

# 熱力学積分法による水と OH 終端されたシリカの固液界面エネルギーの算出

## Calculation of Solid-Liquid Interfacial Energy between Water and OH-Terminated Silica by Thermodynamic Integration

- 小田 浩太郎, 阪大工院, 吹田市山田丘 2-1, E-mail: oda@gcom.mech.eng.osaka-u.ac.jp
- Surblys Donatas, 東北大流体研, 仙台市青葉区片平 2-1-1, E-mail: donatas@microheat.ifs.tohoku.ac.jp
- 山口 康隆, 阪大工, 吹田市山田丘 2-1, E-mail: yamaguchi@mech.eng.osaka-u.ac.jp
- 矢野 大作, オルガノ 相模原市南区西大沼 4-4-1, E-mail: yano-d@organo.co.jp
- 川上 雅之, オルガノ 相模原市南区西大沼 4-4-1, E-mail: kawakami-m@organo.co.jp
- Kotaro Oda, Department of Mechanical Engineering, Osaka University, 2-1 Yamadaoka, Suita
- Donatas Surblys, Institute of Fluid Science, Tohoku University, 2-1 Katahira, Aoba-ku, Sendai
- Yasutaka Yamaguchi, Department of Mechanical Engineering, Osaka University, 2-1 Yamadaoka, Suita
- Daisaku Yano, R&D Center Cooperation Ltd, 4-4-1 Nishionuma, Minami-ku, Sagami-hara
- Masayuki Kawakami, R&D Center Cooperation Ltd, 4-4-1 Nishionuma, Minami-ku, Sagami-hara

In this study, we calculated the solid-liquid work of adhesion between OH-terminated silica and water liquid by using the thermodynamic integration (TI) as the second step to understand the effects of flexible silanol group on wetting. We used the phantom-wall scheme as one of the TI methods, in which a wall only exerting repulsive force on the liquid was quasi-statically lifted up to strip off the liquid from the solid surface. The interfacial free energy, potential energy and entropy were successfully calculated.

### 1. 緒言

近年、半導体デバイスの微細化が進んでおり、現在では数ナノメートルレベルに達した。その製造過程では表面の純水による洗浄に続き、イソプロピルアルコール[IPA, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH-OH]による純水の置換、さらにはその IPA の乾燥などの工程が繰り返行われている。このような微細構造中においては、連続体を前提とした解析は困難であり、当グループではこれまでに分子動力学法を用いた解析を行ってきた<sup>(1-3)</sup>。これと並行して、当グループでは壁面上のナノメートルオーダーの Lennard-Jones 流体<sup>(4)</sup>や、水-アルコール混合液体<sup>(5)</sup>の濡れの分子動力学 (MD) 解析を行い、主に応力を介した力学的な観点から固液の界面張力を算出することで、ナノスケールにおける Young の式の妥当性について検証を行ってきた。特に前者の場合、固液の分子間にも Lennard-Jones (LJ) 型の相互作用を仮定するが、この場合、固液界面エネルギーが、その強さに線形的に依存することが経験的に知られている。一方、後者については、先行研究では、無極性の壁面を想定し、水の間にもファンデルワールス相互作用を仮定して単純な LJ 型の相互作用のみを適用していたものの、実際には多くの場合、壁面は極性を有する。この場合、極性流体である水と壁面の間には LJ 相互作用に加え、クーロン相互作用が働くことになるが、それが固液界面エネルギーに与える影響は明らかではない。この問題について、Surblys ら<sup>(6)</sup>は、Si と O のみで構成されるシリカを固体壁面として、電荷の総和をゼロに保った状態で構成原子に仮想的に任意の電荷を与えることで模擬した極性のある壁面上の水について、熱力学積分法のひとつである Dry-Surface 法<sup>(7)</sup>を拡張して解析を行い、ファンデルワールス力とクーロン力が固液界面エネルギーに与える影響を調べた。しかし一般には、シリカ表面には官能基であるシラノール (OH) 基が存在し、これらが水と水素結合を形成するため、その表面数密度が濡れに影響を及ぼすと考えられている。

