

流れをかけてからのこれらの時間変化を追い、ドメインの形態との対応を調べた。さらに、粘性率と normal stress の時間変化を理論と比較し、かなりの一致をみた。また、実際の実験との比較を試みるため、非平衡散乱関数もシミュレーションのデータから計算した。

2. DNA ゲルの凍結過程とアルカリ金属イオン

加藤 美登里

DNA (デオキシリボ核酸、deoxyribonucleic acid) は遺伝情報を担う物質としてその重要性は広く知られている。今日までに様々な分野で数多くの研究がなされているが、DNA の性格から、まずはその機能解明のための生化学的なアプローチが主流となっていた。しかし、近年その機能を理解するためにも、基礎的な物性を明らかにすることが重要だと認識されるようになってきた。これまでの研究で DNA の周囲には水和水とよばれる強く束縛された水が存在し、DNA の二次構造の安定化に深い関わりがあることがわかった。そこで本研究では、DNA の基礎的な物性を明らかにすることを究極の目的とし、その手がかりを与えるものとしてこの水和水の動的構造の変化について調べた。

本研究で用いた測定手段はラマン散乱と走査型示差熱分析 (DSC) である。DSC ではゲル中の水の凍結・融解における熱の出入りが観測できる。ラマン散乱では特性振動モードの解析より水和水の状態の変化についての情報が得られる。DNA のラマンスペクトルの低振動数領域に 2 種類の特性振動モードが存在する。1 つは $\sim 100 \text{ cm}^{-1}$ に広がる幅広いモードで、これは DNA の分子内振動モードであると考えられている。もう 1 つは $\sim 20 \text{ cm}^{-1}$ にある鋭いピークを示すモードである。このモードは水和水の増加にともなってそのピーク振動数 (ω_0) を連続的に下げていくので、DNA の凝集状態を反映する分子

間のモードであると考えられている。本研究ではこの $\sim 20 \text{ cm}^{-1}$ のモードを最低振動数モードと呼び、このモードに着目した。この最低振動数モードのピーク振動数 ω_0 の変化を測定することでDNA間の水和水の状態の変化を知ることができる。

試料にはSIGMA社の仔牛の胸腺のNa塩DNAを用いた。DNAは核酸と呼ばれる弱い酸なので通常はこのような塩の形で抽出される。従って、カウンターイオンと呼ばれる正の低分子イオン（おもにアルカリ金属やアルカリ土類金属イオン）を持っている。この金属イオンは生体内で非常に重要な働きを持っていることはよく知られている。このことを踏まえて、イオンが水和水にもなんらかの影響を与えるであろうと考え、カウンターイオンの種類による水和水の動的性質の変化を明らかにすることを目的とした。用いたイオンの種類は Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Sr^{2+} である。SIGMA社のNa-DNAをイオン交換することによってこれらのカウンターイオンを持つDNAを調整し、水を加えてゲル状態のサンプルにした。

また、ゲル中に多量のイオンが塩として存在する場合（excess salt DNA）についても余分な塩の存在しないsalt freeのDNAと比較し実験を行った。塩として用いたものは[トリス]-Clとカウンターイオンの塩化物（ LiCl 、 NaCl など）である。トリス（tris(hydroxymethyl)aminomethane）は一般にDNA水溶液などのpHを調整する緩衝液として広く用いられている。

本研究において、[トリス]-Clと水の共晶（共融混合物）が -50°C 以下からの昇温過程で結晶化するという、低分子有機物の水溶液としては珍しい性質を持つことが発見された。この特異な性質は ω_0 の値に大きな影響を与え、salt freeのDNAゲルとの比較から凍結過程における ω_0 の値の変化に寄与するものを明らかにできた。

得られた結果は以下の通りである。

1) DNAの低振動数領域のスペクトルはゲル中のバルクに近い水の凍結・融解によってその形をかえる。バルクに近い水が凍結するとスペクトルの中心成分であった水の緩和モードが減り、最低振動数モードがはっきりとしたピークになって現れる。

2) salt freeのDNAゲルは冷却するとDNAが凝集してクラスターを作る。濃度の薄いゲルでは余分な水が析出して氷晶を作る。凍結過程にはカウンターイオン依存性があり、Li、Na、Kの中ではK-DNAの第二水和水が最も低い温度まで凍結しにくい事が示された。これはカウンターイオンがDNAの第二水和水の動きやすさを変えているためである。

3) トリスの存在するDNAゲルでは[トリス]-Clと水の共晶ができているかいないかで2つの凍結状態があることが示された。共晶ができていないときはDNAは均一に分散して凍結している。共晶ができるとDNAはクラスターを作って析出する。トリスの共晶は-50℃以下からの昇温過程でのみ形成されるという特徴を持っているので、ゲルの降温・昇温において異常なヒステリシスが観測された。

○東京工業大学大学院理工学研究科物理学専攻

- | | |
|--|--------|
| 1. 非対称相互作用神経回路網の Limit cycle 解 | 中村 統太 |
| 2. 離散的写象におけるカオス | 豆原 彰 |
| 3. 層状超伝導体における揺らぎ効果とコヒーレンス長 | 山越 公洋 |
| 4. 反強磁性的双二次相互作用をもつ $S=1$ Ising 模型の競合相転移 | 加園 克己 |
| 5. 樹枝状結晶成長パターンの過飽和度依存性 | 覚井 真吾 |
| 6. 2次元 6-clock モデルの相転移 | 山縣 敦 |
| 7. チオ尿素の強誘電相における誘電異常 | 杉山 武志 |
| 8. 一軸性応力下にあるゲルからの光散乱 | 友野 英紀 |
| 9. AC 法によるチオ尿素の熱容量測定とその電場効果 | 津久井 郷子 |
| 10. 反射電子顕微鏡法による Si 清浄表面および金属吸着表面における通電電流の効果の研究 | 山中 朗 |
| 11. 反射電子顕微鏡による Si (001)2×1 清浄表面と Ag 吸着構造の研究 | 木村 嘉伸 |
| 12. 構造相転移を持つ三角格子反強磁性体 $RbMnBr_3$ におけるカイラ | 加藤 徹也 |