生体高分子の形態緩和

—音波物性を中心として—

和 田 八 三 久*
中 島 春 彦
東京大学
工 学 部

1. はしがき

蛋白質、核酸等、生体高分子のモデル物質としてのポリペプチドは溶液状態でも、その環境によって分子はヘリックスの形態をとり、環境が変化すると可逆的に random なコイルの形態にかわる。このヘリックス・コイル転移の性格は、その平衡状態の性質としては、かなり多くの理論的・実験的研究が積み重ねられてきた。すなわち、与えられた外部変数（温度、圧力、pH その他溶媒の性質）の関数として、ヘリックス分率や分子の形態などの統計的平均値や、そのまわりのゆらぎの大きさなどについての研究はかなり多い。しかしこれに対して、この転移の動的性格、すなわち、ゆらぎの時間的性質、あるいは外部変数が時間的に変化したときの平衡の移動の動力学等については、最近若干の理論的・実験的研究があらわれ始めたに過ぎない。この小文ではこの問題について、特に音波の緩和現象との関係について、従来の研究者の仕事に私共の研究室の仕事をも併せて紹介したい。しかし、何分にもこの種の研究はまだ開始されたばかりで、本文の内容もかなり序説的性格のものであることをあらかじめお断りしたい。

一般にこのような動力学の研究方法としては、NMR のように、ゆらぎの時間的性質を直接観測する passive な方法と、粘弾性、誘電性などのように外から刺激を与えてその応答の緩和現象を見る active な方法とがある。後者をさらに分類すると、系に階段的刺激（あるいはパルスの刺激）を与えて、応答の過渡特性を見る方法（transient method, 各種のジャンプ法など）は、主として長い時間スケールの観測として用いられる。もう一つは誘電緩和、音波緩和のように正弦的刺激

応答の関係をしらべる方法¹⁾ (dynamic method) で、その周波数を变化することによって 10sec 程度以下 10^{-10} sec 程度にまで広い時間スケールをおおうことが可能である。Passive な方法は分光学的方法とでもいべきもので、スペクトル線（一般に系と刺激との共鳴的相互作用によって生ずる）の周波数解析から、ゆらぎの時間的性質を知る方法で、一般にもっとも短い時間スケールに対応する。

音波の方法は、本質的には力と変位の測定に帰着するが、高分子の稀薄溶液を対象として考えると、横波のばあいには 10^{-2} Hz から数 MHz 程度の周波数域、縦波のばあいには 10kHz から 1GHz 程度が、現在の測定技術あるいはその若干の改良によって可能性のある周波数域である。横波の方が縦波より低い周波数域に適する。前者は溶液中の波の減衰が大きく、試料量が制限されたばあい、（周波数が高いほど単位長あたりの減衰が大きいから）縦波ではあまり低周波の測定は難しく、逆に横波ではあまり高周波の測定は難しい。

2. 音波と緩和現象¹⁾

音波現象に必ずしも親しんでおられない読者のために、以下に音波の縦和現象について若干解説をしよう。

等方体中の音波としては縦波と横波とがある。縦波においては、物質は波の進行方向に伸縮するがそれと直角方向には歪まない。したがって縦波中で物質は体積変形とずり変形とを同時に受けることになる。これに対して横波では物質はずり変形のみをする。体積弾性率 K^* (圧縮率 $\beta^*=1/K^*$)、ずり弾性率 G^* を用いると、複素量としての音速 u^* は（一般に音波の位相速度を u 、吸収係数を α とすると $1/u^*=1/u-i\alpha/\omega$ と定義される） $u^*=\sqrt{M^*/\rho}$ で、縦波のばあい $M^*=K^*+4G^*/3$ 、横波のばあい $M^*=G^*$ である。 $M^*=M'+iM''$ とおき、 M' を貯蔵弾性率（あるいは単に弾性率）、 M'' を損失弾性率という。 M^* の代

Acoustic Relaxations in Biopolymer Solutions;

* Yasaku WADA and Haruhiko NAKAJIMA: Department of Applied Physics, Faculty of Engineering, University of Tokyo.

