

イオン性ソフトマターの分子動力学

両極性高分子とマクロイオンの電荷逆転現象

核融合科学研究所 田中基彦

§1 イオン性ソフトマターとは？

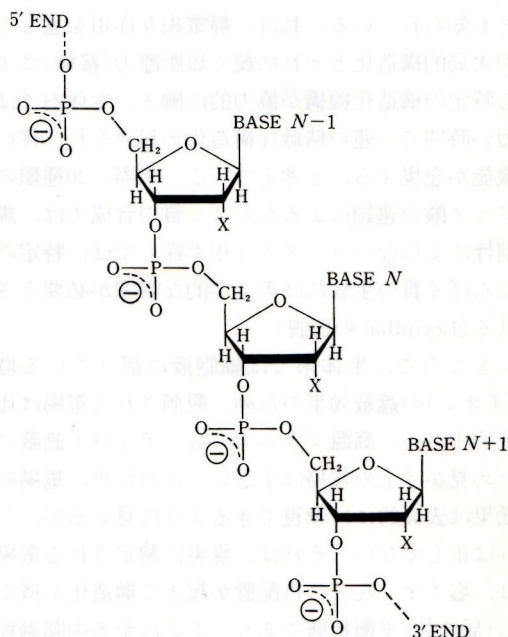
この数年、ソフトマター (Soft condensed matter) という新しい言葉が、新機能性素材の開発を試みる物質科学において、また核酸 (DNA/RNA) やたんぱく質などを研究する生物物理などの分野で定着しつつある¹⁾。ソフトマターは、固体と液体 (流体) の中間に位置する物質または状態で、直訳すれば「柔らかい物質」である。その名前が示すとおり、ソフトマターは可変性をもった複雑系であり、高分子、液晶、イオン液体、コロイド、ミセル、生体物質など、そして水が含まれ、その多くは常温・大気圧で存在する。

この解説で対象とするのは、そのなかで電荷をもつイオン性のソフトマターであり、その構造形成や機能発現には荷電体間の静電相互作用が重要である。§2 のテーマである正負双方の電荷を併せもつ両極性の高分子は、電解質高分子の一般形であり、外部環境に応答して現れる構造の多様性をもちインテリジェント高分子として多くの可能性を秘めている。両極性の高分子は正または負電荷をもつ2つの高分子を原材料とし、混合・架橋により合成される²⁾。普通にはあまり知られていないが、核酸やアミノ酸の一部も電荷を持つ高分子である。螺旋構造をとる核酸は、第1図に描かれたように約 10 \AA ごとに存在する P (リン) グループが素電荷 $-e$ をもち、自然界でも屈指の大きな電荷密度の帯電物質である³⁾。

§3 で述べる電荷逆転現象では、マクロイオンが逆符号の電荷をもつ対イオンを多数集めて、逆符号に過剰帯電した複合体を形成する。このデバイ遮蔽理論の常識を大きく超える現象が室温の溶液中で起きることが、イオン性ソフトマターが物

理化学としてまた应用上、興味深い理由のひとつである。この電荷逆転現象は、溶液中でマクロイオンの電気移動度の違いによる選別や、負電荷をもつ遺伝子 (DNA) を正に帯電させ負電位をもつ細胞に送り届ける遺伝子治療に応用されている。

上で記した2つのソフトマターは、静電相互作用が熱運動効果に勝る「クーロン強結合系」である。ただし、静電エネルギーの大きさは熱エネルギー



第1図
核酸 (DNA/RNA) の模式図。
酸素原子を頂点とするフラノース環とリン原子が酸素を仲立ちとしてエステル結合して核酸のユニットを構成する。側鎖の原子団の違いによりアデニン、グアニン、シトシン、チミン (RNA ではウラシル) となり、これにより遺伝情報が符号化されている。
[文献3)より]。

ギーのたかだか数倍から10倍程度であり、これがイオン性ソフトマターの柔らかさの所以である。面白いことに、クーロン強結合の状態では正と負の電氣量が正確にバランスしている中性状態でも、ひとつの荷電粒子に着目してみると引力の和が斥力の和を上回っている。この原因は、電荷がほぼ一様に分布する弱結合系と異なり、静電エネルギーが局所的に小さくなるように正と負電荷がお互いを近くに置き、同じ符号の電荷どうしが遠ざけあう選択性が働くためである。実際、分子動力学シミュレーション (§2.3) の結果に基づき、隣接する電荷の分布を表わす動径分布関数を描いてみると、最近接となるのは異符号電荷をもつ粒子のペアである。

ここで注目したいことは、静電力が遠距離力であるため、直接接触していない要素間で(電荷)情報を交換して系の効率的な構造化を図れることである。その一方で、静電相互作用は特定の相手を「鍵と鍵穴」的に識別することが不得意であることも知られている。私は、静電相互作用を通しての大局的構造化とそれに続く短距離力(接触)による特定の構造化機構が協力的に働き、生体内では短い時間で一連の精緻な構造化が起きそれに伴い機能が発現する、と考えている。実際、20種類のアミノ酸の連鎖によるたんぱく質の合成では、規則性によらないランダムな相手探しでは、特定のたんぱく質の生成には天文学的な時間が必要とされる(Levinthalの仮説)。

ところで、生体系では細胞液に溶けている塩(イオン)の遮蔽効果のため、観測される電場は比較的小さい。高温プラズマでも、ディバイ遮蔽のため見かけ上の電場は小さい。このため、電場の効果は表面的には無視できるように見えるが、これは正しくない。それは、現実には測定される電場は、塩イオンなどの再配置が起きて構造化が済んだ(局所的)平衡状態であり、ここに至る中間過程では電荷が構造形成に大きく関わっている。実際、生体溶液中では遮蔽される前の静電エネルギーは熱エネルギーに比べて大きい。さらに言えば、生体系は揺らぎのないエネルギー最小状態にあるのではなく、弱く励起された状態でエネルギーと生体物質を生産し続ける動態系である。

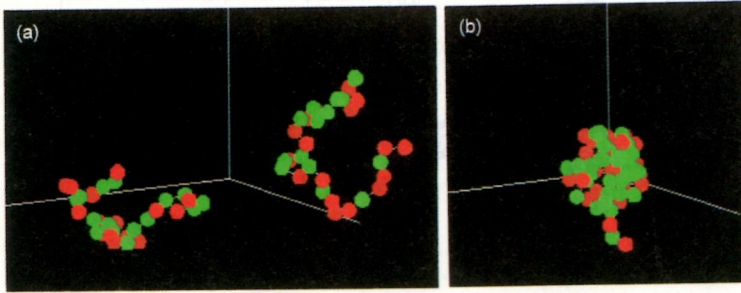
§2 両極性の電解質高分子

2.1 2つのタイプの電解質高分子

前節で述べたように、2重螺旋構造をもつDNAは、自然界でもとくに強い電荷密度をもつ高分子である。ヒトのDNAは数mmからcmの全長を持ち、通常はコンパクトに折り畳まれて約10 μm 径の細胞核に収納されている。このDNAは複製時に部分的にほどけ伸長した構造に転移するが、この過程でも静電相互作用が重要と考えられる。20種類を数えるアミノ酸のうち、リジンは正の電荷を、アスパラギン酸は負の電荷を側鎖部分が有している。アミノ酸が数万ユニット以上連鎖したたんぱく質も帯電部位をもつ高分子であり、静電ポテンシャルの深いポケットをもつ構造が医薬品の効力を左右する例が知られている。

