

電解質溶液中での同符号マクロイオン間引力と生体分子間相互作用

(九大・理) ○秋山 良, 坂田 亮

1 : はじめに

同符号の電荷を持つ2つのマクロイオンについて考える。例えば、負の符号を持つマクロイオン同士は、真空中にその2つだけしかないならば反発する。しかし、実験事実は液体の中では必ずしもそうではない事を示している。溶液中の実効相互作用が真空中での相互作用とは定性的に異なっている事は珍しくない。この事は既に現象としては良く知られている。一例を挙げると、長い紐状分子であるDNAは、紐全体に負電荷が広がった高分子である。真空中の相互作用を基に予測するならば、(高分子のモノマー配座のエントロピー損失をも跳ね返して)クーロン反発によってピンと伸びきった形状が安定になると予想できる。実際、電解質濃度の低い溶液中では、その予想は概ね妥当である(図1左)。しかし、塩を添加する事でDNAは凝縮状態になってしまう(図1中)。塩添加が原因となって負電荷を持つモノマー間に強い実効引力が働いていると考えられる。ところが、更なる塩添加でDNAは再び広がってコイル状態になってしまう(図1右)。つまり、引力は消失すると考えられる。また、このリエントラントな挙動は、凝縮がチェーンエントロピーの効果のみによっているわけではない事を示唆する。こうした現象の理解を目指してモデル系を用いて理論的なアプローチを開始した。この同符号イオン間引力に関するリエントラントな挙動について、理論的に再現する事が出来たので、その結果と解釈を報告する。

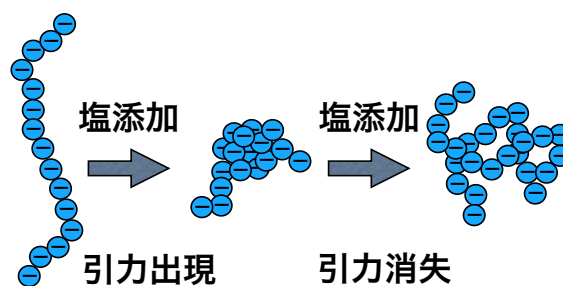


図1. 電解質濃度上昇に伴うDNAのリエントラントな振る舞い

2 : 理論計算

電解質水溶液を想定した水溶液中に無限希釈で負の符号を持つマクロイオンを浸した。すなわち、陰イオン、陽イオン、溶媒分子は 2.8\AA の直径を持ち、剛体球相互作用とクーロン相互作用で表現した。ただし、溶媒分子は無電荷とした。クーロン相互作用は水の誘電率で割り、体積充填率は常温の水程度とした。電解質濃度は $10^{-6}\text{M}\sim 10^{-0}\text{M}$ の間で変化させた。マクロイオンも6倍の剛体球に電荷を埋め込んだも

のとした。その電荷は、変化させた。こうしたモデルに対して HNC-OZ 理論を用いて計算を行った。まずマクロイオンを電解質溶液に沈めて動径分布関数を求め、その分布関数を用いてマクロイオン間の実効相互作用を計算した。

3 : 結果と議論

マクロイオン間の実効相互作用から求めた結合自由エネルギー W を図 2 に示す。まず、マクロイオンの電荷が $-8e$ 以下の場合には、カチオンによる遮蔽効果が見られる。すなわち、電解質濃度が上昇するに従いマクロイオン間のクーロン斥力がカチオンにより遮蔽され、電解質濃度の上昇とともに W は減少する。しかし、強く安定化される事は無い。一方で、マクロイオンの電荷が $-9e$ より大きい場合には、電解質濃度が mM オーダーとなる領域でマクロイオン 2 量体は強く安定化される。しかし、更に濃度が上昇すると、そのマクロイオン間引力は消える。即ち、実験結果と同様なリエントラントな挙動を示す。

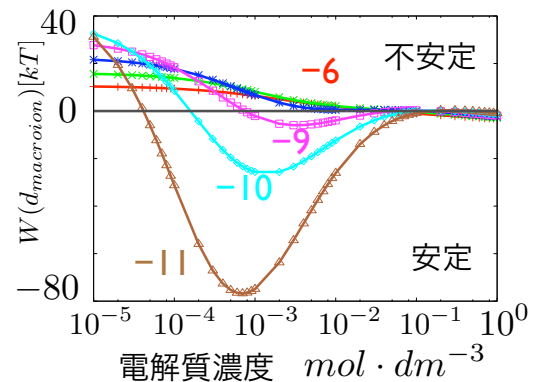


図 2. 同符号マクロイオン 2 量体の結合自由エネルギー W の電解質濃度依存性

この同符号マクロイオン間の強い引力は、共有結合と同様な機構で説明できる。即ち、イオン分布の雲を電子雲をととして捉えると対符号イオン（今回の場合カチオン）による“共有結合”が二つのマクロイオンを結びつけていると捉える事も出来る。実際、重ね合わせ近似を用いて結合部近傍でのカチオンの局所濃度を縦軸に、電解質濃度を横軸にプロットすると、完全に対応がつく。重ね合わせ近似が定性的に良い結果を与えるという事は、本来の共有結合でも定性的には LCAO 近似で説明可能な事が多く有る事に対応している。当日はこの同符号粒子間引力の研究の歴史を踏まえて、**biological** な文脈での議論を行う予定である。例えば、DNA の情報読み出しや、蛋白質分子であるアクチンの会合と分子モーターの機能についてもコメントする予定である。

[1]モデルと計算の方法は基本的には以下の文献と同様である。（ただし、イオン半径を変えて計算している。） R. Akiyama, N. Fujino, K. Kaneda, and M. Kinoshita, *Cond. Matt. Phys.*, **10**, 587-596 (2007)