本研究では、OH 終端されたシリカ壁面上での水液膜の濡れに関して分子動力学解析を行った。特に熱力学積分により自由エネルギーを求めることで、OH 基が固液界面エネルギーに与える効果を調べることを目的とした。

### 2. 計算方法

本研究で使用した計算系を図 1 に示す。図 1 左に示すように、水平方向である  $x$  軸、 $y$  軸方向に周期境界条件を課した計算セルについて、下部に壁面を、その上に水の液膜を置き、系の上部側の  $z$  軸方向には鏡面境界条件を課した。壁面を形成する分子として、 $\alpha$ -クリストバライトのシリカモデル<sup>(6,8)</sup>を用い、全ての結合長と結合角に対して、平衡点を中心とした harmonic ポテンシャルを作用させた。また、シリカ表面の OH の占有率が 0%, 25%, 50%, 75%, 100%の系を作成し、これらを構成する酸素原子、水素原子に図 1 右に示すような電荷を与えた。また、水の液膜を構成する水分子は 3600 個であり、分子モデルとして SPC/Fw<sup>(9)</sup>を適用した。これらの構成分子に対して、相互作用として LJ ポテンシャルと Coulomb ポテンシャルを与えた。

系の温度については、壁面は Langevin 法により、液膜は Bussi 法<sup>(10)</sup>により共に 300 K に制御し、水の気液平衡状態を作成した。なお全ての計算は LAMMPS<sup>(11)</sup>を用いて行い、長距離力であるクーロン力の計算高速化のため PPPM 法<sup>(12)</sup>を用いた。

一般に熱力学積分法とは、ある熱力学系について、ハミルトニアン  $H$  に解析的に微分可能なパラメータ変数を含め、このパラメ

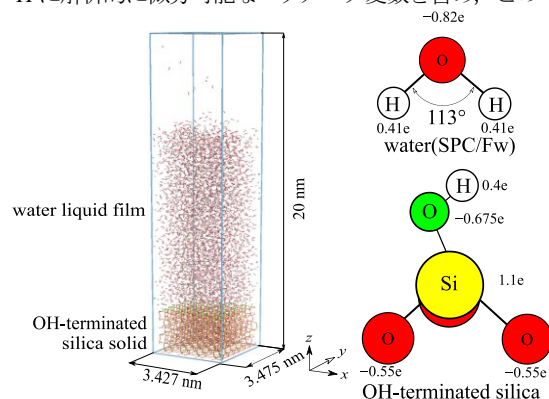


Fig. 1 (Left) bird-eye view of the simulation system of the interface between OH-terminated silica and water film, and (right) geometry of water and silica models with charge values.

一タに対応して決定される二つの平衡状態の間を準静的な経路で結ぶことで、これらの間の自由エネルギー差を求める手法である。具体的には、このパラメータを $\lambda$ とし、ハミルトニアン $H$ が $\lambda$ の関数として $H(\lambda)$ と表されるとき、分子数 $N$ 、体積 $V$ 、温度 $T$ が一定の $NVT$ アンサンブルについて、 $\lambda=0,1$ に対応する系を各々参照系、対象系とすると、これらの間のヘルムホルツ自由エネルギーの差 $\Delta F$ は、統計力学的関係から次式で与えられる。

$$\Delta F = \int_0^1 \left\langle \frac{\partial H(\lambda)}{\partial \lambda} \right\rangle d\lambda = - \int_1^0 \left\langle \frac{\partial H(\lambda)}{\partial \lambda} \right\rangle d\lambda \quad (1)$$

ただし、 $\langle \rangle$ は統計力学的定義では位相平均にあたるが、MDシミュレーションではこれを時間平均により代用し、 $\lambda=0$ から $\lambda=1$ の間の多数の独立な平衡系についてこれを求めることで、上式を数値的に積分する。なお実際には本研究も含めて多くの場合、対象系から開始して参照系に至る経路を設定するが、この場合、形式的には式(1)の最右辺のかたちで積分を行うことになる。

