

非対称クーロン系の強結合近似

(東大院工・物工) 古沢 浩

1 非対称クーロン系

電解質系の術語として、“asymmetric electrolytes”という言葉がある。これを「非対称性電解質」などと訳しても、今一つピンとこないので、「非対称クーロン系」と名づけた。実際多くの場合、溶媒を誘電率 ϵ の均一媒体と見なしているため、クーロン一般系にはない電解質固有の問題は捨象されている。具体例と特徴は、以下の通り：

具体例— 荷電コロイド分散系（球・回転楕円体）、DNA などの高分子電解質溶液（棒・紐）、荷電膜系（面・円筒・中空球）。

特徴— 具体例に示したようなメゾスケールの荷電体（マクロイオン）とそれから解離した逆符号のマイクロイオン（カウンターイオン）から成る系。これらの系のクーロンの特質は、食塩水やプラズマ等と異なり、帯電量とサイズに関する符号反転対称性が大きく破れている点にある。

2 強結合近似 [1]

強結合近似が、どのような近似であるかを述べるためには、式展開の詳細に立ち入る必要がある。紙幅の関係上それは無理なので、ここでは、得られた結果のみ記すことにする。ただその前に、関連研究についても少し言及しておきたい。

経緯— 非対称クーロン系には、実験・シミュレーションでユニバーサルに観測される、良く知られた特異な現象がある [2, 3]。それは、“マクロイオンの実効電荷の符号反転”、および、“同符号マクロイオン間の引力相互作用”である。これらの現象はいずれも、弱結合（高温）近似である Poisson-Boltzmann (PB) 近似からは説明できない。そのため最近、強結合（低温）近似を用いて解釈しようという動きが盛んである [3]。ただ、定式化された近似ではないので、直観的議論に多くを頼っているのが現状である。また、低濃度近似であるビリアル展開を強結合近似と見なそうという向きもあるが、この2つの近似の非自明な等価性を示す論理は、今のところ得られていない [4]。

結合定数— そもそも弱結合とか強結合といっても、それを、温度以外のパラメータの何がどのように決めているのかすらはつきりしていなかった。従って、本研究の成果の第1番目は、無次元量の結合定数 Γ を同定している点にある。今回、マクロイオンの形状に依らず、

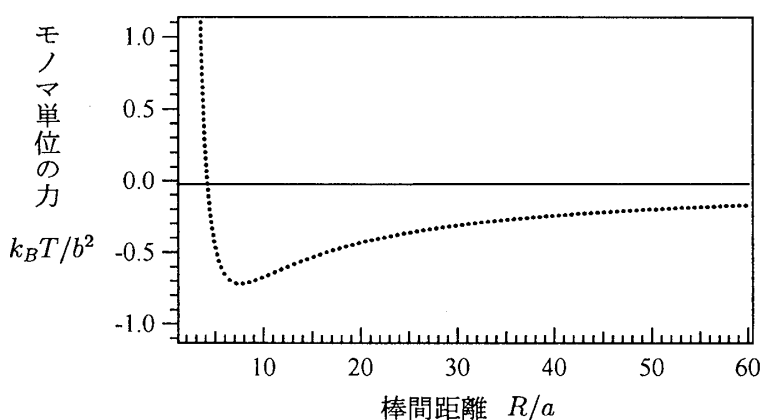
$$\Gamma = z^3 l_B^2 \sigma \quad (1)$$

が、コントロールパラメータであることがわかった。ここで、 z はカウンターイオンの価数であり、 $l_B = e^2/4\pi\epsilon k_B T$ は Bjerrum 長と呼ばれている。また、 σ はマクロイオン表面の電荷密度である。すなわち、ここで言う強結合近似とは、 $\Gamma \gg 1$ （高価数、低温、低誘電率、高電荷密度）のときに成立する、ハミルトニアンに対する第1近似のことを指している。

同符号棒間の長距離引力— 平行に並んだ同符号棒間相互作用を、強結合近似の下で計算した結果を下図に示す。ここで、 b はモノマー長、 R/a は棒の半径 a で規格化した棒間距離である。

まず第1に、長距離引力に注目したい。これは、実験的にしばしば観測されている、断片化DNA（棒状荷電体）の巨大クラスター [5] の存在とも矛盾しない結果である。従来の引力理論では、van der Waals 的起源の短距離引力しか予言できなかったが、強結合近似の下では、カウンターイオン揺らぎを考慮しなくても、平均場近似レベルで長距離引力が導出されるのである。

また、非静電的相互作用を考慮せずに、自然なプロファイル（Lennard-Jones 型の最小点や接触距離 $R/a = 2$ 付近での強い斥力）を実現している点も強調しておきたい。しかも、下図の最小点値は、複数のシミュレーション結果 [6] と定量的に非常に良く合っているのである。



参考文献

- [1] Frusawa, H. submitted.
"Strongly interacting counterions around macroions: paradoxical electrostatics."
- [2] 同符号間引力の実験論文: (球-球) Crocker, J. C. & Grier, D. G. *Phys. Rev. Lett.* **77**, 1897 (1996); (球-板) Muramoto, T., Ito, K. & Kitano, H. *J. Am. Chem. Soc.* **119**, 3592 (1997); (棒-棒) Rau, D. C. & Parsegian, V. A. *Biophys. J.* **61**, 246 (1992).
- [3] 理論とシミュレーションのレビュー: Grosberg, A. Y., Nguyen T. T. & Shklovskii B. I. *Rev. Mod. Phys.* **74**, 329 (2002).
- [4] Netz, R. R. *Euro. Phys. J. E* **5**, 557 (2001).
- [5] Weissenburg, P., Odijk, T., et al. *Macromolecules* **28**, 2315 (1998).
- [6] Gronbeck-Jensen, N., Mashl, R. J., Bruinsma, R. F. & Gelbart W. M. *Phys. Rev. Lett.* **78**, 2477 (1997); Deserno, M., Arnold, A. & Holm, C. preprint, cond-mat/0206126.