水表面における界面活性剤の分子動力学*

大 宮 司 啓 文^{*1}

Molecular Dynamics Study of Surfactants Adsorbed on Water

Hirofumi DAIGUJI^{*2}^{*2} Institute of Environmental Studies, The University of Tokyo,
7-3-1 Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo, 113-8656 Japan

The distribution of normal alcohol (*n*-alcohol) on water and the stability of the alcohol distribution were investigated using molecular dynamics simulation for three types of *n*-alcohol (*n*-propanol, C₃H₇OH; *n*-heptanol, C₇H₁₅OH; and *n*-undecanol, C₁₁H₂₃OH), four of five concentrations of alcohol. The simulation results reveal the following. The distribution of *n*-propanol on water is homogeneous at all *n*-alcohol concentrations studied here and the distribution of *n*-heptanol and *n*-undecanol on water is heterogeneous. The *n*-alcohol concentration at which fluctuations in the alcohol distribution begin to increase depends on the length of the hydrocarbon chain of the *n*-alcohol.

Key Words: Thermodynamics, Surface Tension, Mass Transfer, Molecular Dynamics, Surfactant, Adsorption, Stability Analysis

1. 緒言

界面活性剤は液体に微量添加するだけで、著しく流動特性や界面を通しての物質移動特性に影響を与える。界面を通しての物質移動については液液界面の場合は抽出過程において、また気液界面の場合は吸収過程において、界面活性剤を微量添加すると界面攪乱により著しく物質移動が促進される。LiBr/H₂O系吸収冷凍機においては界面活性剤として2-エチル 1-ヘキサノールが添加されている。ノーマルアルコール(*n*-アルコール)について実験を行うと、炭素数が7~9程度の*n*-アルコールが界面活性剤として有効であることが確認された⁽¹⁾。一般に炭化水素鎖の長い高級アルコールは水と完全に分離し、一方、炭化水素鎖の短い低級アルコールは水と良く混合する。したがって界面攪乱を引き起こすアルコールは両者の中間の性質をもつと予測される。さらに界面活性剤の添加量については、水溶液表面に界面活性剤の油滴が浮遊していても、浮遊していなくても界面攪乱は起こる。しかし、あまり多量に添加した場合や、あまりに微量な場合には界面攪乱は起こらない。

界面攪乱発生のメカニズムについては幾つかのモデルが提案されているが^(2,3)、マクロな物性値からどのような物質が界面活性剤として有効であるかを特定す

ることは困難である。この物質の特定を可能にしたり、より詳細な界面攪乱発生のメカニズムを明らかにするためにはアルコール分子の表面吸着についての分子動的描像を得て、その特徴を理解することが第一歩であると考えられる。

本研究では炭化水素鎖の長さの異なる3種類の*n*-アルコール、*n*-プロパノール(C₃H₇OH)、*n*-ヘプタノール(C₇H₁₅OH)、*n*-アンデカノール(C₁₁H₂₃OH)についてアルコール濃度をパラメータとして水表面での*n*-アルコール分子の分子動力学シミュレーションを行った。本研究の目的は以下の2つである。1つ目は水表面に吸着する*n*-アルコールの分布を明らかにすることである。特にアルコール濃度が水表面に吸着する*n*-アルコールの分布に与える影響を明らかにする。2つ目は熱力学的考察から水表面に吸着する*n*-アルコールの分布の安定・不安定を明らかにすることである。炭化水素鎖の長さの異なる*n*-アルコールがアルコール濃度にしたがって水面付近にどのように分布するか、あるいはどのような条件で水面上に不均一に広がる可能性があるかを明らかにすることは界面攪乱発生のモデルを考える上でも重要である。

2. 分子モデルと計算方法

本研究で計算対象とするアルコールは炭化水素鎖の長さの異なる3種類の*n*-アルコール、*n*-プロパノール、*n*-ヘプタノール、*n*-アンデカノールである。安定な吸

