

機正 松本壮平 (東大工院) 機学 *猿渡英樹 (東大工学)
 伝正 丸山茂夫 (東大工)

A Molecular Dynamics Simulation of a Liquid Droplet on a Solid Surface

S. Matsumoto, H. Saruwatari* and S. Maruyama

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

A liquid droplet placed on a solid surface is simulated by the molecular dynamics method. Four hundreds argon molecules are employed for liquid and vapor, whereas one layer of fcc lattice made of fixed Lennard-Jones particles is assumed for the solid surface. Density and potential energy distributions are obtained for various values of the potential parameter. Layered structures are observed in the liquid region near the solid surface. The estimated contact angle shows a clear dependency on the strength of the solid-liquid interaction.

1. はじめに

凝縮や沸騰などの相変化現象では、固液接触が重要な因子となっている場合が多い。固液接触の機構には、界面における液体分子の微視的な挙動の関与が大きいと考えられるが、具体的な現象に関する理解は十分ではない。

本研究では、分子シミュレーションによる固液接触機構の解明の可能性を模索するため、固体表面上に置かれた微小な液滴の分子動力学シミュレーションを試みた。今回は予備的な知見を得ることを目標に、液-液間および固-液間の相互作用がいずれも Lennard-Jones (L-J) ポテンシャルで表現される単純なモデルを採用した。この系では、固-液間ポテンシャルパラメータを調節することにより、固-液間の親和力を変化させることができる。そこで、主として固-液間親和力の強さが固液界面の構造や液滴全体の形状に対して及ぼす影響に着目して計算と考察を行った。

2. 計算方法

今回の計算は、基本的には筆者らが以前行った蒸気中の液滴のシミュレーション⁽¹⁾の境界条件を変更することで実現されている。計算領域と分子の初期配置を Fig.1 に示す。底面に固体壁を配置し、上底面は鏡面反射、水平方向は周期境界条件とした。液滴（および蒸気）を形成する液体分子にはアルゴン（分子量 40）を想定した。固体分子は fcc 結晶構造の (111) 面の一層で表現される固体表面の各格子点上に固定されているものとして、その運動は考えない。分子間相互作用はすべて L-J ポテンシャル関数 $\phi(r) = 4\epsilon\left\{\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6\right\}$ で表した。液-液間相互作用のパラメータに

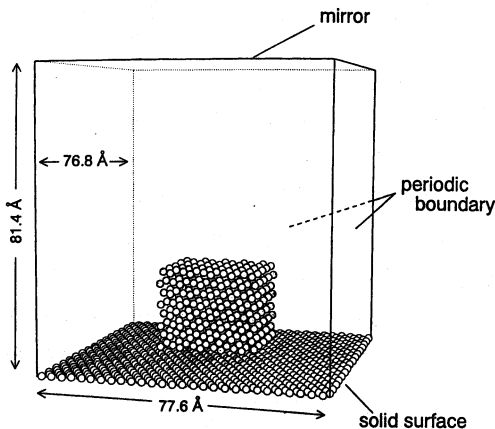


Fig.1 Calculated region and the Initial configuration.

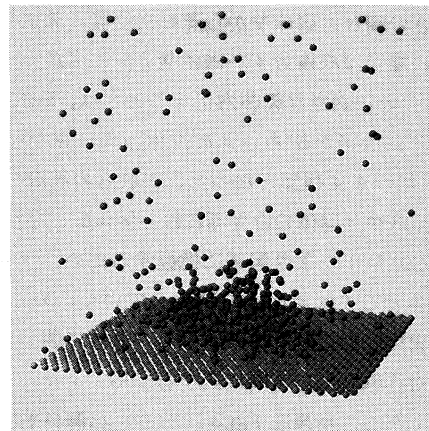


Fig.2 A snapshot of a generated droplet on the solid surface.

