

# 固体表面に接触する液滴の分子シミュレーション (第2報：固体内振動の影響)

A Molecular Dynamics Simulation of a Liquid Droplet on a Solid Surface  
(Part 2: Effect of Vibration of Solid Molecules)

正 丸山 茂夫 (東大工)  
機学 山口 康隆 (東大工院)

機学 \*木ノ下 誠二 (東大工学)

Shigeo MARUYAMA, Seiji KINOSHITA and Yasutaka YAMAGUCHI  
Dept. of Mech. Engng., The University of Tokyo, Bunkyo-ku, Tokyo 113

Four hundred argon molecules represented the liquid droplet and the vapor in contact with the solid surface which was composed of up to 3 layers of molecules with the harmonic potential. The interaction potential between argon molecules and solid surface molecules was expressed by the Lennard-Jones potential. From simulations for various length scale  $s_{INT}$  and energy scale  $e_{INT}$  of this potential, it was found that cosine of the measured contact angle was well correlated by the depth  $e_{SURF}$  of the integrated surface potential proportional to  $e_{INT} \cdot s_{INT}^2 / R_0^2$ . The effect of the thermal motion of the solid surface was negligible on the measured contact angle, the layered structure observed in the density profile, and the Brownian motion of the liquid droplet.

Key Words: Molecular Dynamics Method, Contact Angle, Liquid Droplet, Solid Surface

## 1. はじめに

界面における蒸発や凝縮などの相変化を伴う伝熱現象を分子レベルでの動力学より理解することを目的として、固体表面に接触するアルゴン液滴の分子動力学シミュレーションを行っている。前報において<sup>(1)</sup>、液滴の時間・空間的平均像から求まる接触角は、アルゴン分子と固体分子との間に仮定したLennard-Jonesポテンシャルの強度パラメータ $e_{INT}$ によってよく整理できるものの、液滴全体のブラウン運動、密度分布に現れる層状の構造や三相界線近傍の特異な挙動などのミクロな系特有の挙動が観察された。本報においては、これらの現象を決める因子をより絞り込むとともに、前報では1層の固定分子で近似していた固体壁を3層のパネマス系分子で表現してその振動の影響について検討した。

## 2. 分子動力学法による計算の概要

分子動力学法による計算手法は前報<sup>(1,2)</sup>とほぼ同様である。液滴と蒸気についてはアルゴン分子を想定してLennard-Jones (L-J)ポテンシャル  $f(r) = 4e_{AR} \left[ \left( \frac{s_{AR}}{r} \right)^{12} - \left( \frac{s_{AR}}{r} \right)^6 \right]$  を用いた。ここで、 $s_{AR} = 3.40 \text{ \AA}$ 、 $e_{AR} = 1.67 \times 10^{-21} \text{ J}$ 、 $m_{AR} = 6.636 \times 10^{-26} \text{ kg}$  とする。固体表面はfccの(111)面となるように配置した1層の固定分子(896個)または3層のパネマス系分子で近似し、白金を想定して格子定数 $R_0 = 2.77 \text{ \AA}$ 、質量 $m_S = 32.39 \times 10^{-26} \text{ kg}$ 、バネ定数 $k = 46.8 \text{ N/m}$ とした。また、アルゴン分子と固体表面分子との相互作用については、L-J型の分子間ポテンシャルを仮定した。このポテンシャルのパラメータ $s_{INT}$ 、 $e_{INT}$ を変化させて定性的な検討を行った。

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結晶(fcc)を壁面分子の上方に配置し、一定期間だけ目標温度 $T_c$ に応じた速度スケールによる温度補償を行い、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を用い、時間刻みは固体壁の運動がない場合は10 fs、ある場合は5 fsとした。

## 3. 壁面の空間平均的効果

アルゴン分子と固体壁面分子との相互作用に関して、前報においてはL-J型のポテンシャルの $e_{INT}$ の影響のみについて考慮したが、長さスケール $s_{INT}$ と壁面の格子定数 $R_0$ 等のパ

