

学位論文

固液接触と核生成の分子動力学

平成 13 年 12 月

木村 達人

目次

記号表	4
第1章 序論	5
1.1 研究の背景	5
1.1.1 古典核生成理論	5
(a) 均質液滴核生成	5
(b) 壁面上での不均質液滴核生成	8
(c) 均質気泡核生成	9
(d) 壁面上での不均質気泡核生成	11
1.1.2 分子動力学法を用いた核生成の研究	11
(a) Yasuoka & Matsumoto による均質蒸気核生成の研究	11
(b) Kinjo & Matsumoto による均質気泡核生成の研究	11
1.1.3 固液接触に関する分子動力学的研究	12
1.2 本研究の目的	13
第2章 固体壁面上の核生成のシミュレーション	14
2.1 計算方法	14
2.1.1 分子間ポテンシャル	14
2.1.2 数値積分	15
2.1.3 温度制御	17
2.2 液滴核生成	19
2.3 気泡核生成	28
第3章 白金表面上の水液滴のシミュレーション	39
3.1 計算方法	39
3.1.1 分子間ポテンシャル	39
3.1.2 クーロン力の計算	43
3.1.3 剛体の分子動力学法	44
3.1.4 数値積分	47
3.2 結果と考察	48
3.2.1 水白金間の接触面積の時間変化	48
3.2.2 水液滴の構造	51

第4章 結論	55
謝辞	56
付録	57
参考文献	58

記号表

A	面積
c	クラスター数
e	電気素量
F	力
f	古典不均質核生成理論における関数
J	核生成速度
k	バネ定数
k_B	ボルツマン定数
L	角運動量
m	質量
n	クラスターサイズ
N	分子数
P	圧力
q	電荷, 4 元数
r	半径, 位置, 分子間距離
r_0	最近接分子間距離
S	過飽和度
T	温度, トルク
T_C	設定温度
t	時間
V	体積
v	速度
Z	Zeldovich 因子

添字

an	非等方
AR	アルゴン分子
ave	平均
b	分子座標系
cond	導体
eq	平衡
H	水素原子
H ₂ O	水分子
INT	アルゴン-固体分子間
isr	等方
l	液体
O	酸素分子
Pt	白金原子
S	固体分子
s	固体, 空間座標系
sat	飽和
sim	シミュレーション
SURF	平均壁面ポテンシャル
th	古典核生成理論
v	気体
wall	壁面
*	臨界核

ギリシャ文字

α	蒸発率, 減衰係数
β	凝縮率
ΔG	クラスター生成に必要な 自由エネルギー
Δt	時間刻み
ε	Lennard-Jones ポテンシャル エネルギーパラメータ
ϕ	ポテンシャル関数, Euler 角
γ	表面張力
μ	化学ポテンシャル
θ	接触角, デバイ温度, Euler 角
ρ	数密度, 壁面平行方向距離
σ	Lennard-Jones ポテンシャル 距離パラメータ
σ_F	標準偏差
τ	時間スケール
ω	角速度
ω_D	デバイ周波数
ψ	Euler 角

第1章 序論

1.1 研究の背景

近年，熱流体現象を分子レベルから取り扱う分子熱流体工学⁽¹⁾によって，気液界面での凝縮・蒸発，固液界面での凝固・融解などの相変化に対する検討が進んでいる⁽²⁾．特に従来から分子レベルでの挙動解明が期待されてきたのが，滴状凝縮における凝縮核生成や，キャビテーションや沸騰における気泡核生成などの問題であり，現象自体の小ささからマクロな理論の適用が疑問視されている．

1.1.1 古典核生成理論

まず，従来からのマクロな古典核生成理論における核生成速度の導出法について簡単に述べる．

(a) 均質液滴核生成⁽³⁾

最初に，気相中における均質凝縮核生成について考える．クラスター生成に必要な自由エネルギー ΔG は次式のように表面形成に必要なエネルギーと，気体から液体への変化に要するエネルギーの和として表されると仮定する．

$$\Delta G = \gamma A + n(\mu_l - \mu_v) \quad (1.1)$$

ここで γ は表面張力， A はクラスターの表面積， n はクラスターを形成する分子数， μ_l ， μ_v はそれぞれ液体，気体の化学ポテンシャルを示す．クラスターの形状として球形を仮定すると，クラスターの半径 r ，液体の数密度 ρ_l を用いて，

$$A = 4\pi r^2 \quad (1.2)$$

$$n = \frac{4\pi r^3 \rho_l}{3} \quad (1.3)$$

と表すことができ，理想気体を仮定すると温度 T ，および圧力 P を用いて

$$\mu_l - \mu_v = -k_B T \ln \left(\frac{P}{P_{sat}} \right) \quad (1.4)$$

と表すことができるので，過飽和度を $S = P/P_{sat}$ を用いて

$$\Delta G = 4\pi r^2 \gamma - \frac{4\pi r^3 \rho_l}{3} k_B T \ln S \quad (1.5)$$

と書ける．この ΔG はFig. 1.1に示すように $r = r^*$ で最大値 ΔG^* となり，このときの半径 r^* を臨界半径という．

$$\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial r} \right)_{r=r^*} = 0 \quad (1.6)$$

となることから，臨界半径 r^* ，臨界クラスターサイズ n^* ，臨界自由エネルギー ΔG^* はそれぞれ

$$r^* = \frac{2\gamma}{\rho_l k_B T \ln S} \quad (1.7)$$

$$n^* = \frac{32\pi\gamma^3}{3\rho_l^2 (k_B T \ln S)^3} \quad (1.8)$$

$$\Delta G^* = \frac{16\pi\gamma^3}{3(\rho_l k_B T \ln S)^2} \quad (1.9)$$

となる．

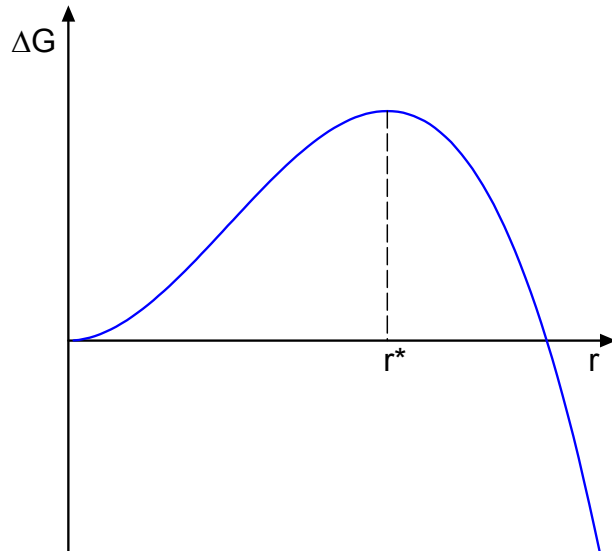


Fig. 1.1 Cluster formation free energy and critical radius.

凝縮クラスターのサイズは1分子ずつ徐々に変化していくとすると、 $n-1$ 分子クラスターが n 分子クラスターとなる正味の速度 $J(n)$ は、次のように書ける．

$$J(n) = c(n-1)A(n-1)\beta - c(n)A(n)\alpha \quad (1.10)$$

ここで、 $c(n)$ は n 分子クラスターの数密度、 $a(x)$ は表面積、 α 、 β はそれぞれ単位面積あたりの分子の蒸発率および凝縮率である．凝縮率 β に関しては気体分子運動論から、

$$\beta = \frac{P}{\sqrt{2\pi m k_B T}} = \rho \sqrt{\frac{k_B T}{2\pi m}} \quad (1.11)$$

と表される．平衡状態においては $J_{eq}(n)=0$ となることから、

$$c_{eq}(n-1)A(n-1)\beta = c_{eq}(n)A(n)\alpha \quad (1.12)$$

となるので、

$$J(n) = c_{eq}(n)A(n)\beta \left[\frac{c(n-1)}{c_{eq}(n-1)} - \frac{c(n)}{c_{eq}(n)} \right] \quad (1.13)$$

と書ける．ここで、定常状態を仮定すると、 $J(n)$ はクラスターサイズ n によらず一定値 J となる．そこで、(1.11)式において $n=2$ から十分大きな数 $x=A$ までの和をとると、

$$J = \frac{\frac{c(1)}{c_{eq}(1)} - \frac{c(A)}{c_{eq}(A)}}{\sum_{n=2}^{n=A} \frac{1}{c_{eq}(n)A(n)\beta}} = \frac{\beta}{\sum_{n=2}^{n=A} \frac{1}{c_{eq}(n)A(n)}} \quad (1.14)$$

となる．なお、小さなクラスターは平衡状態と同じくらい十分生成していると仮定して $c(1)=c_{eq}(1)$ とし、大きなクラスターはまだ生成していないと仮定し $c(A) \ll c_{eq}(A)$ とした．全体の数密度を ρ とすると平衡状態でのクラスターの分布は、

$$c_{eq}(n) = \rho \exp\left(-\frac{\Delta G}{k_B T}\right) \quad (1.15)$$

となることから、核生成速度 J は以下のようになる．

$$J = \frac{\beta \rho}{\int_2^\Lambda \exp\left(\frac{\Delta G}{k_B T}\right) \frac{1}{A(n)} dn} \quad (1.16)$$

ΔG を n^* まわりで展開して高次の項を無視すると,

$$\Delta G(n) = \Delta G(n^*) + \frac{1}{2} \Delta G''(n^*) (n - n^*)^2 \quad (1.17)$$

$\exp(\Delta G)$ は臨界核 n^* 付近で鋭いピークを持つ関数であることに注意すると,

$$J = \beta \rho A(n^*) \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{k_B T}\right) Z = \beta A(n^*) c_{eq}(n^*) Z \quad (1.18)$$

ここで Z は Zeldovich 因子とよばれるもので, 次のように表される.

$$Z = \left[\int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(\frac{\Delta G''(n^*)}{2k_B T} (\delta n)^2\right) d(\delta n) \right]^{-1} = \sqrt{-\frac{\Delta G''(n^*)}{2\pi k_B T}} \quad (1.19)$$

自由エネルギーとして(1.5)式, 凝縮率として(1.11)式を代入すると, 核生成速度は

$$J = \frac{\rho^2}{\rho_l} \sqrt{\frac{2\gamma}{\pi m}} \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{k_B T}\right) \quad (1.20)$$

と表すことができる.

(b) 壁面上での不均質液滴核生成

次に, 工学的により重要となる平滑な壁面上での核生成の場合について考える. 壁面に接触している液滴の体積 V , 気液界面の面積 A_{lv} , 固液界面の面積 A_{sl} は接触角を θ とすると,

$$V = \frac{\pi r^3}{3} (2 - 3 \cos \theta + \cos^3 \theta) \quad (1.21)$$

$$A_{lv} = 2\pi r^2 (1 - \cos \theta) \quad (1.22)$$

$$A_{sl} = \pi r^2 (1 - \cos^2 \theta) \quad (1.23)$$

で与えられる．これと Young の式

$$\gamma_{lv} \cos \theta = \gamma_{sv} - \gamma_{sl} \quad (1.24)$$

を用いると，クラスター形成に必要な自由エネルギー ΔG は，

$$\Delta G = A_{lv}\gamma_{lv} + A_{sl}(\gamma_{sl} - \gamma_{sv}) - V\rho_l k_B T \ln S = \left(4\pi r^2 \gamma_{lv} - \frac{4\pi r^3 \rho_l}{3} k_B T \ln S \right) f \quad (1.25)$$

$$f = \frac{1}{4} (2 - 3 \cos \theta + \cos^3 \theta) \quad (1.26)$$

となり，均質核生成の場合の自由エネルギーと接触角 θ をパラメータとする関数 f との積で表すことができる．平衡状態でのクラスター分布が

$$c_{eq}(n) = \rho^{\frac{2}{3}} \exp\left(-\frac{\Delta G}{k_B T}\right) \quad (1.27)$$

となることに注意して，(1.18)式，(1.19)式に代入すると核生成速度は

$$J = \beta A_{lv}(n^*) c_{eq}(n^*) Z = \rho^{\frac{2}{3}} \frac{\rho}{\rho_l} \frac{1 - \cos \theta}{2} \sqrt{\frac{2\gamma}{\pi m f}} \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{k_B T}\right) \quad (1.28)$$

と与えられる．

(c) 均質気泡核生成⁽⁴⁾

気液が逆になった気泡核生成においても，凝縮核生成と同様な展開で核生成速度が求められるが，自由エネルギーの記述が多少複雑になっている．気泡生成に必要な自由エネルギーは，

$$\Delta G = \gamma A + (P - P_v) V_v + n_v [\mu_v(T, P_v) - \mu_l(T, P)] \quad (1.29)$$

と表される．理想気体を仮定すると，

$$\mu_v(T, P_v) = \mu_v(T, P^*) + k_B T \ln \frac{P_v}{P^*} \quad (1.30)$$

となり，

$$\mu_v(T, P^*) = \mu_l(T, P) \quad (1.31)$$

が成り立つため,

$$\Delta G = 4\pi r^2 \gamma + \frac{4\pi r^3}{3} \left[P_v \ln \frac{P_v}{P^*} - (P_v - P) \right] \quad (1.32)$$

と書ける. これを P^* , r^* まわりで展開すると,

$$\Delta G \approx \frac{4}{3} \pi r^{*2} \gamma - 4\pi \gamma (r - r^*)^2 \left(1 - \frac{P^* - P}{3P^*} \right) = \frac{4}{3} \pi r^{*2} \gamma - 4\pi \gamma (r - r^*)^2 B \quad (1.33)$$

と近似できる. また,

$$\mu_v(T, P^*) = \mu_v(T, P_{sat}) + RT \ln \frac{P^*}{P_{sat}} \quad (1.34)$$

の関係が成り立ち, さらに液体に非圧縮性を仮定すると,

$$\mu_l(T, P) = \mu_l(T, P_{sat}) + v_l(P - P_{sat}) \quad (1.35)$$

となり, (1.31)式と

$$\mu_v(T, P_{sat}) = \mu_l(T, P_{sat}) \quad (1.36)$$

の関係から,

$$P^* = P_{sat} \exp \frac{v_l(P - P_{sat})}{RT} \quad (1.37)$$

となる. (1.33)式を(1.18)式, (1.19)式に代入して, 核生成速度を求めると,

$$J = \rho \sqrt{\frac{2\gamma}{\pi m B}} \exp \left(- \frac{16\pi \gamma^3}{3k_B T (P^* - P)^2} \right) \quad (1.38)$$

となる.

(d) 壁面上での不均質気泡核生成⁽⁴⁾

壁面に接触した気泡の生成に必要な自由エネルギーも、液滴の場合と同様に

$$\Delta G = \left\{ \frac{4}{3} \pi r^{*2} \gamma - 4\pi \gamma (r - r^*)^2 B \right\} f \quad (1.39)$$

のように、均質核生成の場合の自由エネルギーと接触角 θ をパラメータとする関数 f の積で表され、核生成速度は

$$J = \rho^{\frac{2}{3}} \sqrt{\frac{2\gamma}{\pi m B f}} \frac{1 + \cos \theta}{2} \exp \left(- \frac{16\pi \gamma^3 f}{3k_B T (P^* - P)^2} \right) \quad (1.40)$$

として与えられる。

このように古典核生成理論では、クラスター生成に必要な自由エネルギーが、表面張力を用いた表面エネルギーとバルクな相変化に要するエネルギーの和で表されると仮定しているが、初期核サイズは、マクロなマクロな表面張力を定義できるような気液界面厚さより小さくなることから、この仮定に対して疑問が生じる。そこで分子レベルからの知見が求められている。

1.1.2 分子動力学法を用いた核生成の研究

均質核生成については、以下のような分子動力学法を用いた研究が行われており、シミュレーションと古典核生成理論との相違が指摘されているが、より工学的に重要となる固体壁面がある場合の不均質核生成についての例は無い。

(a) Yasuoka & Matsumoto による均質蒸気核生成の研究⁽⁵⁾

5000 個の Lennard-Jones 分子からなる過飽和蒸気を周期境界条件の計算領域に用意し、斥力項のみを持ったバフファガスを温度制御することにより、系の温度を下げ、核生成現象をシミュレートしている。得られた核生成速度は、古典核生成理論の値よりかなり大きくなり、クラスター生成に必要な自由エネルギーを比較した結果、理論の表面エネルギーの見積もりに問題があるとしている。

(b) Kinjo & Matsumoto による均質気泡核生成の研究⁽⁶⁾

10000 個程度の Lennard-Jones 分子からなる液体を周期境界条件の計算領域中に準備し、系の体積を拡げることにより、気泡核生成をシミュレートしている。気泡生成までの待ち時間から核生成速度を計測した結果、古典核生成理論よりかなり大きな値を得ている。

1.1.3 固液接触に関する分子動力学的研究

一方，固体面上の Lennard-Jones 微小液滴について分子動力学法を用いた研究⁽⁷⁾が行われており (Fig. 1.2)，固体面のポテンシャルの強さによって接触角が変化するという結果が得られている (Fig. 1.3，付録参照)。

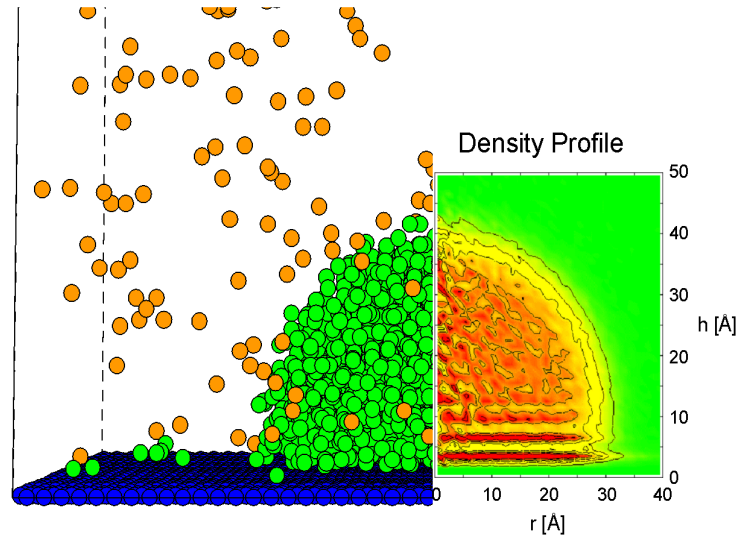


Fig. 1.2 Snapshot and two-dimensional density profile of liquid droplet on solid surface.

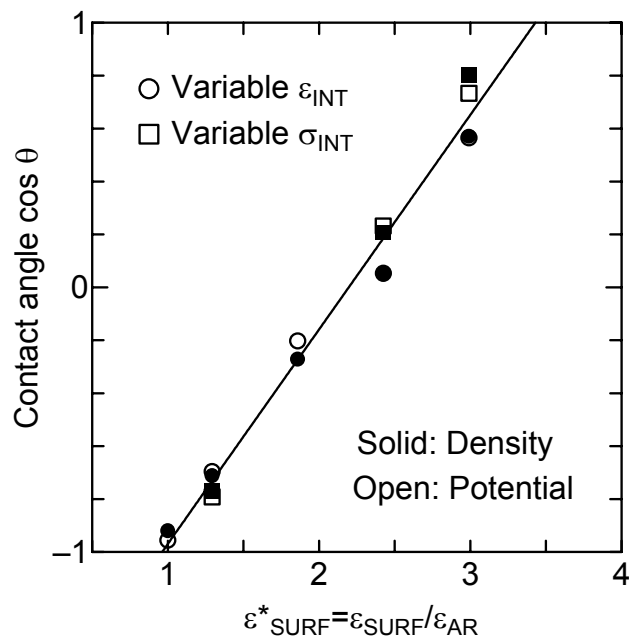


Fig. 1.3 Dependence of contact angle on depth of surface potential.

