アルゴンのナノ液滴と蒸気の気液平衡状態の分子動力学*

矢口久雄^{*1}, 矢野 猛^{*2}, 藤川重雄^{*3}Molecular Dynamics Study of Vapor-Liquid Equilibrium State
of an Argon Nanodroplet and Its VaporHisao YAGUCHI^{*4}, Takeru YANO and Shigeo FUJIKAWA^{**} Division of Mechanical and Space Engineering, Hokkaido University,
Kita 13 Nishi 8, Kita-ku, Sapporo-shi, Hokkaido, 060-8628 Japan

Molecular dynamics study of equilibrium system of an argon nanodroplet and surrounding argon vapor is carefully carried out to address a fundamental issue whether the thermodynamic description is applicable to the nanoscale inhomogeneous system. The numerical result is sufficiently reliable so that it can identify the smallest droplet standing stably over 200 ns. The validity of the Laplace equation for nanodroplet is proved by a purely mechanical argument on the basis of directly computed normal and tangential pressures in the transition layer. Furthermore, it is demonstrated that the chemical potentials of liquid and vapor phases are not equal when a droplet is so small that the number of molecules consisting the transition layer may be comparable to that in the droplet. The Kelvin equation does not hold in such a case.

Key Words: Molecular Dynamics, Nanodroplet, Surface Tension, Kelvin Equation, Laplace Equation

1. 結 言

液滴と蒸気からなる一成分気液二相系は、噴霧流れ、液滴燃焼、微粒子生成などの工学的応用に広く関わる基本的かつ重要な系である。この系の特徴として、温度を指定したときに液滴と気液平衡状態を保つ蒸気の圧力は液滴半径が小さいほど高くなること、また、液滴表面に作用する表面張力が温度だけでなく液滴半径に依存すること、などが知られている。これらの特徴を説明する理論としては、前者に対しては Kelvin の式⁽¹⁾⁽²⁾ (付録 A の式 (A.3)) が、後者に対しては Tolman の式⁽³⁾ (付録 B の式 (B.5)) が存在する。これらはいずれも熱力学 (統計力学) に基づいて導出されるが、そもそも熱力学 (統計力学) は、十分に多数の分子からなる平衡系が、少数の巨視的変数で記述されることを期待するものである。このような立場は、はたして、高々千個程度の分子からなる半径数ナノメートルの液滴 (以下、ナノ液滴) を扱う際に適用可能であろうか。本研究は、分子動力学法によってこの課題に取り組む。

液滴と蒸気の気液平衡状態に対する分子動力学研究は、Thompson ら⁽⁴⁾による (当時としては大規模で系統的な) 解析から、最近の網羅的な計算⁽⁵⁾まで多数存在するが、いずれも、半径が数 nm 程度かそれより大きい液滴について、Kelvin の式や Tolman の式との定性的あるいは定量的一致を追認する域を出ない (たとえば、Ref. 6)。Thompson らの結果は、液滴半径が数 nm より小さくなると Kelvin の式が破綻することを示唆しているが、この問題に深く踏み込んでいる研究は見当たらない。

本研究は、分子動力学法を用いて、アルゴンの三重点 (83.8 K) 付近から 105 K までの温度範囲で、半径がおおよそ 1 ~ 4 nm のアルゴン液滴と蒸気の平衡状態を実現し、圧力分布や表面張力などの正確な数値を注意深く求める。なお、対象物質を単原子分子のアルゴンとするのは、単純な物質によって構成される液相と気相に対する結果から、本質的かつ根源的な知見を明らかにしていくことを目指しているためである。分子動力学の結果に基づき、また、表面張力に関する Laplace の式と Kelvin の式の質的な差異、すなわち、前者が力学的であるのに対して後者は熱力学的であることを考慮して、以下のことを明らかにする: (i) ナノ液滴がある程度長時間にわたって安定に存在し得る

* 原稿受付 2008 年 9 月 18 日。

^{*1} 正員, 北海道大学大学院工学研究科 (☎ 060-8628 札幌市北区北 13 条西 8)。^{*2} 正員, 大阪大学大学院工学研究科 (☎ 565-0871 吹田市山田丘 2-1)。^{*3} 正員, フェロー, 北海道大学大学院工学研究科。

E-mail: h-yaguchi@mech-me.eng.hokudai.ac.jp

Fig. 1 (a) Nano droplet and (b) planar liquid film in vapor-liquid equilibrium state at 85 K.

最小半径は、おおよそ 1 nm 程度である (85 K では 0.3 nm 程度). (ii) 本計算で実現されたすべてのナノ液滴に対して Laplace の式が成立する. (iii) 半径 1 nm 程度のナノ液滴は、蒸気と平衡状態を保ちつつ安定に存在し得たとしても、バルク液相とバルク気相の化学ポテンシャルのつりあいが成立せず、そこから導かれる Kelvin の式も成立しない.

本研究は、現象論である熱力学の、ナノ液滴と蒸気の気液二相系への適用可能性という根源的な問題に対して、分子運動の微視的情報のみに基づいて検討を行うものである. その研究の性質上、とくに圧力を、定義に忠実にかつ正確に求めなければならない. 具体的には、第 3 節で述べるように、圧力を求める際に必要な運動量と分子間力の寄与を、個々の分子の速度と分子間力から直接求める. さらに、201.6 ns にわたる長時間平均として巨視的物理量を求め、統計誤差の影響をできる限り排除する.

