

高分子・生体系での静電相互作用の重要性：電荷反転現象と膜孔のイオン通過

田中基彦 <核融合科学研究所連携研究推進センター 509-5292 上岐市下石町 322-6 e-mail: mtanaka@nifs.ac.jp>

高分子・生体系の構造形成や機能発現において電気力は重要な役割を果たすが、このことはあまり広く認識されていない。電気力が重要であるのは、これらの系が室温で電気エネルギーが熱エネルギーを超えるクーロン強結合系となるためである。この解説では遺伝子治療につながるマクロイオンの電荷反転現象、細胞膜チャンネルと似た (DNA が内在する) ナノサイズ径の膜孔のイオン通過過程を物理の視点で取り上げ、電気力の係わりを易しく述べたい。

1. はじめに：室温のクーロン強結合系

生体系は小さな宇宙であり、分子から個体まで様々な階層を積み上げて生物が形作られ生命活動が営まれている。対極のスケールをもつ宇宙の大構造や運動を決める因子は重力であり、距離の逆 2 乗に比例するため遠く離れた物体間で力を及ぼしあう。重力が大切となるのは少なくとも一方が大きな質量をもつ場合で (木から落ちる「りんご」)、分子間では無視できる。クーロン力 (静電気力) も距離の逆 2 乗力であるが、引力と斥力があり重力よりはるかに強い力で、極微の分子や高温プラズマではその運動を左右する。生物を形作る構造材のレベルでも電気力は重要である。その理由は、分子のスケール a と室温 T において、電気エネルギーが熱擾乱のエネルギーを上回る

$$Q^2/\epsilon a > k_B T \quad (1)$$

という関係が満たされているため、日常世界のクーロン強結合系といえる (Q は電荷, ϵ は誘電率, k_B はボルツマン定数)。素電荷 ($-e$) の静電エネルギーと熱エネルギー $k_B T$ が等しくなる電荷中心からの距離 $\lambda_B = e^2/\epsilon k_B T$ はビエラム長 (Bjerrum length) と呼ばれ、室温の水溶液中で 0.7 nm である。大局的には電荷を中和する対イオンによるデバイ遮蔽が起きて電気力の存在は多くの場合顕わでないが、生体系の構造形成や機能発現をかげで支える働きをしている。この主題に沿って、以下電荷反転現象、DNA が内在するナノサイズの膜孔を通り抜けるイオンへの電気力の係わりを示す。

生命を育み様々な生化学反応の場である「水」は特異な液体であり、電気力が無ければまったく異なる物性をもったはずである。水は高い比誘電率 (室温で約 80) をもつ誘電体であり、高い電気伝導性を持ち、固体 (氷) が自身の液体に浮くという稀有な物性を示す。これらの起源は水分子が分極して電気双極子をもち、水素結合により水分子が 6 員環を組み合わせた籠を作りそれが 3 次元的に連鎖しているからである。水素結合は文字通り、正に分極した「水素」原子と負に分極した酸素、窒素などの原子間にはたらく静電気力によっている。

遺伝子を担う DNA の 2 重螺旋が安定であるのは、DNA のユニットである核酸ごとに 2 本の螺旋間にのびる分子鎖が水素結合して梯子を形成しているためである。たんぱく質は 20 種のアミノ酸が多数連鎖したものであるが、その種類は連鎖の自由度に比べてはるかに少なく、アミノ酸の連鎖には何らかの選択則が存在するはずである。アミノ酸の一部は電気分極した酸素や窒素グループをもっており、電気相互作用がアミノ酸の連鎖法則の一部に関与していると考えられる。また、細胞膜は親水基 A (イオングループ) と疎水基 B (CH_2 鎖) をあわせもつリン脂質が対となり 2 次元方向に連鎖したものであり、水を仲立ちとした電気力に基づく疎水性相互作用のため [水 A-B*B-A 水] の構造化が起きている。

