

分子動力学法による白金表面上の水液滴構造

Molecular Dynamics Simulation of Water Droplet on Platinum Surface

機正 *木村 達人 (東大院学)

伝正 丸山 茂夫 (東大院)

Tatsuto KIMURA and Shigeo MARUYAMA

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

A water droplet in contact with a platinum surface was simulated by the molecular dynamics method. Water molecules were modeled with the SPC/E model and the platinum surface was represented by three layers of harmonic molecules. Two types of water-platinum pair potential functions were employed, one was developed by Spohr and Heinzinger (1998) and the other was proposed by Zhu and Philpott (1994). Even though the water droplet finally spread to a monolayer film on fcc (111) surface with S-H potential, a stable droplet structure on a monolayer film was realized with Z-P potential. The Contact angle drastically varied depending on the surface lattice structure, and was largest on fcc (100) surface.

Key Words : Molecular Dynamics Method, Water Droplet, Platinum Surface, Wettability

1. はじめに

蒸発や凝縮などの相変化を伴う伝熱現象を取り扱う場合に、界面における分子レベルでの動力学の理解は避けて通れない問題である。特に固体壁面近傍では、固液接触の特性が相変化伝熱特性を決める重要な因子となってくる。そこで筆者らは、これまで Lennard-Jones 流体を対象として固体壁面上における、液滴の平衡状態⁽¹⁾、気泡核生成⁽²⁾、液滴核生成⁽³⁾について分子動力学法を用いた研究を行い、ぬれ性の変化による影響について考察してきた。しかし、工学的にも実用的にも最も重要な流体は水であり、この極性分子と金属固体面との相関に関しては未解明の部分が多い。そこで本研究では白金表面に付着した水液滴の分子動力学法シミュレーションを実行し、白金の表面構造と水液滴構造との相関について検討を行った。

2. 計算方法

計算に用いた基本セルは Fig. 1 に示すように、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⁽⁴⁾を適用した。白金原子は最近接原子との相互作用のみを考慮したバネマス分子で表現し、質量 $m_S=3.24 \times 10^{-25}$ kg、最近接原子間距離 $r_0=2.77$ Å、バネ定数 $k=46.8$ N/m とした。また、壁面の外側には温度一定のボルツマン分布に従う phantom 分子を配置することにより、白金の phonon 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 Langevin 法⁽⁵⁾を用いて温度制御を行った。

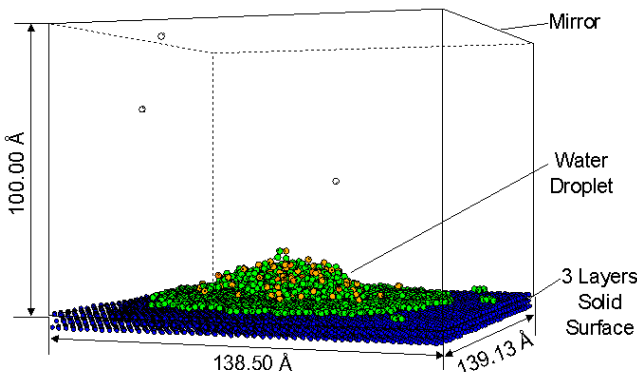


Fig. 1 System Configuration (fcc(111) surface).

水 - 白金間のポテンシャルに関しては、Spohr and Heinzinger によって提案されたポテンシャル⁽⁶⁾(以下 SH ポテンシャル) と、Zhu and Philpott によって提案されたポテンシャル⁽⁷⁾(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⁽⁸⁾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。

$$\phi_{\text{H}_2\text{O-Pt}} = \phi_{\text{O-Pt}}(r_{\text{OPt}}, \rho_{\text{OPt}}) + \phi_{\text{H-Pt}}(r_{\text{HPt}}) + \phi_{\text{H}_2\text{Pt}}(r_{\text{H}_2\text{Pt}}) \quad (1)$$

$$\phi_{\text{O-Pt}} = [a_1 \exp(-b_1 r) - a_2 \exp(-b_2 r)] f(\rho) + a_3 \exp(-b_3 r) [1 - f(\rho)] \quad (2)$$

$$\phi_{\text{H-Pt}} = a_4 \exp(-b_4 r) \quad (3)$$

$$f(\rho) = \exp(-c\rho^2) \quad (4)$$

ここで ρ は白金表面水平方向の距離を表す。 $f(\rho)$ の効果によって、 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位置するような配置が最も安定となるように作られている。一方、水素原子には弱い斥力が働くため、酸素原子が白金原子を向くような方向が安定となる。