2. 計 算 方 法

本研究では、気液二相系の全分子数 N 、全体積 V 、全エネルギー E を一定とする (NVE 一定) 分子動力学計算を行う. 系の温度 T は 85, 90, 95, 100, 105 K の 5 種類とし、液滴半径 (正確な定義は後述) はおおよそ 1 ~ 4 nm の範囲とする. また、比較のために、液滴半径が無限大の極限に相当する系として、蒸気相と平面の液膜からなる二相系についても同様の計算を行う.

分子の運動は Newton の運動方程式に従うとし、その分子間力ポテンシャルは 12-6 Lennard-Jones ポテ

ンシヤル

$$\phi(r_{ij}) = 4\epsilon \left\{ \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right\} \quad (1)$$

とする. ここで r_{ij} は分子 i と j の中心間距離であり、分子 i の位置ベクトルを $\mathbf{r}_i$ とすると $r_{ij} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$ と定義される. このとき両者に作用する分子間力の大きさは $F^{ij} = -d\phi/dr_{ij}$ で与えられる. これが正であれば斥力を、負であれば引力を表す. また、 ϵ と σ はポテンシャルパラメータである. 本研究ではアルゴンを対象物質とし、 $\epsilon/k = 119.8$ K (k は Boltzmann 定数) および $\sigma = 0.3405$ nm を用いる. なお、よく知られていることであるが、 ϵ と σ の数値を適切に取り替えることによって、他の単原子分子の運動に読み替えることが可能である.

分子間力の影響を打ち切るカットオフ距離 r_c は 1.5 nm ($= 4.4\sigma$) とする. 気液二相系の分子動力学計算の結果が r_c に依存することはよく知られているが、 $r_c = 4.4\sigma$ 程度であれば $r_c = \infty$ と比べても大きな差はない⁽⁷⁾. 運動方程式の時間積分には蛙跳び法を用い、時間ステップを 5 fs とする. 計算セルの形状は、図 1 に示すように、液滴に対しては立方体であるが、液膜に対しては細長い直方体である. 計算セルのすべての境界面に周期境界条件を課す. 計算セルの一辺の長さ L は、経験的な基準に基づいて液滴半径の数倍とする. 上記の計算パラメータ、すなわち、カットオフ距離、時間ステップ、計算セルサイズ、などの数値は、これらを変えた計算を行って、全エネルギー、並進運動量、液滴の密度や半径などが影響を受けないことを確認した結果として採用している. 系全体の並進運動量は常にゼロであるが、系の重心の座標は、周期境界条件のために時間とともにわずかに動く. そこで、液滴あるいは液膜の重心が計算セルの幾何中心と一致するように、適当な時間間隔ごとに全分子の空間配置を平行移動する. この操作は計算結果に全く影響を与えない.

本研究では、以下に述べるように、気液平衡状態の実現にもとくに注意を払っている. まず、実現したい系の温度と液滴の半径を決め、これに見合うように適当な初期状態の系を用意する. この系に対して、速度スケール法によって温度を制御しながら 100 ns 以上の時間をかけて平衡化計算を行う. その後、温度制御を行わずに、200 ns 以上の NVE 一定の計算を行い、気液平衡状態が実現されていることを確認する. この確認では、液滴半径や温度といった巨視的物理量が一定となり、系内の各小領域で速度分布関数が静止平衡分布 (静止 Maxwell 分布) となることなどを判断

Fig. 2 Schematic of pressure calculation: (a) contribution of molecular motion and (b) that of intermolecular force.

の基準とする。ここまでの予備計算の結果、気液平衡状態であると判断された系を本計算の初期状態として採用し、巨視的物理量を求めるための NVE 一定の計算を新たに 201.6 ns 行う。

図 1(a) は、温度 85 K におけるある大きさのナノ液滴と蒸気の気液平衡系の様子である。液滴の重心（計算セルの幾何中心）を原点とした球座標系 (r, θ, ϕ) を設定し、各巨視的物理量を、この座標系上の 201.6 ns の長時間平均として求める。得られる密度や圧力などの巨視的物理量の空間分布は、ほぼ球対称であることが確認できるので、時間平均に加えて θ と ϕ に関しても平均を行い、動径 r 方向の分布のみを考える。

一方、図 1(b) は同じ 85 K における平面液膜と蒸気の気液平衡系の様子である。計算条件はナノ液滴のそれに準ずる。平面液膜の系はすべて分子数 $N = 4000$ とし、温度 85, 90, 95, 100, 105 K の 5 種類とする。平面液膜の場合は、液膜の重心（計算セルの幾何中心）を原点として気液界面に垂直な方向を z 軸とする直交座標系 (x, y, z) を設定する。計算セルは x, y, z 方向の辺の長さ L_x, L_y, L_z を $L_x = L_y = 5$ nm, $L_z = 30$ nm とする直方体である。時間平均によって得られる巨視的物理量を x と y に関しても平均し、 z 方向の分布のみを考える。なお、平面液膜と蒸気の気液平衡状態に関する計算および結果のまとめ方は、Ishiyama ら^{(8) (9)} の分子動力学計算を参考とした。

3. 圧力の計算法

本研究では、圧力分布がとくに重要であるため、ここでその計算法の主要な部分について説明する。

一般に、ある面に作用する圧力は、その面の単位面積を単位時間に通過する分子がもつ運動量と、その面の単位面積を横切って一方から他方に作用する分子間力の和として定義される。本研究では、この定義に忠

実にしたがって、ある検査面に働く圧力 p_k を

$$p_k = \frac{1}{At} \sum_{i,t} m (\xi^i \cdot \mathbf{n}_k) + \frac{1}{A} \left\langle \sum_{ij} F^{ij} \frac{(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) \cdot \mathbf{n}_k}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \right\rangle_M \quad (2)$$

