1E06

界面活性剤分子集合体の集団運動

[1]名大院工計算セ，[2]名大院工
○吉井範行[1,2]，岡崎 進[2,1]

Collective dynamics of surfactant molecular assemblies

○Noriyuki Yoshii[1,2], Susumu Okazaki[2,1]
[1] Center for Computational Science, Nagoya University, Japan
[2] Department of Applied Chemistry, Nagoya University, Japan

【Abstract】Surfactant molecules in solution form a various molecular assembly such as micelles, hexagonal, and membranes depending on the concentration and temperature. In these structures the surface structure formed by the hydrophilic head groups reflects the microscopic state of the molecular assembly. However, since these surface structures have different curvatures, it is not easy to compare them on the same basis. In this study, in order to analyze the surface density correlation and its fluctuation regardless of the surface curvature difference, we introduce new statistical functions using orthogonal functions relating the shape of the molecular assembly. The surface density correlation function and its time correlation function were obtained from the molecular dynamics calculations. From the dynamic structure factor of membranes, it is found that there is a very slow acoustic mode propagating through the membrane surface.

【序】界面活性剤分子は、濃度や温度に応じて自発的にミセルやヘキサゴナル、膜といった分子集合体構造を溶液中に形成する。これらの構造は、疎水基と水との相互作用による疎水性引力により表面を減少させる力と、親水基同士に働く斥力によって表面を増加させようとする力の拮抗によって生じる表面の曲率にしたがって作り出される。表面構造はこの拮抗を反映したものであり、集合体の状態についての詳細な知見を与えてくれる。しかしながら、個々の構造はそれぞれ異なる表面曲率を有し、従来の構造解析手法ではそれらを同列に比較することは困難であった。本研究では、ミセルには球座標、ヘキサゴナルには円柱座標、膜には平面極座標をそれぞれ用い、個々の座標系に対応する直交関数を用いて分子の集団構造やその揺らぎを表す一連の構造関数を定義する[1,2]。これを用いてミセル、ヘキサゴナル、膜の表面側方向の構造とその揺らぎ、流動性を同列で比較し議論する。さらに、これらの構造関数の X 線や中性子散乱、NMR による測定の可能性についても議論する。

Table 1. A series of density correlation functions for two-dimensional fluids on the spherical surface and three-dimensional fluids.

	球面上の流体	3 次元流体
数密度	$\rho(\boldsymbol{\Omega})=\sum_{i}^{N}\delta(\boldsymbol{\Omega}-\boldsymbol{\Omega}_i)$	$\rho(\boldsymbol{r})=\sum_{i}^{N}\delta(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}_i)$
	$\rho_n^m(t)=\sum_{i=1}^{N}Y_n^{*m}(\boldsymbol{\Omega}_i,t)$	$\rho_{\boldsymbol{k}}(t)=\sum_{i}^{N}\mathrm{e}^{-\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}_i(t)}$
静的構造因子	$S_n^m=\frac{4\pi}{N}\left\langle\rho_n^m\rho_n^{*m}\right\rangle$, $S_n=\frac{1}{2n+1}\sum_{m=-n}^{n}S_n^m$	$S_{\boldsymbol{k}}=\frac{1}{N}\left\langle\rho_{\boldsymbol{k}}\rho_{\boldsymbol{k}}^*\right\rangle$, $S_k=\frac{1}{N_k}\sum_{\lvert\boldsymbol{k}\rvert}S_{\boldsymbol{k}}$
中間散乱関数	$F_n^m(t)=\frac{4\pi}{N}\left\langle\rho_n^m(t)\rho_n^{*m}(0)\right\rangle$, $F_n(t)=\frac{1}{2n+1}\sum_{m=-n}^{n}F_n^m(t)$	$F_{\boldsymbol{k}}(t)=\frac{1}{N}\left\langle\rho_{\boldsymbol{k}}(t)\rho_{\boldsymbol{k}}^*(0)\right\rangle$, $F_k(t)=\frac{1}{N_k}\sum_{\lvert\boldsymbol{k}\rvert}F_{\boldsymbol{k}}(t)$
動的構造因子	$S_n(\omega)=\frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty}F_n(\mathrm{t})\mathrm{e}^{i\omega t}\,dt$	$S(k,\omega)=\frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty}F_k(\mathrm{t})\mathrm{e}^{i\omega t}\,dt$

