

固液界面における液体分子挙動の動力学

Dynamics of Liquid Molecules Adhered to Solid Surface

正 丸山 茂夫 (東大) 学 倉重 俊武 (東大院)

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

Key Words: Molecular Dynamics Method, Liquid Droplet, Solid-Liquid Interface, Contact Angle, Lennard-Jones Potential

1. はじめに

既報⁽¹⁾において，一層の固定分子で模擬した固体壁面と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い，固体分子とアルゴン分子とのポテンシャルによって液滴の「接触角」が変化する様子を報告した．ここで，液滴の二次元密度分布には，壁面に沿った層状の構造が現れた．その後，より現実的な固体壁面の表現をめざし，固体面を3層のパネマス系分子とし，接触角や層状構造が殆ど壁面分子の振動の影響を受けないことを明らかとした⁽²⁾．また，接触角は壁面と平行な面で積分された一次元壁面ポテンシャルの深さ e_{SURF} で整理されることが分かった⁽²⁾．

本研究では，マクロな接触角の決定と密度の層状構造生成のメカニズムに迫るべく，固体壁面を一次元壁面ポテンシャル関数で表現したシミュレーションを試みるとともに，壁面近傍での液体分子の動力学挙動を追跡した．

2. 分子動力学シミュレーション

計算方法は，壁面をポテンシャル関数で表現する以外は既報^(1,2)の場合と同一である．液滴と蒸気は400個のアルゴン分子より成り，Lennard-Jonesポテンシャル

$$f(r) = 4e_{AR} \left[\left(\frac{s_{AR}}{r} \right)^{12} - \left(\frac{s_{AR}}{r} \right)^6 \right] \quad (1)$$

で表した．ここで， $s_{AR} = 3.40 \text{ \AA}$ ， $e_{AR} = 1.67 \times 10^{-21} \text{ J}$ とした．

計算系は，Fig. 1に示すように下面に固体壁面，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)を壁面上に配置し，一定期間の温度補償後に，系が緩和した後のデータを処理に供した．運動方程式の数値積分にはベルレ法を用いて，時間刻みは10fsとした．ここで，最終的な平衡状態は初期条件のアルゴン分子配列には依らないこと，極端な例ではアルゴン分子を蒸気として系全体に分布させても同一の平衡状態が得られることを確かめている．

アルゴン分子と固体壁面分子との相互作用がL-J型ポテン

シャル(e_{INT} , s_{INT})で表現できると仮定し，fccの(111)面一層(最近接分子間距離 R_0)による一次元壁面ポテンシャル関数 $F(z)$ は，

$$\Phi(z) = \frac{4\sqrt{3}p}{15} \frac{e_{INT} s_{INT}^2}{R_0^2} \left\{ 2 \left(\frac{s_{INT}}{z} \right)^{10} - 5 \left(\frac{s_{INT}}{z} \right)^4 \right\} \quad (2)$$

と計算できる⁽²⁾．また， $F(z)$ は $z = s_{INT}$ の位置で，最小値 $e_{SURF} = (4\sqrt{3}p/5)(s_{INT}^2/R_0^2)e_{INT}$ をとる．既報^(1,2)との比較のために $R_0 = 2.77 \text{ \AA}$ 一定として，Table 1に示す8通りの計算を行った．

3. 密度分布・ポテンシャル分布と接触角

液滴の二次元密度分布をFig. 2に固定分子壁面⁽¹⁾の場合と比べて示す．層状の構造や第一層目の広がりなど含めて一次元壁面ポテンシャルで十分に再現されている．また，二次元ポテンシャル分布も両者でよく一致した．固定分子壁面によって作られるポテンシャル場は壁面と平行な方向にも相当に変化しているが，壁面と垂直方向(z 方向)の変化と比べれば小さいため，これらの結果にはその効果が陽に出なかったと考えられる．恐らく，固体壁面分子の分子間距離 R_0 を相当に大きくしなければ，これらの差異は現れてこないものと考えられる．

既報^(1,2)と同様に密度分布およびポテンシャル分布に円を最小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_{DNS} および q_{POT} を求めた．一次元壁面ポテンシャルの深さ

Table 1 Calculations with 1-D wall potential function.

