

# 球型細孔の連続体モデル

金子 敏宏

平成 25 年 11 月 22 日

## 1 球型細孔の連続体モデル

### 1.1 解析的導出

文献 [1] を参考に連続体中の球型空間に存在する分子が外部の連続体と相互作用することで生じるポテンシャルエネルギーを解析的に導出する。このポテンシャルエネルギーは逆ミセル内部の水分子やイオンが外側の疎水溶媒から受けるポテンシャルエネルギーをモデル化したエネルギーに相当する。図 1 に示したように、原点を中心とした半径  $R_0$  の球の外側に連続体が分布している。球内部の点 P (系の対称性より原点からの距離  $z$  のみで表記できる) は外側の点  $\mathbf{r}' = (r', \theta', \varphi')$  と Lennard-Jones (LJ) 相互作用している。まず点 P ( $z\mathbf{e}_{z'}$ ) と連続体中の点  $\mathbf{r}'$  の間に働くポテンシャルエネルギー  $\phi_{\text{LJ}}(|z\mathbf{e}_{z'} - \mathbf{r}'|)$  は

$$\phi_{\text{LJ}}(|z\mathbf{e}_{z'} - \mathbf{r}'|) = 4\varepsilon \left\{ \left[ \frac{\sigma}{\sqrt{r'^2 + z^2 - 2r'z \cos \theta'}} \right]^{12} - \left[ \frac{\sigma}{\sqrt{r'^2 + z^2 - 2r'z \cos \theta'}} \right]^6 \right\} \quad (1)$$

である。ただし  $|z\mathbf{e}_{z'} - \mathbf{r}'| = \sqrt{r'^2 + z^2 - 2r'z \cos \theta'}$  を利用した。すると  $r' \geq R_0$  の全ての連続体との相互作用に起因する点 P が感じるポテンシャルエネルギー  $u(z; R_0)$  は積分により、

$$\begin{aligned} u(z; R_0) &= \rho \int_{r' \geq R_0} d\mathbf{r}' \phi_{\text{LJ}}(|z\mathbf{e}_{z'} - \mathbf{r}'|) \\ &= \rho \int_{R_0}^{\infty} dr' \int_0^{\pi} d\theta' \int_0^{2\pi} d\varphi' r'^2 \sin \theta' \phi_{\text{LJ}}(|z\mathbf{e}_{z'} - \mathbf{r}'|) \\ &= 2\pi\rho \int_{R_0}^{\infty} dr' \int_0^{\pi} d\theta' r'^2 \sin \theta' \phi_{\text{LJ}}(|z\mathbf{e}_{z'} - \mathbf{r}'|) \\ &= 8\pi\varepsilon\rho \int_{R_0}^{\infty} dr' \int_0^{\pi} d\theta' r'^2 \sin \theta' \\ &\quad \left\{ \left[ \frac{\sigma}{\sqrt{r'^2 + z^2 - 2r'z \cos \theta'}} \right]^{12} - \left[ \frac{\sigma}{\sqrt{r'^2 + z^2 - 2r'z \cos \theta'}} \right]^6 \right\} \end{aligned} \quad (2)$$

で求められる。ただし  $\rho$  は連続体の数密度である。ここで  $x = \cos \theta'$  ( $dx = -d\theta' \sin \theta'$ ) で変数変換すると

$$u(z; R_0) = 8\pi\varepsilon\rho \int_{R_0}^{\infty} dr' \int_{-1}^1 dx r'^2 \left\{ \left[ \frac{\sigma}{\sqrt{r'^2 + z^2 - 2r'zx}} \right]^{12} - \left[ \frac{\sigma}{\sqrt{r'^2 + z^2 - 2r'zx}} \right]^6 \right\} \quad (3)$$

となる。さらに  $z/R_0 = \bar{z}$ ,  $r'/R_0 = \bar{r}'$  で変数変換すると、

$$\begin{aligned} u(z; R_0) &= 8\pi\varepsilon\rho R_0^3 \int_1^{\infty} d\bar{r}' \int_{-1}^1 dx \bar{r}'^2 \\ &\quad \left\{ \left[ \frac{\sigma}{R_0 \sqrt{\bar{r}'^2 + \bar{z}^2 - 2\bar{r}'\bar{z}x}} \right]^{12} - \left[ \frac{\sigma}{R_0 \sqrt{\bar{r}'^2 + \bar{z}^2 - 2\bar{r}'\bar{z}x}} \right]^6 \right\} \end{aligned} \quad (4)$$

