

3B11

分子動力学と Langevin 動力学の両立による単分子膜における 分子の膜透過現象の解析

(東北大院・理) 坂口俊, 森田明弘

Analysis of permeation phenomena through molecular films using molecular dynamics and Langevin dynamics

(Graduate School of Science, Tohoku Univ.) Suguru Sakguchi, Akihiro Morita

【序】水の蒸発という現象は非常に身近なものであり、19世紀から様々な研究がされてきた。特に、Langmuir 膜のような単分子膜が覆っている界面からの水の蒸発速度 J_{eva} は、多くの研究結果が報告されている。20世紀前半には、界面を覆っている直鎖アルコールの炭素鎖数 N が $12 < N < 22$ の範囲で増加すると、水の蒸発速度 J_{eva} が指数関数的に減少することが示されていた¹。2000年に入って、従来の方法では測定することが出来なかった $N < 6$ の直鎖アルコールが存在する界面での水の蒸発速度 J_{eva} が、硫酸水溶液を用いた真空系の実験によって測定できるようになった²。その結果は $N=4$ 界面の場合、蒸発速度 J_{eva} にほとんど影響を及ぼさず、 $N=6$ 界面の場合僅かな変化が現れたが、長鎖の実験とは対応のつかない結果となった。この違いは、単分子膜の性質によって、水分子の膜透過のダイナミクスが定性的に変化していることを示唆している。界面での物質輸送は、界面化学の基礎であるが、そのダイナミクス・メカニズムは未解決の点が多い。この2点の問題を解析する手段として、実際の界面を再現し解析を行うことができるコンピュータシミュレーションが、非常に強力な手法として挙げられる。本研究では、実際に蒸発速度 J_{eva} をコンピュータシミュレーションにより計算することで、界面活性分子と蒸発過程の関係を統一的に理解することが本研究の目的である。

【方法論】蒸発速度 J_{eva} は実験的に、気相の拡散と界面を透過する速度から測定され、特に界面を透過する速度 J_{sur} は $J_{sur} = 0.25\Delta c\bar{v}\alpha$ で記述される。 Δc は飽和濃度からのずれ、 \bar{v} は熱平衡速度、 α は取り込み確率(= 液相に取り込まれた粒子数 / 界面に衝突した粒子数)である。これより、 α のみが J_{sur} を決定する界面の情報であることがわかる。この物理量 α をシミュレーションで算出し、実験結果と比較する。しかしながら、単分子膜を透過するような比較的長時間かつ rare event のダイナミクスを MD を用いてサンプリングすることは難しい。そこで透過する水分子のみに着目し、その運動は Langevin 方程式で表す。

$$m \frac{dv(z)}{dt} = -\frac{\partial G(z)}{\partial z} - m\gamma(z)v(z) + R(z, t)$$

m が水分子の質量、 $v(z)$ が水分子の Z 方向の速度、 $G(z)$ が Z 方向の自由エネルギー曲面、 $\gamma(z)$ が摩擦係数、 $R(z, t)$ が時刻 t の時に働く Z 方向のランダム力である。今回の問題では、この摩擦係数 $\gamma(z)$ が Z 方向に大きな空間依存性を持つという特徴があり、蒸発・取り込みのダイナミクス理解に重要な物理量となる。この $G(z)$ と $\gamma(z)$ の2つのパラメータを MD から計算する。本研究は、実際に水表面に直鎖アルコールの単分子膜を形成させ $G(z)$ と $\gamma(z)$ を求めた。

【結果】本研究は、①MD から求めた自由エネルギー・摩擦係数曲面、②水分子の取り込みのメカニズム、③水分子が長鎖単分子膜を透過するダイナミクス に集約することができる³。

① 自由エネルギー曲面および摩擦係数曲面の一例として、表面過剰量 5.0 nm^2 の $N=16$ 界面における結果を Fig.1 として載せた。自由エネルギー曲面および摩擦係数がバルク領域で取るべき値に収束していることが確認される。炭素鎖が伸びる過程において、それに伴い自由エネルギー曲面にバリアできることが確認され、これより、気相側からの水分子の取り込みが阻害されることが理解された。

② 長鎖の単分子膜を水分子が透過し、液相に到達する過程において、多数の液相の水分子が Water finger の構造を介して、炭素鎖の中に存在する状態から結合していることが分かった。それをまとめたものが Fig.2 である。この Water finger 形成前後において自由エネルギーがピークを迎え、かつ溶媒和構造が大きく変化することが MD の結果より理解された。

③ Langevin dynamics を用いて算出した取り込み確率 α の結果を Fig.3 にまとめる。この結果では、炭素鎖の長さ N に対して取り込み確率 α が指数関数的に減少していることがわかる。図中の直線の傾きは、長鎖の単分子膜での実験結果¹ とほぼ等しいものであり、 $N=4$ の単分子膜は蒸発速度を減少させる働きがあることが確認された。 $N=4$ の単分子膜が蒸発速度に影響を及ぼさないという実験結果は、その溶液中の硫酸イオンの影響によることが明らかとなった。

【参考文献】

- (1) Barnes, G. T. *Colloid Surface A* **1997**, *126*, 149.
- (2) Lawrence, J. R.; Glass, S. V.; Nathanson, G. M. *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 7449
- (3) S. Sakaguchi and A. Morita, *J. Chem. Phys.* **2012**, *137*, 064701.

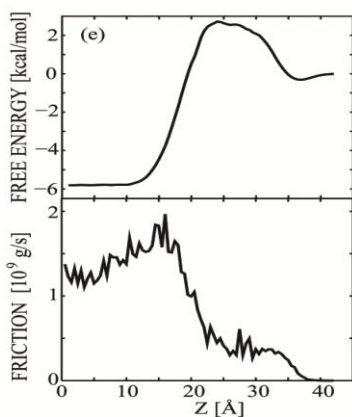


Fig.1 表面過剰量 5.0 nm^2 の $N=16$ の直鎖アルコールに覆われた水界面における、自由エネルギー曲面と摩擦係数曲面

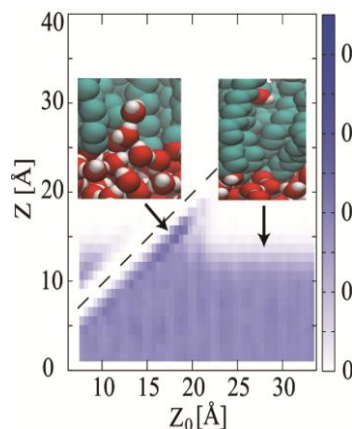


Fig.2 水分子を Z_0 位置に固定した時の、固定した水分子直上・直下の水界面の密度分布、および2点での MD スナップショット

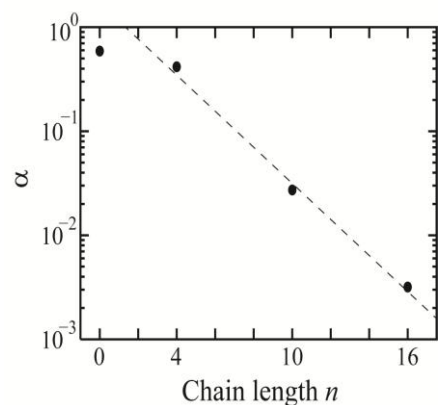


Fig.3 Langevin dynamics で計算した、炭素鎖の長さ N に対する取り込み確率 α 。図中の点線は $N=4, 10, 16$ の結果を直線で結んだものである