

溶液中における双頭型両親媒性分子の自己会合構造：散逸粒子動力学シミュレーション

京工繊大 ○筒井 岳英・藤原 進・水口 朋子・橋本 雅人

[緒言]

両親媒性分子とは一つの分子内に水との親和性が高い親水基と親和性が低い疎水基の両方を持つ分子である。溶液中で両親媒性分子は自己会合体を形成し、その構造は温度や濃度、分子間相互作用によって変化する。ベシクルやチューブなどの自己会合体は、ナノスケールの鋳型として注目されている[1]。このようなナノスケールにおける自己会合体の個々の形態や形成過程を、通常の実験で解析することが困難であり、その形態やサイズを制御する決定的な方法は未だ明らかにされていない。本研究では、単頭型両親媒性分子に比べて分子膜の形態をとる傾向が強い双頭型両親媒性分子と溶媒分子からなる系の散逸粒子動力学(DPD)シミュレーションを、様々な粒子間相互作用の強さ及び分子の剛直さに対して行い、形成される自己会合体の形態及びその形成過程の解析を行う。

[シミュレーション]

本シミュレーションでは双頭型両親媒性分子を親水性粒子 A、C と疎水性粒子 B から構成される $A_1B_3C_1$ 分子でモデル化した。また、溶媒粒子 S は 1 個の親水性粒子でモデル化した(Fig.1) [2]。本研究で使用した DPD シミュレーションとは、特性時間の大きく異なる溶媒と溶質を同時にシミュレートするためにいくつかの粒子をひとまとめにした「散逸粒子」として扱う計算手法である。

両親媒性分子内の共有結合は、結合伸縮ポテンシャルと結合変角ポテンシャルで記述した。非結合相互作用は三つの項、すなわち保存力、散逸力、ランダム力から成り、保存力における粒子間の反発相互作用パラメータ a_{ij} を

$$a_{ij} = \begin{pmatrix} & A & B & C & S \\ A & a_{AA} & 200 & 200 & 25 \\ B & 200 & 25 & 200 & 200 \\ C & 200 & 200 & a_{CC} & 25 \\ S & 25 & 200 & 25 & 25 \end{pmatrix}$$

のように設定した($0 \leq a_{AA}, a_{CC} \leq 50$)。このように AA 間と CC 間の反発相互作用パラメータを変化させた理由は、

$\Delta a (\equiv a_{AA} - a_{CC})$ を定義すると、この値が大きいほど A 同士の反発が C 同士の反発よりも大きくなるため、AA 間距離の方が CC 間距離よりも大きくなり、その結果、Fig.2 のように曲率を持った構造が形成されると考えられ、これによりベシクルやチューブの制御が可能と考えたからである(Fig.2)。初期配置として、双頭型両親媒性分子 1000 個と溶媒粒子 40,000 個をランダムに配置し、周期境界条件を用いた。この場合、両親媒性分子濃度は $1/9 \approx 0.11$ である。また、温度は $T^* = 0.64$ 、時間刻みは $\Delta t^* = 0.04$ とした。本研究では、OCTA の COGNAC を用い[3]、親水性粒子 A 同士及び C 同士の反発相互作用パラメータ a_{AA}, a_{CC} の様々な値に対して DPD シミュレーションを 1,000,000 ステップ行った。さらに分子の剛直性を表す結合変角ポテンシャルの力の定数 k_3 の値を変化させ、両親媒性分子の剛直性が構造形成に及ぼす効果の解析を行った。

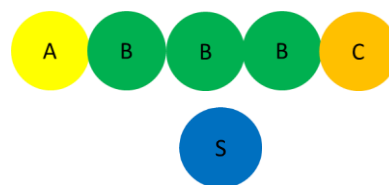


Fig.1 Coarse-grained model of a bolaamphiphile $A_1B_3C_1$ and a solvent particle S. A and C are hydrophilic particles, B is a hydrophobic particle and S is a hydrophilic particle.

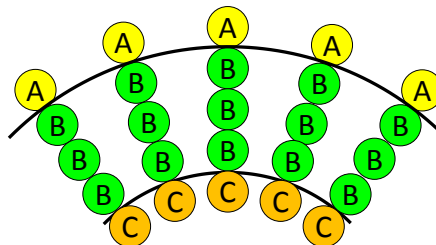


Fig.2 The effects of the difference of the two hydrophilic end particles Δa on the interfacial curvature in the case of $\Delta a > 0$.