1.2 本研究の目的

本研究では固液接触と相変化に伴う核生成現象に着目し，理論的・工学的に重要な固体壁面上での不均質核生成および白金表面上の水液滴挙動について，分子動力学法を用いた解明を目的とする．

第2章においては，Lennard-Jones ポテンシャルを用いて，固体壁面近傍での液滴核生成および気泡核生成のシミュレーションを行い，核生成速度等について古典核生成理論との比較検討を行う．また，壁面のぬれ性の与える影響について考察する．

第3章においては，白金表面上の微小水液滴のシミュレーションを行い，液滴が白金面上に広がるときのぬれ速度についての考察．および，水-白金間のポテンシャルや白金面の結晶状態が接触角に与える影響についての情報を得る．

第4章で全体を総括する．

第2章 固体壁面上の核生成のシミュレーション

2.1 計算方法

2.1.1 分子間ポテンシャル

核生成現象では領域の大きさが与える影響が非常に大きいため、シミュレーションを行なう際にはなるべく計算領域を大きくして実際の現象に近づける必要がある。そこで本研究では分子間相互作用が単純で計算負荷の軽い Lennard-Jones 粒子を用いることにより、多数の粒子を取り扱い、計算領域を大きくとった。Lennard-Jones 粒子系では全ての変数を無次元数で取り扱い、一般性のある系を記述することが可能だが、ここでは物理的な理解のために対象をアルゴン分子と仮定し、Lennard-Jones ポテンシャル

$$\phi(r) = 4\epsilon \left\{ \left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right\} \quad (2.1)$$

のパラメータとしては気体の第二ビリアル定数の実験値から決められた値、 $\epsilon_{AR} = 1.67 \times 10^{-21}$ J, $\sigma_{AR} = 3.40$ Å を用い、分子質量は $m_{AR} = 6.63 \times 10^{-26}$ kg とした。

固体壁面分子は振動範囲が極めて小さいため、最近接分子との相互作用のみを考慮したバネマス分子として表現した。すなわち固体壁面分子間相互作用は、

$$\phi(r) = \frac{1}{2} k (r - r_0)^2 \quad (2.2)$$

という Harmonic ポテンシャルで記述した。固体分子として白金を想定し、バネ定数 $k = 46.8$ N/m, 最近接分子間距離 $r_0 = 2.77$ Å, 質量 $m_S = 3.24 \times 10^{-24}$ kg とした。

アルゴン分子と固体分子との相互作用も Lennard-Jones ポテンシャルで表現した。これまでの、固体壁面上の液滴の分子動力学シミュレーションによって、このポテンシャルのパラメータによって壁面のぬれやすさが変化することが分かっている。そこで距離のパラメータ σ_{INT} は 3.085 Å で一定とし、エネルギーのパラメータ ϵ_{INT} を変化させることにより、壁面のぬれやすさの及ぼす影響について調べた。

なお、実際の計算では計算負荷軽減のために Lennard-Jones ポテンシャルはカットオフ距離 3.5σ で打ち切って計算を行なった。

2.1.2 数値積分

分子を古典力学の Newton の運動方程式に従う質点とみなせるとする．このとき分子の運動は、位置 $\mathbf{r}$ に関する微分方程式

$$\frac{d^2 \mathbf{r}}{dt^2} = \frac{\mathbf{F}}{m} \quad (2.3)$$

で表される．分子動力学法ではこの運動方程式を数値積分することにより、時刻 t における分子の位置 $\mathbf{r}$ を計算する．本研究では数値積分のアルゴリズムとして、分子動力学法で常用される Verlet 法の一つの形式である蛙飛び法 (leap-frog method) ^(8,9) を用いた．

$$\mathbf{v}\left(t + \frac{1}{2} \Delta t\right) = \mathbf{v}\left(t - \frac{1}{2} \Delta t\right) + \Delta t \frac{\mathbf{F}(t)}{m} \quad (2.4)$$

$$\mathbf{r}(t + \Delta t) = \mathbf{r}(t) + \Delta t \mathbf{v}\left(t + \frac{1}{2} \Delta t\right) \quad (2.5)$$

この方法では、分子の位置と速度を時間刻み Δt の半分ずらして数値積分することにより、誤差を小さくしている．

時間刻みのオーダーについては以下のような評価で基準が得られる．Lennard-Jones ポテンシャルのように、エネルギーのスケール ε 、距離のスケール σ に対してポテンシャルが $\varepsilon \phi(r/\sigma)$ として与えられる場合、一次元の運動方程式は

$$-\varepsilon \frac{\partial \phi(\sigma/r)}{\partial r} = m \frac{d^2 r}{dt^2} \quad (2.6)$$

となる．ここで無次元距離 $r' = r/\sigma$ 、無次元時間 $t' = t/\tau$ を用いると、

$$-\frac{\partial \phi(r')}{\partial r'} = \frac{m \sigma^2}{\varepsilon \tau^2} \frac{d^2 r'}{dt'^2} \quad (2.7)$$

ここで両辺の微分項を 1 としてオーダーを比較して、

$$\frac{m \sigma^2}{\varepsilon \tau^2} = 1 \quad (2.8)$$

$$\tau = \sqrt{\frac{m \sigma^2}{\varepsilon}} \quad (2.9)$$

として差分の時間スケール τ が求まる．時間刻み Δt はこの τ に対して十分小さい値，具体的には100分の1程度の値にすれば差分誤差が出ないことが経験的にわかっている．本研究に用いたアルゴンのパラメータを用いると， $\tau_{AR} = 2.1 \times 10^{-12}$ s となる．

一方，固体分子間に用いている Harmonic ポテンシャルでは次のようになる．Harmonic ポテンシャルの極小点での二階微分の値が，Lennard-Jones ポテンシャルのそれと一致するとすると，

$$k = \left(\frac{d^2 \phi_{L-J}(r)}{dr^2} \right)_{r=\sqrt[6]{2}\sigma_S} = \frac{72\epsilon_S}{\sqrt[3]{2}\sigma_S^2} \quad (2.10)$$

となる．この式と(2.9)式より，

$$\tau_S = \sqrt{\frac{72m_S}{\sqrt[3]{2}k}} \quad (2.11)$$

となり，本研究のパラメータを代入すると， $\tau_{AR} = 6.3 \times 10^{-13}$ s である．

以上のように，アルゴン分子と固体分子の時間刻みのスケールは大きく異なり，より小さな固体壁面分子の時間刻みに合わせて，アルゴン分子の作用を計算するのは計算時間上好ましくない．そこでアルゴン分子は $\Delta t_{AR} = 1.0 \times 10^{-14}$ s，固体分子は $\Delta t_S = 5.0 \times 10^{-15}$ s と異なる時間刻みで計算する以下のような差分展開を行った．

$$\mathbf{v}_S \left(t - \frac{\Delta t_S}{2} \right) = \mathbf{v}_S \left(t - \frac{\Delta t_S}{2} \right) + \Delta t_{AR} \frac{\mathbf{F}_{S-AR}(t)}{m_S} \quad (2.12)$$

$$\mathbf{v}_{AR} \left(t + \frac{\Delta t_{AR}}{2} \right) = \mathbf{v}_{AR} \left(t - \frac{\Delta t_{AR}}{2} \right) + \Delta t_{AR} \frac{\mathbf{F}_{AR}(t) + \mathbf{F}_{AR-S}(t)}{m_{AR}} \quad (2.13)$$

$$\mathbf{x}_{AR}(t + \Delta t_{AR}) = \mathbf{x}_{AR}(t) + \Delta t_{AR} \mathbf{v}_{AR} \left(t + \frac{\Delta t_{AR}}{2} \right) \quad (2.14)$$

$$\text{2 steps} \quad \mathbf{v}_S \left(t + \frac{\Delta t_S}{2} \right) = \mathbf{v}_S \left(t - \frac{\Delta t_S}{2} \right) + \Delta t_S \frac{\mathbf{F}_S(t)}{m_S} \quad (2.15)$$

$$\mathbf{x}_S(t + \Delta t_S) = \mathbf{x}_S(t) + \Delta t_S \mathbf{v}_S \left(t + \frac{\Delta t_S}{2} \right) \quad (2.16)$$

2.1.3 温度制御

本研究では2種類の温度制御法を用いた．まずは分子動力学法で広く用いられているスケーリングによる温度制御法で，各分子の速度を

$$v' = v \sqrt{\frac{T_C}{T}} \quad (2.17)$$

と v から v' へ補正することで，設定温度を保つ方法である．なお T は現在の温度， T_C は設定温度を示す．この方法は計算開始から系の温度が落ち着くまでの温度変化を防ぐために導入した．

一方，本研究では壁面上での核生成を取り扱うため，壁面近傍での熱の授受が重要になると考えられる．しかしながら上記のスケーリングによる温度制御では，分子の速度を直接変更するため，熱の伝達を正確に取り扱うことが出来ない．そこで Langevin 法^(10,11)による温度制御を用いた．この方法は，壁面分子の外側にボルツマン分布に従う phantom 分子を配置することにより，phonon の伝播速度で熱の授受を行い，かつ一定温度に保たれた熱浴を擬似的に実現する方法である．図 Fig. 2.1 に2次元の模式図を示す．

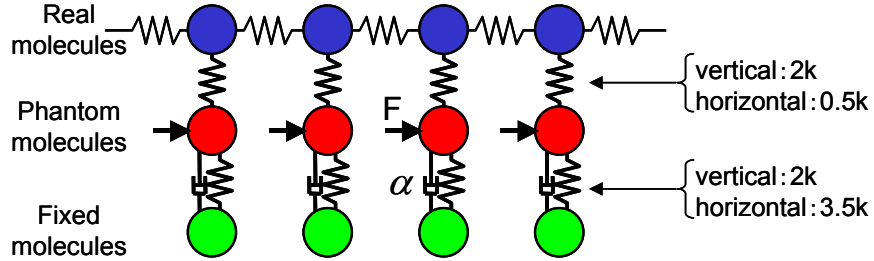


Fig. 2.1 Temperature control of solid surface with Langevin method.

具体的には，まず実際の壁面分子と phantom 分子，phantom 分子と固定分子とをバネで結ぶが，前者のバネは実際に fcc (111)面を並べたときの，上の層の分子との間につながる3本のバネを表のように，上下方向にバネ定数 $2k$ ，水平2方向に $0.5k$ とし，後者のバネは同一層の分子につながる6本と，下の層の分子につながる3本の計9本のバネを表すように，上下方向にバネ定数 $2k$ ，水平2方向に $3.5k$ とする．また，phantom 分子と固定分子との間にはダンパーも取り付ける．その減衰定数 α はデバイ温度 θ を用いて，

$$\alpha = m_s \frac{\pi}{6} \omega_D = m_s \frac{\pi}{6} \frac{k_B \theta}{\hbar} \quad (2.18)$$

で与えられる．白金のデバイ温度 240 K を用いると， $\alpha = 5.18 \times 10^{-12}$ kg/s となる．このダンパーによって phonon の伝播速度で出ていく熱エネルギーを表現する．さらに phantom 分子には標準偏差

$$\sigma_F = \sqrt{\frac{2\alpha k_B T_C}{\Delta t_S}} \quad (2.19)$$

の正規分布に従うランダムな力 F を差分の時間刻み Δt_S 毎に 3 方向からそれぞれ与える．この加振力 F によって与えられるエネルギーの期待値が，ちょうど設定温度 T_C の時にダンパーで奪われるエネルギーに相当し，一定温度 T_C の熱浴から入ってくるエネルギーを表現する．

2.2 液滴核生成

液滴核生成シミュレーションに用いた基本セルは Fig. 2.2 に示すように、下面に fcc(111)面 1 層の固体壁面 (分子数 4464 個) を配置し、上面は鏡面反射条件, 残り 4 側面を周期境界条件とした。

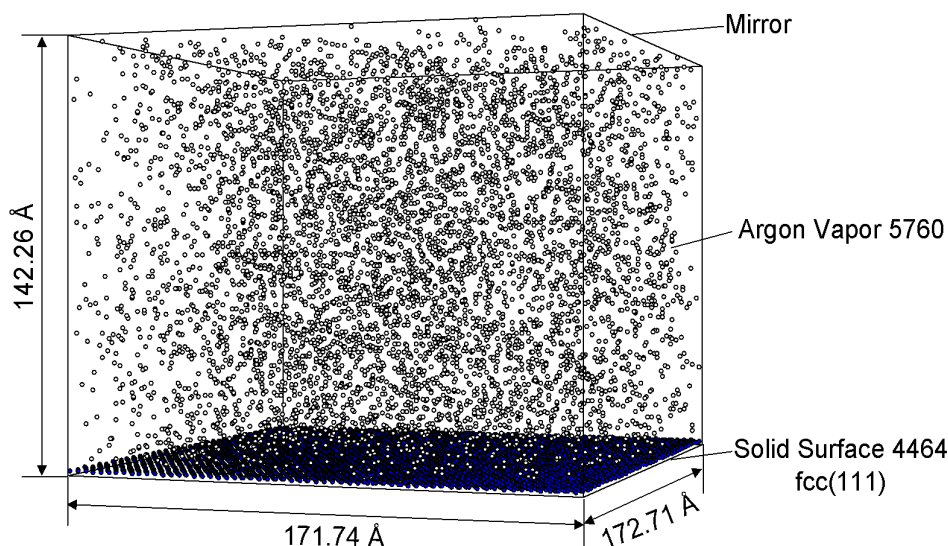


Fig. 2.2 System configuration of simulation of droplet nucleation.

初期条件として $171.74 \times 172.71 \times 142.26 \text{ Å}^3$ の計算領域の中央に 5760 個のアルゴン分子を fcc 構造で配置し、最初の 100 ps の間、設定温度 (160 K) に応じた速度スケールリングによる温度制御を行った後、phantom 分子による温度制御^(10,11)のみで 500 ps まで計算して平衡状態のアルゴン気体で系を満たした。その後 phantom 分子の設定温度 T_{wall} を 100 K, あるいは 80 K に下げ、壁面から系を冷却した。蒸気の温度がこの設定温度となった場合の過飽和度はそれぞれ、6 (100 K), 40 (80 K) 程度となるが、実際の液滴核生成は蒸気温度が壁面温度まで下がる前に起こるため、実質の過飽和度はより小さな値となる。また、アルゴン分子と固体分子との間のポテンシャルのパラメータ ϵ_{INT} は $0.426 \times 10^{-21} \text{ J}$ から $0.794 \times 10^{-21} \text{ J}$ まで変化させた。計算条件をまとめて Table 2.1 に示す。

Table 2.1 Calculation conditions of simulation of droplet nucleation

Label	$\epsilon_{INT} [\times 10^{-21} \text{ J}]$	$T_{wall} [\text{K}]$
E1	0.426	100
E2	0.612	100
E3	0.798	100
E1-L	0.426	80
E2-L	0.612	80
E3-L	0.798	80

計算条件 E2 における圧力, 温度, monomer 数, および最大クラスターサイズの時間変化を Fig. 2.3 に示す. ここでクラスターとは分子間距離が $1.2\sigma_{AR}$ 以下であるような分子の集合体と定義した. なお, 分子間距離が $1.5\sigma_{AR}$ 以下という条件においても以下の解析を試みたが, ほぼ同様の結果となった. 計算開始から 500 ps 後, phantom 分子の温度制御により壁面が急激に冷却され, その後徐々にアルゴンの温度が下がって, クラスターが形成され, 成長していく.

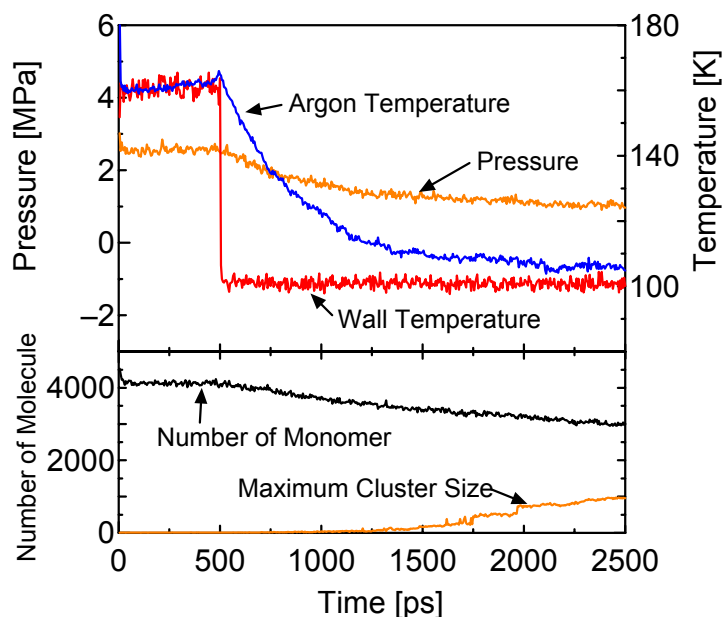


Fig. 2.3 Variations of pressure, temperature, number of monomer and maximum cluster size.

E1, E2, E3 におけるクラスター生成の時間変化をそれぞれ Fig. 2.4, Fig. 2.5, Fig. 2.6 に示す. ここではわかりやすさのため 5 分子以上からなるクラスターのみを示した (橙: 5 以上, 黄: 10 以上, 緑: 20 以上). 始めのうちは, 小さなクラスターがランダムな位置に出現と消滅を繰り返しており, やがて大きなクラスターが成長する. ぬれにくい壁面条件である E1 では固体から離れた部分においてクラスター生成が行われており, 均質核生成に近い状況と考えられる. 一方, よりぬれやすい条件の E2, E3 では, 大きなクラスターは壁面近傍でのみ生成している様子がわかる.

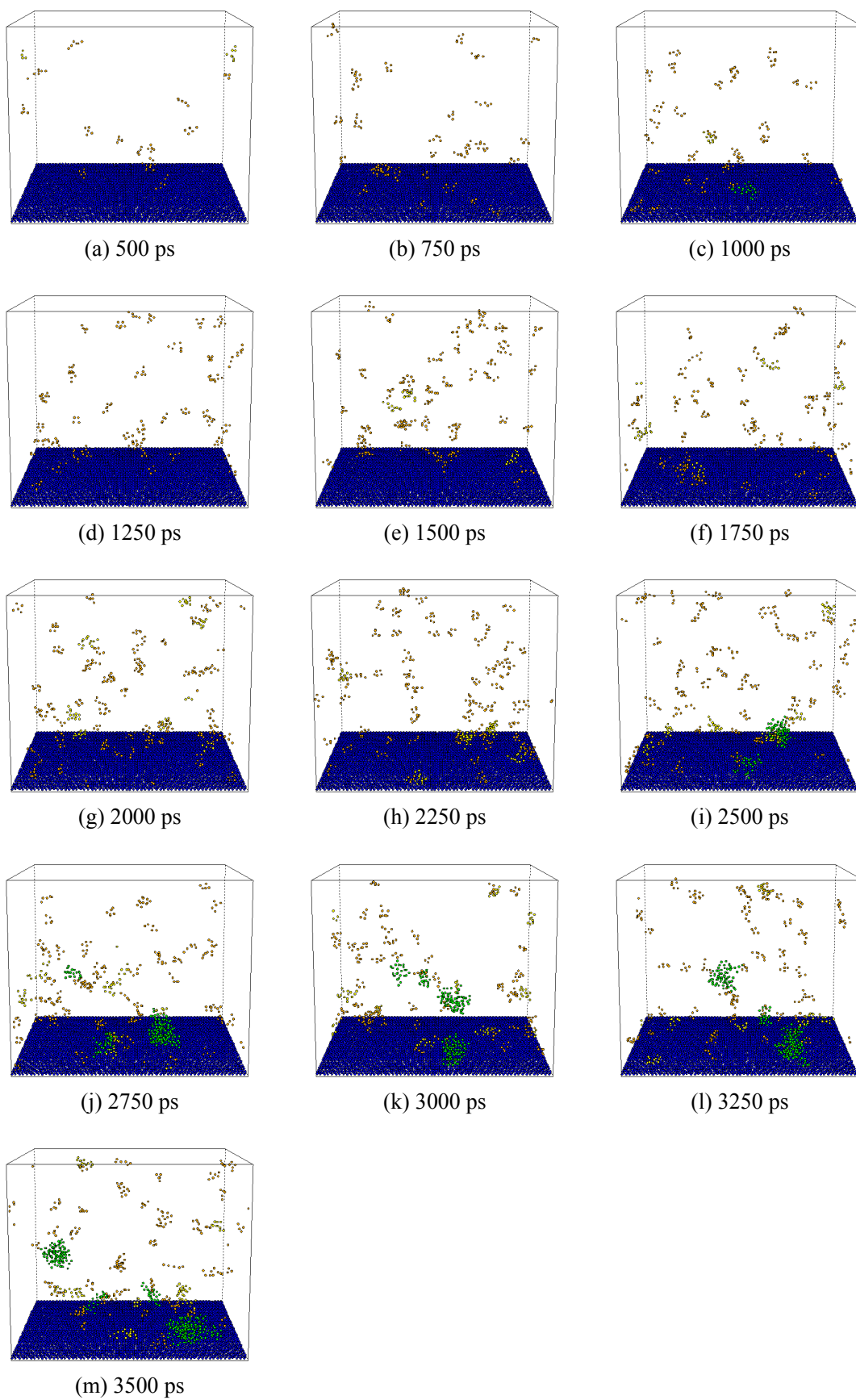


Fig. 2.4 Snapshots of clusters larger than 5 atoms (E1 less wettable).