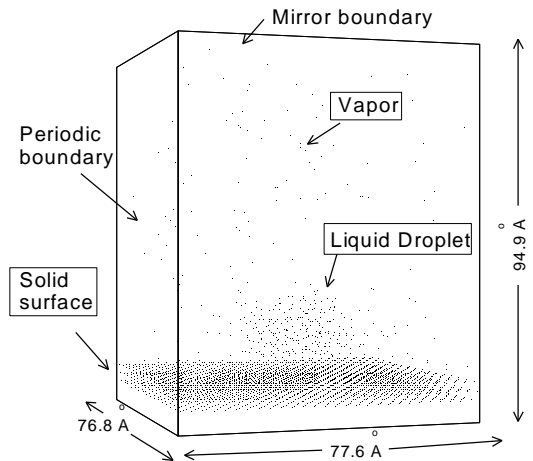


Fig. 1 A snapshot of a liquid droplet on the solid surface.

ラメータや仮定する壁面分子層数との関連についての見直しをよくするために壁面が作る平均的なポテンシャル場についての検討を行った。壁面の上方 $z$ の平面内で一つのアルゴン分子を動かして積分することで得られる平均表面ポテンシャル関数 $F(z)$ を考える。最初に壁面がfccの(111)面1層の場合を考えると、アルゴン分子を $z$ の位置に固定しておいて、一定面密度の壁面からのポテンシャルの寄与を積分することと等価であり、

$$\Phi(z) = \frac{4\sqrt{3}p}{15} \frac{e_{INT} s_{INT}^2}{R_0^2} \left\{ 2 \left( \frac{s_{INT}}{z} \right)^{10} - 5 \left( \frac{s_{INT}}{z} \right)^4 \right\} \text{ と計算できる。}$$

Fig.2にこの形をL-Jポテンシャルと比較して示した。Fig.2にはTable 1に示した計算パラメータ中のE2( $e_{INT} = 0.575 \times 10^{-21} \text{ J}$ 、

Table 1 Calculation conditions and contact angle

| Label | $\epsilon_{INT}$<br>[ $\times 10^{-21}$ J] | $\sigma_{INT}$<br>[ $\text{\AA}$ ] | $\epsilon^*_{SURF}$ | $T$<br>[K] | $N_v$ | $R$<br>[ $\text{\AA}$ ] | $q_{DNS}$ | $q_{POT}$ |
|-------|--|------------------------------------|---------------------|------------|-------|-------------------------|-----------|-----------|
| E0    | 0.309                                      | 3.085                              | 1.00                | 90.0       | 125   | 14.7                    | 157.0°    | 162.9°    |
| E1    | 0.400                                      | 3.085                              | 1.29                | 95.1       | 134   | 15.0                    | 135.4°    | 134.1°    |
| E2    | 0.575                                      | 3.085                              | 1.86                | 94.6       | 113   | 17.0                    | 105.8°    | 101.7°    |
| E3    | 0.750                                      | 3.085                              | 2.42                | 94.4       | 101   | 19.6                    | 87.0°     | 87.0°     |
| E4    | 0.925                                      | 3.085                              | 2.99                | 93.9       | 87    | 30.6                    | 55.2°     | 55.6°     |
| S1    | 0.575                                      | 2.573                              | 1.29                | 94.2       | 125   | 14.8                    | 140.4°    | 142.3°    |
| S3    | 0.575                                      | 3.523                              | 2.42                | 93.7       | 114   | 21.4                    | 77.9°     | 76.6°     |
| S4    | 0.575                                      | 3.913                              | 2.99                | 95.5       | 86    | 54.2                    | 36.8°     | 42.9°     |
| V2    | 0.468                                      | 3.085                              | 1.86                | 92.2       | 128   | 16.7                    | 106.0°    | 140.6°    |

