

白金表面に吸着した水液滴の分子動力学法シミュレーション

Molecular Dynamics Simulation of Water Droplet on Platinum Surface

*木村 達人 (東大工院) 伝正 丸山 茂夫 (東大工)

Tatsuto KIMURA and Shigeo MARUYAMA

Dept. of Mech. Eng., The University of Tokyo, 7-3-1 Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113-8656

A water liquid droplet in contact with a platinum surface was simulated by the molecular dynamics method. Water molecules were modeled by SPC/E and the platinum surface was represented by one layer of harmonic molecules with the constant temperature heat bath model using the phantom molecules. Here, the water-platinum pair potential developed by Spohr (1989) based on extended Hückel cluster calculations was employed. In the spreading process of the liquid droplet on the platinum surface, the area of contact region between water and platinum expanded just in proportional to the one-third power of time. This spreading rate was clearly in contrast to the case of Lennard-Jones droplet.

Key Words : Molecular Dynamics Method, Water Droplet, Platinum Surface

1. はじめに

蒸発や凝縮などの相変化を伴う伝熱現象を取り扱う場合に、界面における分子レベルでの動力学の理解は避けて通れない問題である。特に固体壁面近傍では、固液接触の特性が相変化伝熱特性を決める重要な因子となってくる。そこで筆者らは、これまで Lennard-Jones 流体を対象として固体壁面上における、液滴の平衡状態⁽¹⁾、気泡核生成⁽²⁾、液滴核生成⁽³⁾について分子動力学法を用いた研究を行い、ぬれ性の変化による影響について考察してきた。しかし、工学的にも実用的にも最も重要な流体は水であり、この極性分子と金属固体面との相関に関しては未解明の部分が多い。そこで本研究では白金表面に付着した水液滴の分子動力学法シミュレーションを実行し、液滴が白金表面に拡がっていく過程について考察した。

2. 計算方法

本研究に用いた計算系の境界条件は Fig. 1 に示すように、下面に白金壁面を配置し、上面を鏡面、四方側面を周期境界条件とした。水分子は SPC/E モデルで表し、白金壁面は fcc <111>面のパネマス分子 1 層 (2900 個) で表した。壁面分子の外側には更に、温度一定のポルツマン分布に従う phantom 分子を配置し、一定温度に保たれた熱浴を擬似的に実現した⁽⁴⁾。水・白金間の分子間ポテンシャルに関しては、Spohr らによって水分子と白金クラスターの拡張 Hückel 計算に基づいて構築されたポテンシャル⁽⁵⁾を用いた。

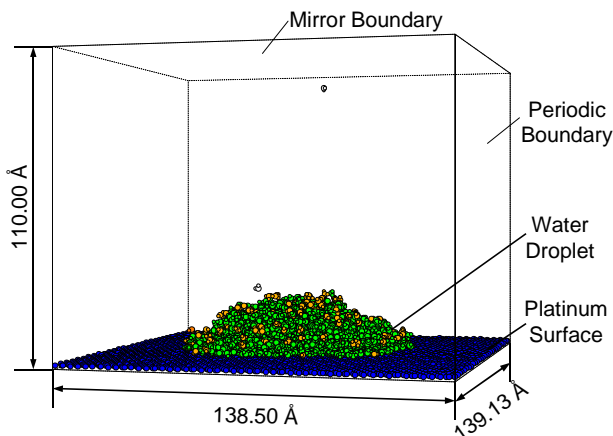


Fig. 1 System Configuration.

$$\phi_{\text{H}_2\text{O-Pt}} = \phi_{\text{O-Pt}}(r_{\text{O-Pt}}, \rho_{\text{O-Pt}}) + \phi_{\text{H-Pt}}(r_{\text{H-Pt}}) + \phi_{\text{H-Pt}}(r_{\text{H}_2\text{-Pt}}) \quad (1)$$

$$\phi_{\text{O-Pt}} = \{1894.2 \exp(-1.1004r) - 1886.3 \exp(-1.0966r)\} f(\rho) + 10^6 \exp(-5.3568r) \{1 - f(\rho)\} \quad (2)$$

$$\phi_{\text{H-Pt}} = 1.7142 \exp(-1.2777r) \quad (3)$$

$$f(\rho) = \exp(-0.5208\rho^2) \quad (4)$$

ここで、 r は原子間の距離、 ρ は壁面水平方向の距離を示す。エネルギーの単位は 10^{-19} J、 r と ρ の単位は Å である。このポテンシャルは水分子が白金原子の真上に双極子が上向きの方で位置するとき安定となり、実際の単体水分子と白金表面間の相互作用を表すことができる。Fig. 2 に小さな水クラスターの白金表面上での様子を示す。複数の水分子が存在すると水分子同士の水素結合により、必ずしも双極子が上を向いている状態が安定ではないのがわかる。