出来上がった構造だけでなく、そこへ至る過程でも電気力はその能力を発揮する。超電導現象では、物質原子とのフォノンを介する相互作用で 2 つの電子間にクーロン斥力を超える引力が働き、クーパー対が形成される。¹⁾ クーロン強結合系においても、同符号の電荷をもつマクロ (巨大) イオンや DNA など荷電高分子どうしが融合することが強電解質 (高濃度塩の溶液) 中で生起する。²⁾ 図 1 は、2 個のマクロイオン (白い球, $Q = -10e$ の電荷) と十分な数の正電荷イオン、系を電氣的に中和する負 1 価イオン (灰色の球, 濃度は約 0.2 M (モル/l)) が存在する周期系で分

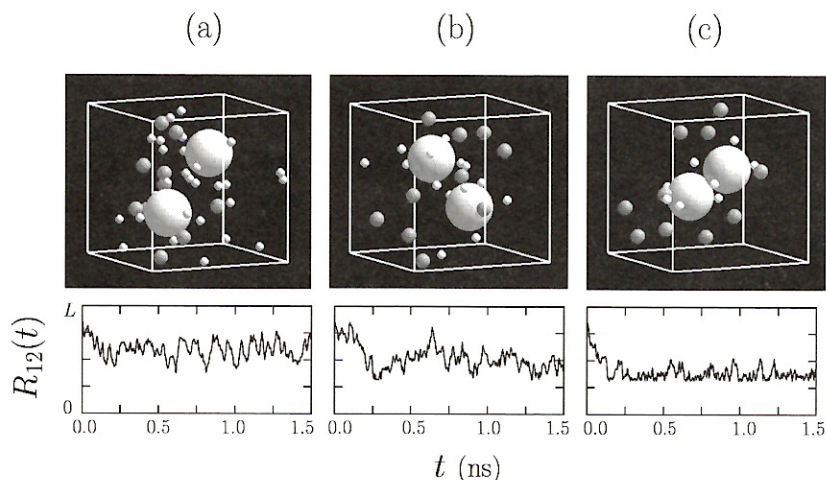


図 1 同じ電荷符号を持つ 2 個のマクロイオン (大きな白球) の融合。対イオンは (a) 1 価, (b) 2 価, (c) 3 価で、共イオンは -1 価 (灰色の球)。下段はマクロイオン 1, 2 間の距離 $R_{12}(t)$ の時間変化で、マクロイオンの直径は 1.4 nm, 系は周期系で 1 辺が $L = 4.5$ nm。

子動力学を行った結果を示す。³⁾ 正イオンは価数が (a) 1 価, (b) 2 価, (c) 3 価である。価数が増えるに従い, 同種電荷をもつマクロイオンどうしが合体して安定な構造体を形成することが, マクロイオン間の距離 $R_{12}(t)$ の時間変化からわかる。スナップショットをよく観察すると, 2 つのマクロイオンにはさまれて対イオンが分布しており, あたかも対イオンが糊の役目をしてマクロイオンの融合が起きている。

上の現象は, 2 個のマクロイオンと N 個の対イオンが凝集して融合した状態の静電ポテンシャルエネルギーを

$$\Delta E = -\frac{2|Q|ZeN}{\varepsilon(R+a)} + \frac{Q^2}{2\varepsilon(R+a)} + \frac{Z^2e^2}{\varepsilon b} \frac{N(N-1)}{2} \quad (2)$$

で近似して理解できる (マクロイオンの電荷と直径は Q と $2R$, 対イオンの電荷と直径はそれぞれ Ze と $2a$, ε は媒質の誘電率, b は凝集した対イオン間の距離)。 $\partial\Delta E/\partial N=0$ が平衡点を与え, $N-1/2=2b|Q|/Ze(R+a)$ の関係を得る。図 1 の分子動力学の結果に対応する $N=3$ の場合は $\Delta E=Q^2[1-7.2Ze/|Q|]/2\varepsilon(R+a)$ となる。凝集が起きるためには $\Delta E<0$, つまり $|Q|<7.2Ze$ が必要条件である。今のパラメータでは価数 $Z\geq 2$ となり, 図 1 の結果と一致する。

