

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)	伝正	小竹 進	(東大工)

A Molecular Dynamics Simulation of Surface Behaviors of a Water Droplet

S. Matsumoto*, S. Maruyama, M. Shoji and S. Kotake

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

A molecular dynamics simulation of a water droplet is performed using the ST2 model for the purpose of investigating the microscopic behaviors in the liquid-vapor interface. The instantaneous surface molecules are defined according to the number of neighbor molecules. The anisotropy of the local structures in the interface region and the orientation of the surface molecules are represented by the two-dimensional pair distribution functions. The influence of the local structures on the far infrared spectra of surface molecules is discussed.

1. はじめに

液体表面における表面張力や蒸発・凝縮現象などは、気液界面の微視的な構造や、その周辺の分子運動と深く関連している。水分子の場合は水素結合が存在するため、気液界面では分子が特定の配向をとる傾向があり、この影響で強い表面張力が発生すると考えられているが、実際の具体的な分子配向の状況を含めて、詳しくは不明な点が多い⁽¹⁾。

本研究では、水の気液界面領域の分子挙動を調べる目的で、水の液滴の分子動力学 (MD) シミュレーションを行った。筆者らは以前の研究⁽²⁾で、約 200 個の水分子からなる液状のクラスターが、瞬時にはかなりはっきりした表面を持ち、近傍分子数に基づいてほぼ一層の表面分子を識別できることを示した。本報では、近傍分子数を狭義の液体表面に対する深さを表す指標と考え、これに伴って分子をとりまく局所的な構造がどのように変化しているかを調べた。同時に、分子内の酸素原子に対する水素原子の位置の偏りなどから、表面配向の機構を考察した。また、遠赤外線吸収スペクトルとの対応を調べることで、分子運動と局所構造の関連を示した。

2. 液滴のシミュレーション

MD では水分子を Stillinger-Rahman⁽³⁾ の ST2 モデルで表した。これは水分子を、正四面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表現する経験的モデルであり、酸素原子間には Lennard-Jones ポテンシャル、電荷間には Coulomb ポテンシャルを考へることによって、水素結合を含む分子間相互作用が模擬されている。

分子数 512 個で、平均温度 333 K と 384 K の二つの条件の計算を行った。前報の計算とほぼ同様に、周期境界を持つ立方体の領域内に置かれた結晶を初期条件として、温度制御を含む平衡待ちの期間を経て、蒸気と平衡状態にある液滴を生成した。MD の時間刻みは 1 fs であり、20 ps にわたって平衡状態における分子の軌跡や双極子モーメントの変動を記録した。

この期間を平均して得られた半径方向密度分布および圧力分布を、それぞれ Fig.1 と Fig.2 に示す。Fig.1 は二つの温度に対する結果であり、実線は tanh 関数によるフィットを表す。いずれも半径ほぼ 10~20 Å の範囲が界面領域となっており、中心側はバルク液相、外側はバルク蒸気相の飽和密度に近い値となっている。圧力は Irving-Kirkwood の定義⁽⁴⁾に基づく圧力テンソルの法線成分 p_N として求めた。 p_N は、 $p_N = p_K + p_U$ のように二つの成分に分けて考えられる。ここで、 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。Fig.2 は温度 384 K の場合の各項のプロファイルを示している。 p_U の計算に伴う大きな誤差のため、 p_N の精度を上げることは難しいが、気液圧力差から求めた表面張力の値は、巨視的な系の飽和状態の物性値とオーダー的に一致する。計算された蒸気および液の密度、圧力、表面張力等の結果を Table 1 に示す。

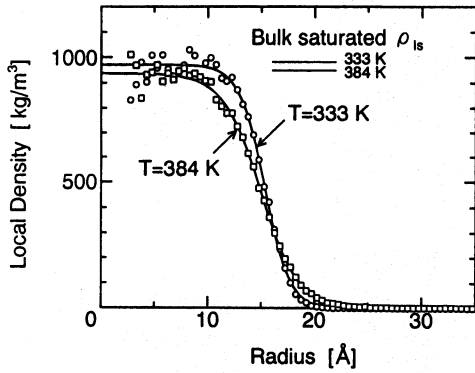


Fig.1 Density profiles of the water droplets compared with the bulk saturated liquid density.

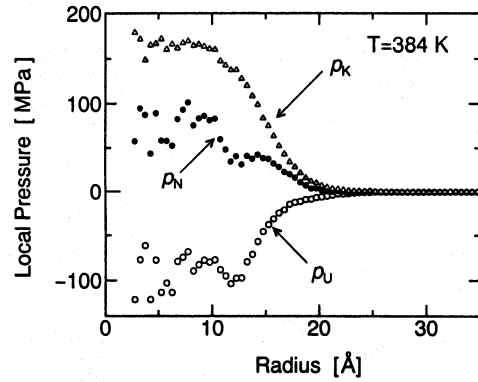


Fig.2 Pressure profiles of the water droplet (384 K): normal component of the pressure tensor p_N , kinetic term p_K and interaction term p_U .