[結果・考察]

親水性粒子 A 同士、C 同士の反発相互作用パラメータ a_{AA} 、 a_{CC} 及び分子の剛直性を表す力の定数 k_3 の様々な値に対して DPD シミュレーションを行った結果、様々な形態の自己会合体が得られた。本シミュレーションで得られた自己会合体のスナップショットの主な例を Fig.3 に示す。この図から、自己会合体の主な形態はひも状ミセル、チューブ状ミセル、チューブ、ベシクル、板状ミセルであることが分かる。ここで、チューブ状ミセルとチューブは、チューブ内に溶媒を含むかどうかで区別した。

分子の剛直性が自己会合体に及ぼす効果を明らかにするため、 a_{AA} と a_{CC} の値を固定して k_3 のみを変化させて観察を行った。 $a_{AA}=a_{CC}=50$ の場合、 $k_3=0$ 及び 1 ではひも状ミセル、 $k_3=2$ 及び 8 では板状ミセルが観察された。これより親水性粒子 A 同士及び C 同士の反発相互作用が大きいとき、分子が剛直になるとひも状ミセルから板状ミセルに変化することが分かった。これは分子鎖が剛直になると分子鎖の有効体積が小さくなり、分子鎖同士のパッキングがよくなるためだと考えられる。また、 $a_{AA}=30$ 、 $a_{CC}=20$ の場合、 $k_3=1$ 、2、8 ではチューブが観察されたが、チューブを構成する粒子数は分子が剛直になるにつれて増加した。現在チューブに関して、ポテンシャルエネルギーや自己会合体の数、内径外径などを解析し、自己会合体の形態をより詳しく調べている。

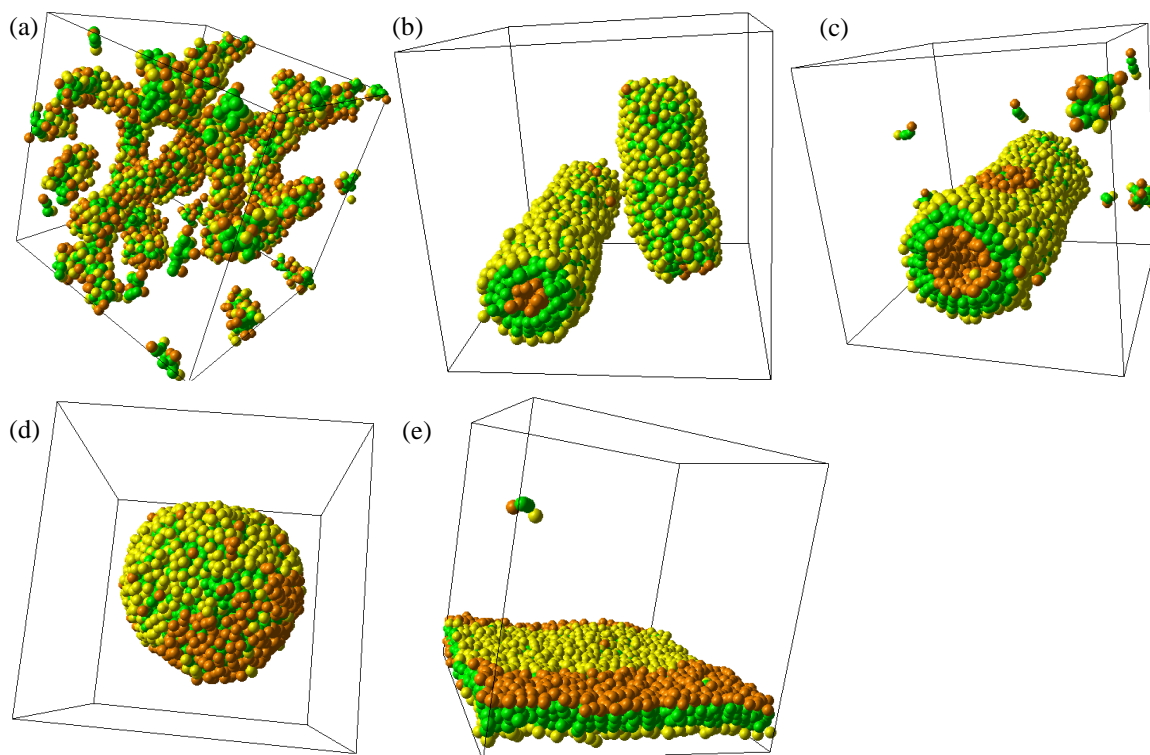


Fig.3. Snapshots of self-assembled structures obtained by bolaamphiphilic molecules (a) for $(k_3, a_{AA}, a_{CC})=(1, 50, 50)$, (b) for $(k_3, a_{AA}, a_{CC})=(4, 30, 10)$, (c) for $(k_3, a_{AA}, a_{CC})=(8, 30, 20)$, (d) for $(k_3, a_{AA}, a_{CC})=(1, 20, 20)$ and (e) for $(k_3, a_{AA}, a_{CC})=(2, 20, 20)$. Solvent particles are not displayed for clarity.

[1] Shimizu, T.; Masuda, M.; Minamikawa, H. *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 1401-1443.

[2] Fujiwara, S.; Takahashi, Y.; Ikebe, H.; Mizuguchi, T.; Hashimoto, M.; Tamura, Y.; Nakamura, H.; Horiuchi, R. *Plasma Fusion Res.* **2016**, *11*, 2401073.

[3] <http://octa.jp/>.