

# 主 論 文 要 旨

報告番号	甲 乙 第	号	氏 名	安藤 嘉倫
主 論 文 題 目： エタノール水溶液気液界面でのエタノール吸着単分子膜の二次元超臨界挙動 および気液界面物性の分子論的解釈				
(内容の要旨) アルコール水溶液は様々な工学分野で広く利用されている。工学的応用の際にはアルコール水溶液のバルク物性はもちろんその界面物性についても分子レベルからの根源的理解が必要とされる。しかしながらこれまで実験的手法により得られている知見は時間的, 空間的に平均された分子運動を反映したものであり分子構造および分子ダイナミクスの詳細については不明確な点も多い。本論文ではアルコール水溶液のもっとも単純な例としてエタノール水溶液を扱いその気液界面に着目した。本論文は特に次の三点, (1) エタノール吸着単分子膜の二次元相挙動 (2) 水溶液バルク相および気液界面上での分子クラスター構造 (3) (1), (2) の成果をふまえた気液界面物性の分子論的解釈 について分子動力学 (MD) シミュレーションの結果得られた知見を報告する。本論文の成果はより分子量の大きなアルコール, さらには界面活性剤水溶液全般の気液界面を議論する際の基盤となる。特に (3) については界面物性の分子レベルからの理解により理論分野への貢献も期待される。 項目 (1)-(3) について得られた知見は次のようである。(1) について, 水溶液気液界面に吸着したアルコール分子の単分子膜は凝集性二次元流体とみなされおり高級アルコールについてその二次元相挙動は様々な実験手法により調べられてきた。しかしながらエタノールに代表される低級アルコールについては疎水基の短さから凝集性能が低く, 凝集による顕著な分子配向変化が起こりえないために実験的観測からではその二次元相挙動は全く未解明であった。本論文では吸着したエタノール分子を二次元単純流体とみなし Stillingner の粒子間結合定義を用いたクラスター解析を行った。結果, 温度一定 (298.15 K) 条件において吸着量の増加に伴いパーコレーション転移がその普遍性を保ちつつ単独で発生することを確認した。等温線に沿った気液核生成過程を経ない凝集相への転移はエタノール吸着単分子膜が同温度において二次元超臨界流体として振る舞うことを明示している。 (2) については, 分子間水素結合に着目しエタノール単成分クラスター, およびエタノール/水二成分クラスターの構造をバルク相および気液界面それぞれにおいて解明した。結果, 気液界面において分子クラスターの密度, サイズ, およびそのサイズ分布がバルク相と全く異なることを示した。さらに気液界面においては, 吸着したエタノール分子の秩序的な配向に伴い, 二成分クラスターは異方的をもって形成されることを示した。(3) については, 界面物性として界面上での自己拡散係数および吸着エタノール分子の液相側への脱着確率を扱った。自己拡散係数についてバルク相に比べ高い値をもつこと, 吸着量の増加に伴いその値が徐々に減少することを明らかにした。脱着確率については, その値が吸着量の増加に伴い増加することを自己相関関数法および自由エネルギー分布から明らかにした。これら自己拡散係数および脱着確率の振る舞いを (1), (2) で得られた知見と関連づけ分子論的解釈を行った。				