によって計算する。ここで、 A は検査面の面積、 $\mathbf{n}_k$ はその法線、 m は分子 1 個あたりの質量、 ξ^i は検査面を通過する分子 i の速度、 F^{ij} は検査面をはさんで相互作用する分子 i と j の分子間力の大きさである。右辺第 1 項の $\sum_{i,t}$ は、時間 t の間に検査面を通過するすべての分子 i についての和を意味する（図 2(a)）。検査面の分子の通過は 1 計算ステップ（5 fs）ごとに判定し、それを全計算時間 $t = 201.6$ ns にわたって調べる。右辺第 2 項の $\sum_{ij}$ は、ある時刻に検査面を横切る分子間力 F^{ij} についての和を意味する（図 2(b)）。さらに、括弧 $\langle \rangle_M$ は、そうしたサンプルをとる時刻が M 個あるとして、それらの平均をとるという意味である。液滴半径（定義は後述）が約 1.7 nm をこえる比較的大きな液滴では 10 計算ステップごとにサンプルを取り、 $M = 4.032 \times 10^6$ とするが、それよりも小さい液滴では液相圧力として中心部の精密な圧力が必要となるため、1 計算ステップごとにサンプルを取り、 $M = 4.032 \times 10^7$ とする。

式 (2) によって計算される圧力は、 $\mathbf{n}_k$ を r 方向にとると $r =$ 一定の面に作用する圧力 p_r を与え、 $\mathbf{n}_k$ を θ 方向（ ϕ 方向）にとると $\theta =$ 一定の面に作用する圧力 p_θ （ $\phi =$ 一定の面に作用する圧力 p_ϕ ）を与える。圧力といっても、界面近傍におけるその値は、等方な流体の静止状態の圧力と異なり、検査面の向きに依存する。

4. 結果と考察

表 1 にアルゴンのナノ液滴と蒸気の気液平衡状態の計算結果を、表 2 にはアルゴンの平面液膜と蒸気の気液平衡状態の計算結果を示す。表にある $R_S, R_m, \delta, \rho_\ell, \gamma_S$ などの変数の定義や説明は後に与える。ただし、 R_0 と Δ については付録を参照のこと。参考のために、気相における気体分子の平均自由行程⁽¹⁰⁾ $\ell = m/(\sqrt{2}\pi\sigma^2\rho_v)$ 、および、理想気体の近似の有効性の指標である圧縮係数 $p/(\rho_v RT)$ を表 1 と表 2 にあわせて示す。ここで、蒸気圧 p は液滴のときは $p = p_v$ 、平面液膜のときは $p = p_\infty$ とする。また、 ρ_v は気相密度、 R は気体定数である。なお、温度 T には多少のばらつきが認められるが、85, 90, 95, 100, 105 K の 5 種類に大きく分けて考えることとする。

Table 1 The parameters and numerical results of vapor-liquid equilibrium states of an argon nanodroplet and its vapor.