りに複素粘性率 $\mu^* = M^*/i\omega$ を用いることもある。
 $\mu^* = \mu' - i\mu''$ とすると $\mu' = M''/\omega$, $\mu'' = M'/\omega$ である。

本文で扱う高分子稀薄溶液のばあいには, $K' \gg G'$, $(\alpha_1 \mu_1/\omega) \ll 1$, であるから (以下添字 l は縦波, t は横波を表わす), 縦波については

$$u_l^2 = \frac{K'}{\rho} = \frac{1}{\rho\beta'}, \quad \alpha_l = \frac{\omega^2}{2\rho u_l} \left(\kappa' + \frac{4}{3}\eta' \right) \quad (1)$$

と近似して差支えない。もちろん音波は断熱過程であるから K' , β' , κ' ($\kappa' = K''/\omega$, 体積粘性率) はすべて断熱量であるが, ずりに関する量 η' ($\eta' = G''/\omega$, ずり粘性率) については断熱と等温の区別はない。しかし溶液中の横波については逆に $(\alpha_t \mu_t/\omega)$ は 1 に近い量で G' より $G'' = \omega\eta'$ の方が大きい。したがって横波は進行する波動というより, むしろ熱伝導の波, 導体中の電磁波のような拡散波となるから, 速度, 吸収係数というより, 媒質中のずり応力とずり歪速度との比 (音波インピーダンス) z^* として記述する。 z^* は溶液中で固体を振動させたとき, 固体の受ける力として測定できる。一般に音波インピーダンスは $z^* = \rho u^*$ であり, 横波のばあい複素ずり粘性率 $\eta^* = G^*/i\omega$ を用いて,

$$z^* = \rho u^* = \rho \left(\frac{G^*}{\rho} \right)^{1/2} = (i\omega\rho\eta^*)^{1/2} \quad (2)$$

あるいは $z^* = R + iX$ とおくと

$$\omega\rho\eta'' = R^2 - X^2, \quad \omega\rho\eta' = 2RX \quad (3)$$

以上は音波の特性的な量と, 物質の粘弾性率との一般的関係であるが, 次に緩和現象のあるばあいのこれらの量の性質について述べる。

緩和型の音波吸収のある系を考える。非平衡状態の系の自由エネルギー G は外部変数 x (たとえば応力, 温度など) の他に, 内部変数 ξ (たとえばヘリックス分率 θ) の関数である。 ξ の平衡値 $\bar{\xi}$ は, 与えられた x の下で G が極小になるように定められる。すなわち, $\bar{\xi}$ は x の関数である。さて, ξ が平衡値 $\bar{\xi}$ から少しはずれたとき, これが $\bar{\xi}$ に戻る関係を, 次のような式で表わされるとする。

$$\frac{\partial \xi}{\partial t} = -\frac{\xi - \bar{\xi}}{\tau} \quad (4)$$

これを緩和方程式という。 τ を緩和時間という。

さて, 音波現象では, 外部変数の一つ, たとえば

歪 x_1 が, 一定値を中心にして $\Delta x_1 \exp(i\omega t)$ と変化すると $\bar{\xi}$ もそれに従って変化するであろう。このようなときの ξ の変化を (4) 式から求めると, ξ の変化は x_1 の変化と必ずしも同位相に変化しないで, ある位相差を生ずる。そして, この ξ の変化が, 他の外部変数, たとえば応力 x_2 の変化をもたらす。このようにして, 歪 x_1 の変化と, 応力 x_2 の変化との関係が決まり, これが音波の伝播定数を定める。

x_1 の変化が充分ゆっくりで $\omega\tau \ll 1$ のとき, ξ は常に平衡値 $\bar{\xi}$ をたどるが, $\omega\tau \gg 1$ のときには, ξ は x_1 の変化に応じきれず, 常に一定に保たれる。その中間の状態では, ξ の変化は x_1 の変化より位相が遅れる。すなわち, $\omega\tau = 1$ の近傍が緩和周波数域になる。

物質の弾性率 M は $(\partial x_2/\partial x_1)$ で表わされる量であるが, $\omega\tau \gg 1$ のときの M の値 M^∞ は $(\partial x_2/\partial x_1)_1$ で表わされ, 瞬間弾性率と呼ばれる。一方, $\omega\tau \ll 1$ のときの弾性率 M^0 は平衡弾性率と呼ばれ, $(\partial x_2/\partial x_1)_A = 0$ にあたる。ここに A は親和力で, $A = -(\partial G/\partial \xi)$ で与えられ, 平衡状態では $A = 0$ である。 $\omega\tau \gg 1$ では ξ で表わされる内部反応機構が脱落 (凍結) する。 $M^\infty > M^0$ で, 一般に中間の周波数の弾性率は複素数で表示され,

$$M^*(i\omega) = M^0 + (M^\infty - M^0) \frac{i\omega\tau}{1 + i\omega\tau} \quad (5)$$

