

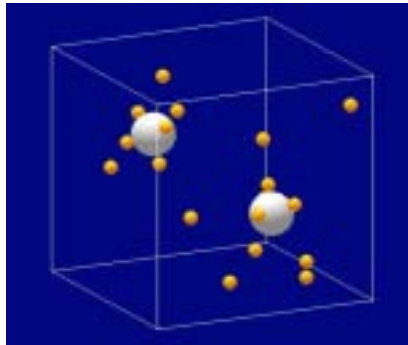
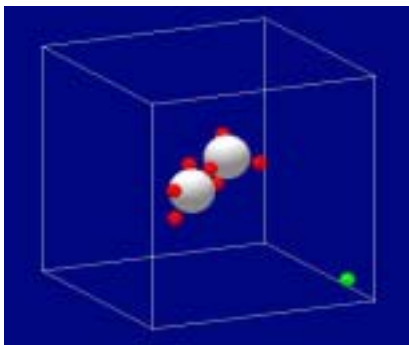
溶液中クーロン強相関系としてのイオン性ソフトマター： 電荷逆転現象と荷電高分子

核融合研 (Nat'l.Inst.FusionSci.) 田中 基彦 (Motohiko Tanaka)
Strongly Coulomb-Correlated Ionic Soft Condensed Matters:
Charge Inversion Phenomenon and Charged Polymers
<http://dphysique.nifs.ac.jp/>

[特異な現象] 「同符号電荷」をもつ粒子どうしの融合

静電相互作用が熱揺らぎを凌駕する溶液中のクーロン強相関系では、電気中性の条件下でも、配置の自己最適化により粒子間引力が斥力を上回り、同符号の電荷をもつ物体(マクロイオン)どうしが融合することが可能である。もちろんマクロイオンの電荷を中和する対イオンが共存することが条件であり、強い静電力が系の静電エネルギーを最小化するように構造を最適化する。**Fig.1(左)** は、3価の対イオン(半径 a 、電気量 e)を介して、2つのマクロイオン(半径 $3a$ 、電気量 $10e$)が融合する分子動力学シミュレーションの結果である。ここに示す結果は、時間的に緩和したあとの定常状態であり、静電ポテンシャルエネルギー最低の状態である。この融合は、少量の塩イオンを添加しても、またマクロイオンの半径を小さくしても、あまり変化しない。

この分子動力学の設定は、マクロイオンや対イオンの電荷は固定し、分極は含めない。図には描いていないが、この立方体の箱は溶媒を表す多数個の中性粒子で満たされており、それが系を熱平衡状態に保っている。用いた力は2つの粒子間の距離 r_{ij} に依存する2体力であり、(i) 遮蔽のないクーロンポテンシャル $q_i q_j / r_{ij}$ と、(ii) **Lennard-Jones** ポテンシャル $4\epsilon [(\sigma/r_{ij})^{12} - (\sigma/r_{ij})^6]$ である。ここで q_i は各イオンの電荷、 σ は2つのイオン半径の和である。周期的境界条件(1辺の長さ $32a$)を課し、**Ewald** 和の方法を用いている。



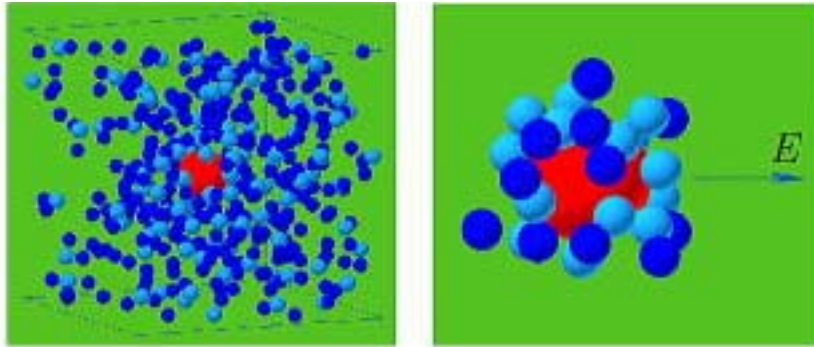
比較のため、1価の対イオンを用い他の条件が同じ場合の結果を **Fig.1(右)** に示す。この場合、マクロイオンの融合は起きず、先に示した同符号の電荷をもつマクロイオンの融合が、多価の対イオンを「糊」として介在させた静電引力により生じていることの傍証となっている。(Fig.1)