この融合体が温度 T で熱揺らぎに対して安定となるのは $|\Delta E|>k_B T$ のときで, 概略で

$$\Gamma = \frac{|Q|Ze}{\varepsilon R k_B T} > 1 \quad (3)$$

つまりクーロン強結合系となることである。ここで取り上げた過程はコロイド溶液での (多くが負に帯電した) 微粒子の凝集, 応用では濁水の水質改良剤の原理である。

2. 電荷反転現象: 多価塩イオンの効果

荷電系において電気的な中性は大きなスケールで基本的に成り立つが, 1 nm 以下のミクロスケールでは強いクーロン力のため電荷の局在化が可能である。この性質のため, 本来とは逆の電荷符号にマクロイオンが帯電することがある。これは電荷反転 (charge inversion) または過剰遮蔽 (over-screening) と呼ばれ, 特定の遺伝子を改良した DNA を本来とは逆の正電荷に帯電させ負電位の細胞に送り届ける遺伝子治療を容易にする。⁴⁾

ここでは, 物理モデルとして電荷 $Q=-30e$, 直径 $R=1.1$ nm の大きな球形のイオン (マクロイオン) 1 個と, そこに 3 価 ($Z=3$) の正電荷イオン (対イオン) 27 個, 負電荷の 1 価イオン (共イオン) 51 個を初期にランダムに分布させ, 最終的に得られる状態を分子動力学シミュレーションで調べる。マクロイオンの電荷を中和するには 10 個の対イオンで十分であるが, ここでは余分におき, 全体を共イオンで中和する。サイズは Cl イオンのほうが Na や K イオンより大きい, 物理を簡単にするため直径をともに $a=0.3$ nm とする。溶媒は電荷をもたない多数の粒子群で表し, 温度を室温に保つ。系は 1 辺 4.5 nm の周期系であり,

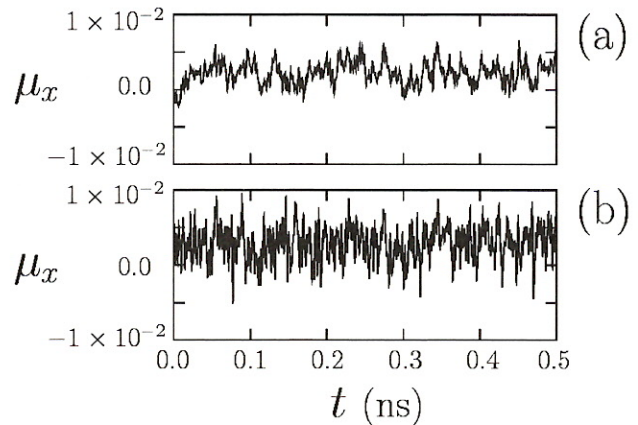
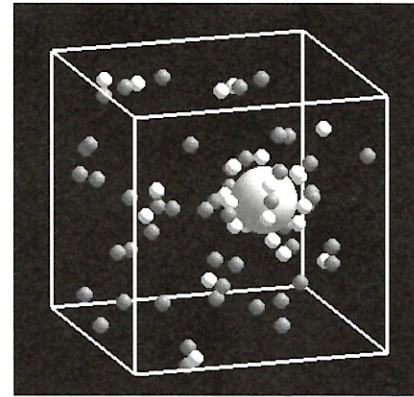


図2 マクロイオンが多数の対イオンを吸着して起きる電荷反転現象。マクロイオン (白球) の電荷は $-30e$, 直径は 1.1 nm で, 対イオン (白の小球) は 3 個, 共イオン (灰色球) は 1 個。中下段は, (a) マクロイオン, (b) 対イオンの移動度 (ドリフト速度を電場で割ったもの, cm^2/Vs)。

電気力は粒子-メッシュ・エバルト和の方法で計算する。

ところで, 以前の研究はマクロイオン周囲でのイオンの静的な分布を調べてきた。^{5,6)} しかし, これでは揺れ動くマクロイオンに安定に吸着した成分と周囲に浮遊する背景成分を分別できず, 真の電荷反転 (吸着) 量を知ることができない。この難点を克服するため, 系に電場を印加してマクロイオンを数値的に電気泳動させることを考案した。つまりマクロイオンの電場に対するドリフト方向から電荷反転の発生を明瞭に判定することができる。^{7,8)}

