

## 分子動力学計算による球状ミセル形成過程の研究

(名大院・工<sup>1</sup>、名大院・工計算セ<sup>2</sup>)河田 真治<sup>1</sup>、小森 美佳<sup>1</sup>、藤本 和士<sup>1</sup>、吉井 範行<sup>2</sup>、岡崎 進<sup>1</sup>

Molecular dynamics calculation of spherical micelle formation

(Department of Applied Chemistry Nagoya Univ.<sup>1</sup>, Center for Computational Science Nagoya Univ.<sup>2</sup>)Shinji Kawada<sup>1</sup>, Mika Komori<sup>1</sup>, Kazushi Fujimoto<sup>1</sup>, Noriyuki Yoshii<sup>2</sup>, Susumu Okazaki<sup>1</sup>

【諸言】界面活性剤とは、分子内に親水基と疎水基を併せ持つ分子の総称である。界面活性剤は水溶媒中において、ある濃度を越えた場合に親水基を外側に、疎水基を内側にしてミセルと呼ばれる会合体をつくる。ミセルの応用の歴史は長く、熱力学等巨視的な研究は相当に進んでいるが、基礎化学としての微視的な研究、特にミセル会合のダイナミクスについてはほとんど未知のままである。一方で、相転移現象においてドメインが拡散的に成長するモデルを考えた場合、そのダイナミクスはLifshitz-Slyozov(LS)[1]則に従うと言われている。界面活性剤が系に分散している状態からミセルへと会合するダイナミクスがLS則に従うならば会合数は時間に比例して成長するはずである。そこで本研究ではイオン性界面活性剤Sodium Dodecyl Sulfate(SDS)および非イオン性のOctaethyleneglycol monododecyl Ether( $C_{12}E_8$ )について、水中に分散した状態から自発的にミセルを形成する過程を分子動力学(MD)法を用いて追跡し、LS則と比較して会合機構に関する知見を得ることを目的とする。なお、親水基の有無による影響の比較のために、ドデカンの油滴生成シミュレーションもあわせて行った。

【計算方法】MD計算は当研究室を中心に開発した高並列計算が可能な汎用のMD計算ソフトmodylasを用いた。水のポテンシャルにはTIP4Pを、それ以外の分子のポテンシャルにはCHARMMを用い、静電相互作用の計算にはparticle mesh Ewald法を採用した。SHAKE/ROLL、RATTLE/ROLL法により水素を含む化学結合の距離を固定し、時間刻みは2.0 fsとした。圧力制御はAndersenの方法、温度制御にNose-Hoover chain法を用い、系の温度300 K、圧力0.1 MPaとなるように温度と圧力を制御した。個々の分子が会合せずセル中に分散したものを初期配置とし、SDS 60分子、 $C_{12}E_8$  100分子およびドデカン60分子の系について、それぞれ100 ns×6本、40 ns×1本と15 ns×2本、および5 ns×6本のMD計算を行った。SDS、 $C_{12}E_8$ の分子数は実験[2][3]およびシミュレーション[4]の結果から報告されているミセルの安定な会合数である。

