

# 固体表面に接触する液滴の分子動力学

Molecular Dynamics Simulations of a Liquid Droplet in Contact with a Solid Surface

正 丸山 茂夫 (東大)

Shigeo MARUYAMA, The University of Tokyo, 7-3-1 Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo

Molecular dynamics simulations of a liquid droplet in contact with a solid surface are described. A liquid droplet and the surrounding vapor were composed of 400 Lennard-Jones molecules, and the solid surface was represented by a layer of stationary molecules placed at the (111) plane of fcc lattice. The Lennard-Jones interaction potential with various energy scale  $\epsilon_{sl}$  was assumed between L-J molecules and solid surface molecules. When the energy scale  $\epsilon_{sl}$  was within certain range, the liquid droplet being contact with the solid surface was observed. The contact angle  $q$  was calculated by fitting a circle to the two-dimensional density and potential profiles of the droplet. From simulations with various energy scale  $\epsilon_{sl}$ , the linear dependency of  $\cos q$  to  $\epsilon_{sl}$  was observed, which suggested that the over all shape of the droplet could be determined by the simple energy balance concept similar to the macroscopic sense. However, there observed the clear layered structure in the density profile, and the nearest liquid layer to the surface was considerably extended from the spherical fit.

*Key Words:* Molecular Dynamics Method, Contact Angle, Interface, Surface, Lennard-Jones Potential

## 1. はじめに

相変化を伴う伝熱現象や混相流などの適正なモデル化のためには、気液界面や固液界面の取り扱いが極めて重要である。特に相界面における蒸発や凝縮などの相変化が問題となる場合には、分子レベルでの動力学を考慮する必要がある<sup>(1)</sup>。そこで、相界面の分子レベルからの理解を目指して、著者らはアルゴンの微小液滴とこれをとりまくアルゴン蒸気との気液界面<sup>(2,3)</sup>、水の液滴の気液界面<sup>(3)</sup>、また、固体面に接する液滴の場合などの系<sup>(4)</sup>について分子動力学法によるシミュレーションを行ってきた。本報では、金属固体面と接する希ガス分子液滴のシミュレーションについてやや詳細に述べる。物理的な理解のために、希ガスとしてはアルゴン、金属としては白金を想定するが、分子間ポテンシャルを連続的に変えることによって一般的に検討する。この系においては、アルゴン液滴とアルゴン蒸気との気液界面、液滴と固体面との固液界面、蒸気と固体との間の固気界面の3種の界面が現れる。

## 2. 分子動力学法による計算

一般的な分子動力学法の手法に関しては文献<sup>(5,6)</sup>に詳しい。本報の計算系をFig. 1に示す<sup>(4)</sup>。液滴と蒸気については希ガス分子の間に働く分子間力をよく近似できるLennard-Jonesポテンシャル

$$f(r) = 4e \left\{ \left( \frac{s}{r} \right)^{12} - \left( \frac{s}{r} \right)^6 \right\} \quad (1)$$

を用いる。ここで、 $r$ は分子間距離、 $s$ は分子の大きさ、 $e$ は分子間力の強さに対応するパラメータである。一般に、 $s$ と $e$ で無次元化されたLennard-Jones分子について計算を行うことができるが、ここでは物理量との比較のためにアルゴン分子を想定して $s = 3.40 \text{ \AA}$ 、 $e = 1.67 \times 10^{-21} \text{ J}$ とする。簡単のため固体表面はfccの(111)面となるように配置した分子層一層で近似し、これらの分子の運動は考えないこととする。こ

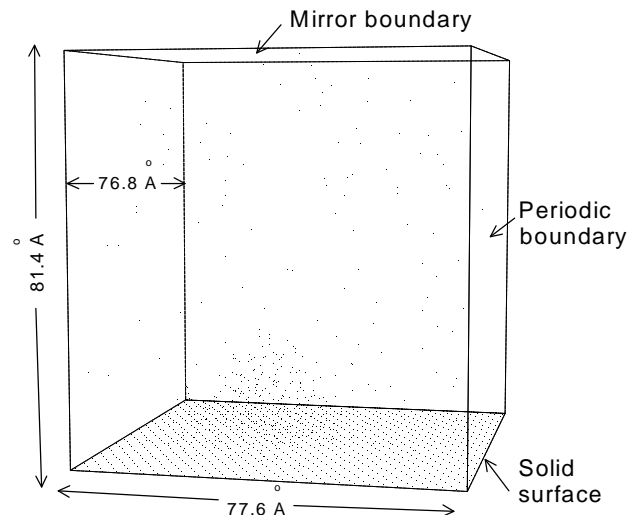


Fig. 1 A snap shot of a liquid droplet on the solid surface ( $T=95\text{K}$ ,  $e^*=0.344$ ). White: liquid, Gray: vapor molecules.