となる。ここで、

$$F(\bar{z}, n) \equiv \int_1^{\infty} d\bar{r}' \int_{-1}^1 dx \frac{\bar{r}'^2}{(\bar{r}'^2 + \bar{z}^2 - 2\bar{r}'\bar{z}x)^n} \quad (5)$$

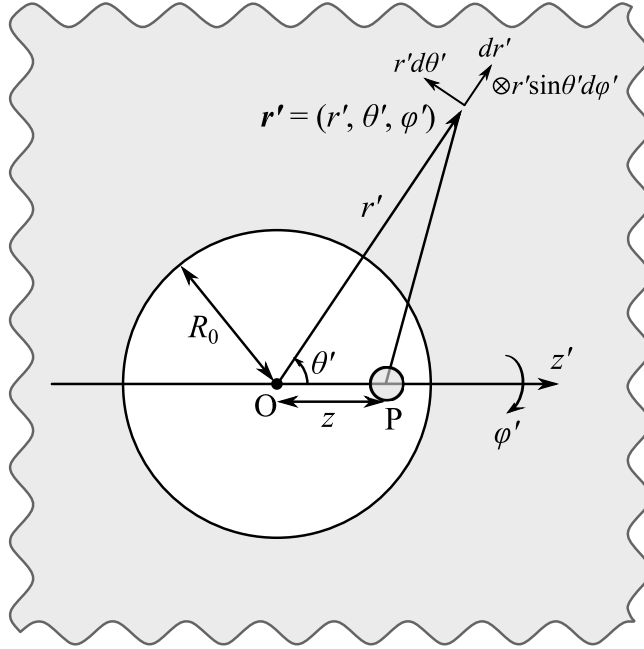


図 1: 原点を中心とした半径  $R_0$  の球の外側に連続体が分布している. 球内部の点 P (系の対称性より原点からの距離  $z$  のみで表記できる) と連続体中の微小体積  $dr'$  が相互作用しているとみなして空間積分し, 点 P が感じる全ポテンシャルエネルギー  $u(z; R_0)$  を解析的に導出する.

を定義すると,

$$u(z; R_0) = 8\pi\varepsilon\rho\sigma^3 \left[ \left( \frac{\sigma}{R_0} \right)^9 F(\bar{z}, 6) - \left( \frac{\sigma}{R_0} \right)^3 F(\bar{z}, 3) \right] \quad (6)$$

と表記できる.  $F(\bar{z}, n)$  を展開すると,

$$\begin{aligned} F(\bar{z}, n) &= \int_1^\infty d\bar{r}' \bar{r}'^2 \left[ \frac{(\bar{r}'^2 + \bar{z}^2 - 2\bar{r}'\bar{z})^{-n+1}}{(-n+1)(-2\bar{r}'\bar{z})} \right]_{x=-1}^{x=1} \\ &= \int_1^\infty d\bar{r}' \frac{\bar{r}'^2}{(-n+1)(-2\bar{r}'\bar{z})} \left[ (\bar{r}' - \bar{z})^{-2(n-1)} - (\bar{r}' + \bar{z})^{-2(n-1)} \right] \\ &= \frac{1}{2\bar{z}(n-1)} \int_1^\infty d\bar{r}' \bar{r}' \left[ (\bar{r}' - \bar{z})^{-2(n-1)} - (\bar{r}' + \bar{z})^{-2(n-1)} \right] \\ &= \frac{1}{2\bar{z}(n-1)} \left[ \frac{(\bar{r}' - \bar{z})^{-2n+3} (\bar{z} - 2(n-1)\bar{r}' + \bar{r}')}{(2n-3)(2n-4)} \right. \\ &\quad \left. - \frac{(\bar{r}' + \bar{z})^{-2n+3} (-\bar{z} - 2(n-1)\bar{r}' + \bar{r}')}{(2n-3)(2n-4)} \right]_{\bar{r}'=1}^{\bar{r}'=\infty} \\ &= \frac{-(1-\bar{z})^{-2n+3} (\bar{z} - 2n + 3) + (1+\bar{z})^{-2n+3} (-\bar{z} - 2n + 3)}{2\bar{z}(n-1)(2n-3)(2n-4)} \\ &= \frac{(1-\bar{z}^2)^{-2n+3} \left[ -(1+\bar{z})^{2n-3} (\bar{z} - 2n + 3) + (1-\bar{z})^{2n-3} (-\bar{z} - 2n + 3) \right]}{2\bar{z}(n-1)(2n-3)(2n-4)} \end{aligned} \quad (7)$$