本研究では、固液界面に平行な仮想壁面を導入し、その垂直方向の位置をパラメータ $\lambda$ により表し熱力学積分を行った。その概要を図2に表す。図中において phantom wall として表される仮想壁面について、液膜を構成する水分子とのみ短距離で相互作用するように設定すると、図2左に表すように、これが液膜から十分に下方にあれば、固液界面に影響を与えることはないため、これは図1に示した固液界面を有する $\lambda=1$ の対象系と等価である。一方、この壁面を等温で準静的に上方に動かし、図2右に示すように固体と液膜の相互作用がゼロとなる位置まで移動させ、液膜を固体壁面から剥がした状態を $\lambda=0$ の参照系とする。本研究では、参照系、対象系における仮想壁面の垂直方向位置をそれぞれ $z_0, z_1$ として、これらを各々パラメータ $\lambda=0$ と $\lambda=1$ に線形に対応付けるよう、仮想壁面の位置 $z_w(\lambda)$ を次式により表した。

$$z_w(\lambda) = \lambda(z_1 - z_0) + z_0 \quad (2)$$

また仮想壁面と水との相互作用は、上記の条件を満たせば任意に設定できるが、斥力のみを作用させることで数値積分が容易になり、また参照系の状態を明確に規定できることから、実装の容易さも踏まえて次式で与えた。

$$\phi_w(z_i) = \Theta \left( \frac{1}{2\epsilon} \sigma_w - (z_i - z_w) \right) \times 4\epsilon_w \left[ \left( \frac{\sigma_w}{z_i - z_w} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma_w}{z_i - z_w} \right)^6 \right] \quad (3)$$

ただし、 $z_i$ は水分子 $i$ を構成する酸素分子の垂直方向の位置、 $\Theta$ はHeavisideのステップ関数を表す。このとき、仮想壁面が水に与える力の総和 $f_w$ は次のようになる。

$$f_w(\lambda) = - \sum_i \frac{d\phi_w}{dz_i} \quad (4)$$

これらを用いると、参照系と対象系間の自由エネルギー差 $\Delta F$ は、次式で表される

$$\Delta F = (z_1 - z_0) \int_0^1 \langle f_w(\lambda) \rangle d\lambda \quad (5)$$

いまの場合、右辺の被積分関数である仮想壁面にはたらく力は常に正となるため $\Delta F$ は負となるが、これは対象系の自由エネルギーが参照系よりも低い状態にあることに対応する。式(2)を踏まえれば、上式は、これらの系間の自由エネルギー変化は、仮想壁面が等温で準静的に加える仕事に等しいとも解釈できる。ここで改めて図2の対象系と参照系を考えると、対象系において存在した固液(sl)界面が、仮想壁面の移動により、固体と真空(s0)、および液膜と仮想壁面(lw)の界面に分離される。したがって、これらの界面自由エネルギーは、すなわち単位面積あたりの自由エネルギー

を各々 $\gamma_{sl}, \gamma_{s0}, \gamma_{lw}$ で表すと、式(5)で求めた自由エネルギー変化とこれらの間の関係が次のように表される。

$$\frac{\Delta F}{A} = \gamma_{sl} - \gamma_{lw} + \gamma_{s0} \quad (6)$$

ただし、 $A$ は界面の面積である。本研究では液膜と仮想壁面の間には斥力のみが相互作用が働くため、 $\gamma_{lw}$ は概ね液体と真空または蒸気間の界面張力、すなわち液体の表面張力 $\gamma_{lv}$ と等しいとみなせる。さらに $\gamma_{s0}$ が概ね固体と蒸気の界面エネルギー $\gamma_{sv}$ に等しいと仮定することで、式(6)は次式のように書き換えられる。

$$W_{adh} = - \frac{\Delta F}{A} \approx \gamma_{lv} + \gamma_{sv} - \gamma_{sl} \quad (7)$$

ただし、 $W_{adh}$ は単位面積当たりの液膜を引き剥がすのに要する仕事であり、一般に付着仕事 (work of adhesion) と呼ぶ。

$\gamma_{sv}$ と $\gamma_{s0}$ の差を別の熱力学積分系で求め、さらに、Bakkerの方程式<sup>(45)</sup>などを介して別途 $\gamma_w$ を求めることができれば、接触角が概算できることになる。