* 原稿受付 2000年4月3日。

^{*1} 正員, 東京大学大学院新領域創成科学研究科(〒113-8656 東京都文京区本郷7-3-1)。

E-mail: daiguji@k.u-tokyo.ac.jp

Table 1 Potential parameters
Standard geometrical parameters

Bond length, l	Å	Bond angles, θ	deg
C-C	1.530	COH	112.0
C-O	1.430	CCO	108.0
C-H	0.945	CCC	108.5

OPLS parameters

	q	σ , Å	ϵ , kcal/mol
CH ₃	0.0	3.905	0.175
CH ₂	0.0	3.905	0.118
CH ₂ (COH)	0.265	3.905	0.118
O(COH)	-0.700	3.07	0.17
H(COH)	0.435	0.0	0.0

Intermolecular potential parameters

	q	σ , Å	ϵ , kcal/mol
C-C	0.0	4.0	0.0074
C-O(COH)	0.0	3.4875	0.0074
C-H(COH)	0.0	2.6	0.008

Fourier coefficients for intermolecular
rotational potential functions, kcal/mol

bond	V_0	V_1	V_2	V_3
C-C	0.0	1.411	-0.271	3.145
C-C(COH)	0.0	0.702	-0.212	3.060
C-O	0.0	0.834	-0.116	0.747

SPC/E parameters

	q	σ , Å	ϵ , kcal/mol
O	-0.8476	3.166	0.1554
H	0.4238	0.0	0.0

着層を形成する高分子,あるいは低分子のバルクを対象とした分子動力学計算はこれまでに数多く研究されてきており^(4,5,6), 実験との比較検討の例もあるが, その中間のサイズのアルコールについてはあまり研究されていない. 低分子よりも複雑な構造をしているために, 低分子と同様な方法で分子力学計算からポテンシャル関数を決定することは困難であり, 一方, 高分子のような安定な構造をもたないために, 実験による構造解析からポテンシャル関数を決定することも困難である. 本研究の目的は炭化水素鎖の長さや濃度をパラメータとして, 系統的に水表面の n -アルコールの分布を明らかにすることであり, 詳細な分子構造の検討ではない. したがってこれまでに提案された n -プロパノールのポテンシャル関数と炭化水素のポテンシャル関数を組み合わせたものを3種類の n -アルコールのポテンシャル関数とした.

n -プロパノールのポテンシャル関数と炭化水素のポテンシャル関数として OPLS^(7,8)を用いた. 図1に示されるようにこのポテンシャル関数の特徴は CH_n を1つのユニットとして扱い, 原子間の結合長, 結合角は固定するという点にある. ここでは便宜的に, n -アルコ

Table 2 Calculation conditions

Set	H ₂ O [Number]	Alcohol [Number]
I	400	0
II-a	400	40 (n-propanol)
II-b	400	80 (n-propanol)
II-c	400	120 (n-propanol)
III-a	400	20 (n-heptanol)
III-b	400	40 (n-heptanol)
III-c	400	60 (n-heptanol)
III-d	400	100 (n-heptanol)
IV-a	400	20 (n-undecanol)
IV-b	400	40 (n-undecanol)
IV-c	400	60 (n-undecanol)
IV-d	400	100 (n-undecanol)

ールを構成する CH_n のユニットに対して, 図1に示されるように C_1, C_2 のような番号をつける. 分子間ポテンシャル関数はレナード・ジョーンズ(LJ)ポテンシャルとクーロンポテンシャルの和として式(1)のように表現される.

$$E_{ij}(r_{ij}) = 4\epsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] + \frac{q_i q_j e^2}{r_{ij}} \quad (1)$$

ただし, $q_i e$ と $q_j e$ は原子 i, j の部分電荷, r_{ij} はこれらの原子間距離を表す. また σ_{ij} と ϵ_{ij} は LJ ポテンシャルのパラメータである. 一方, 分子内ポテンシャル関数はねじれ運動を表すポテンシャルと LJ ポテンシャルからなる. ねじれエネルギーは式(2)で表される.