Table 1. Equilibrium properties of the simulated water droplets.

T [K]	R_d [Å]	ρ_t [kg/m ³]	ρ_v [kg/m ³]	p_t [MPa]	p_v [MPa]	γ [N/m]
332.9	15.5	972	0.1	65	0.02	0.0504
384.3	15.5	938	1.4	70	0.30	0.0540

3. 表面分子の挙動

分子の運動を可視化し、平均操作が行われる以前の液滴表面を観察すると、気液間の密度変化が不連続に近いことがわかる。したがって、各分子を中心とした適当な検査体積に入る分子数を近傍分子数 Nn と定義すれば、バルク相と表面で特徴的な値をとると予想される。この考えに基づいて、前報と同様に表面分子の分類を行った。結果の例を Fig.3 に示す。検査体積の半径は 1.4σ (σ は L-J ポテンシャルの距離のパラメータ) とし、 Nn は瞬時値に対して 2 ps の平滑化を行うことによりノイズを除いている。このとき、 Nn の値はほぼ 0 から 12 までの範囲となり、液滴中の位置との対応から 3 ~ 7 を表面分子と判断した。 Nn の定義にはいくらか任意性があるものの、表面分子では瞬時の表面の凹凸に応じた値になっていると考えられる。そこで、界面における局所的な構造の変化を Nn の値と結び付けて議論することを企てた。

バルク相の場合、分子の周囲の局所構造を表すのに二体相関関数がよく使われるが、ここでは表面での局所構造の非等方性を表現するため、Fig.4 に示すような r_n ベクトルに関して軸対称な二次元座標系による二体分布を求めた。Fig.5 は 333 K の条件の計算から得られた酸素-酸素間の二体分布であり、 $Nn=4,6,8,10$ のものについて、高低と等高線で局所数密度を表している。中心を囲む環状のピークは水素結合で引き寄せられた分子の酸素原子が作るもので、その方向の構造がバルク液相とほぼ等しいことを意味している。また表面分子では液相構造を示す領域が強く偏っていることから、きわめて非等方的な場に置かれていることがわかる。

Fig.6 は同じ条件の酸素-水素間、Fig.7 は酸素-仮想負電荷間の二体分布である。中心付近の強いピークは酸素原子と同一分子に属する水素原子および負電荷の分布を表しており、その偏りから分子の配向に関する情報が得られる。 $Nn=4$ では蒸気側に鋭いピークがあり、 $Nn=8$ では逆に液側にわずかながらピークが認められる。これ

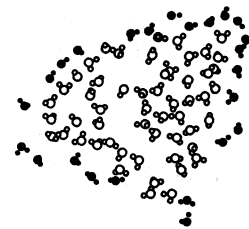


Fig.3 A slice view of the simulated water droplet (the surface molecules are denoted as the dark symbols).

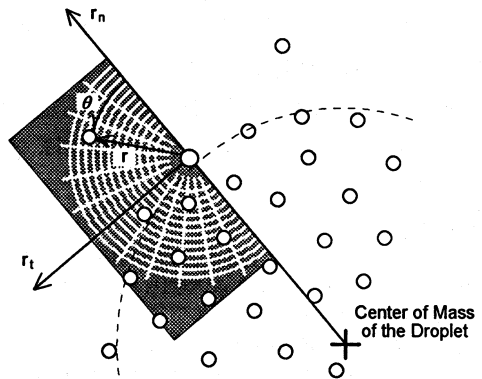


Fig.4 Coordinate system for the definition of the two-dimensional pair distribution functions.

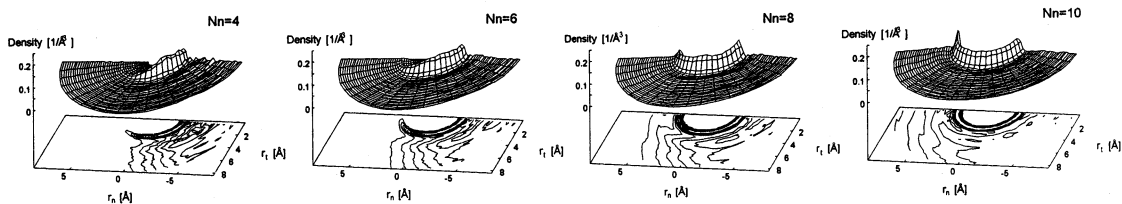


Fig.5 Oxygen to oxygen pair distribution functions for 333 K ($Nn=4,6,8,10$).

