

# 分子スケールからみた固液接触

## Molecular Scale Aspects of Liquid Contact on a Solid Surface

伝正 \*丸山 茂夫 (東大院)      機正 木村 達人 (東大院学)

Shigeo MARUYAMA and Tatsuto KIMURA

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

Several molecular dynamics simulations related to the nucleation and the contact structure of liquid droplet or vapor bubble on a solid surface are reviewed. Heterogeneous nucleation of liquid droplet and vapor bubble on solid surface was simulated for simple Lennard-Jones fluids. The observed nucleation rate was not much different from the prediction of the classical heterogeneous nucleation theory. A water droplet in contact with a platinum surface was also simulated. Comparing two types of water-platinum pair potential functions, the drastic change of contact angle depending on the strength of the potential and the surface lattice structure was observed. The water droplet had a finite contact angle on the adsorbed monolayer water.

*Key Words* : Molecular Dynamics, Liquid-Solid Contact, Wetting

### 1. はじめに

近年、熱流体现象を分子レベルから取り扱う分子熱流体工学によって、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<sup>(1)</sup>。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表面張力などを用いた理論の適用が疑問視されている。均質核生成については分子動力学法を用いた研究<sup>(2)</sup>が行われており、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見あたらない。著者らは、固体壁面上の Lennard-Jones 微小液滴についての分子動力学法を用いた研究<sup>(3)</sup>によって、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を得ている。本報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金属面上の水液滴の構造について、分子動力学法を用いて行ってきた研究を紹介する。

### 2. 固体壁面上の核生成のシミュレーション

#### 2.1 液滴核生成<sup>(4)</sup>

まず、下面に fcc(111)面一層のバネマス分子で表した壁面を配置し、上面は鏡面反射条件、残り四側面は周期境界条件とした系に、Lennard-Jones 分子で表したアルゴン気体を用意した。その後 Langevin 法<sup>(5)</sup>を用いることで壁面温度を下げ、壁面から系を冷却し、核生成を実現した。その時の様子を Fig. 1 に示す。なおここではわかりやすさのために5分子以上からなるクラスターのみを示した。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壁面近傍に成長する。一方、よりぬれにくい壁面条件では固体から離れた部分においても比較的多くのクラスター生成が行われており、均質核生成に近い状況が観察された。

適当な閾値サイズ以上のクラスター数の時間変化から核生成速度を求め、平滑な固体壁面での不均質核生成の古典核生成理論で与えられる核生成速度を比較したところ、非常によく一致した。さらに、シミュレーションで得られたクラスターサイズ分布から見積もられるクラスター生成に必要な自由エネルギーについても理論との比較を行ったところ、ほぼ一致しており、本研究の結果は古典核生成理論でおおよそ記述できることがわかった。

#### 2.2 気泡核生成<sup>(6)</sup>

気泡核生成のシミュレーションでは、上下に固体壁面を配置し、四側面を周期境界条件とした系にアルゴン液体を用意し、Langevin 法<sup>(5)</sup>により壁面温度を制御しながら壁面間距離を拡げることで系を拡張し、温度一定条件で圧力を下げた。圧力がある程度まで下がると気泡が生成するが (Fig. 2)、本研究で用いたような小さな系では、この気泡の成長により圧力が急速に回復してしまうので、最終的に1つの気泡しか生成しないため、液滴核生成のように直接核生成速度を求めることが出来ない。そこであるところで系の拡張をやめ、体積一定条件で計算を行い、気泡生成までの待ち時間から核