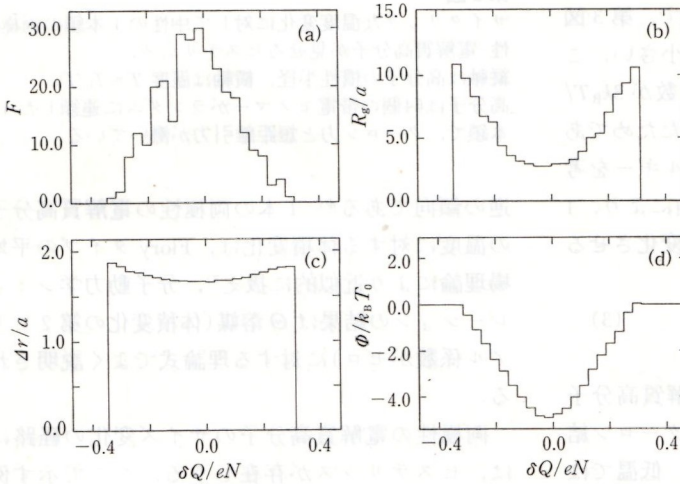
電荷をもつモノマー(原子団)が連鎖した電解質高分子は、2つのタイプの全く異なる性質をもつ高分子に分類できる²⁾。同じ符号の電荷をもつモノマー(と中性モノマー)で構成される単極性の電解質高分子(polyelectrolyte)⁴⁾がその一方のタイプである。普通に電解質高分子と呼ぶときは、この単極性の高分子を指すことが多く、数多くの日常や工業的応用をもつため幅広く研究されてきた。この高分子は同種電荷の間のクーロン斥力により、伸長した鎖状が唯一の安定状態であり、それ以外の形状は添加した塩(イオン)による電場の遮蔽や溶媒効果により実現される。DNAグロビュールはカチオン(正イオン)が付着して折り畳まれた単極性の高分子である。他方のタイプの電解質高分子は、正と負電荷のモノマー(と中性モノマー)が連鎖した両極性の電解質高分子(polyampholyte)⁵⁾である。これは形態的には非中性高分子を含む電解質高分子の一般形であり、自身のなかでクーロン斥力と引力が打ち消しあう傾向のため、外部環境に応じて微妙に構造と機能の制御が行えるインテリジェント高分子である。

第2図は、両極性の電解質高分子が、外部条件により容易にその構造を変化させることを示す分子動力学シミュレーションである。ここではディスプレイ用に準備した、 e と $-e$ の電荷をもつモノマー32個がランダムに連鎖した高分子鎖2本か



第2図

分子動力学シミュレーションで得られる両極性・電解質高分子の振舞い。(a)は高温(弱結合 $\Gamma < 1$)の状態, (b)は低温(強結合 $\Gamma > 1$)の状態. 赤と緑色の球はそれぞれ正と負電荷をもつモノマー(原子団)を表わし, 鎖上で隣り合うモノマーはエントロピー的バネ(バネ定数が $3k_B T/a^2$)で結ばれている.



第3図

中和されずに残る余剰電荷の, 1本鎖の両極性高分子に対する効果. 横軸は高分子鎖がもつ非中性電荷 $\delta Q = e(N^+ - N^-)$ であり, 縦軸は (a) 測定に用いた非中性高分子の分布, (b) 高分子の慣性半径 R_g , (c) モノマー間ボンドの平均距離 $\langle \Delta r \rangle$, (d) 静電エネルギー Φ . クーロン結合定数は $\Gamma = 5$.

らなるモデル高分子を使用しており, 鎖上のモノマーはバネで結ばれている. 高分子の周囲はランジュバン液体*1で満たされており, この中で高分子鎖は時間的に緩和して熱力学的な平衡状態に近づく. 赤と緑色の球は, それぞれ正と負の電荷をもつモノマーである. ここで変化させた外部条件は温度, 厳密にはその逆数のクーロン結合定数,

$$\Gamma = e^2 / \epsilon a k_B T \quad (1)$$

であり, これは静電エネルギー $e^2/\epsilon a$ と熱エネルギー $k_B T$ の比である. ここで, a は鎖上でモノマー間の平均距離, T は温度 (k_B はボルツマン定数), ϵ は溶液の誘電率である. イオン性ソフトマターでは, このクーロン結合定数は1のオーダーであり, 室温の水では長さ a を 1 \AA ととると $\Gamma \sim 7$ である. 伸びた2本の鎖が分離して存在する第2図

(a)は $\Gamma < 1$ (温度で表現すると高温) に対応し, この構造は熱揺らぎのため時間的にかなり変動する. 第2図(b)の $\Gamma > 1$ (低温) に対応するクーロン強結合の状態では, 2本の鎖が合体して熱力学的に安定なグロービュール(小球)ができる.

2.2 1本鎖の高分子

溶液中で起きる多くの現象に対応づけられる複数鎖の電解質高分子に進む前に, 1本に分離された電解質高分子について述べよう⁶⁾. これは, 対イオンにより中和された1本のDNA鎖に対応する.

はじめに, 打ち消されずに残る余剰電荷のもたらす効果を第3図に示す. 横軸は正と負のモノマー群が担う電荷量の差 $\delta Q = e(N^+ - N^-)$ (すべて1価), 縦軸はこの高分子の慣性半径

$$R_g = \left(\frac{1}{N} \sum_{j=1}^N (r_j - \langle r \rangle)^2 \right)^{1/2} \quad (2)$$

である. ここで $N = N^+ + N^-$, r_j は各モノマーの

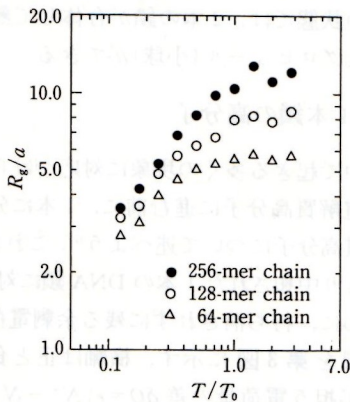
*1 理論研究で使われる仮想液体で, 分子の熱運動を表わすランダムキック項と余分な運動量を吸収する摩擦項からなり, 両者の作用がバランスして系の熱平衡が達成される.

位置ベクトル, $\langle r \rangle$ は高分子の重心であり, 慣性半径は r^2 平均での外接球の半径である. 第3図(b)に見られるプロファイルは中性状態 $\delta Q = 0$ を中心とする鍋底型であり, 予想どおり余剰な電荷は高分子を伸長させる効果をもつ. しかし, 高分子のサイズが急増するのは, かなり大きい正味の電荷をもつ $|\delta Q| \sim eN^{1/2}$ においてである. たとえば, 高分子の全電荷量 $e(N^+ + N^-)$ が $1000e$ であれば, 正味の電荷が約 $30e$ に至るまで電解質高分子のサイズはあまり変化しない. 一方で, 第3図(c)のモノマー間距離の変化は比較的小さい. これは, 現実の高分子に対応したバネ定数が $3k_B T/a^2$ であるエントロピー的バネを使用したためである. クーロン・エネルギーと弾性エネルギーを考慮した初等的な自由エネルギーの議論により, 1本鎖の電解質高分子がサイズを大きく変化させるクリティカルな電荷量が

$$|\delta Q| = e|N^+ - N^-| \sim eN^{1/2} \quad (3)$$

であることが証明できる.