と書ける。 $\delta M = M^\infty - M^0$, あるいはそれを無次元化した量

$$r = \frac{\delta M}{M^\infty} \quad (6)$$

を緩和強度 (relaxation strength) という。

溶液中の横波のばあいには複素ずり粘性率で示すと,

$$\left. \begin{aligned} \eta'(\omega) &= \eta_0 + \delta G \frac{\tau}{1 + \omega^2\tau^2}, \\ \eta''(\omega) &= \delta G \frac{\omega\tau^2}{1 + \omega^2\tau^2} \end{aligned} \right\} \quad (7)$$

ここで η_0 は $\omega\tau \gg 1$ のときのずり粘性率で, limiting viscosity と呼ばれるものであるが, 稀薄溶液のばあい, 大体, 溶媒の粘性率に等しい。

縦波の吸収係数 α_l について, 緩和現象による κ' の増分のみを書けば (1) より

$$\Delta\alpha_l = \frac{\omega^2}{2\rho u_l^2} \Delta\kappa' = \frac{\omega^2}{2\rho u_l^2} \delta K \frac{\tau}{1 + \omega^2\tau^2} \quad (8)$$

3. 生体高分子稀薄溶液の横波音波の緩和現象

前節で述べたように、音波現象に現われてくる緩和現象は、その系の中にある反応（広義の）があって、その反応が音波と結合を持つことによって起こる。具体的にいえば、その反応を記述する座標（内部変数） ξ の平衡値 $\bar{\xi}$ が（あるいは反応の平衡定数 K が）、圧力（あるいは容積）かまたは温度に依存するとき、体積変化の波（縦波）の緩和現象として観測される。これは縦波音波は断熱過程（エントロピー一定）なので、圧力と温度とが共に変化するからである。 $\bar{\xi}$ が主に圧力に依存して起こる緩和を体積緩和、温度に依存して起こる緩和を熱緩和という。もちろん、現実の反応は両方の性格をもつばあいが多い。一方、 $\bar{\xi}$ がずり歪速度によって変化するとき（もっとも簡単な例として、分子の配向など）、横波の音波緩和として観測される。もちろん縦波もずり歪を含むから、横波に現われる緩和はすべて縦波にも起こるが、その逆は成立しない。横波では熱緩和は観測されない。

さて本節では、ポリペプチドの稀薄溶液のような、ヘリックス・コイル転移をし得る高分子の稀薄溶液について音波緩和現象を観測したとき、そこに観測される可能性のある反応を考えて見よう。先ず、より簡単な横波のばあいを考えて見る。

(1) ヘリックス分子の配向の緩和

ヘリックス・コイル転移の可能な高分子は、適当な環境（例えばヘリックス溶媒）の下ではヘリックスを作っている。このような系にずり歪速度を与えると、棒状分子の配向分布の平衡が、横波の緩和現象として観測されるであろう。棒状分子の配向の緩和については Kirkwood-Auer の理論がある。結果のみを示すと、

$$\eta^* = \eta_0 + \frac{cRT}{M} \left[A\tau + \frac{B\tau}{1+i\omega\tau} \right] \quad (9)$$

$$\tau = K(\eta - \eta_0)M/cRT$$

ここに c は高分子の濃度、 M は分子量、 η は定常ずり粘性率（ $\omega \rightarrow 0$ のときの η' の値）で、 $A=1/5$, $B=3/5$, $K=5/4$ である。

実際にヘリックス溶媒中のポリペプチドについてこの理論が適合するかどうかを定めた実験は、高周波域で田中らによって、ポリ γ -メチル-D-グルタマート（ $M=129,000$ ）のクロロホルム溶液（30°C）について

40kHz で行なわれている。それによると濃度の大きい所（0.5g/100ml 程度）では理論との一致は悪く、むしろ後述するコイル状分子に対する Rouse 理論の結果に近いが、濃度 $\rightarrow 0$ の外挿値はかなりよく Kirkwood-Auer の理論と一致する。また、低周波域では Tschoegl-Ferry によってポリ γ -ベンジル-L-グルタマート（ $M=345,000$ ）の m -メトキシフェノール溶液（1%, 25°C）について測定されているが、結果は Kirkwood-Auer 理論と Rouse 理論の中間になる。やはり濃度が十分に薄くないためと考えられている。

(2) コイル状高分子の形態の緩和

random-coil 状の高分子の稀薄溶液のずり粘弾性は、高分子粘弾性のもっとも基礎的問題として、古くから研究の対象となってきた。ここでそれを紹介する必要は全くないと思うが、高分子を submolecule に分割し、一つの submolecule をエントロピーばねと抵抗球におきかえる Rouse モデルに対する理論では

$$\eta^* = \eta_0 + \frac{cRT}{M} \sum_p \frac{\tau_p}{1+i\omega\tau_p}, \quad \tau_p = \frac{K_p(\eta - \eta_0)M}{cRT} \quad (10)$$

