

不均一核生成の分子動力学シミュレーション

1. はじめに

不均一核生成は日常生活のみならずさまざまな製品の製造プロセスやエアロゾル成長に関する環境科学などに幅広く応用例を持つ身近な現象である。核生成の根幹となる最小のクラスター(臨界核)のサイズは過飽和条件によってナノスケールまで小さくなる場合がある。分子動力学法(MD法)は小さなスケールを実時間に観測できる理想的な方法であり、MD法を用いた多くの研究が行われてきた⁽¹⁾。本研究では、球形と立方体形の多原子(固体)の核種が過飽和気体に混合された系における、不均一核生成現象のシミュレーション結果を紹介する。図1は完全濡れ状態の立方体形核種から不均一核生成が起きる様子を示した断面図である。シミュレーション技法の詳細は引用する論文に掲載されている⁽²⁾⁽³⁾。

2. 均一と不均一現象の混合

過飽和度の高い系では、核種の周辺に凝縮が起ると同時に、核種から離れたところでも均一核生成が起こることが観測された。ある数(n)より多くの分子数を持つクラスター数の経時変化により核生成が2段階で起こることが確認された(図2)。クラスター数の最初の飛び上がり(破線の円)は核種の周辺の不均一核生成によって発生し、次の増加(実線の円)は均一核生成によって発生した結果である。ここで、均一核生成速度とは単位時間・単位体積当たりのクラスターの生成数であり、不均一核生成速度とは単位時間・単位面積当たりの核種に吸着した分子数である。二つの現象を分けて解析した。

核種から離れた地点で形成されるクラスターの均一核生成速度は核種のサイズに依存せず、系の過飽和度(S)のみに依存した。一方、核種の表面で形成されるクラスターの不均一核生成速度は過飽和度ではなくサイズ(核種を構成する分子数)に依存し、サイズが小さいほど高くなることを確認された。核生成速度の計算には先行研究の方

法⁽¹⁾を用いた。

3. 形状効果

核種の形状が不均一核生成速度(J)に与える効果を検証するため、本研究では球と立方体の核種を用いた場合の核生成速度を比較した。図3に球・立方体形におけるそれぞれの不均一核生成速度 J_{cub} および J_{sph} を示した。右の縦軸は $J_{\text{cub}}/J_{\text{sph}}$ の対数を示し、この図から、核種の形状を比較した際、立方体の方が球よりも10倍速く成長することが確認された。このように、核種の周辺の不均一核生成において、形状効果の存在が確認された。さらに、高い曲率を持つ核種は遅く成長することがシミュレーションによって検証された。この結果はケルビン効果と一致する⁽³⁾。

4. 表面拡散

続いて、核種の表面に吸着した分子の表面拡散現象に関する結果を示す。ここでは、ホッピングと脱離の2種類の事象に注目した。脱離とは、ある時刻に表面に存在していた分子が次の時刻で表面から離れる現象を指す。ホッピングとは、核種自体の表面にある分子による格子を基準にした場合、表面に吸着していた分子の位置が次の時刻で変わることである。本研究では、核種の形状が球と立方体両方の場合において、ホッピングが脱離より多いことが確認された。両形の現象の差を解析したところ、球形の方が立方体形より表面拡散が活発であることが確認され、このことは脱離でも同様であった。以上より、凝縮現象を考える際、吸着速度だけでなく核種の形状による脱離速度の差異も考慮しなければならないことが明らかとなった。

5. おわりに

本研究では分子動力学法を用いて不均一核生成現象に関する結果を示した。Lennard-Jonesポテンシャルのみを用いた本研究から得られた知見は、タンパク質やポリマなどのvan der Waals相互作用が重要な分子にも適用できると考えられる。現在は棒状とナ

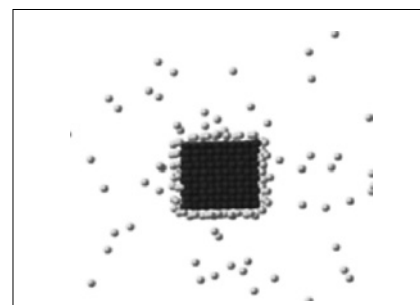


図1 立方体形核種の不均一核生成⁽³⁾
1辺の長さは1.7nm弱

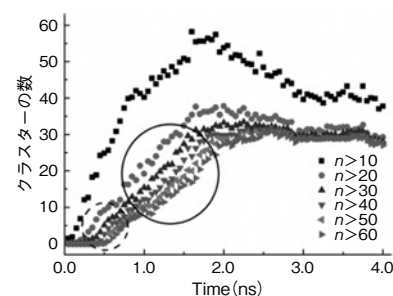


図2 大きさによるクラスター数の経時変化⁽²⁾

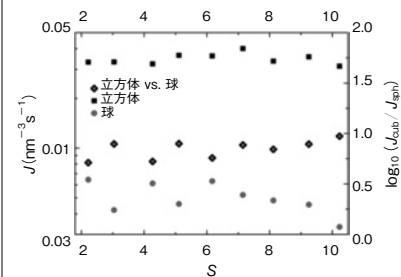


図3 球と立方体の核種の核生成速度の比較(核種の表面積は球が5%大きい)⁽³⁾

ノチューブの形の不均一核生成に関しても研究を進めている。

(原稿受付 2014年11月25日)

[徐 東郁 慶應義塾大学]

●文献

- (1) Yasuoka, K. and Matsumoto, M., Molecular Dynamics of Homogeneous Nucleation in Vapor Phase I: Lennard-Jones fluid, *J. Chem. Phys.*, **109** (1998), 8451-8462.
- (2) Suh, D. and Yasuoka, K., Nanoparticle Growth Analysis by Molecular Dynamics: Spherical Seed, *J. Phys. Chem. B*, **115** (2011), 10631.
- (3) Suh, D. and Yasuoka, K., Nanoparticle Growth Analysis by Molecular Dynamics: Cubic Seed, *J. Phys. Chem. B*, **116** (2012), 14637.