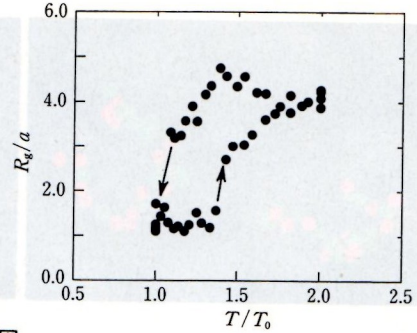
つぎに, 正味の電荷を持たない電解質高分子は, 第4図に示すように温度の上昇(クーロン結合定数の減少)に伴い単調に膨張する. 低温ではクーロン引力のため凝縮してグロービュールであるが, 高温では熱運動により伸長した鎖となる. この変化は, 電荷をもたない中性高分子が高温で, モノマー間ボンドを折り曲げ体積が減少するのと



第4図

全体では中性の1本鎖の両極性・電解質高分子の温度依存性.

縦軸は高分子の慣性半径, 横軸は温度 $T = T_0/\Gamma$ (クーロン結合定数の逆数) であり, T_0 は $\Gamma = 1$ となる規格化温度. ラベルは1本鎖に連なるモノマー数.



第5図

サイクリックな温度変化に対して中性の1本鎖の両極性・電解質高分子が見せるヒステリシス.

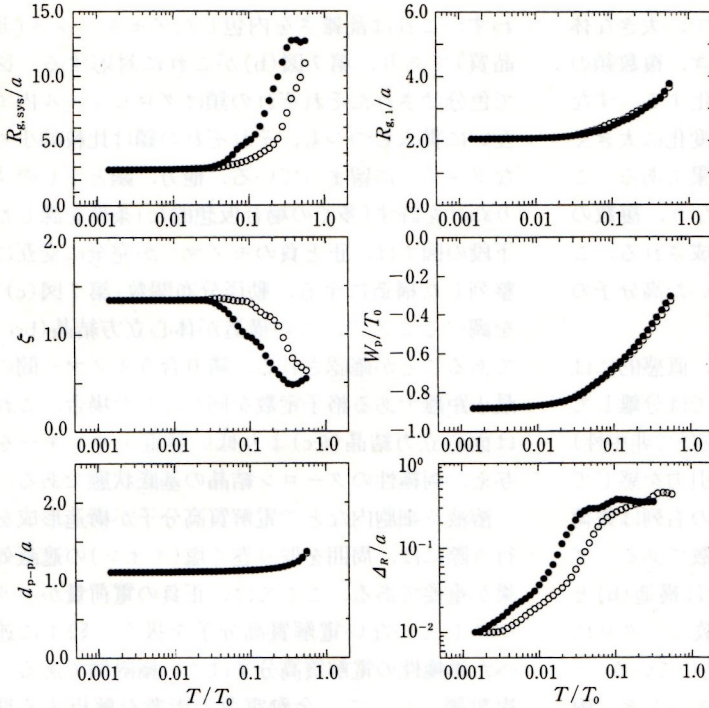
縦軸は高分子の慣性半径, 横軸は温度 $T = T_0/\Gamma$.

高分子は64個の帯電モノマーがランダムに連鎖した1本鎖で, クーロン力と短距離引力が働いている.

逆の傾向である*2. 1本の両極性の電解質高分子の温度に対する体積変化は, Flory タイプの平均場理論により近似的に扱え⁷⁾, 分子動力学シミュレーションの結果は Θ 溶媒(体積変化の第2ビリアル係数がゼロ)に対する理論式でよく説明される.

両極性の電解質高分子のサイズ変化の経路には, ヒステリシスが存在しうる. ここで示す例は, 正味の電荷がゼロのランダム並びの電解質高分子の場合であり, 変化させる外部パラメータは温度(クーロン結合定数の逆数)である. まず, 静電相互作用だけが効く基本状態では, 変化の経路は一意的である. その経路はS字を横に引き伸ばしたクーロン結合定数の1価関数である. ところが, クーロン力のほかに近距離だけで働くモノマー間引力が重畳すると, 加熱時と冷却時で体積変化が異なる経路をとるヒステリシスが出現する(第5図). これは近接モノマー間に安定化のポケットが存在するために生じて, その効果は慣性半径が小さいグロービュール状態の近くで顕著になる. この分子動力学結果は, 電荷をもつ両極性のゲル(ネットワークが発達し水を含む高分子)体積の温度変化として⁸⁾, また1本のDNA鎖の添加塩濃度に対する全長変化⁹⁾として, 実験で確認されている.

*2 中性高分子と電解質高分子双方の性質が混合するのは, ボンドの屈曲エネルギーを $gk_B T_0$ 程度とすると, 条件 $g \sim e^2/ek_B T_0$ のときである. このときは構造変化が多彩となり興味深い.



第6図

複数鎖から成る両極性・電解質高分子の温度(クーロン結合定数)依存性。

上段左から、すべての鎖を含む慣性半径 $R_{g,sys}$ 、1本鎖の(平均)慣性半径 $R_{g,1}$ 、鎖どうしの重なり度 $\zeta = N_c^{1/3} R_{g,1} / R_{g,sys}$ 、静電エネルギー W_p 、平均ボンド距離 d_{p-p} 、モノマー間距離の揺らぎ Δ_R 。鎖どうしが重なった状態は $\zeta \geq 1$ で判定される。

●, ○印はそれぞれ冷却時と加熱時の変化経路を示す。

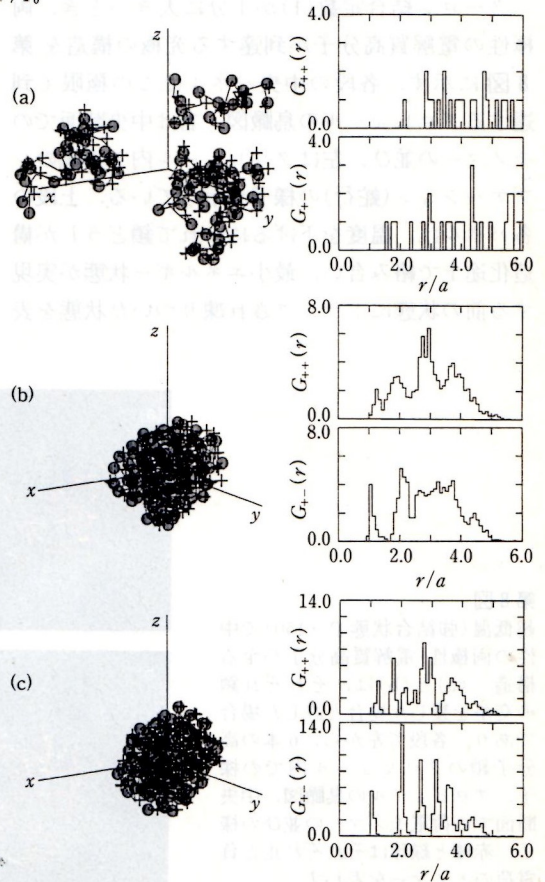
2.3 複数鎖の高分子

つぎに、溶液中で見られる現象の多くに対応づけられる複数鎖の電解質高分子について述べよう¹⁰⁾。ここでは3桁の広い温度領域での依存性を第6図に示す。ここで用いたのは、正と負電荷のモノマーがランダムに並んだ複数鎖(6本)の両極性の高分子であり、図中 $R_{g,sys}$ はすべての鎖を含む慣性半径(外接球の半径)、 $R_{g,1}$ は個々の鎖の慣性半径の平均であり、 $\zeta = N_c^{1/3} R_{g,1} / R_{g,sys}$ は複数鎖の重なりを表わす指標である。ここで N_c は鎖の本数であり、 $\zeta \geq 1$ は複数の鎖が互いに重なりネットワークが形成された状態に対応する。温度を下げていくと、1本鎖のときと同様、2種の慣