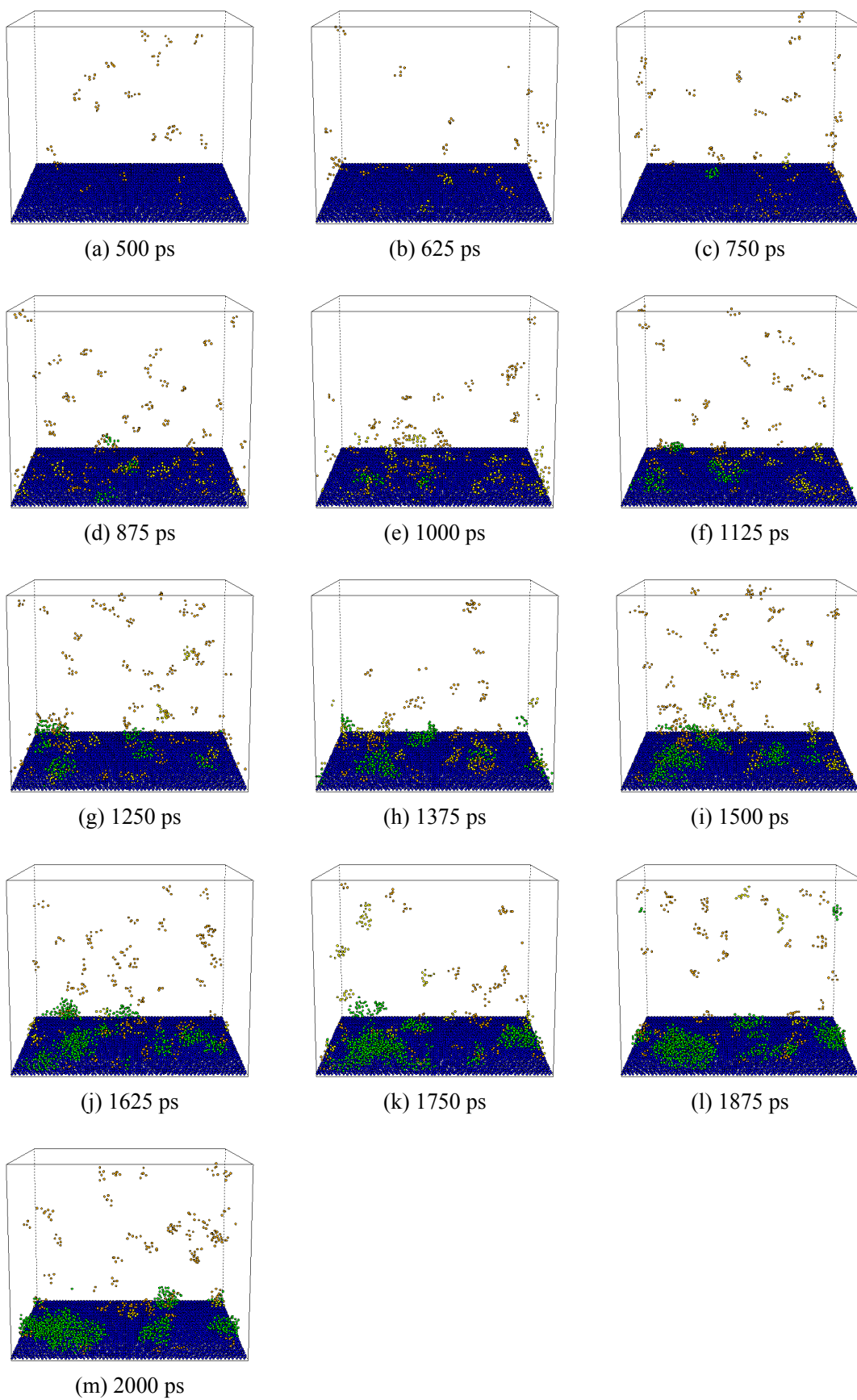


Fig. 2.5 Snapshots of clusters larger than 5 atoms (E2).

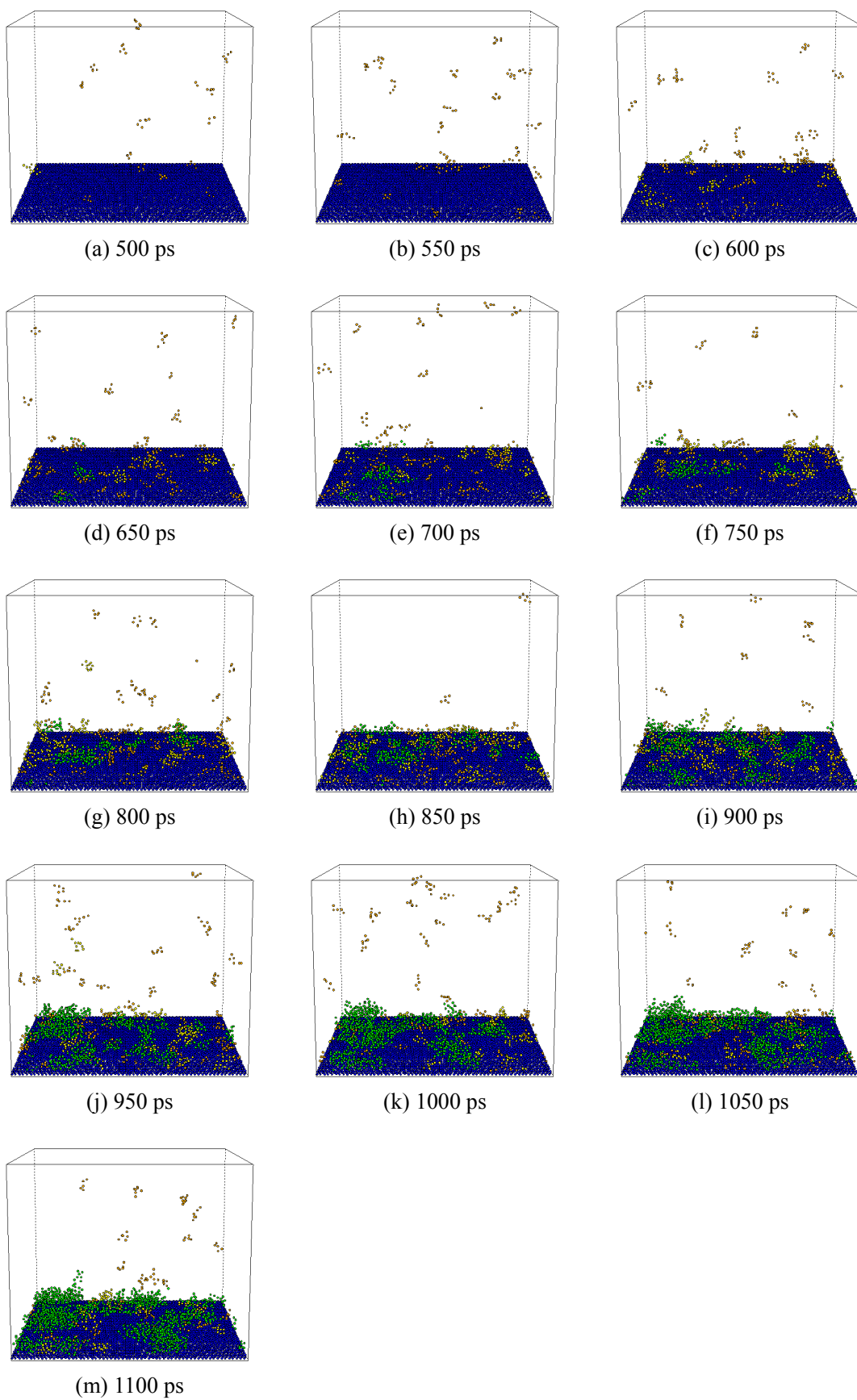


Fig. 2.6 Snapshots of clusters larger than 5 atoms (E3 more wettable).

Fig. 2.7 に、ある閾値サイズ以上のクラスター数の時間変化を示す。破線はそれぞれが直線的に増加している部分にフィットさせた直線である。30 以上ではこの直線の傾きがほぼ平行となっており、そのサイズを超えたクラスターが安定的に成長を続けていることを示している。なお、クラスター数変化が一定時間以後に直線から外れてくるのは、有限サイズによる計算のため、液滴同士の合体が顕著になるためである。Yasuoka & Matsumoto⁽⁵⁾により、この直線の勾配から核生成速度を見積もることが提案されており、30 以上、40 以上、50 以上の直線の傾きの平均から見積もられる核生成速度は $J_{sim} = 3.45 \times 10^{21} \text{ cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ となる。

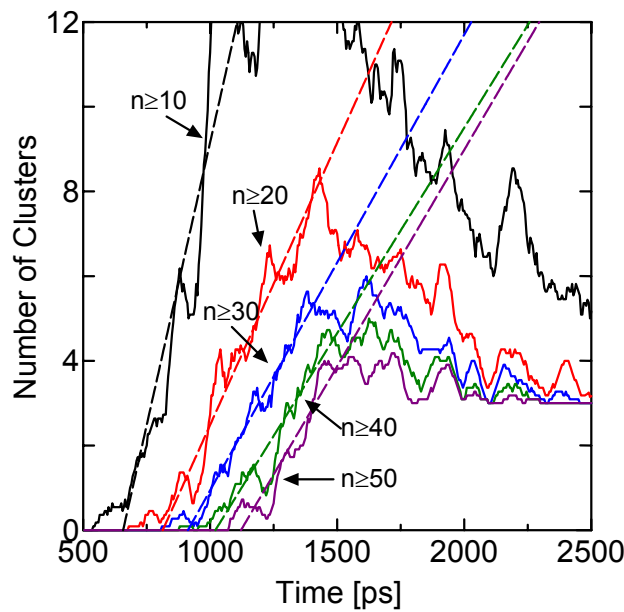


Fig. 2.7 Variations of number of clusters larger than a threshold for E2.

一方、古典核生成理論では平滑な固体壁面での不均質核生成の核生成速度 J_{th} は(1.28)式で表すことができ、Fig. 2.7でクラスター数が直線的に変化している1000 psから1500 psの平均温度 T_{ave} 、および気体密度 ρ を用いると古典核生成速度は、 $J_{th} = 4.47 \times 10^{21} \text{ cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ となる。ここで飽和蒸気密度 ρ_e 、飽和液密度 ρ_l は Lennard-Jones 流体の状態方程式⁽¹²⁾から得られる値、表面張力 γ_v についてはアルゴンの物性値を用いた。さらに、接触角 θ は固体壁面上の平衡液滴のシミュレーション結果⁽⁷⁾から見積もった。各計算条件の結果をまとめると Table 2.2 のようになる。

Table 2.2 Calculation Results.

Label	θ [deg]	T_{wall} [K]	T_{ave} [K]	J_{sim} [cm ⁻² s ⁻¹]	J_{th} [cm ⁻² s ⁻¹]
E1	135.4	100	108	6.52×10^{20}	4.86×10^{21}
E2	105.8	100	114	3.45×10^{21}	4.47×10^{21}
E3	87.0	100	120	5.76×10^{21}	5.54×10^{20}
E1-L	135.4	80	111	3.96×10^{21}	2.23×10^{21}
E2-L	105.8	80	126	1.41×10^{22}	(10^{-134})
E3-L	87.0	80	129	2.96×10^{22}	N-A

Yasuoka & Matsumoto による均質核生成⁽⁵⁾の結果ではシミュレーションの方が理論よりも7桁程大きな値となっていたのに対して、本シミュレーションでは理論とほぼ同じ値が得られた。また古典核生成理論では、臨界核より小さなサイズのクラスターサイズ分布は

$$c(n) = \rho^{\frac{2}{3}} \exp\left(-\frac{\Delta G}{k_B T}\right) \quad (2.20)$$

で与えられる。この式を用いて、シミュレーションで得られるクラスター数が直線的に変化している期間の平均クラスター分布 $c(n)$ からクラスター生成に必要な自由エネルギー ΔG を求めたのが Fig. 2.8 の丸印である。一方、実線は不均質核生成理論により与えられる ΔG を示す。また、三角印は壁面に接触していないクラスター分布から求められる ΔG 、点線は均質核生成の理論式から導かれる ΔG を示す。ここで(2.20)式は臨界核 (ΔG がピークの位置) 以下のサイズでのみ有効であることに注意すると、壁面設定温度 T_{wall} の高い計算 (Fig. 2.8(a)) については、不均質核生成の理論と壁面に接するクラスター分布から得られる ΔG がほぼ一致していることがわかる。また、均質核生成理論から得られるものと壁面に接触していないクラスター分布とを比較しても、若干シミュレーションの ΔG が大きくなっているものの、全体としての一致は均質核生成の分子動力学法シミュレーションの結果からは考えられないほどよい。

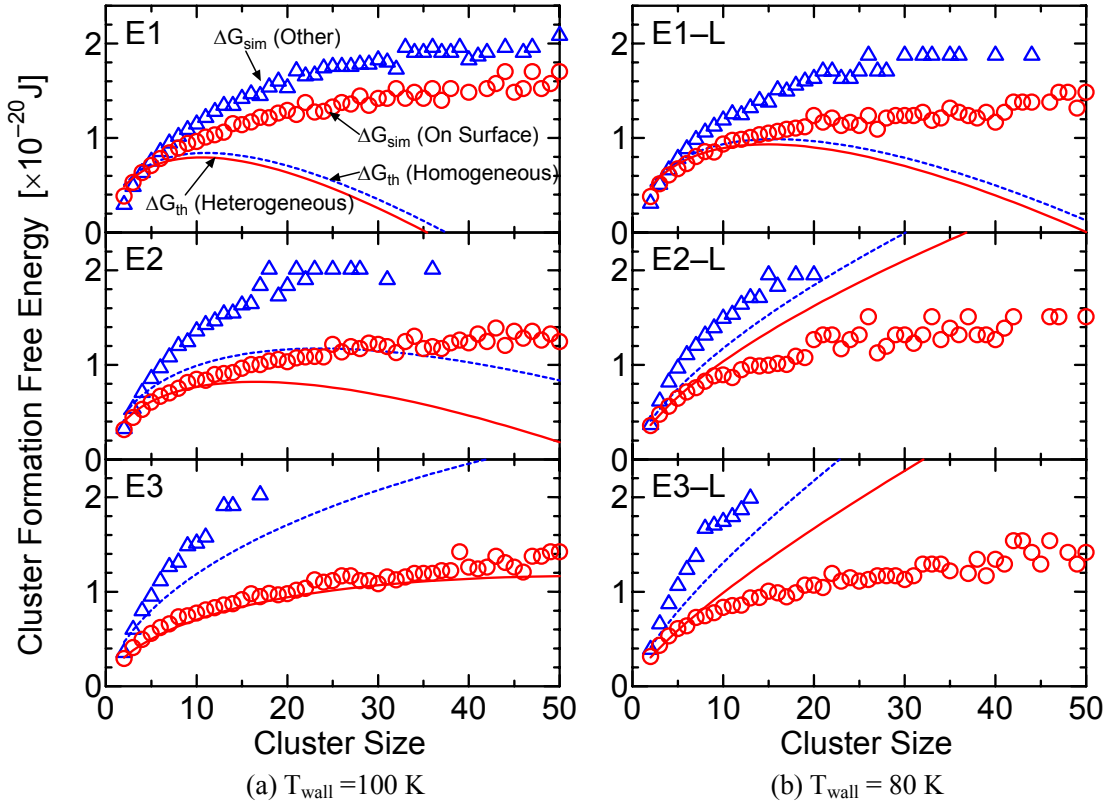


Fig. 2.8 Cluster formation free energy.

一方、 T_{wall} が低く、より急激な冷却を行った計算 (Fig. 2.8(b)) においては、E1-L ではほぼ一致しているものの、E2-L、E3-L ではシミュレーションと理論との差が大きくなっている。またクラスター数が直線的に増加している期間における系全体の平均温度と平均密度を用いた核生成速度の理論値 J_{th} は、E2-L では極端に小さな値となり、E3-L にいたっては過飽和度が 0.87 となり計算不能となった (Table 2.2 参照)。そこで、核生成が進行している期間の縦方向温度分布を測定したところ、Fig. 2.9 に示すように E1、E2 や E1-L と比較して、 T_{wall} が低く、固液間の熱抵抗の小さい E2-L や E3-L ではかなりの温度勾配がついていることがわかる。すなわち、空間的溫度分布ができるほど冷却速度が大きくなると、低温部で極めて核生成の条件が有利となるために古典核生成理論と一致しなくなると考えられる。そこで、実際にクラスターの生成が行われている壁面近傍の $0 \text{ \AA} < z < 20 \text{ \AA}$ の領域における平均温度から核生成速度 $J_{th}(\text{local})$ を求めてみた (Table 2.3 参照)。この核生成速度 $J_{th}(\text{local})$ は温度勾配の大きな E2-L、E3-L でもシミュレーションから得られた値とよく一致しており、局所における平均温度を用いることにより、本シミュレーションの結果はおおよそ、古典核生成理論で説明できることがわかった。

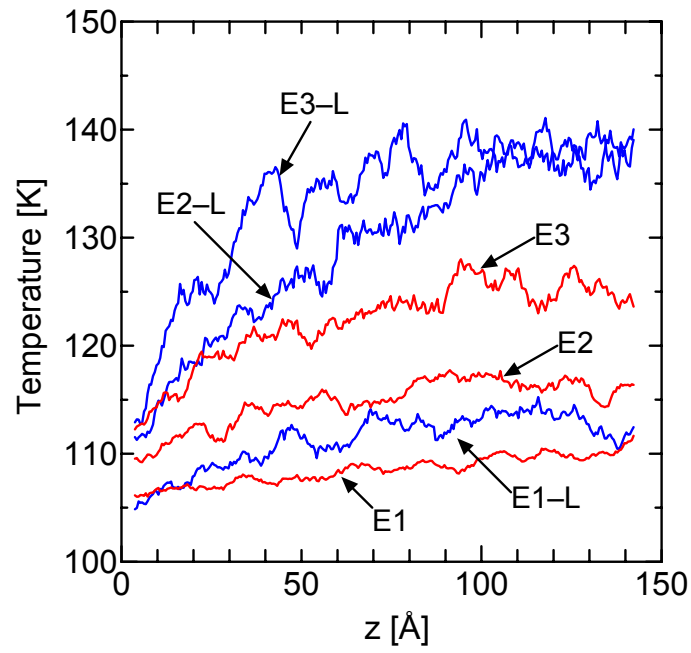


Fig. 2.9 Temperature distribution during nucleation period.

Table 2.3 Comparison of nucleation rate.