分子をすぬけとする Rouse 理論で $K_p=6/\pi^2 p^2$ であるが、同じモデルに対して抵抗球による流れの乱れのための相互作用を考慮すると K_p の値が若干変化する。Rouse 理論およびその発展としての Zimm, Tschoegl, Pitsyn の理論等はポリスチレンその他の flexible な合成高分子について実験とのかなりよい一致を示す。ポリペプチドのコイル状態についての直接の実験はないが、理論と実験とが大きく違うことは期待し難い。しかし高分子電解質のばあい、クーロン力のずり粘弾性に対する効果があるかもしれない。

(3) ヘリックス・コイル転移域

さて、(1)(2)では二つの簡単な極限のばあいについて述べたが、この中間域、すなわち分子が一部ヘリックスで一部コイルであるばあいはどうであろうか。このばあいのずり粘弾性理論は現在までなく、ここでは両方の延長として考えを進めてみよう。Kirkwood-Auer の緩和時間（以下 τ_{KA} と書く）と、Rouse の緩和時間（以下 τ_R と書く。このばあい緩和時間の分布があるが、 η^* にもっとも大きな寄与をするのは $p=1$ の最大緩和時間であるから、これで代表させる）とを比較すると

$$\tau_{KA} = \frac{5}{4} \frac{(\eta - \eta_0)M}{cRT}, \quad \tau_R = \frac{6}{\pi^2} \frac{(\eta - \eta_0)M}{cRT} \quad (11)$$

であり、両者は共に $(\eta - \eta_0)$ に比例し、その比例定数はほとんど同じである。このことは、中間の状態も含めて全体の領域で、分子の配向・形態変化による緩和時間 τ_A は $(\eta - \eta_0)$ の変化と比例すると考えてよいことを示すものである。³⁾ 一般に緩和時間は粘性抵抗 $(\eta - \eta_0)$ と復元力 kT との比で表わされるものである。

ポリペプチドの溶液の η はその 1 例を図 2 に示すように、ヘリックス状態で大きく、転移域で急激に減少して極小になり、次いでやや増大してコイル域ではほぼ一定になる。 τ_A の変化もまたこれと平行しているであろう。

しかし、以上の考察は、極めて重要なことを見落している。すなわち、ヘリックス・コイル転移の可能な高分子では、その中で helix 部分と coil 部分との間に平衡が成立していて、そのずり粘弾性緩和は単にこの平衡を凍結して分子の配向分布の変化、および形態変化を考えるだけでは不十分で、このヘリックス・コイル平衡（以下 h-c 平衡と書く）がこれと結合していることを考えに入れなくてはならない。たとえば、もっとも簡単に分子の全長を考えても、h-c 平衡がコイル側に移動すれば分子の全長は長くなり、これは形態に変化を与える。すなわち h-c 平衡の平衡定数はずり速度によって変化する。

しかし、現在ではまだこの h-c 平衡まで考慮した高分子の粘弾性理論はないので、h-c 平衡のみの緩和現象、すなわち分子の形態を凍結して一次元結晶のように考えたとき、これに外力（h-c 平衡の定数を変化させる要因）が働くときの緩和現象をしらべることによって満足することにしよう。^{4~6) 23)} この種の緩和現象の理論的考察は Schwarz、郷らによってなされている。

Zimm-Bragg のモデルにしたがって高分子をヘリックス単位 (h) とコイル単位 (c) との一次元のつながりとする。反応の素過程として次の三つを取る。

- (a) ヘリックスの生長 $cch \xrightleftharpoons[k_B]{k_F} chh \quad (k_F = s k_B)$
- (b) ヘリックスの核生成 $ccc \xrightleftharpoons[\gamma_H k_B]{\sigma \gamma_H k_F} chc$
- (c) コイルの核生成 $hhh \xrightleftharpoons[\sigma \gamma_C k_B]{\gamma_C k_F} hch$

ここで、c 単位の統計的重率を 1 としたとき、h につづく h のそれが s 、c につづく h のそれが σs と取られている。全体のヘリックス分率 θ の緩和を考える。もっとも単純なばあいとして、鎖端の効果を無視し、か