第7図

複数鎖高分子の鳥瞰図(左)と動径分布関数(右)。

上段から、(a) $T/T_0 = 1/5$ 、(b) $T/T_0 = 1/85$ 、(c) $T/T_0 = 1/170$ で、(c)は鎖のすり抜けを許した場合のみ実現する。鳥瞰図で+と●はそれぞれ正と負のモノマーを表わし、動径分布関数で G_{++} と G_{+-} はそれぞれ同種と異種電荷のモノマーどうしでの分布を表わす。



性半径はどちらも減少する。ところで、大きな体積変化は中程の温度 $T/T_0 \sim 0.1$ で起き、複数鎖の体積を表わす $R_{g, \text{sys}}$ が特に大きく変化する。すなわち、溶液中で起きる高分子の体積変化に大きく寄与するのは、圧倒的に複数鎖の効果である。この大きな体積変化の途中で $\zeta = 1$ となり、複数の鎖が重なりあってグロービュールが形成される。この時点で、それまで溶液中に溶けていた高分子の析出が始まる。

第6図で示した温度変化の様子は、直感的には鳥瞰図(第7図)がわかり易い。高温では分離している鎖(それぞれはランダムな電荷並びで非中性)が、温度の低下とともに、クーロン引力を感じて集まりグロービュールを形成する。図の右列は電荷の符号の組合せで分けた動径分布関数である。グロービュール径などのマクロな指標では構造(b)と(c)は同じに見えるが、動径分布関数でミクロに見たパネル(c)には明瞭な構造が出現している。

クーロン結合定数(1)が十分に大きいとき、両極性の電解質高分子が到達する究極の構造を第8図に示す。各段の中央パネルはこの極限で到達するグロービュールの鳥瞰図、右は中央断面でのモノマーの並び、左はグロービュール内での鎖のレプテーション(蛇行)の様子を示している。上段の各パネルは、温度を下げるにつれて鎖どうしが構造化途上で絡み合い、最小エネルギー状態が実現する前の状態にトラップされ凍りついた状態を表

わす。これは乱雑さを内包したアモルファス(非晶質)であり、第7図(b)がこれに対応する。図で色分けされたそれぞれの鎖はグロービュール内で互いに貫入しつつも、それぞれの鎖は比較的小さなドメインに留まっている。他方、鎖どうしのすりぬけを許す(多くの場合仮想的な)条件を課した下段の図では、正と負のモノマーが完全に交互に整列した構造に至る。動径分布関数(第7図(c))を調べることで、この構造が体心立方結晶(bcc)であることが確認される。隣り合うモノマー間の最小距離である格子定数を同じにした場合、これは面心立方結晶(fcc)より低い静電エネルギーを与え、両極性のクーロン結晶の基底状態である。

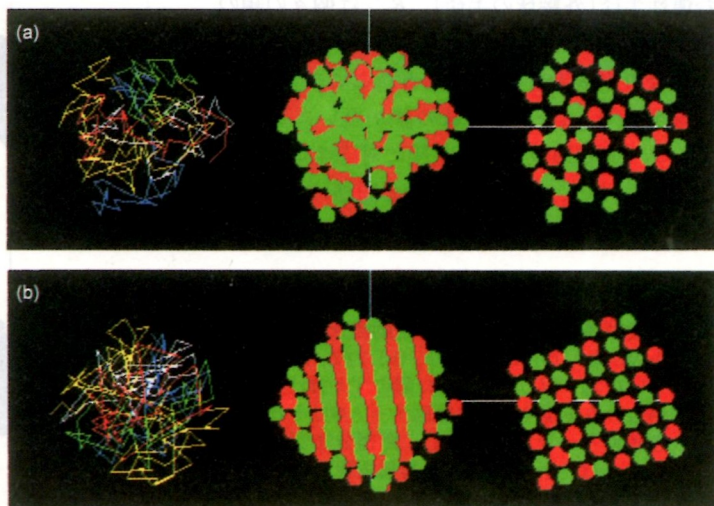
溶液や細胞内などで電解質高分子が構造形成を行う際には、周囲を取り巻く塩(イオン)の遮蔽効果が重要である。ここでは、正負の電荷量がバランスしていない電解質高分子を扱う。§2.1 に述べた単極性の電解質高分子はこの極限例である。複数鎖について、余剰電荷の影響を解析する理論⁽¹⁾はきわめて複雑である。その要点は、電荷をもつモノマーの個数を N 、正と負電荷をもつモノマーの数をそれぞれ N^+ と N^- とすると、非中性度が

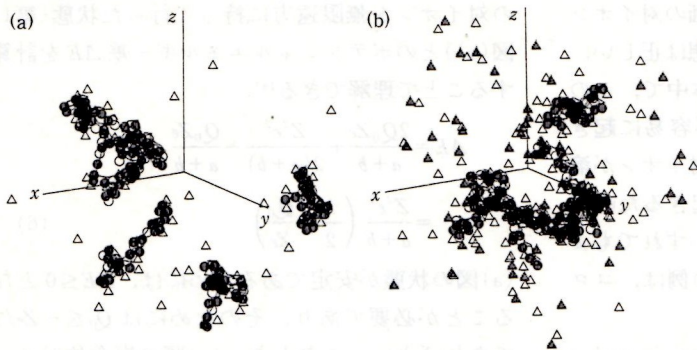
$$|\delta Q| = e|N^+ - N^-| > eN^{1/2} \quad (4)$$

に達したとき、それまでグロービュールを形成していた複数鎖が分離して、溶液中に溶け出る安定相をもつ。この式(4)は1本鎖に対する式(3)と似て

第8図

超低温(強結合状態 $\Gamma > 150$) で中性の両極性・電解質高分子が至る構造。(a)と(b)は、それぞれ鎖の交差を禁じた場合と許した場合であり、各段で左から、6本の高分子鎖のグロービュール内での様子、グロービュールの鳥瞰図、中央断面での荷電モノマーの並びの様子。赤球と緑球はそれぞれ正と負電荷のモノマーを表わす。





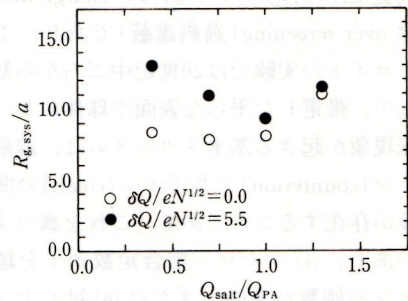
第9図

正味の電荷を持つ非中性の電解質高分子(6本鎖)に、(a) 中和に必要な量の対イオンを加えた場合、(b) さらに塩イオンを加え高分子とそれ以外の自由イオンがもつ電荷量が等しい場合。クーロン結合定数は $\Gamma=5$ で、 Δ, \blacktriangle は自由イオン、 \circ, \bullet は高分子モノマーを表わし、白抜きは正電荷、黒塗りは負電荷。

いるが、物理的な意味は異なる。それは、電荷分布のゼロからのずれ δQ が分布のガウス裾の広がり $eN^{1/2}$ 内に収まっていれば、モノマーのうちで自己中和に参加できる成分が存在して、複数の鎖が分離しないように再配置が起きる、ということの意味している。

電氣的に非中性の電解質高分子は、溶液中で単極性と両極性の性質を併せ持ち、外部条件をコントロールすることでそれぞれの性質が現れる。第9図の鳥瞰図は、電気中性点から大きくずれた複数鎖の電解質高分子に、(a) 中和に必要な量の対イオンを添加した場合、(b) 対イオンと塩イオンを添加して、高分子とイオン群が等量の電荷をもつ場合である。クーロン結合定数は $\Gamma=5$ であり、高分子のもつ正味の電荷量 $\delta Q = -5eN^{1/2}$ は大きく、これは単極性の高分子的である。パネル(a)では、鎖上の非中性部分に対イオンが付着して複数個のグロービュールが形成されている。対イオンに加えて塩イオンを添加した(b)では、分離していたグロービュールが凝集し、大きな塊となる。クーロン強結合状態で「引力が斥力に勝る」状況がここでも実現している。