さて、温度一定の条件下で、熱力学的関係式より、ヘルムホルツの自由エネルギーの変化は次式のように表される。

$$\Delta F = \Delta U - T\Delta S \quad (8)$$

ただし、 $U$ は系の内部エネルギー、 $T$ と $S$ はそれぞれ系の温度、系のエントロピーである。Yu and Karplus<sup>(13)</sup>によれば、パラメータ $\lambda$ に依存した内部エネルギー変化とエントロピー変化のみが、系の自由エネルギー変化を及ぼすことが示されており、本研究において、系の自由エネルギー変化が式(7)のように付着仕事に面積 $A$ を乗じ、符号を反転したものに相当することを考えると、式(8)は次式のように書き換えられる

$$W_{adh} = - \frac{\Delta U_{SL}}{A} + \frac{T\Delta S_{SL}}{A} \quad (9)$$

ただし、 $S_{SL}$ は固液界面エントロピー、 $U_{SL}$ は固液間ポテンシャルエネルギーである。後者については、参照系( $\lambda=0$ )では、固液間相互作用がゼロであることから、次式が成り立つ。

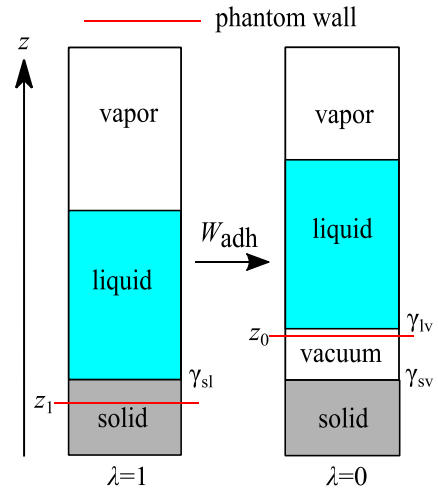


Fig. 2 Schematic of the thermodynamic integration. Red line represents the phantom wall interacting only with the fluid molecules. The phantom wall is set far from the liquid in the system of interest in the left as the initial state, so that the solid-liquid interfacial energy can be evaluated. The phantom wall is quasi-statically moved up toward the final state in the right, in which the liquid film is completely stripped from the solid surface so that the solid-liquid interaction vanishes. The initial and final states are related to the phantom wall position through a parameter as  $\lambda=1$  and 0, respectively.

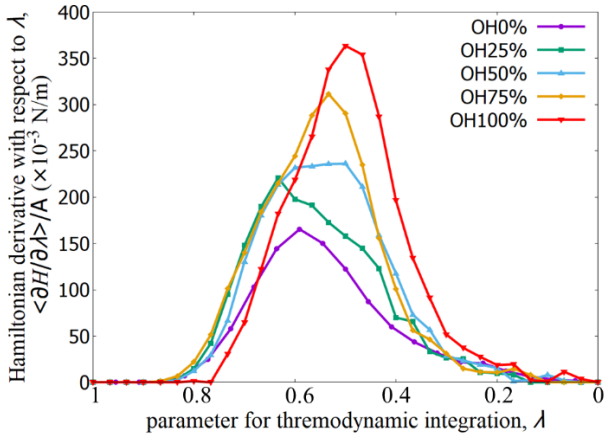


Fig. 3 Relation between Hamiltonian derivative per area  $\langle \partial H / \partial \lambda \rangle / A$  and parameter  $\lambda$  for the thermodynamic integration. The Hamiltonian derivative equal to zero at  $\lambda = 0$  takes positive values and converges again to zero at  $\lambda = 1$  because the phantom wall has only repulsive interaction with the water molecules. Change in the free energy per area is calculated by integrating  $\langle \partial H / \partial \lambda \rangle / A$ , which corresponds to the work of adhesion of solid-liquid interface, i.e., minimum work required to strip the liquid film off the solid surface.