Label	$J_{sim} [\text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}]$	$T_{ave} [\text{K}]$	$J_{th} [\text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}]$	$T_{ave} (\text{local}) [\text{K}]$	$J_{th} (\text{local}) [\text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}]$
E1	6.52×10^{20}	108	4.86×10^{21}	107	4.50×10^{21}
E2	3.45×10^{21}	114	4.47×10^{21}	110	1.45×10^{22}
E3	5.76×10^{21}	120	5.54×10^{20}	114	7.01×10^{22}
E1-L	3.96×10^{21}	111	2.23×10^{21}	106	7.62×10^{21}
E2-L	1.41×10^{22}	126	(10^{-134})	114	4.32×10^{22}
E3-L	2.96×10^{22}	129	N-A	116	1.44×10^{23}

2.3 気泡核生成

気泡核生成には、Fig. 2.10 のように上面，下面ともに fcc(111)面 1 層の固体壁面（分子数 1216 個）を配置し，4 側面を周期境界条件とした計算系を用いた．

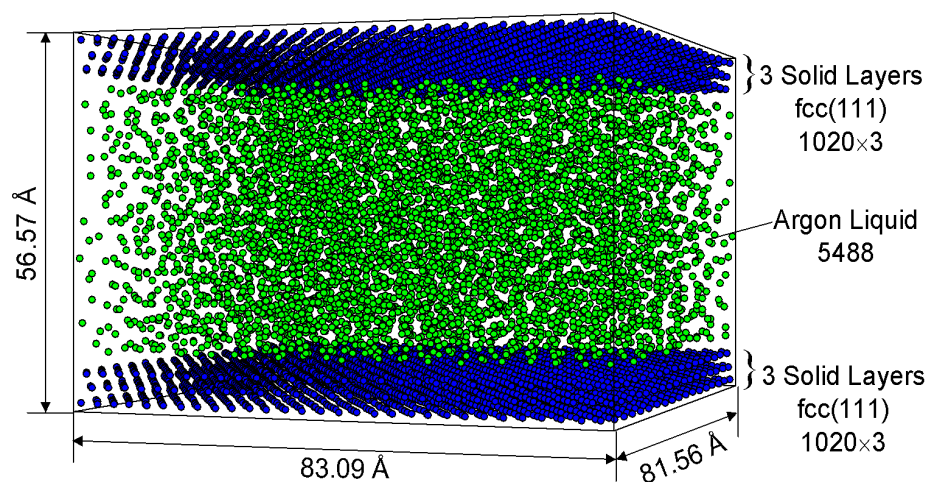


Fig. 2.10 System configuration of simulation of bubble nucleation.

初期条件として $83.09 \times 81.56 \times 56.57 \text{ \AA}^3$ の計算領域の中央にアルゴン分子を fcc 構造で配置し，最初の 100 ps の間，設定温度 (100 K) に応じた速度スケーリングによる温度制御を行った後，phantom 分子による温度制御^(10,11)のみで 500 ps まで計算して平衡状態のアルゴン液体で系を満たした．その後，上面壁面を $5 \text{ \AA/ns}$ (0.5 m/s) の割合で徐々に上方に移動させ，系の体積を拡げていった．この拡張速度を予備的な計算において 10 倍，1/2 倍と変えてみたが圧力や温度の変化は，ほぼ不変であり，本研究の拡張速度は極めてゆっくりとした準平衡的なものであると考えられる．また，アルゴン分子と固体分子との間のポテンシャルのパラメータ ϵ_{INT} は上壁面についてはぬれやすくなるように $1.289 \times 10^{-21} \text{ J}$ で固定し，下壁面については $0.581 \times 10^{-21} \text{ J}$ から $1.112 \times 10^{-21} \text{ J}$ まで変化した．計算条件をまとめて Table 2.4 に示す．

Table 2.4 Calculation conditions of simulation of bubble nucleation

Label	ϵ_{INT} of top surface [$\times 10^{-21} \text{ J}$]	ϵ_{INT} of bottom surface [$\times 10^{-21} \text{ J}$]
E2	1.009	0.527
E3	1.009	0.688
E4	1.009	0.848
E5	1.009	1.009

計算開始 500 ps 後から系を拡張始めると、ある時点で気泡核が発生し、その後成長していく。気泡核生成に至るまでの様子を可視化するため、セル内に約 2 Å 間隔の検査格子点を取り、各時間において、その格子点から $1.2 \sigma_{AR}$ の距離に分子が存在しない場合にその検査格子点を白丸で表した。その例を Fig. 2.11(b)に示す。中心部分を可視化した Sliced View (Fig. 2.11(a)) と比較すると、気泡の領域がこの点の集合で表現できることがわかる。

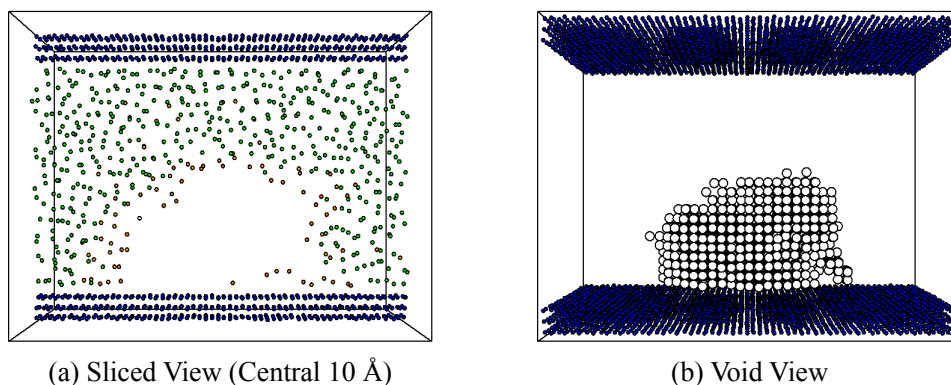


Fig. 2.11 A snapshot of a vapor bubble at 2100 ps for E3

Fig. 2.12 から Fig. 2.15 にかけて、各計算条件における気泡核生成に至るまでの様子を示す。液滴核生成の場合と同様に、始めのうちは小さな空洞がランダムな位置に出現と消滅を繰り返しており、やがて大きな空洞が成長している。ぬれにくい壁面条件である E2 では空洞が壁面近傍でのみ生成しているが、壁面がぬれやすくなるに従って、液体中でも空洞が出現するようになる。そして最もぬれやすい条件である E5 では完全に液体中から気泡核生成がおきており、均質核生成のようになっている。また、ぬれやすい条件であるほど急激に気泡が成長していることがわかる。

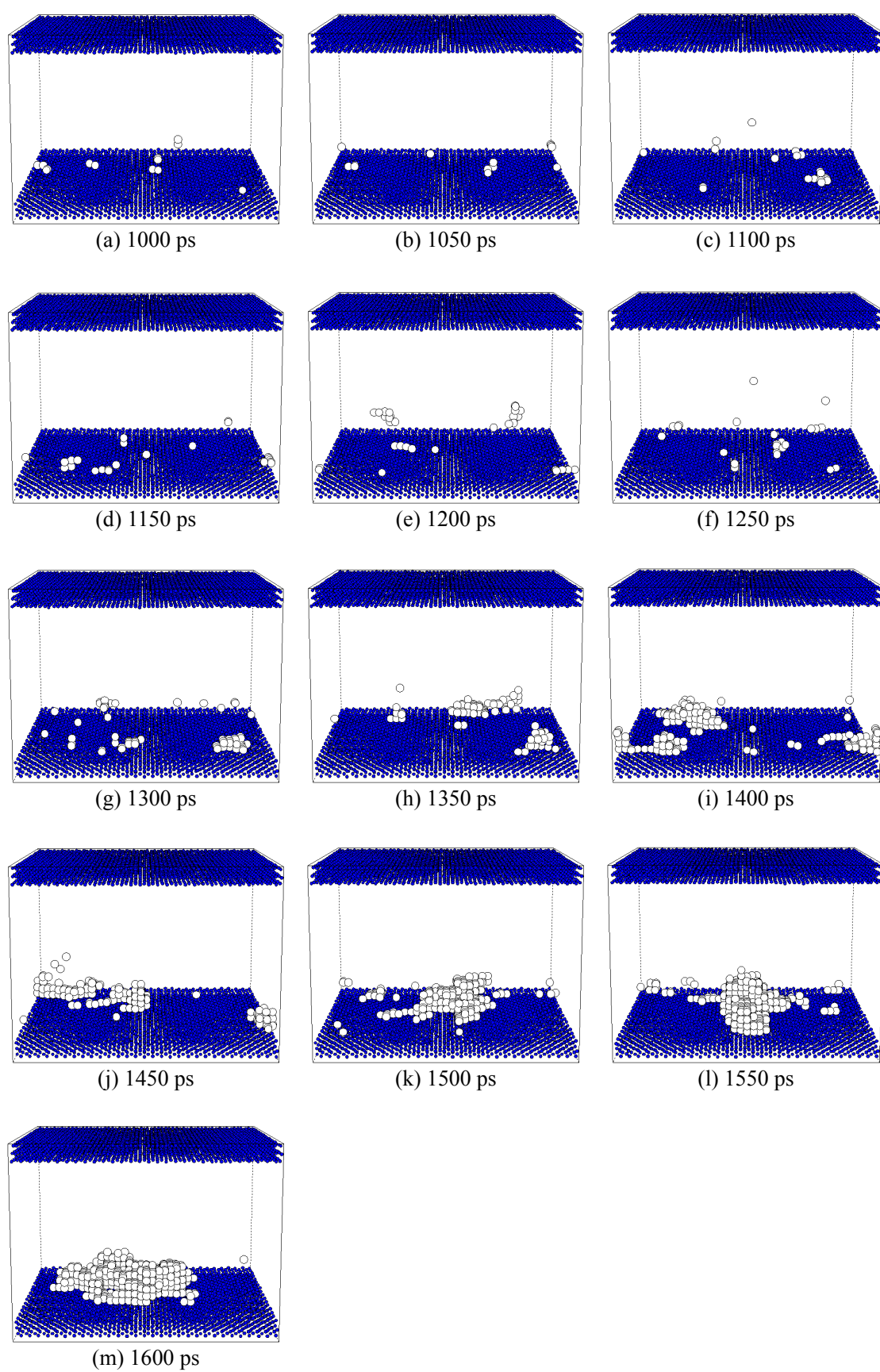


Fig. 2.12 Snapshots of void patterns for E2 (less wettable).

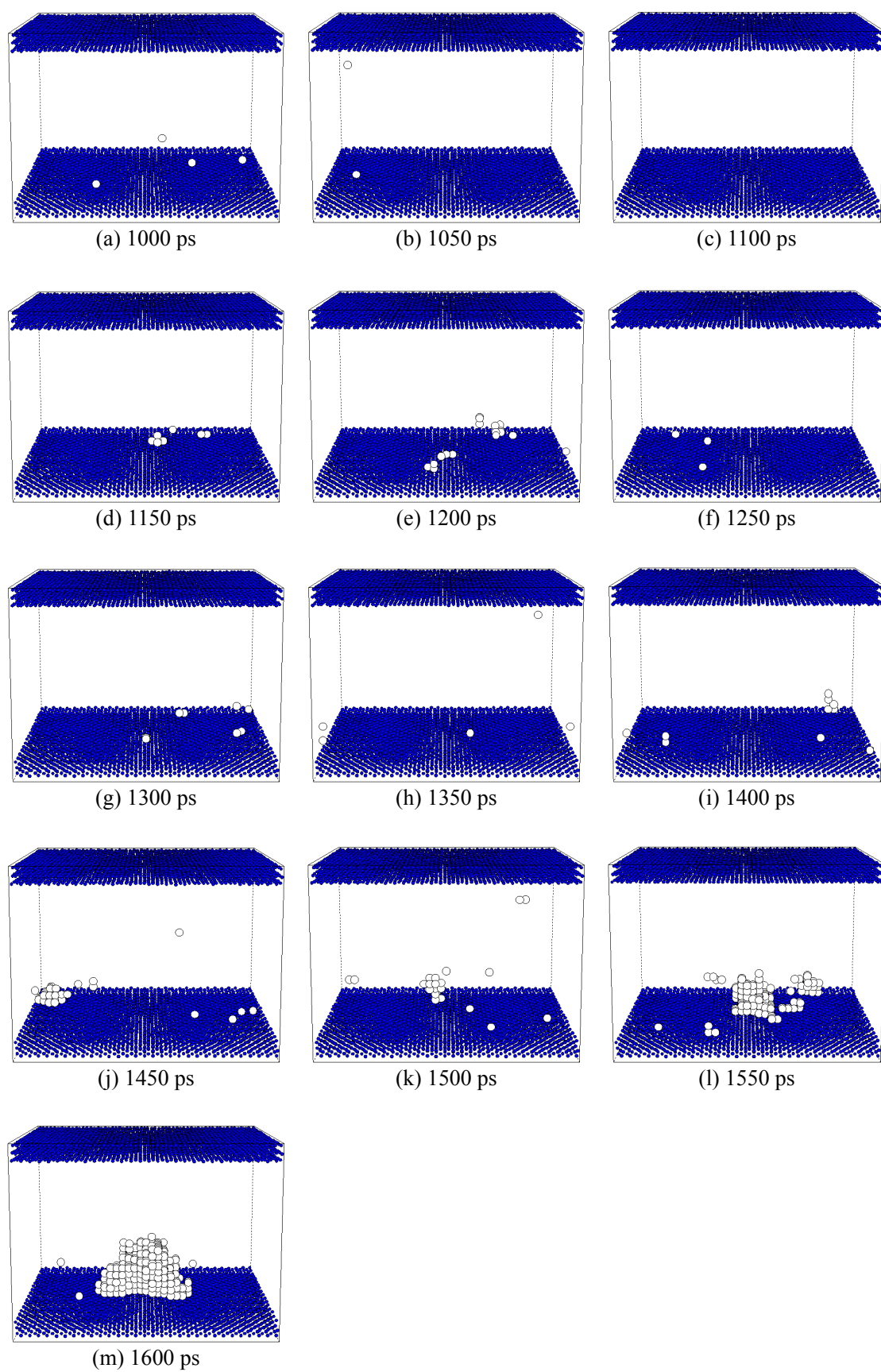


Fig. 2.13 Snapshots of void patterns for E3.

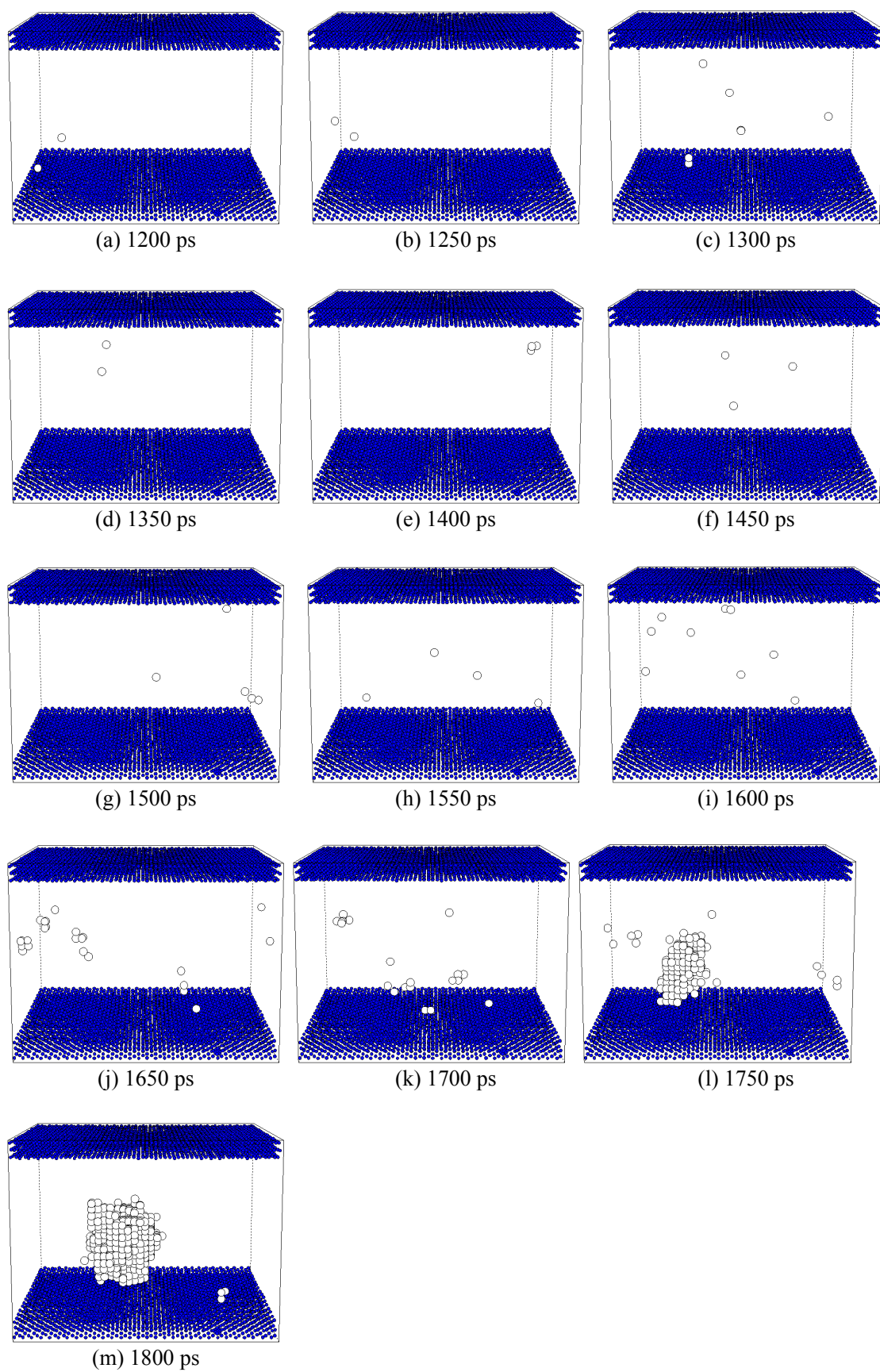


Fig. 2.14 Snapshots of void patterns for E4.

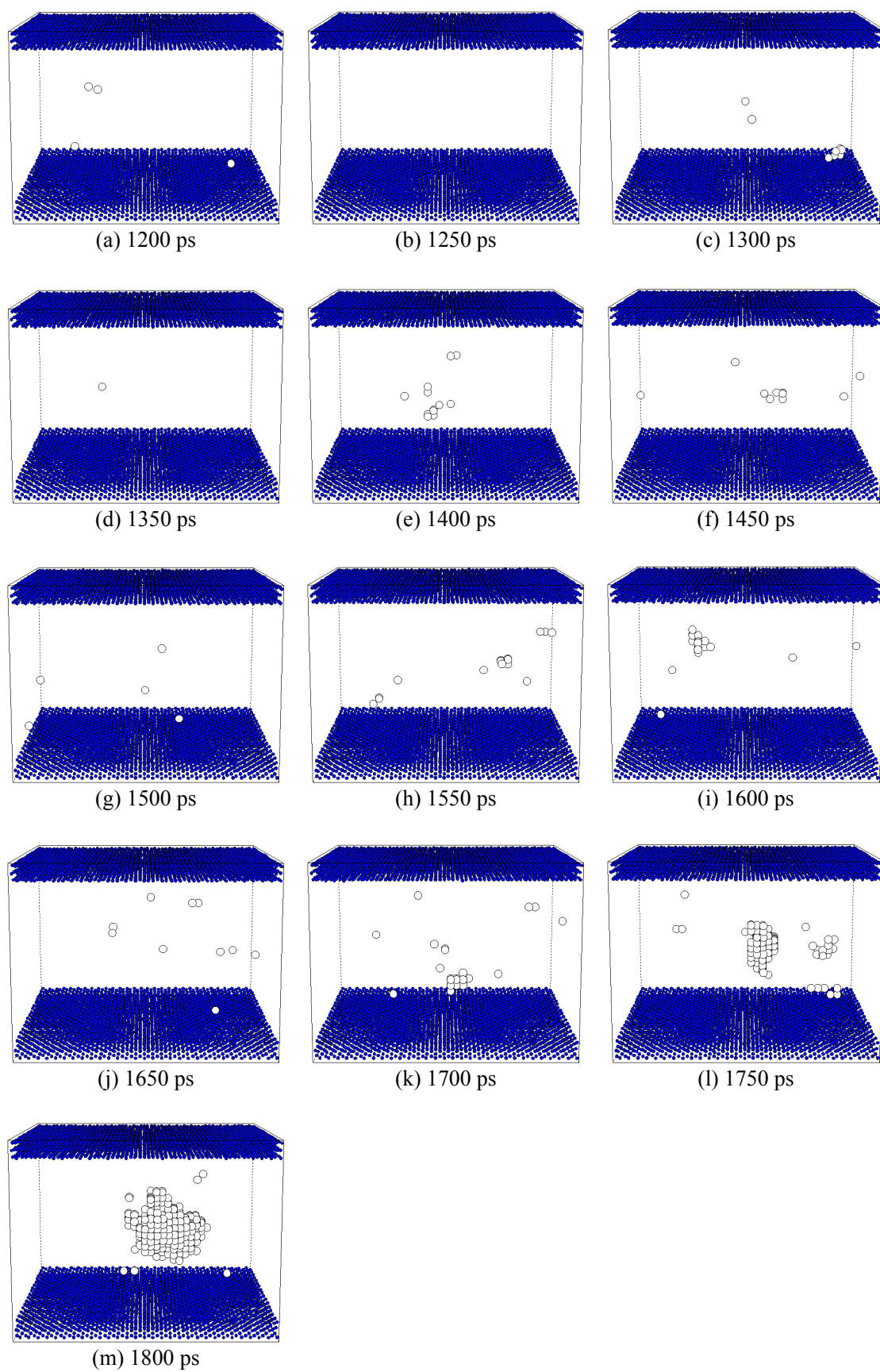


Fig. 2.15 Snapshots of void patterns for E5 (more wettable).

