

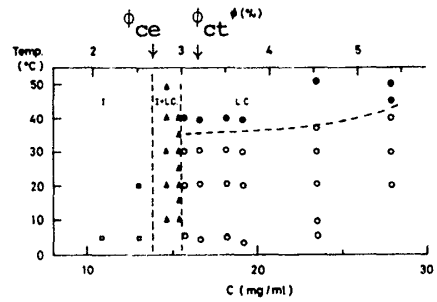
Title	棒状バクテリオファーゼ分散系における液晶相転移(強い相関をもつゆらぎの統計物理学, 科研費研究会報告)
Author(s)	岡野, 光治; 中村, 春木
Citation	物性研究 (1983), 40(5): 72-76
Issue Date	1983-08-20
URL	<a href="http://hdl.handle.net/2433/91104">http://hdl.handle.net/2433/91104</a>
Right	
Type	Departmental Bulletin Paper
Textversion	publisher

「棒状バクテリオファージ分散系における液晶相転移」

東大工 岡野光治・中村春木

§1. 序

繊維状バクテリオファージは semi-flexible な棒状生体粒子であり、濃厚な分散系では液晶を形成することがよく知られている。本稿では、大量培養が比較的容易な fd ファージを対象として、その液晶相形成とそれに伴うレオロジーおよび磁気複屈折の測定を行った結果を報告する。fd ファージは、長さ (L) 890 nm、直径 (D) 8.5 nm の semi-flexible rod 状をとり、生体分子系の特徴である、遺伝的に定まる長さ、直径を持つという利点があるため、溶液物性の研究に適した素材であると考えられる。また、合成高分子系における液晶相形成が Flory 理論<sup>2</sup> によく一致するのに対し、よりその相変化を明確に記述できる Onsager 理論 (平均場理論)<sup>3</sup> に従って液晶相への転移が観察されるため、理論の実験的検証に適した系でもあると言えよう。



[才1図] 相図；□：等方相 (I)，  
△：二相共存相 (I+L.C.)，○と◎：液晶相 (L.C.)  
φ<sub>ct</sub>：Onsager 理論による相転移濃度，φ<sub>ce</sub>：実験で求めた相転移点

§2. fd ファージの液晶相形成

fd ファージは、Marvin & Schaller の方法<sup>4</sup> によつて培養され、PEG 法による精製後、CsCl 密度勾配法による超遠心分離を行つて得た。最終的な溶媒は全て 50 mM tris buffer (pH 8.1) に調整した。ファージ粒子の濃度は紫外吸収 (260 nm) の測定で決定した。

偏光顕微鏡によつて濃厚な分散系における液晶相形成の様子を観察したところ、才1図のような相図が描かれた。等方相 (I) と液晶相 (L.C.) の転移はほとんど温度に依らず (athermal)、転移点の濃度 (体積分率にして 2.7%) は、排除体積効果とを考えた Onsager 理論で与えられる値 (φ<sub>ct</sub> = 3.3 D/L) にほぼ一致した。つまり、Flory 理論から予測される φ<sub>ct</sub> = 8 D/L よりかなり小さく、このことは、(1) Onsager 理論の仮定している L ≫ D の関係が充分満たされていること (D/L ~ 100)、(2) L ≫ D の合成高分子系における大きな分子量分布、特に少量であっても L の小さな分子の存在、などの問題がないこと、(3) 体積強度が高く (Debye 半径は 2.0 nm)、静電的相互作用の影響が小さい、などの理由によるものと思われる。特に (3) に関しては Onsager 理論では D ≫ Debye 半径程度大きくすることと近似されるが、実際、D を X 線解析による値 8.5 nm の代わりに 10.1 nm を用いると、実験値と理論値とは一致する。