【結果と考察】 SDSの会合過程のスナップショットをFig. 1に示す(水分子は非表示)。

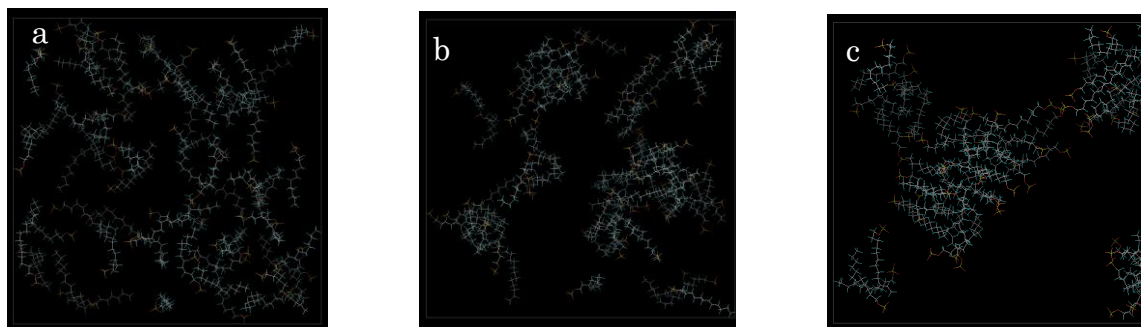


Fig.1 SDSの会合過程におけるスナップショット a: 初期状態( $t=0$  ns), b:  $t=1$  ns, c:  $t=10$  ns

時間の経過とともに会合体の会合数が増加している様子が見て取れる。しかし、SDSの会合は10 nsまでは急速に会合数が増加したが、それ以降は会合が停滞し、100 nsという時間スケールにおいても全て会合することはなかった。また、C<sub>12</sub>E<sub>8</sub>も40 nsという時間スケールでは全て会合しなかった。それに対し、ドデカンは5 nsという短い時間スケールで全て会合した。これは、SDS、C<sub>12</sub>E<sub>8</sub>は会合が進むと表面が親水基に覆われてある程度安定化するのに対し、親水基を持たないドデカンにはこのような会合が進むことによる安定化の寄与がないからだと考えられる。ここで分子どうしの会合をボロノイ多面体解析からもとめた分子間の接触面積を用いて定義した。SDS、C<sub>12</sub>E<sub>8</sub>、

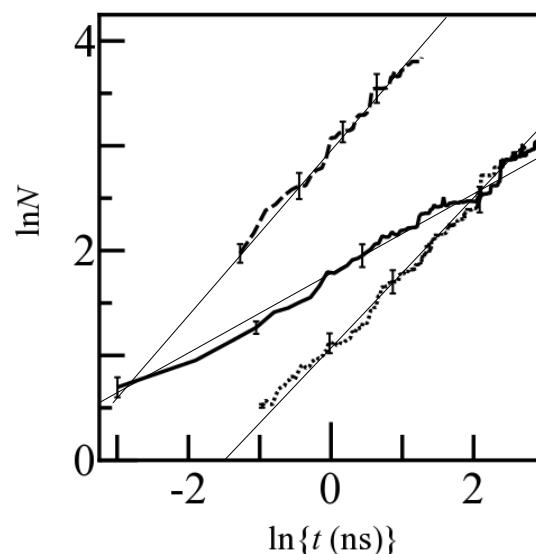


Fig. 2 会合数  $N$  と時間  $t$  の関係.  
実線 : SDS、点線 : C<sub>12</sub>E<sub>8</sub>、鎖線 : ドデカン.

の会合初期過程(0 ns ~ 10 ns)における平均会合数  $N$  の時間  $t$  に対する変化を両対数プロットで Fig. 2 に示す。またドデカンは3 ns までを同様に Fig. 2 に示す。ここで、 $N$  は次の式で定義した。

$$N = \frac{\sum_i i^2 N_i}{\sum_i i N_i}$$

$N_i$  はセル内にある会合数  $i$  の会合体の個数を示し、 $N$  は個々の分子の会合数の期待値を表す。Fig. 2 より SDS、C<sub>12</sub>E<sub>8</sub>、ドデカンそれぞれにおいてグラフが直線的に増加していることが分かる。つまりいずれの分子も  $N \propto t^\alpha$  の関係を満たす。線形フィッティングにより得られたべきの値  $\alpha$  を Table 1 にまとめる。

Table 1 . SDS、C<sub>12</sub>E<sub>8</sub> およびドデカンの  $\alpha$  の値

	SDS	C <sub>12</sub> E <sub>8</sub>	ドデカン
$\alpha$	0.3 ± 0.1	0.8 ± 0.1	0.8 ± 0.3

C<sub>12</sub>E<sub>8</sub> とドデカンについては、拡散的に会合が進む際のモデルである LS 則から導かれる  $\alpha = 1$  とよい一致を示した。一方、SDS のべきの値は LS 則のべきの値よりかなり小さな値となった。つまり、SDS の会合は単純な拡散律速ではない。これは SDS は C<sub>12</sub>E<sub>8</sub> やドデカンと異なり親水基に負電荷を持つため、SDS の会合には電荷反発による会合を阻害する要因が存在するからだと考えられる。

### 参考文献

- [1] I.M.Lifshitz, V.V.Slyozov, L.Phys.Chem.solid,(1961)
- [2] J.B.Heyter, J.Penfold, Colloid Polym. Sci. 261, 1022(1983)
- [3] R.Zana, H.Levy, K.Kwetkat, J.Colloid Sci.197,370(1998)
- [4] N.Yoshii, K.Iwahashi, S.Okazaki, J.Chem.Phys 124,189401(2006)