

3P100

高分子電解質の自己凝縮に対する塩効果： 密度汎関数法に基づく有効ハミルトニアン法によるアプローチ (豊橋技科大) 鈴木千秋、墨智成、関野秀男

【序】

DNA 等の高分子は溶液中で負の電荷を帯びた高分子電解質といわれるひとつの巨大なイオンとなる。このとき、水溶液中の塩による反対符号を持つ対イオンが、高分子電解質の負電荷を遮蔽するように、その周りに集まる“対イオン凝縮”という現象が起きる。それに伴い、高分子電解質自身が凝縮する“自己凝縮”という現象が起きることも確認されている。

また、一価塩と多価塩の混合溶液中では一価塩のみが存在する場合とは異なった振る舞いを示すことが報告されており、DNA に関しては次のような実験報告がある[1]。

- ・ 一価塩を含む水溶液中での DNA は多価塩の添加により自己凝縮をする。
- ・ 一価の塩濃度が高い程、多量の多価塩が DNA の自己凝縮に必要となる。
- ・ 一価と多価の塩を含む混合溶液中における DNA は、通常の高分子鎖の振る舞いとは異なり、温度上昇に伴い自己凝縮転移する。

高分子電解質の自己凝縮は、一般的に、対イオン凝縮による内部エネルギーの安定化によって起こるとい議論がなされてきた。我々はこれまでの研究で、塩によるイオンのうち、片方のイオンを、電荷を帯びた流体として扱うモデルを用いて、我々の開発した、密度汎関数理論(DFT)に基づく有効ハミルトニアン法を用いた Smart Monte Carlo(SMC)計算[2]を行ってきた。この研究により、一種類の塩を含む溶液中での高分子電解質の自己凝縮において、対イオンと共イオン(DNA と同符号のイオン)がそれぞれどのような影響を及ぼしているかを明らかにした。それによると、温度変化による高分子電解質の自己凝縮は、対イオンの場合はエンタルピーの効果、共イオンの場合はエントロピーの効果によって起きているということが確認された[3]。本研究では、電荷を帯びた流体として扱うイオンを二種類に拡張し、一価と多価の塩を含む混合溶液中における高分子電解質の自己凝縮の機構を解明することを目的とする。

【計算方法】

溶液中での高分子の分子シミュレーションを行なうには、溶媒分子の自由度の多さから、膨大な計算コストがかかる。そこで、液体の DFT に基づき溶媒分子の自由度を消去することにより、高分子と溶媒分子からなる混合系の問題を、溶媒効果を考慮した高分子鎖の一分子問題として扱うことのできる、有効ハミルトニアン法[2]を用いて分子シミュレーションを行なった。高分子電解質のモデルとして一価の負電荷を持つサイトが、剛体の結合で自由連結された高分子鎖を用いた。各サイトの排除体積相互作用としては WCA (Weeks-Chandler-Andersen)斥力ポテンシャルを与えた。また、塩のモデルとして、露に考慮する 2 種類のイオンを、電荷を帯びたレナード・ジョーンズ流体として扱うモデルを採用した。

【結果】

本研究では、一価と多価の混合塩溶液中での高分子電解質の自己凝縮のシミュレーションを行った。図 1 に一価の対イオンと二価の対イオンを扱った系における高分子電解質と二価の対イオンとの間の動径分布関数、図 2 にこの系における高分子電解質と一価の対イオンとの間の動径分布関数を示す。ただし、高分子の自己相関関数は理想鎖の値に固定して計算を行っている。

図 1 から、二価の対イオンが高分子周辺に凝縮していることがわかる。図 2 では、二価の対イオンが対イオン凝縮した高分子電解質によって、一価の対イオンがその周りから排除されているような分布となっている。温度を変化させると、図 1 からは、二価の対イオンは温度が低下するほど高分子電解質周辺に凝縮し、図 2 からは、一価の対イオンは温度が上昇するほど高分子電解質周辺に近づいてきていることがわかる。

