す）の相対的長さの増加に伴い、A球、Aシリンダー、Aダブルジャイロイドネットワーク構造、A、B交互ラメラ構造をとる。

関数の中にはAの応力緩和項が含まれねばならないことになる。他方、動的に対称な系においては、応力はA、Bに均等に分配され、均等に緩和しながら濃度ゆらぎが成長し、分子集合体構造が時間発展するので、局所応力緩和は、その緩和時間より長い時間スケールの構造形成には直接関与しない。図3は、荷電コロイド粒子の稀薄水溶液の相分離構造を示す。通常の二成分流体の相分離では少数相の荷電粒子がほぼ球状ドメインを形成し、水の中に分散した構造を取ることが予想されるが、図3の結果は上記予想と著しく反し、少数相（荷電粒子リッチな相）がネットワーク状構造を形成し、多数相の水と3次的に共連続構造を形成する特異な構造を示す。より長時間の流体力学的リミットでは応力効果は消失し上記予想に従った構造を取る。自然界の造形には動的非対称性に由来するパターンは数多く存在するはずであり、それらを明るみに出すことは貴重であろう。

4.2 ナノ反応容器

ナノ構造場は化学反応に対して特異な局所場（便宜上、ナノ反応容器と定義する）を提供し、ここでの化学反応は特異な分子集合構造を形成することが期待される。これらは非平衡開放系における分子集合構造形成の問題である。一例として図4に酢酸菌のセルロース合成とセルロースI結晶の自己秩序形成を挙げる。酢酸菌は、その細胞膜中に4種の酵素を単位とした膜蛋白質分子群の配列構造を有する。各々の単位は、細胞内で合成されたUDPグルコースモノマーから重合

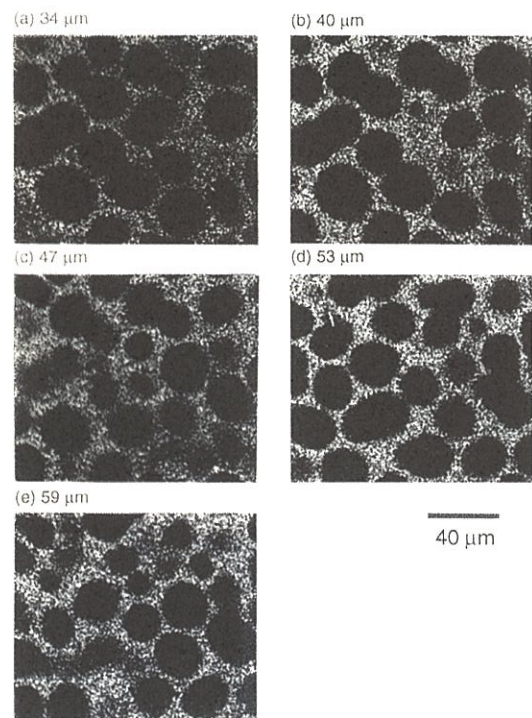


図3 荷電コロイド粒子（直径 $0.12\mu\text{m}$ ）は少数相（粒子濃度 $0.10\text{vol}\%$ ）であるにもかかわらず周辺に存在する多数相である水を吐出し自らはネットワーク状の連続体となる。これは動的非対称系の特異な構造形成の一例である。写真はずり変形を印加し粒子分散状態を均一化したのち60日後に発現した粒子集合構造をレーザー走査共焦点顕微鏡で観察している。明るい少数相の中に粒子が含まれ、暗い相は水のみから成る。