通常、クーロン力の計算には Ewald 法が用いられるが、本研究では Wolf らにより提唱されたカットオフを用いる方法⁽⁶⁾を採用し、計算負荷の低減を図った。水分子間ポテンシャルのカットオフ距離は 25 Å とし、水・白金間のポテンシャルについては 15 Å とした。また、運動方程式の数値積分には蛙飛び法を用い、時間刻みは 0.5 fs とした。

初期条件として 138.50×139.13 Å の白金壁面の中央上に 256 個から 2048 個の水分子を設定温度 (350 K) における飽和液密度で配置し、最初の 100 ps の間、速度スケールングによる温度制御を行った後、phantom による温度制御のみで計算を行っていった。

3. 結果と考察

2048 分子の系について、計算開始からの液滴の時間変化を Fig. 3 に示す。スケールングによる温度制御を行っている 100 ps の間に、すでに気液間の表面張力により液滴は球形をなし

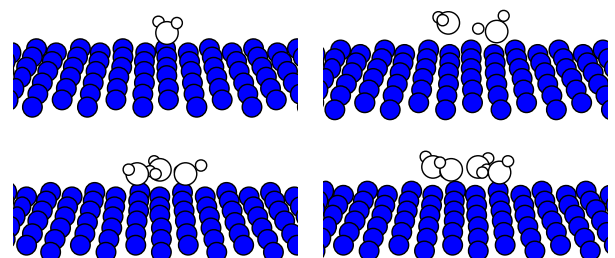


Fig. 2 Small water clusters on platinum surface.

ている．そして、その後徐々に水白金界面が拡がり、液滴が白金表面に張り付いていく様子が観察された．液滴サイズごとの系の双極子モーメントの時間変化を Fig. 4 に示す．もっとも小さな 256 分子の系では 200 ps、856 分子の系では 400 ps 程度以降では双極子はほぼ一定となっており、平衡状態に至っているが、2048 分子の系では 1200 ps でもまだ平衡状態には到達していない．Fig. 5 に平衡状態に至った後の液滴の二次元平均密度分布を示す．256 分子の系では液層がほぼ一層しか形成されておらず、二層目には数分子いる程度である．856 分子の系ではわずかに第二層目が形成されている．

水・白金界面面積の時間変化を Fig. 6 に示すが、スケールングによる温度制御を行っている最初の 100 ps および平衡状態に至った後を除くすると時間の 1/3 乗に比例していることがわかった．破線は $A = at^{1/3}$ の直線である．一方、Lennard-Jones 液滴の場合には固液間界面面積は時間の対数に比例するとの報告⁽⁷⁾がなされており、本研究の結果と異なっている．

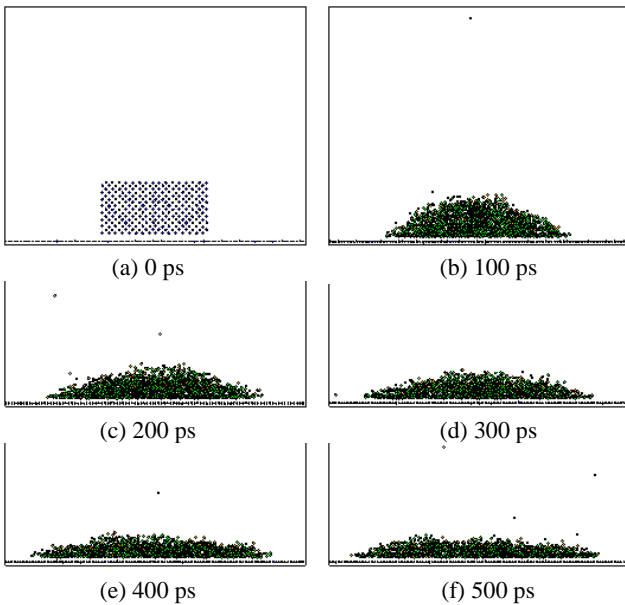


Fig. 3 Snapshots of water droplet on platinum surface.

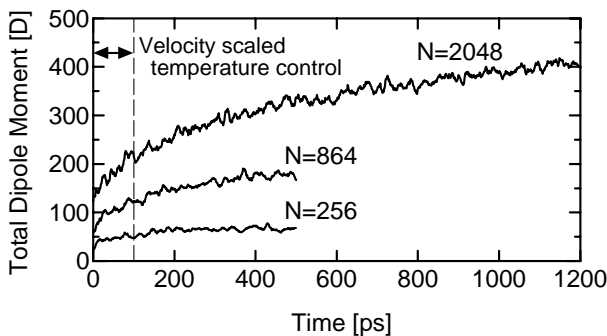


Fig. 4 Variations of total dipole moment.