各計算における圧力と最大空洞の大きさ (Bubble Size), および E3 におけるアルゴン温度の時間変化を Fig. 2.16 に示す. 系の拡張を始めると徐々に圧力が下がり始め, あるところで気泡が成長する. この気泡の成長により液体部分の体積が減るため, 圧力が回復していく. 液体は体積弾性率が極めて大きいため, 本研究で用いたような小さな系ではこの圧力回復量が大きく, 最終的に1つの気泡しか生成しない. なお温度に関しては, 壁面での温度制御の効果によりほぼ一定値となっている.

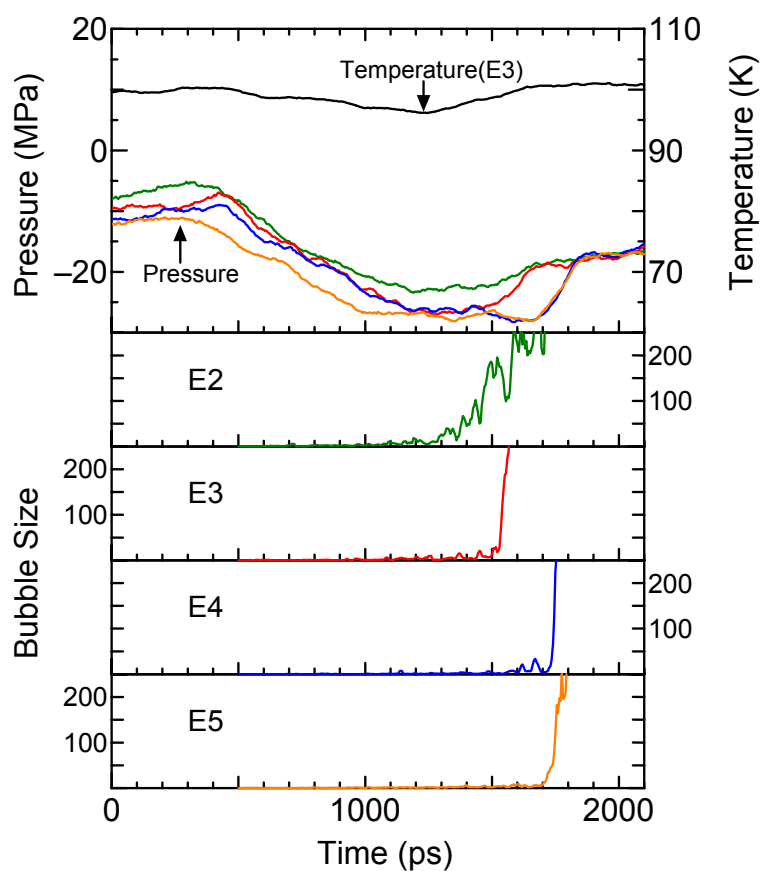


Fig. 2.16 Temperature, pressure and bubble size variations.

次に E3 における圧力と温度の変化, および各計算において最低圧力を記録した点を Lennard-Jones 流体の状態方程式⁽¹²⁾から計算された Spinodal 曲線とともに示す. Spinodal 曲線の下側の曲線は液体の熱力学的過熱限界を示しており, 液体は相変化なしにこの曲線を下に越えることはできないとされている⁽⁴⁾. ×印は Kinjo らによる均質気泡核生成の分子動力学法シミュレーション⁽⁶⁾の結果である. 壁面がぬれやすくなるほど, 液体は Spinodal 曲線に近い点まで大きな過熱度 (あるいは張力) に耐えている様子が分かる. 逆に言えば, ぬれやすい壁面状態であるほど発泡するまでに大きな過熱度が必要となっており, これは固液界面から固気界面を形成するのに大きなエネルギーが必要となるため, 気泡が発生しにくくなるためと考えられる.

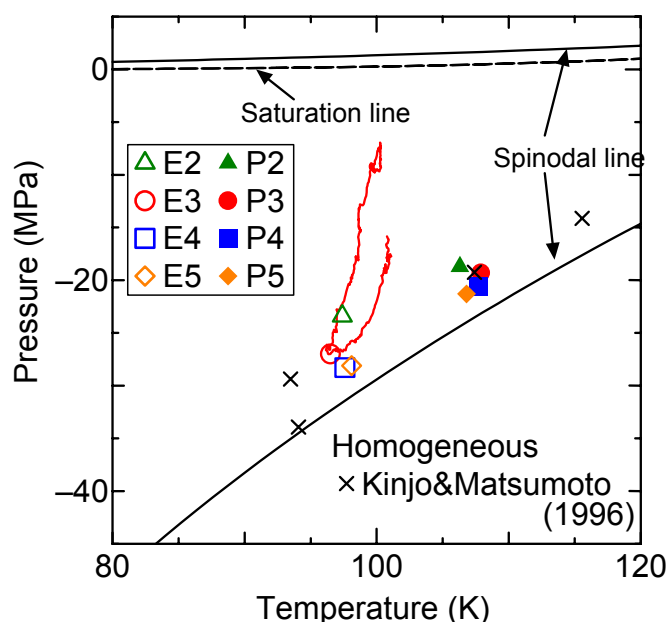


Fig. 2.17 Nucleation point and spinodal line.

次に気泡が適度な大きさになったところで系の拡張を止め, そこから体積一定の条件で 500 ps 計算し, 気泡の中心を通る鉛直な直線を軸とした円筒形の平均を取ることで, 二次元密度分布を求めた (Fig. 2.18). 下壁面近傍での液体部分の第一層, 第二層部分を除くと, 気泡の形が球形の一部とみなせることが分かり, パラメータによる気泡の形状の違いを見てみると, ϵ_{INT} が大きくなるに従い気泡が下壁面から離れていき, E5 では完全に壁面から離れて液体中に存在していることが分かる. 気泡が球形となっていることから, 固体壁面に接触する液滴のシミュレーション⁽⁷⁾と同様に, 気液の中間に相当する等高線に円を最小二乗法でフィットさせ, その円と最も内側の固体壁面分子層の平均位置から見かけの接触角 θ を求めた. Fig. 2.19 は, 横軸に平均壁面ポテンシャルの深さ $\epsilon^*_{SURF} = \epsilon_{SURF} / \epsilon_{AR}$ をとり, 縦軸に接触角を $\cos\theta$ で表したグラフである. ×印は液滴

のシミュレーションの結果であり、実線はそれにフィットする直線である。本研究の気泡シミュレーションの結果は、液滴の結果とほぼ同一の直線上に乗っており、同様の傾向を示すことが分かる。また、E5 および P5 に関しては、気泡の下に完全に液体の層構造が入り込んでおり壁面に接触していないものの、時間変化を観察すると、明らかに下壁面近傍に付着している。そこで円中心の壁面からの高さ H_c を円半径 $R_{1/2}$ で割ることで擬似的に $\cos\theta$ を求めたところ、同じ直線の延長上に乗ることが分かった。つまり、接触はしていないものの、壁面の影響を強く受けているということが分かる。

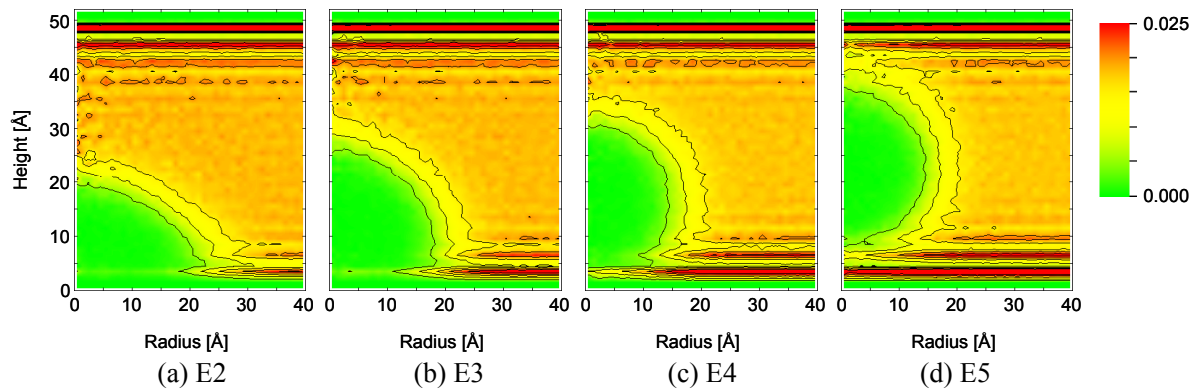


Fig. 2.18 Two dimensional density distribution of bubbles.

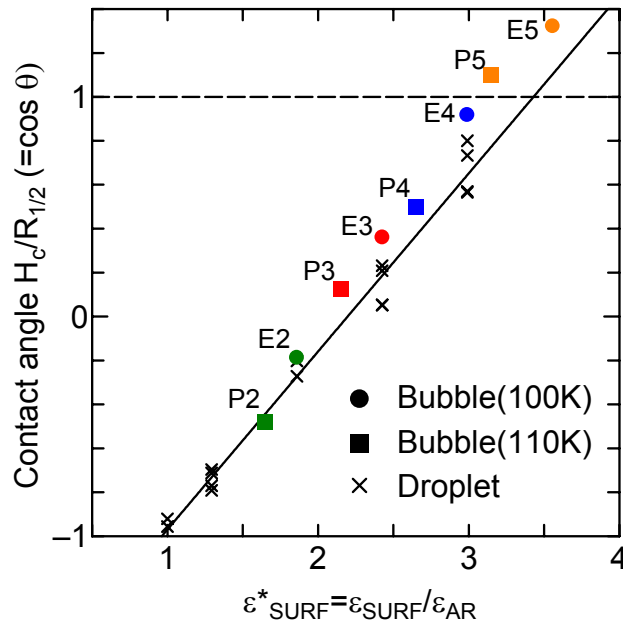


Fig. 2.19 Contact angle correlated with ε^*_{SURF} .

本研究の気泡核生成シミュレーションでは、系のサイズが限られているために最終的に1つの気泡しか生成しないため、液滴核生成シミュレーションで用いたような手法で核生成速度を見積もることはできない。そこで、気泡生成までの待ち時間からおおよその核生成速度を見積もった。具体的には、まず気泡が生成する直前で系の拡張を止め体積一定条件で計算を行い、計算時間内に気泡が生成する限界の密度を見積もった。計算開始から 1450 ps (壁面間距離 : 50.02 Å) の時点、および 1500 ps (壁面間距離 : 50.27 Å) の時点で系の拡張を止めた場合の挙動をそれぞれ Fig. 2.20 の(a), (b)に示す。これらの差は極めてわずかであるが、気泡核生成挙動は大きく異なる。(b)の場合は拡張を続ける場合より僅かに遅れて同じように大きな気泡核を生成するのに対して、(a)の場合はおよそ 2000 ps の時点でかなり大きな気泡核を作るが速やかに減衰し、その後の 1000 ps の間には発泡に至らなかった。また、(b)の場合に生成した気泡核も 2500ps の時点で減衰に至った。

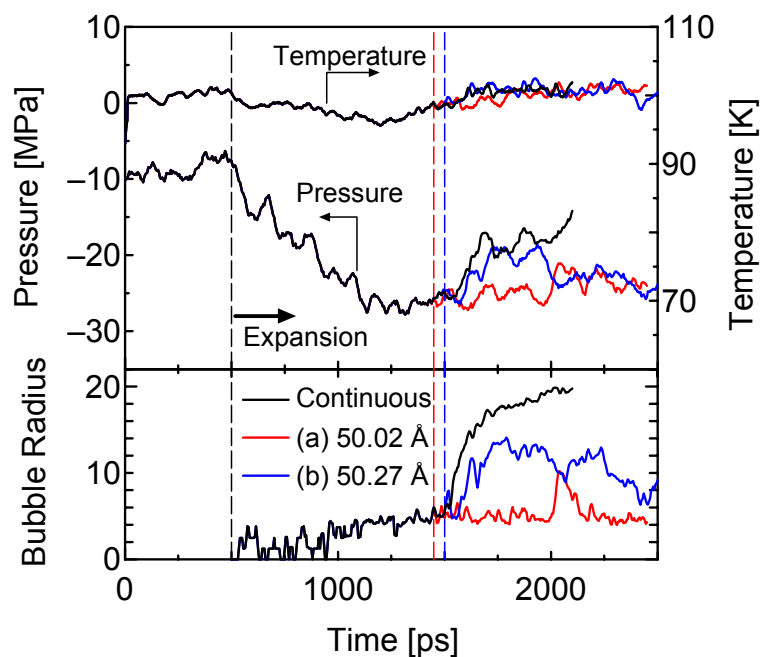


Fig. 2.20 Nucleation process by stopping expansion at certain point.

次に、上記で見積もられた密度まで系を急激に拡張し、その後体積一定条件で計算することで気泡生成までの待ち時間を見積もった。その結果を Fig. 2.21 に示す。Fig. 2.20 (a)と対応する Fig. 2.21 (a)の条件では、およそ 1000 ps の計算中には気泡核生成は観察されなかった。一方、Fig. 2.21 (b)の体積は Fig. 2.20 (b)と同一であり、圧力も同程度まで下がるが、およそ 400 ps に渡る待ち時間の後に核生成に至っている。

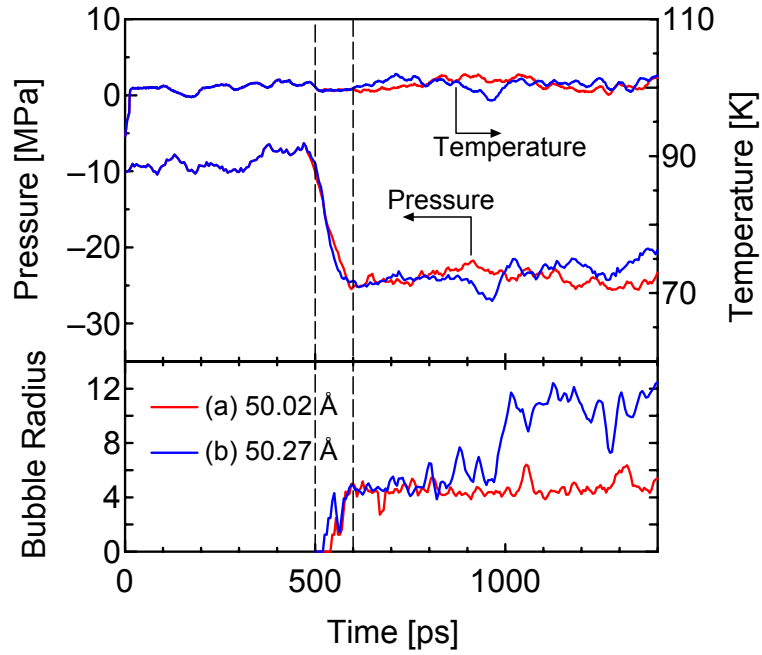


Fig. 2.21 Nucleation process of rapidly expanded system.

このようにして得られた遅れ時間 τ から第一次近似的に核生成速度を見積もると、 $J_{sim} = 3.7 \times 10^{21} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ となる。また、Fig. 2.20 や Fig. 2.21 で気泡半径がおよそ 10 Å を越えると気泡核が安定となることから、臨界気泡核半径はこの程度であると見積もれる。

一方、古典核生成理論では平滑な固体壁面での不均質気泡核生成の核生成速度 J_{th} は(1.40)式で表すことができ、Fig. 2.18 (b)から求めた接触角を用いると、 $J_{th} = 2.0 \times 10^{21} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ 、また臨界核半径は 8 Å となり、液滴核生成と同様に本シミュレーション結果とよく一致する。

第3章 白金表面上の水液滴のシミュレーション

3.1 計算方法

計算に用いた基本セルは Fig. 3.1 に示すとおり，下面を白金表面，上面を鏡面反射条件，残り四側面を周期境界条件とした．この白金表面上中央に水分子を設定温度における飽和液密度で配置し，最初の 100 ps の間，並進速度，回転速度，それぞれに対する速度スケーリングによる温度制御を行なった後，Langevin 法^(10,11)による白金の温度制御のみで計算を行なっていた．

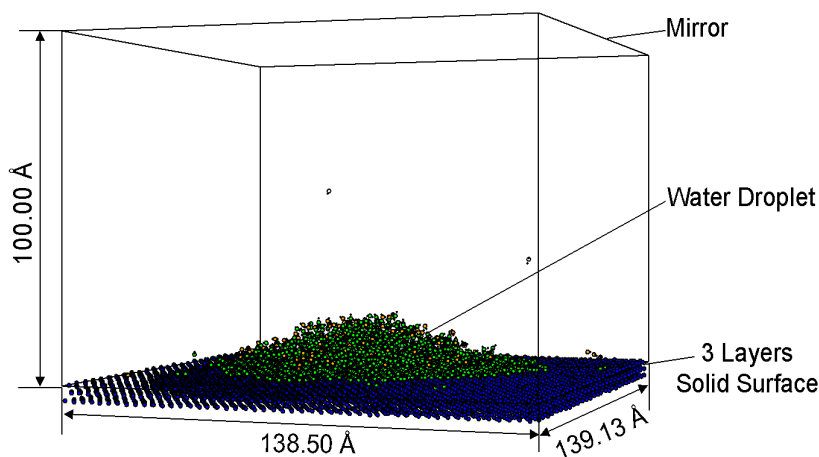


Fig. 3.1 System configuration of simulation of water droplet.

3.1.1 分子間ポテンシャル

水分子間ポテンシャルに関しては，1971 年に Rahman and Stillinger⁽¹³⁾が BNS モデルを用いて MD 計算を行なって以来，これまで多くの研究が行なわれてきた．その多くは水の液体中の構造を再現することを目的として，誘導分極の効果を擬似的に取り入れた有効 2 体ポテンシャルである．その中でも分子モデルには剛体モデルと内部自由度を考慮したものがあるが，本研究においては分子の内部自由度が与える影響は少ないと考えられるため，ここでは剛体モデルのみを考慮する．剛体モデルの代表的な例として，ST2 モデル⁽¹⁴⁾，TIP4P モデル⁽¹⁵⁾，SPC/E モデル⁽¹⁶⁾，CC モデル⁽¹⁷⁾が挙げられる．ST2 モデル，TIP4P モデル，SPC/E モデルは実験結果からポテンシャルパラメータを決定した経験的モデルであり，CC モデルは，量子力学計算の結果からポテンシャル関数を導いた非経験的モデルである．

本研究では，これらの中で最も単純でありながらも，表面張力などをよく再現できる SPC/E モデルを採用した．SPC/E モデルは Fig. 3.2 のように OH 間距離を 1 Å とし，正四面体の中心に O 原子，2 つの頂点に H 原子を配置した構造をとり，O 原子の位置に -0.8476 e ，H 原子の位置に $+0.4238\text{ e}$ の点電荷を配置している．ここで e は電気素量を表す．

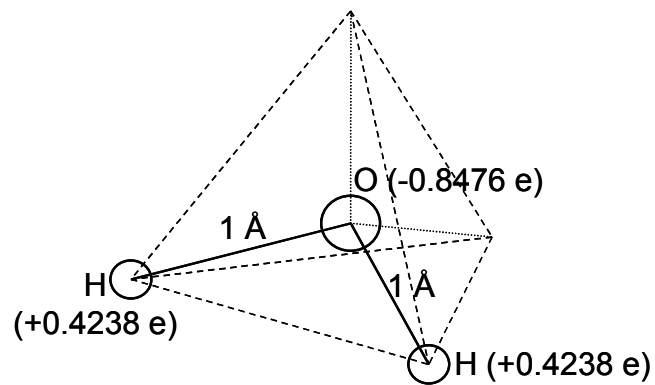


Fig. 3.2 SPC/E water model.