図 2 は定常状態でのマクロイオン (白い大球), 対イオン (白い小球) と共イオン (灰色の球) の空間分布を示すスナップショット, パネル (a) はマクロイオンの移動度 $\mu=V_x/E$, パネル (b) は対イオンの移動度の時間発展である。時間の原点から $+x$ 方向の DC 電場が印加されている。初期の 10 ps ではマクロイオンは自身の電荷に対応して $-x$ 方向へ移動するが, その後ドリフトが $+x$ 方向に転じる。すなわち, マクロイオンが周囲に正電荷の対イオンの衣を纏って電荷反転したことが判る。この系は初期に荷電中性であるため, 電場を印加した後も全運動量はゼロに保たれる。真空中であれば電荷反転したマクロイオンは直線的に加速され続けるが, 今は周囲にイオン群と媒質があって摩擦 (ストークス抵抗) を生じるため, 電気力と摩擦力がバランスしてドリフト速度が一定となる。

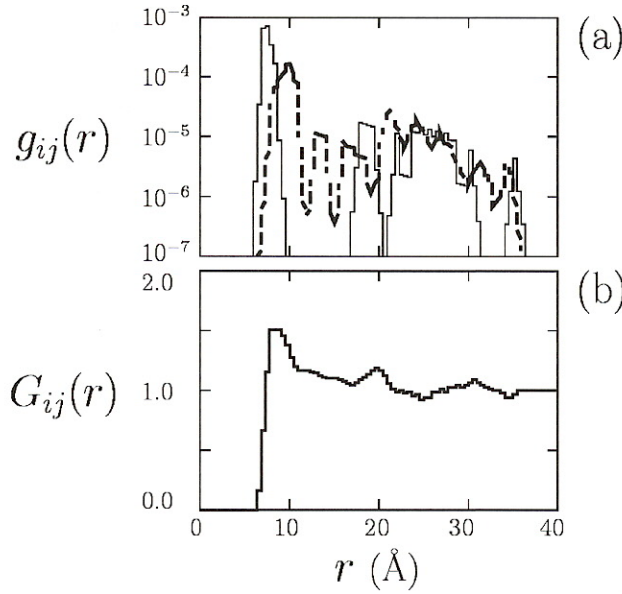


図3 マクロイオン周囲でのイオン数の動径分布関数. (a) 対イオン (実線) と共イオン (破線) の数密度, (b) 対イオンと共イオンの電荷密度を $r > R$ で積分した値.

図3はマクロイオン周囲でのイオンの動径分布関数で、(a) イオン密度 (対イオンを太線, 共イオンを細線), (b) $r > R$ で積分した電荷量である. マクロイオンの表面に対イオンが静電力で吸着され, その外側に対イオン上に共イオンが凝集する (それぞれの電荷符号の関係に注意). 電荷反転後のマクロイオン複合体の電荷量は, 静的構造では元の電荷量 Q に対して, 符号が反対でその 50% 近くに達する. これは電氣的にはほぼ完璧に中性であるプラズマを思い起こすと驚異的である. 電荷反転が生じるためには荷電中性より余分な量の対イオンが必要だが, この電荷反転に必要な濃度以上に対イオンと共イオン数を増やしても電荷反転の量は増加しない. また, ドリフト速度は実験で用いる強さの印加電場において, 電場の強さ E に比例する $V_x \propto E$.⁷⁾

それでは電荷反転現象は対イオンを含む溶液中でどのような条件下で起きるものか? マクロイオンに N 個の対イオンが凝集した状態を考える. このポテンシャルエネルギーは, 各イオンが無限に離れた状態を基準として

$$\Delta E = -\frac{|Q|ZeN}{\varepsilon(R+a)} + \frac{Z^2e^2}{\varepsilon b} \frac{N(N-1)}{2} \quad (4)$$

である. ここで $b = (4\pi/N)^{1/2}(R+a)$ はマクロイオン表面に吸着された対イオンどうしの距離である. $\partial\Delta E/\partial N = 0$ から, 吸着イオン数として $N_{ad} = 4(\pi^{1/2}|Q|/5Ze^{2/3})$ が得られる. このときは当然ながら $\Delta E < 0$ となっている. マクロイオン複合体のもつ電荷量 Q_{tot} は,

$$\frac{Q_{tot}}{|Q|} = -1 + 4\left(\frac{\pi}{25} \frac{Ze}{|Q|}\right)^{1/3} \quad (5)$$