$$E(\phi) = V_0 + \frac{1}{2}V_1(1 + \cos\phi) + \frac{1}{2}V_2(1 - \cos 2\phi) + \frac{1}{2}V_3(1 + \cos 3\phi) \quad (2)$$

ただし, ϕ は二面角, V_i はフーリエ係数を表す. また LJ ポテンシャルは4つ以上のボンドを隔てた原子間에만作用するものとする. n -プロパノールのポテンシャルのパラメータは文献(8)を参考にした. n -ヘプタノールと n -アンデカノールについては n -プロパノールを基本とし, さらに長い炭化水素鎖の部分は炭化水素のポテンシャルのパラメータ⁽⁷⁾を用いた. しかし, この

Fig.1 Molecular model (n-heptanol).

方法では分子内の LJ パラメータのうち, C-O 間のパラメータだけが定まらない. そこで C-O 間のパラメータ σ については分子内 C-C 間の σ と分子間 O-O 間の σ の相加重平均をとった. また C-O 間のパラメータ ϵ については分子内 C-C 間の ϵ と同じ値を用いた. 一方, 水は剛体モデル SPC/E を用いた. こちらも LJ ポテンシャルとクーロンポテンシャルの和として表現される. 計算に用いたパラメータをまとめると表 1 のようになる. 異種原子間のポテンシャルには組み合わせ則⁽⁹⁾ $\sigma_{ij} = (\sigma_{ii} + \sigma_{jj})/2$, $\epsilon_{ij} = (\epsilon_{ii} \cdot \epsilon_{jj})^{1/2}$ を用いた. 結合長は SHAKE^(9,10) を用いて固定した. またクーロン相互作用はエワルド法⁽⁹⁾により計算した. なお, 時間刻みは 1fs とし, 数値積分にはベルレ法⁽⁹⁾を用いた. 計算条件は表 2 に示される通りである.

はじめに直方体ユニットセル ($L_x \times L_y \times L_z$, $L_x = L_y = 25\text{\AA}$, $L_z = 100\text{\AA}$) の中央付近に 10 分子層程度の水の液膜を配置する. その両側を蒸気相とし, 気液界面付近に n-アルコール分子をランダムに配置する. 速度スケーリング法⁽⁹⁾により所定の温度 (373K) になるように十分に緩和させた後, ミクロカノニカルアンサンブル(NVE)による分子動力学計算を行った. 数密度分布, 局所表面張力分布, エネルギー分布は NVE による計算結果を 0.1ps 毎に 150ps 間に渡ってサンプルした 1500 点のデータを用いて求めた. なお, NVE による計算中, 温度はほぼ一定に保たれた. 温度が一定の場合, 分子の

運動エネルギーはその自由度によって決まり, 系全体の運動エネルギーは自由度の総和に比例する. 本研究においては水分子の数は全ての計算条件において一定であるから, 同じ n-アルコールであれば, 系の運動エネルギーは n-アルコール分子の数に比例する. 自由度の数から求めた系全体の運動エネルギーの理論値 (theoretical KE) と計算の平均値 (KE) の偏差は最大で $3.7 \times 10^{-19}\text{J}$ であり, 計算値の標準偏差は最大で $2.1 \times 10^{-19}\text{J}$ であった. 図 9 に示されるとおり, これらの偏差は十分に小さく, それぞれの n-アルコールごとに, 系全体の運動エネルギーは n-アルコール分子の数に比例している.

3. 計算結果

3.1 n-プロパノールの計算 (Set II) それぞれの濃度における典型的なスナップショットを図 2 に示す. すべての濃度において水と n-プロパノールは良く混合している. 表面はバルクより濃度が高く, 表面に n-プロパノールの吸着層が形成される様子が再現されている. マクロスケールでは n-プロパノールと水はあらゆる濃度で一相に混合するが, 分子スケールでは一様ではない. しかし表面と水平方向に n-プロパノールが恒常的に大きく偏在することはなかったのも, ここでは水平方向には平均的に分布すると仮定して, 表面と垂直方

Fig.2 Instantaneous configurations of a n-propanol and water mixture. as a function of the number of n-propanol molecules, N_1 ; (a) $N_1 = 0$ (set I); (b) $N_1 = 40$ (set II-a); (c) $N_1 = 80$ (set II-b); (d) $N_1 = 120$ (set II-c). The number of water molecules, N_2 , is 400. Black atoms are water, gray atoms are hydrocarbon chains and dark gray atoms are hydroxyl groups.