つ $\gamma_H, \gamma_C \ll 1$ とする近似で、平均の緩和時間 τ_B （ここで平均とは $1/\tau$ についてそれぞれの緩和強度の重みをつけた平均、 $1/\tau_B = \sum_i \left(\frac{\delta M_i}{\tau_i} \right) / \sum \delta M_i$ ）として

$$\frac{1}{\tau_B} = k_F \{ (s-1)^2 + 4\sigma \} \quad (12)$$

を得る。⁴⁾ $s=1$ のとき、すなわち転移域の中心で τ_B は極大になる。これは $s=1$ のときヘリックスとコイルの生長速度は等しくなるから、ゆらぎによって θ が平衡位置からずれた時の復元がもっとも速くなることを示している。（一般に臨界点、転移点で緩和時間が極大になると同種の現象である。）この極大値を τ_{max} とすると、

$$\tau_{max} = \frac{1}{4k_F \sigma}, \quad \tau_B = 4\tau_{max} \bar{\theta}(1-\bar{\theta}) \quad (13)$$

Schwarz は鎖端の効果についても議論している。郷は τ の平均値でなく、四つの緩和時間を数値計算しているが、いずれも $s=1$ ($\bar{\theta}=1/2$) のとき極値になる。⁵⁾

(13)において $\sigma=10^{-4}$ （この値は h-c 転移のするどさから平衡論によって知られる）、 $k_F=10^{10} \sim 10^{11} \text{ sec}^{-1}$ （水素結合の寿命の逆数）とすると $\tau_{max}=10^{-6} \sim 10^{-7} \text{ sec}$ 程度となる。

図 1 は h-c 平衡を凍結したときの粘弾性緩和時間 τ_A と h-c 平衡の緩和時間 τ_B とを模式的に画いたものである。前者は強く分子量に依存し、後者は依存しないから、両者の大小関係は分子量によるが、通常用いられる $M.W.=10^5$ 程度のポリペプチドのばあ

図 1. Helix-Coil 転移をする高分子溶液のずり変形に対する緩和時間。 τ_A : 配向形態変化によるもの。 τ_B : h-c 転移によるもの。値は図 2 のばあいについて推定したもの。

い、転移域でも τ_A の方がかなり大きくなるものと期待される。そしてこのようなばあいには、 τ_A と τ_B ¹³⁾ とが分離して二つの緩和域になる。

4. 生体高分子稀薄溶液の縦波音波の緩和現象

音波が縦波のばあい、前に述べたようにずりの成分をもつから、前節に述べた横波で期待される緩和現象はすべて同様に期待できる。事実、コイル状高分子の形態緩和については縦波のばあいにも若干の係数を別として横波と同様に起こるという直接の理論もある。

しかし、縦波では体積変化があり、さらに温度変化もあるから、横波になかったことが種々期待される。前節の(3)の h-c 平衡の緩和も縦波のばあいには高分子の形態変化を通してのみならず、平衡移動に伴う溶媒と高分子の相互作用の変化を通して観測される可能性がある。h 単位が c 単位に変わると、分子内水素結合が切れるから、自由になった NH や CO に溶媒分子が水素結合をし、そのために系全体の体積が収縮するであろう。このような体積変化に伴う音波吸収はもちろん縦波特有のもので、そのための吸収係数の増分 $\Delta\alpha_i$ ¹⁾ は、体積緩和の一般式により

$$\Delta\alpha_i = \frac{r}{2u_i} \frac{\omega^2 \tau}{1 + \omega^2 \tau^2}, \quad r = \frac{\rho u_i^2}{RT} \frac{(\Delta V)^2}{V} \cdot \frac{K}{(1+K)^2} \quad (14)$$

ただし溶媒分子として溶媒和している状態と、していない状態の二つのみを考え、(two state model)、二つの状態での体積の差を ΔV (モルあたり)、 V は溶媒のモル容積、 K は二つの状態の間の平衡定数で両者の自由エネルギーの差を ΔG とすると $K = \exp(-\Delta G/RT)$ 。h→c の反応で高分子の形態変化もまた ΔV 、 ΔG に寄与するならば、これも上式に含める。

さらに縦波のばあいには次のような各種の緩和現象が期待される。() の番号は前節から通してつける。))

(4) コイル状高分子の Submolecule 内の形態緩和
ポリスチレン等の稀薄溶液の 10MHz 域での縦波音波吸収を測定すると熱緩和と考えられる緩和現象がある。Bauer はこれは高分子の submolecule 内部の極めて局所的な分子内部回転によるものとして説明している。この種の緩和は生体高分子でもコイル部分には存在する可能性がある。

(5) 解離平衡緩和 (体積緩和)