であり, 条件 $|Q|/Ze < (64\pi/25) \approx 8$ のときに電荷が反転する. いまのパラメータでは, 対イオンの価数 $Z=1$ の場合は電荷反転が起きず, $Z=3$ で反転が生じる. 電荷反転現

象では電荷の局在性が重要である. このため, 局在イオンどうしの相互作用を考慮せず電荷を連続媒質として扱うポアソン・ボルツマン理論では電荷反転現象は導けない.²⁾

電荷反転したマクロイオン複合体が熱揺らぎに対して安定に存続するためには, $|\Delta E| > k_B T$ となることが必要で,

$$\Gamma_{\text{eff}} = \frac{|Q|^{5/3}(Ze)^{1/3}}{\varepsilon R k_B T} = \frac{Q^2}{\varepsilon R k_B T} \left(\frac{Ze}{|Q|}\right)^{1/3} > 1 \quad (6)$$

となり, これは再びクーロン強結合系の条件である.

この節では, マクロイオンが球形で電荷が大きい場合を扱ったが, DNA 程度の小さな表面電荷密度で電荷反転が起きるのには応用上大切である. DNA を円柱でモデル化した研究⁸⁾では, 3 価のカチオン (正電荷イオン) に対して電荷反転が起き, これは実験と符合する. また荷電高分子は単独のカチオンよりもマクロイオンへの吸着が熱的に安定である.

3. 膜孔のイオン通過: 非一様な誘電率

細胞膜にある直径が 0.5 nm 程度の孔は特定のイオンだけ選択的に通過させるイオンチャンネルとして知られている. 直径が 1 nm を越える膜孔は通過イオンの選択性を持たないが, 透過中の DNA が内在する場合はどうだろうか. ハーバード大学のグループが実験で用いた α -ヘモリシンウィルスを埋め込んだ細胞膜の孔はこの典型である.⁹⁾ この膜孔をはさんで両側に電位をかけて単鎖 DNA や RNA を通り抜けさせると, その種類と分子量に応じて膜孔を通るイオン電流の減少パターンに特徴が現れ, この「指紋」を利用して高速に単鎖 DNA の同定ができる可能性がある.

この過程は多くの研究者の興味を集め, 解析的に, 数値的に研究が行われてきた. ところが, 細胞膜はリン脂質でできているため比誘電率 ε は 2 程度であり, 細胞液 (水) の比誘電率 80 と比べて桁違いに小さい. 電場を記述するポアソン方程式は $\nabla \cdot \mathbf{E} = \rho/\varepsilon$ なので, 誘電率が小さい領域では電気エネルギーが非常に強調される.¹⁰⁾ つまり, 誘電率が小さい領域には裸の電荷 (イオン) は非常に制約され

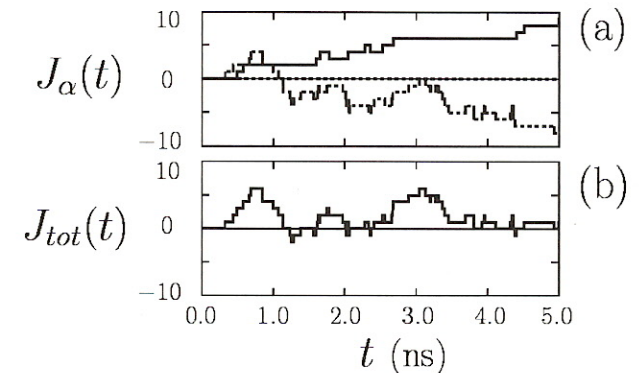


図4 膜孔を通過するイオン電流 (時刻0からの積算値) の時間変化. ポアソン方程式を解かなかった場合の通過イオン電流を K イオン ((a) の破線), Cl イオン ((a) の実線), 全イオン ((b) の太線) について, またポアソン方程式により電場を解いたときを (a) (b) に細線で示す. 後者ではイオンが膜孔を通過しない.

