

## クーロン強相関現象としての電荷反転現象の物理

田中基彦（核融合研）

電荷をもつ高分子 (Polyelectrolyte や Polyampholyte [1]) や塩イオンを含むコロイド溶液はクーロン静電相互作用が強く効く「イオン性ソフトマター」であり、物理化学的に興味深く、さまざまな応用をもっている。

通常の電解質溶液では、デバイ遮蔽のためにすべての電荷は単調に遮蔽される。ところが、(多価) 塩を含む溶液中では、室温で (原子に比べて大きいサイズをもつ) マクロイオンは、それ自身を上回る量の逆符号電荷 (対イオン) の凝縮を受け、正味に電荷符号が反転した複合体を形成する [2,3]。この現象は「電荷反転」(Charge inversion または Overscreening) と呼ばれ、コロイド実験では古くから知られていた。遺伝子 DNA は自然界では屈指の強い電荷密度をもつ物質であり、電荷反転を応用した細胞への効率的送達が試されている。

この電荷反転現象は、イオンと電子のような流体プラズマではなく、サイズをもつ粒子と粒子のあいだの強いクーロン相互作用から生じる非デバイ遮蔽現象であり、系の特性長  $a$  がデバイ長  $\lambda_D$  より大きい  $a > \lambda_D$  ときに顕著である。その発現は、(i) 構造化を促すクーロンエネルギーが拡散を起こす熱エネルギーより大きい、(ii) 対イオンが多価イオンである、の2つが必要条件である。式で表せば、

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

である。電荷が反転するためには、当然ながらマクロイオンの電荷  $Q$  を中和して余りある量の対イオン  $N^+Ze$  が存在することが必要だが、このとき電荷中性を保つために (多くは1価の) 共イオン  $N^-(-e)$  が共存する。共イオンは対イオンと合体してその働きを弱めることが、対イオンがより大きな価数  $Z$  をもつ必要性に理由である。

Figure 1. は、分子動力学シミュレーションで得られた、マクロイオンの表面に多数の対イオンが凝縮して電荷反転が起きた状態を示している (左: 全体図、右: 拡大図) [3]。この複合体外側の対イオン上には共イオンが凝縮している (Bjerrum pairing) が、これを考慮してもマクロイオンに束縛されたイオンの総電荷量は、符号が逆でマクロイオンの電荷を上回っている。実際、マクロイオンの中心から電荷密度を積分していくと、電荷量は反転して最大で  $Q$  の150%にも達する。

それでは、複合体としてマクロイオンと一体となっているイオン群の正味の電荷はどれ程度であろうか? ひとつの測定法は、静電ポテンシャルを計算して、その束縛エネルギーが熱エネルギー  $k_B T$  程度より深い部分に凝縮しているイオン数を数えると良い。より直接的な測定は、系に直流電場をかけてマクロイオンと一緒に運動するイオン数を数えればよい [4]。また、マクロイオンのドリフト方向が、電荷反転の発生を教えてくれる。もし、マクロイオンの電荷が負  $Q < 0$ 、電場が正  $E > 0$  であれば、ドリフト速度が正  $V > 0$  となることが電荷反転の直接の証拠である。Figure 2. は時間発展を示し、(a) 複合体の (積分した) 最大電荷量、(b) マクロイオンのドリフト速度である。ここに示されたドリフト速度は正であり、電荷反転状態にあることがわかる。ここで、パラメタは  $\Gamma = 5$ 、 $Q = -80e$ 、 $Z = 3$  であり、単位時間  $\tau$  は1 ps 程度である。ランダムな初期状態からシミュレーションを始めても、荷電中性は10 ps 程度の時間で、電荷反転は50 ps 程

度の時間で発生する。ドリフト速度の大きな変動は、対イオン（と共イオン）の凝縮が動的であり、時間的に入れ替わっているためである。ビデオムービーでは、対イオンと共イオンがマクロイオンの表面で滑っていることが確認できる。