Label	e_{INT} [$\times 10^{-21}$ J]	s_{INT} [\AA]	e^*_{SURF}	T [K]	N_v	R [\AA]	q_{DNS}	q_{POT}
WFE0	0.309	3.085	1.00	89.5	113	14.9	149.6°	153.5°
WFE1	0.400	3.085	1.29	91.9	110	15.2	139.1°	142.6°
WFE2	0.575	3.085	1.86	90.8	101	17.4	105.2°	104.5°
WFE3	0.750	3.085	2.42	94.8	105	20.2	85.5°	87.9°
WFE4	0.925	3.085	2.99	94.2	93	33.0	51.0°	52.2°
WFS1	0.575	2.573	1.29	92.7	115	14.8	149.2°	157.3°
WFS3	0.575	3.523	2.42	91.4	96	20.3	84.2°	81.6°
WFS4	0.575	3.913	2.99	90.7	75	53.6	36.8°	44.9°

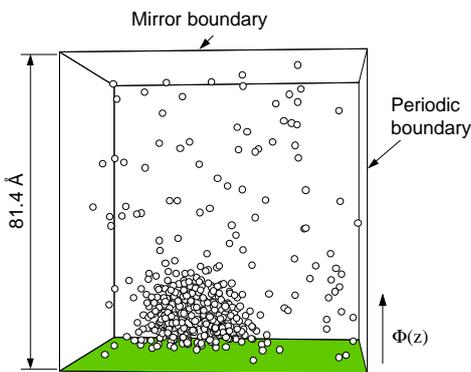
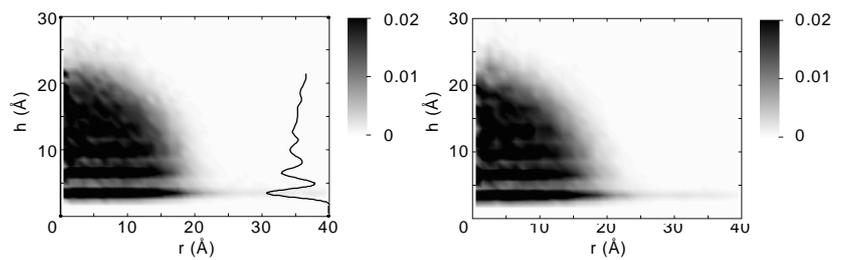


Fig. 1 A snapshot of a liquid droplet on the solid surface.



(a) WFE2: 1-D Function (b) E2: Stational 1 layer⁽¹⁾

Fig. 2 Comparison of density distribution

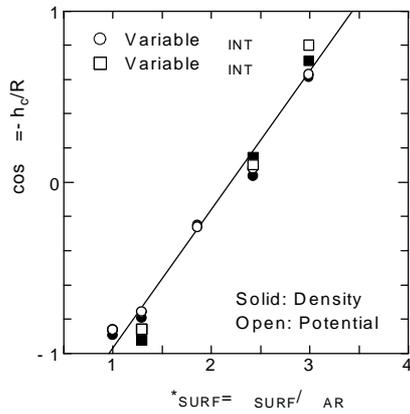


Fig. 3 Contact angle correlated with e^*_{SURF}

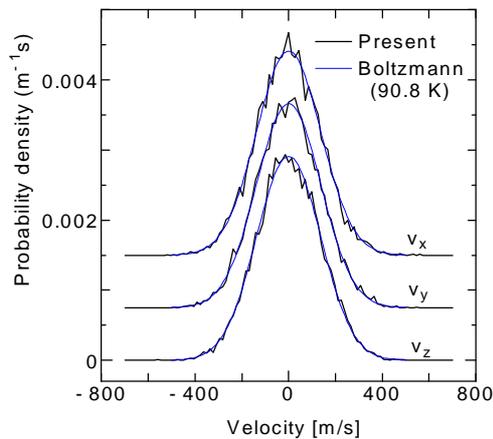


Fig. 4 Velocity distribution of liquid molecules near wall

$e^*_{SURF} = e_{SURF} / e_{AR}$ によって整理した接触角をFig. 3に示す．Fig. 3中の実線は既報⁽²⁾の固定壁面分子層の場合の接触角にフィットした線であり、一次元のポテンシャル関数の場合もほぼ完全に同一の結果が得られることが分かる．すなわち、接触角に関する壁面の効果が面平均の一次的なものであることが再確認される．

Fig. 3より、ちょうど $e^*_{SURF} = 1$ の場合に $\cos\theta = -1$ 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．また、わずかに $e^*_{SURF} < 1$ としたシミュレーションでは液滴が壁面から離れていった．逆に、 $\cos\theta = 1$ となるように $e^*_{SURF} = 3.56$ として計算した結果、アルゴン分子はほぼ均一に壁面に付着した．