の場合、固体に関しては格子定数 $R_0$ のみがパラメータとなり、白金を想定して、 $R_0 = 2.77 \text{ \AA}$ とした。最後に、L-J分子と固体表面分子との相互作用についても、Lennard-Jones型の分子間ポテンシャルを仮定する。このポテンシャルのパラメータ $s_{sl}$ 、 $e_{sl}$ が極めて重要であり、本報では、 $s_{sl}$ を一定 $s_{sl} = (R_0 + s)/2$ として、 $e_{sl}$ を変えて $e^* = e_{sl}/e$ で整理した。

計算の境界条件はFig. 1に示すように、下面に固体面を配し、上面を鏡面、4方向の側面を周期境界条件とした。初期条件として固体のアルゴン分子(fcc)を表面分子の上方に配置し、一定期間だけ目標温度 $T$ に応じた速度スケールによる温度補償を行い、その後、系が緩和した後のデータを処理に供する。なお、運動方程式の数値積分にはベルレ法<sup>(5,6)</sup>を用いて、時間刻みは10fsとした。具体的にFig. 1に示した例では、最初の50psの間は温度制御( $T_c=110\text{K}$ )を行い、その後の150psを緩和にあて、温度と「蒸気分子」の数がほぼ一

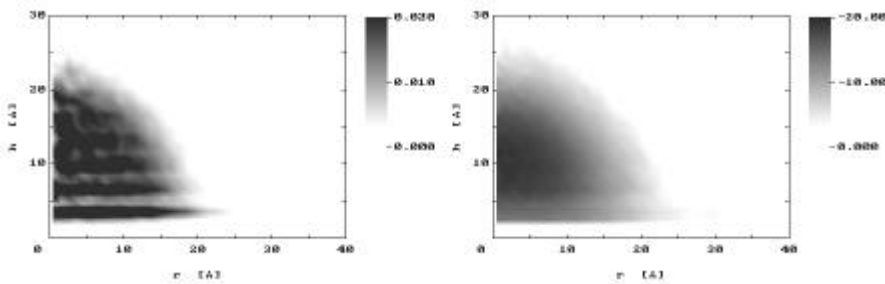


Fig. 2 (a) Two dimensional density profile (b) Potential profile

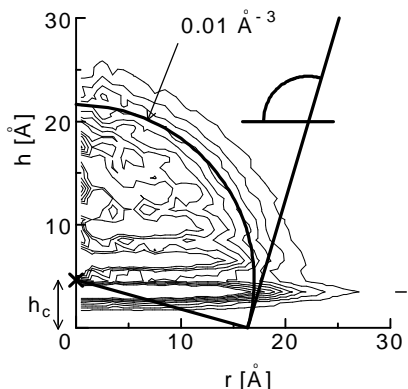


Fig. 3 Spherical fit to the density profile

定値に落ちついたことより、系が平衡に達したと判断した。その後の200psのデータを解析に用いた。この間の平均温度は95Kであった。

### 3. 密度分布・ポテンシャル分布と接触角

Fig. 1に示す瞬間的な液滴の形状の時間・空間的な平均形状を求めるために、液滴の重心を中心とする円筒座標を考慮円周方向に平均して求めた二次元密度分布をFig. 2(a)に示す<sup>(4)</sup>。液滴の中央付近の密度はバルクのアルゴン飽和液密度とほぼ同程度であり、液滴から遠方の蒸気密度は飽和蒸気密度とよく一致する。同様に各地点での分子が感じるポテンシャルを二次元の分布として表現したのがFig. 2(b)である<sup>(4)</sup>。ここで、密度分布には固体表面に沿った層状の分布が顕著であるが、これがポテンシャル分布には現れないことが分かる。