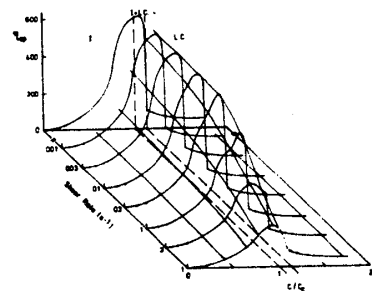
液晶相では、30~40°C を境にして、低温側では cholesteric 液晶特有の指紋様の texture<sup>6</sup> が見られたが (才1図◎印)、高温側では消滅し、一様な透光度の領域が広がった (才1図○印)。低温側における cholesteric pitch は、温度・濃度に依存して多少変化するが、ほぼ 150 μm 程度であった。これら texture の温度による変化の理由としては、(1) 局所的な構造 (例えばらせんを巻いて DNA のまわりを取り巻いていゝ α-helix 状の殻蛋白質の側鎖部) の構造

変化やゆらぎ、(2)フージ粒子の flexibility の高温側での増大、などが考えられるが、いずれにせよ、合成ポリペプチド系で見られるセンスの逆転 などとは異なる、対称性が変化する構造変化が起こったと考えられる。

### §3. fd フージ分散系のレオロジー

改良した Zimm 型粘度計により、fd フージ分散系の定常流粘性を測定した。この粘度計では、外部マグネットをパルスモーターで回転し、内部のアルミブロックに渦電流を生じさせ、このアルミブロックが固定されているガラスローターが被測定溶液中に浸かるとともに回転する。<sup>7</sup> ローターの回転をフォト・センサーで検知することにより、ずり速度-ずり応力曲線を得て、非ニュートン粘性の観測が可能となる。測定装置はパーソナル・コンピュータで制御され、 $1 \sim 10^{-3} \text{ dyn/cm}^2$  の低ずり応力の範囲が測定された。以下、温度は  $20.0^\circ\text{C}$  に固定して行った。

図2に、fd フージ溶液の比粘度 ( $\eta_{sp}$ ) の、濃度とずり速度をパラメータとした3次元プロットを示す。図中、濃度軸はI相からIとL.C.の二相共存相への転移点の濃度で normalize してある。以下、順を追って各相における定常流粘性の結果を説明する。

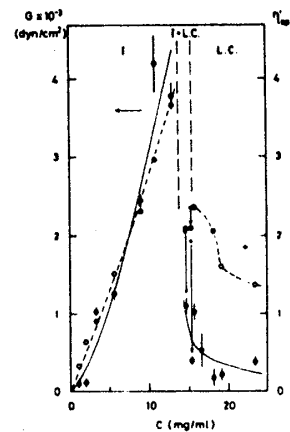


【図2】

$C_c$ : 相転移濃度

準濃厚溶液における非ニュートン粘性は、図2の

I相中での濃厚な領域で示される部分であり、濃度とともに急峻に増加する。特に、ずり速度を0に外挿した比粘度 ( $\eta_{sp}^0$ ) は、この領域で濃度の約2.5乗に比例しており、Doi & Edwards 理論<sup>8</sup> における値と比べるとわずかに小さい。さらに、図2で示される各濃度におけるずり速度依存性の曲線から推定した回転拡散係数 ( $D_r$ ) と、希薄溶液の回転拡散係数 ( $D_{r0}$ ) との比  $D_r/D_{r0}$  は先の Doi & Edwards 理論で期待されるように、濃度の約2乗に逆比例した。



【図3】

図2において濃度を更に上げていくと、液晶相が出現し、等方相との二相共存域で粘度は最大となり、以後急峻に減少した後ゆるやかに減少していく。この最大値をとる溶液の濃度は、ずり速度が大きいほど薄い方向へずれていく。合成高分子系においても、同様の粘度における転移が観測されて

あり、この現象は、Doiによる、Doi & Edwards 理論を Onsager 理論に基づいて液晶相の濃度域まで拡張した理論により、定性的に説明される。<sup>9</sup> (しかしながら、各濃度での粘度のずり速度依存性を詳細に調べてみると、 $15 \text{ mg/ml} \sim 18 \text{ mg/ml}$  の転移点近傍においては、粘度のずり速度依存性曲線の途中に肩 (プラトー) が出現した。偏光板を通して各ずり速度のローター表面上に見られる液晶パターンを観察したところ、肩に対応するずり速度の前段でパターン