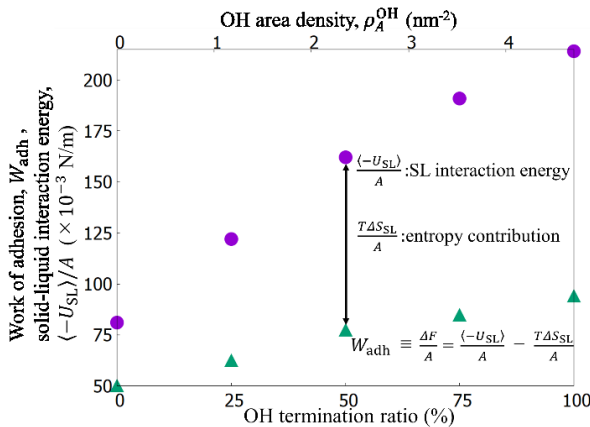


Fig. 4 Work of adhesion  $W_{\text{adh}}$ , and solid-liquid interaction energy  $\langle -U_{\text{SL}} \rangle / A$  plotted for various OH termination ratio with the area density  $\rho_A^{\text{OH}}$ . The change in entropy corresponds to the value,  $\langle -U_{\text{SL}} \rangle / A - W_{\text{adh}}$ . It shows that  $W_{\text{adh}}$ ,  $\langle -U_{\text{SL}} \rangle / A$  are significantly different due to the entropy effects. As OH termination ratio increases, OH effect on wettability and the change in entropy are increase.

$$\Delta U_{\text{SL}} = \langle U_{\text{SL}} |_{\lambda=1} \rangle - \langle U_{\text{SL}} |_{\lambda=0} \rangle = \langle U_{\text{SL}} |_{\lambda=1} \rangle \quad (10)$$

ここで、対象系の単位面積当たりの固液間相互作用エネルギーを

$$\frac{-U_{\text{SL}}}{A} \equiv -\frac{\langle U_{\text{SL}} |_{\lambda=1} \rangle}{A} (> 0) \quad (11)$$

と書き直し、式(9)に代入すると

$$W_{\text{adh}} = -\frac{\langle U_{\text{SL}} \rangle}{A} - \left( -\frac{T \Delta S_{\text{SL}}}{A} \right) \quad (12)$$

と書き換えられる。つまり、固液界面があれば、それらの間の相互作用に起因して、これらが引き剥がされた参照系よりもポテン

シャルエネルギーが  $\langle -U_{\text{SL}} \rangle / A$  だけ低い状態になるが、一方で、界面に液体分子が集まり自由度の低い状態になるためエントロピーも減少するので  $-\Delta S_{\text{SL}} > 0$  となる。付着仕事はこのエントロピーの効果を差し引いたものとなる。逆に言えば、固液間相互作用と付着仕事に求めれば、固液界面エントロピーを算出することができることになる。

### 3. 計算結果

図3に、式(1)右辺のハミルトニアン  $H$  の  $\lambda$  に関する偏微分  $\langle \partial H / \partial \lambda \rangle / A$  と  $\lambda$  の関係を示す。ただし図中の縦軸は、式(5)との対応を踏まえて界面の面積  $A$  で除したものを示した。パラメータ  $\lambda$  に対し、初期状態と終状態の  $\lambda = 1, 0$  では縦軸の値がゼロ、積分の過程で正の値をとることが分かるが、これは水分子に斥力のみ相互作用を及ぼす壁面により系に正の仕事を加えて液膜を引き剥がしていることを表す。これを数値積分することで付着仕事に求まる。また、OH基の占有率により、 $\langle \partial H / \partial \lambda \rangle / A$  のピークの値と、そのときの  $\lambda$  の値が異なるが、これは、OH基の占有率が大きいほど、固液間の相互作用が大きくことと、長距離力であるクーロン力の割合が大きくなるためだと考えられる。

図4に、壁面のOH基の占有率に対して、付着仕事  $W_{\text{adh}}$ 、および単位面積当たりの固液間相互作用エネルギー  $\langle -U_{\text{SL}} \rangle / A$  をプロットしたものを示す。実験結果等との比較のためOH基の面密度  $\rho_A^{\text{OH}}$  も合わせて示した。まず付着仕事  $W_{\text{adh}}$  についてみると、OH基の占有率が増加するにつれ、大きくなることが分かり、OH基の占有率が高いほど、濡れがよくなっていることがいえる。一方、固液相互作用エネルギー  $\langle -U_{\text{SL}} \rangle / A$  についてみると、付着仕事と同様に、OH基占有率が増加するにつれて大きくなるが、その絶対値は付着仕事よりもはるかに大きく、濡れの物理現象はポテンシャルエネルギーでなく、あくまで自由エネルギーで整理する必要があることが示唆される。この差は、式(12)で示したように、固液界面のエントロピー  $-T \Delta S_{\text{SL}} / A$  に相当するが、この値もOH基の占有率が増加するとともに、大きくなっていることが分かる。これは、OH基の占有率が大きいほど、水分子の運動が束縛され、固液界面でのエントロピーが小さくなったと考えられる。

