

# 弱く帯電した溶液中マクロイオンの電荷逆転現象：分子動力学研究

田中 基彦 (核融合研), A.Yu. グロスバーク (ミネソタ大)

FAX: 0572-58-2628, E-mail: mtanaka@nifs.ac.jp

<http://dphysique.nifs.ac.jp/>

[序論] 「電荷反転」現象 (charge inversion, または overscreening)[1-6] は、原子に比べて大きなサイズと電荷量をもつマクロイオンが、静電気力により自身をこえる多量の電荷を周囲に集め、形成される複合体の電荷符号が当初に比べて反転する現象である。これは電場が距離とともに単調に遮蔽されるデバイ遮蔽を越えた非線形現象である。簡単なモデル計算ではこの電荷反転量は最大で 300% に達するが、分子動力学計算では正味に数 10% 程度である。電荷反転現象は、核酸ユニットごとに負電荷 ( $-e$ ) をもつ DNA を電荷反転させ負電位の細胞へ送り届ける「遺伝子治療」として研究されている [7]。

## [分子動力学シミュレーションの方法]

3次元の周期系の箱に、1個のマクロイオン (負電荷  $Q$ , 半径  $R$ )、電荷  $Ze$  をもつ  $N^+$  個の対イオン、電荷 ( $-e$ ) の  $N^-$  個の共イオンをいれて、時間発展をニュートン運動方程式で追跡する (系は電氣的に中性)。

$$m_i \frac{d\mathbf{v}_i}{dt} = -\nabla\Phi(\mathbf{r}_i) - \mathbf{E}, \quad \frac{d\mathbf{r}_i}{dt} = \mathbf{v}_i, \quad (1)$$

$$\Phi(\mathbf{r}_i) = \sum_j \left\{ \frac{Z_i Z_j e^2}{\epsilon r_{ij}} + \epsilon_{LJ} \left( \left( \frac{a}{r_{ij}} \right)^{12} - \left( \frac{a}{r_{ij}} \right)^6 \right) \right\}. \quad (2)$$

ここで  $\Phi$  はイオン間の静電気力と Lennard-Jones の短距離力のポテンシャルであり、 $\mathbf{r}_{ij} = \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j$ 、 $\mathbf{E}$  は電気電動度を調べるために印加する電場である。周期系としたのはマクロイオンのドリフト運動を調べるためであり、第 1 ブリュウワンゾーン外からのイメージ電荷による寄与は、エバルト和により計算する。なお、この系は電氣的に中性であるので、電場を印加した場合でも、系内に持ち込まれる運動量はゼロである。

[結果] 電荷反転現象は、(1) 静電エネルギーが熱エネルギーを越え  $Ze^2/\epsilon a k_B T > 1$ 、(2) 多価の対イオンが存在するときに発生する。対イオンがマクロイオン上に凝縮するためには、熱揺動が小さい低温度が好都合である。しかし、大きな電荷反転量を得るためには共イオンが必要であるが、共イオンは異符号電荷の対イオン上に凝縮して電荷反転度を下げるので、温度は高いほうがよい。このため、中間の温度で電荷反転度は極大化される [4]。

Fig.1 は、DNA を模した円筒状のマクロイオンが電荷反転を起こしている様子を表す。中心の黄色い円筒が DNA マクロイオン、連鎖した赤い球が高分子の多価対イオン、緑のやや大

きめの球が1価の共イオンであり、電場は右横方向に印加されている。図では、高分子の対イオンがマクロイオンへ凝縮していることとそれを取り巻いて共イオンが分布していることがうかがえる。

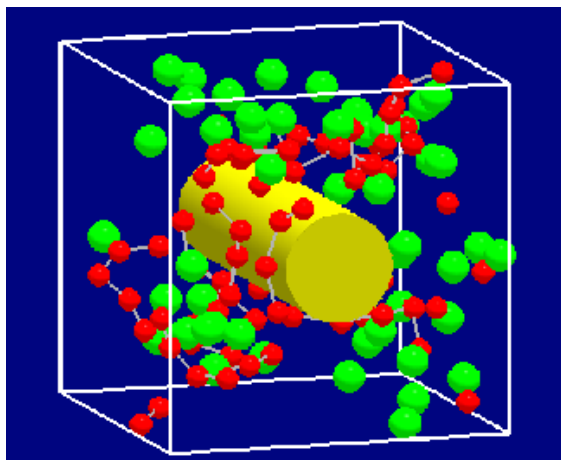


Fig.1: The bird's-eye view of a weakly charged rod macroion and polyelectrolyte counterions of multivalence.