第10図は、温度(クーロン結合定数)一定のもとで、第8図で示した非中性の電解質高分子が見せる塩濃度依存性である。一番左の●のデータは対イオンだけが存在する場合で、占める体積は大きく第9図(a)で示したように複数の鎖に分離しており、単極性の高分子的である。塩濃度が増すとクーロン斥力が抑制されて引力が効き、鎖どうしが接近し系の体積が減少する。塩と高分子のもつ電荷量が等しい $Q_{\text{salt}} = Q_{\text{PA}}$ では、両極性高分子



第10図

温度一定下($\Gamma \sim 7$)での、電解質高分子に対する塩の効果。縦軸は複数鎖高分子の慣性半径、横軸は塩イオンの電荷量 $Q_{\text{salt}} = e(N^+ + N^-)_{\text{salt}}$ で、●は強度に非中性の高分子 $\delta Q / eN^{1/2} = -5.5$ 、○は中性の両極性・電解質高分子の場合。

としての性質が顕著で体積が最小となり、これは鳥瞰図第9図(b)に対応する。さらに塩濃度が増加すると、溶液内で電場が完全に遮蔽され鎖が分離し、再帰的に系の体積が増加する。比較のため、中性の両極性高分子を○で示した。添加塩の量が自身の電荷量を超える付近から系の体積が単調に増加し、最終的には●で示した非中性高分子の場合と重なる。これは、熱的に広がった無電荷の高分子のとる状態である。

§3 マクロイオンの電荷逆転現象

3.1 発現する環境

まず、正と負イオンを等量だけ含む液体(または高温プラズマ)中に置かれた、1個のテスト電荷 Q をイメージしよう。ディバイの液体理論の類推から、多くの人はこのテスト電荷は対イオンを正確に $-Q$ だけ集めて単調に遮蔽される、と

予想するだろう。高温プラズマや1価の対イオンのみを含む電解質溶液では、この予想は正しい。ところが意外にも室温・大気圧の液体中で、この予想が成り立たない電荷逆転現象が容易に起きる。それは、マクロイオンと多価の対イオンが溶液中で共存する場合である(現象が起きるためには、マクロイオンの電荷符号は正負いずれでもよい)。負電荷を帯びたマクロイオンの例は、コロイド中の微粒子やDNAなどである。

電荷逆転に対応する英語は、charge inversion または over screening (過剰遮蔽) であり、この現象はコロイドの実験では20世紀中ごろから知られていた¹²⁾。帯電した平らな表面や球体において電荷逆転現象が起きる基本メカニズムは、溶液中の対イオン(counterion)と共イオン(coion)の間に非対称性が存在することである。これを満たす場合は2つあり、(i) クーロン結合定数が1を越え、対イオンの価数が多価、または(ii) 対イオンより共イオンのほうが幾何学的に大きな粒子径をもつ¹³⁾、が考えられる。ここでは、クーロン相互作用が拡散をもたらす熱運動にまさる(i)の場合を扱い、(ii)の場合は§3.4で考慮する。条件(i)を数式で表現すると、

$$\Gamma = Ze^2 / \epsilon a k_B T > 1, \quad Z \geq 2 \quad (5)$$

である。ここで Γ は、イオンの半径 a 、対イオンの価数 Z に対して定義する。

電荷逆転の基本原理は、1個のマクロイオン($Q_0 < 0$)とそれを包む2個の電荷 Ze をもつ対イオンからなる状態(第11図(a))と、そこから1個

の対イオンを無限遠方を持って行った状態(第11図(b))とのポテンシャルエネルギー差 ΔE を計算することで理解できる¹⁴⁾。

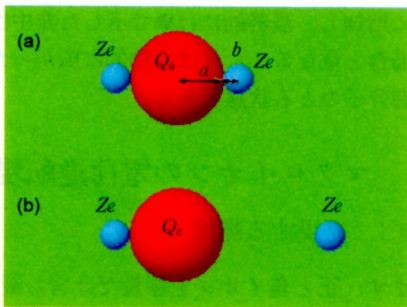
$$\begin{aligned} \Delta E &= \frac{2Q_0Ze}{a+b} + \frac{Z^2e^2}{2(a+b)} - \frac{Q_0Ze}{a+b} \\ &= \frac{Z^2e^2}{a+b} \left(\frac{1}{2} + \frac{Q_0}{Ze} \right). \end{aligned} \quad (6)$$

(a)図の状態が安定であるためには、 $\Delta E \leq 0$ となる必要がある。このためには $Q_0 \leq -Ze/2$ であればよい。このとき、(a)図の複合体がもつ正味の電荷量は $Q^* = Q_0 + 2Ze \leq 3Ze/2$ なので、不等号が成り立つときに $Q^*/|Q_0| = 3$ となる。すなわち、静電相互作用の結果、最大300%の電荷逆転が発生することが、この簡単なモデル計算でわかる。

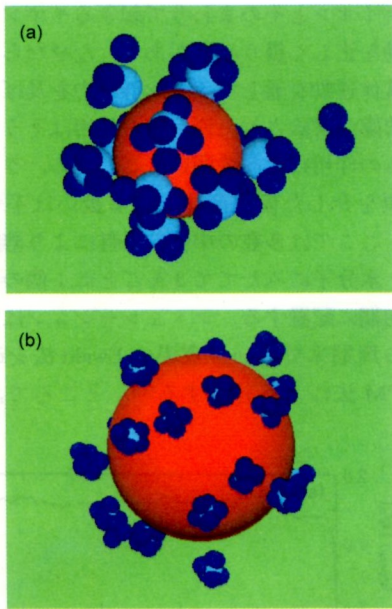
これまでに電荷逆転現象の物理過程は主として、解析的手法^{14,15)}、数値シミュレーション法^{13,16~18)}により研究されてきた。前者については、HNC-MSA積分方程式による方法¹⁵⁾に一般性があるが、溶媒抵抗としてイオンの形状を考慮しないStokesの流体抵抗を用いている。後者では、帯電した1次元の表面¹³⁾、マクロイオンと数個の対イオンの系¹⁶⁾、さらに現実の実験・応用と比較できるマクロイオンと対イオン、共イオンを含む系^{17,18)}について研究がなされている。この節では、この最も一般的な場合について、分子動力学シミュレーション結果に基づいて解説を進めよう。

3.2 電荷分布の静的構造

電荷逆転が発生しているマクロイオンとその付近の様子を第12図に示す¹⁷⁾。中央の赤い球は電荷 $Q_0 = -30e$ を持つマクロイオンであり、青い球は7個の対イオン、藍色の球は電荷 $-e$ の共イオンである。温度の指標であるクーロン結合定数(5)は $\Gamma \cong 30$ である。第12図(a)の小さいマクロイオン(半径 $R_0 = 3a$ 、 a は対イオンの半径)の場合、ごく表面には10数個の対イオンが凝縮し、正電荷の層を形成している。共イオンは斥力を受けてマクロイオン表面には存在できないが、対イオンの上側(マクロイオンから見て遠い側)表面に付着している。このように、共イオンは正味の逆転電荷量を小さくする働きをする。一方、大きなマ



第11図
電荷逆転現象を理解するための基本モデル。
中央のマクロイオンは電荷 $Q_0 (< 0)$ 、その表面に凝縮した対イオンは電荷 Ze を持ち、マクロイオンと対イオンそれぞれの半径は a と b 。