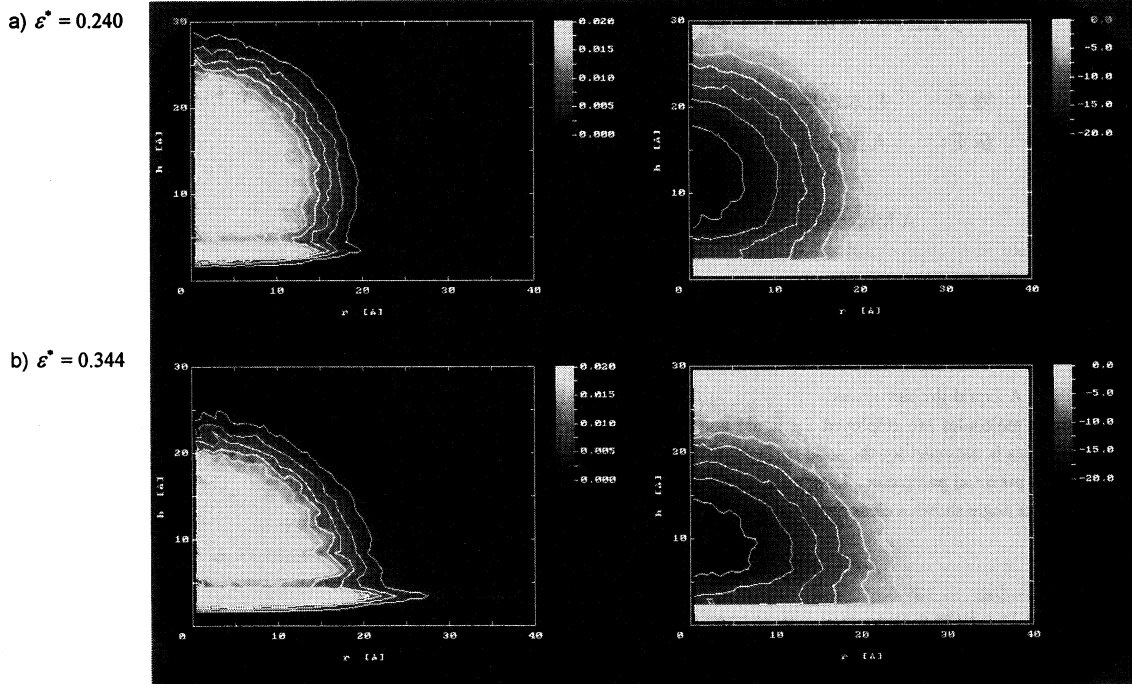


Fig.3(a-b) Density (left) and potential energy (right) distributions of the simulated droplets. The units of the contours are \AA^{-3} for the density and $\times 10^{-21}\text{J}$ for the potential energy.

はアルゴンの値 ($\sigma_l = 3.4\text{\AA}$, $\varepsilon_l = 1.67 \times 10^{-21}\text{J}$) を使用した。固-液間相互作用については、 σ_{sl} は固体結晶の格子定数 (白金の値 2.77\AA) と σ_l の平均値とし、 ε_{sl} は固-液間親和力を意味する変更可能なパラメータとして、 $\varepsilon^* = \varepsilon_{sl}/\varepsilon_l$ を通して設定した。液体分子の初期配置は、fcc 結晶の4 個の分子を含む単位構造を $5 \times 5 \times 4$ の形に並べた計 400 個の分子からなる直方体とし、固体壁による平均的なポテンシャルの極小付近に底面がくるように位置を決めた。運動方程式は Verlet 法⁽²⁾により時間刻み 0.01 ps で数値積分した。計算開始から 50 ps の間は、結晶構造の融解と蒸気分子の蒸発による運動エネルギーの低下に対して一定温度を維持するため、5 ステップごとの速度制御を行った。計算開始から約 150 ps で系のエネルギー・蒸気分子数などはほぼ平衡に達し、その後 0.5ps ごとに 250 ps のデータを記録した。

3. 計算結果と考察

計算は、平均温度が約 95 K となる条件で ε^* の値を変えて行い、結果を可視化することにより液滴が形成されるか否かを観察した。 ε^* の値が小さい場合は固体壁から離れた位置に球状の液滴が形成され、逆に大きい場合は液体分子が固体壁全面に広がって滴状にならない。しかし ε^* の値が適当な範囲にあるときは、Fig.2 に示すような固体壁に付着した液滴が認められた。今回の計算では、そのような条件は

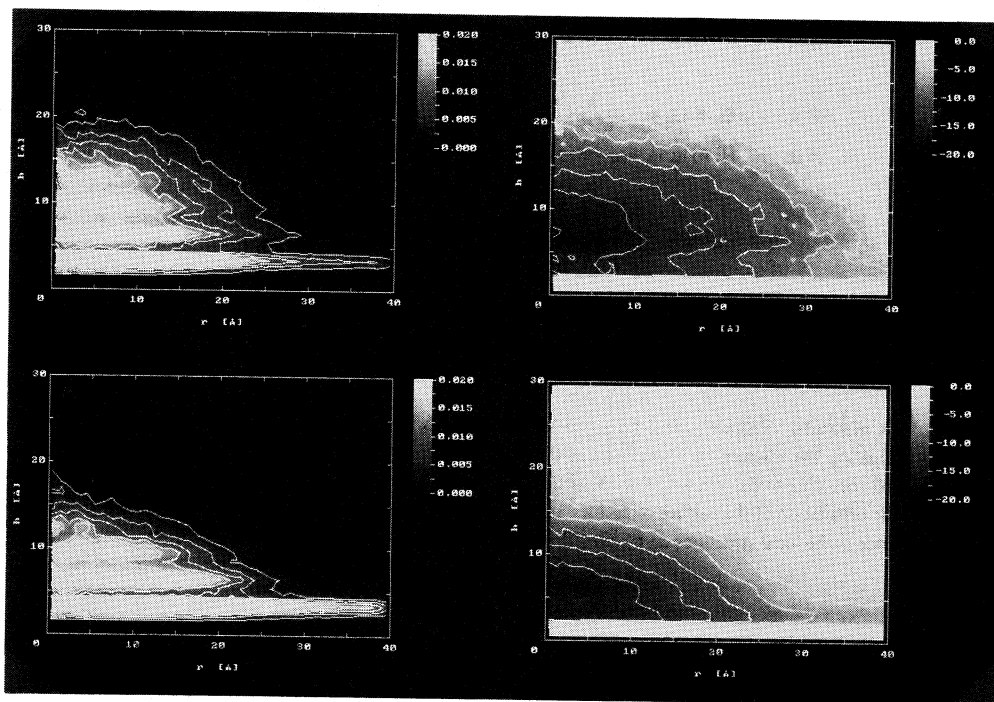
Table 1 に示す 4 種類となった。これらの液滴の形状には、 ε^* の値によって著しい違いが見られる。また詳細に観察すると、液滴と固体の境界面には、固体面と平行な分子層が形成されていることがわかる。

