

分子動力学法を用いた SDS ミセルによる
アルカンのマイクロエマルジョン生成の自由エネルギー計算

(総研大物理 *, 姫路獨協大薬 **, 名大工 ***) ○藤本和士*, 吉井範行**, 岡崎進***

【序】

界面活性剤分子を臨界ミセル濃度以上に水の中に溶かしていくと、疎水基を内側に親水基を外側に向けて会合することが知られており、ミセルと呼ばれている。ミセル存在下では難溶な有機物質を溶かすことができる。この現象は可溶化として知られている。薬物輸送や油回収、化粧品開発等、可溶化は様々な用途に用いられている。しかしながら、可溶化の理論的・熱力学的研究は必ずしも十分に行われているとは言い難い。

本研究では可溶化自由エネルギーを計算した。可溶化させる有機物質はメタン、エタン、ブタン、ヘキサン、オクタンの5種類である。また、可溶化の分子論的描像を明らかにする。

【計算手法】

分子動力学法を用いた自由エネルギーを計算するために色々なアルゴリズムが提案されている。最も有名な自由エネルギー計算法の一つとして熱力学的積分法が知られているが、本研究ではこれを用いた。熱力学的積分法では

$$\Delta G = \int_c \left\{ \left\langle \frac{\partial U}{\partial \lambda_1} \right\rangle_{\lambda_1, \lambda_2} d\lambda_1 + \left\langle \frac{\partial U}{\partial \lambda_2} \right\rangle_{\lambda_1, \lambda_2} d\lambda_2 \right\},$$

$$U(\lambda_1, \lambda_2) = \lambda_1 \sum_{i \in N} \sum_{j=1} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_1 q_2}{r_{ij}} + \lambda_2 \sum_{i \in N} \sum_{j=1} \left\{ \frac{A}{[r_{ij}^2 + \delta(1 - \lambda_2)]^6} - \frac{B}{[r_{ij}^2 + \delta(1 - \lambda_2)]^3} \right\}.$$

を計算することにより自由エネルギーを見積もることができる¹⁾。cは積分経路でU(λ_1, λ_2)は注目している分子とその他の分子とのポテンシャルである。また、 $\delta = 5.0 \text{ \AA}$ とした。本研究では λ_1, λ_2 はそれぞれ0から1までの実数としている。

$\lambda_1 = \lambda_2 = 0$ の時、注目する分子が真空中にいることを表しており、 $\lambda_1 = \lambda_2 = 1$ の時、注目する分子が系の中に存在していることを意味している。つまり、上記の式により求められる自由エネルギーは注目する分子が真空中からある系に挿入される時の自由エネルギーである。上式から、ミセルコア内への挿入自由エネルギー($\Delta G_{v \rightarrow c}$)とミセル水溶液の水側への挿入自由エネルギー($\Delta G_{v \rightarrow b}$)をそれぞれ求め、この二つの自由エネルギーの差が本研究の課題とする可溶化自由エネルギーである。積分経路は(Fig.

1)のようにとり、(λ_1, λ_2)の組み合わせを14点で計算

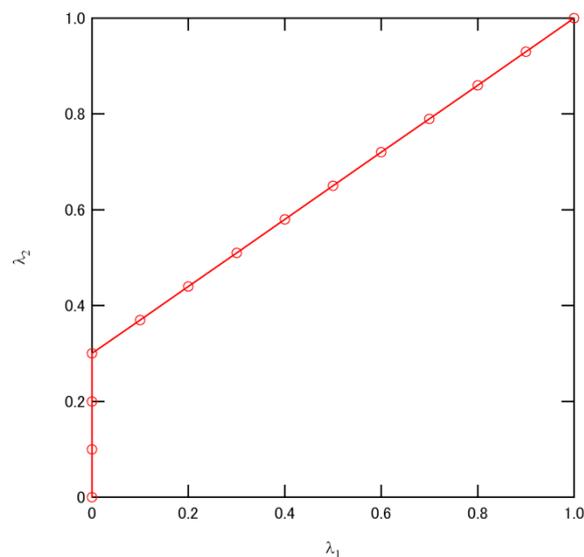


Fig. 1 積分経路

した。

分子動力学計算は次のような条件で行った。Sodium dodecyl sulfate(SDS)60分子で1つのミセル構成するとき最も安定であるので、本研究では SDS60 分子で構成されるミセルを用いた²⁾。基本セルあたり、SDS60分子、水分子 8360分子、アルカン1分子の系とした。ポテンシャルモデルとして、水分子には TIP4P をその他の分子には CHARMM27 を用いた。圧力、温度をそれぞれ Andersen、Nosé-Hoover の方法を用いて 1atm、300K に制御した。長距離力計算法として Particle Mesh Ewald 法を使用した。各原子間の結合長を SHAKE/ROLL,RATTLE/ROLL 法により固定した。時間刻み幅を 1 step あたり 1 fs にした。 (λ_1, λ_2) 1 点を 200 ps 計算した。

【計算結果】

以上の条件で計算した結果を Fig.2 に示した。エタンからオクタンにかけて、可溶化自由エネルギーは直線的であり、これは実験値とよく一致している。可溶化の分子論的描像等、詳細な解析は当日報告する。

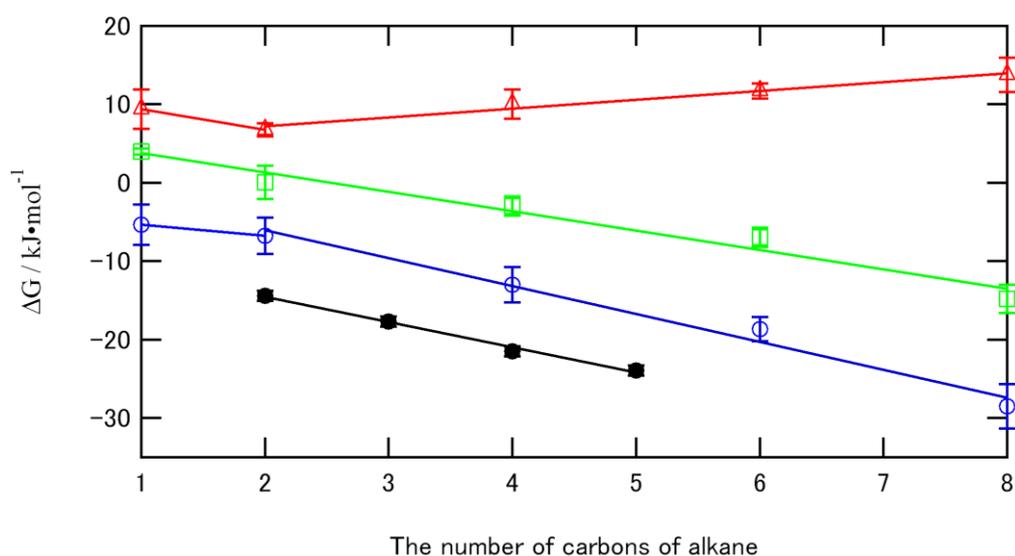


Fig.2 (Δ) : 気相中から水溶液中、(□) : 気相中からミセル中、(○) : 水溶液中からミセル中への可溶化自由エネルギー計算値。(●) : 水溶液からミセル中への実験値³⁾。

1) M. Zacharias, et al., *J. Chem. Phys.* **100**, 9025(1994)

2) N. Yoshii, *J. Chem. Phys.* **124**, 184901(2006)

3) A. Wishnia *J. Phys. Chem.* **67**, 2079(1963)