

分子動力学計算に基づく平均力ポテンシャルを用いた界面活性剤水溶液の
ブラウン動力学シミュレーション

(京大工) ○森貞真太郎・新戸浩幸・宮原 稔・東谷 公

【緒言】

工業的に重要である界面活性剤の性質に関しては、実験による研究だけでなく、分子を直接観察できるという利点を持つ計算機シミュレーションを用いた研究も盛んである。しかし、現在の計算機の能力では詳細な分子モデルを用いた場合、分子数やシミュレーション時間が大きく制限されてしまう。そこで溶媒を陰に扱うブラウン動力学法(BD法)を用い、計算量を大幅に削減することが有効となる。しかし、BD法を用いた過去の研究の多くでは、陰に扱われている溶媒の影響として、溶質間相互作用に対して誘電率のみを考慮しており、溶媒の微視的構造が考慮されていない。そのため本研究では溶媒の微視的構造を考慮した溶質間相互作用である平均力ポテンシャル(Potential of Mean Force; PMF)と溶質の拡散係数を分子動力学法(MD法)により求め、それらをBD法に適用することで、溶媒の微視的構造まで考慮した大規模な界面活性剤水溶液の大規模シミュレーションの実現を試みた。

【方法】

ブラウン動力学法

BD法では溶媒を陰に扱い、溶質のブラウン運動を引き起こす力(ランダム力)を確率的に発生させることによって溶質のブラウン運動を表現する。溶質の運動方程式は、次に示すLangevin方程式で表される。

$$m_i \frac{dv_i}{dt} = -m_i \gamma_i v_i - \sum_{j \neq i} \left[\frac{dW(r_{ij})}{dr_{ij}} \right] \left(\frac{r_{ij}}{r_{ij}} \right) + F_i^B \quad (1)$$

ここで右辺第一項は摩擦力、第二項は溶質間相互作用力、第三項はランダム力である。第一項に含まれる摩擦係数は無限希釈状態の拡散係数 D_i^∞ が分かれば、次に示すEinsteinの関係式から求まる。

$$\gamma_i = \frac{k_B T}{m_i D_i^\infty} \quad (2)$$

先にも述べたように、BD法を用いた従来の研究の多くでは(1)式右辺第二項に含まれる溶質間相互作用 $W(r_{ij})$ に対し、陰に扱われている溶媒の影響として誘電率のみを考慮してきたが、本研究では溶媒の微視的構造も考慮した溶質間相互作用であるPMFを適用する。このPMFと(2)式右辺に含まれる D_i^∞ をMD法により求め、これらを(1)、(2)式に適用することにより、誘電率のみを考慮した場合よりも現実に近いBDシミュレーションを行うことができる。

分子モデル

界面活性剤としては、一般的な界面活性剤であるalkyl trimethylammonium chlorideを、溶媒としては水を考えた。しかし、Fig. 1 (a)に示すような界面活性剤のままPMFを算出することは非常に困難である。そのためFig. 1 (b)のように界面活性剤を親水基、疎水基、対イオンに分割し、それぞれのPMFと拡散係数をMD法により求め、BD法での

界面活性剤のモデルに適用することにした。MD法では、分割した親水基、疎水基、対イオンのそれぞれを $(CH_3)_4N^+$ 、 CH_4 、 Cl^- とした。

MDシミュレーションにおける分子モデルとして、水分子にはSPC/Eモデル、 $(CH_3)_4N^+$ 、 CH_4 にはOPLSモデルを用いた。 Cl^- に関しては、 Cl^-Cl^- 相互作用にBorn-Mayer-Hugginsモデル、水- Cl^- 相互作用にPettitt-Roskyモデル、 $(CH_3)_4N^+Cl^-$ 相互作用と CH_4Cl^- 相互作用にOPLSモデルを用いた。

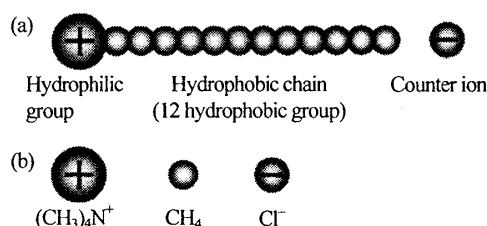


Fig. 1 Illustrations of molecular models: (a) surfactant and counter ion in BD; (b) solutes in MD.

