分子動力学法による液滴表面挙動の研究*

松 本 壮 平^{*1}

Surface Behaviors of a Liquid Droplet by Molecular Dynamics Method

Sohei MATSUMOTO

The microscopic structures and behaviors of the liquid-vapor interface region are studied through molecular dynamics simulations of a liquid droplet which consists of Lennard-Jones particles (argon) or water (H₂O) molecules. The equilibrium properties of the simulated droplets are compared with the bulk values in the saturation states. A remarkable discontinuity of the local density is observed in the visualized instantaneous liquid-vapor boundary. The surface molecules are defined for each moment according to the number of neighbor molecules. The anisotropic local structures surrounding each molecule in the interface region are represented by two-dimensional pair distribution functions. In the case of water, the pair distribution functions also show the orientation of the surface molecules, which basically agree with the reported trends. The far infrared spectrum of the surface molecules of water is calculated and its relationship to the microscopic structures in the interface region is studied.

Key Words: Liquid Droplet, Liquid-Vapor Interface, Molecular Dynamics Simulation, Pair Distribution Functions, Molecular Orientations of Water, Far Infrared Spectrum

1. 結 言

気液界面は、一般にバルク液相と蒸気相の間の幅数 nm の領域として理解されている。液体表面における表面張力や蒸発・凝縮などの現象を説明するには、この界面領域の分子レベルの微視的な構造を考慮する必要がある。例えば、液体の水では表面付近の分子が水素結合のために特有の配向を示す傾向があり、これが水素結合を作らない他の液体と比べて表面張力が極めて強いことと関連していると考えられている⁽¹⁾⁽²⁾。しかし、こうした界面の挙動は理論や実験で扱いにくく、未知の点が多く残されている。分子運動の計算機シミュレーションによる気液界面の研究もいくつか行われているが⁽¹⁾⁻⁽³⁾、現在までのところ、各分子をとりまく局所的な構造や分子の運動の様子に関して具体的な情報が引き出されるには至っていない。これは、ほとんどの研究で、界面領域内の局所的な物性を長時間平均して得られる連続的な空間分布のみが対象とされている点に問題があると考えられる。そこで本研究では、瞬間的・局所的な現象に着目して気液界面領域の分子挙動の特徴を把握することを目的に、分子動力学シミュレーションを行った。安定な気液界面を実

現する手段として、巨視的な液体の一部と見なしうる程度に大きい液滴を作るという方法をとった。液滴および蒸気を作る分子として Lennard-Jones (L-J) 粒子を使ったものと、水を使ったものの二種類の計算を行った。L-J 粒子系では温度や液滴サイズをパラメータとしてその影響を調べることを主眼とし、水では分子の配向現象と回転運動に特に注目した。液滴表面での短い時間スケールの現象から特徴的な挙動を抽出するため、本研究では、計算された分子運動の可視化と観察に重点を置いた。その最も顕著な結果として、各瞬間の気液の境界では局所的な密度変化がかなり不連続であることが認められた。この観察の上に立ち、各分子の近傍分子数に基づいて瞬時の液滴表面を形成する分子群が特定できることを示した。こうした表面分子を考えることにより、非等方性を考慮した平均的な局所構造や、その構造の影響下での分子運動の特性を調べることが可能になった。

2. Lennard-Jones 粒子系のシミュレーション

2.1 計算方法 分子は質点として扱い、分子間相互作用は次式の Lennard-Jones ポテンシャル関数で表す。

$$\phi(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \dots\dots\dots (1)$$

ここではアルゴンの物性値 ($\sigma = 3.4 \text{ \AA}$, $\epsilon = 1.67 \times 10^{-21} \text{ J}$) を使用した。計算の時間刻みは 10 fs とし、Verlet 法の一

* 原稿受付 平成 6 年 4 月 25 日。

^{*1} 正員、東京大学大学院 (〒113 東京都文京区本郷 7-3-1)。

である「かえる跳び法⁽⁴⁾」で数値積分を行った。計算領域は立方体であり、各方向に周期境界条件を課している。分子間距離が計算領域の一边の長さ L の $1/2$ 以内となるすべての相互作用を考慮し、それ以外は無視した。蒸気と安定な平衡状態にある液滴を生成するため、計算領域の中央に面心立方格子構造の立方体の結晶を置き、初期温度に応じた速度を分子に与えて、結晶の融解と蒸発を起こした (図 1)。この過程で潜熱として消費される運動エネルギーの量に対応して、系の温度を維持するための速度スケールリングを行う必要がある。平衡に達したか否かは、系の温度、ポテンシャルエネルギー、蒸気相の分子数の推移に基づいて判断した。平衡待ちの時間は、条件によっておよそ 100 ~ 1000 ps となった。約 90 ~ 120 K の範囲で温度を変えたものと、温度約 100 K で分子数 N と計算領域の L を変化させ液滴半径を約 10 ~ 20 Å の範囲で変えたものの計 7 種類の条件を実現した (表 1)。なお、比較のため温度約 100 K の液膜のシミュレーションも行った。計算領域が z 軸方向に長い直方体で、分子の初期配置が周期境界により無限に広がっている平板状であること以外は、液滴とほぼ同じ方法で計算した。