Fig.3 Number densities of each atom (n-propanol); (a) set II-a; (b) set II-b; (c) set II-c.

向の分布について考察する。

図3はn-プロパノールを構成する原子と擬似原子、および水分子の z 方向の数密度分布を示している。数密度はそれぞれの原子が z 方向に様に分布している場合に1になるように規格化されている。一番濃度の低い(a)において、n-プロパノールの数密度分布より、n-プロパノールは親水基(—OH基)を水側に向け、疎水基(炭化水素鎖)を気相側に向けて存在している

ことがわかる。いわゆる可溶性単分子膜を形成している。このことは図2のスナップショットからも確認される。また(b), (c)より、n-プロパノールの濃度が高くなるにつれて、n-プロパノール分子と水分子の両方の分布関数が緩やかに全体に広がっていくことから、吸着層の幅が広くなり、バルクと連続的に繋がっていく様子が見られる。また(c)においてn-プロパノール分子内のそれぞれの原子の数密度分布が重なっていることから、吸着分子に表面配向性がなくなっていると考えられる。以上よりn-プロパノールは濃度が低いときは表面配向性を持ち、表面に局在化して存在するが、濃度が高くなるにつれて、連続的にバルクと繋がっていき、全体が一様になるようとする傾向をもつと考えられる。n-プロパノールは離散的に水中に存在するためには高いエネルギーを要するが、クラスターを形成すると容易に水中に存在することができるようになる。n-プロパノールの濃度が高くなると、このクラスターの形成が容易になるため混合が進むと考えられる。

3.2 n-ヘプタノールの計算 (Set III) 図4はn-ヘプタノールの計算についてそれぞれの濃度の典型的なスナップショットである。無添加の場合(a)、n-ヘプタノールの単分子層が形成される場合(c)、非常に多くのn-ヘプタノールを添加された場合(e)においては水表面にあまり大きな揺らぎは見られない。しかし、単分子層が

Fig.4 Instantaneous configurations of a n-heptanol and water mixture as a function of the number of n-heptanol molecules, N_1 ; (a) $N_1 = 0$ (set I); (b) $N_1 = 20$ (set III-a); (c) $N_1 = 40$ (set III-b); (d) $N_1 = 60$ (set III-c); (e) $N_1 = 100$ (set III-d). The number of water molecules, N_2 , is 400.

形成される濃度から少し低い濃度(b)においてはn-ヘプタノールが水表面を動き回るばかりでなく、水相に深く入り込むようになる。一方、少し高い濃度(d)においては水表面に構造的な吸着層は形成されず、水とn-ヘプタノールが混合している層ができる。

図5は図3と同様にn-ヘプタノールを構成する原子と擬似原子、および水分子の z 方向の数密度分布を示している。(c)は単分子膜が形成されている場合の数密度分布である。ほぼ同形の分布関数が z 方向に並んでいることから、n-ヘプタノールは表面と垂直方向に炭化水素鎖を向けていることがわかる。(c)より少し濃度の低い(b)においては(c)と比較して中央寄りに存在し、気相側の原子ほどピークが低くなっていることから水相に深く入り込み、炭化水素鎖は表面に対して平均的に斜めを向いていると考えられる。一方、(c)より少し濃度の高い(d)においてはn-ヘプタノールが幅広く存在している様子が見られる。また水分子の数密度分布について、他の場合と比較して表面の勾配が緩やかになっている。さらに濃度の高い(e)においてはそれぞれの界面に2つのピークが見られる。すなわち、この濃度においてn-ヘプタノールは多分子層吸着をしていることがわかる。n-ヘプタノールは単分子層吸着、多分子層吸着の場合は界面と垂直方向に構造的に存在しているが、その中間の濃度において、水表面に大きな揺らぎが見られる。

図6はn-ヘプタノールの単分子層吸着の場合と多分子層吸着の場合の局所表面張力分布を示している。局所表面張力は界面に対して垂直方向と水平方向の圧力

Fig.5 Number densities of each atom (n-heptanol); (a) set III-a; (b) set III-b; (c) set III-c; (d) set III-d.