MD法によるPMF・拡散係数の算出

PMF計算は、周期境界条件を課した立方体セルに2個の溶質と510個の水分子を入れ、密度 1.0 g/cm^3 、温度 300 K のNVTアンサンブルで行った。ただし、温度はNoséの方法により制御した。また、短距離相互作用は 1.0 nm で打ち切り、静電相互作用はEwald法により計算した。この条件下においてSHAKE法により溶質の重心間距離 r のみを固定し、 60 ps かけて平衡化した後 100 ps かけて平均力を算出した。この計算を $r = 3.0 \text{ \AA}$ から $12.0 \text{ \AA}$ まで(CH_4Cl^- 、 CH_4CH_4 の組み合わせでは $8.0 \text{ \AA}$ まで)、 $0.2 \text{ \AA}$ 刻みで行うことでフォースカーブを得た。このフォースカーブを r に関して積分することによりPMFを求めた。得られたPMFはBDシミュレーションで用いるため、次に示す関数によりフィッティングを行った。

$$W(r_{ij}) = \frac{a_1 \exp(a_2 r_{ij})}{r_{ij}^{12}} + \exp(a_3 r_{ij}) \left[\frac{a_4 \cos(a_5 r_{ij} + a_6)}{r_{ij}} + \frac{a_7 \cos(a_8 r_{ij} + a_9)}{r_{ij}^6} \right] + \frac{1}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r} \frac{q_i q_j}{r_{ij}} \quad (3)$$

ただし $a_i (i = 1, \dots, 9)$ はフィッティングパラメーターである。

また拡散係数は、分子数を溶質1個と水511個に設定し、他の条件はPMF計算と同様に行った。

界面活性剤水溶液のBDシミュレーション

界面活性剤としてはFig. 1 (a)に示した12個の疎水基を持つものを用い、それにMDシミュレーションから得られたPMFと拡散係数を適用した。シミュレーションは周期境界条件を課した立方体セルを用い、濃度 0.01 M 、温度 300 K に設定して行った。

【結果及び考察】

PMF・拡散係数

得られた結果の一例として Cl^- - Cl^- 、 CH_4 - CH_4 間のPMFと(3)式によるフィッティングの結果をFig. 2に示す。PMFとの比較のため、Fig. 2には誘電率のみを考慮した連続体近似による溶質間相互作用(primitive modelと呼ぶ)も併せて示す。

Cl^- - Cl^- 間のPMFは $r = 5.4 \text{ \AA}$ で極小値を示す(Fig. 2 (a))。この時の溶質周辺における水の酸素原子と水素原子の密度分布を調べると、 Cl^- - Cl^- 間に水分子が架橋することで安定化していることが分かった。 CH_4 - CH_4 間のPMFは $r = 3.8 \text{ \AA}$ で深い極小値を、 $r = 7.4 \text{ \AA}$ で浅い極小値を示す(Fig. 2 (b))。前者では CH_4 - CH_4 対は直接接触し、後者では間に水分子を挟んだ状態であることが水の密度分布から分かった。これらの極小値は疎水性相互作用によるものである。一方primitive modelでは、このような特徴は表現できていない。

他の組み合わせのPMFも同様に、primitive modelとは大きく異なる結果となった。これらのことから、溶媒分子の微視的構造がPMFに及ぼす影響は大きく、重要であるといえる。

また得られた $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$ 、 CH_4 、 Cl^- の拡散係数はそれぞれ、 1.15 、 1.85 、 $2.75 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ であり、これらは実験値やシミュレーション結果として報告されている値と比べ、妥当と考えられる結果であった。

