

《解説》

# 分子動力学法による気液界面現象のシミュレーション —蒸発と凝縮のマイクロ機構に向けて—

*Simulation of Liquid-Vapor Interface by Molecular Dynamics Method  
—To Understand the Microscopic Mechanism of Evaporation and Condensation—*



- 1960年3月生まれ
- 1988年東京大学大学院博士課程修了。同大学助手、講師を経て、1993年より助教授。分子熱工学、熱流体工学、フラーレンなどの研究に従事
- 正員、東京大学工学部 (〒113 東京都文京区本郷7-3-1)

丸山 茂夫

Shigeo MARUYAMA

なにが分かるかを考察する。

## 1. はじめに

蒸発や凝縮などの相変化を伴う現象を扱う場合に、気液界面での分子レベルの理解は避けて通れない問題である。過冷却蒸気中の均一核生成現象、滴状凝縮における凝縮核生成現象や高熱流束沸騰における蒸発限界現象のように現象自体がマイクロな系は当然として、マクロな系においても気液界面が存在するとそこでの吸着や熱・物質輸送現象は界面での分子挙動が支配的な要因となる。このため、分子動力学法などの分子シミュレーションによって各種の気液界面現象を解明すべく研究が盛んになってきている。

現在のところ分子動力学法で計算できる分子数は数千から数万個が限界であり、扱える系は限られてしまう。このなかから具体的な気液界面の計算例を図1に示す。図1(a)は、一辺81Åの立方体の計算領域に864個のアルゴン分子を配置して温度100Kの微小な液滴を実現した計算例である<sup>(1)</sup>。この系については、表面張力などのマクロな物性値を求めるために、大規模な計算が以前より試みられている<sup>(2)(3)</sup>。図1(b)はより実用的な水分子の場合の液滴である<sup>(4)</sup>。アルゴン分子の場合と比べると分子間ポテンシャルが格段に複雑となるが、強い極性を持つ水分子独自の興味深い性質が現れる。図1(c)は、平面的な気液界面をシミュレートした例であり、図1(d)は、固体面上に接触する液滴をシミュレートした例である<sup>(5)</sup>。

以下、図1(a)に示すアルゴン液滴についてやや詳細に検討し、このようなシミュレーションで

## 2. 分子動力学法による計算の手法

アルゴンのような希ガス分子の間に働く分子間力は Lennard-Jones ポテンシャル

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

でよく近似できることが知られている。ここで、 $r$ は分子間距離、 $\sigma$ は分子の大きさ、 $\epsilon$ は分子間力の強さに対応するパラメータである。一般に、 $\sigma$ と $\epsilon$ で無次元化された Lennard-Jones 分子について計算を行うことができるが、ここでは直感的物理量との比較のためにアルゴン分子を想定し

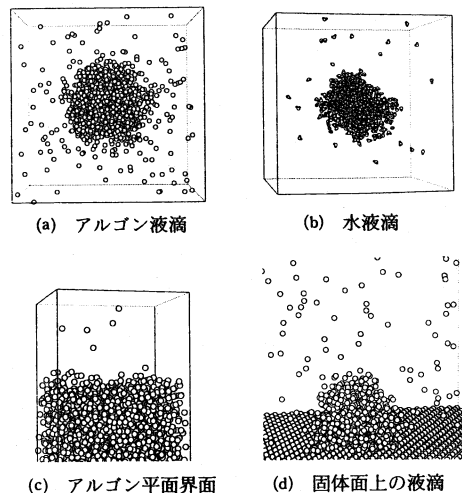


図1 分子動力学法による気液界面の計算例

て  $\sigma = 3.40 \text{ \AA}$ ,  $\epsilon = 1.67 \times 10^{-21} \text{ J}$  とする。