No.	T (K)	N	L	R_S	R_m	R_0	Δ	δ	ℓ	ρ_ℓ (kg/m ³)	ρ_v	p_ℓ	p_v (MPa)	γ_S (N/m)	$\frac{p_v}{\rho_v RT}$
					(nm)										
1	84.6	515	11.5	0.27	0.86	0.94	0.67	0.66	6.6	1379	19.33	11.9	0.303	0.0016	0.89
2	85.4	700	13.0	0.41	0.88	0.96	0.55	0.71	6.8	1371	18.83	12.3	0.298	0.0025	0.90
3	84.0	515	12.0	0.51	0.97	1.03	0.52	0.65	8.0	1407	16.07	15.9	0.254	0.0040	0.90
4	84.9	500	12.0	0.63	1.06	1.11	0.48	0.65	8.8	1414	14.55	16.7	0.234	0.0052	0.91
5	84.9	515	12.0	0.74	1.18	1.23	0.49	0.66	9.5	1421	13.42	18.8	0.219	0.0069	0.92
6	85.0	450	11.0	0.84	1.26	1.31	0.47	0.66	10.3	1430	12.46	17.7	0.205	0.0073	0.93
7	85.3	515	9.5	1.16	1.58	1.61	0.46	0.68	12.0	1428	10.72	16.2	0.177	0.0093	0.93
8	85.0	730	10.0	1.43	1.84	1.88	0.45	0.67	13.9	1429	9.19	14.8	0.154	0.0104	0.95
9	85.1	1000	10.5	1.70	2.09	2.12	0.42	0.72	14.9	1427	8.58	12.8	0.144	0.0107	0.95
10	85.0	2000	13.0	2.27	2.68	2.70	0.43	0.71	17.0	1420	7.55	10.6	0.126	0.0119	0.95
11	84.9	4000	16.5	2.99	3.40	3.42	0.43	0.71	18.9	1416	6.77	8.4	0.115	0.0124	0.96
12	84.8	8000	21.0	3.91	4.31	4.32	0.40	0.72	20.6	1412	6.21	6.6	0.106	0.0127	0.96
13	90.0	515	9.5	0.98	1.46	1.51	0.53	0.74	7.7	1401	16.61	16.2	0.283	0.0078	0.91
14	90.2	1737	18.0	1.08	1.53	1.58	0.50	0.74	8.1	1399	15.87	15.4	0.273	0.0081	0.92
15	90.0	730	10.0	1.32	1.76	1.81	0.48	0.73	8.9	1397	14.36	13.5	0.251	0.0088	0.93
16	90.1	1000	10.5	1.58	2.03	2.07	0.48	0.77	9.7	1395	13.26	12.4	0.234	0.0096	0.94
17	89.9	2000	13.0	2.17	2.62	2.65	0.48	0.78	11.0	1392	11.65	10.1	0.205	0.0107	0.94
18	90.0	4000	16.5	2.89	3.34	3.36	0.46	0.78	12.0	1385	10.65	7.9	0.190	0.0112	0.95
19	90.1	8000	21.0	3.78	4.23	4.24	0.47	0.79	12.8	1380	10.02	6.3	0.178	0.0116	0.95
20	94.5	515	9.5	0.66	1.17	1.24	0.59	0.78	4.7	1354	27.35	12.5	0.467	0.0040	0.86
21	94.9	730	10.0	1.11	1.63	1.68	0.58	0.81	5.9	1370	21.64	13.6	0.385	0.0073	0.90
22	94.8	1000	10.5	1.45	1.93	1.98	0.53	0.80	6.5	1366	19.62	11.8	0.350	0.0083	0.90
23	95.0	2000	13.0	2.09	2.52	2.56	0.47	0.87	7.3	1358	17.55	8.9	0.319	0.0089	0.92
24	95.2	4000	16.5	2.77	3.22	3.25	0.48	0.86	7.8	1352	16.38	7.3	0.300	0.0097	0.93
25	95.2	8000	21.0	3.67	4.10	4.12	0.45	0.86	8.4	1348	15.24	5.7	0.280	0.0099	0.93
26	99.4	730	10.0	0.80	1.33	1.42	0.62	0.89	3.9	1333	32.97	10.8	0.585	0.0041	0.85
27	99.9	1000	10.5	1.23	1.75	1.81	0.58	0.87	4.4	1331	29.27	10.7	0.534	0.0062	0.88
28	99.9	2000	13.0	1.87	2.38	2.42	0.55	0.88	5.1	1330	25.17	8.8	0.468	0.0078	0.89
29	99.9	4000	16.5	2.55	3.06	3.09	0.55	0.89	5.5	1322	23.21	7.2	0.435	0.0086	0.90
30	100.0	8000	21.0	3.39	3.90	3.93	0.54	0.91	5.9	1317	21.78	5.7	0.411	0.0090	0.91
31	105.6	1500	12.0	0.96	1.59	1.68	0.72	0.98	3.0	1289	43.30	10.2	0.793	0.0045	0.84
32	105.0	2000	13.0	1.53	2.09	2.15	0.62	0.97	3.5	1297	36.51	8.7	0.684	0.0061	0.86
33	105.1	4000	16.5	2.25	2.75	2.80	0.55	0.98	3.8	1290	33.49	6.7	0.636	0.0068	0.87
34	104.7	8000	21.0	2.99	3.58	3.61	0.63	0.98	4.2	1287	30.49	5.6	0.584	0.0075	0.88

図3～図6はナノ液滴の系における密度と圧力の r 方向の分布、図7と図8は平面液膜の系におけるそれらの z 方向の分布である。各 r または z における値は、その r または z を含む薄い球殻または薄層の内部の分子に関する時間平均として得られる。

表1に示された液滴よりも小さな液滴に関しては、分子数 N 、温度制御の時間間隔、計算セルサイズ、初期配置などをさまざまに変えて計算を試みたが、201.6 nsにわたって安定に持続し、かつ表面張力を定義できるような気液平衡状態を実現することはできなかった。このことから、各温度において、表1に示した最小半径の液滴が、安定に存在し得るナノ液滴のおおよその限界であると考えられる。長時間にわたって安定に存在し得るナノ液滴の限界を調べた研究は他にはない。

4.1 密度分布 図3～図8の密度分布のグラフにおいて、左側の密度が高い部分が液相、右側の密度

が低い部分が気相である。液相密度を ρ_ℓ 、気相密度を ρ_v とする。液相と気相にはさまれた密度と圧力が急激に変化する部分を遷移層という。密度分布における遷移層の位置と厚さを定量的に評価するために、文献⁽⁸⁾⁽⁹⁾にしたがって遷移層の中心位置 R_m および10-90厚さ δ を求め、あわせて表1と表2に示す。また、 R_0 と Z_0 は式(B.3)と式(B.4)から求めたGibbs分割面の位置である。

4.2 圧力分布 図3～図8に、 p_r, p_θ, p_ϕ （平面液膜では p_x, p_y, p_z ）を示す。以下では、 p_r （または p_z ）を法線圧力、 p_θ と p_ϕ （または p_x と p_y ）を接線圧力と呼ぶ（通常の流体力学における接線応力ではない）。遷移層の外側では、多少のばらつきはあるが、気液各相において法線圧力と接線圧力はほぼ等しい。よって、これらを、それぞれ、液相圧力 p_ℓ と気相圧力 p_v とする。表1に示した p_ℓ は、 $r=0$ で勾配がゼ

Table 2 The parameters and numerical results of vapor-liquid equilibrium states of an argon planar liquid film and its vapor. The values in parentheses are experimental ones⁽¹²⁾⁽¹³⁾.