### 4. 結言

分子動力学シミュレーションを用い、極性のある水とシリカの濡れに関する解析を行った。特に熱力学積分を行うことで自由エネルギー差を算出し、OH基が固液界面エネルギーに与える影響、および、熱力学関係式より、固液間界面エントロピー変化を算出することに成功した。付着仕事と固液間ポテンシャルエネルギーは大きく異なっていることを示すと同時に、OH基の占有率が大きい程、水の濡れがよくなること、エントロピー変化が大きくなることを示した。

### 参考文献

- 1) 中岡, 山口, 川上, 矢野, 山中, "SiO<sub>2</sub>の固体壁面近傍における水およびアルコールの挙動の分子動力学解析," 第75回応用物理学会秋季学術講演会要旨集 (2014), 17p-A14-11.
- 2) 中岡, 山口, 川上, 矢野, 山中, "SiO<sub>2</sub>の固体壁面における水およびアルコールの吸着挙動の分子動力学解析," 第75回応用物理学会秋季学術講演会要旨集 (2015), 13p-B-7.
- 3) 林, 山口, 川上, 矢野, 山中, "SiO<sub>2</sub>表面に吸着した水のIPAによる置換過程に関する分子動力学解析," 第30回数値流体力学シンポジウム (2016), E10-3.
- 4) S. Nishida, D. Surbly, Y. Yamaguchi, K. Kuroda, M. Kagawa, T. Nakajima and H. Fujimura, "Molecular dynamics analysis of multiphase interfaces based on in situ extraction of the pressure

- distribution of a liquid droplet on a solid surface,” *J. Chem. Phys.* 140 (2014), pp. 074707\_1-9.
- 5) D. Surblys, Yamaguchi, K. Kuroda, M. Kagawa, T. Nakajima and H. Fujimura, “Molecular dynamics analysis on wetting and interfacial properties of water-alcohol mixture droplets on a solid surface,” *J. Chem. Phys.* 140 (2014), 034505. pp. 074704\_1-8.
  - 6) D. Surblys, F. Leroy, and Y. Yamaguchi, “Molecular dynamics analysis of the work of adhesion between water film and a silica surface with local electric field by using the dry-surface method,” *J. Chem. Phys.*, 148 (2018), pp. 134707\_1-13.
  - 7) F. Leroy and F. Müller-Plathe, “Dry-surface simulation method for the determination of the work of adhesion of solid–liquid interfaces,” *langmuir* 31 (2015), pp. 8335\_1-13.
  - 8) F. S. Emami, V. Puddu, R. J. Berry, V. Varshney, S. V. Patwardhan, C. C. Perry and H. Heinz, “Force field and a surface model database for silica to simulate interfacial properties in atomic resolution,” *Chem. Mater.*, 26 (2014), pp. 2647-2658.
  - 9) Y. Wu, H. L. Tepper, and G. A. Voth, “Flexible simple point-charge water model with improved liquid-state properties,” *J. Chem. Phys.* 124 (2006), pp. 024503\_1-13.
  - 10) G. Bussi, D. Donadio and M. Parrinello, “Canonical sampling through velocity rescaling,” *J. Chem. Phys.* 126 (2007), pp. 014101\_1-8.
  - 11) S. Plimpton, *J Comp Phys*, 117 (1995), 1 (<http://lammmps.sandia.gov>).
  - 12) F. Leroy, Daniel J. V. A. dos Santos and F. Muller-Plathe, “Interfacial excess free energies of solid–liquid interfaces by molecular dynamics simulation and thermodynamic integration,” *Macromol. Rapid Commun.*, 30 (2009), pp. 864-870.
  - 13) H. Yu and M. Karplus, “A thermodynamic analysis of solvation,” *J. Chem. Phys.* 89 (1988), pp. 2366-2379.