図3は一価の対イオンのみを扱った場合の高分子電解質と一価の対イオンとの間の動径分布関数である。図3と図1、2を比べてみると、一価の対イオンのみを扱った場合の系では高分子電解質周辺に一価の対イオンが凝縮しているが(図3)、そこに二価の対イオンを添加すると、一価の対イオンが変わって、二価の対イオンが高分子電解質周辺に凝縮するように変化している(図1)。また、一価の対イオンについては、高分子電解質との間に斥力が働いているかのような分布へと変化している(図2)。温度変化を見てみると、一価の対イオンのみを扱った場合では、温度上昇に伴って、凝縮していたイオンは、高分子電解質周辺から離れていく傾向にある(図3)。一方で、一価の対イオンと二価の対イオンが存在する系では、二価の対イオンは同様の傾向が見られるが(図1)、一価の対イオンについては、温度が上昇するのに伴って、高分子電解質近傍の動径分布関数が大きくなっているように、一価の対イオンのみを扱った場合とは逆の傾向が見られる(図2)。

【考察】

以上の結果に対して、自由エネルギー的考察を行なう。一価の対イオンをのみ系に二価の対イオンを添加した場合、二価の対イオン1個が高分子電解質周辺に凝縮することで、2個の一価対イオンが高分子電解質周辺から離れることができる。つまり、混合溶液中では一価の対イオンが高分子電解質周辺に凝縮しているよりも、二価の対イオンが凝縮し、一価の対イオンが動き回ったほうがイオンの並進エントロピーは増大するため、このような動径分布関数の変化になると考えられる。また、温度変化では、温度が上昇すると、二価対イオンが高分子電解質から離れることで、一価の対イオンが高分子電解質の近くまで近づきやすくなっていると考えられる。二価の対イオンの並進エントロピーは、高分子電解質から離れることで増大し、一価の対イオンの並進エントロピーも、二価の対イオンの変化に伴って、高分子電解質周辺に近づけるようになり、結果として、自由に動くことのできる空間が広くなり、増大する。つまり、温度が上昇した場合、どちらのイオンも並進エントロピーが増大するように変化していると理解できる。

当日は、DFT-SMC 計算によって算出した、高分子電解質の慣性半径と動径分布関数等のデータから、混合塩溶液中での高分子電解質の自己凝縮における塩効果について解析した結果を報告する。

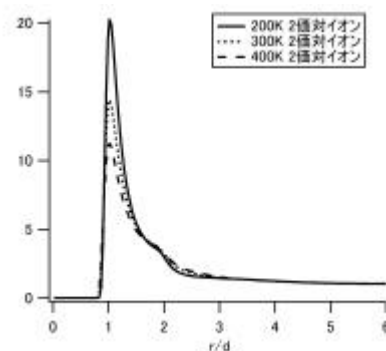


図1.一価対イオンと二価対イオンの混合塩溶液中での高分子-二価対イオン間動径分布関数

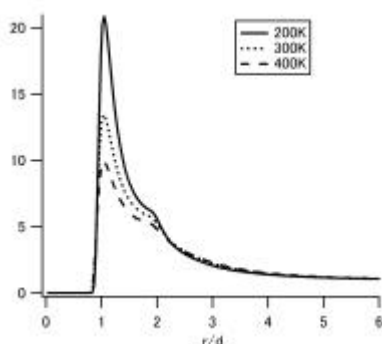


図3.一価対イオンのみを扱った溶液中での高分子-一価対イオン間動径分布関数

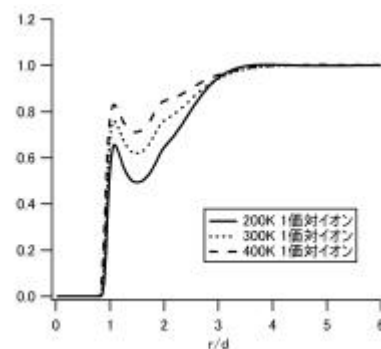


図2.一価対イオンと二価対イオンの混合塩溶液中での高分子-一価対イオン間動径分布関数

- [1]H. Murayama and K. Yoshikawa, *J. Phys. Chem.* **B** 103, 10523 (1999)
- [2] T. Sumi and H. Sekino, *J. Chem. Phys.* **122**, 194910 (2005).
- [3] T. Sumi, C. Suzuki, and H. Sekino, *J. Chem. Phys.*(投稿中)