

機学 *荻田章博 (東大工学)

機正 松本壮平 (東大工院)

伝正 丸山茂夫 (東大工)

伝正 庄司正弘 (東大工)

Molecular Dynamics Study of Surface Tension of a Liquid Droplet

A. Ogita*, S. Matsumoto, S. Maruyama, and M. Shoji

Dept. of Mech. Eng., The Univ. of Tokyo, Tokyo

Liquid droplets of argon surrounded by their vapor were simulated by molecular dynamics method. Temperature and size dependences of the nominal surface tension expressed by Laplace's equation were obtained from the equimolar radius and the pressure difference of liquid and vapor phase. Furthermore, exchanges of molecules between "liquid", "interface", and "vapor" phases were considered by following the history of instantaneous property of each molecule.

1. はじめに

液体とその蒸気による境界面に働く表面張力という概念は古くから工学的に重要であり、界面現象は沸騰や凝縮の核生成やキャピラリー対流の鍵を握る現象であるが、その物理的機構の理解は充分とはいいがたい。特に、ミクロスケールにおける現象を考える場合には、マクロ系で考えられる表面張力という物性値を単純に外挿して界面現象を理解することは困難となる。そこで、本研究では分子レベルでの表面現象の理解を進める第一歩として、分子動力学法により、周りの蒸気と平衡した微小な液滴をシミュレートした。形式的にラプラスの式によって計算される表面張力の液滴の大きさや温度に対する依存性を求め、ポテンシャルを与えられた分子の動力学から、表面張力が導かれる可能性を探るとともに、それぞれの分子の瞬時の属性を"液体"、"界面"、"蒸気"に分類し、各相間での分子の交換の様子を観察した。

2. 計算手法

分子動力学法によるシミュレーションの容易さを考え、次式のLennard-Jones 12-6ポテンシャルで表したアルゴン分子(原子)についての計算を行った。

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

ポテンシャルのパラメータは、 $\sigma = 3.40 \text{ \AA}$ 、 $\epsilon = 1.67 \times 10^{-21} \text{ J}$ とした。また、分子の運動方程式の数値解法としては最も簡単なVerlet法を用いて、数値積分の時間刻みは 0.05 ps とした。気相と液相との平衡状態を実現するまでの計算時間の短縮のためにやや複雑ではあるがFig. 1の方法を用いた。まず、主に蒸気部分となる状態を準備するために、面心立方格子のアルゴン固体を全方向周期境界条件とした立方体領域に配置し、目標温度 T

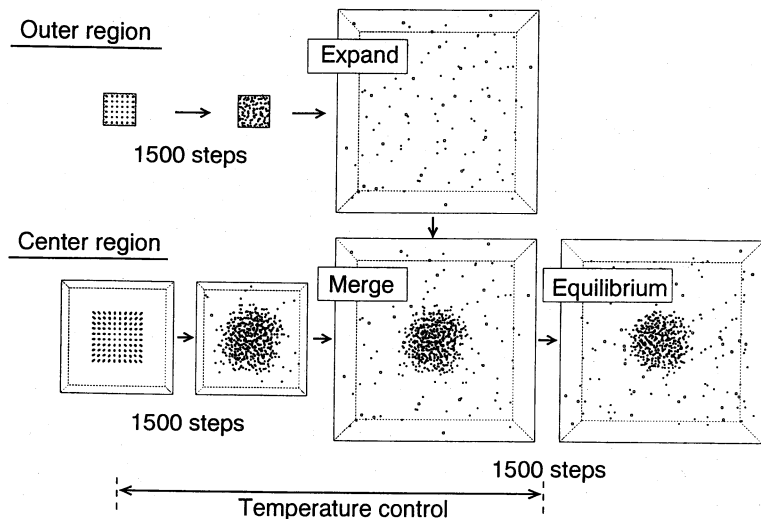


Fig. 1 Procedure to generate a droplet.

に対応する速度 $v = \sqrt{3k_B T / (Nm)}$ をランダムな方向で与えておよそ1500ステップの計算で緩和させ、これを分子の空間座標を拡大することで、目標温度での飽和密度となるように選んだ一辺 L の立方体に展開する。これとは別に、液滴部に相当する分子をアルゴン固体を計算領域の中心に配置し

て同様に緩和させ、先に準備した計算領域の中央に合成し、これと重なるまたは極近傍に位置する先の蒸気部の分子は削除する。この後、およそ1500ステップの計算によって、平衡状態の液滴を得る。このとき、最終的な緩和の途中までは50ステップおきに温度補正のための速度スケールングを行っている。以下の各種処理に供されるその後の4000ステップのシミュレーションは、体積と全エネルギーを一定とした系になり、平均温度は目標温度の±10%程度の範囲に保たれていた。なお、分子全体の重心が計算領域の中心となるように、ステップ毎に位置の補正を行った。計算条件はTable 1に示す。温度 T は、85, 90, 100 K の3通り [換算温度 T/T_c はそれぞれ、0.56, 0.60, 0.66]、分子個数 N は、上述の初期状態の合成のときに削除される分ではらつくがおおよそ、950, 1550, 2200個の3通りとし、これとともなって、後述の平衡液滴半径は20, 24, 28 Å となった。