2.2 平衡状態での物性 平衡状態における全分子の運動の軌跡を、分子数最大の条件では 100 ps、それ以外では 200 ps にわたって、0.4 ps 間隔で記録した。ここでは、巨視的な液滴としての性質を評価するため、各時刻での液滴の重心を基準として平均化された半径方向密度分布および圧力分布を求めた。密度プロファイルの温度および液滴サイズに対する変化を図 2, 3 に示す。密度プロファイルの遷移領域は高温の場合ほど緩く広がった形になるが、液滴サイズにはほとんど依存せず、ほぼ水平にシフトしている。図中のデータに沿った実線は $\tanh$ 関数による最小二乗近似を示しており、その漸近値からバルク液相・蒸気相の密度 ρ_l, ρ_v が求められる。液滴サイズは、次式で定義される分割面半径 R_g で表している⁽³⁾。

$$L^3 \rho_v + 4\pi R_g^3 (\rho_l - \rho_v) / 3 = Nm \dots\dots\dots (2)$$

m は分子の質量である。圧力分布は、Irving-Kirkwood の定義⁽³⁾による圧力テンソルの法線方向成分 p_N として計算

図 1 アルゴン液滴の計算領域と分子の初期配置

図 2 アルゴン液滴密度分布の温度による変化

図 3 アルゴン液滴密度分布のサイズによる変化

表 1 アルゴン液滴および液膜 (*) の計算条件と平衡状態の物性値

T [K]	N	L [Å]	R_g [Å]	ρ_l [kg/m³]	ρ_v [kg/m³]	p_l [MPa]	p_v [MPa]	γ [N/m]
99.0	256	66.4	10.7	1340	35.4	8.0	0.41	0.0039
99.8	256	59.3	12.8	1300	28.0	13.6	0.53	0.0084
97.0	500	82.2	15.6	1340	22.3	12.4	0.41	0.0094
87.7	864	80.9	20.8	1410	8.0	11.8	0.14	0.0121
98.9	864	80.9	20.2	1360	21.5	11.0	0.39	0.0107
104.9	864	80.9	19.5	1310	33.0	7.0	0.60	0.0063
117.2	864	80.9	17.8	1220	56.0	7.0	1.09	0.0053
* 101.3	1280	46.2	29.9	1312	10.0	0.12	0.21	0.0090

* 液膜の L は xy 方向の周期, R_g は平均厚さ。

図4 アルゴン液滴圧力分布 (誤差棒は標準偏差を表す)

図5 アルゴン液滴表面張力の温度・半径に対する依存性

した。ここでは p_N を次式のように二項に分けて考えた。

$$p_N = p_k + p_U \dots\dots\dots (3)$$

p_k は分子の熱運動の寄与, p_U は面を介した分子間相互作用の寄与を表す。図4に $R_d = 20.2 \text{ Å}$, $T = 98.9 \text{ K}$ の場合の例を示す。 p_U は半径 15 Å 付近に極小を持つが、これは引力の寄与 (AF) と斥力の寄与 (RF) の分布に半径方向のずれがあることに起因する。各項を $\tanh$ 関数で近似することにより、液圧力 p_l および蒸気圧力 p_v を求め、これらの値を形式的に Laplace の式

$$p_l - p_v = 2\gamma/R_d \dots\dots\dots (4)$$

に代入して、表面張力 γ を計算した。結果を図5に示す。表面張力の値およびその温度依存性は、液滴のサイズが特に小さい場合を除けば、巨視的な系の飽和状態の物性値とさほど離れていないといえる。

