

(第13回) 2017年度・研究助成報告

研究題名	固体表面間の毛管架橋力の統一的理解とその予測手法の開発
研究期間	2017年4月1日～2019年3月31日
研究機関・所属 研究者名	福岡大学・工学部 化学システム工学科 新戸 浩幸

1. 2017(2018)年度研究成果の概要

本研究では、計算効率の高い不均質流体系の密度汎関数理論(Density functional theory, DFT)を毛管現象に適用し、バルク液体の熱力学的状態が液架橋引力(気体中の濡れ性固体表面間に働く長距離性引力)および疎液性引力(液体中の非濡れ性固体表面間に働く長距離性引力)の発現距離にどのように影響するのかを明らかにした。

2. 助成期間内での研究成果の概要

1. はじめに

気相中または液相中における粒子どうしの凝集・分散、表面・界面への粒子の付着・脱着などの現象は工業プロセス中で広く見られるため、この支配因子である粒子/媒体界面の微細構造と表面間力を理解することは極めて重要となる。1980年代から今日に至るまで、表面間力測定装置(SFA)と原子間力顕微鏡(AFM)を用いた直接観測、および分子シミュレーションなどを用いた理論解析の双方によって、種々の溶液系(電解質、界面活性剤、高分子などが溶解)での界面微細構造と表面間力が分子レベルで明らかになりつつある。

しかし、液体中の疎液性表面間に働く長距離性引力の起源については、多くの実験・理論研究者による努力にも関わらず、未だに最終的な決着には至っていない。今日までの実験研究報告により、「真の疎液性引力」は、ナノバブルの架橋によらない引力で、van der Waals 力よりも長距離(約10 nm)で働くことが知られている。

本研究では、分子シミュレーションよりも遙かに計算効率の高い密度汎関数理論(DFT)を毛管現象に適用し、バルク液体の熱力学的状態が液架橋引力および疎液性引力の発現距離にどのように影響するのかを明らかにし、これらの毛管架橋力を分子レベルで統一的理解することを目指した。

2 研究方法

2.1 モデル系

Fig. 1 に示すように、距離 H だけ離れた2つの固体壁面（表面積 A ）の間に、液体状態の分子集団が存在する系を考える。分子間相互作用力のごく単純なモデルとして、Lennard-Jones (LJ)ポテンシャル

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

を用いた。ここで、 σ は分子直径、 ϵ は相互作用エネルギーを表すパラメータであり、カットオフ距離 $r_c = 5\sigma$ と設定した。分子-壁面間の相互作用力として、Steele (10-4-3)ポテンシャル

$$\psi(z) = 2\pi\epsilon\chi \left[\frac{2}{5} \left(\frac{\sigma}{z} \right)^{10} - \left(\frac{\sigma}{z} \right)^4 - \frac{\sigma^4}{3\Delta(z+0.61\Delta)^3} \right] \quad (2)$$

を用いた。ここで、 z は壁面からの分子の垂直距離、 χ は親液度を表し、 $\Delta = \sigma\sqrt{2}$ である。

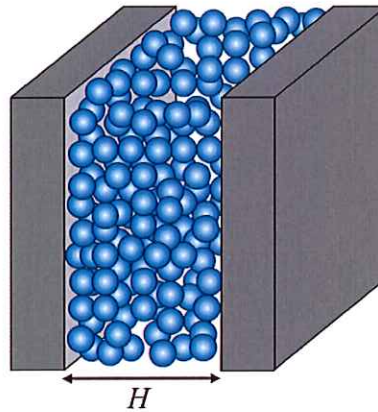


Fig. 1 Model system for DFT calculation.

2.2 不均一流体の密度汎関数理論 (DFT)

Fig. 1 に示した系において、2壁面は外側を開いており、2壁面間の流体はバルク流体と接触していると仮定する。このような系では、温度 T 、体積 V 、および化学ポテンシャル μ が一定のグランドカノニカル集団として、壁面間という制限空間内の流体を扱えばよい。DFTにおいて、このような不均一流体のグランドポテンシャル Ω は、制限空間内の位置 \mathbf{r} における局所密度 $\rho(\mathbf{r})$ の汎関数によって記述される：

$$\Omega[\rho(\mathbf{r})] = F[\rho(\mathbf{r})] + \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) [V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) - \mu] \quad (3)$$