4. 液滴分子の動力学的挙動

固体壁面のポテンシャル場からの強い拘束によって、アルゴン液滴の密度分布がおおよそ s_{AR} 程度の間隔の層状となり、狭い固体面間に閉じこめられた液体が示す溶媒和力⁽³⁾または構造力との類似性も興味深い．恐らく、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考えられる．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^(1,2)、マクロな系での接触線は定義することさえ困難である．そこで、液滴分子の動力学的挙動について以下に検討した．

壁面近傍の第一層目の液滴分子（壁面から 5\AA 以内）について3方向の速度成分 v_x 、 v_y 、 v_z の速度分布をFig. 4に示す．いずれの速度分布も平均温度90.8Kのボルツマン分布とよく

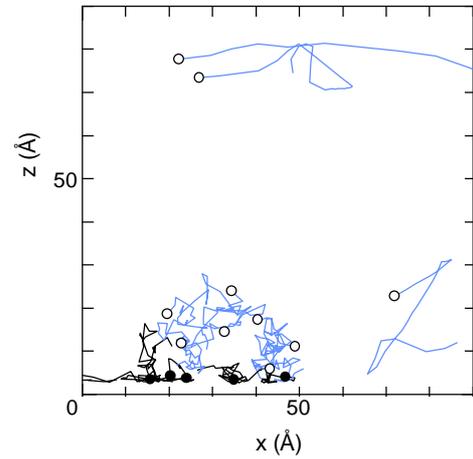


Fig. 5 Path of typical molecules for 75 ps

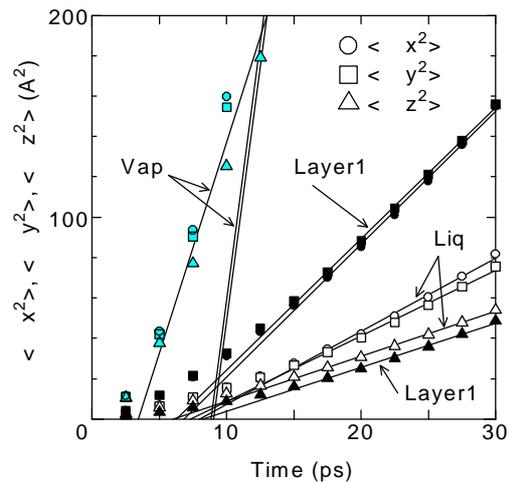


Fig. 6 Self diffusion coefficient

一致し、 v_z の特異性は現れないことが分かる．ちなみに、第一層以外の液滴分子や蒸気分子の場合も全く同じ速度分布となった．

次に個々の分子の z - x 平面内の軌跡を描いたのがFig. 5である．液滴の中央部でのスライスに現れる分子の内15個の分子を適当に選んでその後75psの間の軌跡を示す．これより明らかに壁面近傍の液滴分子（黒丸、黒線）はその後も壁面近傍をさまよう確率がかなり高い様子が観察される．

さらに定量的に検討するために、蒸気分子(Vap)、一層目の液滴分子(Layer1)、それ以外の液滴分子と分類し(Liq)、それぞれについての平均自乗変位 $\langle \Delta x^2 \rangle$ 、 $\langle \Delta y^2 \rangle$ 、 $\langle \Delta z^2 \rangle$ の時間変化をFig. 6に示す．この傾きが自己拡散係数に対応する．蒸気に関しては上下壁面での跳ね返りのために $\langle \Delta z^2 \rangle$ のみが小さくなる傾向があるが、 $\langle \Delta x^2 \rangle$ と $\langle \Delta y^2 \rangle$ はほぼ一致する．一方、液滴の平均自乗変位では本来の非等方性によって $\langle \Delta z^2 \rangle$ が小さい．また、この傾向は一層目の分子に関して特に強く、層状の構造をまたがる分子の移動が困難な様子に対応する．ここで、一層目の液滴分子の方がその他の液滴分子よりも変位が大きいのは、液滴のポテンシャル場によって中心部の自己拡散係数が最も小さくなることによる⁽⁴⁾．

参考文献

- (1) Matsumoto, S., Maruyama, S. and Saruwatari, H., Proc. 4th ASME · JSME Thermal Engng. Joint Conf., Maui, 2 (1995), 557.
- (2) 丸山・木ノ下・山口, 第32回日本伝熱シンポジウム講演論文集(1995), 829.
- (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).
- (4) 松本壮平, 東京大学学位論文(1993).