ZP ポテンシャルは次の式のように、水素分子の電荷と、それによって生じる金属内の鏡像電荷との間の 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。

$$\phi_{\text{H}_2\text{O-surf}} = \phi_{\text{H}_2\text{O-cond}} + \phi_{\text{an}}(\mathbf{r}_\text{O}) + \phi_{\text{isr}}(\mathbf{r}_\text{O}) + \sum_{\text{H}} [\phi_{\text{an}}(\mathbf{r}_\text{H}) + \phi_{\text{isr}}(\mathbf{r}_\text{H})] \quad (5)$$

$$\phi_{\text{H}_2\text{O-cond}} = \sum_{l,k} \frac{q_l q_k}{2r_{lk}} \quad (6)$$

$$\phi_{\text{an}}(\mathbf{r}_\text{p}) = 4\epsilon_{\text{p-Pt}} \sum_j \left[\left(\frac{\sigma_{\text{p-Pt}}^2}{(\alpha\rho_{\text{pj}})^2 + z_{\text{pj}}^2} \right)^6 - \left(\frac{\sigma_{\text{p-Pt}}^2}{(\alpha/\rho_{\text{pj}})^2 + z_{\text{pj}}^2} \right)^3 \right] \quad (7)$$

$$\phi_{\text{isr}}(\mathbf{r}_\text{p}) = -4\epsilon_{\text{p-Pt}} \sum_j \frac{C_{\text{p-Pt}} \sigma_{\text{p-Pt}}^{10}}{r_{\text{pj}}^{10}} \quad (8)$$

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リングによる温度制御を行なった後、Langevin 法⁽⁵⁾による白金の温度制御のみで計算を進めた。

3. 結果と考察

計算開始後、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半球形をなし、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⁽⁹⁾。Fig. 2 に fcc(111)面状の液滴の最終的な二次元平均密度分布を示す。SH ポテンシャルを用いた計算では、最終的な液滴の構造は Fig.2 (a)のようにほぼ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 ZP ポテンシャルを用いた計算では Fig. 2 (b)のように高密度の1層目(吸着層)の上に

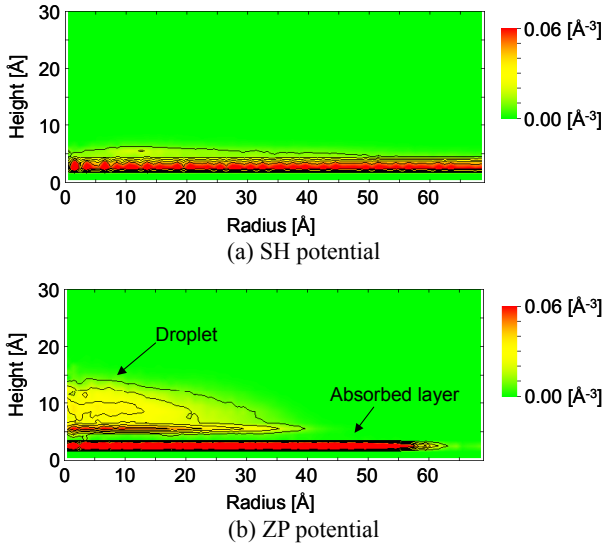


Fig. 2 Two-dimensional density profile of water droplet on fcc(111) platinum surface (2048 water molecules).

接触角を持った状態で液滴が存在した。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。液滴第1層目(吸着層)の構造をみると ZP ポテンシャルでは、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. 2 (b)に示されているように、2層目以降を排除する効果が現れ、結果的に接触角が大きくなったと考えられる。

また、白金表面の結晶方向を変えて計算した結果を Fig. 3, Fig. 4 に示す。上部は液滴の形状を横から見た様子、下部は吸着層だけを上から見た様子である。全体的に ZP ポテンシャルの方が吸着層の密度が高く、接触角が大きくなっているのがわかる。また、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、吸着層密度は最も低くなり、接触角も小さくなる。

4. 参考文献

- (1) Maruyama, S., et al., *Microscale Thermophysical Engineering*, 2-1 (1998), 49-62./
- (2) 丸山茂夫・木村達人, 機論, **65**-638 B (1999), 225-231./
- (3) Kimura, T. and Maruyama, S., *Microscale Thermophysical Engineering*, 6-1 (2002), 3-13./
- (4) Berendsen, H. J. C., et al., *J. Phys. Chem.*, **91**-24 (1987), 6269-6271./
- (5) Tully, J. C., *J. Chem. Phys.*, **73**-4 (1980), 1975-1985./
- (6) Spohr, E. & Heinzinger, K., *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **92** (1988), 1358-1363./
- (7) Zhu, S.-B. & Philpot, M. R., *J. Chem. Phys.*, **100**-9 (1994), 6961-6968./
- (8) Holloway, S. & Bennemann, K. H., *Surf. Sci.*, **101** (1980), 327-333./
- (9) Kandlikar, S. G., et al., *Proc. ASME HTD*, **369**-1 (2001), 343-348.