初期条件として、図 2(a) のように固体のアルゴン分子 (面心立方格子) を立方体領域の中央に配置し、それぞれの分子には目標温度に応じてランダムな方向の速度を与える。式 (1) の力が加わる質点 (分子) の運動方程式を数値積分することによって、系の時間進展が計算できる。図 2 に示した例では、最初の 50 ps の間は系の温度  $T$  が 90 K となるように強制的な温度制御を行っている。温度制御を終了し、およそ 50 ps を経て系が緩和すると、温度と「蒸気分子」の数がほぼ一定値に落ちつき、系が平衡に達したと考えられる [図 2(b)]。この場合は、その後の 100 ps のデータを記録して以降の各種計算に供している。また、この平衡状態を初期条件として再び適当な温度制御を行って異なる温度での平衡状態を実現することができる [図 2(c)]。

### 3. 平均的な気液界面

分子全体の重心を中心とする球殻に含まれる分子数を数えれば図 3 に示すような密度分布が得られる。中心部分の密度はバルク飽和液密度、周囲の密度はバルクの飽和蒸気密度にほぼ等しく、密度がなだらかに変化する部分が液滴の表面部分と考えられる。温度が高いほど密度のこう配が緩やかとなり、直感的なイメージとよく合う。

この程度の大きさの液滴について、蒸気圧、圧

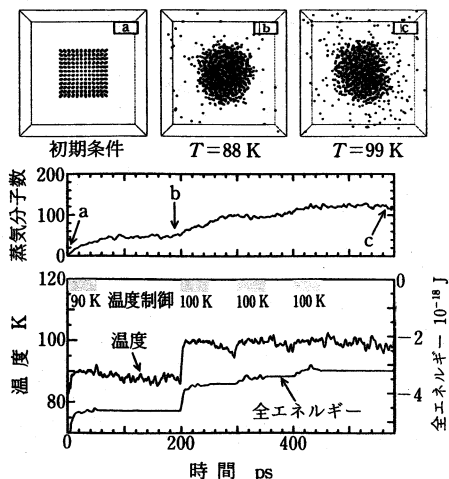


図 2 アルゴン液滴の生成

力分布、表面張力などを計算してみると、マクロな液滴に対して微小な液滴に関する補正を考慮する従来の理論の予測とおよそ一致する<sup>(1)</sup>。

### 4. 気液界面での分子の挙動

気液界面の特徴をそれを構成する分子の挙動に着目して考えて見よう。最初に、図 1(a) の液滴の重心を通る平面での  $3 \text{ \AA}$  のスライスを図 4 に示す。これを見ると少なくとも瞬間的には液体の分子と蒸気分子がはっきりと区別できそうである。そこで、それぞれの分子の近傍にある分子数 (短時間平均隣接分子数) を数えて、それぞれの分子を「液体」—白丸、「表面」—黒丸、「蒸気」—グレー—to に分類した<sup>(1)</sup>。瞬間的な気液界面は、いびつな形状のくっきりとした表面で表せることが分かる。

