

# 気液界面近傍における高分子の分子動力学シミュレーション

## Molecular Dynamics study of polymer molecules on the gas-liquid interface

菊川 豪太 , 東大院, 〒113-8656 東京都文京区本郷 7-3-1, gota@fel.t.u-tokyo.ac.jp  
 高木 周 , 東大工, 〒113-8656 東京都文京区本郷 7-3-1, takagi@mech.t.u-tokyo.ac.jp  
 松本 洋一郎 , 東大工, 〒113-8656 東京都文京区本郷 7-3-1, ymats@mech.t.u-tokyo.ac.jp  
 Gota KIKUGAWA , Dept. of Mech. Eng., The University of Tokyo, 7-3-1, Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo  
 Shu TAKAGI , Dept. of Mech. Eng., The University of Tokyo, 7-3-1, Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo  
 Yoichiro Matsumoto, Dept. of Mech. Eng., The University of Tokyo, 7-3-1, Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo

A molecular dynamics simulation of an aqueous surfactant system: water liquid and alcohols under the low-density condition is carried out to investigate the stability of bubble nuclei and the structure of the gas-liquid interface. To analyze the effect of the surfactant structure, volume, and polarization on the stability of bubble nuclei, we use TIP3P water as the liquid molecules and 1-propanol, 1-pentanol, 3-pentanol, 1-heptanol as the surfactant molecules. The intramolecular energy and motion of all molecules is taken into account, by applying the AMBER force field. Adding surfactants to the metastable state of liquid in which bubble nuclei cannot exist steadily, it is found that a stable bubble is formed and hydroxyl groups of surfactants tend to point to the liquid phase at the gas-liquid interface.

### 1. 緒言

現在、液体中のマイクロオーダーの微小気泡に関する研究は様々な分野で行われている。例えば、低下下におけるキャピテーションの発生は、流体機器の設計上重要な問題として知られている。また最近では、脂肪酸によって界面を安定化させたマイクロバブルを人体血管内に導入し、超音波を照射して反射してくるエコーを観測することで血流造影を行うといった医学的応用も試みられている。更にたんぱく質などによって界面を固定化した含気マイクロカプセルに薬物を添加し、体内に注入させて目的部位で破壊して薬効を効率的に得るといった、ドラッグデリバリーシステムへの応用も提案されている。こういったマイクロバブルは液中で長時間安定に存在することが求められるが、通常純粋なマイクロオーダーの気泡は、それ自身では安定に存在することができないため、界面活性剤などを吸着させることによって界面を固定化が必要がある。

このようなマイクロバブルを物理的側面からみると、気泡核生成、気液界面の安定性、液中における気泡運動など多くの本質的問題を内含している。例えば界面活性剤を含んだ液体中での気泡運動を考えてみると、界面活性剤が不均一に界面吸着した状態では、表面張力に偏りが生じ、結果として気泡の運動に変化が現れることが知られている。このように、気液界面での界面活性剤の分子レベルの挙動と、より大きなマクロなスケールでの界面の物性は密接な関係を持っているため、これらの問題に対するミクロな視野からのアプローチは必要不可欠であると考えられる。

これまで、ミクロレベルの気泡核を解析するために、分子動力学法を用いた研究がいくつか報告されている。これによると、気液共存の熱力学的安定限界であるスピノーダル線近傍での単原子 L-J 流体の気泡核の生成速度が均質核生成の古典理論から導かれたものと相違することが示され、均質核生成の古典理論の問題点が指摘されている<sup>(1)</sup>。また、同じく L-J 流体を用いて、飽和液線よりも低密度下で安定な気泡核が存在できる領域と気泡が存在しないあるいは不安定な気泡しか存在できない領域を評価している研究も報告されている<sup>(2)</sup>。不純物を含む液体の気泡生成過程に関するものでは、やはり単原子の L-J 流体を用いて行われている研究例があり、不純物が気泡核の生成速度や表面張力に影響を及ぼすという結果が報告されている<sup>(1,2)</sup>。しかし、液体に多原子分子や極性をもつ分子を用いて評価している例は少なく、また不純