T (K)	Z_S	Z_m	Z_0	Δ	δ	ℓ	ρ_ℓ (kg/m ³)	ρ_v	p_∞ (MPa)	γ_∞ (N/m)	$\frac{p_\infty}{\rho_v RT}$
84.9	3.44	3.78	3.77	0.33	0.64	26.9	1394	4.76	0.083 (0.079)	0.0136 (0.0131)	0.98
90.1	3.47	3.85	3.83	0.36	0.69	16.4	1362	7.81	0.141 (0.133)	0.0124 (0.0118)	0.96
95.1	3.51	3.90	3.89	0.38	0.76	10.6	1329	12.03	0.225 (0.213)	0.0111 (0.0106)	0.95
100.1	3.55	3.96	3.94	0.39	0.82	7.4	1297	17.40	0.338 (0.324)	0.0100 (0.0094)	0.93
104.8	3.56	4.00	3.99	0.42	0.89	5.2	1263	24.47	0.484 (0.472)	0.0088 (0.0082)	0.90

ロとなる3次スプライン補間から得られる $r=0$ における圧力であり、表1に示された p_v は、気相領域の圧力の空間平均値である。

これらの図から明らかなように、液滴の液相圧力 p_ℓ は表面張力のために気相のそれよりも大きい、平面液膜の場合は気相と液相の圧力は等しい。また、遷移層では、液滴と液膜いずれの場合も、接線圧力が負圧の極小値をもつ。さらに表1から、液滴の気相圧力 p_v には、温度を指定すると、液滴半径（後述の R_S ）が小さいほど大きくなる傾向があることが分かる。上記の定性的特徴はすべて、これまでの研究⁽⁴⁾と完全に一致する。

4.3 法線圧力の微分可能性 接線圧力 p_θ および p_ϕ を p_T と表す。過去の研究⁽⁴⁾⁽⁶⁾では、サンプル数の不足のために、分子動力学計算の結果から p_T を直接求めることができなかった。そこで、球座標系に自然な微小体積に関する力のつりあいの式

$$p_T = p_r + \frac{r}{2} \frac{dp_r}{dr} \quad (3)$$

が成り立つことを仮定し、これの右辺に計算から得られた p_r を代入することによって p_T を求めていた。しかしながら、式(3)がナノスケールで成り立つことは、まだ確認されていない。長時間平均によって定義される巨視的物理量が座標の連続関数となることはほぼ自明であるが、それが座標の微分可能な関数となることは必ずしも自明ではない。

図3～図6の圧力分布に示した実線は、本研究で得られた p_r の2次精度中心差分から求めた dp_r/dr を用いて式(3)から p_T を計算し、それらの離散点の間をスプライン曲線によって補間したものである。結果として、分子動力学計算で直接求めた接線圧力 p_θ および p_ϕ と、式(3)によって間接的に求めた接線圧力（実線）は完全に一致し、ナノスケールにおいて式(3)が有効であることが確認された。これは、 p_r を求めるために設定した球殻の厚さを小さくしても成立する。当然のことであるが、曲率半径が無大となる平面液膜には、式(3)は適用できない。

4.4 Laplaceの式と表面張力 次に、表面張力 γ_S および張力面の位置 R_S （または Z_S ）を圧力分布から求める。張力面とは表面張力が作用する面であり、本研究では張力面の位置 R_S を液滴半径と定義する。気液二相系が静止しているとき、 γ_S および R_S は、力のつりあいの式(4)と力のモーメントのつりあいの式(5)から決定される⁽²⁾⁽¹¹⁾：

$$\int_0^{R_S} p_\ell r dr + \int_{R_S}^{R_v} p_v r dr - \gamma_S R_S = \int_0^{R_v} p_T r dr \quad (4)$$

$$\int_0^{R_S} p_\ell r^2 dr + \int_{R_S}^{R_v} p_v r^2 dr - \gamma_S R_S^2 = \int_0^{R_v} p_T r^2 dr \quad (5)$$

ここで、 R_v は遷移層から十分に離れた気相側における任意の位置であり、気相において圧力が等方的 ($p_r = p_\theta = p_\phi$) となっていればどこでもよい。接線圧力 p_T には p_θ と p_ϕ のどちらを用いてもよいが、本研究では $p_T = (p_\theta + p_\phi)/2$ とする。積分計算には Simpson の公式を用いる。

一方、平面液膜の場合の表面張力 γ_∞ と張力面の位置 Z_S は次の2式

$$\int_0^{Z_S} p_\ell dz + \int_{Z_S}^{Z_v} p_v dz - \gamma_\infty = \int_0^{Z_v} p_T dz \quad (6)$$

$$\int_0^{Z_S} p_\ell z dz + \int_{Z_S}^{Z_v} p_v z dz - \gamma_\infty Z_S = \int_0^{Z_v} p_T z dz \quad (7)$$

によって決定される。なお、 Z_v の定義は前述した R_v のそれに準ずるものとし、 $p_T = (p_x + p_y)/2$ とする。

式(4)と式(5)から γ_S を消去すると、 R_S に関する3次方程式が得られる (p_ℓ と p_v が定数であることに注意)。その3つの解のうち正の実数となる解を R_S とし、 R_S を再び式(4)か式(5)に代入することで γ_S が決まる。しかし、すでに正当性が確認された式(3)を用いることで、 γ_S と R_S を以下のようにして決定できる。まず最初に、式(3)によって式(4)の右辺の p_T を消去して、よく知られた Laplace の式

$$p_\ell - p_v = \frac{2\gamma_S}{R_S} \quad (8)$$

Fig. 3 Profiles of (a) density and (b) pressure in the nanodroplet-vapor system at 85 K: $R_S = 2.99$ nm.

Fig. 4 Profiles of (a) density and (b) pressure in the nanodroplet-vapor system at 85 K: $R_S = 1.43$ nm.

Fig. 5 Profiles of (a) density and (b) pressure in the nanodroplet-vapor system at 105 K: $R_S = 2.99$ nm.

