

【はじめに】

ミセルは、両親媒性の界面活性剤の集合体である。ミセルの形成に伴って、水にほとんど溶けない有機化合物の溶解度が增大することが、しばしば見出される。この現象は可溶化と呼ばれ、ミセルの最も重要な機能である。可溶化現象の定性的機構は、よく知られている。標準的な教科書に記されているように、ミセルの内部は疎水的であり、本来水に溶けない有機化合物がそこに取り込まれることで、可溶化が起きる。すなわち、分子間相互作用のコントラストの結果が、可溶化現象というわけである。

本研究の目的は、可溶化現象の定量的取り扱いである。疎水性効果を引き起こす分子間相互作用のバランスが可溶化の原因であるため、統計熱力学に基づく定式化は必須である。過去では、しかしながら、可溶化の莫大な量の実験データは、現象論的もしくは粗視化されたモデルで解析されてきた。分子間相互作用ポテンシャルに直接立脚した統計熱力学の数学的定式化は可能でも、現実の運用は不可能であったからである。現在は事情が異なる。ミセル系の分子シミュレーションが可能である。本研究では、統計力学理論と大規模分子シミュレーションを組み合わせ、ミセルによる可溶化現象を、分子間相互作用に直接立脚して取り扱う。

可溶化は、有機化合物の溶質が、バルクの水からミセルの内部(疎水性コアではなく、表面近くということもありうるが、ここでは、「内部」と総称する)へ移行する過程に相当する。よって、移行に伴う自由エネルギー変化が、可溶化による溶解度の変化に結びつく。熱力学サイクルによって、移行の自由エネルギー変化は、ミセル内部に溶質を挿入する際の自由エネルギー変化とバルクの水への挿入の自由エネルギー変化の差に等しい。後者は、溶媒和自由エネルギーである。前者もまた、ミセル系を「混合溶媒」とみなしたとき、溶質の挿入をミセル内部に制限するという条件下での溶媒和自由エネルギーといてよい。この意味での溶媒和自由エネルギーの計算が、可溶化の計算熱力学のポイントである。本研究では、最近定式化したエネルギー表示の方法[1-2]をミセル系に適用し、可溶化現象の定量的取り扱いを企図する。

【方法論】

有機化合物の溶質は、その濃度が低いとして、1分子が1つのミセル集合体に結合するものとする。また、ミセルの濃度は低いと仮定する。この仮定は、臨界ミセル濃度の近くでは妥当である。本研究では、ミセル系を、水・界面活性剤・カウンターイオン(イオン性の界面活性剤の場合)からなる「混合溶媒」とみなす。ミセルの濃度は低いので、系には1つのミセルしか存在しないとしてよい。この場合、ミセルの中心を系の原点とすると分かりやすい。すると、界面活性剤分子は原点近傍に局在し、水は原点近傍で密度が低い。つまり、混合溶媒系は不均一である。さらに、界面活性剤分子の個数はミセルの会合数に等しいので、混合溶媒の第2成分といてよい界面

活性剤分子は、有限個数だけ系に存在することになる。よって、ミセル内部の溶質の溶媒和自由エネルギーの計算は、不均一で部分的に有限な混合溶媒系での計算である。

溶媒和自由エネルギーの計算は、自由エネルギー摂動法などで、原理的には可能である。しかし、大規模でかつ不均一な系での計算は、大変なコストがかかる。本研究では、文献[1-2]で定式化したエネルギー表示の方法を用いる。エネルギー表示法は、溶媒和自由エネルギーを目的とする溶液の近似理論・計算手法である。溶質挿入の中間状態での計算は必要なく、通常の分子シミュレーションで溶媒和自由エネルギーの近似的評価が可能であるので、計算コストの大幅な短縮が達成される。これまでに、常温常圧から超臨界の水溶液でよい結果を与えることが分かっている[2]。エネルギー表示の方法の特徴の一つは、その定式化に、系の均一性や熱力学極限を仮定する必要がない点にある。つまり、不均一で部分的に有限な混合溶媒系に、そのまま適用することが可能である。

エネルギー表示法では、溶質 - 溶媒相互作用エネルギーの分布関数を、近似汎関数に代入することで、溶媒和自由エネルギーを評価する。エネルギー分布関数は、溶媒分子種 α に対するエネルギー座標を ε_α としたとき

$$\hat{\rho}_\alpha(\varepsilon_\alpha) = \sum_i \delta(v_\alpha(\mathbf{x}_{i,\alpha}) - \varepsilon_\alpha)$$

で定義される瞬間的な分布関数（ヒストグラム）から構成される。ここで、 v_α は、溶質と混合溶媒の第 α 成分との相互作用ポテンシャルであり、 $\mathbf{x}_{i,\alpha}$ は第 α 成分溶媒種の第 i 分子の溶質に対する相対配置である。瞬間的なエネルギー分布関数を導入した後の展開は、文献[1-2]と全く同様である。本研究でも、溶媒和自由エネルギーに対する近似汎関数は、文献[2]で構成したものをを用いる。

【結果と考察】

典型的な sodium dodecylsulfate (SDS)系に対して、溶質をメタン、ベンゼン、エチルベンゼンとして計算を行った。ミセルの会合数を 60 とし、ミセル水溶液に疎水性溶質を挿入する際の溶媒和自由エネルギーを計算した。ミセル中の疎水性コアおよび表面領域は、水の平均密度がバルクでの値の半分になる距離を境界として設定した。SDS クラスのサイズのみセルでは、疎水性コアと表面領域の体積は同程度であるが、疎水性コアと表面領域における溶媒和自由エネルギーの比較によって、可溶化現象の定量化には、疎水性コアの寄与を考えれば十分であることが分かった。

メタン、ベンゼン、エチルベンゼンについて、バルクの水からミセルの疎水性コアへの移行の自由エネルギー変化は、それぞれ、-2、-7、-8 kcal/mol であった。これは、実験的に見出されている可溶化の係数とよい対応を示す。ベンゼンやエチルベンゼン、dodecylsulfate anion は、相互作用点の数が多く、溶質 - dodecylsulfate anion 間の引力的相互作用によって、数 kcal/mol の安定化がもたらされる。水から逃れるという疎水性効果に加えて、ミセルを形成する界面活性剤との引力的相互作用が、可溶化現象をさらに推進することを意味する。

【文献】

[1] N. Matubayasi and M. Nakahara, *J. Chem. Phys.* **113**, 6070 (2000).

[2] N. Matubayasi and M. Nakahara, *J. Chem. Phys.* **117**, 3605 (2002); **118**, 2446 (2003).