

## 論文審査の結果の要旨

論文提出者氏名 鷲津仁志

水溶液中の高分子電解質の電気的性質は、誘電分散、電気複屈折・二色性等の実験手段により盛んに研究され、大量の実験データが蓄積されてきた。しかしながら、高分子電解質溶液の誘電的性質は、長い間、長距離クーロン力が支配する系についての、よく理解されていない物理化学的な性質のひとつであった。これは、伝導性の溶液中に誘起される電気双極子能率の分子レベルでの解釈が困難であったためである。

代表的な高分子電解質に DNA がある。DNA は二重鎖らせん上に、ヌクレオチド残基あたりひとつのリン酸基をもつ。水溶液環境中でリン酸基は解離し、二重鎖らせんは負に帯電した巨大イオンとして溶解し、その周囲を対イオンがとりまいてイオン雰囲気を形成する。

現代的な高分子電解質溶液論は、DNA のように主鎖上の電荷密度が高い高分子電解質の場合、対イオン凝縮とよばれる現象が起こることを予言する。これは、ポリイオンの非常に強い電場に対イオンが引きつけられ、ポリイオン表面に密集し、ポリイオンの見かけの電荷を、熱力学的に定まるある値に減少させるまで中和することである。その外側には、Debye-Hückel 近似で扱うことができる、散漫なイオン雰囲気が形成される。対イオン凝縮は、DNA とリガンドとの相互作用、DNA 分子の屈曲性等を論ずる際、基本的に重要な役割を果たす。

DNA の電気的性質の研究は、溶液中の DNA 分子とそれを取りまくイオン環境の間の上記のような相互作用を研究する目的で行われてきた。これまで非常に多くのモデルが提唱されてきたにもかかわらず、外部電場の作用により溶液中に誘起される双極子能率の起源、あるいは誘起双極子能率と外部電場との相互作用により、高分子電解質が電場方向に配向する機構についての理解は著しく遅れた状態にあった。

溶液中の高分子電解質の誘起双極子能率の起源を解明しようとする、たとえ高分子の幾何学的な形状を粗視化して、剛体棒状のような簡単なモデルで表したとしても、低分子イオンの分布、溶媒の速度、静電ポテンシャルといった複数の場が互いに非線形にカップルした方程式を解く必要にせまられる。多くの場合、凝縮対イオンのみが分極に寄与するというような *ad hoc* な仮定が導入され、真摯な取り組みが回避されてきた。本論文は、解析的な方法では、解決がほぼ絶望的とみられるこの問題を、計算機シミュレーションにより研究したものである。

シミュレーションセル中にモデル DNA 断片を配置し、そのまわりの対イオン、副イオンの運動を、Metropolis Monte Carlo Brownian dynamics 法により計算した。超並列型スーパーコンピューターを用い、膨大な数のトラジェクトリにわたり積算することにより、ポリイオンのまわりの低分子イオンの分布、静電ポテンシャルを三次元グラフ表示し、イオン構造を視覚的に提示した。揺動散逸定理によると、イオン雰囲気中に生成する双極子能率の揺らぎは、電気的分極率と関係づけられる。低分子イオンを DNA からの距離の順にソートしたリストにおいて、対イオンと副イオンのペアを削除することにより、DNA の電荷を中和するだけの正味の電荷のリストを求めた。このリストをもとに、部分分極率を計算し、イオン雰囲気中のイオン構造と関連させて、電気的分極率の起源を解明した。

すなわち、本研究のシミュレーションは、添加塩溶液中の DNA の電気的分極率の異方性の実験を再現した。その際、高分子電解質の電気的分極率の計算において、散漫なイオン雰囲気からの寄与を無視できないこと、凝縮対イオンからの寄与は、添加塩濃度の増加とともにわずかに増加すること、イオン雰囲気の外側のバルク塩の領域は分極率の異方性に寄与しないことを明らかにした。凝縮対イオンの分極挙動は理論的に予言されていたことであり、シミュレーションでも再現したことになる。

本論文は、長年未解決であった、高分子電解質の対イオン分極の起源を、計算機シミュレーションによりはじめて解明したものであり、東京大学大学院総合文化研究科課程博士（学術）の学位申請論文として合格と認められる。