Fig. 6 Profiles of (a) density and (b) pressure in the nanodroplet-vapor system at 105 K: $R_S = 1.53$ nm.

を導出しておく。ここで重要なことは、式(4)は力のつりあいの式であって、これを利用することは議論に特別な仮定を持ち込むものではないということである。したがって、4.3節で行った式(3)の正当性の確認が、実質的に Laplace の式の成立の証明となっているのである。Laplace の式は熱力学的な観点からも導出可能であるが⁽²⁾、本研究では力学的な関係のみを用いて、同式のナノスケールにおける成立を示したといえる。

この節の議論に必要な唯一の前提条件は、液滴中心部分で法線圧力と接線圧力が等しいことである。

次に、式(3)を用いて式(5)の右辺の p_T を消去すると

$$R_S^3 = \frac{3}{p_l - p_v} \int_0^{R_v} r^2 (p_r - p_v) dr \quad (9)$$

が得られる。式(9)によって R_S を求め、その R_S を Laplace の式(8)に代入することで γ_S を決定できる。

Fig. 7 Profiles of (a) density and (b) pressure in the liquid film-vapor system at 85 K.

Fig. 8 Profiles of (a) density and (b) pressure in the liquid film-vapor system at 105 K.

Fig. 9 Vapor pressure as a function of droplet radius.

Fig. 10 Verification of Eq. (10).

実は、上述の R_S に関する 3 次方程式とは、式 (9) に他ならない。

表 1 に、以上のようにして得られた γ_S と R_S を示す。温度を指定したとき、液滴半径 R_S が小さいほど表面張力 γ_S が小さくなるのがわかる。

一方、平面の場合には式 (3) を用いることができないので、式 (6) と式 (7) から γ_∞ と Z_S を求める。その結果を表 2 に示す。高温になるほど表面張力 γ_S が小さくなる傾向が確認でき、それらは括弧内に示した実験値⁽¹²⁾⁽¹³⁾ と定量的な一致が見られる。

4.5 Kelvin の式の検討 図 9 に分子動力学計算によって得られた蒸気圧 p_v と Kelvin の式 (A.3) による p_v との比較を示す。Kelvin の式の計算に必要な表面張力 γ_S および平面液膜の蒸気圧 p_∞ と液相密度 ρ_l は、分子動力学計算による値を用いる。図 9 から、系の温度が高温の 105 K の場合と液滴半径が約 1.5 nm 以下の極めて小さな場合を除いて、Kelvin の式 (A.3) が本研究の計算結果とおおむね一致することが分かる。すなわち、ある程度大きなナノ液滴に対しては、熱力学的理論式である Kelvin の式が定量的に正しいこと

が確かめられた。

しかしながら、系の温度が高温の 105 K で $R_S \lesssim 3$ nm の場合と $R_S \lesssim 1.5$ nm 以下の極めて小さな液滴の場合には、明らかに定量的な一致は認められない。以下では、このことに関して考察をすすめ、ナノ液滴に熱力学を適用する困難を明らかにする。

式 (A.1) は気液各バルク相の化学ポテンシャルのつりあいから導かれる関係であり、Kelvin の式などに代表される相平衡系の熱力学理論の基礎式である。いま液滴半径の変化のみを考え、温度を固定 ($dT = 0$) した経路での準静的変化を考えると、式 (A.1) は

$$\frac{dp_\ell}{dp_v} = \frac{\rho_\ell}{\rho_v} \quad (10)$$

と変形できる。ただし、 $\rho_\ell = 1/v_\ell$, $\rho_v = 1/v_v$ を用いた。

式 (10) のナノ液滴に対する成立を調べる。図 10(a) に示した p_v に対する p_ℓ のグラフに 3 次関数をフィッティングする (実線)。このフィッティング関数の導関数が dp_ℓ/dp_v である。これを図 10(b) に示す p_v に対する ρ_ℓ/ρ_v のグラフに実線で重ね合わせる。図 10(b) から、 dp_ℓ/dp_v の実線と ρ_ℓ/ρ_v のプロットは $p_v \gtrsim 0.15$ MPa において大きくずれていることが分かる。したがって、この範囲において式 (10) は成り立たない。逆に、図 10(b) の ρ_ℓ/ρ_v に関数をフィッティングし (破線)、それを積分したものを図 10(a) に破線で示す。積分定数 C は、曲線が平面液膜の点 (0.083, 0.083) を通る条件から定まる。図 10(a) に示した破線も $p_v \gtrsim 0.15$ MPa において p_ℓ のプロットからずれる。液相圧力 p_ℓ のプロットには値のばらつきが見られるが、破線は単調増大であるのに対してプロットは上に凸であって、両者は定性的に異なる。なお、図 10 では、 p_v が大きいもののほど小さな半径をもつ液滴に対応している。 $p_v \gtrsim 0.15$ MPa が対応する液滴半径の範囲は $R_S \lesssim 1.5$ nm である。

以上のことより、温度 85 K のアルゴンのナノ液滴においては、 $R_S \lesssim 1.5$ nm において式 (10) すなわち式 (A.1) は成り立たない。ゆえに、Kelvin の式もこの範囲では成り立たない。この範囲では、式 (A.1) に基礎をおく熱力学理論は、Kelvin の式に限らず、すべて適用できない。

この結論に対する説明はいまだ得られていないが、液相 (液滴) を構成する分子数と遷移層 (気液界面) を構成する分子数が同程度であるときには、気液各バルク相の化学ポテンシャルだけでは議論が不十分となり、適切な方法で遷移層をも考慮する必要が生じるのではないかと予想される。

系の温度が 105 K の場合には、85 K の場合よりも大

Fig. 11 Surface tension as a function of droplet radius.