3. 水の液滴のシミュレーション

3.1 計算方法 分子モデルには、Stillinger-Rahman⁽⁵⁾ による ST2 モデルを採用した。このモデルでは、正四面

図6 水液滴の計算領域と分子の初期配置

図7 水液滴密度分布の温度による変化

体の中心に置かれた酸素原子と、四つの頂点方向に置かれた2個の水素原子 (正電荷を持つ) および2個の仮想的な負電荷からなる剛体として水分子を表現する。酸素原子間には Lennard-Jones ポテンシャル、電荷間には Coulomb ポテンシャルを考えることによって、水素結合を含む分子間相互作用が模擬されている。誘導分極の効果が電荷の強さとして擬似的に取り入れられているため、Coulomb 力の計算には電荷の値をそのまま使ったが、スペクトルの計算に必要な各分子の双極子モーメントを求める際には、DID モデル⁽⁶⁾により分極を考慮した。水分子の運動は、重心の並進と重心まわりの回転に分け、それぞれの運動方程式を Gear の予測子-修正子法⁽⁴⁾によって時間刻み 1 fs で数値積分した。図6に示すように、周期境界を持つ立方体計算領域の中央に置かれたダイヤモンド構造の結晶を初期配置として、Lennard-Jones 粒子の場合と同様の手順で液滴を生成した。平衡状態に達するまでには約 50 ps の助走計算を要した。計算条件および得られた物性値を表2に示す。

表2 水液滴の計算条件と平衡状態の物性値

$T \text{ [K]}$	N	$L \text{ [Å]}$	$R_d \text{ [Å]}$	$\rho_l \text{ [kg/m}^3\text{]}$	$\rho_v \text{ [kg/m}^3\text{]}$	$p_l \text{ [MPa]}$	$p_v \text{ [MPa]}$	$\gamma \text{ [N/m]}$
332.9	512	87.5	15.5	972	0.1	65	0.02	0.0504
384.3	512	75.0	15.5	938	1.4	70	0.30	0.0540

3・2 平衡状態での物性 平衡状態に達した後の 20 ps の間の分子の軌跡を 0.1 ps 間隔で記録した。図 7 に示すように、半径方向密度分布は Lennard-Jones 粒子系の結果と同様な tanh 関数型のプロファイルとなった。半径方向圧力分布では、相互作用の寄与の項における引力と斥力の値が大きく、今回得られた圧力の値は粗い見積もりにとどまっている。気液圧力差から表面張力を求めると、二つの条件とも 0.05 N/m 程度であり、巨視的な系の平衡状態における物性値と比較して温度に対する依存性は再現されていないが、オーダー的な一致は認められた。

4. 液滴表面挙動の解析

4・1 液滴表面の瞬間的な構造 計算された L-J 粒子の分子運動を計算機上で可視化し、動画として観察する

図 8 アルゴン液滴の断層像

図 9 近傍分子数の平滑化と表面分子（黒）の抽出

図 10 近傍分子数ごとの半径方向密度分布

ことにより、短い時間スケールで見た液滴表面の構造の特徴を調べた。この際、半径方向の分子の分布状況を見やすくするため、図 8 に示すようなシート状の領域（厚さにはポテンシャルパラメータ σ を用いた）による液滴の断層像をしばしば使用した。その結果、瞬時の気液の境界が予想以上に明瞭であり、局所的にはかなり大きな密度変化があることがわかった。また液体表面は外見上ほぼ一層の分子から構成されており、その形には不規則な振動が見られた。以上のことから、図 2, 3 のような連続的な密度プロファイルはこの振動が平均化された結果であって、瞬間的には液体表面はより不連続なものだと考えられる。気液界面の各種の性質には、こうした不連続な瞬時の表面の挙動が深く関わっていると予想されるが、従来の研究でこの点に着目したものは皆無である。本研究では、局所的な密度変化の不連続性を利用することで各瞬間における液体表面を決定し、これに基づいて気液界面の構造を調べた。このとき用いた手法は、各分子を中心とした適当な半径の検査体積に入る近傍分子数 N_n を求め、その値によって表面分子を分類するもので、Thompson⁽³⁾らが液滴内の分子数を計測するのに用いた手法と類似の発想によるものである。L-J 粒子の系では、バルク液相中で分子をとりまいて形成される殻構造よりやや大きくなるように、 1.4σ を検査体積の半径とした。このとき N_n は、ほぼ 0~12 の範囲となった。液滴中での位置との対応から、3~7 の値を持つものを表面分子と判断したが、このように定義された液滴表面は必ずしも観察に基づく表面と一致しない。これは N_n の変動が短い時間スケールのノイズ成分を含むためであり、時間に関して次のような平滑化を行うことで、より観察に近い結果が得られる。

$$\langle N_n(t) \rangle = \frac{1}{2\tau} \int_{t-\tau}^{t+\tau} N_n(t) dt \dots \dots \dots (5)$$

図 9 はこの様子を示している。 N_n に対して 2 ps の平滑化を行ったときに最も適切に表面分子が抽出されていることから、表面分子の寿命はこの程度と見積もられる。 N_n は、こうして得られた各瞬間の液体表面に対する深さ方向の位置を表す指標であると考えられる。図 10 は N_n の値ごとに求めた半径方向密度分布を示しているが、3~7