PGA のような解離する側鎖をもつばあいには、こ

の解離平衡の緩和による音波吸収が存在するであろう。低分子電解質水溶液のばあい、この解離平衡による緩和は強電解質では未解離分子がほとんど存在しないから(14)式の K が極めて小さく、緩和強度 r が小さい。むしろあまり解離度の高くない弱電解質で顕著である。たとえば、 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$ のばあい、数 10 MHz 域に大きな緩和を示す。PGA のばあいのように pH の変化によって側鎖の解離度を変化し、それに伴って h-c 転移が生ずるようなばあい、測定周波数によっては転移域の近傍で 7) の種の緩和が生ずる可能性は十分にある。

5. 生体高分子稀薄溶液の誘電緩和

誘電緩和は電界の刺激に対する分極の応答の緩和現象である。ある反応が誘電緩和として観測されるためには、その平衡定数が電界によって変化し、その反応の進行が分極の変化をもたらすとき起こる。ポリペプチドは主鎖も大きな双極子モーメントをもち、PGA、PBLG 等では側鎖も双極子をもつ。ヘリックス状態で棒状分子全体が大きな双極子をもち、これら配向による誘電緩和のあることは、和田らの研究などで明かにされている。たとえば、和田らによれば PBLG ($M=180,000$) のジクロロエチレン溶液のばあい、1kHz 近傍に緩和域がある。コイル状態でもこの種の高分子は主鎖の形態変化による誘電緩和 (これは緩和時間が分子量に依存する低周波モード誘電緩和と、分子量に依存しない高周波モード誘電緩和とに分かれる)^{9~11)} の他に、側鎖の配向による緩和もあるであろう。

このような極性高分子特有の誘電緩和にさらにわれわれは h-c 平衡の変化をも取り入れて論じなくてはならない。誘電緩和と反応との結合は Schwarz¹³⁾ によって議論されている。もし反応によって双極子の変化が起こるとき、反応を凍結したときの配向形態変化の緩和時間 τ_A が反応 (今のばあい h-c 転移) の緩和時間 τ_B より十分長ければ、 τ_A と τ_B とに分離した二つの誘電緩和が期待される。

h-c 平衡の緩和は、高分子が極めて多くの unit のつながりである以上、3 節(3)に述べた Zimm-Bragg モデルによって論じて、極めて広い緩和時間の分布をもつであろう。(たとえば 3 節(3)のヘリックス成長の素過程のみを考えると、 $\tau = 1/(k_F + k_B)$ は 10^{-10} sec 程度の極めて短いものである。)これらの各種の“モード”の中には、分子全体のヘリックス含量 θ の変化に寄与するものもあるが、寄与しない局所的モードも

ある。横波音波の緩和に寄与するものは、(少なくともそれに強く寄与するものは) θ の変化に強く影響する“長波長”モードであろう。このことは Rouse 理論でも η^* への寄与はもっとも長い緩和時間のモードが最大で、これは分子全体の同位相の運動に対応していることから分かる。Schwarz の理論のように θ の緩和として h-c 平衡の緩和を考えると、このような長波長モードが主体になる。したがって Schwarz の理論から得られる τ_B は、横波音波緩和から実験的に求められるものに対応している。これに反して NM R など分子の極めて局所的なゆらぎで定まる物理量から得られる緩和時間は、Schwarz の理論とは対応せず、はるかに短いものとなって少しも差支えない。

6. 実験結果

h-c 転移域の音波緩和、誘電緩和のデータについて調べてみよう。先ずもっとも現象の単純なばあいとして、著者ら¹⁴⁾によって得られた横波粘弾性のデータを図2にあげる。試料は PGA ($M=1.55 \times 10^5$) の1%溶液で、溶媒は水 (NaCl 0.2M)-ジオキサン混合液である。転移域で η' , η'' とともに極大になる。これはここで τ が極大になれば(7)式から一般に期待されることである。 η' と η'' とから(7)式を用いて(すなわち単一緩和として) τ を見積ることができる。 τ_{max} は 10^{-6} sec となる。この領域で周波数を変えて測定する

図2. PGA ($M.W.=155,000$) の水 (NaCl 0.2M)-ジオキサン溶液 (2:1) (濃度1%) の複素ずり粘性率 (113 kHz). 30°C. 上の曲線は定常ずり粘性率

と、単一緩和と仮定しなくとも τ が求められる。まだ実験は十分でないが、このようにしても上と同様に $\tau=10^{-6}$ sec 程度の値が得られている。