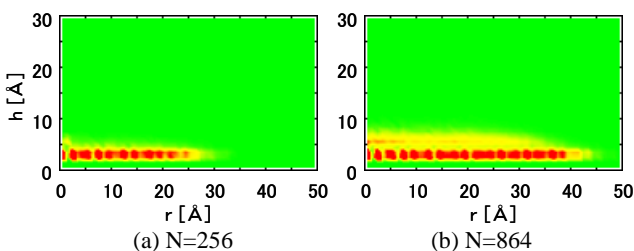


Fig. 5 Two dimensional density profiles of small water droplet.

Fig. 7 に 2048 分子の系について 1000 ps から 1200 ps までの平均の酸素原子および水素原子の数密度分布と双極子モーメントの密度分布を示す．それぞれの分布から、この大きさの液滴においても第二層までしか形成されていないのがわかる．水分子単体では、水素原子が上向きに白金上に吸着するのが安定であるのに対して、酸素原子と水素原子密度分布の第一ピークの位置はほぼ一致しているのは、第一層目内の水素結合の存在を示している．双極子モーメントは第一層目に集中しており、第二層目にはほとんど分布しない．第一層と第二層の間で双極子モーメントが負となるのは、層間の水素結合の影響であると考えられる．

4. 参考文献

- (1) Maruyama, S., ほか 4 名, *Microscale Thermophysical Engineering*, 2-1 (1998), 49-62.
- (2) 丸山茂夫・木村達人, *機論*, 65-638 B (1999), 225-231.
- (3) 木村達人・丸山茂夫, *Therm. Sci. Eng.*, 8-5 (2000), 7-13.
- (4) Blömer, J. & Beylich, A. E., *Surf. Sci.*, 423 (1999), 127-133.
- (5) Spohr, E., *J. Phys. Chem.*, 93 (1989), 6171-6180.
- (6) Wolf, D., et. al., *J. Chem. Phys.*, 110 (1999), 8254-8282.
- (7) Yang, J. and Koplik, J., *Phys. Rev. A*, 46 (1992), 7738-7749.

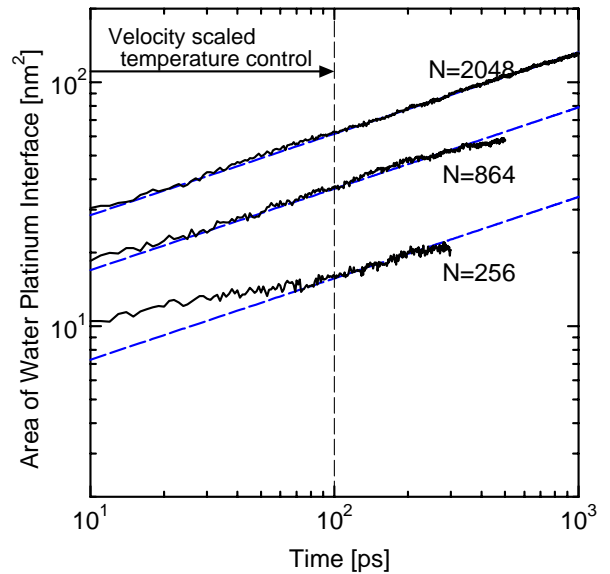


Fig. 6 Expansion of water-platinum contact area.

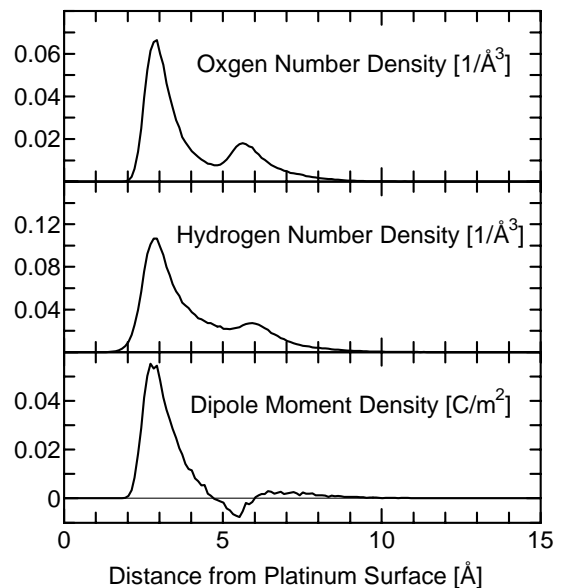


Fig. 7 Oxygen, hydrogen and dipole moment density profile.