が変化したこと、液晶相では温度上昇に伴う texture の変化があること、を考慮すると、その肩付近のすり速度で、すりによって起された液晶相中での高次構造の変化があったと考えられる。また、二相共存域では、局所的に濃度が異なる領域が存在すると考えられるため、以上のことを考慮していない Doi 理論の、定量的なあてはめは困難であろう。

一方、70 kHz 付近に共鳴周波数を持つ水晶ねじり振動子を用いて、上記測定と同一の濃厚溶液系に対し 70 kHz にあける粘弾性を測定した。測定においては、この水晶ねじり振動子を溶液中に決め、振動子上に向かい合わせに接着した二組の電極間のアドミタンス・スペクトルを共振器とロックインアンプ<sup>9</sup>とで測定し、共鳴周波数とこのアドミタンス値から、70 kHz にあける 20°C での剛性率 ( $G$ ) と粘性率 ( $\eta$ ) とを得た。<sup>10</sup>

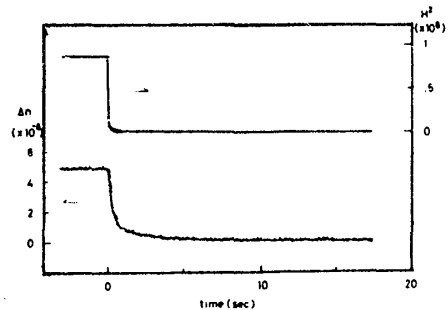
オ3 図に  $G$  と  $\eta_{sp} (= \eta/\eta_{isot} - 1)$  の濃度依存性を示す。オ2 図と同様に、どっちにも、等方相と液晶相との間で極大となる現象が観察された。fd フェージ粒子の回転拡散係数は希薄溶液でおよそ  $20 \text{ s}^{-1}$  と小さく、70 kHz においては全体の回転は充分緩和している。このため、観察された大きな  $G$  の値は、非線型粘弾性モデルによる<sup>11</sup>、棒の bending 変形に起因するものと思われる。

#### §4. 磁気複屈折による pretransitional phenomena の観測<sup>12</sup>

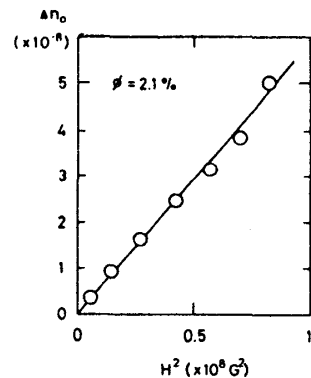
thermotropic 液晶における等方相-液晶相転移温度の高温側で観測される、いわゆる pre-transitional phenomena (磁気複屈折 (Cotton-Mouton 効果) や光散乱における散乱強度の転移点付近での急散、および NMR の線幅、すり粘弾性、光散乱のレーリー線の幅などの dynamics の測定で観測される緩和時間の critical slowing down などの現象) は、近距離秩序を考慮した<sup>13,14</sup> Landau-de Gennes 理論でよく説明されている。

しかし、lyotropic 液晶における同様の現象の報告はまだない。fd フェージは、磁場の方向にその長軸が平行に配向することが知られており比較的大きな磁化率の異方性  $\chi_a$  を持っている。<sup>15</sup> この fd フェージ濃厚分散系を用いて、液晶相の出現する濃度付近の等方相において、TMB (transient magnetic birefringence) の実験を行ない、thermotropic 液晶の場合と類似の pretransitional phenomena が観測されるかどうかを調べた。

光学系は、通常の電気複屈折 (TEB) と同様に、小型 He-Ne レーザー、偏光板、 $\lambda/4$  板、フォトダイオードによる検出器によって組み立て、最高 10 kG までの磁場を小型電磁石によって試料にかけた後、磁場を急峻に取り除く。この時の複屈折の変化を電気信号として記録し、複屈折強度  $\Delta n_0 = (n_{\parallel} - n_{\perp})_{t=0}$  と、