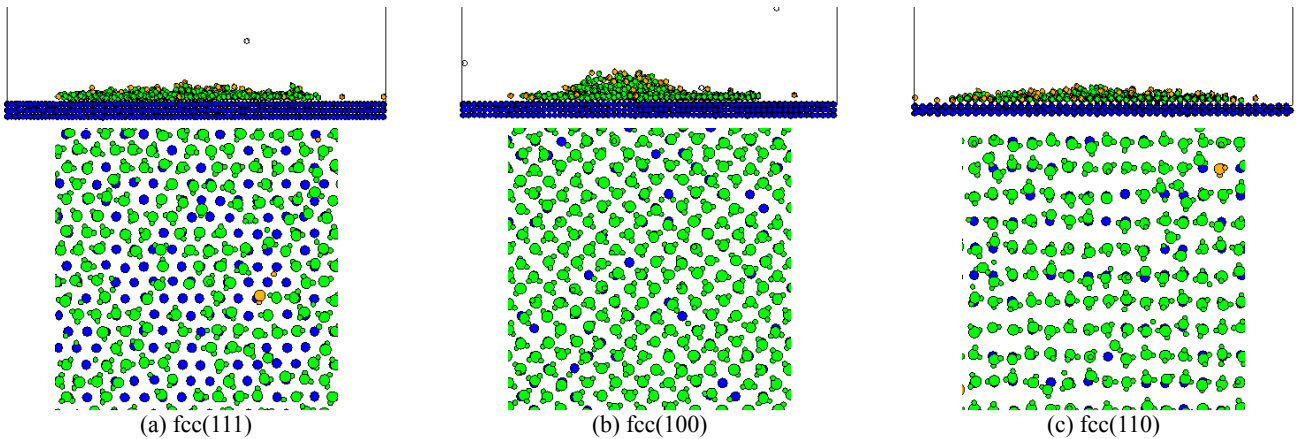


Fig. 3 Snapshots of water droplet and its first layer (SH potential, 864 water molecules).

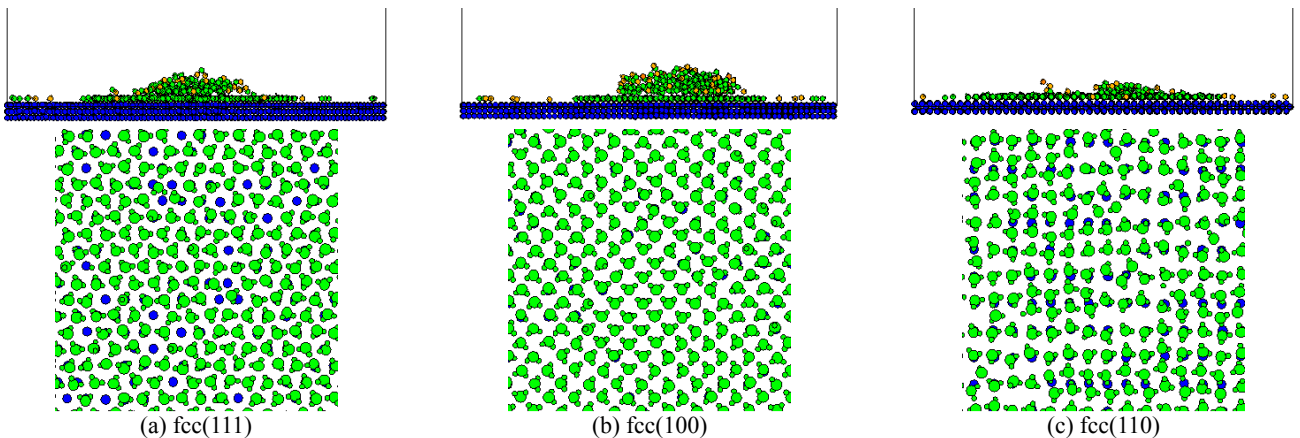


Fig. 4 Snapshots of water droplet and its first layer (ZP potential, 864 water molecules).