

## 20 電解質水溶液表面における界面活性剤の分子動力学

## Molecular dynamics of surfactants on aqueous electrolyte solution surfaces

○正 大宮司 啓文 (東大新領域)

Hirofumi DAIGUJI

The University of Tokyo, 7-3-1 Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo

Molecular dynamics simulation of n-heptanol adsorbed on a water surface were carried out as a parameter of the amount of n-heptanol. When the amount of n-heptanol is small, a monolayer of n-heptanol was formed on a water surface. As the amount of n-heptanol increases, the fluctuation of a water surface increases, then a clear n-heptanol-water interface appears. Molecular dynamics simulations of n-propanol show that the amount of n-propanol on a water surface increases as the concentration of salt increases.

Key Words : Molecular Dynamics, Surfactant, Aqueous Electrolyte Solution, Interface

## 1. 緒言

界面活性剤は界面に微量吸着するだけで、流動特性のみならず界面を通しての物質移動特性にも影響を及ぼす。その一例として、吸収冷凍機 ( $H_2O/LiBr$ ) において、臭化リチウム水溶液に水蒸気を吸収させる際、界面活性剤による界面攪乱を利用して吸収を促進させる技術が実用化されている。ここで実際に使用されている界面活性剤は n-オクタノール、および 2-エチル 1-ヘキサノールである。実験では炭素数が 7~9 程度のアルコールが界面活性剤として有効に働くことが確認されている[1]。それより炭化水素鎖の長いものも、短いものも、いずれもあまり有効に働かない。

マクロな視点からはマランゴニ効果による界面攪乱の要因として二つ考えられる。一つは水溶液表面に浮遊するレンズ状のアルコール周りにおける力のバランスが吸収によって変わること起因するというもの、もう一つは線形安定理論に基づくものであるが、界面活性剤が添加された電解質水溶液は、塩の濃度が増加するにつれて表面張力が減少するような性質を有するというものである。電解質水溶液は一般には塩の増加に伴い表面張力が増加するが、界面活性剤が添加されると、塩の増加に伴い界面活性剤の溶解量が減り、表面吸着量が増えるため、表面張力が減少すると定性的には説明できる。いわゆる「塩析」という現象である。

炭化水素鎖が十分に長い場合は、アルコールは水に溶けず、気液界面にレンズ状に留まる。一方、炭化水素鎖が十分に短い場合は、アルコールは水に溶けて気液界面には可溶性単分子膜をつくる。しかし炭素数が 7~9 程度のアルコールは両者の中間の性質を持ち、またアルコールの濃度、塩の濃度、温度などによって表面の性質は様々に変わる。そこで本研究では電解質水溶液表面におけるアルコールの分子シミュレーションを行い、構造的、動的性質を検討した。

## 2. 計算方法

アルコールのポテンシャルは OPLS[2,3]、水は剛体モデル SPC/E、リチウムイオンおよび臭素イオンは LJ ポテンシャルと Coulomb ポテンシャルの和[4]として表現した。アルコールとしては n-プロパノールと n-ヘプタノールを計算対象とした。n-プロパノールのポテンシャルのパラメータは文献[3]を参考にした。n-ヘプタノールについては 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には炭化水素のポテ

ンシャルのパラメータ(文献[2])を用いた。結合長は SHAKE を用いて固定した。また Coulomb 相互作用は Ewald 法により計算した。

マイクロカノニカルアンサンブルによる MD 法を用いた。はじめにユニットセルの中央付近に 10 分子層程度の水あるいは電解質水溶液の液膜を配置する。その両側を蒸気相とし、気液界面付近にアルコール分子をランダムに配置する。所定の温度 (373K) になるように十分に緩和させた後、解析を行った。計算条件は Table 1 に示される通りである。

