

田中 基彦 (核融合科学研究所), A.Yu. グロスバーグ (ミネソタ大学)

Motohiko Tanaka, and A.Yu. Grosberg*

National Institute for Fusion Science, Toki 509-5292, Japan

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

*University of Minnesota, Minneapolis, USA

By molecular dynamics simulations we have studied the charge inversion phenomenon of a macroion in the solution of multivalent $Z : 1$ salt. To treat hydrodynamics of the medium, we use explicit solvent of many neutral particles along with ions. In a weak electric field, the macroion drifts together with the strongly adsorbed multivalent counterions along the electric field, in the direction proving inversion of the charge sign. The reversed mobility of the macroion is insensitive to the external field, and increases with salt ionic strength. The reversed mobility increases with the counterion valence for $Z \leq 3$. There is a threshold surface charge density for the macroion to be charge inverted due to weak correlations and thermal agitations. The macroion motion does not induce any flow of the neutral solvent away from the macroion, which reveals screening of hydrodynamic interactions at short distances in electrolyte solutions. A very large electric field, comparable to the macroion unscreened field, disrupts charge inversion by stripping the adsorbed counterions off the macroion.

PACS numbers: 61.25.Hq, 82.45.-h, 82.20.Wt

I. はじめに

静電気が物質の構造形成に大きく働く「クーロン強結合」または「強相関」現象は、イオン性結晶や超高密度星の核はもとより、室温の液体中でも起きている。実際、水中では素電荷 e の静電エネルギー $e^2/\epsilon a$ (ϵ は媒質の誘電率) と拡散をもたらす熱エネルギー $k_B T$ が等しくなる半径は 7 オングストローム (0.7 ナノメートル) であり、この半径より内側では静電気が卓越している。

ここでお話しする電荷反転現象 [1-9] は、英語では Charge inversion や Overscreening と呼ばれ、それ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と比べて反転する現象である。これは距離とともに電場が単調に遮蔽されるデバイ遮蔽と異なる現象であり、その原因はイオンどうしが互いに相手を識別する (正イオンは負イオンを選択的に近くに引き寄せる) ことにあり、これが「強相関」の由来である。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 を正電荷に反転させて負電位の細胞へ送り届ける手段である遺伝子治療として研究されている [10]。

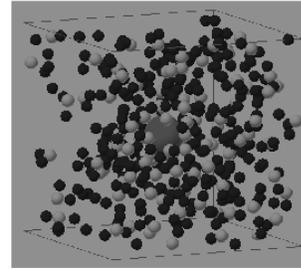
II. 分子動力学シミュレーションの方法

ここでは、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した (系は電氣的に中性):

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

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

(a)



(b)

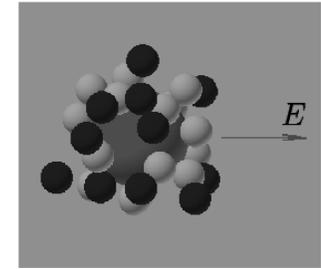


FIG. 1: Bird's-eye view of (a) all the ions in the simulation domain and (b) the screening ion atmosphere within $3a$ from the macroion surface. A macroion with charge $Q_0 = -30e$ and radius $R_0 = 3a$ is a large sphere in the middle; counterions ($Z = 3$) and monovalent cations are shown by light and dark blue spheres, respectively. The arrow to the right shows the direction of the electric field (x -axis), with $E = 0.3\epsilon/ea$.

ここで Φ 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} は電気移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している。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。

III. 電荷反転：電気移動度を指標として

電荷反転現象は、静電エネルギーが熱エネルギーを越え $Ze^2/\epsilon ak_B T > 1$ 、かつ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。一方、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、共イオンは異符電荷の対イオン上に凝縮して電荷反転度を下げる

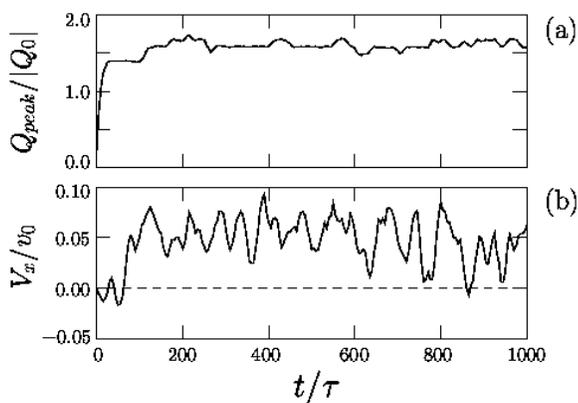


FIG. 2: Time history of (a) the *peak* charge Q_{peak} (defined as the maximum of radial charge distribution around the macroion center) and (b) the macroion speed V_x normalized by thermal velocity of neutral particles v_0 . The macroion complex drifts positively along the external electric field of $E > 0$, which directly indicates the inversion of the charge sign.