第12図

電荷逆転を起こしている半径の異なるマクロイオン近傍のイオン環境。マクロイオン(赤球)の電荷は同じ $Q_0 = -28e$ で、半径は (a) $R_0 = 3a$ と (b) $R_0 = 5a$ 。

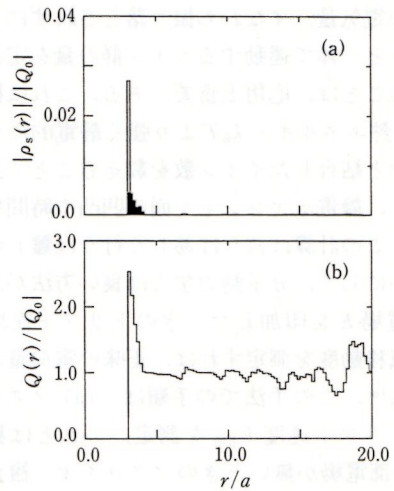
(a) のマクロイオン表面には7個の対イオン(青球)が凝縮し、-1個の共イオン(藍色)は対イオン表面に凝縮し複合体の電荷逆転量を抑制している。

(b) の場合、マクロイオンの電荷密度が小さくなるので、対イオンは表面からやや離れて分布し、そのため共イオンの強い凝縮を受けている。

マクロイオン(半径 $R_0 = 5a$, 第12図(b)) では、電荷 Q_0 を (a) と同じ値に保ったため表面での電荷密度 $Q_0/4\pi R_0^2$ が小さく、対イオンの凝縮は(a) に比べて弱くマクロイオンからやや離れて存在する。このため共イオン凝縮による遮蔽が強く起き、このため電荷逆転量が小さくなる。

第13図(a) は、半径 $R_0 = 3a$ のマクロイオンの中心から見たイオン群の密度分布である。対イオンが凝縮した層は正に帯電しており、マクロイオン中心からこの層まで電荷密度を積分すると電荷逆転量は160%に達する(第13図(b))。この逆転層の外側では共イオンが多く分布し、このためマクロイオン表面で2つの電気2重層が形成されている。マクロイオンからその半径の2倍程度の距離まで電荷分布を積分すれば、その値はほぼゼロである。

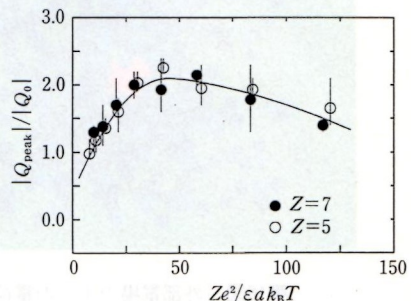
ところで、電荷逆転が生じる条件(i)は、クーロン相互作用が熱運動を上回ることである。しかしクーロン相互作用が強いほど良いというほど単純ではなく、実際には最適の温度(クーロン結合定数)が存在する。第14図は横軸に $Ze^2/\epsilon a k_B T$ をとって電荷逆転量を描いたものであり、中間の温度で電荷逆転量が最大となっている。この原因は、定性的には相反する2つのメカニズムの競合で説明できる：(a) 電荷逆転には大きなクーロン相互作用が有利、しかし (b) 共イオンの対イオ



第13図

(a) マクロイオンを中心とする電荷密度分布 $\rho_s(r)$ 。白抜き部分是对イオンの、シェード部分は共イオンの電荷分布。対イオンはマクロイオンの表面に、共イオンは対イオンの表面上側に凝縮している。

(b) マクロイオン表面からイオンの電荷密度を積分して得た総電荷量で、 $Q(r)/|Q_0| > 1$ 部分が電荷逆転に対応する。



第14図

電荷逆転の温度依存性。2つの異なる価数の対イオンに対して電荷逆転量は1つのマスター曲線で表わされ、電荷逆転現象には最適の温度が存在する。

ン上への凝縮はクーロン結合定数が小さいほど抑制される。共イオンのネガティブな働きは、既に第12図と第13図で見たとおりである。

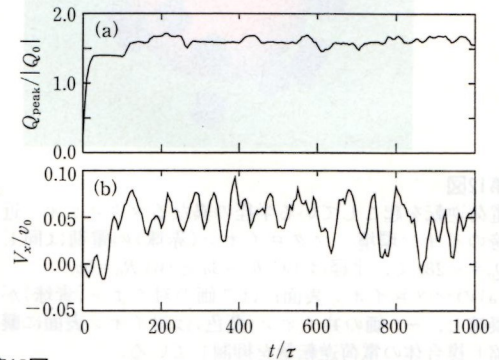
3.3 外部電場のもとでの振舞い

§3.2ではマクロイオンの運動は考慮せず、電荷逆転に伴う静的な電荷分布について述べた。ところが、マクロイオンは溶液中で絶えず熱揺動を受けて運動しており、さらに電気泳動など現実の応用では、アクティブに電場を印加してマクロイオンを運動させる。この状態でのマクロイオン複合体の電気量、すなわち振り落とされずにマクロイオンと一体で運動するイオン群の量を定量的に調べることは、応用上重要である。これは概念的には、熱エネルギー $k_B T$ より強く静電的にマクロイオンと結合したイオン数を数えることである。しかし、静電ポテンシャル面の凹凸や時間変動のため、この計算は言うは易しく行は難しい。

幸いにして、分子動力学では良い方法があり、外部電場 E を印加したときのドリフト速度つまり電気移動度を測定すれば、正味の電荷量が算出できる¹⁸⁾。この手法での手順は、(a) マクロイオンのドリフト速度 V_{drift} を測定、これとは独立に (b) 外部電場が無いときのマクロイオン複合体に対する粘性係数 ν を計測、さいごに (c) 関係式 $Q^*E - \nu V_{\text{drift}} = 0$ により、正味の電荷 Q^* を求める。

分子動力学シミュレーションでは、運動するマ

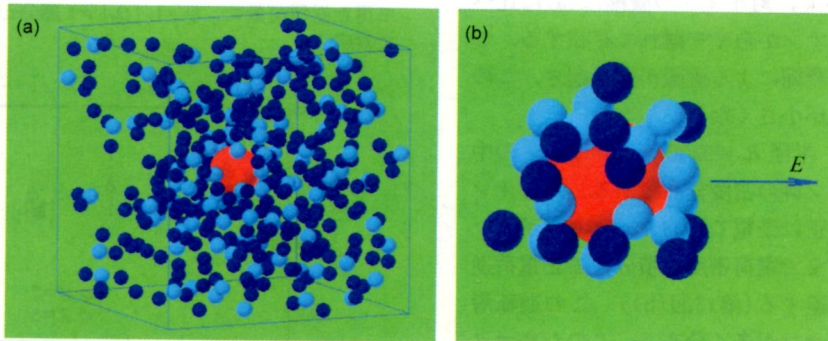
クロイオンとそのまわりで起きるイオンと溶媒の運動を正しく扱う必要がある。なぜならば、溶媒は流体運動を通してイオン群に力を及ぼし、さらに溶媒が排除された側からの作用はそうでない側からの作用に比べて弱い。このため、ランジュバン項を介した仮想流体による扱いは不十分である。ここでは多数の中性粒子群により溶媒を表わし、水分子にみたとて 3 \AA ごとに1個の中性粒子を初期に配置する。シミュレーションは空間3次元の周期系で行い、電場はEwald法を改良したPPPM法により計算する¹⁹⁾。ところで、印加電



第15図

外部電場の下でのマクロイオンの電荷逆転現象。

(a) 電荷逆転量(ピーク値), および (b) 電場に沿うマクロイオンのドリフト速度の時間発展。マクロイオンの電荷符号は負 ($Q_0 < 0$)、電場は正 ($E > 0$) であるので、 $V_x > 0$ が電荷逆転に対応する。 u_0 は溶媒粒子の熱速度であり、 τ は 1 ps 程度に相当する。