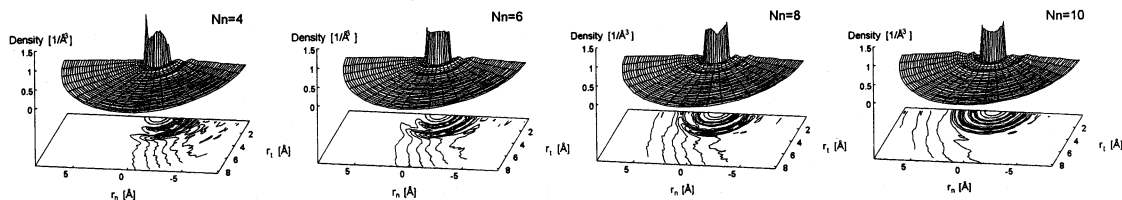


Fig.6 Oxygen to hydrogen pair distribution functions for 333 K ($Nn=4,6,8,10$).

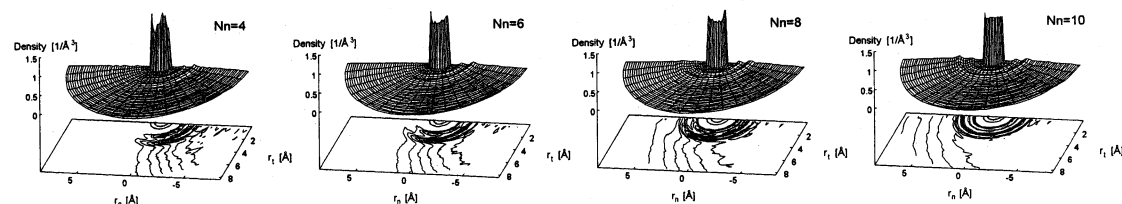


Fig.7 Oxygen to the imaginary-negative-charge pair distribution functions for 333 K ($Nn=4,6,8,10$).

ら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いる。この傾向は、高温の条件ではあまり顕著ではない。

次に Nn の値による遠赤外線吸収スペクトルの変化を調べた。遠赤外線スペクトルは吸収断面積として、双極子モーメントのパワースペクトルから計算される⁽⁵⁾。双極子モーメントの変動に結び付く分子の回転や分子間振動はスペクトルに反映され、その特性を知ることができる。Fig.8 は Fig.5 に対応する表面分子について計算された遠赤外線スペクトルを、二体分布の等高線とともに示したものである。波数 50 cm^{-1} 付近と、 $300 \sim 900 \text{ cm}^{-1}$ の広い範囲に主要な吸収があり、特に後者では Nn の増加に伴って高振動数側にシフトしている。これは稜動 (libration) と呼ばれる分子間振動と考えられるが、分子の周囲の構造によって特性的な振動数が異なってくることがわかる。

参考文献

- (1) R.M.Townsend and S.A.Rice, *J.Chem.Phys.*, **94**, 2207(1991).
- (2) 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, 955(1993).
- (3) F.H.Stillinger and A.Rahman, *J.Chem.Phys.*, **60**, 1545(1974).
- (4) S.M.Thompson et al., *J.Chem.Phys.*, **81**, 530(1984)
- (5) R.G.Gordon, *Advan.Magn.Reson.* **3**, 1(1968).

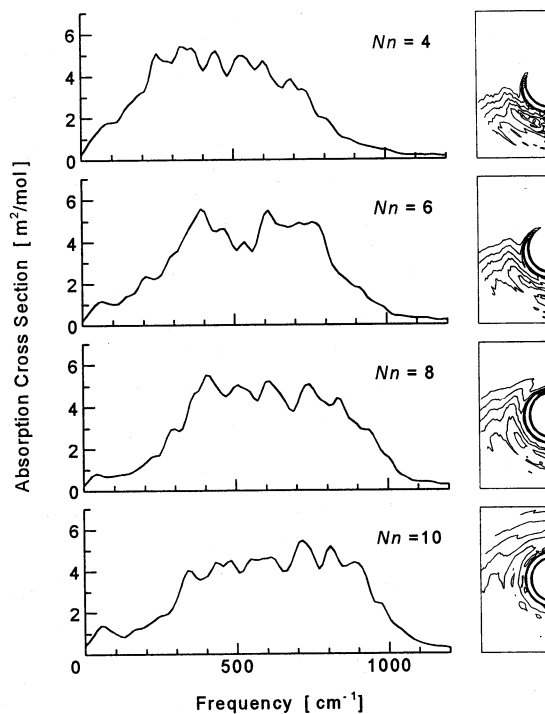


Fig.8 Far infrared spectra for the molecules with various Nn (333 K). The contours are corresponding to those in Fig.5.