

分子動力学法を用いた

メタンの SDS ミセルへの可溶化自由エネルギープロフィール計算

(名大院工*、姫路獨協大**) ○藤本和士*、吉井範行**、岡崎 進*

【緒言】

我々は以前の研究で水、メタン、エタン、ブタン、ヘキサン、オクタンの可溶化自由エネルギーを分子動力学計算により求めた[1,2]。その結果、水はほとんど可溶化しないこと、また、アルカンの可溶化自由エネルギーは炭素数が増えるに従い直線的に減少していくことを明らかにした。しかしながら、これらは、ミセルの外と内の自由エネルギー差であり、アルカンの取り込み過程の分子論は議論できない。そこで、我々はメタンの SDS ミセルへの可溶化自由エネルギープロフィールを求め、可溶化の取り込み過程の分子論について検討した。

【自由エネルギー計算】

SDS ミセルとメタンの距離 r が r_1 から r_2 へ変化するときの自由エネルギー差は熱力学的積分法を用いて以下の式より求めることができる。

$$\begin{aligned}\Delta G(r_1 \rightarrow r_2) &= \int_{r_1}^{r_2} \frac{dG}{dr} dr \\ &= \int_{r_1}^{r_2} \left\langle \frac{dV}{dr} \right\rangle dr \\ &= - \int_{r_1}^{r_2} \langle F(r) \rangle dr\end{aligned}$$

V は系のポテンシャルエネルギーである。平均力 $\langle F(r) \rangle$ を分子動力学計算により直接求めることで自由エネルギープロフィールを作成する。

【計算条件】

60 個の SDS 分子で構成されるミセルを用いた[3]。基本セルあたり、SDS 分子 60 個、水分子 8360 個、メタン 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、その他の分子には CHARMM27 を用いた。圧力、温度を Andersen、Nosé-Hoover の方法を用いて 0.1 MPa、300 K に制御した。長距離力計算には Particle Mesh Ewald 法を使用した。水素に関連する結合長を SHAKE/ROLL、RATTLE/ROLL 法により拘束し、SDS ミセル-メタン間の距離は SHAKE、RATTLE 法により拘束した。時間刻み幅 1 step あたり 2 fs とした。また、メタン分子との比較のために、同条件で水分子の SDS ミセル核中への移行の自由エネルギープロフィール計算も行った。

【結果と考察】

図 1 に SDS ミセルの数密度プロフィール、平均力および自由エネルギープロフィールを示した。図 1(b)において正の力はミセルから排除する力(斥力)であり、負の力はミセル内に取り込む力(引力)である。図 1(b)のメタンの平均力を見ると、 $r = 2 \text{ nm}$ 付近において大きな引力が働いており、この力によって、メタンがミセル内に取り込まれることがわかった。平均力を

SDS ミセルの疎水基、親水基、ナトリウム、水相からの寄与に分解して解析を行った結果、メタン分子への引力は水相からくる疎水性相互作用によるものであることがわかった。一方で、水分子は $0.5 < r < 2 \text{ nm}$ の範囲において、斥力が働いておりミセルに取り込まれない。メタンの時と同様の解析を行った結果、水分子が取り込まれない原因はミセルの疎水基との相互作用によるものであることがわかった。また、図 1(a)から明らかなように、SDS ミセルの重心付近は低密度である。この低密度領域に可溶化分子を追いやるために、メタン、水分子ともにミセル重心付近で引力が働いている。図 1(c)に平均力を積分した自由エネルギープロフィールを以前の我々の結果[1]と松林らの分布関数理論による結果[4]と共に示した。メタンの SDS ミセルへの取り込み過程において大きなエネルギー障壁は見られなかった。さらに、ミセル内において自由エネルギーはほぼ一定であるが、上述の引力に対応して中心付近の自由エネルギーが熱エネルギー程度わずかに低いことも示されている。これは平均力の時と同様に、ミセル中心の炭化水素密度が低いことを反映した振る舞いであると思われる。結局、メタンはミセル中に障壁なく取り込まれ、局在化することなく動き回れることが分かった。一方で、水分子はミセル内において不安定であるため、水分子のミセル内への取り込みは行われなことがわかる。ただし、メタンと同様に、ミセル重心付近はわずかに安定である。その他詳細については当日議論する。

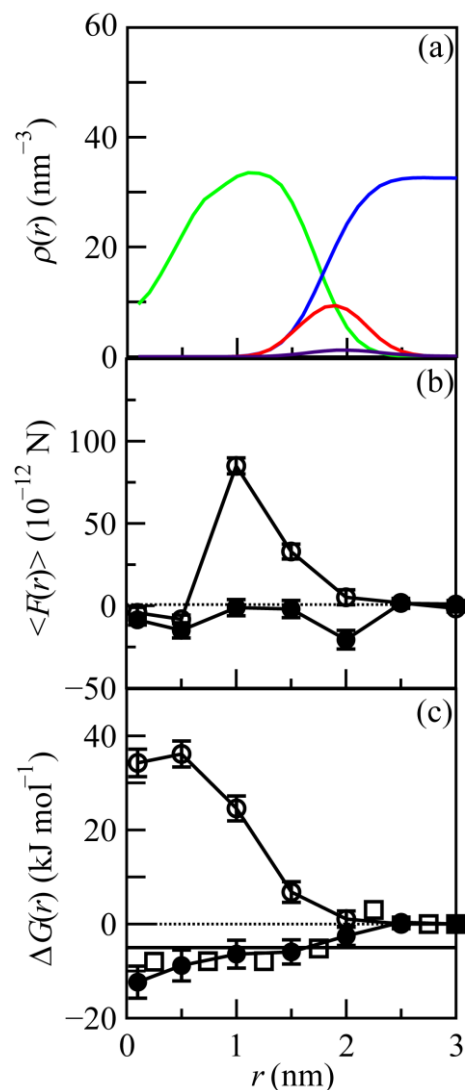


図 1 (a) SDS ミセルの数密度プロフィール。—: 疎水基、—: 親水基、—: ナトリウム、—: 水。(b) メタン(●)および水(○)にかかる平均力。(c) メタン(●)および水(○)の自由エネルギープロフィール。—は以前の我々の結果、□は松林らの計算結果。

参考文献

- [1] K. Fujimoto, N. Yoshii, and S. Okazaki, *J. Chem. Phys.*, **133**, 074511 (2010)
- [2] N. Yoshii and S. Okazaki, *J. Chem. Phys.* **126**, 096101 (2007)
- [3] N. Yoshii, K. Iwahashi, and S. Okazaki, *J. Chem. Phys.* **124**, 184901 (2006)
- [4] N. Matubayasi, K. K. Liang, and M. Nakahara, *J. Chem. Phys.* **124**, 154908 (2006)