3. 結果と考察

Fig. 2に温度90Kの場合の密度分布を示す。これは、重心から半径 r と $r+dr$ の球殻の中に含まれる分子の質量を球殻の体積で割ったものである。液滴の大きさによらず中心部ではほぼバルクの飽和液密度となり、十分外側ではほぼバルクの飽和蒸気密度と一致することが分かる。また、密度が徐々に変わる境界領域の幅は液滴のサイズによらず約10Å程度であることが分かる。ラプラスの式によって表面張力を計算するに当たり、この程度の小さな液滴では液滴半径の決め方が問題となる^(1,2)。本研究では次式で与えられる平衡半径 R_e を液滴の半径とした。

$$mN = \frac{4\pi}{3} R_e^3 \rho_l + \left[L^3 - \frac{4\pi}{3} R_e^3 \right] \rho_v \quad (2)$$

Irving-Kirkwoodの圧力テンソルを球対称系に拡張した手法⁽¹⁾によれば、任意の分子 i と j が半径 r の球面を通して及ぼし合う力より、以下の式で法線方向の圧力テンソル分布が求まる。

$$p(r) = k_B T \rho_l - \frac{1}{4\pi r^2} \sum_k f_k = k_B T \rho_l - \frac{1}{4\pi r^3} \sum_k |r_{ij}| \frac{1}{r_{ij}} \frac{d\phi(r_{ij})}{dr_{ij}} \quad (3)$$

Table 1. Survey of simulations. T: Temperature, R_e : Equimolar radius, N: Number of molecules, L: Size of calculation domain, ρ : Density, p: Pressure, σ : Surface tension

#	T (K)	R_e (Å)	N	L (Å)	ρ_l (kg/m ³)	ρ_v (kg/m ³)	P_l (MPa)	P_v (MPa)	σ (N/m)
1	85	20.06	958	116.8	1515	7.97	12.44	0.141	0.0123
2	90	20.60	946	98.8	1475	9.57	10.77	0.179	0.0109
3	100	20.47	917	75.2	1415	25.91	9.29	0.538	0.0090
4	85	23.98	1604	155.8	1528	4.92	12.48	0.087	0.0148
5	90	23.58	1592	131.7	1508	10.30	12.19	0.193	0.0141
6	100	24.24	1534	100.3	1442	16.74	7.35	0.348	0.0085
7	85	27.62	2269	155.8	1522	4.45	13.96	0.079	0.0192
8	90	27.53	2242	131.7	1502	8.04	13.27	0.150	0.0181
9	100	28.02	2168	100.3	1455	10.90	10.62	0.226	0.0146

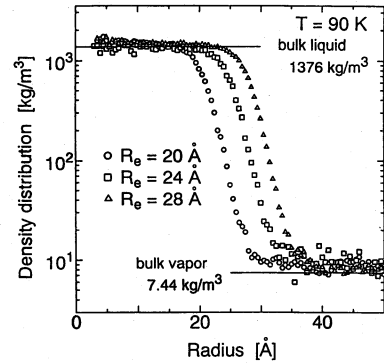


Fig. 2 Calculated density distribution of a droplet

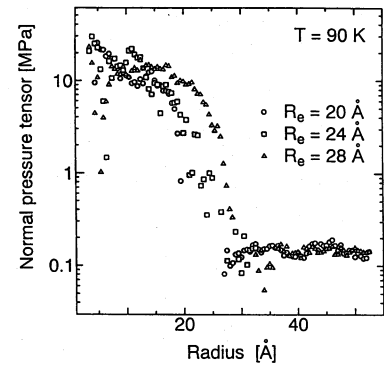


Fig. 3 Pressure distribution

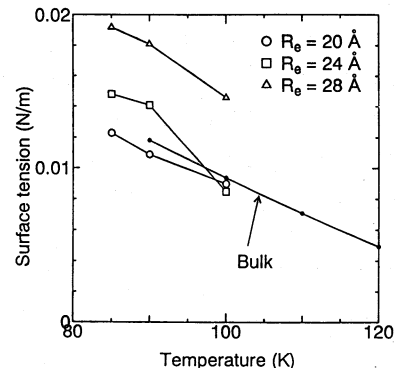


Fig. 4 Estimated surface tension

温度90Kの場合の圧力分布をFig. 3に示す。半径が小さい部分では関連する分子個数が少ないため、式(3)右辺第2項のばらつきが大きくなり圧力分布も相当にばらつく。蒸気相の圧力 p_v はFig. 3の十分に半径の大きい部分から容易に求まり、液相の圧力 p_l の値には相当の不確かさがあるがFig. 3でおおよそ一定値となる部分と考える。このようにして求めた表面張力 $\sigma = \frac{(p_l - p_v)R_e}{2}$ の温度依存性をFig. 4に示す。温度が高くなると表面張力が減少する様子が再現できている。液滴が大きくなった場合にはFig. 4中に示したマクロな物性値に漸近するはずであるが本研究の結果はこれと逆の傾向にあり、定量的な検討は困難であることが分かる。

