

氏名	柳瀬 慶一
学位の種類	博士 (工学)
学位記番号	甲 第711号
学位授与の日付	平成31年3月20日
学位授与の要件	信州大学学位規程第5条第1項該当
学位論文題目	The interplay of mesoscopic structural and dynamic fluctuations and macroscopic properties in soft materials. (ソフトマテリアルが示すメゾスコピック領域の構造揺らぎ及びダイナミクスとマクロ物性の相関)
論文審査委員	主査 准教授 佐藤 高彰 副査 教授 村上 泰 副査 准教授 服部 義之 副査 准教授 新井 亮一 副査 准教授 城田 秀明 (千葉大学)

論文内容の要旨

本論文では、温度応答性高分子・二鎖型カチオン性界面活性剤・天然球状蛋白質などの多様なソフトマテリアルが示すメゾスコピック領域の構造揺らぎとダイナミクスが、相挙動のようなマクロ物性にどう関わり、どのように波及するか特に注目した。イオン及び溶質分子と溶媒分子の協同的ダイナミクスを含む広義の意味におけるソフトマテリアル群のメゾスコピック構造を調べ、ミクロ物性とマクロ物性の接点の理解を格段に向上させるべく、主に小角・広角 X 線散乱法とマイクロ波・ミリ波領域の誘電分光法を用いて行った実験的研究の成果を述べている。

第一章では、温度応答高分子やゲル・二分子膜・蛋白質間相互作用など柔らかい系に関する先行研究をまとめ、本研究の位置づけと目的を示した。第二章には散乱・分光実験の装置・測定手法・分析法や理論的背景に関して説明した。

第三章では、代表的な温度応答性高分子である poly(*N*-isopropylacrylamide)(pNIPAm)の水溶液が温度変化によって示す相転移の微視的側面について、特に、密度揺らぎの空間スケールがスピノダル温度に向けて発散する現象である臨界挙動と高分子鎖の水和状態の関わりに注目して、構造物性と分子ダイナミクスの見地から論じた。溶液中のランダムコイル状高分子によって生じる密度揺らぎの特徴的空間スケールと振幅が増大する臨界挙動を散乱法によって追跡し、pNIPAm 溶液が高分子リッチ相と溶媒リッチ相へミクロ相分離を示唆する相関長の発散と高分子鎖の脱水和が強くカップリングしていることを実験的に示した。さらに、高分子鎖内の原子間距離分布(動径分布)の第一極大に相当する主要なピークよりも低散乱ベクトル側に現れる pNIPAm に特有の干渉性ピークが、pNIPAm のグロービュール状態に固有の密度揺らぎに由来すること、一般にランダムコイル状態の高分子鎖のみが存在すると考えられていた低温一相領域においても、ミクログロービュールが形成されていることを見出した。一般的な秩序変数である密度に加えて、このミクログロービュールの局所数密度が相を支配する新たな秩序変数と見なすことが出来ることを指摘し、メソ構造とマクロ物性の接点に関する理解を進展させた。また、既往の散乱研究で懸案となっていた溶媒の同位体効果が溶液中の pNIPAm の臨界現象に与える影響についても定量的な見解を与えた。

第四章では、二鎖型カチオン性界面活性剤が水中で形成するラメラゲルに対する無機塩添加によって誘起される劇的な流動性変化と、その背後にある膜間相互作用と膜界面での対イオン揺らぎの変化の相関を論じた。工業的には、無機塩は、二鎖型カチオン性界面活

性剤分散液に対する粘度調整剤として知られており、柔軟材基剤の調整等に重要な役割を果たしている。本研究では、微量の無機塩添加によって、ラメラゲル層間に保持されていた大量の溶媒水を膜外に放出されることで、 α ゲル-多重層ベシクル転移が起こることを明らかにした。膜近傍での対イオン揺らぎを反映する誘電緩和強度の塩濃度依存性を Grosse 理論に基づく解析した結果、この転移に際し、分散液の導電率が鋭い増大を示すだけでなく、[膜界面での表面導電率]/[バルク導電率]の値が分散液粘度の減少とカップルして著しく増大することを見出し、水相の不連続相から連続相への変化を反映していることを示した。この α ゲル-多重層ベシクル転移は、疑似的な unbound-bound ラメラ転移のように見なすことが出来るが、この転移を引き起こす膜間引力と膜間相互作用ポテンシャルの極小は、近距離力であるファンデルワールス引力では説明できない。Modified Caillé 理論に基づいた膜間相互作用の分析から、膜の波打ち揺らぎに起因する秩序性の乱れを定量評価し、得られた正味の膜間斥力の塩濃度依存性を求めることで、膜間に中長距離の親和的相互作用を考慮する必要があること、強い斥力相互作用を及ぼすと考えられている水和斥力は膜の波打ち揺らぎの抑制に寄与しないことを示した。また、分光学的に界面活性剤が水中で形成するラメラゲルや多重層ベシクル系における水和効果を議論する際には、イオンや膜界面への真の水和効果に加えて、膜間やベシクル内部の水相に閉じ込められた水が感じる内部電場が小さくなる効果(分極解消効果)を考慮する必要があることを指摘した。

第五章では、天然球状蛋白質の一種である牛血清アルブミン(BSA)の溶液中における分子間相互作用を調べ、蛋白質濃度及び溶媒イオン強度の効果を論じた。BSA は、ヒト血清アルブミン(HSA)の類型の蛋白質であり、生体内で血液の膠漆浸透圧維持及び水に不溶の物質の運搬の機能を担っている。広帯域誘電緩和分光法を用いて得られた BSA 水溶液の誘電スペクトルから、BSA 回転拡散過程の緩和強度の濃度依存性を評価し、BSA 分子の実効的雙極子モーメントが蛋白質濃度の上昇と共に減少することを見出した。この事実によって、BSA 分子が分子全体の雙極子能率を打ち消すような分子間配向を好むことが明らかとなり、散乱データの解析に通常用いられる等方的なポテンシャルモデルを本系に適用することは必ずしも正しくないことが示唆された。そこで、濃度で規格化した散乱強度を希薄系の測定で得た散乱強度で除することにより、実験的構造因子 $S(q)^{\text{eff}}$ を求め、得られた $S(q)^{\text{eff}}$ に逆 Fourier 変換法を適用することで、相互作用ポテンシャルモデルの仮定を排して、タンパク質分子間の空間相関を反映する実験的な二体相関関数 $g(r)^{\text{eff}}$ を得た。この $g(r)^{\text{eff}}$ を用いた蛋白質重心間距離や配位数の溶媒イオン強度及び溶質濃度依存性の分析から、高イオン強度溶媒中では最近接 BSA 分子の重心間距離は、BSA 濃度にほとんど依存せず、配位数のみが濃度に比例して増加すること、低イオン強度溶媒中では、逆に、配位数はほぼ一定で、重心間距離が近似的に BSA 濃度の $-1/3$ 乗に比例して減少すること、すなわち、配位殻サイズのみが濃度増加に伴い収縮することを明らかにし、溶媒イオン強度を鋭敏に反映した BSA 分子の配位殻構造と分子の充填機構を提唱した。

第六章では、本論文の総括を行い、本研究の拡張と発展に対する今後の展望を述べた。