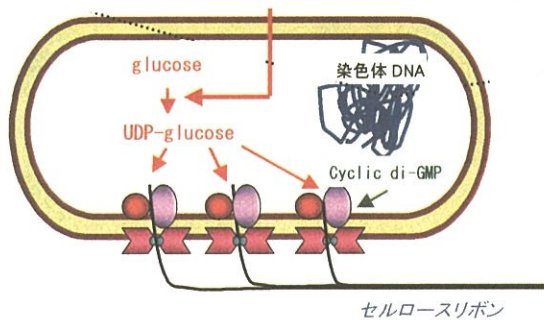
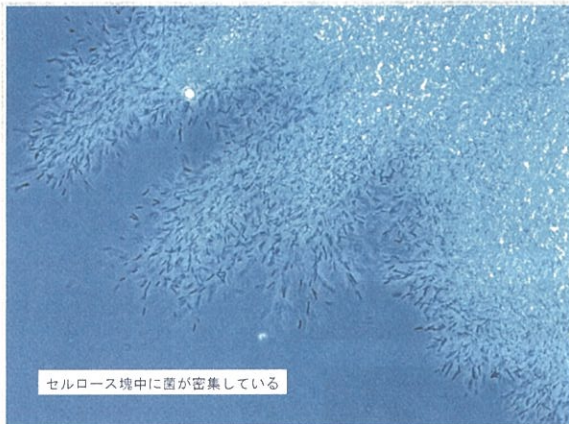


図4 特異な場での化学反応と合成例。酢酸菌は、その内部で酵素を合成し、その細胞膜（脂質二分子膜）中にこれを配列する。菌の内部で合成されたUDP-グルコースがこの酵素によりセルロースに重合され、重合生成したセルロース分子集合体はセルロースIのフィブリル（セルロースリボン）となり菌体を覆う。菌体は分裂・増殖を繰り返しながらセルロースフィブリルを生産しつづける。

度2000~4000のセルロースを合成する。更に合成されたセルロース分子は、細胞の近傍で集合し直径が約10nmのマイクロフィブリルを形成する。マイクロフィブリルはさらに集合し、図に示されたセルロースリボン（直径約50nm）となる。このように酢酸菌は自ら合成し、秩序形成した多量のセルロースI結晶から成るフィブリルの中に存在し、分裂・増殖する。新たに発生した酢酸菌は更にセルロースの合成と増殖を行う。この様な特異な場でのセルロースの酵素重合と分子集構造形成機構の解明は、極めて魅力的で挑戦的な非平衡開放系の秩序形成の問題と考えられ、中性子小角散乱を利用した研究が期待される。

ナノ反応容器、ナノ反応場は多彩である。高分子混合系、ブロック共重合体、ゲル、水/油/界面活性剤等がつくる様々な分子集合構造が、反応容器を提供する。また触媒を用いた高分子重合では重合が進むと触媒・高分子複合系が会合し反応容器を形成し、その後の分子集合構造の形成に影響を及ぼすことが考えられる。これらは化学/物理の接点に存在する未解決現象の一つである。またブロック共重合体中の精密重合によりブロック共重合体のより高度な精密制御が可能となる。

4.3 ナノ構造と局所機能

ナノ構造の中に局所機能を有する超分子を配列させることにより、この超分子の局所機能にコントロールされた化学反応、エネルギー移動を可能にすることができよう。上記酢酸菌に対しては、4つの酵素が局所機能を有する超分子である。またブロック共重合体の秩序構造を反応場に用い、秩序構造中に導入された金属イオンを、化学反応により、金属原子に還元し、ナノ金属微粒子を配列制御させることも可能となる。この種のナノハイブリッド材料を、オプトエレクトロニクス材料、センサー材料、燃料電池等へ応用することも考えられる。同様にこの反応場をバイオミネラリゼーションに利用することも可能であろう。

4.4 小角散乱装置の高度化

ソフトマターを特徴づける分子集合構造の時空変化の実場・実時間観察に重要な SANS-J スペクトロメーター、及び2結晶型超小角散乱 (PNO) の高度化を推進する。前者に関しては集光素子の設置、偏極素子の導入、高い q-range 用の2次元カウンターの併設及びスピナナライザーの設置、高検出効率・高分解能2次元カウンターの導入等により、時間分解能を1/10に、波数分解能を10倍に高度化することを検討したい。後者については、新しい結晶カットの導入、検出系のタンデム化を図り、より高感度に、より効率よい測定を可能にしたい。