物が多原子分子であることから生じる体積的な効果や構造の違いによる影響、界面活性剤などが持っている極性の影響といったものは評価されていない。

そこで本研究では、液体に水分子を、界面活性剤として疎水基構造が違う 1-propanol, 1-pentanol, 3-pentanol, 1-heptanol を用いて飽和状態の MD 計算を行い、界面活性剤が気泡核の存在安定性あるいは気泡界面の安定性にどのような影響を及ぼすか評価することを目的として研究を行った。

### 2. 数値計算手法

計算系は一辺約 25[Å]の立方体セルを用い、三次元周期境界条件を課した。このセル内に界面活性剤分子と水分子をランダムに配置する。MD 計算においては、分子力学計算を適用して分子内の運動を考慮するため、分子力場として AMBER force field<sup>(3)</sup>を採用した。これは分子内の相互作用として、結合伸縮、結合変角、ねじれ角エネルギーをそれぞれ考慮し、また分子間の相互作用として、L-J(12-6)ポテンシャル、クーロンエネルギーを計算するものである。以下に系の全ポテンシャルエネルギーの計算式を示す。

$$E_{tot} = \sum_{bonds} K_r (r - r_{eq})^2 + \sum_{angles} K_\theta (\theta - \theta_{eq})^2 + \sum_{dihedrals} \frac{V_n}{2} [1 + \cos(n\phi - \gamma)] + \sum_{i < j} \left[ \frac{A_{ij}}{R_{ij}^{12}} - \frac{B_{ij}}{R_{ij}^6} + \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 R_{ij}} \right] \quad (1)$$

ここで 右辺第三項までは分子内のポテンシャルを示しており、 $r$  は結合距離、 $\theta$  は結合角、 $\phi$  はねじれ角、 $K_r$ ,  $r_{eq}$ ,  $K_\theta$ ,  $\theta_{eq}$ ,  $V_n$ ,  $n$ ,  $\gamma$  は AMBER で与えられたパラメータである。右辺第四項は分子間のポテンシャルを示しており、 $R_{ij}$  は原子間距離、 $q_i$ ,  $q_j$  は電荷である。 $A_{ij}$ ,  $B_{ij}$  は L-J のパラメータを示す。L-J ポテンシャルのカットオフ距離は 1.1[Å]とし、クーロンエネルギーの計算にはエワルド法を用いた。

時間積分には、分子内の計算と分子間の計算の時間幅を変えて行う、多時間刻み幅法 (MTS) を適用し、velocity-Verlet 法<sup>(4)</sup>を用いて計算を行った。時間刻みは分子内の計算には 0.2 [fs]、分子間の計算には 1.0[fs]をそれぞれ用いた。水分子には TIP3P モデル<sup>(5)</sup>を用い、界面活性剤には、疎水結合基の分子構造の違いによる影響を評価するため、1-propanol, 1-pentanol, 3-pentanol, 1-heptanol を用いた。計算はまずそれぞれの分子内の構造の歪みをとるため、1.0[ps]の間 0[K]の速

度スケーリングを行い、その直後に 280[K]の Maxwell 速度分布を与え、9.0[ps]の間 280[K]の速度スケーリングを課した。その後 130[ps]に渡って NVE 一定の計算を行い、計算系の時間推移を調べた。

### 3. 計算結果

#### 3-1 気泡核の発生

まず、温度  $T=280$ [K]のときのマクロな純水の飽和液体密度よりも低い密度に相当する量の水分子数をセル内に入れ、水分子のみの計算を行った。その結果、本計算条件では液体密度が飽和密度の 90[%]の時には、水分子の密度ゆらぎによって微小な気泡が断続的に発生消滅を繰り返し、気泡核が安定に存在することができなかった。そこで、この液体密度を基準として界面活性剤のモル比を約 3.9[%]の割合で混合させて計算を行った。今回行った計算条件を Table1 に示す。Table.1 において、"nonpolar"は極性の影響を評価するため、仮想的に分子の電荷を取り除いて計算したものである。計算の結果、1-propanol, 1-pentanol, 3-pentanol, 1-heptanol 水溶液では、界面活性剤分子が徐々に集合し、疎水結合基を寄せることで水分子を排除して気泡核を形成することがわかった。ところが、極性のない 1-pentanol では、pentanol が分子分散した状態で存在し続けるため、大きな気泡領域を発生させることができなかった。また 1-propanol では気泡領域を形成してはいるが、疎水基が短いことから分子分散性が強く、気泡核の分裂、合体がしばしば起こる事がわかった。1-pentanol 及び 1-pentanol(nonpolar)の昇温後 100[ps]でのスナップショットを Fig.1, Fig.2 にそれぞれ示す。これを見ると、1-pentanol 水溶液では大きな気泡領域が存在し、気液界面で 1-pentanol の OH 基が液相の方向に配向していることがわかる。