## 3. 計算結果

## 3.1 n-ヘプタノールの計算

Set I (1 分子あたりの占有面積は  $31.25 \text{ \AA}^2/\text{molecule}$ ) においては、Fig.1(a)に見られるようにアルコールの単分子膜が形成された。親水基を水側に向け、炭化水素鎖はおよそ界面に対して垂直な方向に気相側を向く。アルコール分子の個数を増やしていくと、Set II において Fig.1(b)に見られるように界面に非常に大きな揺らぎを生じた。アルコール分子の親水基と水分子間の相互作用が非常に強いため、n-ヘプタノールは親水基が水分子と接する位置に動こうとするが、十分に強い疎水基も合わせもつため、ほとんど溶解しない。しかし、さらに長い炭化水素鎖をもつアルコールの場合には疎水性相互作用がはるかに強くなるため、アルコール分子は親水基と水分子が接する位置に動くことができなくなると予想される。したがって、Fig.1(b)のように特定の濃度において非常に大きな揺らぎを生じるのはある特定の長さの炭化水素鎖をもつアルコールに限られると考えられる。さらにアルコール分子の個数を増やしていくと、Set III において Fig.1(c)に見られるようにアルコールと水が層状に存在するようになる。この場合は気水界面(Set I)の場合と同様に油水界面は安定に存在し、あまり大きな揺らぎを生じない。この系はアルコールの分子数が十分に多いため、アルコール分子同士の疎水性相互作用の影響が大きく、よって安定に存在すると考えられる。

Table 1 Calculation conditions

Set	H <sub>2</sub> O [Number]	Alcohol [Number]
I	400	40 (n-heptanol)
II	400	60 (n-heptanol)
III	400	100 (n-heptanol)
IV	400	120 (n-propanol)
V	400 + 100 (LiBr)	120 (n-propanol)

密度分布は Fig.2 に示されるとおりである。ここでは分子の重心の位置に重さが集中しているものとした。Fig.2 より単分子膜が形成されている場合の気水界面 (Set I) と油水界面 (Set III) はほぼ同じ位置にピークがあることがわかる。一方、Set II だけが界面に緩やかな密度分布を持つ。また Set III の密度分布より、アルコールの相において幾つかのピークが見られることから、アルコールは界面と垂直な方向に構造を持つことがわかる。

局所表面張力分布は Fig.3 に示されるとおりである。局所表面張力は界面と垂直方向と水平方向の圧力テンソルの差であり、界面と垂直方向に積分した値が表面張力となる。Set III においてピークが4つ見られるが、中央の2つが油水界面、両端の2つが気油界面を表す。Set III の中央の2つのピークが Set I のピークよりも小さいことから、油水界面に吸着す