第16図 外部電場の下での電荷逆転現象。

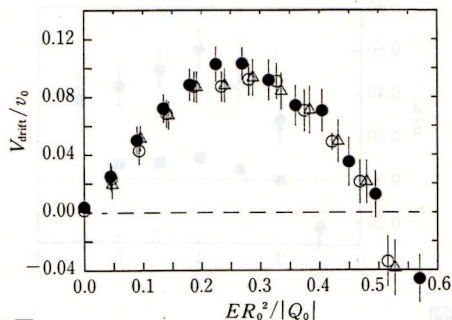
- (a) 3次元周期系のシミュレーション領域(基本領域)に含まれるすべてのイオン群(中性の溶媒粒子は図示せず),
 (b) マクロイオン ($Q_0 = -30e$) 付近のイオン環境。
 青球, 藍色の球はそれぞれ対イオン(3価)と共イオン(-1価)。

場は系にジュール熱をもたらすので、シミュレーション領域のマクロイオンから最も離れた境界に温度を一定に保つための熱浴を置く。なお、系は正味で電気中性にあるので、電場が系内に持ち込む運動量は恒等的にゼロである。

一様な電場を印加すると、イオンをまとったマクロイオンは電場に沿って運動を始める。第15図(a)は逆転電荷の量(ピーク値)、(b)は電場に沿うドリフト速度の時間発展である。単位時間は典型例で $\tau \sim 1$ ps程度であり、図示した全時間長は1 ns程度である。マクロイオンを核とする複合体が形成され電荷逆転が起きるまでの時間は100 ps以下、ドリフト速度は時間平均すると一定である。ここで注目したいのは、ドリフトの向きである。マクロイオンの裸の電荷は負、電場は正であり、そしてドリフトは電場に沿い正方向である。これより、マクロイオン複合体の総電荷が正符合をもつと判定できて、動的な環境下で電荷逆転が発生していることが疑いなく証明されたといえる。ところで、第15図(b)を見るとドリフト速度が時間とともにかなり変動している。これは対イオンや共イオンがマクロイオン上にピン止めされておらず、運動につれて呼吸をすごとく動的に入れ替わることが原因であり、ビデオ映画により直接確認できる。

電荷逆転を起こしているマクロイオンとそれを取り巻くイオン群のスナップショットを第16図に示す。図では、溶液を表わす背景の中性粒子群は除いて、マクロイオンとイオン群だけを描いてある。パネル(a)は、シミュレーション領域全体の様子であり、イオン群はマクロイオンを中心として一様ではなく網目状(穴のあいたスイスチーズ風)に分布している。これは赤外線観測で明らかになった大宇宙における銀河団の分布とよく似ている²⁰⁾。マクロイオンの近傍に分布するイオン群(第16図(b))は、電場方向にいくらかの非対称性がみられるが角度平均した動径密度分布は静的な分布(第13図)とはほぼ同様であり、§3.2の結果が揺動運動するマクロイオンでも正しいことがわかる。

現象を定量化するため、マクロイオンのドリフト速度の電場への依存性を第17図に示す。横軸はマクロイオンが作る表面電場 Q_0/R_0^2 で規格化



第17図

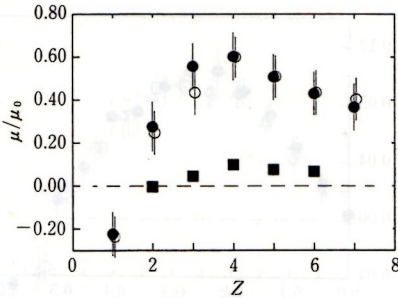
電場に沿いドリフトするマクロイオン速度の外部電場 E への依存性。

横軸はマクロイオンの表面電場 $|Q_0|/R_0^2$ で規格化した外部電場で、半径と電荷量が異なる3種類のマクロイオンに対して、ドリフト速度は1本のマスター曲線で表わされる。クーロン結合定数は $\Gamma=5$ 。

した印加電場の強さである。縦軸のドリフト速度は、原点付近では印加電場の強さに比例して増加する。この様子が、3つの異なる半径と電荷をもつマクロイオンについて、唯一のマスター曲線で表わされることは興味深い。この線形領域では、電気移動度(mobility) $\mu = V_{\text{drift}}/E$ は一定であり、複合体のもつ正味の電荷量 $Q^* = vV_{\text{drift}}/E$ も一定に保たれる。先に第15図と第16図で示したものは、電場強度がこの線形領域にある場合である。ところで、分子動力学による摩擦係数の測定によると、イオン凝縮で太ったマクロイオン複合体の実質半径は、Stokesの流体抵抗 $-6\pi\eta Rv$ にあてはめて $R_0 + 3a$ 程度に増加している。また Q^* は裸の電荷 Q_0 の30%程度である。電場をさらに強くすると、ドリフト速度の増加が直線から外れる非線形領域に到達する。このとき、複合体からはイオン群の一部が強い電場によってはぎとられ失われている。そして電場の強さが臨界値 $E = E_c$ に到達すると、マクロイオン複合体そのものが分解してしまう。ドリフト速度の曲線がゼロを横切る臨界電場は、マクロイオンがつくる表面電場の大きさに近く、

$$E_c \sim 0.5|Q_0|/\epsilon R_0^2 \quad (7)$$

である。この臨界電場の大きさは、マクロイオンの半径を20 Å、電荷を $30e$ とすると 7×10^5 V/cmという極めて大きな値になり、これは強力なレーザー場で初めて実現される。一方で、この電場で



第18図

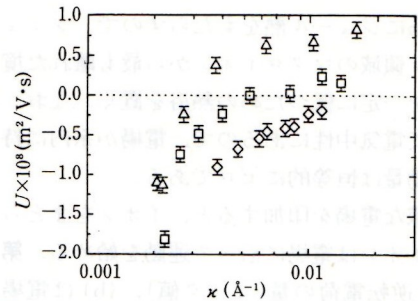
マクロイオンの電気移動度 $\mu = V_x/E$ の対イオン価数 Z に対する依存性. 共イオンの価数は -1 価. クーロン結合定数は $\Gamma = 5$. ● はマクロイオンの半径 $R_0 = 3a$, 電荷 $Q_0 = -30e$, ○ は $R_0 = 5a$, $Q_0 = -80e$, そして ■ は $R_0 = 5a$, $Q_0 = -40e$ の場合.

も室温の水分子を回転させるにはやや小さい値である, $E_c d/k_B T \sim 0.1$ ($d = 2 \times 10^{-18}$ esu·cm).

3.4 イオン価数 Z の依存性など

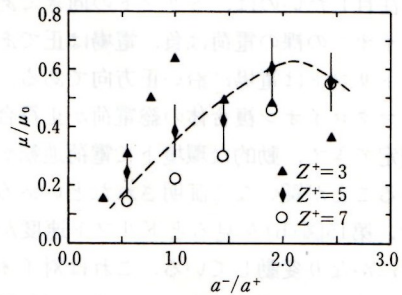
電荷逆転に伴う電気移動度の対イオンの価数への依存性(第18図)は, 応用上重要である. はじめに書いたように, 電荷逆転現象が起きるためには強い静電相互作用が必要である. まず, 対イオンが1価のときは電気移動度は負であり, 電荷逆転は観測されない. つまり, 1価カチオンの水溶液中では, DNAの電荷逆転は生じない. 対イオンの価数 $Z=2$ において電荷逆転が発生し, 電気移動度は正となる. 価数の増加につれて電気移動度は増加するが, 価数 $Z=4$ をピークにして, 今度は電気移動度が減少に転じる. この傾向は, 他のパラメータセットについても同様である. もしマクロイオンの表面電荷密度が小さいときは, ■で示したように電荷逆転量は小さく, 対イオン価数 $Z \geq 3$ においてのみ電荷逆転が起きる. ところで, 対イオン価数 $Z > 4$ に対して電気移動度が減少する原因は, 対イオンのWigner-Seitzセルの大きさが増大し, マクロイオン近傍で静電ポテンシャル面が大きな凹凸を持つようになり, 複数の対イオンが安定に留まれる場所が減ることに由来する.