こうした特徴をより明確に把握するため、液滴の平均密度分布と平均ポテンシャル分布を求めた。液滴は時間が経つと全体として固体面上を移動していくため (Brown 運動に類似の現象と考えられる)、各瞬間での液滴の重心を通して固体表面に垂直な軸をとり、これに関して対称な座標系での分布を考える必要がある。密度分布は局所的な数密度の対称軸および時間に関する平均であり、ポテンシャル分布は各分子が感じる局所的なポテンシャルエネルギーの平均である。結果を Fig.3 に示す。左側が平均密度分布、右側が平均ポテンシャル分布で、いずれも横軸は半径方向距離 r 、縦軸は高さ方向距離 h を表す。上段から下段に向かって ε^* の値が大きくなっているが、それに伴って液滴

Table 1 Conditions and contact angles.

ε^*	T [K]	θ
0.240	95.6	130°
0.344	94.9	98°
0.449	96.6	78°
0.554	94.2	49°

c) $\epsilon^s = 0.449$



d) $\epsilon^s = 0.554$

Fig.3(c-d) Density (left) and potential energy (right) distributions of the simulated droplets. The units of the contours are \AA^{-3} for the density and $\times 10^{-21}\text{J}$ for the potential energy.

の形状が扁平になる様子がどちらの分布からも明らかである。密度分布の最も明るい領域はバルク飽和液密度 $2.02 \times 10^{-2} \text{\AA}^{-3}$ にほぼ対応しているが、層状の構造は固体壁の直近だけでなくさらに数層にわたって存在しており、バルク液とは物性が異なっていることが予想される。一方ポテンシャル分布では、層状の構造はさほど顕著ではない。

固体壁の影響がなければ液滴の平均的な形状は球になる⁽¹⁾。Fig.3によると、固体壁直近の第一層を除けば液体部分はほぼ球の一部とみえる。そこでFig.4に示すように、密度分布の $1.0 \times 10^{-2} \text{\AA}^{-3}$ (バルク液密度の約 1/2) を表す等高線にフィットする円弧を求める方法で接触角 θ を測定したところ、Table 1 に示すような結果となった。 ϵ^s に対する $\cos\theta$ の変化は、Fig.5 に示すようにほぼ直線になる。これは、接触角に関する Young の式 $\cos\theta = (\gamma_s - \gamma_{sl}) / \gamma_l$ (ここで $\gamma_l, \gamma_s, \gamma_{sl}$ はそれぞれ液, 固, 固-液の界面エネルギー) の右辺の分子が ϵ^s に比例すると考えれば説明できる。このことは、全体の形状が決まる機構は巨視的な液滴の場合と同様なエネルギーバランス⁽³⁾に基づいていることを意味している。

なお、Fig.3 のポテンシャル分布でエネルギー最小の領域を比較すると、 $0^\circ < \theta < 90^\circ$ の範囲では固体壁直近まで達している。固体のぬれ性を評価するのに接触角を使う場合、 $0^\circ < \theta < 90^\circ$ という範囲は固体がぬれることを意味するが、その前後でこうした遷移現象が現れるということに注目する。

参考文献

- (1) 荻田・松本・丸山・庄司, 第30回日本伝熱シンポジウム講演論文集, 697(1993)
- (2) M.P.Allen and D.J.Tildesley, Computer Simulation of Liquids, Oxford Science Publications, (1987)
- (3) 庄司・張, 第28回日本伝熱シンポジウム講演論文集, 85(1991)

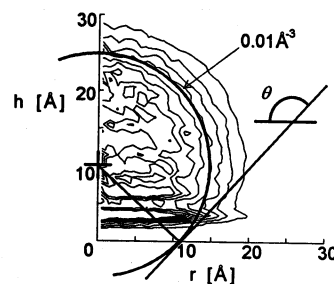


Fig.4 Measurement of the contact angle.

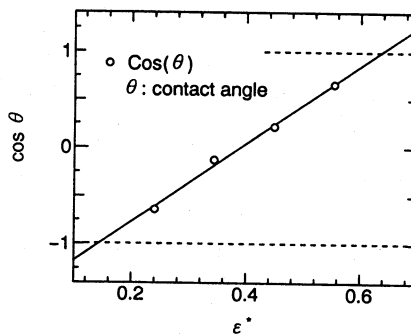


Fig.5 Dependency of the contact angle on the solid-liquid potential parameter ϵ^s .