

ナノスケールの固体円筒に働く力に与える濡れ性と曲率の影響に関する分子動力学解析

Molecular Dynamics Analysis on the Effects of Wettability and Curvature on the Force Acting on Nanoscale Solid Cylinders

- 今泉 優太, 大阪大院, 吹田市山田丘 2-1, E-mail: yuta@gcom.mech.eng.osaka-u.ac.jp
 今立 呼南, 大阪大院, 吹田市山田丘 2-1, E-mail: imadate@ne.mech.eng.osaka-u.ac.jp
 山口 康隆, 大阪大, 吹田市山田丘 2-1, E-mail: yamaguchi@mech.eng.osaka-u.ac.jp
 平原 佳織, 大阪大, 吹田市山田丘 2-1, E-mail: hirahara@mech.eng.osaka-u.ac.jp
 Yuta Imaizumi, Department of Mechanical Engineering, Osaka University, 2-1 Yamadaoka, Suita
 Konan Imadate, Department of Mechanical Engineering, Osaka University, 2-1 Yamadaoka, Suita
 Yasutaka Yamaguchi, Department of Mechanical Engineering, Osaka University, 2-1 Yamadaoka, Suita
 Kaori Hirahara, Department of Mechanical Engineering, Osaka University, 2-1 Yamadaoka, Suita

We examined the equilibrium wetting behavior of a nanoscale solid cylinder immersed in an argon liquid bath by using molecular dynamics simulations in order to elucidate the diameter dependence of the force exerted on the solid shown in the experiments of our co-authors. We extracted the contact angle as well as the local forces acting around the contact line and the bottom from the simulations, and showed that with the same solid-fluid interaction coefficient, the contact angle did not depend on the diameter of the solid cylinder. The downward force exerted around the contact line increased as the diameter of the solid cylinder was reduced, but the total downward force did not depend on the diameter of the solid cylinder.

1. 緒言

近年, Micro-TAS に代表されるマイクロメートル以下の微細な流路や生体内部などの閉じた空間において, 流体がバルクとは大きく異なる物性や挙動を示すことが実験的, 理論的に示唆されている. この主要な要因としては, バルクに対する界面の比率が大きくなる事が挙げられ, これらの理解のために, 界面における流体挙動に関する本質的な理解が求められている. 今立ら⁽¹⁾は, 水やイオン液体に浸されたカーボンナノチューブ (CNT) にはたらくキャピラリー力を実験的に計測し, CNT の直径に対する依存性が, マクロの理論である Wilhelmy の関係と異なるふるまいを見せることを示した. これは液体の特殊な挙動が, 前述のような閉空間のみではなく, ナノスケールの曲率を有する固体の界面上でも現れることを示唆する結果である. これを踏まえ, 本研究では, この実験を模した基礎的な解析として, アルゴン分子の液膜に浸されたナノスケールの固体円筒の平衡状態における濡れについて分子動力学法を用いて調べた.

2. 計算モデル

本研究では, 液膜, 固体壁面を構成する分子として, それぞれアルゴン分子(Ar), 炭素原子(C)を用いたが, 後者の位置は空間に固定した. アルゴン分子間の相互作用には, 次の Lennard-Jones (L-J)ポテンシャルを用いた.

$$\phi(r) = 4\epsilon_{\text{Ar-Ar}} \left[\left(\frac{\sigma_{\text{Ar-Ar}}}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{\text{Ar-Ar}}}{r} \right)^6 \right] \quad (1)$$

ただし, r は分子間距離, σ, ϵ はそれぞれ距離, エネルギーのパラメータであり, $\sigma_{\text{Ar-Ar}} = 0.34 \text{ nm}$, $\epsilon_{\text{Ar-Ar}} = 1.67 \times 10^{-21} \text{ J}$ とした. アルゴン分子と炭素原子間の相互作用にも L-J ポテンシャルを仮定し, $\sigma_{\text{Ar-C}} = 0.357 \text{ nm}$ で固定するが, $\epsilon_{\text{Ar-C}}$ については, 基準値となる $\epsilon_{\text{Ar-C}}^0 = 1.96 \times 10^{-21} \text{ J}$ に固液間の相互作用パラメータ η を乗じることで, $\epsilon_{\text{Ar-C}} = \eta \epsilon_{\text{Ar-C}}^0$ とした. この値を変えることで異なる濡れ性を表現することができる. 本研究では η の値の範囲を 0.03-0.15 とし解析を行った.

計算系の概要を図 1 に示す. 水平方向の x, y 軸方向に周期境界

条件を, z 軸の正方向には鏡面境界条件を課した. 系の下面に距離の関数で表されるポテンシャル壁を設けることでアルゴン分子の液膜を維持し, 系の中央に下部を閉じた CNT を液面に対して垂直に配置して, これが液膜に浸された状態を再現した. CNT の形状について, 側面に関しては, 直径 $d = 1.55, 3.89, 7.00 \text{ nm}$ の zig-zag 型の幾何学構造を用いた.