図 11 水液滴の表面分子（黒）

の値を持つ分子が表面付近に局在しており、値の大きいものほど深い位置にあることがわかる。

水の場合も、分子の重心からの検査体積の半径を酸素原子間のポテンシャル関数のパラメータを使って 1.4σ とし、 N_n の変動に対して 2 ps の平滑化を行ったときに、表面分子をよく識別することができた (図 11)。水の液体中では、分子を中心とした殻構造は水素結合のため Lennard-Jones ポテンシャルのみの場合より小さくなるが、 N_n の値はこの検査体積のときほぼ 0~12 の範囲となって L-J 粒子の場合とおおむね一致する。

図 12 二次元二体分布の座標系

4.2 表面分子の二次元二体分布 Townsend-Rice⁽²⁾は水の液滴の MD を行い、界面領域の構造を二体相関関数で表しているが、界面を単純に半径に基づいて決めていることと、非等方的な構造を表現するのに二体相関関数が本来向いていないことのために、気相と液相の中間の密度で熱力学的に不安定な均一状態に類似した結果となっている。ここでは以下の定義による二次元二体分布 $g^{nn}(r, \theta)$ を提案し、表面分子をとりまく局所的な構造の非等方性を表現した。

$$g^{nn}(r, \theta) = \frac{1}{N_{nn}} \sum_{i \in \{N_n\}} n_i(r, \theta) / (2\pi \sin \theta \cdot \delta r \cdot r \delta \theta) \quad \dots\dots\dots (6)$$

この分布は、近傍分子数 N_n を持つ分子 i を中心とする数密度分布であり、図 12 に示すように分子 i と液滴重心を結ぶ軸について対称な座標系で定義されている。ここで $\{N_n\}$ は近傍分子数 N_n を持つ分子全体の集合、 N_{nn} はその要素数であり、 $n_i(r, \theta)$ は分子 i から見て r, θ で表されるメッシュ (刻みはそれぞれ $\delta r, \delta \theta$) を軸周りに回転させてできる体積に入る分子数である。これは二体相関関数を方向ごとに放射状に並べたものに対応し、バルク液相中では中心の分子を囲む多重の環状ピークが現れる。図 13 は L-J 粒子の液滴における $N_n = 3, 5, 7, 9$ のものに対する結果である。図の上部は密度を三次元的に高さで表しており、下部は等高線 (間隔は $0.01 \text{ \AA}^3$) を投影した

図 13 アルゴン二体分布の近傍分子数による変化 ($T = 97 \text{ K}$, $R_s = 15.6 \text{ \AA}$, $N_n = 3, 5, 7, 9$)

図 14 アルゴン二体分布の温度による変化 ($R_s \sim 20 \text{ \AA}$, $N_n = 5$)

図 15 アルゴン二体分布の表面曲率による変化 ($T \sim 100 \text{ K}$, $N_n = 5$)

図 16 水の酸素-酸素二体分布の近傍分子数による変化 ($T = 333 \text{ K}$, $N_n = 4, 6, 8, 10$) 図 17 水の酸素-水素二体分布の近傍分子数による変化 ($T = 333 \text{ K}$, $N_n = 4, 6, 8, 10$) 図 18 水の酸素-負電荷二体分布の近傍分子数による変化 ($T = 333 \text{ K}$, $N_n = 4, 6, 8, 10$)

ものである。表面分子ではピークの位置に強い偏りが見られ、液滴中心方向は2重以上の殻を持つ液体の構造を持つのに対し、その反対方向は単一のわずかなピークを持つバルク蒸気相の特徴を示している。 N_n が大きいものほど液相構造の広がりが大きく、 $N_n = 9$ ではほぼ等方的な分布となっている。これらの結果は、瞬時の気液境界が不連続であるという観察を裏付けている。図 14 は、特に強い非等方性を示す $N_n = 5$ の場合について、二体分布の温度依存性を調べたものである。高温では分布が平坦になっているが、液相から気相へ不連続に変化しているという特徴はこの温度の範囲では維持されている。図 15 は、サイズの異なる液滴と液膜の結果により曲率の影響を調べた結果である。最内殻のピークの形の変化は小さいが、その外側の領域にはかなり違いが見られる。以上の結果を使って、表面分子が周囲から受ける力を θ 方向の分布として表したところ、引力最大となる方向が曲率の増加に伴い液滴重心方向へシフトする様子が見られた。