Fig.6 Local surface tension profiles

テンソルの差と定義する^(6,11)。局所表面張力を表面と垂直方向に渡って積分した値が表面張力である。単分子層吸着(set III-b)の場合は、それぞれの表面に1つのピークが見られるが、多分子層吸着(set III-d)の場合は、水相-n-ヘプタノール相、n-ヘプタノール相-気相の2つの界面があるのに伴い、合計4つのピークが見られる。したがって、多分子層吸着をしている場合はもはや水表面という定義があいまいになる。また set III-b のピークと set III-d の内側2つのピークを比較すると、後者の方が小さいことより、n-ヘプタノールは気水界面よりも、油水界面に吸着する方がさらに安定になる様子が再現されている。

3.3 n-アンデカノールの計算 (Set IV) 図7に見られるようにすべての濃度において水とn-アンデカノールは分離する。(c)においてn-アンデカノールが水表面に単分子層吸着している様子が見られる。これより低い濃度(b)においては、n-アンデカノールは水表面にクラスターを形成するが、計算領域が十分大きくないため、このクラスターは安定には存在しない。n-アンデカノールはクラスターの生成、消滅をくりかえしながら、水表面を激しく動き回る。一方、高い濃度(d)においては、炭化水素鎖が様々な方向を向くようになるが、n-ヘプタノールの場合に見られたような大きな揺らぎは見られない。

図8はn-アンデカノールの構成原子と水分子の数密度分布を表している。定性的にはn-ヘプタノールの場合と同様である。しかし、すべての濃度において水面と直接に接している吸着層の構造がより明確である。特に、単分子層が形成される濃度よりも少し濃度の高い(c)において、界面に2つの水酸基のピークが見られることから、水面と直接に接している吸着層の構造は維持されたまま、その外側に過剰なn-アンデカノール分子が存在していると言える。このことはn-ヘプタノールの場合、図4(d)に見られるように、単分子層が形

Fig.7 Instantaneous configurations of a n-undecanol and water mixture as a function of the number of n-undecanol molecules, N_1 ; (a) $N_1 = 0$ (set I); (b) $N_1 = 20$ (set IV-a); (c) $N_1 = 40$ (set IV-b); (d) $N_1 = 60$ (set IV-c); (e) $N_1 = 100$ (set IV-d). The number of water molecules, N_2 , is 400.

成される濃度よりも少し濃度が高くなると、一旦、構造的な吸着層が壊れてしまう状況とは大きく異なる。n-アンデカノールの場合、十分に長い炭化水素鎖を持つため疎水性相互作用が非常に強く、水に溶解することなく、すべての濃度において固体面に支持されている場合と同様に表面に存在する。また、水面と直接に接している吸着層の構造はすべての濃度において安定に維持されると言える。

4. 考察

これまでの計算結果から水表面における n-アルコールの分布の安定・不安定について議論する。水表面に吸着する n-アルコールは常に一様には分布せず、不均一な分布となる可能性がある。ここでは、分布の様子を熱力学的に考察する。一般に物質拡散によるエントロピー S の 2 次微小変化量は式(3)のように表すことができ、この値が正になれば系が不安定、すなわち不均一な分布に発展する⁽¹²⁾。

$$\delta^2 S = - \sum_{i,j} \frac{\partial}{\partial N_j} \left(\frac{\mu_i}{T} \right) \delta N_j \delta N_i > 0 \quad (3)$$

特に、温度 T が一定、2 成分混合の場合は式(4)のようになる。

$$\mu_{11}(\delta N_1)^2 + \mu_{22}(\delta N_2)^2 + \mu_{12}(\delta N_1)(\delta N_2) + \mu_{21}(\delta N_2)(\delta N_1) < 0 \quad (4)$$