図 2 に $\eta = 0.15$ のときの各直径の密度分布を示す. この図から確認できるように, いずれも系の底面から十分に離れた液体のバ

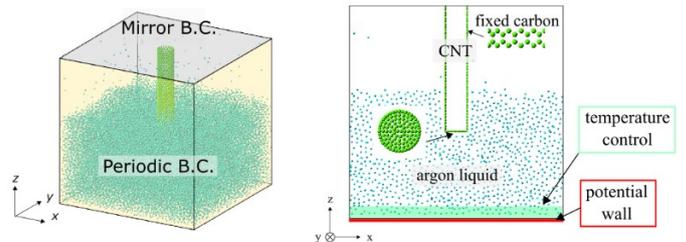


Fig. 1. Equilibrium simulation system of (20,0) CNT dipped into an argon liquid bath.

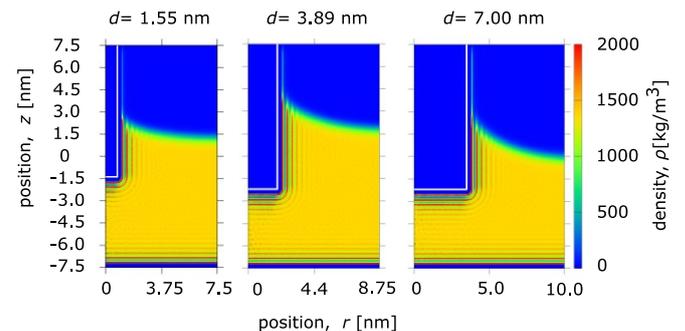


Fig. 2. Equilibrium density distributions of argon around CNT with $\eta = 0.15$ for various diameter d .

ルク部に, CNT の下端が存在するように炭素原子を配置した. さらにアルゴン分子の CNT の内部への浸入を防ぐことを目的として, CNT の下端に炭素原子を放射状に並べた. この下端が接触線, および系の底面の両者から十分に離れていれば, 下端の蓋の形状は, ここで示す結果に対しては概ね影響を与えないことを確認した.

これらの系について, 系の下面から 0.8 nm の範囲にあるアルゴン分子について, 速度の x, y 方向成分のみに対して速度スケール法により温度を 85 K に制御し,十分に時間が経過した後の平衡状態における解析を行った. 運動方程式の数値積分には速度 Verlet 法を用い, 時間刻みは 5 fs とした.

3. 結果と考察

3.1. 液膜の接触角

図 3 (a) に接触線付近の密度分布の一例を示す. 本研究では, 接触角 θ をここに示すように CNT 側面に最も近い位置に存在する液体分子の位置 $d/2$ で定義した. 具体的には 400 kg/m^3 の等密度面を気液界面とし, このうち吸着層と周期境界付近を除いてメニスカスの理論式のフィッティングを行うことで接触角を計算した. 図 3 (b) に直径 d の異なる 3 つの CNT について, 固液間相互作用パラメータ η と $\cos\theta$ の関係を示す. 図より, いずれの直径についても η が大きくなるにつれて $\cos\theta$ の値が大きくなり, すなわち接触角が小さくなる傾向がみられた. また, $\cos\theta$ の値は濡れ性を表す η の値が同じ CNT に対して, 直径には大きく依存しないことがわかった.

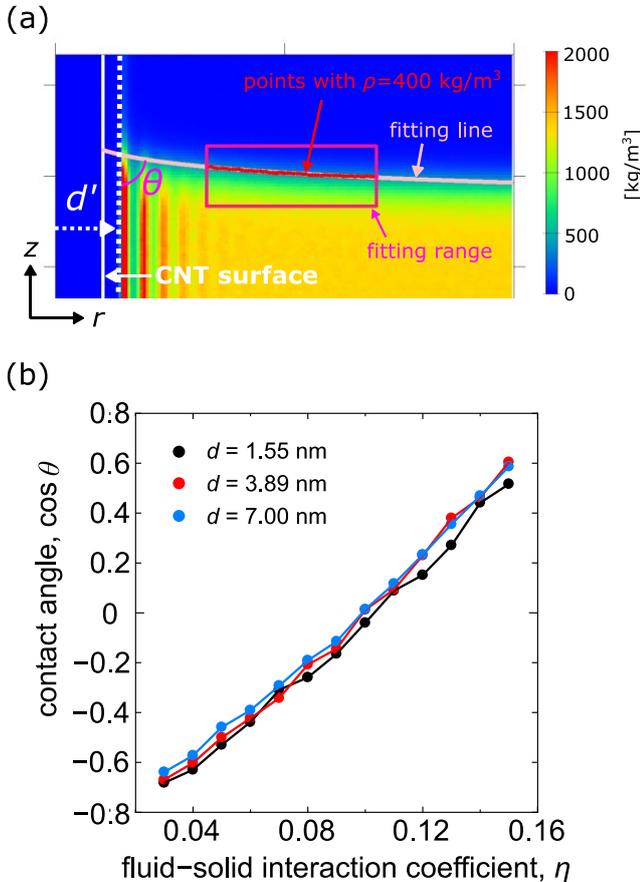


Fig. 3 (a) Density distribution of argon and definition of contact angle and liquid-vapor interface, and (b) dependences of contact angle on fluid-solid interaction coefficient η and CNT diameter d .