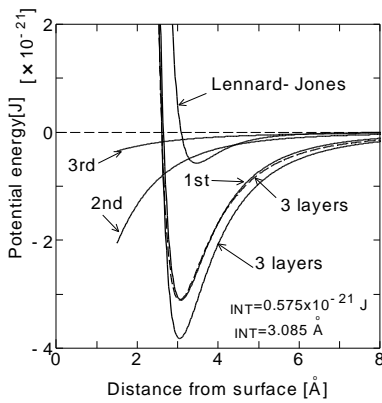


Fig. 2 Integrated surface potential  $F(z)$

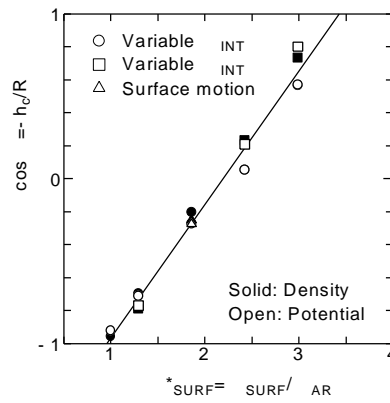


Fig. 3 Contact angle correlated with  $e^*_{SURF}$

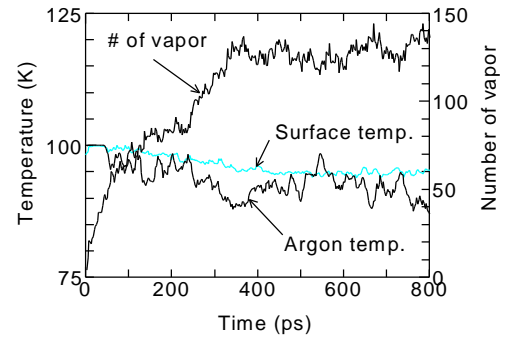
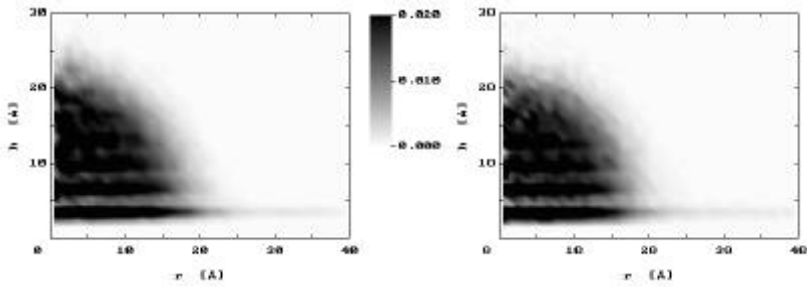


Fig. 4 Equilibrium of the system.



(a) E2: Stational 1 layer

(b) V2: Vibrational 3 layers

Fig. 5 Comparison of density distribution.

$s_{INT} = 3.085 \text{ \AA}$ を代入した。このポテンシャルの最小は $z = s_{INT}$ の位置で、その深さは $e_{SURF} = (4\sqrt{3}p/5)(s_{INT}^2/R_0^2)e_{INT}$ となる。また、2層目、3層目の壁面の寄与については、上述の式で $z$ をシフトさせたものを加えればよい。Fig. 2には3層の場合の結果について $e_{SURF}$ を1層の場合と合わせた形も示したが、おおよそ同様の形状となることが分かる。以下、壁面とアルゴン分子との干渉の強さを表すパラメータとして、 $e^*_{SURF} = e_{SURF} / e_{AR}$ を考える。前報<sup>(1)</sup>の系で $e_{INT}$ のみを変えた結果(E1 ~ E4)に加えて、 $s_{INT}$ を変えた場合(S1, S3, S4)について、前報と同様の計算を行った。実際には、Table 1に示すように $e^*_{SURF}$ が前報の計算結果と同じになるように $s_{INT}$ を選んで比較した。この結果、前報<sup>(1)</sup>と同様に計算した2次元の密度分布及びポテンシャル分布が、 $e^*_{SURF}$ が同じもの同士でおおよそ一致することを確認した。また、これらの分布から求めた見かけの接触角 $q$ をFig.3にまとめた。 $e^*_{SURF}$ によってよく整理でき、 $\cos q$ と直線関係である。すなわち、壁面の効果が第一義的には、面平均の一次的なものであることが示唆される。また、この直線関係より、Youngの式 $\cos q = (g_s - g_l)/g_g$ との対応もつけられる<sup>(1)</sup>。Fig.3より、ちょうど $e^*_{SURF} = 1$ の場合に $\cos q = -1$ となり、液滴が壁面から離れそうであるが、実際には殆ど球形の液滴の底部に液層が残って壁面と付着していた。