上で述べた, 対イオンの価数に対するマクロイオン電気移動度の依存性は, 生物物理の最近の実験により確かめられている. 第19図は, 負電荷



第19図

負電荷をもつ核クロマチンを用いて測定された, 電気移動度の塩イオン依存性. 横軸はデバイ長の逆数で表わした塩濃度であり, ◇, □, △はそれぞれ2価 (Mg^{2+}), 3価 (spermidine $^{3+}$), 4価 (spermine $^{4+}$)の塩に対応する電気移動度. [文献21)より]



第20図

共イオンの幾何学的サイズがマクロイオンの電気移動度に与える効果. a^- と a^+ は, それぞれ共イオンと対イオンの半径. 共イオン半径が大きくなるにつれて共イオンの対イオン上への凝縮が抑えられ, 電荷逆転を抑制する効果が小さくなる. △は対イオンの価数が3価, ◆は4価, ○は5価の場合.

をもつ細胞中のクロマチンについて, 電気泳動法で測定した電気移動度²¹⁾である. クロマチンを含む溶液に2価の塩である Ca^{2+} や Mg^{2+} を添加しても, 電気移動度はどの塩濃度においても負である. しかし, 3価塩のスパーミディンの場合には小さい正の移動度が観測され, 塩を4価のスパーミンに変えると, より広い塩濃度領域で大きい正の電気移動度が観測される. 言うまでもなく, 正の電気移動度は電荷逆転が発生したことを意味する. 遺伝子治療への応用については文献²²⁾などに最近の研究が見られる.

最後に, 共イオンの特性が電荷逆転に与える影響を2つの場合について示そう²³⁾. はじめに, 共イオンが多価イオンである場合だが, 共イオンの

価数 Z^- の絶対値が増加するにつれ、マクロイオンの移動度は直線的に減少する。対イオンと共イオンの価数(絶対値)が等しい場合でも電気移動度は小さいながら正で、電荷逆転が起きる。しかし、これを越えて共イオンの価数が大きくなった場合 $|Z^-| > Z^+$, 電荷逆転は起きず、電気移動度は負である。次に、共イオンが対イオンとは幾何学的に異なるサイズ(半径)を持つ場合に見られる際だった効果を第20図に示す。§3.1の初めに、電荷逆転のメカニズムは「対イオンと共イオンの間の非対称性である」と述べた。そのとおり、この図では共イオンの半径が対イオンの半径より大きくなるに従って電気移動度が増加、つまりマクロイオン複合体のもつ電荷逆転量が増える。それと逆に、共イオンの半径が十分小さいと、電気移動度はゼロに外挿され、電荷逆転量は限りなく小さくなる。この原因は、すでに第12図で見たように、電荷逆転を抑制する共イオンの対イオン上への凝縮の程度が、共イオンの幾何学的サイズによるからである。これは、静電的に起きる電荷逆転(条件式(5))とは独立に働く機構である。

§4 結び

温度、塩濃度、pH、溶媒の種類(水、アルコール)などの外部環境を変えることで構造と機能を制御できる、イオン性ソフトマターとそれに伴う現象は、物理化学としてまた物質科学として応用上も興味深い。さらに、これらの物質は生体系の構造材でありその中で起きる現象に関与するものとも考えられる。この解説ではそれらのうちで、両極性の電解質高分子とマクロイオンの電荷逆転現象について概略を述べた。これから10年間の物理化学、物質科学の分野における研究が楽しみである。その発展には実験と理論双方での研究が必要であるが、実験と理論の間に位置する分子動力学シミュレーション法も第3の研究手段としてその貢献が期待される。

ここで述べた筆者が関係する研究は、田中豊一教授(MIT), A. Yu. Grosberg 教授(ミネソタ大学)との共同研究により行いました。また大峰巖教授

(名古屋大学)には繰り返し暖かい討論をしていただきました。ここで心から感謝の意を表します。

【参考文献】

- 1) P. M. Chaikin and T. C. Lubensky: *Principles of Condensed Matter Physics* (Cambridge Univ. Press, 1995).
- 2) F. Candau and J. F. Joanny: *Encyclopedia of Polymer Materials*, edited by J. C. Salomone (CRC, Boca Raton, 1996) vol. 7, 5476.
- 3) J. A. McCammon and S. Harvey: *Dynamics of Proteins and Nucleic Acids*, (Cambridge Univ. Press, 1987).
- 4) *Polyelectrolytes*, edited by M. Hara (Dekker, New York, 1993).
- 5) Y. Kantor, M. Kardar, and H. Li: *Phys. Rev. E*, **49** (1994) 1383.
- 6) M. Tanaka, A. Yu. Grosberg, V. S. Pande, and T. Tanaka: *Phys. Rev. E*, **56** (1997) 5798.
- 7) A. V. Dobrynin and M. Rubinstein: *J. Phys. II* **5** (1995) 677.
- 8) Y. Takeoka, *et al.*: *Phys. Rev. Lett.*, **82** (1999) 4863.
- 9) K. Yoshikawa *et al.*: *Chem. Phys. Lett.*, in press.
- 10) M. Tanaka, and T. Tanaka: *Phys. Review E*, **62** (2000) 3803.
- 11) R. Everaers, A. Johner and J. F. Joanny: *Europhys. Lett.*, **37** (1997) 275.
- 12) H. G. Bungenberg de Jong: *Colloid Science, vol. 2*, edited by H. R. Kruyt (Elsevier, 1949), 259-330.
- 13) H. Greberg, and R. Kjellander: *J. Chem. Phys.*, **108** (1998) 2940.
- 14) T. T. Nguyen, A. Yu. Grosberg and B. I. Shklovskii: *Phys. Rev. Lett.*, **85** (2000) 1568.
- 15) M. Lozada-Cassou and E. Gonzales-Tovar: *J. Colloid Interf. Sci.*, **239** (2001) 285.
- 16) R. Messina, C. Holm and K. Kremer: *Phys. Rev. Lett.* **85** (2000) 872.
- 17) M. Tanaka, and A. Yu. Grosberg: *J. Chem. Phys.*, **115** (2001) 567.
- 18) M. Tanaka, and A. Yu. Grosberg: *cond-mat* 0106561 (2001).
- 19) J. W. Eastwood and R. W. Hockney: *J. Comput. Phys.* **16** (1974) 342.
- 20) M. S. Longair: *The Origins of Our Universe* (Cambridge Univ. Press, Cambridge, 1990).
- 21) M. de Frutos, E. Raspaud, A. Leforestier, and F. Livalant: *Biophys. J.* **81** (2001) 1127.
- 22) A. V. Kabanov and V. A. Kabanov: *Advanced Drug Delivery Reviews*, **30** (1998) 49.
- 23) M. Tanaka and A. Yu. Grosberg: *cond-mat* (2002).

本誌直接予約購読のおすすめ

本誌「固体物理」の確実でお得な入手方法として、当社直接の予約購読をおすすめいたします。毎月当社よりお手もとに郵送させていただきます。