である. ただし積分公式

$$\int x(x-a)^n dx = \frac{(x-a)^{n+1}(a+nx+x)}{(n+1)(n+2)} + \text{Const.} \quad (8)$$

を利用した.  $n = 3$  と  $n = 6$  を具体的に計算すると

$$\begin{aligned} F(\bar{z}, 3) &= \frac{(1 - \bar{z}^2)^{-3} \left[ -(1 + \bar{z})^3 (\bar{z} - 3) + (1 - \bar{z})^3 (-\bar{z} - 3) \right]}{2\bar{z} \cdot 2 \cdot 3 \cdot 2} \\ &= \frac{2}{3(1 - \bar{z}^2)^3}, \end{aligned} \quad (9)$$

$$\begin{aligned} F(\bar{z}, 6) &= \frac{(1 - \bar{z}^2)^{-9} \left[ -(1 + \bar{z})^9 (\bar{z} - 9) + (1 - \bar{z})^9 (-\bar{z} - 9) \right]}{2\bar{z} \cdot 5 \cdot 9 \cdot 8} \\ &= \frac{2(5 + 45\bar{z}^2 + 63\bar{z}^4 + 15\bar{z}^6)}{45(1 - \bar{z}^2)^9} \end{aligned} \quad (10)$$

となる. ただし,

$$(1 \pm \bar{z})^3 = 1 \pm 3\bar{z} + 3\bar{z}^2 \pm \bar{z}^3, \quad (11)$$

$$(1 \pm \bar{z})^9 = 1 \pm 9\bar{z} + 36\bar{z}^2 \pm 84\bar{z}^3 + 126\bar{z}^4 \pm 126\bar{z}^5 + 84\bar{z}^6 \pm 36\bar{z}^7 + 9\bar{z}^8 \pm \bar{z}^9 \quad (12)$$

を利用した. 最後に力の計算のために微分を計算すると,

$$\begin{aligned} \frac{dF(\bar{z}, 3)}{dz} &= \frac{dF(\bar{z}, 3)}{d\bar{z}} \frac{d\bar{z}}{dz} \\ &= \frac{dF(\bar{z}, 3)}{d\bar{z}} \frac{1}{R_0} \\ &= \frac{4\bar{z}}{(1 - \bar{z}^2)^4} \frac{1}{R_0}, \end{aligned} \quad (13)$$

$$\frac{dF(\bar{z}, 6)}{dz} = \frac{2}{45} \frac{36\bar{z}(5 + 27\bar{z}^2 + 27\bar{z}^4 + 5\bar{z}^6)}{(1 - \bar{z}^2)^{10}} \frac{1}{R_0} \quad (14)$$

となる.

以上をまとめると  $\bar{z} = z/R_0$  として (6),(9),(10) 式によりポテンシャルエネルギーが, (6),(13),(14) 式により力が計算できる.

## 1.2 具体的なパラメータ

前節の (6) 式を変形すると,

$$u(z; R_0) = \frac{A}{R_0^9} F(\bar{z}, 6) - \frac{B}{R_0^3} F(\bar{z}, 3) \quad (15)$$

となる. 文献 [1] の (6) 式と比較すれば,

$$\begin{aligned} A &= 8\pi\varepsilon\rho\sigma^{12} \\ &= 18\sqrt{3}\varepsilon_{\text{wall}} \frac{15}{2}\sigma_{\text{wall}}^9 \\ &= 18\sqrt{3} \left( 8.314472 \times 10^{-3} \times 231.55 \text{ kJ/mol} \right) \frac{15}{2} \left( 2.5 \text{ \AA} \right)^9 \\ &= 1717251.62 \text{ kJ/mol \AA}^9 \end{aligned} \quad (16)$$

$$\begin{aligned} B &= 8\pi\varepsilon\rho\sigma^6 \\ &= 18\sqrt{3}\varepsilon_{\text{wall}}\sigma_{\text{wall}}^3 \\ &= 18\sqrt{3} \left( 8.314472 \times 10^{-3} \times 231.55 \text{ kJ/mol} \right) \left( 2.5 \text{ \AA} \right)^3 \\ &= 937.848351 \text{ kJ/mol \AA}^3 \end{aligned} \quad (17)$$