ここで、 $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$ は制限空間内の位置 \mathbf{r} に存在する分子が受ける外部ポテンシャル (分子-固体間相互作用ポテンシャル) を表す。 $F[\rho(\mathbf{r})]$ は、ヘルムホルツ自由エネルギー

$$F[\rho(\mathbf{r})] = F_{\text{hs}}[\rho(\mathbf{r}); d] + \frac{1}{2} \iint d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \rho(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}') \Phi_{\text{att}}(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) \quad (4)$$

を表す。 $F_{\text{hs}}[\rho(\mathbf{r}); d]$ は剛体球 (hard sphere) 流体の自由エネルギー汎関数、 d は剛体球の直径、 $\Phi_{\text{att}}(r)$ は分子の2体間相互作用における引力項を表す。ここでは、この引力項として

$$\Phi_{\text{att}}(r) = \begin{cases} -\varepsilon, & r < r_m = 2^{1/6} \sigma \\ \phi(r), & r_m \leq r \leq r_c \\ 0, & r_c < r \end{cases} \quad (5)$$

のような LJ ポテンシャルに類似した Weeks-Chandler-Andersen (WCA)ポテンシャルを用いる。本研究では、Tarazona らによる weighted density approximation (WDA) を基礎とした DFT を用いた。

熱力学的平衡状態にある制限空間内流体の局所密度プロファイル $\rho(\mathbf{r})$ は、式(3)のグランドポテンシャル $\Omega[\rho(\mathbf{r})]$ が最小、すなわち

$$\frac{\delta \Omega[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})} = 0 \quad (6)$$

となるように求められる。このような平衡状態のグランドポテンシャル $\Omega_{\text{eq}}[\rho(\mathbf{r})]$ は、系の自由エネルギーと一致する。

Fig. 1 に示した系に対する DFT は、壁面に垂直な位置 z のみに依存する局所密度 $\rho(z)$ を変数とする一次元問題として、定式化される。距離 H だけ離れた壁面間に働く単位面積あたりの力、すなわち圧力 $P_{\text{net}}(H)$ を

$$P_{\text{net}}(H) = P_{zz}(H) - P_{zz}(\infty) \quad (7)$$

によって求めた。ここで

$$P_{zz}(H) = -\frac{1}{2} \int_0^H dz \rho(z) \cdot \frac{dV_{\text{ext}}(z)}{dz} \quad (8)$$

$$V_{\text{ext}}(z) = \psi(z) + \psi(H - z) \quad (9)$$

である。壁面間の直接相互作用力は、本研究では考慮されていない。

2.3 計算条件

壁面間の流体と接触しているバルク流体の熱力学的状態として、気液共存線近傍にある気体または液体に設定した。温度を $T^* (= k_B T / \epsilon) = 0.8$ と固定し、液相密度を $\rho^*_{\text{bulk}} (= \rho_{\text{bulk}} \sigma^3) = 0.0039 - 0.0040$ 、液相密度を $\rho^*_{\text{bulk}} = 0.803 - 0.820$ の範囲でそれぞれ変化させた (Fig. 2 を参照)。親液性を $\chi = 0.5$ および $\chi = 0.1$ と設定することによって、親液性および疎液性の壁面を表現した。

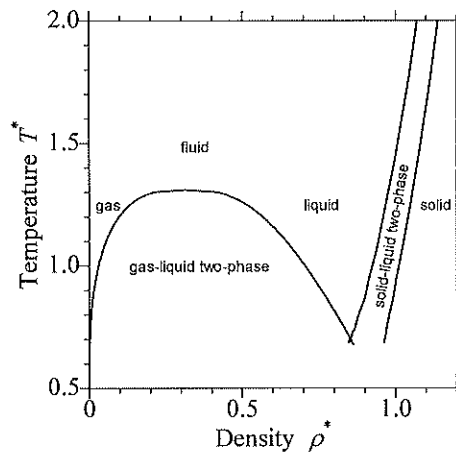


Fig. 2 The Lennard-Jones phase diagram in the $T-\rho$ plane.