液滴・蒸気界面に関する分子レベルでの検討の第一段階として、界面分子の特定を試みた。分類のための基準として、個々の分子に加わっている力の絶対値や、近傍分子数などに着目した。Fig. 5は、近傍分子数のヒストグラムである。近傍分子数は、個々の分子から距離 1.4σ (σ はポテンシャルパラメータ)以内にある分子数を7.5psの間平均して求めた。近傍分子数0および10付近の鋭いピークはそれぞれ蒸気相と液相に対応し、その間の黒い棒で示した緩やかなピークはほぼ界面分子に相当することが、分子分布の観察によって確認できる。Fig. 6は、紙面方向に 4\AA の厚さの領域のみについて、近傍分子数が2から7までの分子を黒丸で、それ以外の分子を白丸でプロットしたものである。選択された分子がおおよそ一層程度の界面を形成している様子がわかる。これらの観察から、半径方向密度分布から予想されるような分子の挙動が液相とも気相とも異なる厚さ 10\AA 程度の界面領域は瞬時には存在せず、むしろ僅かに液滴内と性質の異なる約一層の分子からなる界面が、瞬間的には球形からほど遠い幾何学形状をとりつつ、時間的にその形状を変えているという描写が現実に近いといえる(3)。

さらに、それぞれの分子が"液相"、"界面"、"蒸気相"の間をどのように遷移していくかを調べるため、Fig. 6に示す分子の中からいくつかを選び、75psの間の運動を追跡した。対象とした7個の分子の軌跡はFig. 6に示されている。Fig. 7はこれらの分子の近傍分子数の時間変化を示している。ただし、瞬間的な変動を取り除くための平滑化を施してある。界面分子に相当するものは近傍分子数の変動が比較的激しく、およそ10ps程度の時間スケールで振動的に変化している。ただし、相の間の遷移はあまり起こらず、75psの時間内では多くの分子は終始同じ状態に留まっていることが認められた。

参考文献

- (1) M. J. P. Nijmeijer, C. Bruin, A. B. van Woerkom, and A. F. Bakker, *J. Chem. Phys.* **96**, (1992), pp. 565.
- (2) S. M. Thompson and K. E. Gubbins, *J. Chem. Phys.* **81**, (1984), 530.
- (3) 松本・丸山・庄司・小竹, 第30回日本伝熱シンポジウム講演論文集, 掲載予定.

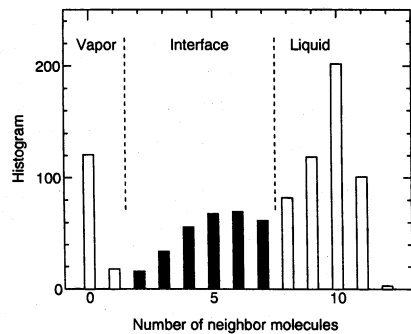


Fig. 5 Histogram of number of neighbor molecules

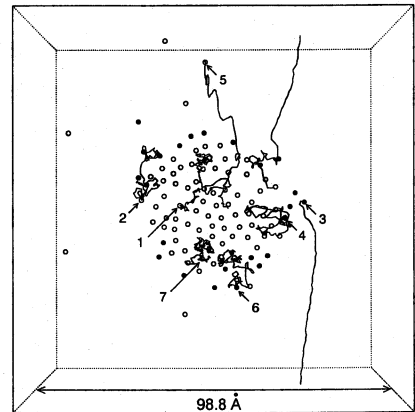


Fig. 6 Instantaneous view of selected interface

molecules

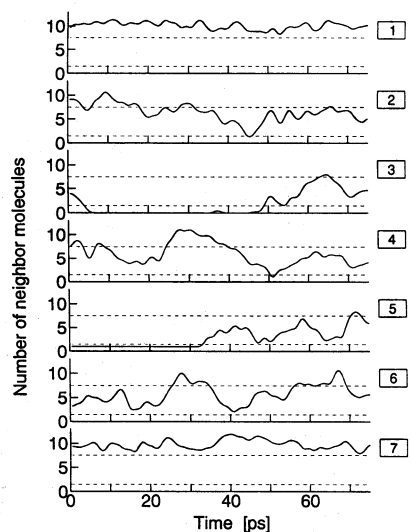


Fig. 7 Phase change of each molecule