きな液滴において Kelvin の式が分子動力学計算と一致しなくなるが、図 5 と図 6 からわかるように、105 K の場合には 85 K の場合に比べて遷移層が厚く、そこに含まれる分子数も多い。このために、85 K の場合より大きな液滴において式 (10) が成り立たなくなるのものと考えられる。

4.6 Tolman の式の検討 付録 B にあるように、Tolman の式の本質は式 (B.5) ではなく式 (B.1) であるため、ここでは式 (B.1) について検討する。また、以降では便宜上、式 (B.1) を Tolman の式と呼称する。

図 11 に、温度 85 K および 105 K に関して、分子動力学計算による表面張力 γ_s と式 (B.1) を数値積分して得られる曲線を示す。数値積分には Runge-Kutta 法を用い、初期条件として十分大きな $R_S (=1$ m) と γ_∞ を与える。なお、式 (B.2) で定義される Tolman 長さ Δ の R_S に関する変化も考慮し、式 (B.2) に分子動力学計算から得られた値を代入して用いる。

図 11 に示された結果から、Tolman の式による表面張力は、分子動力学計算による表面張力 γ_s と定量的には明らかに一致しないことが分かる。4.5 節で見たように、 $R_S \approx 4$ nm では式 (A.1) は定量的に正しく、Tolman の式だけが分子動力学計算と一致しない。これに関する検討は今後の課題とする。

5. 結 言

温度 85 K から 105 K までのアルゴンのナノ液滴と蒸気の気液平衡状態に関する分子動力学計算を注意深く行い、以下の知見を得た：(i) R_S が 1 nm よりも小さいナノ液滴が長時間にわたって安定に存在し得る。その下限は 85 K においては 0.3 nm 程度である。(ii) 長時間平均として定義される法線圧力は座標の連続関

数であるだけでなく、微分可能ななめらかな関数である。この事実を用いて、力学的な議論だけを経由して、Laplace の式がナノ液滴に対しても成立することが示される。(iii) 半径 1 nm 程度のナノ液滴においては、気液平衡状態であっても、バルク気相とバルク液相の化学ポテンシャルはつりあわない。したがって、これを導出の根拠とする Kelvin の式も成立しない。これは、バルク液相を構成する分子数と遷移層内の分子数が同程度であることが原因であると予想される。(iv) Tolman の式による表面張力は、ナノ液滴においては、分子動力学計算の結果と明白な差異を示す。この理由の解明は今後の課題である。

今回、本研究では、気液平衡状態を気液二相系における重要な基礎と位置づけて、極めて微小なアルゴンのナノ液滴と蒸気の平衡系についての知見を明らかにした。今後はその知見をもとに、さらに工学的応用に近い系として、さまざまな非平衡系への研究の拡張を計画している。その取り組みのひとつとして、最近、著者らは真空中におかれたアルゴンのナノ液滴の蒸発について分子動力学計算を行い、ナノ液滴の気液界面における蒸発係数や蒸発流の速度分布関数などを調べている⁽¹⁴⁾⁽¹⁵⁾。

謝 辞

本研究の一部は、平成 20 年度文部科学省科学研究費基盤研究 (B) (17360074, 19360077) の補助を受けた。

付 録

付録 A. Kelvin の式 系を一成分二相系とし、液滴と蒸気の気液平衡状態について考える。熱力学によると平衡状態にある気相と液相が満たすべき条件は

$$-s_v dT + v_v dp_v = -s_\ell dT + v_\ell dp_\ell \quad (\text{A.1})$$

となる。ここで s は単位質量あたりのエントロピー、 T は系の温度、 v は比体積である。添字 v および ℓ は気相および液相における物理量を表す。いま、式 (8) の微分 $dp_\ell - dp_v = d(2\gamma_S/R_S)$ を用いて、式 (A.1) から dp_ℓ を消去すると

$$dp_v = \frac{s_v - s_\ell}{v_v - v_\ell} dT + \frac{v_\ell}{v_v - v_\ell} d\left(\frac{2\gamma_S}{R_S}\right) \quad (\text{A.2})$$

が得られる。式 (A.2) の右辺第 1 項は温度変化 dT の寄与を表し、第 2 項は液滴半径と表面張力の変化 $d(2\gamma_S/R_S)$ による寄与を表す。なお、気液界面が平面ならば R_S は無限大となるので、右辺には第 1 項のみが残り、式 (A.2) はよく知られた Clapeyron-Clausius の式に帰着する。

式 (A.2) において、 $v_v \gg v_\ell$ より $v_v - v_\ell \approx v_v$ と近似し、さらに気相を理想気体として状態方程式 $p_v v_v = RT$ を適用する。その上で、 v_ℓ の変化は無視できるとして、温度一定のもとで両辺を不定積分し、積分定数を気液界面が平面のとき ($R_S \rightarrow \infty$) の飽和蒸気圧 p_∞ を用いて定めると、Kelvin の式

$$p_v = p_\infty \exp\left(\frac{2\gamma_S}{\rho_\ell R T R_S}\right) \quad (\text{A.3})$$