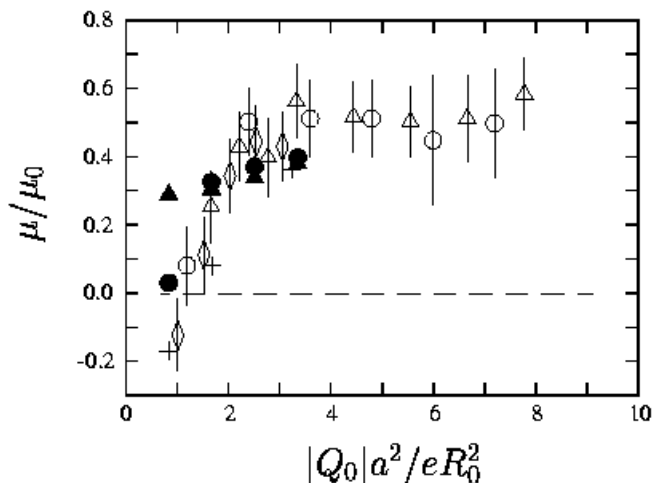


Fig.2: Dependence of the macroion mobility  $\mu = V_{drift}/E$  on the surface charge density of the macroion  $Q_0/R_0^2$ .

ここでは印加電場のもとでの電荷反転について述べよう [5]。電荷反転と外部電場は本来無関係であるが、ここで知りたいのは、正味の電荷反転量、つまりマクロイオン上に安定に凝縮して複合体として一体となって運動するイオンの数である。電場のもとで運動するマクロイオンの速度の時間変化を調べると、電場が正、マクロイオンが負電荷の場合、裸のマクロイオンであれば負方向へドリフトするはずだが、実際は初期においてもそうはならない。それは電荷中性が即座に達成されるため、この後約 100ps のうちに、マクロイオンは正方向にドリフトを始める。ドリフト速度は時間的に変動するが、それは凝縮したイオンが時間的に凝縮、分離を繰り返すためであり、これが電荷反転現象の実像といえよう。

印加する電場強度を変えていくと、ドリフト速度が電場に対して線形に増加、すなわち電気移動度  $\mu = V_x/E$  が一定となる線形領域が存在する。この電場領域は極めて広く、現実の実験もこの領域で行なわれる。電場が強くなると電気移動度が低下する非線形領域にはいるが、これはイオンの凝縮が不安定となりマクロイオン表面からはがされるためである。その電場強度は  $E \approx 0.5|Q|/\epsilon R^2$  であり、実際のパラメータを代入すると  $E \sim 7 \times 10^5 \text{V/cm}$  と非常に大きな値である（それでも水分子を回転させるほど大きくはない）。

では、マクロイオンの表面電荷密度にはどのように依存するだろうか。Fig.2 は、横軸に電荷密度をとって電気移動度をプロットしたものである。電荷密度がある程度大きいと電気移動度は一定となり、小さい電荷密度においては電気移動度は減少し、ついには熱揺動のため電荷反転が妨げられゼロを横切る閾値が存在する。この振舞はマクロイオン周囲に存在するイオンや塩密度に影響され微妙である。

DNA は自然界では屈指の強く帯電した物質であるが、その電荷密度は  $0.01e/\text{\AA}^2$  程度であり、この微妙な領域にある。塩を加えた場合、強く帯電したマクロイオンでは、はじめ電気移動度が増加するが、DNA のように弱く帯電したマクロイオンでは塩により電場が単調に遮蔽されて、電気移動度も減少する。電荷反転度を増すためには、マクロイオン表面の曲率を小さくして凝縮対イオンのネットワークを作りやすくする（曲率が大きい場合、球より円柱形が有利で、DNA も近似的に円柱である）、また対イオンとして単体イオンではなく多価イオンが連鎖した高分子 Polyelectrolyte を用いる、などの方法が有効であることが、分子動力学を用いた研究により実証された。

#### References:

- (1) E.Gonzales-Tovar, M.Lozada-Cassou, and D.J. Henderson, *J. Chem.Phys.* 83, 361 (1985).
- (2) T.T.Nguyen, A.Yu. Grosberg and B.I. Shklovskii, *Phys. Rev. Lett.* 85, 1568 (2000).
- (3) R.Messina, C.Holm and K.Kremer, *Phys.Rev.Lett.* 85, 872 (2000).
- (4) M.Tanaka and A.Yu. Grosberg, *J.Chem.Phys.* 115, 567 (2001).
- (5) M.Tanaka and A.Yu. Grosberg, *Euro.Phys.J., E7*, 371 (2002).
- (6) A.Yu. Grosberg. T.T. Nguyen, and B.I. Shklovskii, *Reviews Modern Phys.*, 74, 329 (2002).
- (7) A.V.Kabanov, V.A.Kavanov, *Bioconj.Chem.*, 6, 7 (1995).