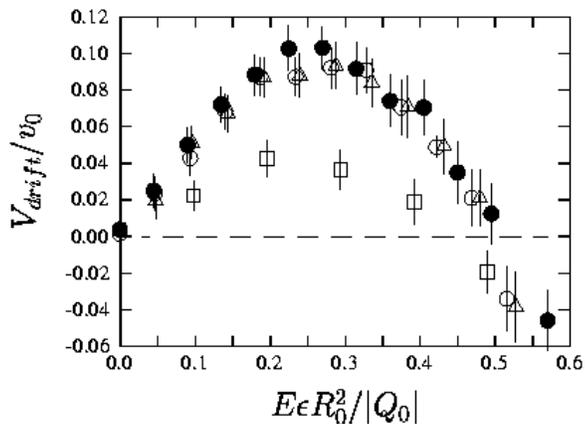


FIG. 3: Dependence of the macroion drift speed V_{drift} (in the units of v_0 , the thermal speed of neutral particles) on the electric field E for a macroion of various radii and charges: $R_0 = 3a$ and $Q_0 = -30e$ (filled circles); $R_0 = 4a$ and $Q_0 = -50e$ (open triangles); and $R_0 = 5a$ and $Q_0 = -80e$ (open circles); $R_0 = 5a$ and $Q_0 = -51e$ (open squares). The valence of counterions is $Z = 3$.

ので、温度は高いほうがよい。この理由で、中間の温度で電荷反転度は極大化される [6]。Fig.1 に電荷反転を起こしたマクロイオンとその周囲に凝縮した対イオンと共イオンを示す。中心の大きな球がマクロイオンで、白っぽい小球が対イオン、濃い小球が共イオンである。

以下では、印加電場のもとでの電荷反転について述べよう [7]。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、つまり安定にマクロイオン上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。Fig.2 は、電場のもとで運動するマクロイオンの速度の時間変化である。電場が正、マクロイオンが負電荷なので、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、実際は初期でもそうならない。それは電荷中性が即座に達成されるためである。この後、マクロイオンは正方向にドリフトを始めるが、横軸の時間単位はほぼ $\tau \approx 1ps$ であり、約 100ps で電荷反転が生じることが図からわかる。ドリフト速度の時間的な変動は、凝縮し

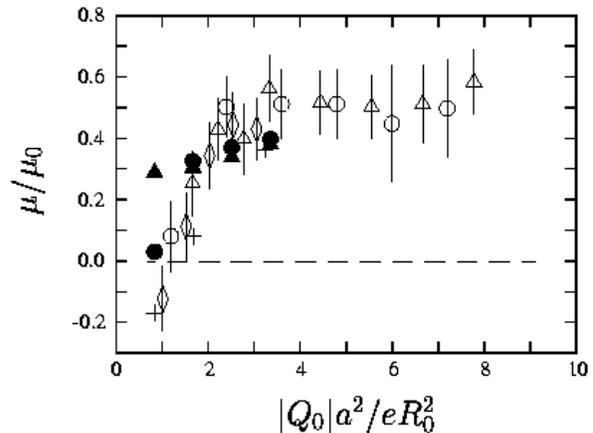


FIG. 4: Dependence of the macroion mobility μ on the surface charge density Q_0/R_0^2 for the macroion radius $R_0 = 3a$ (open triangles), $R_0 = 5a$ (open circles), and $R_0 = 7a$ (open diamonds), where $\mu_0 = v_0/(|Q_0^{(0)}|/\epsilon(R_0^{(0)})^2)$ with $Q_0^{(0)} = -30e$ and $R_0^{(0)} = 3a$. The valence of the counterions is $Z = 3$, the number of the $Z : 1$ salt is $N^+ = (N^-e + |Q_0|)/Ze$ and $N^- = 300$, the electric field is $E = 0.3\epsilon/ae$, and the temperature is $e^2/\epsilon ak_B T = 5$. The filled circles and triangles show the cases with reduced number of the $Z : 1$ salt such that $N^- = 90$ and 30 , respectively. The crosses are the reference data obtained without the thermal bath for $R_0 = 5a$ and the $Z : 1$ salt with $N^- = 300$.