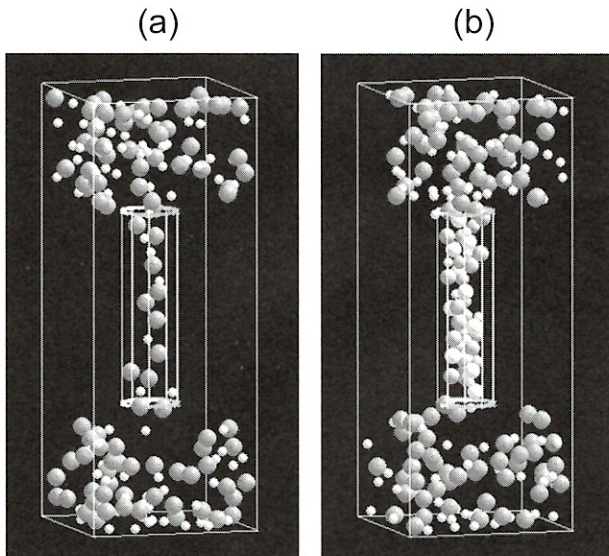


図5 膜と膜孔系でのイオンの3次元分布. 系の中央に厚さ5 nmの膜, 中心軸に沿って直径1.5 nmの孔があり, 孔と細胞室は1 MのKCl水溶液で満たされている. (a) 膜孔にDNAがない場合: 正負電荷のイオンはペアで存在する. (b) 膜孔にDNAがある場合: Clイオンは膜孔から排除される. Kイオンは白い小球, Clイオンは灰色球, DNAはリン酸基(-eに帯電)を白球, 糖と側鎖基を灰色の球で表示. ともに上下端の電位バイアス $\pm 3k_B T$ の場合.

た状態では存在しえない. 従って, ポアソン方程式で静電ポテンシャルを解かずに N 体問題として電気力を扱う理論研究は, 定性的にも不完全である. 図4は, 直径1.5 nmの円筒形の膜孔を通るイオン電流(時間積算値)で, ポアソン方程式を解かない場合と解いた場合の分子動力学による計算結果を示す. 前者では膜孔をイオンが1 nsの時間スケールで通り抜けるが, 現実に対応する後者ではイオンはまったく膜孔を通過しない.

順序が逆となったが, ハーバード大学での実験に準じて筆者が分子動力学で用いたモデルを示す.¹¹⁾ 系は3次元の非周期系で, 長軸(上下)方向の中間を厚み5 nmの膜で仕切り, 直径1.5 nmの孔を中心軸に沿ってあける(図5). 膜の上下は1 M濃度のKClイオン塩が溶けた水で満たされた細胞室であり, 上端と下端に金属板をおいて電位バイアス $+V, -V$ をかける. 水溶媒には分極した剛体分子 H_2O の集合体であるSPC/Eモデルを用いる.¹²⁾ 室温の水では水素結合の籠構造がかなり残っている(第1節参照)ので,¹³⁾ 水は結晶水を溶かして生成する.¹⁴⁾ ランの半数では膜孔に単鎖DNAを置くが, DNAはそのユニットである核酸の糖リング, リン酸基 PO_4 , 側鎖基を直径の異なる球として, それらを12ユニット連鎖させたスプリング・ビーズモデルで表す. 個々のリン酸基は負の素電荷(-e)をもつ. この分子動力学で用いる運動方程式は通常とはやや異なり,

$$m_i \frac{dv_i}{dt} = -\nabla \left[\sum_j \frac{q_i q_j}{r_{ij}} + 48 \epsilon_{ij} \left\{ \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right\} + q_i \Phi(r_i) \right],$$

$$\frac{dr_i}{dt} = v_i \quad (7)$$

表1 膜孔を通過するイオン電流の値. DNAを含まない膜孔で, (a) 上下端の電位バイアスがゼロ, (b) 電位バイアスが $\pm 3k_B T$, (c) DNAが内在して電位バイアスが $\pm 3k_B T$.

単位 e/ns	(a)	(b)	(c)
K^+ 電流	-2.2	0.7	0.4
Cl^- 電流	2.2	3.9	0.0
全電流	0.0	4.6	0.4

である. 上式右辺第3項で長距離の電場成分に対応する静電ポテンシャル $\Phi(\mathbf{r})$ は, ポアソン方程式

$$\nabla^2 \Phi = \rho(\mathbf{r}) / \epsilon(\mathbf{r}) \quad (8)$$

により電荷密度 $\rho(\mathbf{r}) = \sum_i q_i S(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i)$ から計算する($S(\mathbf{r})$ は空間量をグリッドに配分する関数). 右辺第1項の短距離クーロン力はカットオフ半径の範囲内で和をとる.