ただし、 μ_i は化学ポテンシャル、 $\mu_i = \partial \mu / \partial N_i$ であり、添字の 1 は n-アルコール、2 は水を表す。この系の安定・不安定は水面上の単位面積あたりの n-アルコール分子の数 N_1 に依存し、液膜厚さ、すなわち水分子の数 N_2 には依存しない。したがって不安定になるための条件は式(5)のように表すことができる。

$$\mu_{11} < 0 \quad (5)$$

Fig.8 Number densities of each atom (n-undecanol); (a) set IV-a; (b) set IV-b; (c) set IV-c; (d) set IV-d.

ところで μ_{11} は式(6)のように変形することができる。

$$\begin{aligned}\mu_{11} &= \frac{\partial \mu_1}{\partial N_1} \\ &= \frac{\partial}{\partial N_1} \left(\frac{\partial F}{\partial N_1} \right)_{V,T} \\ &= \frac{\partial}{\partial N_1} \left\{ \left(\frac{\partial U}{\partial N_1} \right)_{V,T} - T \left(\frac{\partial S}{\partial N_1} \right)_{V,T} \right\} \\ &= \left(\frac{\partial^2 U}{\partial N_1^2} \right)_{V,T} - T \left(\frac{\partial^2 S}{\partial N_1^2} \right)_{V,T}\end{aligned}\quad (6)$$

ただし、 F 、 U はそれぞれヘルムホルツの自由エネルギー、内部エネルギー、 V は体積である。系が不安定になる場合は式(6)の第2項、エントロピーの2階微分が正になることから、式(6)の第1項、内部エネルギーの2階微分が正であっても不安定になる可能性はあるが、系が不安定になるための十分条件は式(7)のように書くことができる。

$$\left(\frac{\partial^2 U}{\partial N_1^2} \right) < 0 \quad (7)$$

図9はそれぞれのn-アルコールについて、系の運動エネルギー(KE)、ポテンシャルエネルギー(PE)、全エネルギー(TE)、運動エネルギーの理論値(theoretical KE)をn-アルコール分子の数 N_1 の関数として表したものである。n-プロパノールについては全エネルギー(TE)曲線

Fig.9 Effect of the number of n-alcohol, N_1 , on the kinetic energy (KE), potential energy (PE), total internal energy (TE), and theoretical kinetic energy (theoretical KE) at 373K. (a) n-propanol; (b) n-heptanol; (c) n-undecanol.

Fig.10 Adsorbed layers of (a) n-heptanol and (b) n-undecanol at a concentration corresponding to set III-c and set IV-a, showing (a-1) & (b-1) homogeneous distributions; (a-2) & (b-2) heterogeneous distributions.

上に、上に凸の領域が見られないが、n-ヘプタノールでは $N_1=60$ 付近に、n-アンデカノールでは $N_1=20$ 付近に見られる。式(7)より、この領域がエネルギー的に不安定になると考えられる。n-ヘプタノールの場合、図4(d)において単分子吸着、二分子吸着は安定に存在するが、平均的に1.5層の吸着層は安定に存在できず、大きな揺らぎを生じることが示された。したがって十分に広い領域があれば、図10(a-1)に示されるような平均的に1.5層の吸着層ではなく、図10(a-2)に示されるような単分子層と二分子層に分かれて存在すると考えられる。一方、高分子の界面活性剤は表面圧が低い場合に規則的な単分子層の固まりに分かれることが知られているが、n-アンデカノールの場合も、図7(b)において一面に単分子層を形成する濃度よりも低い濃度において、恒常的に安定な一様分布にはならず、水面上でクラスターの生成と消滅を繰り返しながら、激しく動き回る様子が観察された。したがって十分に広い領域があれば、図10(b-1)に示されるような平均的に低密度の吸着層ではなく、図10(b-2)に示されるように純水面と単分子層に分かれて存在すると考えられる。

