

積分方程式理論で計算した電解質溶液中の同符号荷電粒子間実効相互作用

(九州大・理・化学) 秋山 良

【はじめに】

同符号荷電粒子間相互作用は真空中では斥力的である。しかし、電解質溶液中では必ずしもそうとは限らない。イオン雰囲気では静電遮蔽が起きる事は良く知られているが、もっと異なった挙動も起きる。例えば、表面に負電荷を持つタンパク質分子の場合、多価カチオンを含む電解質溶液中において興味深い電解質濃度依存性を示す。電解質濃度が低い場合には、同符号に帯電したタンパク質は斥け合い溶液中に分散している。しかし多価イオン濃度が上昇すると共に、タンパク質分子たちは凝集する。これは蛋白質分子間に実効引力が発生する事を意味する。更に電解質濃度を上げるとその引力が消失して再び分散状態に戻る。この様に実効相互作用がリエントラントな振る舞いをするのである。同様な挙動は、電解質溶液中の DNA 溶液でも知られており、生体分子の構造化やそこから引き出される機能と結びついていると考えられる。こうした実効相互作用の変化について調べる為に、シンプルなモデル電解質溶液に対して液体の積分方程式理論に基づく計算を行った。

【結果と考察】

電解質中のマクロアニオン間の実効相互作用を計算するために荷電剛体球モデルを採用した。液体の積分方程式理論の1つである HNC-OZ 理論を用いて各種相関関数を求めて、実効相互作用やその分解等の解析を行った。

計算結果は、実験結果と良い対応を示す。すなわち、クーロン相互作用が熱エネルギーに比べてそれほど優勢で無い場合には所謂静電遮蔽の振る舞いが見られる。しかし、クーロン相互作用が優勢になると、上で述べた様なリエントラントな挙動が見られるようになる。電解質濃度の上昇と共に斥力的であったマクロアニオン間実効相互作用が引力的になり、更なる電解質濃度上昇でその引力が消失するのである。相関関数を使って分析した所、マクロアニオン間実効引力は小カチオンによって媒介されている事が分かった。共有結合の古典描像と同じく、図1の様な位置に小カチオンが高い局所濃度で存在する事で同符号電荷間相互作用が実効的に引力的になるのである。一方で、引力の消失についても議論出来た。周囲に漂う小アニオンが図1の媒介サイトの小カチオンを引き抜く事が原因と考えられる。この引き抜きは電解質の濃度の上昇と共に強くなるため、電解質が高濃度になると実効引力が消失するのである。

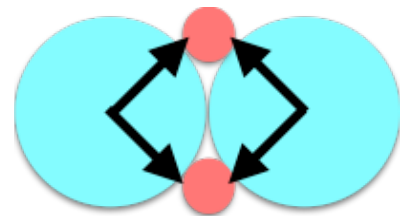


図1：小カチオン（赤丸）が媒介するマクロアニオン（青丸）間の実効引力。

【参考文献】

- (1) Ryo Akiyama and Ryo Sakata, J. Phys. Soc. Jpn., 80, 123602-1-4(2011).
- (2) Shingo Fujihara, and Ryo Akiyama, J. Mol. Liq., 200, 89-94(2014).