密度分布の層状構造や壁面近傍の特異な形はあるものの、液滴全体の平均形状は球形と見えるので、密度分布に円を最小2乗近似でフィットさせることによって見かけの接触角 $q$ を求めた(Fig. 3)。具体的には、密度がちょうど液の密度の半分となる等高線に円を近似した。Fig. 3からも明らかに固体面近傍と液滴中心軸近傍を除けばかなり良い近似となっていることが分かる。液滴中心軸近傍に関しては平均に供するデータ量が少ないために分布がばらついたものと考えられる。また、ポテンシャル分布について同様に球面近似をした場合にもほぼ同一の接触角が計算された。

さて、この様に求められた接触角の $e^*$ に対する依存性をFig. 4に示したが、おおよそ $\cos q$ が $e^*$ に比例することが分かる。一方、いわゆる Young の式は

$$\cos q = (g_{sg} - g_{sl}) / g_{lg} \quad (2)$$

と表せる。ここで、 $g_g$ ,  $g_l$ ,  $g_{sl}$  はそれぞれ固気、固液、気液間の界面張力である。つまり、 $(g_{sg} - g_{sl}) / g_{lg} \propto e_{sl} / e$ となる。

ここで、 $e$ を一定として $e_{sl}$ を変えた場合には気液界面はあま

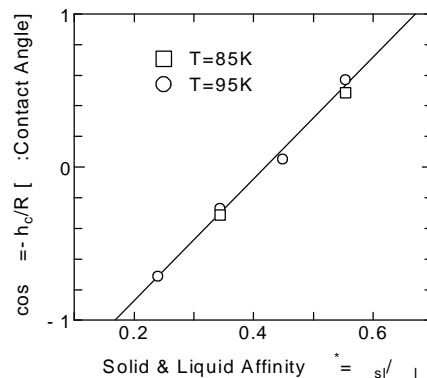


Fig. 4 Dependency of the contact angle on the energy scale

り影響されずに固気および固液界面の変化が大きいと考えられる。よって $g_g$ が不変であると考え、固体に関連する項 $(g_{sg} - g_{sl})$ が $e_{sl}$ と比例するという解釈で説明がついてしまう。

### 4. 微小液滴の固体面との接触の特色

液滴の全体的な形は球面で近似でき、見かけの接触角はマクロな系の理論と同様に求まるとしても、明らかにマクロなイメージとは異なる点がある。本シミュレーションで求められた二次元の密度分布は、おおよそL-Jポテンシャルの長さスケール $s$ 程度の間隔の層状のものとなっている。これは、固体表面のポテンシャル場からの強い拘束によって、液滴が固体面垂直方向に半分固体的な性質を持っていると考えられる。固液界面において固体壁と液体分子との相互作用が強い場合には、このような極めて非等方的な性質が一般的に存在するものと想像できる。また、液滴の重心位置が壁面に平行に移動し、あたかもブラウン運動の様な軌跡を示すことが分かっており<sup>(4)</sup>、強い非等方性と関連して興味深い。さらに、固体表面に近い第一層は球面近似のラインより大幅に外側にはみ出しており、マクロな系での接触線は定義することさえ困難である。結果としてはYoungの式による整理が可能だとしても、本質的な現象の把握のためには従来とは相当異なる観点を取り入れる必要があると考えられる。

### 参考文献

- (1) 丸山, “分子動力学法による気液界面現象のシミュレーション - 蒸発と凝縮のミクロ機構に向けて -”, *機論*, **97**-907 (1994), 484.
- (2) Maruyama, S., Matsumoto, S., Shoji, M. and Ogita, A., “A Molecular Dynamics Study of Interface Phenomena of a Liquid Droplet,” *Proc. 10th Int. Heat Transfer Conf.*, Brighton, **3** (1994), 409.
- (3) Maruyama, S., Matsumoto, S. and Ogita, A., “Surface Phenomena of Molecular Clusters by Molecular Dynamics Method,” *Therm. Sci. & Engng.*, **2**-1 (1994), 77.
- (4) Matsumoto, S., Maruyama, S. and Saruwatari, H., “A Molecular Dynamics Simulation of a Liquid Droplet on a Solid Surface,” *4th ASME/JSME Thermal Engng. Joint Conf.*, Maui (1995) in press.
- (5) 岡田・大澤, “分子シミュレーション入門,” 海文堂 (1989) .
- (6) Allen, M. P. and Tildesley, D. J., “Computer Simulation of Liquids,” Oxford University Press (1987).