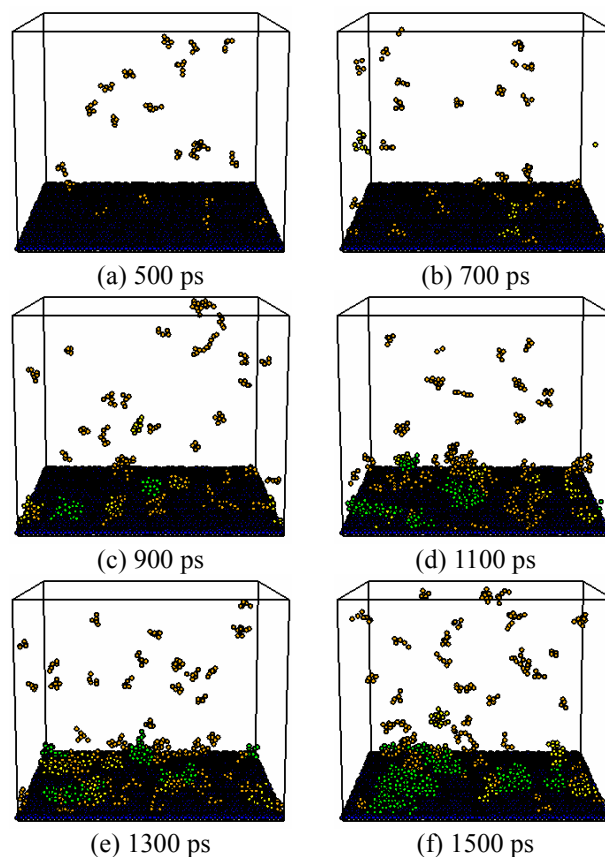


Fig. 1 Droplet nucleation process on a solid surface.

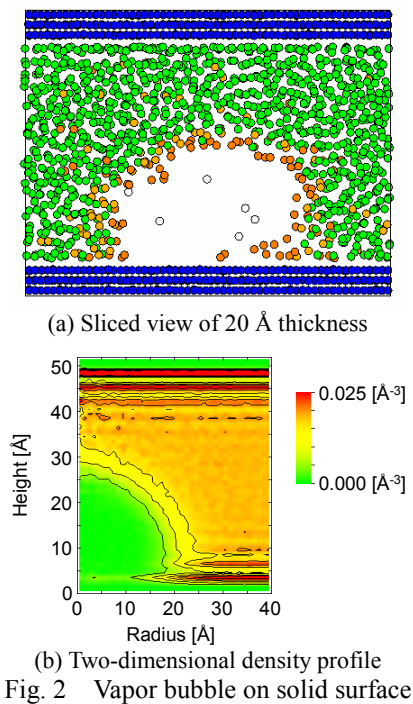


Fig. 2 Vapor bubble on solid surface

生成速度を見積もった。その結果ほぼ理論値と一致し、古典核生成理論の妥当性が示唆された。また、壁面のぬれ性を変えて計算したところ、ぬれやすい壁面条件であるほどより低い圧力、すなわち高い過熱度が必要となった。

### 3. 白金表面上の水液滴のシミュレーション

#### 3.1 水白金間の接触面積の時間変化<sup>(7)</sup>

計算に用いた基本セルは、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。水分子には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<sup>(8)</sup>を適用した。白金原子はバネマス分子で表現し、水 - 白金間のポテンシャルに関しては、Spohr and Heinzinger<sup>(9)</sup>によって提案されたポテンシャル<sup>(9)</sup> (以下 SH ポテンシャル) と、Zhu and Philpott<sup>(10)</sup>によって提案されたポテンシャル<sup>(10)</sup> (以下 ZP ポテンシャル) の二種類を用いた。

まず、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、最初並進速度、回転速度、それぞれに対する温度制御を行なった後、Langevin 法<sup>(5)</sup>による白金の温度制御のみで計算を進めた。スケーリングによる温度制御を行っている間に、すでに気液間の表面張力により液滴は半球形をなしており、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った。このときの水 - 白金界面面積の時間変化を調べたところ、スケーリングによる温度制御を行っている時間を除外すると、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、その後拡張速度が遅くなり、時間の 1/5 乗に比例 ( $A \propto t^{1/5}$ ) して変化していくことがわかった。このような固液間の接触面積の時間変化については、さまざまな研究が行われており、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 ( $A \propto \log(t)$ )、あるいは時間の 2 乗に比例 ( $A \propto t^2$ ) 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かなり遅く、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。

#### 3.2 水液滴の構造<sup>(11)</sup>

SH ポテンシャルを用いた計算では、fcc(111)面上の最終的な液滴の構造はほぼ 1 層のみの状態となり、接触角を測定するには至らなかった。一方、より強いポテンシャルである