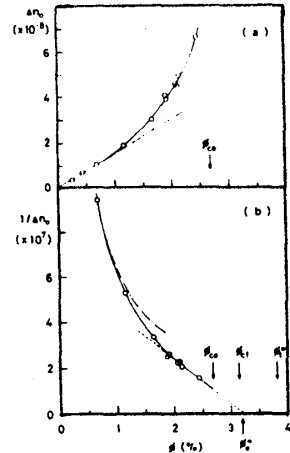
[オ4 図]



[オ5 図]

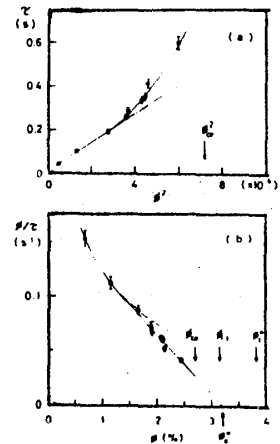
緩和時間として求める。測定は全て24°Cの室温で行った。

オ4図に、この複屈折の変化と、ホール効果素子でモニターした磁場の変化を示す。fd7p-ジ濃度は11mg/ml、磁場は9.1kGである。粒子の回転拡散だけによれば、ポス双極子モーメントがない場合のTEB法の議論と同様に、 $D_r$ を粒子の回転拡散係数とすると、 $\Delta n \propto \frac{H_0^2 \chi_a}{4\pi} e^{-D_r t}$ となる。但し、 $H_0$ を磁場の強度とする。fd7p-ジの希薄溶液における回転緩和時間 ( $1/6D_r$ ) は約8ms<sup>16</sup>であるにもかかわらず、オ4では明らかに磁場の2乗の decay time (35ms) より近い緩和が見られる。オ5図には、同一試料の  $\Delta n_0$  の磁場強度依存性を示す。 $\Delta n_0 \propto H_0^2$  (Cotton Mouton 効果) が成立していることがわかる。



[オ6図]

さて、 $H_0 = 9.1$  kG とした時の各濃度における TMB 測定の結果を、オ6図およびオ7図に示す。オ6図aに見られるように、体積分率  $\phi$  が1%以下では、希薄溶液における線形関係  $\Delta n \propto \phi$  を満足しているが、1%以上の相転移点 ( $\phi_{cc}$ ) 付近で、 $\Delta n$  は急峻に増大している。またオ7図aに、測定された緩和時間  $\tau$  (磁場の decay 関数で deconvolute してあり) と  $\phi^2$  との関係を示す。 $\phi$  が1.8%以下では、半濃度溶液の特徴である<sup>8</sup>



[オ7図]

$D_r \propto \phi^{-2}$  を反映して、 $\tau \propto \phi^2$  の関係が成り立っているようだが、1.8%以上の濃度では  $\tau$  は  $\phi^2$  より速い直上上がりで増大する。

ここでは、この相転移点近傍での現象を、thermotropic 液晶における pretransitional phenomena と同様の近距離秩序効果として解析してみる。

液晶の分子配向秩序は、de Gennesの導入した<sup>13</sup>テンソル秩序度  $Q_{\alpha\beta}$  によって最もよく記述される。

$$Q_{\alpha\beta} = \frac{2}{3} S (\eta_{\alpha\beta} - \frac{1}{3} \delta_{\alpha\beta}) \quad [1]$$

ここで  $S$  はスカラー秩序度、 $\eta$  は棒状粒子の局所的配向方向を示す単位ベクトルである。

$Q_{\alpha\beta}$  の時間変化は、これも de Gennes によって導入された現象論的方程式<sup>17</sup> によって記述され、次の様に書かれる。

$$-\frac{\partial Q_{\alpha\beta}}{\partial t} = \mu Q_{\alpha\beta} + \nu \frac{\partial Q_{\alpha\beta}}{\partial t} \quad [2]$$

ここで  $\mu, \nu$  は粘度の次元を持つパラメータ、 $\delta_{\alpha\beta}$  は速度テンソルである。自由エネルギー密度  $F$  の磁場  $H$  下における London 展開

$$F = F_0 + \frac{A}{2} Q_{\alpha\beta}^2 - \chi_a Q_{\alpha\beta} (H_\alpha H_\beta - \frac{1}{3} H^2 \delta_{\alpha\beta}) \quad [3]$$