既に図4で示したが, 直径1.5 nmの円筒状の膜孔をイオンは通過しない. ところで α -ヘモリシンウィルスの膜孔は分子配列による凹凸があり片側には直径約2.5 nmの前室があってこの方向から侵入するDNAは通過が容易である.⁹⁾ そこで分子動力学でも膜孔の入り口部分を円錐状にわずかに広げ1.7 nmとした. 図5はこの膜孔で, (a) 単鎖DNAが存在しない空孔と, (b) DNAが存在する膜孔について, イオン分布を鳥瞰図で表したものである. 白の小球がK(カリウム)イオン, 灰色球がCl(塩素)イオンであり, 直径の違いは球のサイズが表現している. DNAのリン酸基は白球で, 糖リングと側鎖基は灰色球で示した. パネル(a)の空孔では, 正または負イオンは単独では存在せず, 正負イオンがペアを組んで電荷密度, すなわち電気エネルギーが小さくなる状態で存在している. パネル(b)のDNAがある孔では正電荷を持つKイオンはDNAの負電荷を中和するため孔内に存在するが, 負電荷のClイオンは膜孔から完全に排除されている.

膜孔を通過するイオン電流の値を, 表1にDNAが存在せず, (a) 電位バイアスゼロ, (b) 電位バイアス $\pm 3k_B T$, (c) DNAが存在し, 電位バイアス $\pm 3k_B T$ の3通りのラン(各5 nsの長さ)について示す. (a) では空孔をKとClイオンが同程度に同じ方向に通り抜けるので, 膜孔を抜ける電流は生じない. 電位バイアスをかけた(b)では, KイオンとClイオンは逆方向に通過して電流が生じる. 面白いことに, より重くサイズが大きいClイオンの寄与のほうが大きい. これは正イオンが極性分子の H_2O 分子と融合体を作る溶媒和で実質的なサイズが大きくなるためと考えられるが, KとClイオンの膜孔電流の違いは水溶媒での移動度の差に比べて大きい. 他方, DNAが内在する(c)では, Clイオンは膜孔を通らず, Kイオンは時間変動があるものの時間平均すると通過するイオン電流は(b)の約1/10である. イオンが通過しない原因は, DNAが膜孔を物理的にふさぐ効果もあるが, 主要な機構は図4で示したように, 誘電率の差異に基づく電気的な斥力である. ところで, 電位バイアスを印加した場合, 大きなポテンシ

ャル勾配ができるのは上下端の電極近傍で、途中の溶液中での電位変化は有限だが緩やかである。これは水を電気分解するときの溶液中での電位変化と共通である。¹⁵⁾

それでは、細胞膜の一般のチャンネルのイオン通過において、電気力はどれくらい効いているのか？ DNA のように密集した電荷密度が存在しない場合でも、細胞膜の誘電率は細胞液に比べて1桁以上小さい。そのため、この節で述べたように、電気力はイオンの運動にかなり影響を与えているはずである。静電ポテンシャルを含めたときに、イオンが単独では水溶液中で満たされたナノサイズの膜孔を通過できなかったこと(図4)がそれを強く示唆している。

4. おわりに

この解説では、生体系の構造形成や機能発現の過程で電気力が重要となる現象を物理の視点で捉えて説明した。はじめに、マクロイオンが対イオンを吸着して当初と逆符号に帯電する電荷反転現象をとりあげ、この系が室温でクーロン強結合系となることを述べた。この現象は、多価イオンが溶けた溶液中でおきやすく、遺伝子治療への応用がある。

その次に、DNA が内在するナノサイズの膜孔のイオン通過において、誘電率の差異のため電気エネルギーが濃縮され、イオン運動を律することを示した。この膜孔は単鎖DNAやRNAの核酸の並び情報と分子量を高速に読み取る手段として応用が考えられている。