分子間ポテンシャル関数は式のように，O 原子間の Lennard-Jones ポテンシャルと，電荷間のクーロンポテンシャルの和で表される．Lennard-Jones ポテンシャルのパラメータは， $\sigma_0 = 3.116 \text{ \AA}$ ， $\epsilon_0 = 1.080 \times 10^{-21} \text{ J}$ である．

$$\phi_{\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}} = 4\epsilon_0 \left\{ \left(\frac{\sigma_0}{r_{\text{OO}}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_0}{r_{\text{OO}}} \right)^6 \right\} + \sum_{i=\text{O},\text{H}} \sum_{j=\text{O},\text{H}} \frac{q_i q_j}{r_{ij}} \quad (3.1)$$

Fig. 3.3 に各分子間距離において，最も安定な構造をとったときのポテンシャルエネルギーを示す．水素結合の距離は $2.76 \text{ \AA}$ ，エネルギーは 30 kJ/mol である．

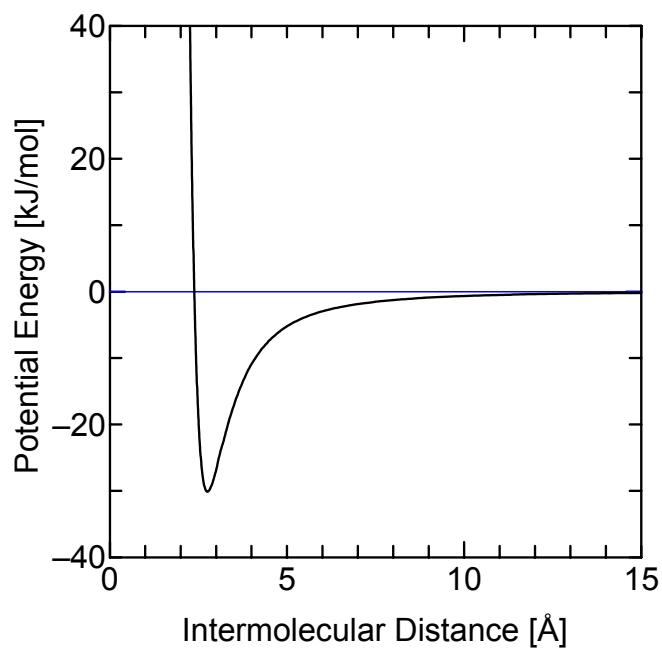


Fig. 3.3 Intermolecular potential of SPC/E water.

水 - 白金間のポテンシャルに関しては 1988 年に Spohr and Heinzinger⁽¹⁸⁾によって提案されたポテンシャル (以下 SH ポテンシャル) と, 1994 年に Zhu and Philpott⁽¹⁹⁾によって提案されたポテンシャル (以下 ZP ポテンシャル) を用いた. これらのポテンシャルはともに Holloway and Bennemann による水分子と白金クラスターの拡張 Hückel 計算⁽²⁰⁾に基づいて構築されたものである.

SH ポテンシャルは次の式で表せる.

$$\phi_{\text{H}_2\text{O-Pt}} = \phi_{\text{O-Pt}}(r_{\text{OPt}}, \rho_{\text{OPt}}) + \phi_{\text{HPt}}(r_{\text{HPt}}) + \phi_{\text{H-Pt}}(r_{\text{H}_2\text{Pt}}) \quad (3.2)$$

$$\phi_{\text{O-Pt}} = [a_1 \exp(-b_1 r) - a_2 \exp(-b_2 r)] f(\rho) + a_3 \exp(-b_3 r) [1 - f(\rho)] \quad (3.3)$$

$$\phi_{\text{H-Pt}} = a_4 \exp(-b_4 r) \quad (3.4)$$

$$f(\rho) = \exp(-c\rho^2) \quad (3.5)$$

$$a_1 = 1.8942 \times 10^{-16} \text{ J}, \quad b_1 = 1.1004 \text{ 1/\AA}$$

$$a_2 = 1.8863 \times 10^{-16} \text{ J}, \quad b_2 = 1.0966 \text{ 1/\AA}$$

$$a_3 = 10^{-13} \text{ J}, \quad b_3 = 5.3568 \text{ 1/\AA}$$

$$a_4 = 1.742 \times 10^{-19} \text{ J}, \quad b_4 = 1.2777 \text{ 1/\AA}$$

$$c = 1.1004 \text{ 1/\AA}$$

ここで ρ は白金表面水平方向の距離をあらわす. このポテンシャルは ρ が小さい時にのみ引力項が働くようになっており, 白金原子の真上に酸素原子があるような配置が安定となる. 一方, 水素原子には軽い斥力が働いているため, 酸素原子が白金原子を向いた方が安定となる. Fig. 3.4 に白金 fcc(111)面と水分子との間のポテンシャルの形状を示す. なお, 水分子については酸素原子が白金原子を向いた方向で固定してある.

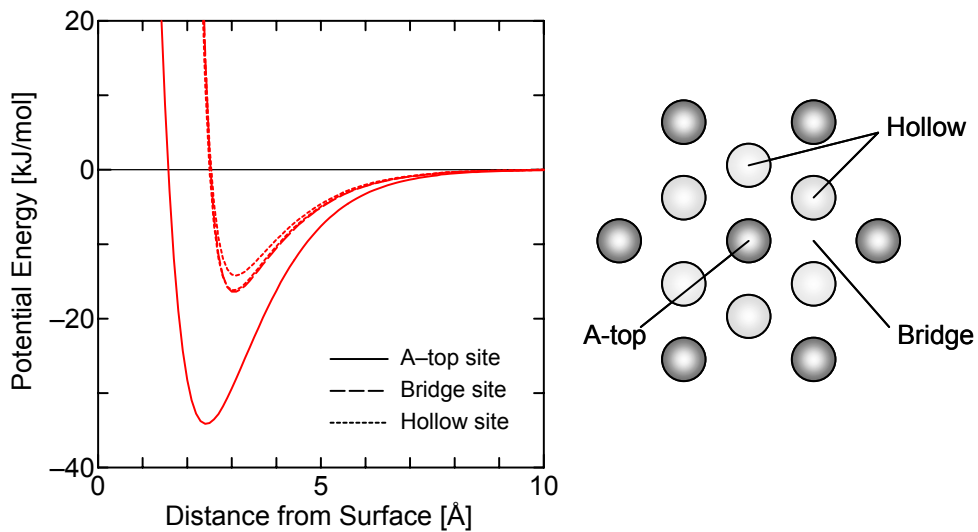


Fig. 3.4 Potential energy between water and fcc(111) platinum surface (SH potential).

第1層目の白金原子の真上が最もエネルギーが低く -34 kJ/mol となっており, 水素結合エネルギーの 30 kJ/mol よりも若干大きな結合エネルギーとなっている. Fig. 3.5 に白金 fcc(111)面上の小さな水クラスターの構造を示す. 1 分子の時は酸素原子が白金原子を向いて, 水素原子が上を向いた配置が安定になるが, 2 分子以上になると必ずしもそうならない. これは水素結合距離と白金の最近接分子間距離が近いため, 水分子同士が水素結合するためである.

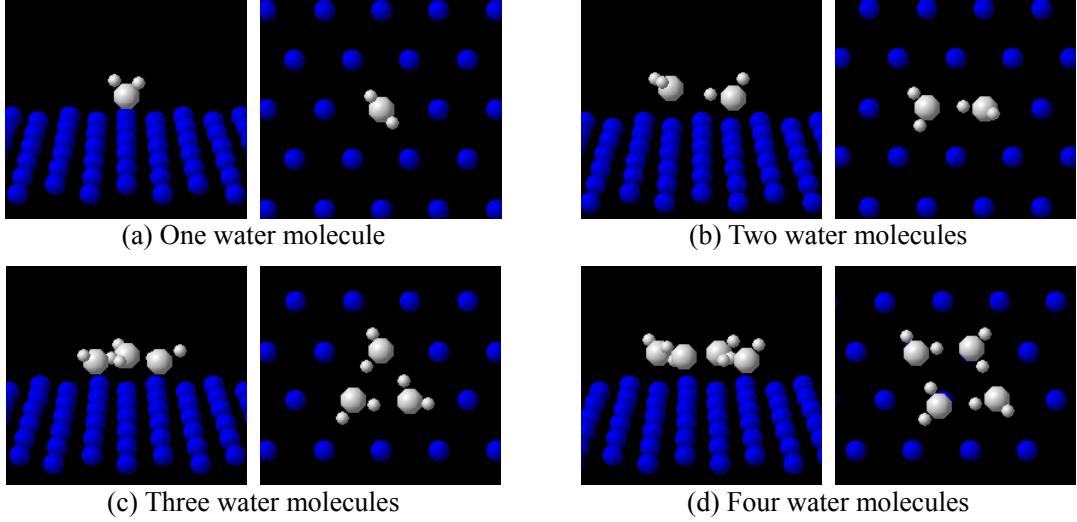


Fig. 3.5 Small water clusters on fcc(111) platinum surface(SH potential).

一方, ZP ポテンシャルは次の式のように, 水分子の電荷と, それによって生じる金属内の鏡像の電荷との間の Coulomb ポテンシャルと非等方 Lennard-Jones ポテンシャル, 等方的引力ポテンシャルの和で表せる.

$$\phi_{\text{H}_2\text{O-surf}} = \phi_{\text{H}_2\text{O-cond}} + \phi_{\text{an}}(\text{O}; \mathbf{r}_{\text{O}}) + \phi_{\text{isr}}(\text{O}; \mathbf{r}_{\text{O}}) + \sum_{\text{H}} [\phi_{\text{an}}(\text{H}; \mathbf{r}_{\text{H}}) + \phi_{\text{isr}}(\text{H}; \mathbf{r}_{\text{H}})] \quad (3.6)$$

$$\phi_{\text{H}_2\text{O-cond}} = \sum_{l,k} \frac{q_l q_k}{2r_{lk}} \quad (3.7)$$

$$\phi_{\text{an}}(p; \mathbf{r}_p) = 4\epsilon_{p-\text{Pt}} \sum_j \left[\left(\frac{\sigma_{p-\text{Pt}}^2}{(\alpha \rho_{pj})^2 + z_{pj}^2} \right)^6 - \left(\frac{\sigma_{p-\text{Pt}}^2}{(\rho_{pj}/\alpha)^2 + z_{pj}^2} \right)^3 \right] \quad (3.8)$$

$$\phi_{\text{isr}}(p; \mathbf{r}_p) = -4\epsilon_{p-\text{Pt}} \sum_j \frac{c_{p-\text{Pt}} \sigma_{p-\text{Pt}}^{10}}{r_{pj}^{10}} \quad (3.9)$$

$$\alpha = 0.8$$

$$\sigma_{\text{O-Pt}} = 2.70 \text{ \AA}, \quad \epsilon_{\text{O-Pt}} = 6.44 \times 10^{-21} \text{ J}, \quad c_{\text{O-Pt}} = 1.28$$

$$\sigma_{\text{H-Pt}} = 2.55 \text{ \AA}, \quad \epsilon_{\text{H-Pt}} = 3.91 \times 10^{-21} \text{ J}, \quad c_{\text{H-Pt}} = 1.2$$

非等方 Lennard-Jones ポテンシャルの効果により、このポテンシャルでも白金原子の真上に水分子があるときに最もポテンシャルが低くなる。SH ポテンシャルと同様に Fig. 3.6 に白金 fcc(111)面と水分子との間のポテンシャルの形状を示す。結合距離や結合位置の関係は SH ポテンシャルと同様になっているが、全体的に結合エネルギーが強くなっており、白金原子真上での結合エネルギーは 49 kJ/mol となる。

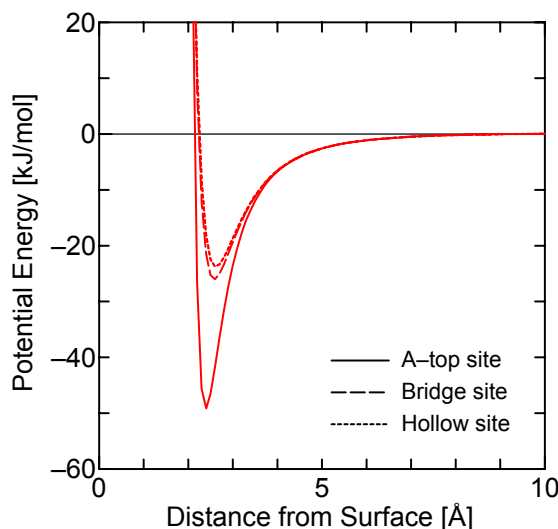


Fig. 3.6 Potential energy between water and fcc(111) platinum surface (ZP potential).

3.1.2 クーロン力の計算

Lennard-Jones ポテンシャルは距離 r に対して r^{-6} で収束するのに対して、クーロンポテンシャルは r^{-1} で、かなり長距離まで及ぶため、通常のカットオフを用いて計算を行なうことは出来ない。そこで一般には、クーロンポテンシャルの計算にはフーリエ級数を用いて効率よく計算する Ewald 法を用いる。一方で Walf ら⁽²¹⁾によると、カットオフ内の電荷が中性になるような工夫をすると、Lennard-Jones ポテンシャルと同程度のカットオフ距離でクーロンポテンシャルが収束するということがわかっている。そこで本研究では、分子単位でのカットオフを行なうことにより、カットオフ内の電荷を中性にすることで、クーロンポテンシャルの計算を行なっている。カットオフ距離としては 25 Å を用いた。分子間距離 25 Å では水分子間ポテンシャルは、最もエネルギーが高い時に 0.043 kJ/mol, 低い時は -0.042 kJ/mol となっており、この差は十分小さいと考えこのカットオフ距離を使用した。

3.1.3 剛体の分子動力学法

本研究では、水分子は SPC/E モデルを用いているため、水分子の動力学計算には剛体力学を用い、重心の並進運動と重心周りの回転運動に分けて考え、並進運動に関しては単原子と同様に Newton の運動方程式を解く。一方、回転運動を解く場合には、基本セルに固定した空間座標系と分子に固定した分子座標系の 2 つの座標系を考慮する必要がある。空間座標系における分子の配向を示すには Fig. 3.7 のような Euler 角 ϕ , θ , ψ を用いる。

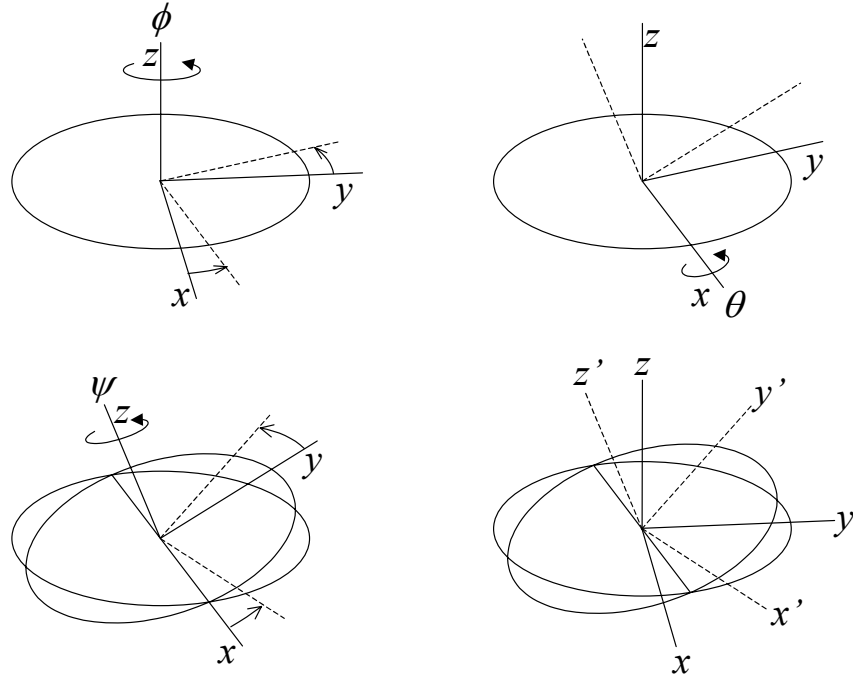


Fig. 3.7 Definition of Euler angle.

このとき空間座標系から分子座標系への変換行列 $\mathbf{A}$ は

$$\mathbf{A} = \begin{pmatrix} \cos \phi \cos \psi - \sin \phi \cos \theta \sin \psi & \sin \phi \cos \psi - \cos \phi \cos \theta \sin \psi & \sin \theta \sin \psi \\ -\cos \phi \sin \psi - \sin \phi \cos \theta \cos \psi & -\sin \phi \sin \psi - \cos \phi \cos \theta \cos \psi & \sin \theta \cos \psi \\ \sin \phi \sin \theta & -\cos \phi \sin \theta & \cos \theta \end{pmatrix} \quad (3.10)$$

となる。空間座標系における分子の角運動量を $\mathbf{L}^s$ とすると、回転の運動方程式は

$$\frac{d\mathbf{L}^s}{dt} = \mathbf{T}^s \quad (3.11)$$

で与えられる．ただし $\mathbf{T}^s$ は空間座標系における分子に働くトルクである．

分子座標系の座標軸を慣性主軸に選ぶと，この座標系における角速度 $\boldsymbol{\omega}^b$ の各成分は次の式で得られる．

$$\begin{aligned}\omega_x^b &= \frac{L_x^b}{I_{xx}^b} = \frac{(\mathbf{AL}^s)_x}{I_{xx}^b} \\ \omega_y^b &= \frac{L_y^b}{I_{yy}^b} = \frac{(\mathbf{AL}^s)_y}{I_{yy}^b} \\ \omega_z^b &= \frac{L_z^b}{I_{zz}^b} = \frac{(\mathbf{AL}^s)_z}{I_{zz}^b}\end{aligned}\tag{3.12}$$

ここで， I_{xx} ， I_{yy} ， I_{zz} は主慣性モーメントである．また，角速度 $\boldsymbol{\omega}^b$ と Euler 角の時間微分 $\dot{\phi}$ ， $\dot{\theta}$ ， $\dot{\psi}$ との間には

$$\begin{aligned}\omega_x^b &= \dot{\phi} \sin \theta \sin \psi + \dot{\theta} \cos \psi \\ \omega_y^b &= \dot{\phi} \sin \theta \cos \psi - \dot{\theta} \sin \psi \\ \omega_z^b &= \dot{\phi} \cos \theta + \dot{\psi}\end{aligned}\tag{3.13}$$

の関係がある．これを $\dot{\phi}$ ， $\dot{\theta}$ ， $\dot{\psi}$ について解くと，

$$\begin{aligned}\dot{\phi} &= \omega_x^b \frac{\sin \psi}{\sin \theta} + \omega_y^b \frac{\cos \psi}{\sin \theta} \\ \dot{\theta} &= \omega_x^b \cos \psi - \omega_y^b \sin \psi \\ \dot{\psi} &= -\omega_x^b \frac{\cos \theta \sin \psi}{\sin \theta} - \omega_y^b \frac{\cos \theta \cos \psi}{\sin \theta} + \omega_z^b\end{aligned}\tag{3.14}$$

となる．この式の右辺に式を代入すると， $\dot{\phi}$ ， $\dot{\theta}$ ， $\dot{\psi}$ が ϕ ， θ ， ψ と角運動量 $\mathbf{L}^s$ の関数として表される．

以上で回転の回転運動を記述できるが，式から $\dot{\phi}$ ， $\dot{\theta}$ ， $\dot{\psi}$ を求める際， θ が 0 または π のときに値が発散してしまう．この問題を回避する手段として 4 元数法と呼ばれる方法が常用される^(8,9)．これは Euler 角を直接使う代わりに次式で定義される 4 個の変数で分子の配向を記述する方法である．

$$\mathbf{q} = \begin{pmatrix} q_1 \\ q_2 \\ q_3 \\ q_4 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos\left(\frac{\theta}{2}\right) \cos\left(\frac{\phi + \psi}{2}\right) \\ \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) \cos\left(\frac{\phi - \psi}{2}\right) \\ \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) \sin\left(\frac{\phi - \psi}{2}\right) \\ \cos\left(\frac{\theta}{2}\right) \sin\left(\frac{\phi + \psi}{2}\right) \end{pmatrix} \quad (3.15)$$