Figure 3. は、ドリフト速度の電場強度への依存性を示す。ドリフト速度は正であり、小さな電場に対してドリフト速度は電場に比例している。すなわち、電気移動度  $\mu = V/E$  は一定であり、マクロイオン電荷複合体は電場により（時間平均では）乱されていない。電場強度を強くすると、電気移動度が減少しはじめ、ついには負の電気移動度をもつにいたる。これは、電場により対イオンがはぎとられてマクロイオンと逆方向に運動するためである。これが起きる臨界電場値  $0.5Q/\epsilon R^2$  は、ほぼマクロイオンが表面につくる電場であり、直観的に理解できる。

参考文献

- [1] M.Tanaka and T.Tanaka, *Phys.Rev.*, *E62*, 3803 (2000).
- [2] B.Shklovsky, *Phys.Rev.Lett.*, *82*, 3268 (1999).
- [3] M.Tanaka and A.Yu.Grosberg, *J.Chem.Phys.*, *115*, 567 (2001).
- [4] M.Tanaka and A.Yu.Grosberg, *Euro.Phys.J.*, *in press* (2002); *Los Alamos cond-mat 0106561*.

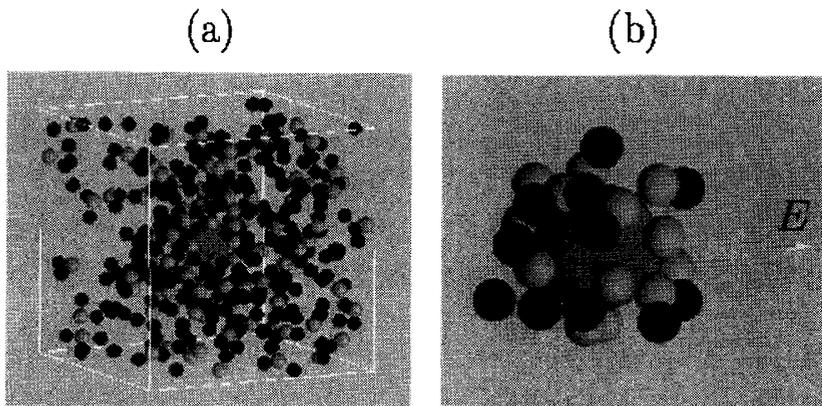


Figure 1.

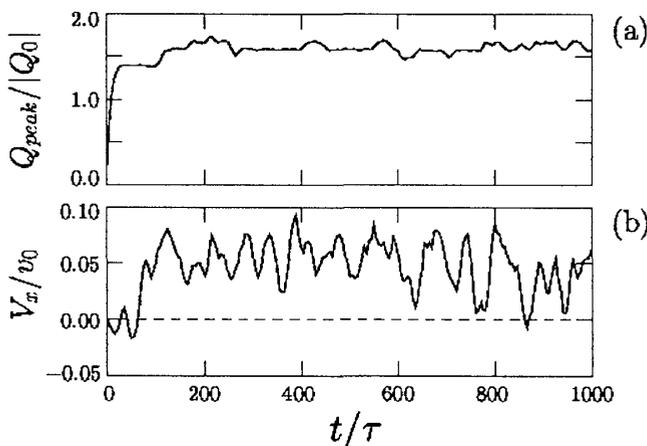


Figure 2.

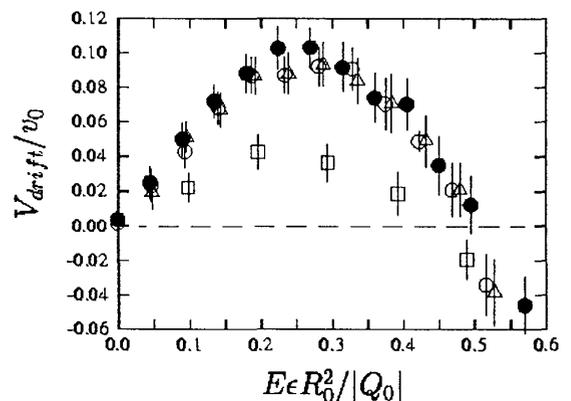


Figure 3.