[本論1] マクロイオンの電荷逆転 非デバイ遮蔽現象

クーロン強相関系での特異な現象として、マクロイオンの電荷逆転が挙げられる。これは、マクロイオンがその電気量をはるかに超える対イオンを凝集させ、生成される複合体の正味の電荷符号が逆転する現象である。これは、コロイド溶液や生体細胞で起きる現象で、注目される応用として DNA を目的の細胞へ送達する遺伝子治療がある。電荷逆転が発生する2条件は、(i) 強いクーロン相互作用 $\Gamma > 1$ (Γ : 静電エネルギーと熱エネルギー kT の比)、(ii) 多価の対イオンの存在、である。電荷逆転では、マクロイオン表面に強い電気2重層(たとえば $-$ 、 $+$ 、 $-$ 層)が形成される。その正味の逆転量はマクロイオン電荷の 10%程度、その空間スケールは水溶

液(誘電率 80)内で 5 Angstrom 程度、すなわち原子のサイズである。

Fig.2 に、マクロイオン近傍でのイオンの凝集を示す。強い静電引力により対イオンはマクロイオン表面に凝集し、共イオンは斥力のため対イオン上端に凝集する。共イオンは系を電氣的に中和するだけでなく、大きな電荷逆転を起こすために必要である。凝集したイオンが静電的に固くマクロイオンに結合しているか調べるため、DC 電場を印加して電気泳動を分子動力学で行った。そして、マクロイオン表面から 3a 程度、すなわち 5 Angstrom 程度以内にあるイオンが固くクーロン結合をしていること、また電場を

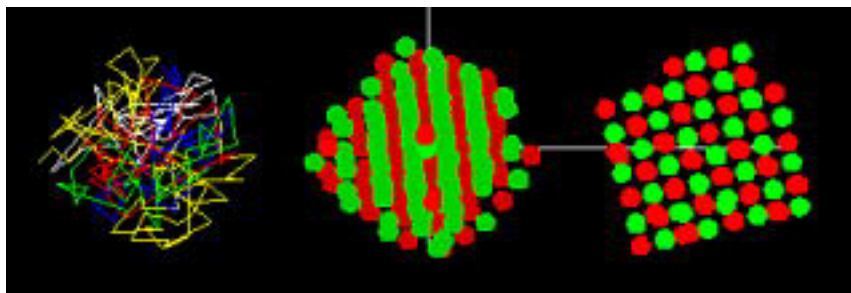


強めていくにつれて、線形領域(電気移動度が一定)から非線形領域(電気移動度がピークに到達後減少)、ついに複合体が破壊されることを見出した。電荷逆転は、帯電した球、円筒、平面のいずれでも発生する(文献2,3)。

強めていくにつれて、線形領域(電気移動度が一定)から非線形領域(電気移動度がピークに到達後減少)、ついに複合体が破壊されることを見出した。電荷逆転は、帯電した球、円筒、平面のいずれでも発生する(文献2,3)。

[本論2] 荷電高分子の結晶化 - bcc結晶へ

DNA やたんぱく質は帯電した高分子であり、しかも室温の水溶液中で強結合条件 $\Gamma > 1$ を満たす。ここでは、正と負の電荷がランダムに連鎖した両極性荷電高分子の場合を示す。この高分子では電荷の自己中和が可能のため、室温でランダムコイルの形状、低温では収縮したグロビュール状態をとるが、この体積変化は非帯電高分子の温度変化とちょうど逆の振る舞いである。非常に大きなクーロン結合定数に対して、高分子がどのような状態に至るかは興味ある現象である。Fig.3 は、両極性荷電高分子がクーロン引力により配置の最適化がなされ、bcc (体心立方)結晶化する可能性があることを示している。ただし、鎖による拘束が強いときは静電的な最低エネルギー状態へ緩和せず、アモルファス状態に留まる。Fig.3は、クーロン結合定数 $\Gamma > 130$



で相転移を越して、bcc 結晶に至った場合を示しており、左から右へ、鎖の形状、グロビュールの鳥瞰図、中央断面での正負イオンの配置である(文献1)。

[謝辞] この研究(本論部分)は、田中豊一教授(MIT)、および A.Yu.Grosberg 教授(ミネソタ大)との共同研究であり、両氏に深く感謝いたします。また平成15年度の本研究は、科学研究費特定領域「強レーザー場による分子制御」(公募)No.15035218 の補助を受けて行いました。

参考文献:

1. Motohiko Tanaka, and Toyochi Tanaka, *Phys.Review*, **E62**, 3803-3816 (2000).
2. Motohiko Tanaka, and A.Yu. Grosberg, *Euro.Phys.J.*, **E7**, 371-379 (2002).
3. Motohiko Tanaka, *Phys.Review*, **E68**, 061501 (2003).