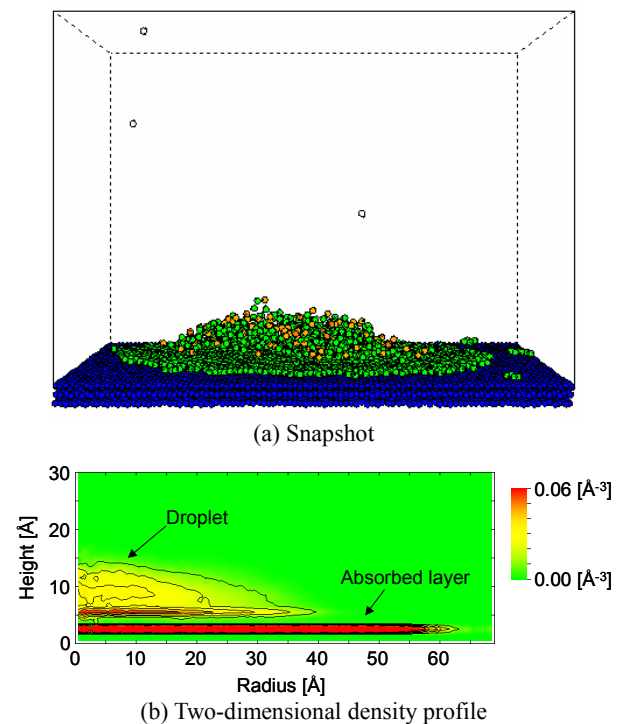


Fig. 3 Water droplet on fcc(111) platinum surface (ZP potential).

ZP ポテンシャルを用いた計算では Fig. 3 に示したように高密度の一層目 (吸着層) が形成され、その上に接触角を持った状態で液滴が存在している様子が観察された。このように、壁面のポテンシャルが強いほど接触角が大きくなるという、Lennard-Jones 液滴の場合<sup>(3)</sup>とは逆の傾向が得られた。ZP ポテンシャルにおける液滴第一層目 (吸着層) の構造をみると、ほぼ白金表面を覆うように水分子が並んでおり、かなりの高密度となっている。この影響で Fig. 3 (b) に示されているように、二層目以降をはじく効果が現れ、結果的に接触角が大きくなったと考えられる。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。

また、白金表面の結晶方向を変えて計算した結果、最も白金密度の高い fcc(111)面よりも、fcc(100)面の方が水分子の吸着率が大きいことで、結果的に吸着層の密度が高くなり、最も接触角が大きくなる。一方、最も白金密度の低い fcc(110)面では、水分子の吸着率は大きいものの、結果的に吸着層密度は低くなり、接触角も小さくなるという結果が得られた。

### 4. 参考文献

- (1) Maruyama, S., *Advances in Numerical Heat Transfer*, **2**, (2000), 189-226.
- (2) Yasuoka, K. and Matsumoto, M., *J. Chem. Phys.*, **109**-19 (1998), 8451-8462.
- (3) Maruyama, S., et al., *Microscale Thermophysical Engineering*, **2**-1 (1998), 49-62.
- (4) Kimura, T. and Maruyama, S., *Microscale Thermophysical Engineering*, **6**-1 (2002), 3-13.
- (5) Tully, J. C., *J. Chem. Phys.*, **73**-4 (1980), 1975-1985.
- (6) 丸山茂夫・木村達人, *機論*, **65**-638 B (1999), 225-231.
- (7) Kandlikar, S. G., et al., *Proc. ASME HTD*, **369**-1 (2001), 343-348.
- (8) Berendsen, H. J. C., et al., *J. Phys. Chem.*, **91**-24 (1987), 6269-6271.
- (9) Spohr, E. & Heinzinger, K., *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **92** (1988), 1358-1363.
- (10) Zhu, S.-B. & Philpot, M. R., *J. Chem. Phys.*, **100**-9 (1994), 6961-6968.
- (11) 木村達人・丸山茂夫, 第 39 回伝熱シンポ, (2002).