これら4つの変数には

$$q_1^2 + q_2^2 + q_3^2 + q_4^2 = 1 \quad (3.16)$$

の関係があり，独立に変化するのとは3個である．4元数を用いると座標変換行列 $\mathbf{A}$ は次式のようにになる．

$$\mathbf{A} = \begin{pmatrix} q_1^2 + q_2^2 - q_3^2 - q_4^2 & 2(q_2q_3 + q_1q_4) & 2(q_2q_4 - q_1q_3) \\ 2(q_2q_3 - q_1q_4) & q_1^2 - q_2^2 + q_3^2 - q_4^2 & 2(q_3q_4 + q_1q_2) \\ 2(q_2q_3 + q_1q_4) & 2(q_3q_4 - q_1q_2) & q_1^2 - q_2^2 - q_3^2 + q_4^2 \end{pmatrix} \quad (3.17)$$

さらに4元数の時間微分と角速度の間には

$$\dot{\mathbf{q}} = \begin{pmatrix} \dot{q}_1 \\ \dot{q}_2 \\ \dot{q}_3 \\ \dot{q}_4 \end{pmatrix} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} q_1 & -q_2 & -q_3 & -q_4 \\ q_2 & q_1 & -q_4 & q_3 \\ q_3 & q_4 & q_0 & -q_1 \\ q_3 & -q_2 & q_1 & q_0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 \\ \omega_x^b \\ \omega_y^b \\ \omega_z^b \end{pmatrix} = \mathbf{Q} \boldsymbol{\omega}^b \quad (3.18)$$

の関係式が成り立つため，特異点をもつ式の変わりにこの式を数値積分すれば回転運動が解ける．

3.1.4 数値積分

数値積分には前章と同様に蛙飛び法を用いる．しかし回転の時間積分では式で4元数の時間微分 $\dot{\mathbf{q}}$ を求める際に、 $\boldsymbol{\omega}^b$ だけでなく $\mathbf{q}$ も必要となるため、時間積分に直接蛙飛び法を適用することはできない．そこで以下のような修正蛙飛び法⁽⁹⁾を用いる．

$$(1) \quad \mathbf{L}^s(t) = \mathbf{L}^s\left(t - \frac{1}{2}\Delta t\right) + \frac{1}{2}\Delta t \mathbf{T}^s(t)$$

$$(2) \quad \mathbf{L}^b(t) = \mathbf{A}(t)\mathbf{L}^s(t)$$

$$(3) \quad \omega_\alpha^b(t) = \frac{L_\alpha^b(t)}{I_{\alpha\alpha}^b}, \quad \alpha = x, y, z$$

$$(4) \quad \mathbf{q}\left(t + \frac{1}{2}\Delta t\right) = \mathbf{q}(t) + \frac{1}{2}\Delta t \mathbf{Q}(t)\boldsymbol{\omega}^b(t)$$

$$(5) \quad \mathbf{q}\left(t + \frac{1}{2}\Delta t\right) \text{を用いて } \mathbf{A}\left(t + \frac{1}{2}\Delta t\right), \quad \mathbf{Q}\left(t + \frac{1}{2}\Delta t\right) \text{を計算する.}$$

以上の準備の後

$$(6) \quad \mathbf{L}^s\left(t + \frac{1}{2}\Delta t\right) = \mathbf{L}^s\left(t - \frac{1}{2}\Delta t\right) + \Delta t \mathbf{T}^s(t)$$

$$(7) \quad \mathbf{L}^b\left(t + \frac{1}{2}\Delta t\right) = \mathbf{A}\left(t + \frac{1}{2}\Delta t\right)\mathbf{L}^s\left(t + \frac{1}{2}\Delta t\right)$$

$$(8) \quad \omega_\alpha^b\left(t + \frac{1}{2}\Delta t\right) = \frac{L_\alpha^b\left(t + \frac{1}{2}\Delta t\right)}{I_{\alpha\alpha}^b}, \quad \alpha = x, y, z$$

$$(9) \quad \mathbf{q}(t + \Delta t) = \mathbf{q}(t) + \Delta t \mathbf{Q}\left(t + \frac{1}{2}\Delta t\right)\boldsymbol{\omega}^b\left(t + \frac{1}{2}\Delta t\right)$$

3.2 結果と考察

3.2.1 水白金間の接触面積の時間変化

SH ポテンシャルを用いたときの計算開始からの液滴の時間変化を Fig. 3.8 に示す。スケーリ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ている。そして、その後徐々に水白金界面が広がり、液滴が白金表面に張り付いていく様子が観察された。

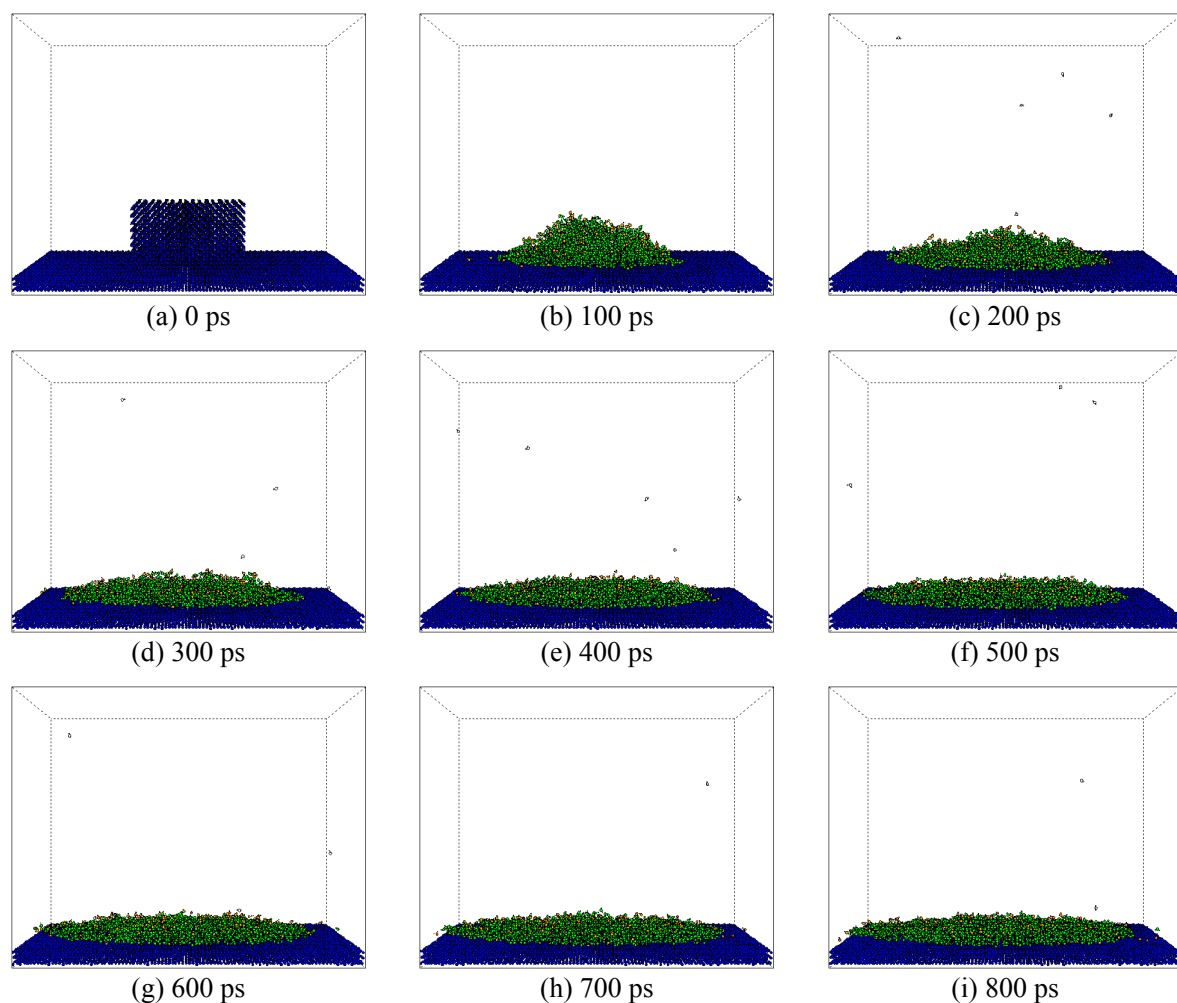


Fig. 3.8 Snapshots of water droplet on fcc(111) platinum surface. (SH potential, N=2048)

液滴サイズごとの系全体の双極子モーメントの時間変化を Fig. 3.9 に示す．ここで、緑色で示したものは双極子モーメントのうち z 方向（白金面垂直方向）成分の大きさを示したものである．計算開始直後から増加し、分子数 864 個の系では 1000 ps 程で一定値に収束しており、2048 個の系についても 2000 ps 程度で収束しつつあることがわかる．なお、最終的な値を水分子 1 個あたりに変換すると 864 個の系では 0.27 D, 2048 個の系では 0.24 D となっており、SPC/E モデルでは水分子 1 個の双極子モーメントの大きさは 2.35 D であることから、全体としては上向きの双極子を持つものの、分子 1 個 1 個はそれほど上を向いていないことがわかる．

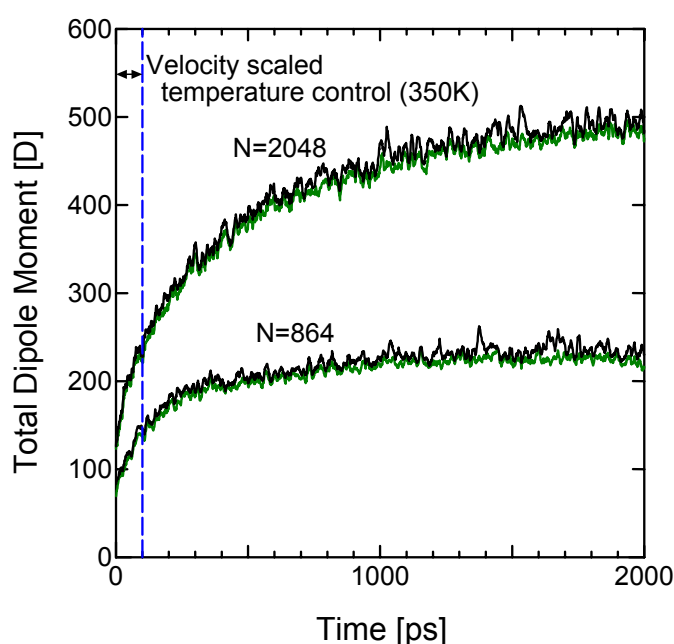


Fig. 3.9 Variations of total dipole moment.

次に、水 - 白金界面の面積の時間変化を Fig. 3.10 に示す．計算開始直後は急速に界面面積が広がっていき、ある程度時間がたつとゆるやかな拡張に変化をし、最終的に一定値に落ち着くことがわかる．スケーリングによる温度制御を行っている最初の 100 ps を除外すると、接触面積が最初は時間の $1/3$ 乗に比例 ($A \propto t^{1/3}$) しており、その後時間の $1/5$ 乗に比例 ($A \propto t^{1/5}$) して変化していることがわかった．このような固液間の接触面積の変化については、1990 年に Heslot ら⁽²²⁾が Ellipsometry 法を用いてナノスケールで液滴が固体表面上に広がっていく過程を計測して以来、さまざまな研究が行われている．Heslot らによる実験では PDMS (polydimethylsiloxane) がシリコン表面上に広がる過程を計測し、接触面積が時間に比例 ($A \propto t$) するという結果を得ているのに対して、Lennard-Jones ポテンシャルを用いた分子動力学法シミュレーションでは、時間の対数に比例 ($A \propto \log(t)$)⁽²³⁾、あるいは時間の 2 乗に比例 ($A \propto t^2$)⁽²⁴⁾するという結果が得られている．本

研究の水液滴の広がり速度は、これらの結果に比べて遅く、水-白金界面の抵抗がかなり大きい影響であると考えられる。また、Fig. 3.11 に示すように系の温度を変化させた計算においても同様な関係 ($A \propto t^{1/3}$, $A \propto t^{1/5}$) が得られており、温度に依存しないことがわかる。

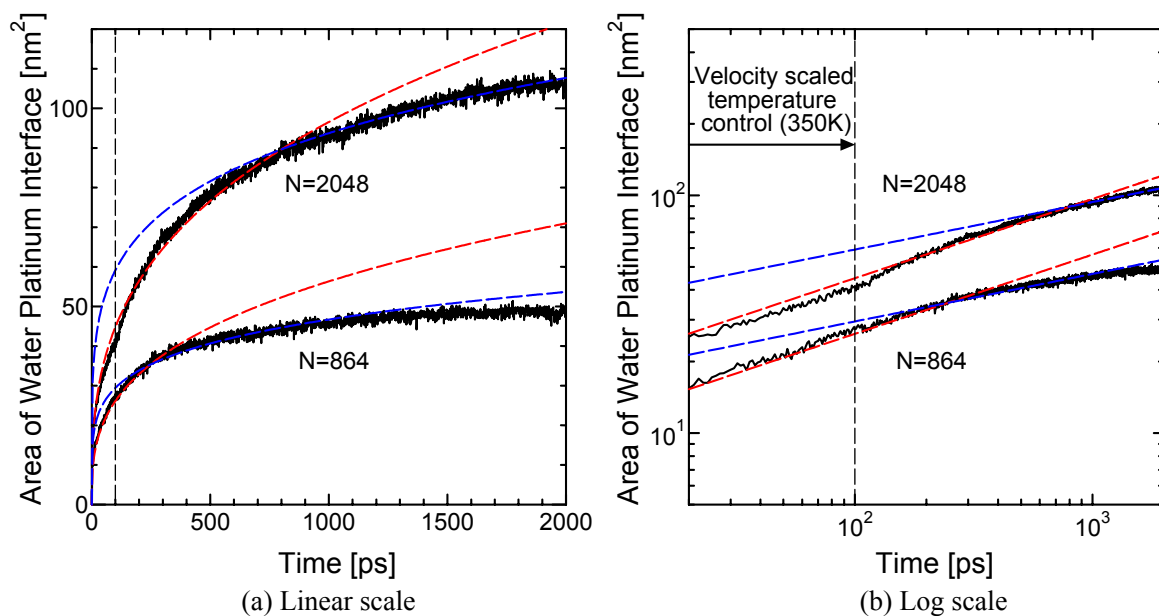


Fig. 3.10 Expansion of water-platinum contact area.

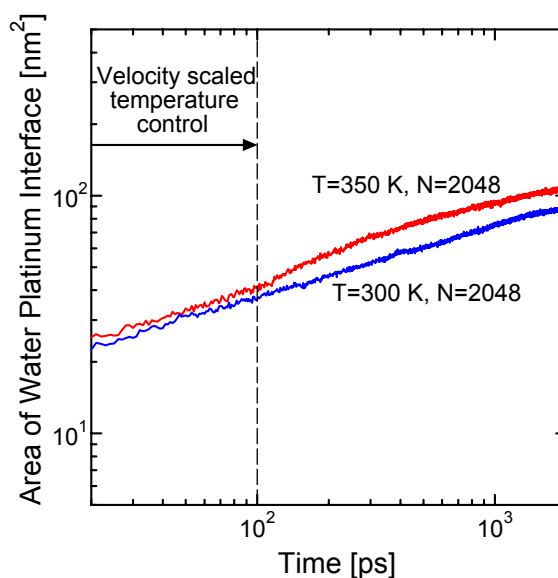


Fig. 3.11 Expansion of water-platinum contact area (temperature effect).

3.2.2 水液滴の構造

SH ポテンシャルを用いた計算の最終的な液滴の二次元密度分布を Fig. 3.12 に示す。水分子数 864 個の計算では最終的に完全に 1 層のみとなっており、分子数 2048 個の計算でも 2 層目がかろうじて存在する程度で接触角は定義できない。

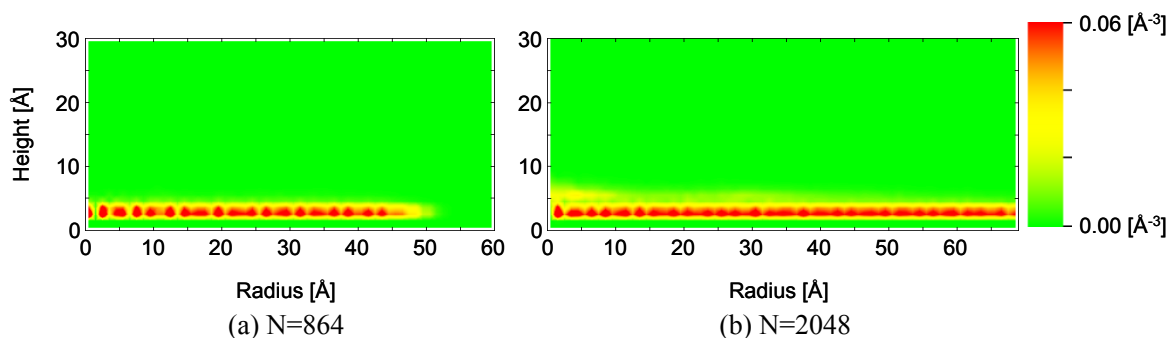


Fig. 3.12 Two dimensional density distribution of water droplet (SH potential).

一方、ZP ポテンシャルを用いた計算では、最終的な液滴の密度分布は Fig. 3.13 のようになり、分子数の少ない 864 個の計算でも 2 層目以降が存在している。2 層目以降の液滴は、時間平均すればほぼ球形の一部をなしており、2048 分子の計算において Lennard-Jones 液滴の場合と同様な方法で接触角を測定すると、およそ 43° となった。また、1 層目と 2 層目の間には隙間が空いており、1 層目が 2 層目をよせつけない作用があることがわかる。

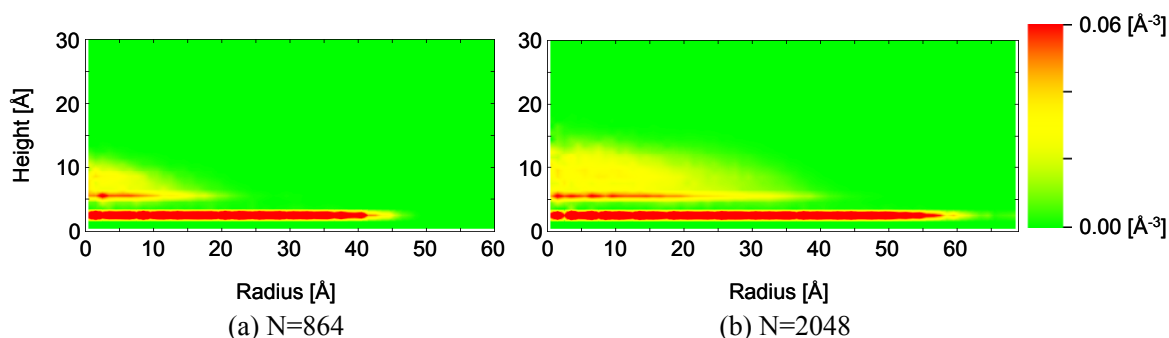


Fig. 3.13 Two dimensional density distribution of water droplet (ZP potential).