またこれらの事実はマクロな系の拡張係数、(水とアルコールの付着の仕事) - (アルコール同士の凝集の仕事)、とも対応がつく。n-ヘプタノールは純水上では正值、すなわちアルコールは水面上に広がるが、十分に長い時間が経過し、水面がアルコールの単分子層に覆われると負値、すなわちアルコールは水面上を広がらなくなる。一方、n-プロパノールは常に正值であり、n-アンデカノールは常に負値である。n-ヘプタノールにおいて拡張係数が正值にも負値にもなり得る点はアルコール濃度の変化にしたがってn-ヘプタノールは水面上に均一にも不均一にも分布する点に対応す

ると考えられる。水面上に *n*-アルコールの不均一な分布を生じるメカニズムは炭化水素鎖の長さによって異なることが示された。

5. 結論

本研究では *n*-プロパノールと炭化水素のポテンシャル関数 OPLS を組み合わせて、*n*-アルコールのポテンシャル関数とした。このポテンシャル関数を 3 種類の *n*-アルコール、*n*-プロパノール(C_3H_7OH)、*n*-ヘプタノール($C_7H_{15}OH$)、*n*-アンデカノール($C_{11}H_{23}OH$)に適用し、水表面での *n*-アルコール分子の分子動力学シミュレーションを行った。本研究で得られた知見は以下のとおりである。

1. 分子動力学シミュレーションにより *n*-プロパノールは濃度が低いときは表面配向性をもち、表面に局在化して存在するが、濃度が高くなるにつれて、連続的にバルクと繋がっていき、全体が一樣になろうとする傾向をもつことを示した。また *n*-ヘプタノールの表面揺らぎに濃度依存性があることを示した。特に単分子層と二分子層を形成する中間の濃度で揺らぎが大きくなることを示した。*n*-アンデカノールの計算においては、単分子層を形成する濃度よりも低い場合に、*n*-アンデカノール分子が離合集散を繰り返しながら水面上を動き回る様子が捉えられた。
2. 安定解析により *n*-ヘプタノールと *n*-アンデカノールは不均一な分布になることを示した。またその濃度は *n*-ヘプタノールの場合は単分子層と二分子層を形成する中間の濃度であり、*n*-アンデカノールの場合は単分子層を形成する濃度よりも低い濃度である。

本研究は文部省科学研究費補助金奨励研究(A)(11750154)の助成を受けた。ここに記して謝意を表す。

文献

- (1) Daiguji, H., Hihara, E. and Saito, T., *Int. J. Heat Mass Transfer*, **40** (1997), 1743-1752.
- (2) 柏木孝夫, 黒崎晏夫, 宍戸弘明, 機論, **51**-463, B(1985), 1002-1009.
- (3) Hozawa, M., Inoue, M., Sato, J. and Imaishi, N., *J. Chem. Eng. Japan*, **24**-2 (1991) 209-214.
- (4) Binder, K., *Topics in applied physics*, Vol. 71, (1995), 121-204, Springer.
- (5) Shin, S., Collazo, N. and Rice, S. A., *J. Chem. Phys.*, **96** (1992), 1352-1366.
- (6) Harris, J. G., *J. Phys. Chem.*, **96** (1992), 5077-5086.
- (7) Jorgensen, W. L., Madura, J. D. and Swenson, C. J., *J.*

Am. Chem. Soc., **106** (1984), 6638-6646.

- (8) Jorgensen, W. L., *J. Phys. Chem.*, **90** (1986), 1276-1284.
- (9) Allen, M. P. and Tildesley, D. J., *Computer Simulation of Liquid*, (1987), Oxford.
- (10) Ryckart, J. P., Ciccotti, G. and Berendsen, H. J. C., *J. Comp. Phys.*, **23** (1977), 327-341.
- (11) Nijmeijer, M. J. P., Bakker, A. F., Bruin, C. and Sikkenk, J. H., *J. Chem. Phys.*, **89** (1989), 3789-3792.
- (12) Kondepudi, D. K. and Prigogine, I., *Modern Thermodynamics*, (1998), John Wiley & Sons.