

分子動力学計算による SDS ミセルの安定性の研究

(分子研) 吉井範行、岡崎 進

【緒言】界面活性剤分子は、水溶液中において自己組織化により会合し、ミセルなどの特有の構造をとることが知られており、その構造や平均会合数については、中性子散乱や時間分解蛍光スペクトルといった実験的手法により盛んに研究されてきた。一方、理論的には、いくつかの熱力学的なモデルが提案されているものの、分子レベルから溶液中のミセルの安定性についての研究はほとんど行われていない。そこで、これまでわれわれは、代表的な界面活性剤の一種であるドデシル硫酸ナトリウム (SDS) の球状ミセルについて、平均会合数やミセルサイズ分布といった物理量を分子間相互作用のレベルから求めることを目指して研究を進めてきた。分子動力学計算に基づく熱力学的積分法を用いて求めたミセル生成自由エネルギーに対して、化学種モデル、すなわち溶液中の異なるサイズのミセルを異なる化学種とみなすモデルを適用することにより、SDSの球状ミセルが平均会合数 57 程度であること、また実験から求めることが困難なサイズ分布についても求めることが可能であることを示した¹。本発表では、このような平均会合数やサイズ分布を与えるミセルの分子論的な詳細について、さらに解析を進めた^{2,3}ので報告する。

【計算方法】サイズ $N=1 \sim 121$ の間の 15 種類のミセルサイズについて MD 計算を行った。それぞれの系は 1 つのミセルと水分子 8488 個を含んでおり、周期境界条件の下、温度および圧力一定の条件で MD 計算を行った。ポテンシャル関数は、SDS 分子に CHARMM、水分子には TIP4P を用いた。静電相互作用は Particle Mesh Ewald 法によって計算した。原子数が約 25,000 ~ 30,000 程度の大規模な系となるため、計算プログラムには領域および粒子分割による高速化を行った。

【結果と考察】まず、以前の研究によって得られたミセル生成の自由エネルギーのミセルサイズ依存性を図 1 に示す。ここでは、直接計算から得られたミセル生成自由エネルギーに対して、ミセルの活量係数の寄与を考慮した結果を示してある。ミセル生成の自由エネルギーは、 $N=1 \sim 40$ の小さなミセルでは、ミセルサイズの増加に伴い急激に安定化するが、それ以上では再び不安定化し、その後緩やかに変化している様子が伺える。

図 2 は、ミセルを構成する界

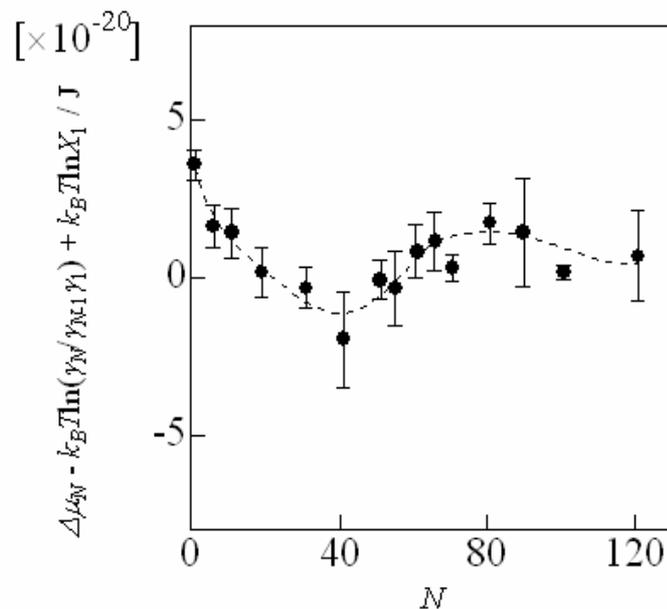


図 1 . ミセル生成自由エネルギーのミセルサイズ依存性 . ミセルの活量係数 γ_N の寄与を考慮している .