このように壁面のポテンシャルが強い ZP ポテンシャルのほうが、接触角が大きくなるという結果が得られたが、Lennard-Jones ポテンシャルを用いた固体壁面上の液滴の計算ではのように、壁面のポテンシャルが強いほど接触角は小さくなっており、逆の傾向が得られた。また今回得られたような、表面吸着膜の上に液滴が接触角をもって存在するような構造はこれまで実現されていない。

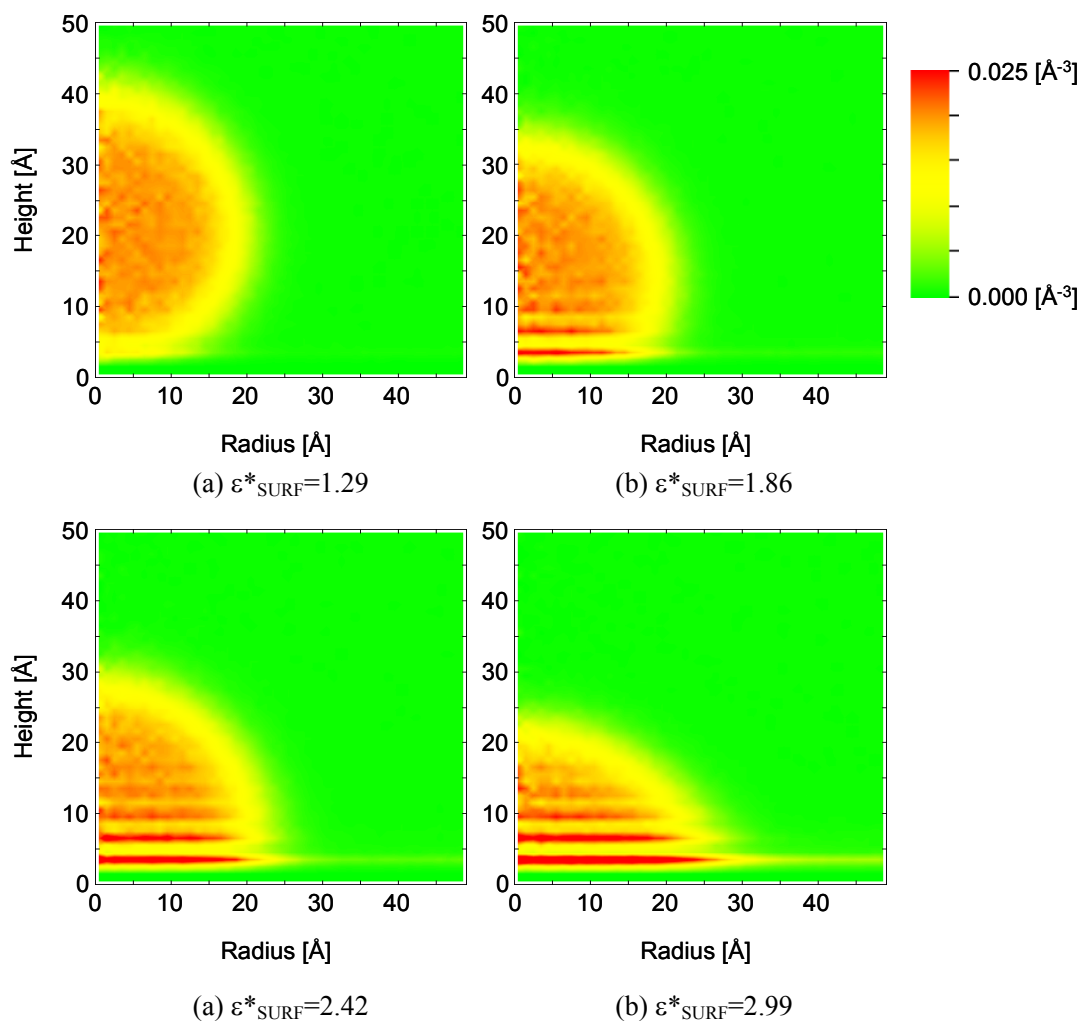


Fig. 3.14 Lennard-Jones liquid droplet on solid surface.

Fig. 3.15 に各ポテンシャルを用いた計算における液滴の第1層目（表面吸着層）を示す。SH ポテンシャルでは白金表面上に水分子が結合していないサイトがかなり見受けられるのに対して、より強い ZP ポテンシャルを用いた計算では、水分子がかなりの高密度で白金表面上を覆っている。このように1層目に水分子が高密度に配置することによって、2層目以降に対する斥力が働き、結果的に接触角が大きくなると考えられる。

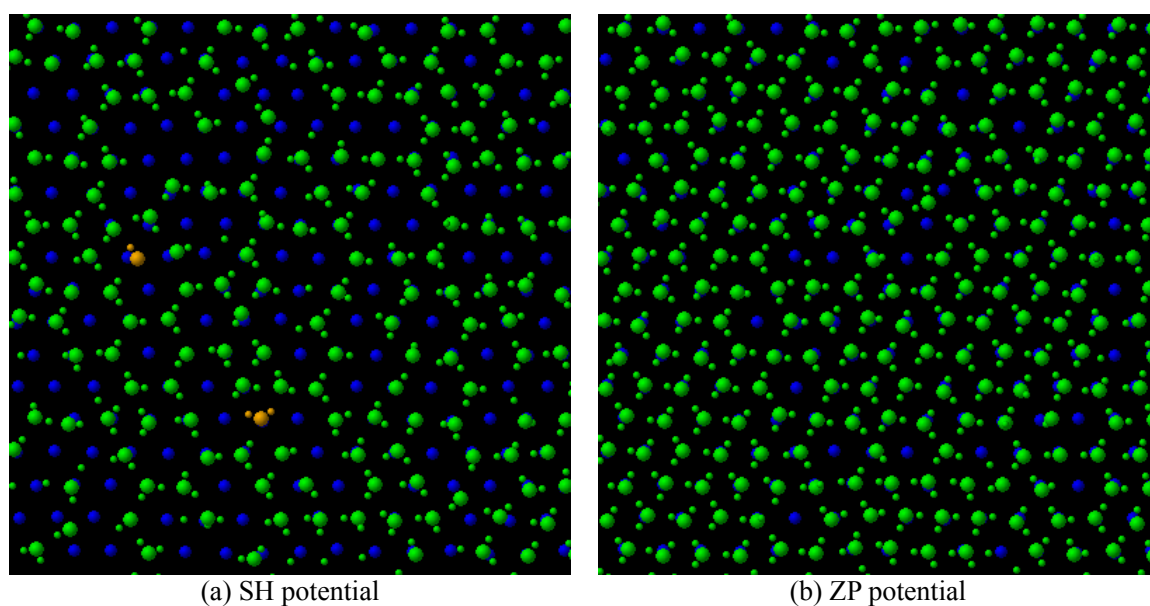
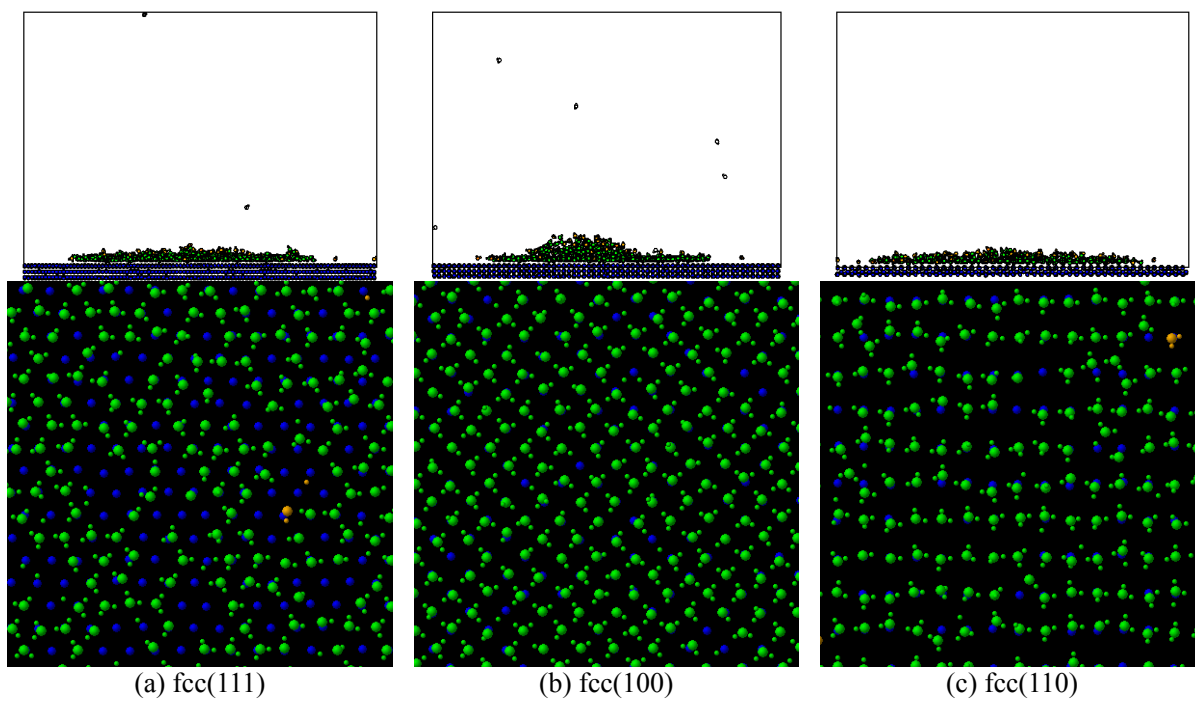
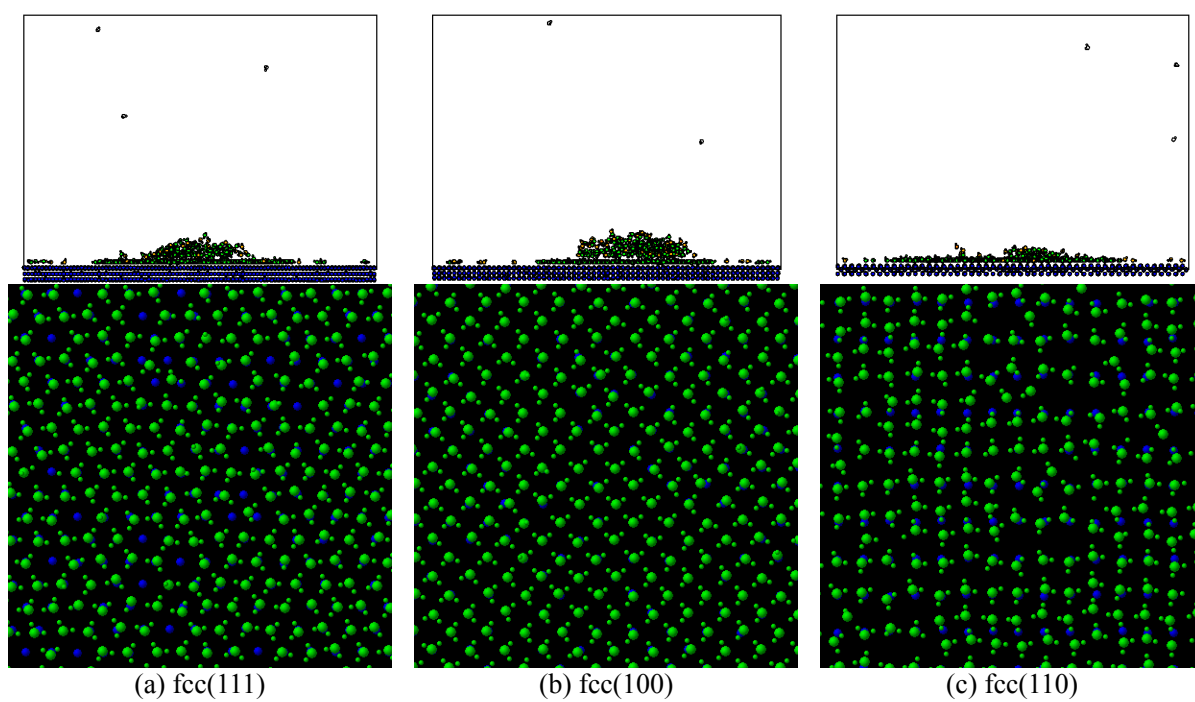


Fig. 3.15 Snapshots of first layer on fcc(111) (N=2048).

次に、白金表面の結晶方向を変えた計算を行った。その結果を Fig. 3.16, Fig. 3.17 に示す。fcc(111) 面よりも白金密度の低い fcc(100) 面において、ほぼ完全に白金上を水分子が覆うことで液滴第1層目の密度が最も高くなり、接触角も大きくなっている。さらに白金密度の低い fcc(110) 面でも白金上を水分子が完全に覆っているものの、白金の密度自体が低いため結果的に第1層目の密度も低くなり、接触角は小さくなっている。

Fig. 3.16 Comparison of surface structure (SH potential, $N=864$).Fig. 3.17 Comparison of surface structure (ZP potential, $N=864$).

第4章 結論

固体表面近傍での核生成，および白金表面上の水液滴挙動を解明すべく分子動力学法を用いた研究を行った．

第2章では，気体状態のアルゴン気体について壁面から冷却することにより液滴核生成現象のシミュレーションを行い，壁面のぬれ性が与える影響や，冷却速度の与える影響について考察した．得られた核生成速度，およびクラスター生成に必要な自由エネルギーについて古典核生成理論との比較を行った結果，良い一致を示した．さらに，2つの平行な壁面間にアルゴン液体を挟み，壁面間距離を拡げることにより気泡核生成のシミュレーションを実現し，液体の過熱限界についての考察や，古典核生成理論との比較を行った結果，こちらも比較的良い一致を示しており，壁面での不均質核生成においては，古典核生成理論でおおよそ記述できることが示唆された．

第3章では，白金表面上の微小水液滴の挙動についての分子動力学法シミュレーションを行い，水-白金界面の面積が時間の1/3乗に従って拡がり，Lennard-Jones流体の場合よりもぬれ速度が遅いとの知見を得た．また，2種類の水-白金間のポテンシャルに対しての計算を比較し，水-白金間のポテンシャルが強いほど水液滴第1層目の密度が高くなり，この結果1層目の水分子と他の水分子との有効なポテンシャルが低下し，接触角が大きくなる現象を発見した．このような表面吸着膜とその上に接触角をもって存在するような平衡液滴はこれまで分子動力学法を用いたシミュレーションでは実現されておらず，本研究が初めてである．さらに3種類の白金結晶表面について比較した結果，最も白金密度の高いfcc(111)面よりも，fcc(100)面の方が液滴第1層目の密度が高くなり，最も接触角が大きくなることが示唆された．

謝辞

本研究を進めていく過程で、多くの方々からの御指導、御協力を戴いたことに対し、謹んで感謝の意を表します。

特に、東京大学大学院工学系研究科機械工学専攻の丸山茂夫助教授、庄司教授には、研究活動のすべての面において、学部4年生からの6年間もの長い間、親身なご指導を戴きました。深く感謝致します。

また同専攻、蒸気工学研究室の井上満助手のご助力により、事務手続き等に付帯する煩わしさを感じることなく研究に専念することができました。

庄司・丸山研の学生諸氏ならびに分子系研究会参加者の方々には、折に触れ貴重な議論を交わして頂いたことを感謝します。

なお著者は、平成13年4月から日本学術振興会から研究奨励金の給付を受けた。

付録

平均壁面ポテンシャル

Lennard-Jones ポテンシャルを用いて固体壁面を表現した場合には、以下のような平均壁面ポテンシャルを用いることにより、壁面のぬれ性が整理できる。

Fig. A.1 に示すように壁面を一定面密度 ρ_s の平面と考え、のように壁面からの距離 z のところに1個の分子 i をおいたとする。壁面分子と分子 i の分子間ポテンシャルが Lennard-Jones ポテンシャル $\phi(r)$ で表せるとすると、分子 i が壁面から受ける全ポテンシャルは、

$$\begin{aligned}
 \Phi &= \int_0^\infty (2\pi\rho_s\phi(r))dl \\
 &= \int_0^\pi 8\pi\rho_s\epsilon_{INT} \left\{ \left(\frac{\sigma_{INT}\cos\theta}{z} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{INT}\cos\theta}{z} \right)^6 \right\} \frac{z^2 \sin\theta}{\cos^3\theta} d\theta \\
 &= \frac{2\pi\rho_s\epsilon_{INT}}{5} \left\{ 2 \left(\frac{\sigma_{INT}}{z} \right)^{12} - 5 \left(\frac{\sigma_{INT}}{z} \right)^6 \right\} z^2
 \end{aligned} \tag{A.1}$$

となり、壁面からの距離 z のみの関数として表すことができる。この関数を平均壁面ポテンシャルと呼ぶ。固体壁面上に接触する液滴の分子動力学シミュレーションによって、このポテンシャルの深さ

$$\epsilon_{SURF} = \frac{6\pi\rho_s\epsilon_{INT}\sigma_{INT}^2}{5}$$

と接触角を $\cos\theta$ で表したものが直線関係になるとことが分かっており、 ϵ_{SURF} を用いることで壁面のぬれ性を記述できる⁽⁷⁾。

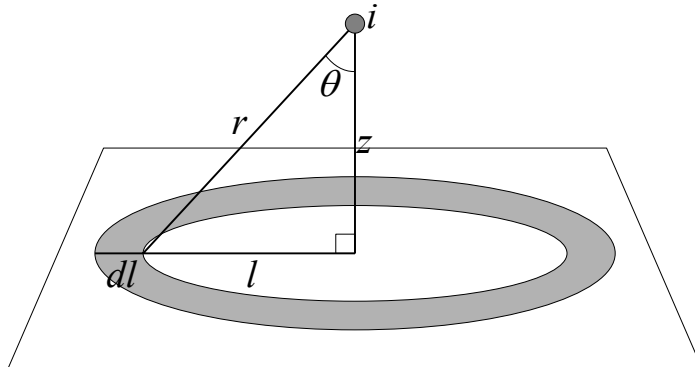


Fig. A.1 Integrated effective surface potential

参考文献

- (1) 小竹 進 著, 「分子熱流体」(1990), 丸善.
- (2) 丸山 茂夫, 日本機械学会論文集, 65-630 B (1999), 419-420.
- (3) Springer, G. S., “Advances in Heat Transfer”, 14 (1978), Academic Press, 281-46.
- (4) Cole, R., “Boiling Phenomena”, 1 (1979), McGraw-Hill, 71-88.
- (5) Yasuoka, K. and Matsumoto, M., Journal of Chemical Physics, 109-19 (1998), 8451-8462.
- (6) Kinjo, T. and Matsumoto, M., Fluid Phase Equilibria, 144 (1998), 343-350.
- (7) Maruyama, S., Kurashige, T., Matsumoto, S., Yamaguchi, Y. and Kimura, T., Microscale Thermophysical Engineering, 2-1 (1998), 49-62.
- (8) 岡田 勲, 大澤 映二 編, 「分子シミュレーション入門」(1989), 海文堂.
- (9) Allen, M. P. and Tildesley, D. J., “Computer Simulation of Liquids” (1987), Oxford Science Publications.
- (10) Tully, J. C., J. Chem. Phys., 73-4 (1980), 1975-1985.
- (11) Blömer, J. and Beylich, A. E., Surf. Sci., 423 (1999) 127-133.
- (12) Nicolas, J. J., Gubbins, K. E., Streett, W. B. and Tildesley, D. J., Mol. Phys., 37-5 (1979), 1429-1454.
- (13) Rahman, A. and Stillinger, F. H., J. Chem. Phys., 55-7 (1971), 3336-3359.
- (14) Stillinger, F. H. and Rahman, A., J. Chem. Phys., 60-4 (1974), 1545-1557.
- (15) Jorgensen, W. L., Chandrasekhar, J. and Madura, J. D., J. Chem. Phys., 79-2 (1983), 926-935.
- (16) Berendsen, H. J. C., Grigera, J. R. and Straatsma, T. P., J. Phys. Chem., 91-24 (1987), 6269-6271.
- (17) Caravetta, V. and Clemen, E., J. Chem. Phys., 81-6 (1984), 2646-2651.
- (18) Spohr, E. and Heinzinger, K., Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 92 (1988), 1358-1363.
- (19) Zhu, S.-B., and Philpot, M. R., J. Chem. Phys., 100-9 (1994), 6961-6968.
- (20) Holloway, S. and Bennemann, K. H., Surf. Sci., 101 (1980), 327-333.
- (21) Wolf, D., Keblinski, P., Philpot, S. R. and Eggebrecht, J., J. Chem. Phys., 110-17 (1999), 8254-8282.
- (22) Heslot, F., Cazabat, A. M., Levinson, P. and Fraysse, N., Phys. Rev. Lett., 65-5 (1990), 599-602.
- (23) Yang, J., Koplik, J. and Banavar, J. R., Phys. Rev. A, 46-12 (1992), 7738-7749.
- (24) Nieminen, J. A., Abraham, D. B., Karttunen, M. and Kaski, K., Phys. Rev. Lett., 69-1 (1992), 124-127.