4.3 水分子の表面配向 水分子の場合は酸素原子を中心として、酸素-酸素、酸素-水素の二体分布が考えられる。さらに、ST2 モデルの仮想的な負電荷との分布を求めることもできる。図 16 は 333 K の水の液滴における酸素-酸素の二体分布の結果を $N_n = 4, 6, 8, 10$ のものについて示している。表面分子では L-J 粒子の場合と同様な液

相領域の偏りが見られるほか、最も内側のピークは液滴の中心方向からややずれた位置で最大となっている。この現象は表面分子の配向と関連していると考えられる。酸素-水素および酸素-負電荷の二体分布では、酸素原子と同じ分子に属する水素原子または負電荷の分布も考慮に入れることにより、表面配向を直接調べることができる。図 17, 18 はその結果であり、中心部の高いピークを持つ部分が同一分子内の水素原子および負電荷を表している。いずれも N_n が小さいときは蒸気側に、大きいときは液側に鋭いピークが見られる。このことは、水分子を四面体と考えたとき、平均的な表面に対して一つの面が平行に接するように表面配向が決まる傾向があることを示唆しており、Matsumoto-Kataoka⁽¹⁾ および Townsend-Rice⁽²⁾ による結果と基本的に一致する。

4.4 水の遠赤外線スペクトル 水分子の回転運動や分子間振動の特性は、遠赤外線吸収スペクトルに反映される。MD で得られた分子の双極子モーメントの変動から、スペクトル (吸収断面積) は次式により計算できる⁽⁷⁾。

$$\alpha(\omega) = \frac{\pi \omega^2}{3 \epsilon_0 k_B T n c N} \cdot I(\omega) \dots \dots \dots (7)$$

ϵ_0 は真空の誘電率、 k_B は Boltzmann 定数、 n は屈折率、 c は真空中の光速、 N は関与する分子数であり、 $I(\omega)$ は双極子モーメントのパワースペクトルである。ここでは N_n の値ごとにスペクトルを平均化し、表面分子の運動が

図 19 水表面分子の遠赤外線スペクトル

狭義の表面上の位置によってどのように変化しているかを調べた。図 19 にその結果を示す。水のバルク液相の遠赤外線スペクトルに関しては、文献(6)で多数の実測と分子動力学計算の結果の比較が行われているが、それによれば $N_n > 4$ 以上で現れる $400 \sim 800 \text{ cm}^{-1}$ の広い吸収帯は、液相の特徴である秤動と呼ばれる分子間振動に対応するものである。特に界面領域 ($4 \leq N_n \leq 7$) では、 N_n の増加に伴い吸収帯の位置が全体に高振動数側にシフトする傾向がある。これは、液体表面の分子運動が局所構造の影響を受けて変化していることを示す結果である。

5. 結 論

液体表面の微視的な構造を明らかにするため、短い時間スケールでの気液界面の分子挙動に着目して、L-J 粒子および水の液滴の分子シミュレーションを行った。観察された瞬時の液体表面には予想以上の不連続性が認められ、近傍分子数を用いて表面分子を特定することができた。表面分子に関する二次元二体分布から、気液界面領域の分子周囲の局所構造がきわめて非等方的であることを確認した。また水分子について、酸素原子と水素原子または仮想負電荷との二体分布により表面配向を調べたところ、平均的な表面と分子の四面体構造の一つの面を平行にしようとする傾向が見られた。水分子の遠赤外線吸収スペクトルから推定される表面分子の運動の特性は、局所構造の影響を受け、瞬時の表面に対する位置によって変化していることがわかった。

6. 謝 辞

研究の遂行にあたって、東京大学工学部機械工学科の小竹進教授、庄司正弘教授、丸山茂夫助教授から、多くの貴重なご助言をいただいた。なお、本研究の一部は文部省科学研究費補助金 (04002476) によって行われた。

文 献

- (1) Matsumoto, M., and Kataoka, Y., *J. Chem. Phys.*, **88**-5 (1988), 3233.
- (2) Townsend, R.M., and Rice, S.A., *J. Chem. Phys.*, **94**-3 (1991), 2207.
- (3) Thompson, S.M., ほか 4 名, *J. Chem. Phys.*, **81**-1 (1984), 530.
- (4) Allen, M.P., and Tildesley, D.J., *Computer Simulation of Liquids*, (1987), Oxford Science Publications.
- (5) Stillinger, F.H., and Rahman, A., *J. Chem. Phys.*, **60**-4 (1974), 1545.
- (6) Guillot, B., *J. Chem. Phys.*, **95**-3 (1991), 1543.
- (7) Berens, P.H. and Wilson, K.R., *J. Chem. Phys.*, **74** (1981), 4872.