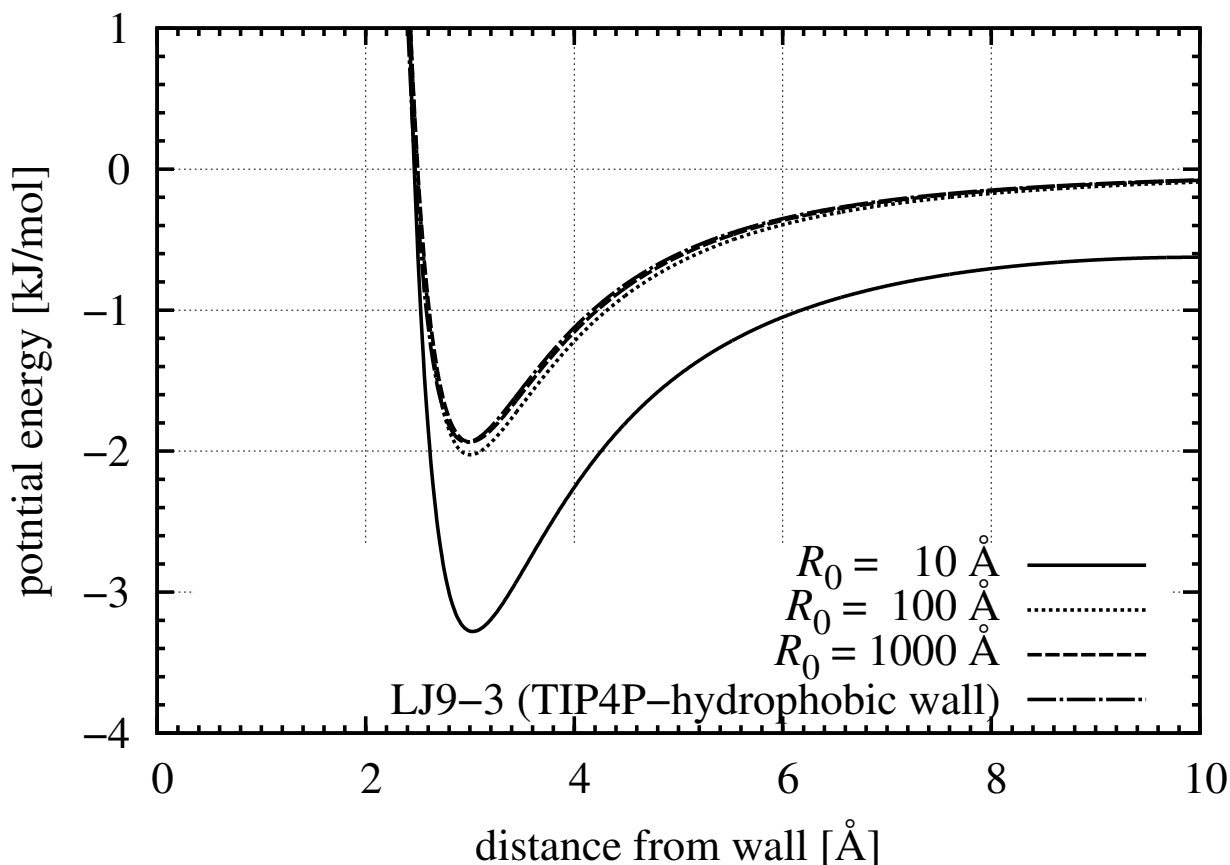


図 2:  $u(z; R_0)$  の概形と LJ 9 - 3 ポテンシャルの概形

1

である。  $\sigma_{\text{wall}}$  と  $\varepsilon_{\text{wall}}$  の値は文献 [1] の Table 1 を使用した。これらは連続体を炭化水素、球内の分子を水もしくは Na イオンとしたときのパラメータに相当する。ところで文献 [1] では (16) 式と (17) 式において、それぞれ一行目から二行目への式変形を行っているが、この変形の妥当性は現在検証中である。

最後に  $R_0 = 10 \text{ \AA}$ ,  $100 \text{ \AA}$ ,  $1000 \text{ \AA}$  に対する  $u(z; R_0)$  および広く使われている LJ 9 - 3 ポテンシャルに水分子と炭素表面の相互作用パラメータを代入したもの (例えば文献 [2, 3] など) の概形を図 2 にまとめた。  $R_0$  が十分に大きいときに本節で紹介したパラメータ A と B は水分子と炭素表面のパラメータを使用した LJ 9 - 3 ポテンシャルと一致していることを確認した。

## 参考文献

- [1] J. Faeder and B. M. Ladanyi, *J. Phys. Chem. B* **104**, 1033 (2000).
- [2] S. H. Lee and P. J. Rossky, *J. Chem. Phys.* **100**, 3334 (1994).
- [3] T. Kaneko, J. Bai, K. Yasuoka, A. Mitsutake and X. C. Zeng, *J. Chem. Theory Comput.* **9**, 3299 (2013).