たイオンが時間的についたり離れたりするためであり、これが電荷反転現象の実像といえよう。ある瞬間のスナップショットは Fig.1 に示したとおりである。

印加する電場強度を変えていった場合のドリフト速度の変化を Fig.3 に示す。小さい電場に対しては、電気移動度 $\mu = V_x/E$ が一定の線形領域が存在し、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 $E \sim 7 \times 10^5 V/cm$ と非常に大きな値となる（それでも水分子を回転させるほど大きくはない）。

意外と知られていない事実として、イオン性（電解質）液体中で起きる流体相互作用の短距離遮蔽がある。非帯電の流体中ではストークス流体抵抗の式 $6\pi\eta Rv$ (η は粘性) が成り立つ。これは、流れをさえぎる物体の影響が距離の逆 2 乗で遠くまでおよぶこと、つまり物体表面近くでの速度勾配が物体の半径 R 程度であるためである。しかしながら、イオン性液体中では、電荷どうしの相互作用のため電荷の影響はデバイ半径程度の距離で遮蔽されている。これは筆者の分子動力学により確認された。物体による乱れもこの距離のオーダー λ で受け止めらる。従って、物体表面の速度勾配はストークス抵抗に比べて R/λ ($\gg 1$) 倍増強され、イオン性液体中での抵抗も同じだけ大きくなる、

$$\mathbf{F}_{electrolyte} \approx (R/\lambda)\mathbf{F}_{Stokes} \gg \mathbf{F}_{Stokes}. \quad (3)$$

電気移動度の測定値とこの考え方をを用いると、マクロイオン複合体の電荷反転した正味の電荷量はマクロイオン電荷の約 30%程度と見積もられる。

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.4 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、この微妙な領域にある。電荷反転度を増すためには、詳細は論文で発表予定であるが結論だけ述べると、マクロイオン表面の曲率を小さくす

る（曲率が大きい場合、球より円柱形がよく、DNA も近似的に円柱）。対イオンとしては多価イオンが連鎖した高分子を用いる、などの方法が有効である。

謝辞： この研究の分子動力学シミュレーションでは、ミネソタ大学 Supercomputing 研究所の Origin 3800s および宇宙科学研究所の vpp800/13 を使用しました。

-
- [1] H.G. Bungenberg de Jong, *Colloid Science, vol.2*, edited by H.R. Kruyt (Elsevier, 1949) 259-330.
- [2] E.Gonzales-Tovar, M.Lozada-Cassou, and D.J. Henderson, *J. Chem.Phys.* *83*, 361 (1985).
- [3] H.Greberg, and R.Kjellander, *J.Chem.Phys.* *108*, 2940 (1998).
- [4] T.T.Nguyen, A.Yu. Grosberg and B.I. Shklovskii, *Phys. Rev. Lett.* *85*, 1568 (2000).
- [5] R.Messina, C.Holm and K.Kremer, *Phys.Rev.Lett.* *85*, 872 (2000).
- [6] M.Tanaka and A.Yu. Grosberg, *J.Chem.Phys.* *115*, 567 (2001).
- [7] M.Tanaka and A.Yu. Grosberg, *Euro.Phys.J.*, *E7*, 371 (2002).
- [8] M.Lozada-Cassou, E.Gonzales-Tovar, and W.Olivares, *Phys.Rev. E* *60*, R17 (1999); M.Lozada-Cassou and E.Gonzales-Tovar, *J.Colloid Interf.Sci.* *239*, 285 (2001).
- [9] A.Yu. Grosberg, T.T. Nguyen, and B.I. Shklovskii, *Reviews Modern Phys.*, *74*, 329 (2002).
- [10] A.V.Kabanov, V.A.Kavanov, *Bioconj.Chem.*, *6*, 7 (1995).