【方法】ミセル、ヘキサゴナル、膜いずれにおいても、界面活性剤分子の親水基は表面近傍に局在する。そこで、ここでは親水基を対象に表面の構造を解析する。表面における親水基の数密度$\rho(\boldsymbol{r})$を、集合体の表面形状に合わせて、球、円柱、平面極座標の直交関数で展開し、その展開係数の相関から構造関数の表式を得る。ミセルについての一連の構造関数を、通常の3次元流体の構造関数と合わせてTable1に示す[1]。たとえば、球面上の静的構造因子は数密度の球面調和関数表示$\rho_n^m=\sum_{j=1}^{N}Y_n^m\left(\Omega_j\right)$を用いて$S_n^m=\frac{4\pi}{N}\left\langle\sum_{i=1}^{N}\sum_{j=1}^{N}Y_n^{*m}(\Omega_i)Y_n^m\left(\Omega_j\right)\right\rangle$のように与えられる。また数密度についての時間相関を取ることによって、中間散乱関数や動的構造因子へと拡張できる。円柱や平面極座標についても、展開に用いる直交関数が異なるものの、同様の考え方で構造関数を定義できる。

【結果と考察】対象分子としてSDSを選び、ミセル、ヘキサゴナル、膜それぞれのMD計算を行った。各構造においてSDSの硫黄原子は表面近傍に局在していた。その表面側方向の位置座標を用いてそれぞれの構造についての数密度$\rho(\boldsymbol{r})$を定義し、構造関数を用いて側方向の構造を解析した。ミセルと膜について得られた静的構造因子をFig.1に示す。ミセルではブロードなピークであり乱れた表面構造であるのに対し、膜では鋭いピークが生じており、より構造的であることがわかる。さらに動的構造因子については、ミセルではブリルアンピークが見られなかったが、膜では見出され（Fig.2）、膜面内に音響モードが存在することが明らかとなった。分散関係（Fig.3）から得られた音速は0.65 m/sと極めて小さな値であり、膜のようなソフトマターの表面における特異な弾性波の存在が初めて明らかとなった。

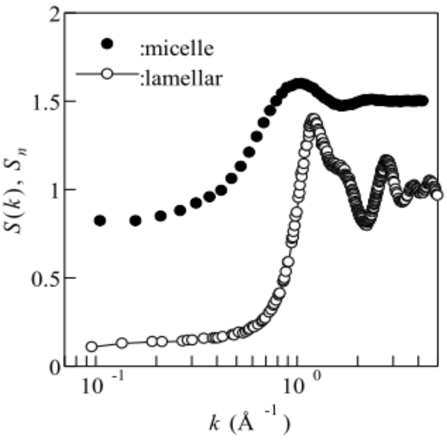

Fig.1. Static structure factor of SDS micelles(S_n) and SDS bilayer membranes($S(k)$).

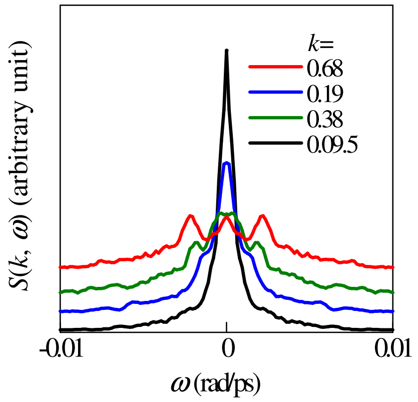

Fig.2. Dynamic structure factor ($S(k, \omega)$) of SDS micelles and bilayer membranes.

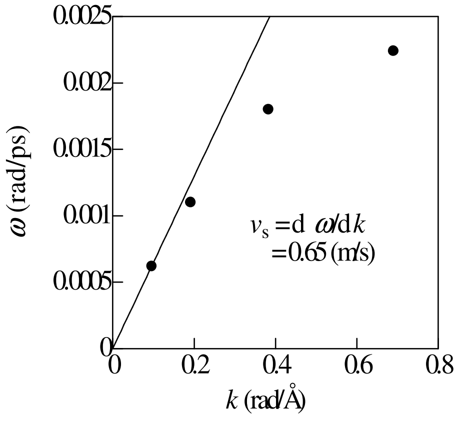

Fig.3. Dispersion relation of SDS bilayer membranes.

【参考文献】

[1] L.Wang, *et al., J.Chem.Phys.* **144**, 034903 (2016).
[2] N. Yoshii, *et al., J.Chem.Phys.* **147**, 034906 (2017).