図3. Poly(L-glutamic acid) の水溶液 (0.2M NaCl) (濃度 1.5~1.8 g/100cc, $M.W.=0.94 \times 10^5$) の縦波音波吸収 $\Delta\alpha$ (溶媒からの増分) を周波数 ν の2乗で割ったもの¹⁵⁾。

図4. Poly-L-ornithine の水 (0.2モル NaCl)-メタノール (85/15) 溶液 (25°C $M.W.=0.94 \times 10^5$, 濃度2%) の縦波音波吸収。縦軸は吸収の増分に波長をかけたもの。白丸は pH=11.38 (転移域の中心), 黒丸は pH=10.43 (ヘリックス分率0.12程度)。破線は単一緩和としての測定値の外挿¹⁶⁾。

縦波による測定は Zana^{15,16)}, Hammes^{17,24)} ら, 安永¹⁸⁾ らによって行なわれている。結果の一つを図3に示す。試料は PGA で溶媒は水 (NaCl 0.2M) であるから、転移点が図2より低 pH 側にずれているが、転移点 pH=5.1 の所に吸収 $\Delta\alpha$ の極大がある。極大値は周波数の増加と共に減少し、周波数が 99.6MHz ではこの極大は消えてしまう。Zana¹⁶⁾ はこのデータから単一緩和として(8)式を用いて、 $\tau_{max}=1.1 \times 10^{-6}$ sec としているが、この3点だけで τ を定めるのはかなり危険である。もっと低周波の実験が望まれる。吸収の太

きさから(14)式によって ΔV を見積ることができるが、このとき K の値が必要で、これは k_F すなわち τ_{max} の値を用いる。上述の τ_{max} を用いると $\Delta V = 0.3 \text{ cm}^3/\text{モル残基}$ となる。もしこれを水素結合の切れることによる水和の変化に帰するならば、密度等の測定から $\Delta V = 1.1 \text{ cm}^3/\text{モル残基}$ でなくてはならない。Hammesらのデータ(図4)も上記と似ている。poly-L-ornithine の水溶液で τ も緩和強度も転移域の中心で極大となり((14)式で $K=1$ となるため)、 $\tau_{max} = 1.7 \times 10^{-8} \text{ sec}$ 、また $\Delta V = 0.6 \text{ cm}^3/\text{モル残基}$ となる。4節に述べたように、縦波測定では θ の緩和と以外の緩和もあり、これらのデータが θ 自身の緩和時間か、より局所的なものか、さらに低周波の測定が望まれる²⁵⁾。

誘電緩和の測定例として図5に Schwarz らのデータをあげる。試料 PBLG ($M=380,000$) で溶媒はジクロロエチレンとジクロロ酢酸との混合液で、高分子濃度は3.4%である。溶媒の分率をかえると転移が起こる。図に見るように1MHz 近傍に誘電緩和がある。Schwarz らはこれが h-c 転移による誘電緩和を考えている。この緩和の強度と緩和時間を平衡状態のヘリックス分率 $\bar{\theta}$ に対して図示すると図6のようになり、 $\bar{\theta}=0.5$ の所で緩和強度も緩和時間も最大になる。 τ_{max} は $5 \times 10^{-7} \text{ sec}$ である。

図5. Poly (γ -benzyl L-glutamate) ($M.W. = 3.8 \times 10^5$) の EDC-DCA 溶液 (3.4 g/100cc) の誘電率 (溶媒からの増分) の周波数変化。図中の数字は平衡ヘリックス分率⁶⁾。

図6. 図5の $10^5 - 10^7 \text{ Hz}$ 域の緩和の緩和強度と緩和時間のヘリックス分率に対する変化⁶⁾。

以上の諸データはいずれも h-c 転移域で緩和時間の極大になるような緩和現象の存在を示している。そして極大の緩和時間は、もちろん試料 (高分子、溶媒) のみならず測定法 (刺戟応答の物理量の性質) によって異なるといえるが大略 $10^{-8} \sim 10^{-6} \text{ sec}$ 程度のものである。そして、これらのあるものは Schwarz らのいう θ の緩和時間と対応しているものと思われる。すでに述べたようにこの緩和時間はあくまで分子全体のヘリックス分率 θ についてのもので、分子内の一部の局所的な平衡に着目すれば、さらに短い緩和時間が観測され、あるいは理論的に導出されても差支えない。