MD 計算上で気泡領域の評価を行うことは容易ではないが、ここでは Maruyama ら<sup>(6)</sup>の用いた方法と同様の方法で評価した。セルを約 0.7[Å]の幅で分割し、その分割セルの中心から水分子の酸素、水素のファンデルワールス半径の 2.5 倍以内に各々の原子が存在しない場合に気泡領域として判定した。次項で述べる気泡体積については、ここでの気泡領域に基づいて算出している。

#### 3-2 気泡体積の推移

次に気泡核の存在安定性を評価するために、気泡体積の時間変化を調べた。まず界面活性剤の疎水結合基の長さによる違いを比較するため、1-propanol, 1-pentanol, 1-heptanol 水溶液の体積変化を Fig.3 に示す。時間軸は計算開始時からとっている。定性的な傾向として、疎水結合鎖が長い方がより大きな気泡体積を生じているということがわかった。これは熱力学的な観点から、以下のような活性剤のミセル化現象と同様な考察<sup>(7)</sup>を用いて説明できる。通常、液体での水分子は、強い水素結合によって形づくられる正四面体型の氷状クラスターと自由な水分子とが共存していると考えられているが、活性剤の疎水結合基が混入すると、疎水結合基のまわりに氷状の構造が促進され、強い氷様構造をとることがわかっている。この過程では水側のエントロピーが大きく減少する

ため、界面活性剤の疎水基同士が寄り合ってミセル化し、水分子の氷様構造を壊してエントロピーを稼ごうとする。すなわち水溶液中の界面活性剤のミセル化現象は、水分子のエントロピー効果によって生じるものである。つまり、水分子中に疎水基があることは熱力学的に不安定であり、そのエントロピー減少は疎水基に大きさに従う。以上のことから、密度の小さな本計算系のような場合、より疎水基の長い界面活性剤ほど、疎水結合基を集合させ、より大きな気泡体積を作ろうとする効果が強いと考えられる。

更に、極性の影響、疎水基の多鎖性の影響を評価するため、1-pentanol, 3-pentanol, 1-pentanol(nonpolar)の体積変化を Fig.4 に示す。既に述べたように、極性の無い 1-pentanol では、気泡領域を形成することができないことが Fig.4 によっても確かめられる。これは、無極性の 1-pentanol には親水性がないために、界面に吸着することで表面の自由エネルギーを低下させるといった界面活性効果が無い。従ってたとえ気液界面に存在したとしても、界面の形成による自由エネルギーの増加を低減させる効果が無いため、気泡核を維持することができないと考えられる。また、1-pentanol と 3-pentanol の気泡体積には若干の違いが見られるが、構造の違いからくる影響を議論するには十分でないため、今後さらに詳細な解析が必要である。

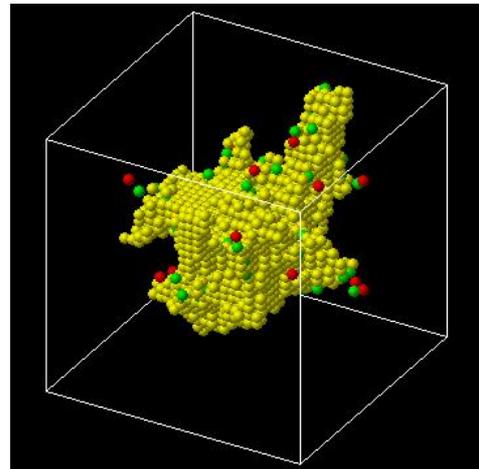


Fig.1 Snapshot of 1-pentanol solution. Yellow balls indicate the bubble region. Red and green ones indicate oxygen and carbon atoms of 1-pentanol, respectively. For clarity, H<sub>2</sub>O molecules are not shown.