面活性剤分子 1 分子の表面に占める、隣接分子の親水基や疎水基、あるいは水分子の占有面積を示している。

(a)の疎水基表面の結果からは、小さなミセルの疎水基表面の大部分が水分子によって占められているが、 N

30 では疎水基同士がかなり接触していることが分かる。 $N < 30$ のミセルでは疎水基の水和によるエントロピー的な不安定性があるものの、会合数の増大とともにそれが解消しているものと考えられる。図 1 においても、これに対応する変化を見ることができる。

次に、図 3 ミセル重心からの動径密度プロファイルを示す。ここで注目すべきは、ミセル重心付近に密度の低い領域あるいは空孔が生成していることである。特に、ミセルサイズ $N=121$ のミセルでは、半径が 5 \AA 程度にまで達する空孔が生じている。このような空孔の生成は、疎水基同士の相互作用の減少をもたらし、系を不安定化する。実際に、図 1 においても、サイズの大きなミセルでは、サイズの増加に伴うミセル生成自由エネルギーの減少がほとんど見られなくなっている。

当日は、ミセル生成の自由エネルギーと関連するミセル表面における親水基の構造や表面近傍でのイオンの分布について、詳細な解析結果を報告する。

【参考文献】

- 1) N. Yoshii, K. Iwahashi, S. Okazaki, J. Chem. Phys. 124, 184901 (2006).
- 2) N. Yoshii, S. Okazaki, Chem. Phys. Lett. 425, 58 (2006).
- 3) N. Yoshii, S. Okazaki, Chem. Phys. Lett. 426, 66 (2006).

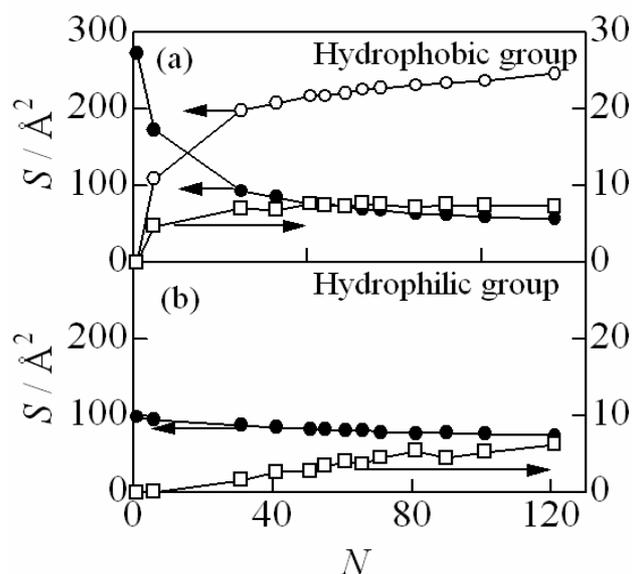


図 2 . 界面活性剤分子表面に占める隣接分子各部位の接触面積 . 水素を除く各原子を Voronoi 多面体により分割した . \square : 水、 \bullet : 疎水基、 \circ : 親水基 .

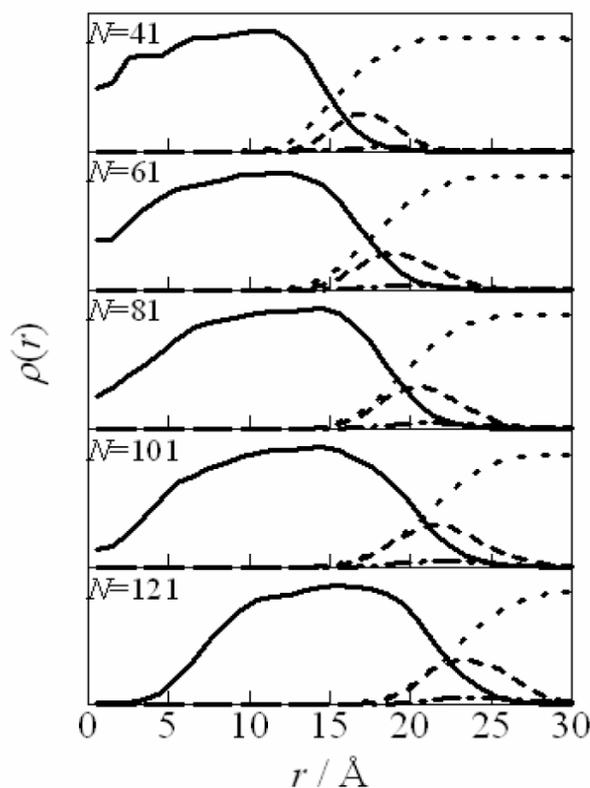


図 3 . ミセル重心からの動径密度プロファイル . 実線 : 疎水基、破線 : 親水基、点線 : 水、一点鎖線 : ナトリウムイオン .