を用いて [2] 式を解くと、 $\dot{H} = \vec{H}_0 (t < 0)$ ,  $0 (t > 0)$  の磁場化では  $t > 0$  で、

$$\Delta n(t) = \Delta n_0 e^{-t/\tau} \quad [4]$$

$$\Delta n_0 = \epsilon_a \chi_a H_0^2 / 4 A \pi \quad [5]$$

$$\tau = L/A \quad [6]$$

を得る。ε<sub>a</sub>は誘電率テンソルの異方性部分の大きさεを表わし、πは平均の屈折率である。また、Q<sub>αβ</sub>の緩和過程と流体の流れの場が結合しない(μ=0)と仮定した。

一方、Onsager理論<sup>3</sup>により、FはSを用いて次の様に展開される。

$$F = F_0 + ckT \left[ \frac{\Gamma}{2} \left(1 - \frac{\Gamma}{S}\right) S^2 - \frac{\Gamma^2}{10S} S^3 + \frac{\Gamma^3}{720} S^4 + \dots \right] \quad [7]$$

$$\Gamma = \frac{4\pi}{3} c D L^2 \quad [8]$$

ここで、cは単位体積あたりの棒状粒子の数を表わす。[3]、[7]式の比較より、

$$A = \frac{4\pi}{3} kT \frac{L}{D} \phi^2 (\phi^* - \phi) \quad [9]$$

$$\phi^* = 4D/L \quad [10]$$

となり、[4]~[6]式の結果に、Doi-Edwards理論と同様の関係式<sup>8</sup>  $L \propto \phi^3$ を仮定すると、

$$\Delta n_0 \propto H_0^2 / (\phi^* - \phi) \quad [11]$$

$$\tau \propto \phi / (\phi^* - \phi) \quad [12]$$

の関係が成立する。式6図b、式7図bは、これらの関係式で実験結果を半定量的に説明できる(係数がfactorの違い程度でよく一致する)ことを示す。(φ\*は実験によるφ\*の値を表わし、式6図b、式7図bともほぼ同一の値となり、D=10.1 nmとした場合には、[10]式の値φ\*ともよく一致する)

#### §4. 参考文献

1. D. T. Denhardt et al. ed., "The Single-Stranded DNA Phages", Cold Spring Harbor Lab., (1978).
2. P. J. Flory, Proc. Roy. Soc. London, Ser. A, 234, 73 (1956).
3. L. Onsager, Ann. N. Y. Acad. Sci., 51, 627 (1949).
4. D. A. Marvin & H. Schaller, J. Mol. Biol., 15, 1 (1966).
5. K. R. Yamamoto et al., Virology, 40, 734 (1970).
6. L. Lapointe & D. A. Marvin, Mol. Cryst. Liquid Cryst., 19, 269 (1973).
7. S. Mitaku et al., J. Fac. Eng. Univ. Tokyo (B), 34, 605 (1978).
8. M. Doi & S. F. Edwards, J. Chem. Soc. Faraday Trans. II, 74, 568 (1978), and ibid. 918.
9. M. Doi, J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed., 19, 229 (1981).
10. S. Mitaku et al., Rev. Sci. Instrum., 50, 1437 (1979).
11. M. Doi & N. Kuzuu, J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed., 18, 409 (1980).
12. H. Nakamura & K. Okano, Phys. Rev. Lett., 50, 186 (1983).
13. P. G. de Gennes, "The Physics of Liquid Crystals", Oxford Univ. Press, London, (1974).
14. 井村秀文 & 岡野光治, 応用物理, 才41巻, 1177 (1972).
15. J. Torbet & G. Maret, Biopolymers, 20, 2657 (1981).
16. J. Newman et al., J. Mol. Biol., 116, 593 (1977).
17. P. G. de Gennes, Phys. Lett., A30, 454 (1969).