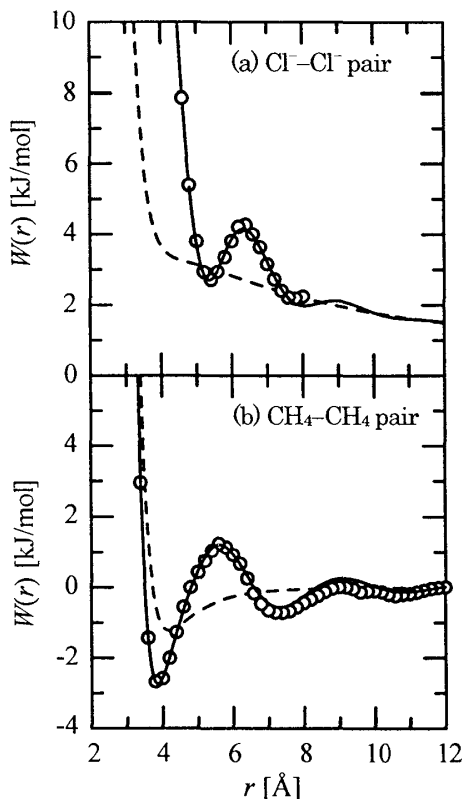


Fig. 2 Potentials of mean force for a solute pair in water at infinite dilution. Open circles, MD results; solid lines, results of the analytical fitting; dashed lines primitive models.

界面活性剤溶液のBDシミュレーション

分散状態における界面活性剤の様子を調べるため、界面活性剤64分子を立方体セル内で均一になるように格子状に並べた状態からシミュレーションを行った。その結果、界面活性剤の拡散は非常に遅く、1.5 ns後も界面活性剤は会合せず、分散状態を保ったままであった。界面活性剤が自己組織化するのには疎水基間に働く疎水性相互作用の影響であるが、この疎水性相互作用はFig. 2 (b)のPMFから明らかのように約10 Å未満の距離から働き始める。しかし、格子状に配置された初期状態において界面活性剤同士の距離は、濃度が0.01 Mでは40 Å程度離れていることから、初期状態における界面活性剤間に疎水性相互作用は働かず、各界面活性剤はランダム力の影響しか受けない。そのため、初期状態から、PMFによる相互作用の影響が現れ始める10 Å程度の距離まで界面活性剤同士が接近するまでには、非常に長いシミュレーション時間が必要である。

次に界面活性剤の集合体の安定性を調べるため、疎水鎖を内側に、親水基を外側に向けて界面活性剤30分子を球状に配置した状態からシミュレーションを始めた。この場合、1 ns経過しても界面活性剤の集合体はミセルとして安定に存在していた(Fig. 3)。このことから、界面活性剤の拡散は非常に遅いものの、PMFから推察されるように近距離では疎水性相互作用により疎水基間に引力が働くため界面活性剤は安定な会合体を形成するといえる。

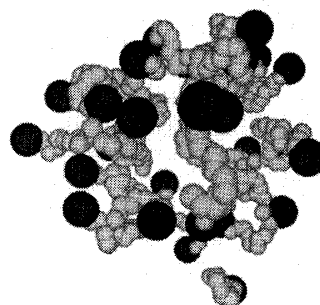


Fig. 3 Snapshot of the surfactant aggregate after 1.0 ns, at 0.01 M and 300 K. No chloride ions are shown for visual clarity.

【結言】

本研究ではPMFとBD法を組み合わせることにより、界面活性剤64分子を用いたシミュレーションを行ったが、動揺の系を対象としたMDシミュレーションには10万個以上の水分子が必要となり、現在の計算機の能力では実現不可能である。ただし、本研究で用いた手法でも分散状態から自己組織化をシミュレートすることは困難であった。そこで、平衡化過程に確率的方法を取り入れるなど、更なる高効率化が必要である。