1. 測定法

音波測定法の中、1MHz 以上の縦波の測定は通常パルス法で行なわれるが、10MHz 以上では光の Bragg 反射法²⁰⁾もよい方法である。1MHz 以下 10kHz までは残響法²¹⁾が用いられるが、試料が多量に必要である。横波測定法としては振り振動子法が一般であるが、試料が導電性であるから、振動子全体を浸すことは不可能で、その一部を浸して用いる。しかし、より広い周波数域 (20kHz—数 100kHz) での少量の試料 (10cc 程度)^{14, 22)} についての測定法としては振り波伝播法が有利である。

振り波伝播法は垂直に立てた丸棒中に、水晶振れ振動子により、振り波パルスを発射し、その反射波を同一振動子で受信して、反射波の減衰と位相を測定するものである。この方法によれば丸棒を試料液体中に入れておくと液体のずり音波インピーダンス z^*_e の実部 R は $R = \left(\frac{\rho V a}{2h} \right) \Delta A$ 、虚部 X は $X = \left(\frac{\rho V a}{2h} \right) \Delta B$ で

図 7. 振れ波伝播法のブロック図

求められる。ここで $4A$ は単位長当りのずり進行波の減衰, $4B$ はその位相変化, h は液深, α, ρ, V はそれぞれ棒の半径, 密度および音速である。(3) 式の関係があるから, $4A, 4B$ を測定すると, η^* が定まる。高分子の稀薄溶液の η^* の変化は極めて小さく, したがって反射回数を増加して測定可能なまでに, 減衰と位相変化を大きくさせる必要がある。

この方向に沿って筆者等が開発した測定器のブロックダイアグラムを図 7 に示す。反射回数は測定周波数, 溶液の粘度により 10~100 回の間で使用する。二つの異なる寸法の音響系により, 20kHz~300kHz を連続的に変化させて測定できる。試料量は約 10cc である。2 centipoise 以下の液体で精度は $\pm 1 \times 10^{-2}$ c.p. で, PG A, PBLG 等の 0.2~1.0% 溶液のヘリックスコイル転移に伴う η^* の変化を測定するのに適している。

文 献

- 1) 和田八三久: 音波物性, 共立出版 (1969)
- 2) 田中, 坂西: 高分子 17, 147, 954 (1968)
- 3) Y. Wada, H. Sakabe, M. Tomono: *Biopolymers*, 5, 887 (1967)
- 4) G. Schwarz: *J. Mol. Biol.*, 11, 64 (1965)
- 5) G. Schwarz: *Biopolymers*, 6, 873 (1968)
- 6) G. Schwarz, Seelig: *Biopolymers*, 6, 1263 (1968)
- 7) 小野, 岡野: 日本物理学会年会 (1969)
- 8) H. Hässler, H. J. Bauer: *Kolloid-Z.* 230, 194 (1968)
- 9) S. Takashima: *Biopolymers*, 1, 171 (1963)
- 10) S. Takashima: *J. Phys. Chem.*, 70, 1372 (1966)
- 11) H. Watanabe, K. Yoshioka, A. Wada: *Biopolymers*, 2, 91 (1964)
- 12) M. E. Bauer, W. H. Stockmayer: *J. Chem. Phys.*, 43, 4319 (1965)
- 13) G. Schwarz: *J. Phys. Chem.*, 71, 4021 (1967)
- 14) 中島春彦, 和田八三久: 高分子討論会予稿(東京, 1969)
- 15) R. Zana, S. Candau, R. Cerf: *J. Chim. Phys.*, 60, 869 (1963)
- 16) K. Saksena, B. Michels, R. Zana: *J. Chim. Phys.*, 65, 597 (1968)
- 17) J. J. Burk, G. G. Hammes, T. B. Lewis: *J. Chem. Phys.*, 42, 3520 (1965)
- 18) T. Yasunaga: paper presented at the Symposium on Acoustic Chemistry, Tokyo, Nov. 1955
- 19) H. Noguchi, O. Spirey: *J. Am. Chem. Soc.*, 88, 1621 (1966)
- 20) C. F. Quate, C. D. W. Wilkinson, D. K. Winslow: *Proc., IEEE* 53, 1604 (1965)
- 21) T. Ohsawa, Y. Wada: *Japan J. Appl. Phys.*, 6, 1351 (1967) 8, 411 (1969)
- 22) H. Nakajima, Y. Wada: *Rep. Progr. Polym. Phys. Japan*, 11, 263 (1968)
- 23) N. Go: *J. Phys. Soc. Japan*, 22, 413, 116 (1967)
- 24) G. G. Hammes, P. B. Roberts: *J. Am. Chem. Soc.*, 91, 1812 (1969)
- 25) R. C. Parker, L. J. Slutsky, K. R. Applegate: *J. Phys. Chem.*, 72, 3177 (1968)