3. 結果

3.1 気体中の親液性表面間の相互作用力

Fig. 3 左に示すように、バルク気体と平衡状態にある制限空間内気体および液体のグランドポテンシャルを、壁面間距離に対して、それぞれ計算した。より低いグランドポテンシャルを与える状態 (液体または気体) が実現される。このため、制限空間内の流体は、 $H^* > 53.3$ ではバルク相と同じ気体状態をとるが、 $H^* < 53.3$ では液体状態をとると考えられる。上記の考察により、気体中における親液性表面間の相互作用力の曲線は、Fig. 3 右のように与えられる。 $H^* > 53.3$ この引力発生距離 $H^* = 53.3$ における制限空間内の液体および気体の密度分布が、Fig. 4 である。制限空間内の気体は、親液性壁面の近傍では、高い密度値を示しているため、親液性壁面に引き寄せられているものと考えられる。

Fig. 5 に、液架橋引力の発生距離とバルク気体の密度の関係を示す。バルク気体の密度が上昇する、すなわちバルク気体の熱力学的状態が気液共存線に接近するにつれて、液架橋引力の発生距離が長くなった。

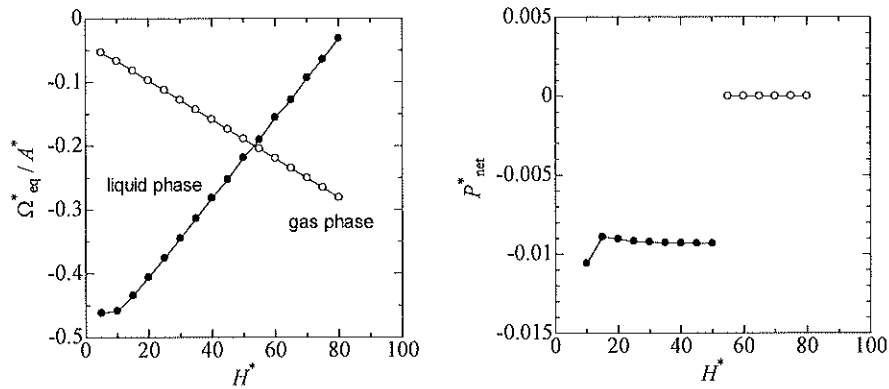


Fig. 3 (Left) Grand potentials of the confined gas (open circles) and the confined liquid (filled circle) in equilibrium with the bulk gas ($T^* = 0.8$, $\rho^*_{bulk} = 0.00395$) as a function of the separation distance between two solvophilic plates ($\chi = 0.5$). (Right) Force–distance profile.

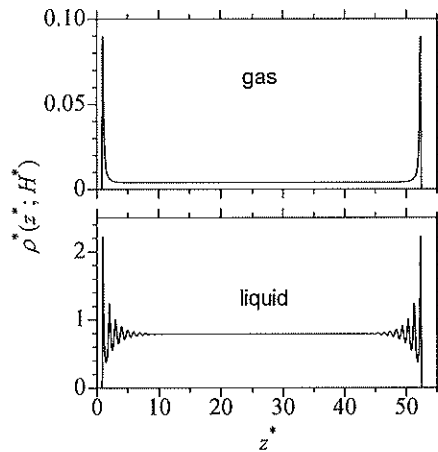


Fig. 4 Density profiles of the gas (upper panel) and the liquid (lower panel) confined within two solvophilic plates ($\chi = 0.5$) of $H^* = 53.3$ immersed in bulk gas ($T^* = 0.8$, $\rho^*_{bulk} = 0.00395$).

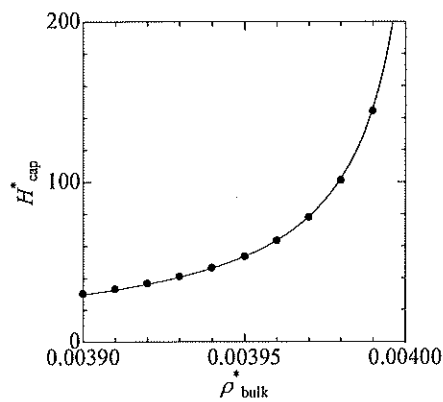


Fig. 5 The separation distance for the capillary-induced phase transition of the gas ($T^* = 0.8$) confined within two solvophilic plates ($\chi = 0.5$) as a function of the density of bulk gas.

3.2 液体中の疎液性表面間の相互作用力

Fig. 6 左に示すように、バルク液体と平衡状態にある制限空間内液体および気体のグランドポテンシャルを、壁面間距離に対して、それぞれ計算した。これより、制限空間内の流体は、 $H^* > 58.2$ ではバルク相と同じ液体状態をとるが、 $H^* < 58.2$ では気体状態をとると考えられる。上記の考察により、液体中における疎液性表面間の相互作用力の曲線は、Fig. 6 右のように与えられる。 $H^* > 58.2$ の領域では表面間力がゼロであるが、 $H^* < 58.2$ では表面間力が引力的であった。この引力発生距離 $H^* = 58.2$ における制限空間内の液体および気体の密度分布が、Fig. 7 である。制限空間内の液体は、疎液性壁面の近傍では、低い密度値を示しているため、疎液性壁面からはじかれているものと考えられる。