後者の研究で分子動力学を用いる場合は、ポアソン方程式(8)で大域的な電場を解くことが必須である。しかし、その実空間での解法には多くの計算時間を要し(水分子の分子動力学計算はその数分の1)、メモリバスの競合が少ないPentium 4 (3.4 GHz)の4台をクラスターとした計算機でも1つのランに1カ月単位の時間がかかる。^{16,17)} DNA自体の膜孔通過も大切なテーマであるが、分子動力学法を用いる場合さらに長い計算となる。これまでの理論研究ではDNAを一定の力で牽引して膜孔を通過させる高分子モデルの理論が展開されている。^{18,19)} この過程を数値的に研究するためには、電気力を正確に含めつつ計算法の工夫が必要であるが、応用上も大切で興味ある問題といえよう。

この記事の内容は、筆者がマサチューセッツ工科大学に長期滞在して以来、田中豊一先生、A. Yu. Grosberg 教授、Y. Rabin 教授と行ってきた共同研究に基づいており、各

先生に謝意を表します。また絶えず興味を持って研究討論をしていただいた大嶺巖先生、B. Coppi 教授に深く感謝いたします。

参考文献

- 1) C. Kittel: Introduction to Solid State Physics, Chap. 12 "Superconductivity" (6th edition, Wiley & Sons, New York).
- 2) J. L. F. Abascal and J. C. Montoro: J. Chem. Phys. **114** (2001) 4277.
- 3) M. Tanaka and Y. Rabin: Flow Dynamics (Amer. Inst. Phys., 2006) p. 212.
- 4) A. Yu. Grosberg, T. T. Nguyen and B. I. Shklovskii: Reviews of Modern Physics **74** (2002) 329.
- 5) R. Messina, C. Holm and K. Kremer: Phys. Rev. Lett. **85** (2000) 872.
- 6) M. Tanaka and A. Yu. Grosberg: J. Chem. Phys. **115** (2001) 567.
- 7) M. Tanaka and A. Yu. Grosberg: Euro. Phys. J. E **7** (2002) 371.
- 8) M. Tanaka: Phys. Rev. E **67** (2003) 061501; M. Tanaka: J. Phys.: Condensed Matter **16** (2004) S2127.
- 9) J. J. Kasianowicz, E. Brandin, D. Branton and D. W. Deamer: Proc. Natl. Acad. Sci. **93** (1996) 13770.
- 10) A. Parsegian: Nature **221** (1969) 844.
- 11) Y. Rabin and M. Tanaka: Phys. Rev. Lett. **94** (2005) 148103.
- 12) M. Tanaka and M. Sato: J. Chem. Phys. **126** (2007) 034509.
- 13) M. Matsumoto, S. Saito and I. Ohmine: Nature **416** (2002) 409.
- 14) 液体の水はマイクロ波で加熱できるが、結晶した水は水素結合のため分子が回転せず加熱できない(文献12).
- 15) 渡辺 正ほか:「電気化学」(丸善, 2001).
- 16) 田中基彦: 日本物理学会誌 **59** (2004) 898—手軽に作れる研究室専用スーパーコンピュータ.
- 17) ポアソン方程式の実空間解法(共役勾配法)ではプロセッサ間通信が多く、その高速性は筆者が試した範囲では、SX-7, Pentium 4 (3.4 GHz), Opteron (2.8 GHz, single core), 各種デュアルコアクラスターの順.
- 18) A. Yu. Grosberg, S. Nechaev, M. Tamm and O. Vasilyev: Phys. Rev. Lett. **96** (2006) 228105.
- 19) T. Sakaue: Los Alamos Archive, cond-mat/0703320 (2007).

(2007年8月6日原稿受付)

Roles of Electrostatic Interactions in Charged-Polymers and Biological Systems: Charge Inversion Phenomenon and Ion Translocation through Nanopores

Motohiko Tanaka

abstract: Electrostatic (Coulombic) forces often play important roles in the structure formation and functioning of charged polymers and biological systems. Key factors are (i) the Coulombic energy that is larger than thermal energy, and (ii) the presence of multivalent salt ions. Charge inversion phenomenon of macroions and the process of ion translocation through membrane nanopores with DNA inside are reviewed with special emphasis on physical aspects of electrostatic interactions.