

熱量の差 ΔH と反応エネルギーの差 ΔG は、

$$\Delta H = \Delta Cp(T - T_r) \quad (1)$$

$$\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\Delta G}{T} \right) = -\frac{\Delta H}{T^2} \quad (2)$$

$$\Delta G = T \int -\frac{\Delta H}{T^2} dT + bT \quad (3)$$

ここで次の反応を考える

$$\text{Mono} \leftrightarrow \frac{1}{n} \text{Mic} \quad (4)$$

$$k = \frac{\left(\frac{1}{n} M_2\right)^{\frac{1}{n}}}{M_1} \quad (5)$$

$$\Delta G = RT \log k \quad (6)$$

$$\Delta G = RT \log \left(\frac{\left(\frac{1}{n} (M - M_1)\right)^{\frac{1}{n}}}{M_1} \right) \quad (7)$$

一方、脂質の DSC サーマグラムへの寄与 $Cp_{\text{(lipid)}}$ は

$$Cp_{\text{(lipid)}} = V_{\text{cell}}(Cp_1 M_1 + Cp_2 M_2 + \Delta H \frac{dM_1}{dT}) \quad (8)$$

$$= V_{\text{cell}}(MCp_2 + M_1 \Delta Cp + \Delta H \frac{dM_1}{dT}) \quad (9)$$

$$Cp_{\text{(obs)}} = Cp_{\text{(lipid)}} - V_{\text{lipid}} C_w D_w \quad (10)$$

$$= V_{\text{cell}}(MCp_2 + M_1 \Delta Cp + \Delta H \frac{dM_1}{dT}) - V_{\text{lipid}} C_w D_w \quad (11)$$

4つのパラメーター n , T_r , ΔCp , b を決めることで、 $Cp_{\text{(obs)}}$ が一つに決まる。これと実測のサーモグラム $Cp_{\text{(exp)}}$ の残差平方和

$$J = (Cp_{\text{(obs)}} - Cp_{\text{(exp)}})^2 \quad (12)$$

が最小になるようにパラメーター n , T_r , ΔCp , b を決定する

M 試料の濃度 (mM) ($M=M_1+M_2$)

M_1 モノマー濃度 (mM)

M_2 ミセルの濃度 (mM)

$Cp_{\text{(lipid)}}$ DSC のサーモグラムのうち、脂質の寄与 (J/K)

$Cp_{\text{(obs)}}$ $Cp_{\text{(lipid)}}$ に水の寄与を足し算したもの。 (J/K)

$Cp_{\text{(exp)}}$ DSC の実測データ。 (J/K)

Cp_1 モノマーの比熱 (J/K mol)

Cp_2 ミセルの比熱 (J/K mol)

ΔCp モノマーの比熱とミセルの比熱の差 $\Delta Cp=Cp_1-Cp_2$ (J/K mol)

ΔH モノマーの熱量とミセルの熱量の差 (J/mol)

ΔG 反応ギブスエネルギー (J/mol)

R 気体定数 8.31(J/K mol)

V_{cell} DSC のセルの体積 0.3ml

T_r ΔH が 0 となる温度 (K)

n 会合体の会合数 温度や濃度に対して一定として考える

k 平衡係数

V_{lipid} セルの中にふくまれる脂質全体の体積 (ml)

V_{mono} モノマーだけの測定データに含まれる脂質全体の体積 (ml)

C_w 水の比熱 (J/K g)

D_w 水の密度 (g/ml)