Fig. 8 に、疎液性引力の発生距離とバルク液体の密度の関係を示す。バルク液体の密度が低下する、すなわちバルク液体の熱力学的状態が気液共存線に接近するにつれて、疎液性引力の発生距離が長くなった。

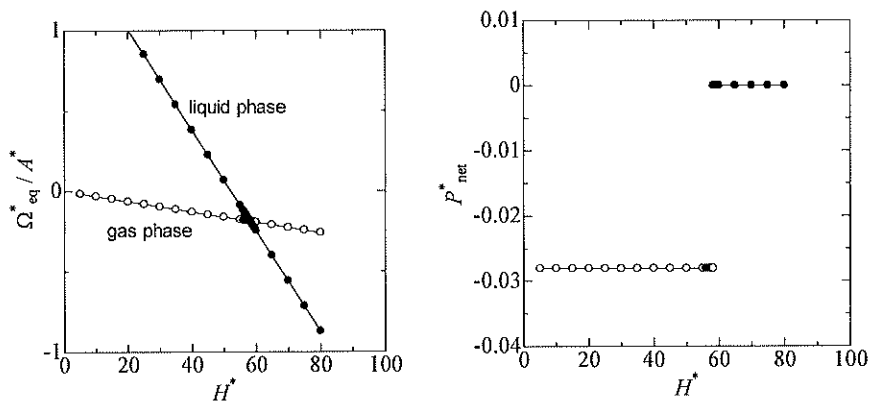


Fig. 6 (Left) Grand potentials of the confined liquid (filled circles) and the confined gas (open circle) in equilibrium with the bulk liquid ($T^* = 0.8$, $\rho_{bulk}^* = 0.805$) as a function of the separation distance between two solvophobic plates ($\chi = 0.1$). (Right) Force–distance profile.

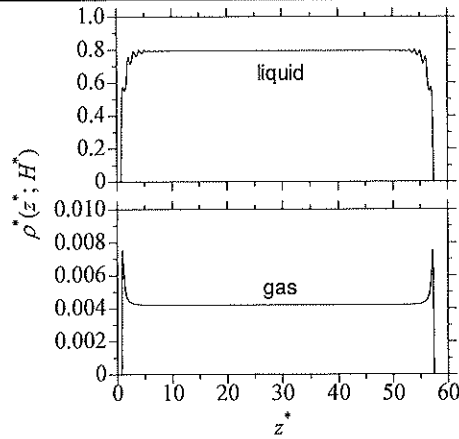


Fig. 7 Density profiles of the liquid (upper panel) and the gas (lower panel) confined within two solvophobic plates ($\chi = 0.1$) of $H^* = 58.2$ immersed in bulk liquid ($T^* = 0.8$, $\rho^*_{\text{bulk}} = 0.805$).

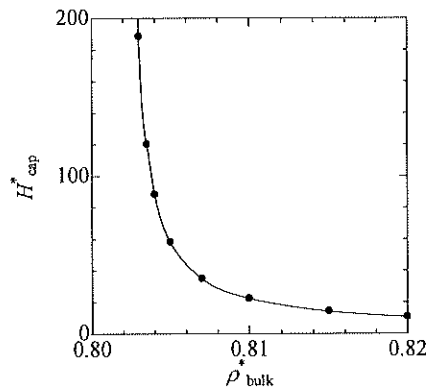


Fig. 8 The separation distance for the capillary-induced phase transition of the liquid ($T^* = 0.8$) confined within two solvophobic plates ($\chi = 0.1$) as a function of the density of bulk liquid.

5. おわりに

不均一流体の密度汎関数理論による分子レベルの詳細な解析によって、「バルク流体の熱力学的状態」と「固体表面の親液性・疎液性」との絶妙なバランスが、液架橋引力および疎液性引力の発現の有無を決定していることを明らかにした。これらの毛管架橋力を統一的に理解することが可能となったため、その予測手法の開発が今後の課題となる。

最後に、研究助成を頂きました粉体工学情報センターに感謝の意を表します。

3. 研究発表

学会発表

固体表面間の毛管架橋力の統一的理解

粉体工学会 2019 年度春期研究発表会, 早稲田大学国際会議場, 2019 年 5 月 9 日.

新戸浩幸

学術誌発表

準備中