が導出できる⁽²⁾。ただし、液相密度 ρ_ℓ を用いて $v_\ell = 1/\rho_\ell$ とした。

付録 B. Tolman の式 導出の詳細は Tolman の論文⁽³⁾に記されているので、ここでは議論に必要な要点のみを示す。さきほどの Kelvin の式と同様に、一成分二相系の液滴と蒸気の気液平衡状態について考える。このとき、表面張力 γ_S と液滴半径 R_S は以下の関係があることが Tolman によって示された。

$$\frac{1}{\gamma_S} \frac{d\gamma_S}{dR_S} = \frac{(2\Delta/R_S^2) \{1 + (\Delta/R_S) + \frac{1}{3}(\Delta/R_S)^2\}}{1 + (2\Delta/R_S) \{1 + (\Delta/R_S) + \frac{1}{3}(\Delta/R_S)^2\}} \quad (\text{B.1})$$

ここで、 Δ は Tolman 長さと呼ばれる量で

$$\Delta = R_0 - R_S \quad (\text{B.2})$$

と定義される。ただし、 R_0 は Gibbs 分割面と呼ばれる面の位置を表す。系が一辺 L の立方体で、全分子数 N が一定の場合、 R_0 は以下の関係式

$$mN = \frac{4}{3}\pi R_0^3 \rho_\ell + \left(L^3 - \frac{4}{3}\pi R_0^3\right) \rho_v \quad (\text{B.3})$$

から求められる⁽⁶⁾。Gibbs 分割面で液相と気相に二分すると、液相と気相の質量の和が系全体の質量と一致する。なお、平面液膜の Gibbs 分割面 Z_0 は

$$mN = 2\rho_\ell Z_0 L_x L_y + \rho_v (L_z - 2Z_0) L_x L_y \quad (\text{B.4})$$

から求められる。

式 (B.1) において (Δ/R_S) および $(\Delta/R_S)^2$ を 1 よりも十分に小さいとみなして、さらに Δ を一定と仮定して R_S で両辺を不定積分し、積分定数を平面 ($R_S \rightarrow \infty$) における表面張力 γ_∞ を用いて定めると

$$\gamma_S = \frac{\gamma_\infty}{1 + (2\Delta/R_S)} \quad (\text{B.5})$$

が得られる。一般に式 (B.5) は Tolman の式と呼ばれている。しかし、以上の過程から明らかのように、本質的な情報は式 (B.5) よりも式 (B.1) に含まれているため、本稿では式 (B.1) に関して検討を行う。

文 献

- (1) Thomson, W., On the Equilibrium of Vapour at a Curved Surface of Liquid, *Philosophical Magazine, Series 4*, Vol.42, No.282, (1871), pp.448–452.
- (2) Rowlinson, J. S. and Widom, B., *Molecular Theory of Capillarity*, (1982), Clarendon Press, Oxford.
- (3) Tolman, R. C., The Effect of Droplet Size on Surface Tension, *The Journal of Chemical Physics*, Vol.17, No.3, (1949), pp.333–337.
- (4) Thompson, S. M., Gubbins, K. E., Walton, J. P. R. B., Chantry, R. A. R., and Rowlinson, J. S., A Molecular Dynamics Study of Liquid Drops, *The Journal of Chemical Physics*, Vol.81, No.1, (1984), pp.530–542.
- (5) Vrabec, J., Kedia, G. K., Fuchs, G., and Hasse, H., Comprehensive Study of the Vapour–Liquid Coexistence of the Truncated and Shifted Lennard–Jones Fluid Including Planar and Spherical Interface Properties, *Molecular Physics*, Vol.104, No.9, (2006), pp.1509–1527.
- (6) Nijmeijer, M. J. P., Bruin, C., van Woerkom, A. B., Bakker, A. F., and van Leeuwen, J. M. J., Molecular dynamics of the surface tension of a drop, *The Journal of Chemical Physics*, Vol.96, No.1, (1992), pp.565–576.
- (7) Napari, I. and Laaksonen, A., The Effect of Potential Truncation on the Gas–Liquid Surface Tension of Planar Interfaces and Droplets, *The Journal of Chemical Physics*, Vol.114, No.13, (2001), pp.5796–5801.
- (8) Ishiyama, T., Yano, T., and Fujikawa, S., Molecular Dynamics Study of Kinetic Boundary Condition at an Interface between Argon Vapor and its Condensed Phase, *Physics of Fluids*, Vol.16, No.8, (2004), pp.2899–2906.
- (9) Ishiyama, T., Yano, T., and Fujikawa, S., Kinetic Boundary Condition at a vapor–liquid Interface, *Physical Review Letters*, Vol.95, 084504, (2005).
- (10) Sone, Y. and Aoki, K., *Molecular Gas Dynamics* (in Japanese), (1994), Asakura Syoten Co. Ltd.
- (11) Ono, S., *Surface Tension* (in Japanese), (1980), Kyoritsu Shuppan Co. Ltd.
- (12) Tegeler, Ch., Span, R. and Wagner, W., A New Equation of State for Argon Covering the Fluid Region for Temperatures From the Melting Line to 700 K at Pressures up to 1000 MPa, *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, Vol.28, No.3, (1999), pp.779–850.
- (13) Miller, Jr., J. W. and Yaws, C. L., Correlation constants for liquids; Surface tensions of liquids, *Chemical engineering*, Vol.83, No.23, (1976), pp.127–129.
- (14) Yaguchi, H., Yano, T., and Fujikawa, S., Molecular Dynamics Study of Evaporation of Nanodroplets, *Proceedings of the 6th International Conference on Multiphase Flow*, Leipzig, Germany, July 9–13, (2007).
- (15) Yaguchi, H., Yano, T., and Fujikawa, S., A Molecular Dynamics Study of Vapor Flow Induced by Evaporation from a Nano-Droplet, *Proceedings of the 7th JSME-KSME Thermal and Fluids Engineering Conference*, Sapporo, Japan, October 14–16, (2008).