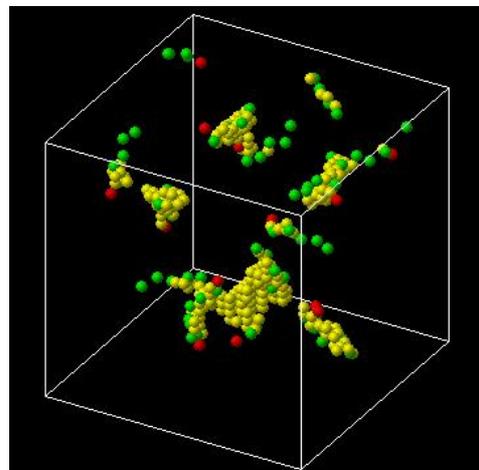


Fig.2 Snapshot of 1-pentanol(nonpolar) solution. Color of each balls indicate the same atomic species as Fig.1.

Table1 Calculation condition, the number of surfactant and water molecules.

surfactants	#surfactant	#water
none(only water)	0	461
1-propanol	15	370
1-pentanol	15	370
3-pentanol	15	370
1-heptanol	15	370
1-pentanol(nonpolar)	15	370

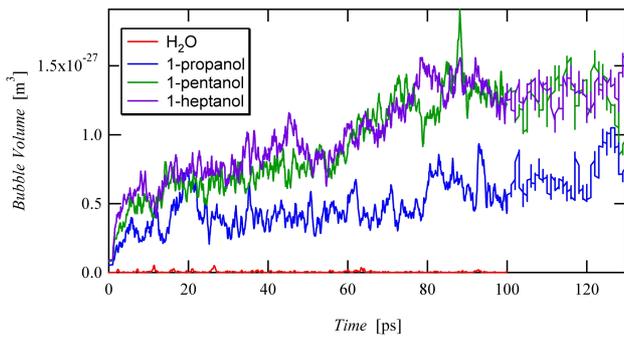


Fig.3 Time development of the bubble volume. Calculation conditions are 1-propanol, 1-pentanol, 1-heptanol, and water only.

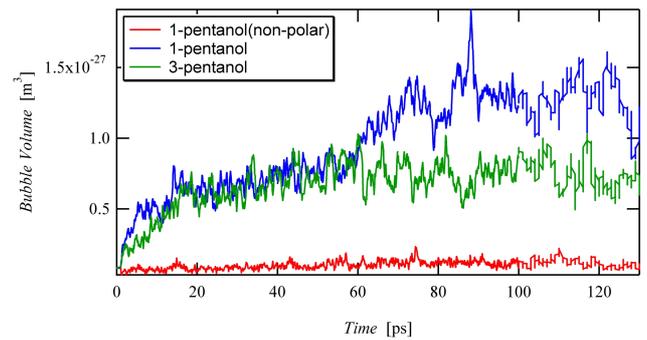


Fig.4 Time development of the bubble volume. Calculation conditions are 1-pentanol, 3-pentanol and 1-pentanol(nonpolar).

#### 4 . 結論

水分子に TIP3P , 界面活性剤に 1-propanol , 1-pentanol , 3-pentanol , 1-heptanol を用いた水溶液の MD 計算から , 極性を持った界面活性剤が気泡核を安定に存在させるために有効に働くことを示すことができた . 更にこの効果は疎水結合基が長いほど効果的に働くということを確認できた . また極性を持たない不純物は , 気泡核の発生を促進できないことがわかった .

#### 参考文献

- (1) Kinjo,T. and Matsumoto,M., *Fluid Phase Equilibria*, 144(1998), 343
- (2) Park,S.H. et al., *Int. J. Heat & Mass Transfer*, 44(2001), 1849
- (3) Cornell,W.D. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 117(1995), 5179
- (4) Swope,W., et al., *J. Chem. Phys.*, 76, 637
- (5) Jorgensen,W.L. et al., *J. Chem. Phys.*, 79(1983), 926
- (6) Maruyama,S. and Kimura.T., *Int. J. Heat & Technology*, 8(2000), 69
- (7) 篠田耕三著, "溶液と溶液度(第3版)", 丸善, (1991)