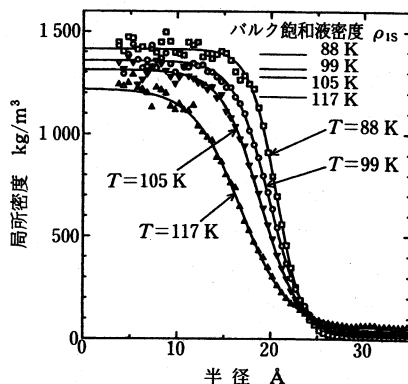


図 3 アルゴン液滴の密度分布

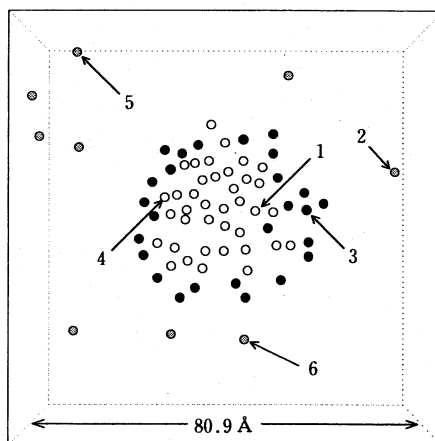


図 4 アルゴン液滴のスライスと分子の分類

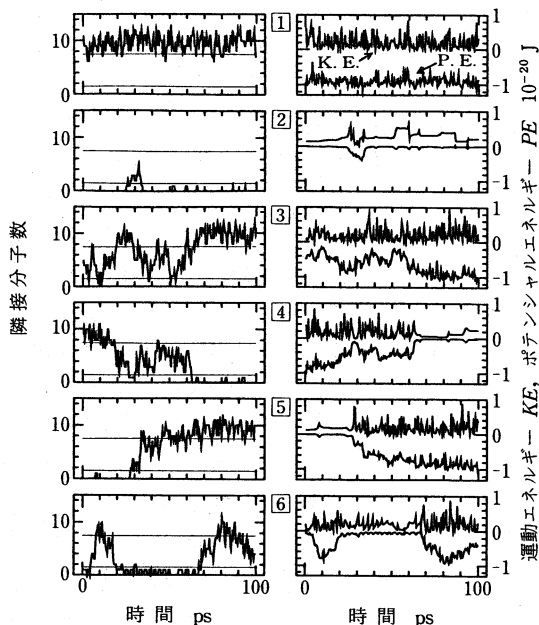


図 5 分子の挙動

個々の分子がどのような運動を行っているかの追跡を試みたのが図5である。図4の1から6の印を付けた分子についてその後100 psの状態を隣接分子数、運動エネルギー、ポテンシャルエネルギーの変化で表した。分子1は終始液滴の内部にあり、10個程度の隣接分子を持つとともに、一定した運動エネルギーとポテンシャルエネルギーを持つ。一方、分子2は逆に終始蒸気状態にあり、隣接分子数、ポテンシャルエネルギーともにおよそ0である。分子3は表面付近を放浪して、最終的には液滴の中心部に取り込まれた。分子4は、液状態から蒸気状態へ(分子レベルでの蒸発)、分子5は、蒸気状態から液状態へ変化(分子レベルでの凝縮)している。液滴が熱平衡状態にあるということはこれらの蒸発と凝縮が平均的

に同じ割合で繰り返されているということである。分子6は30~70 psの間で隣接分子数とポテンシャルエネルギーが周期的に変化している。これは、2量体(ダイマー)の一方であることが確認できた。

## 5. おわりに

分子動力学法によって、液滴や平面の気液界面の実用的なシミュレーションが可能となってきており、表面張力などのマクロな物性値を計算によって求めたり、実験的には取り扱いの困難なマイクロな液滴の性質を求めることもできる。さらに、物性値を計算するのみでなく、表面現象の分子レベルからの基礎的理解を深めることも可能であろう。今後さらに、水などの工学的に重要な系や蒸発や凝縮現象のように非平衡状態を扱う系もシミュレーションの対象となってくるであろう。

## 文 献

- (1) Maruyama, S., Matsumoto, S. and Ogita, A., Surface Phenomena of Molecular Clusters by Molecular Dynamics Method, *Therm. Sci. & Engng.*, 2-1 (1994), 77.
- (2) 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, *J. Chem. Phys.*, 81-1 (1984), 530.
- (3) Haye, M.J. and Bruin, C., Molecular Dynamics Study of the Curvature Correction to the Surface Tension, *J. Chem. Phys.*, 100-1 (1994), 556.
- (4) Matsumoto, S. and Maruyama, S., Far Infrared Spectrum of Water by Molecular Dynamics Method, *2nd JSME-KSME Thermal Engng. Conf.*, Kitakyushu, (1992), 3. 61.
- (5) 松本・猿渡・丸山, 固体表面に接触する液滴の分子シミュレーション, 第31回日本伝熱シンポジウム講演論文集, (1994).

(原稿受付 1994年2月15日)