#### 4. 壁面の振動の影響

固体壁面の振動(温度)の影響について検討するために、固体面を3層のパネマス系分子とした場合の計算を行った。計算条件はTable 1のV2に示すように3層にした分 $e_{INT}$ を減じて、 $e_{SURF}$ がE2と一致するようにした。具体的な計算プロセスをFig.4に示す。最初の50 psの間は温度制御( $T_c = 100 \text{ K}$ )を行い、その後の350 psを緩和にあてた。アルゴン分子の蒸発に伴って液滴の温度が低下し壁面から徐々に熱伝達があり完全ではないが、「蒸気分子」の数がほぼ一定値に落ちついたことと併せておおよそ平衡に達したと判断し、その後の400 psの

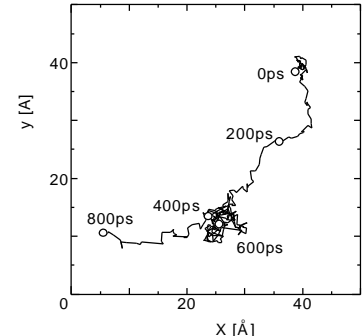


Fig. 6 Brownian motion of liquid droplet

データを解析に用いた。

Fig.1の瞬間的な液滴がこの計算の700 ps時点のものである。Fig.5には、液滴の二次元密度分布を固定分子1層の場合(E2)と比較した。液滴が若干丸みを帯びて見えるが、接触角(Fig.3参照)、壁面近傍の層状構造、第1層目の広がり等に至るまで、殆ど違いは認められない。さらに、Fig.6にブラウン運動的な液滴重心位置の奇跡を描いたが、これも固定分子1層の場合と同様である。液滴を一つのクラスターと考えると、ランダム並進運動の運動エネルギーを概算すると、おおよそ系の温度と一致する。

液滴の全体的な形は球面で近似でき、見かけの接触角は一次元の平均ポテンシャルでおおよそ表される。ところが、壁面近傍では、アルゴン液滴がおおよそ $s_{AR}$ 程度の間隔の層状のものとなっている。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固体的な性質を持っていると考えられる。狭い固体面間に閉じこめられた液体が示す溶媒和力<sup>(3)</sup>または構造力との類似性も興味深い。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、ブラウン運動の様な軌跡を示すことも、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1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) 松本・猿渡・丸山：第31回日本伝熱シンポジウム講演論文集(1994), 916; Matsumoto, S., Maruyama, S. and Saruwatari, H., Proc. 4th ASME・JSME Thermal Engng. Joint Conf., Maui, 2 (1995), 557. / (2) Maruyama, S., Matsumoto, S., Shoji, M. and Ogita, A., Proc. 10th Int. Heat Transfer Conf., Brighton, 3 (1994), 409; Maruyama, S., Matsumoto, S. and Ogita, A., Therm. Sci. & Engng., 2-1 (1994), 77. / (3) J. N. イスラエルアチヴィリ著, 分子間力と表面力, マグロウヒル(1991).