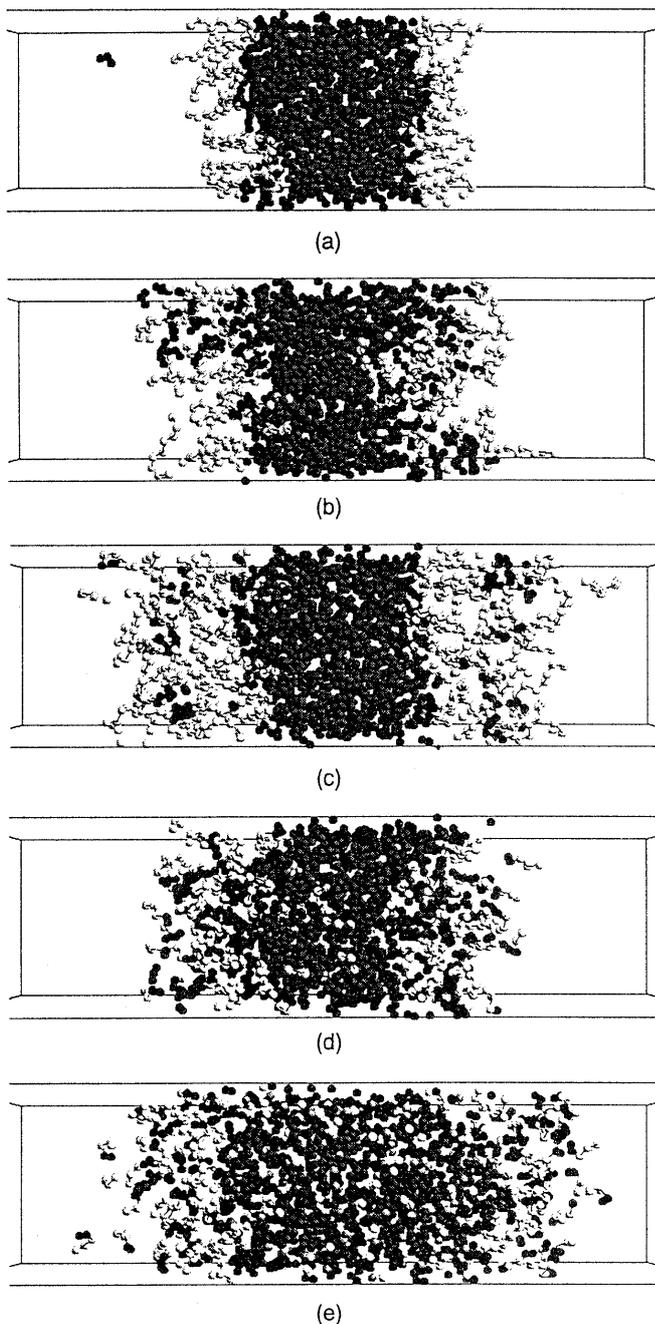


Fig.1 Snapshots of MD simulation  
((a) set I, (b) set II, (c) set III, (d) set IV and (e) set V)

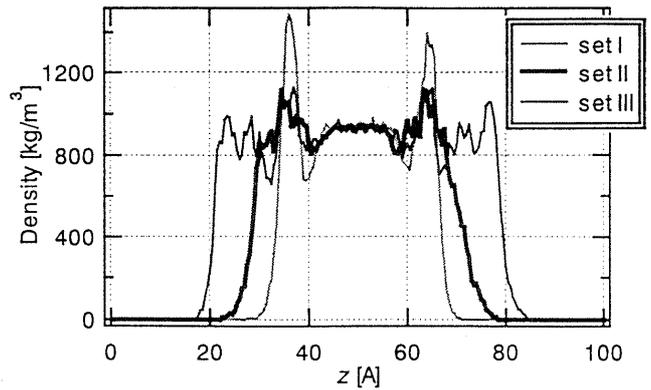


Fig.2 Density profiles

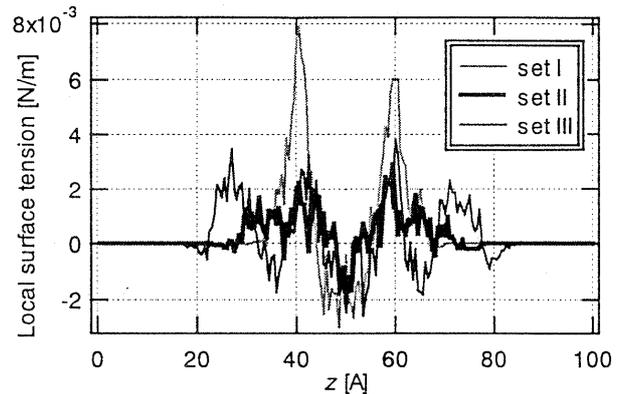


Fig.3 Local surface tension profiles

る方が気水界面に吸着するよりも安定で、自由エネルギーを下げる事がわかる。また Set I と Set II を比較すると両者のプロファイルが非常に異なることがわかる。したがって、界面活性剤の濃度が増えると表面張力が下がるという性質は単純に界面活性剤の分子が増えたからという理由の他に、表面の構造や動的性質が関係していることがわかる。

### 3.2 n-プロパノールの計算

Set IV (純水) においては n-プロパノール分子と水分子は拡散し混合する。Set V (臭化リチウム水溶液 55wt%) においては初期に界面付近に配置したプロパノール分子はほとんど拡散せず、大部分が界面に留まっていた。n-プロパノールと水は全濃度領域で一相に混合するが、微視的構造や表面構造については様々な研究があり、詳細な解析は今後の課題である。

## 4. 結 論

n-ヘプタノールの計算においては、n-ヘプタノールの濃度を変化させた場合に特定の濃度において界面の揺らぎが大きくなることを示した。n-プロパノールの計算においては、塩を加えることにより、n-プロパノールがより多く界面に留まるようになることを示した。

## 文 献

- [1] H. Daiguji, E. Hihara and T. Saito, *Int. J. Heat Mass Transfer*, 40, 1743-1752 (1997).
- [2] W. L. Jorgensen, J. D. Madura and C. J. Swenson, *J. Am. Chem. Soc.*, 106, 6638-6646 (1984).
- [3] W. L. Jorgensen, *J. Phys. Chem.*, 90, 1276-1284 (1986).
- [4] K. Heinzinger, *Physica*, 131B, 196-216 (1985).