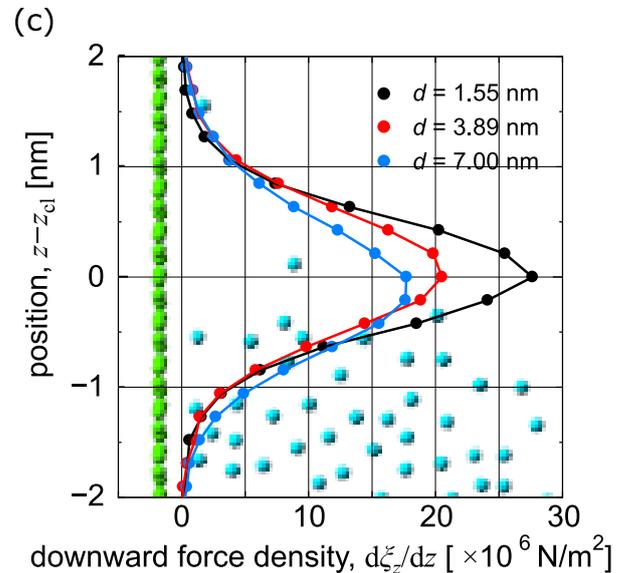
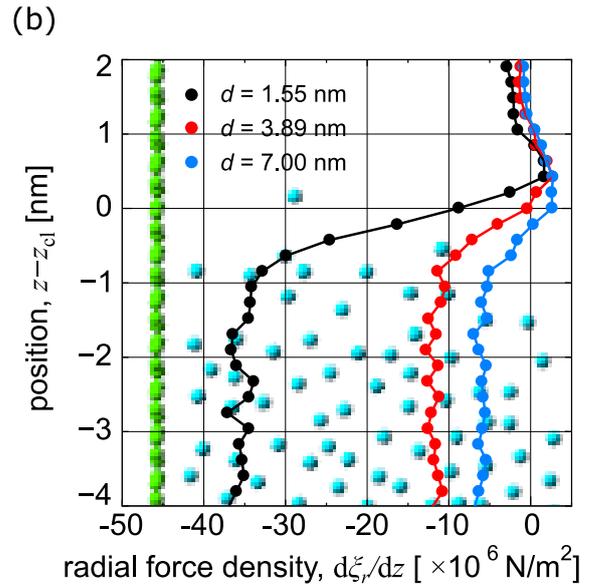
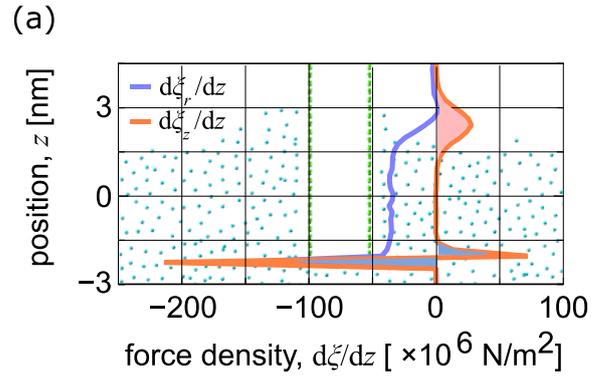


Fig. 4 (a) An example of the distributions of radial and downward forces acting on CNT superimposed on the cross section of the system. (b) Comparison of the radial force distributions around liquid on CNT with different diameter d . (c) Comparison of the downward force distributions around the contact line on CNT with different diameter d .

3.2. CNT にはたらく力

軸対称性を仮定し, CNT を構成する炭素原子を含む円柱状のセルを軸方向に等間隔に配置することで, これらの中の炭素原子にはたらく半径方向の力と軸方向の力の平均値を算出した. セルの高さ方向の幅は CNT 構造の周期性を考慮して $\delta z = 0.2115 \text{ nm}$ とした. CNT にはたらく力の値について, 半径方向の力は外向きを, 軸方向の力は下向きをそれぞれ正とする. さらに計算した力をセルの側面積 $\pi d \delta z$ で除したものを力の密度 $d\xi/dz$ と定義し, それぞれの方向の力の密度を $d\xi_r/dz$, $d\xi_z/dz$ と定義する. 図 4 (a)に, 一例として $\eta = 0.15$ の条件で, 直径 $d = 1.55 \text{ nm}$ の CNT にはたらく力の密度 $d\xi_r/dz$, $d\xi_z/dz$ の分布を, 系の断面図と重ねたものを示す. これより CNT にはたらく半径方向の力は, 接触線付近では外向き方向に滑らかに分布し, その下の側面部分では内向き方向, さらに底面付近に近づくと, より大きな内向きの力が表れることが分かる. また, CNT にはたらく軸方向の力は, 赤で示したように接触線付近では常に下向き方向で滑らかに分布し, その下の側面部分ではゼロ, さらに底面付近に近づくと, 青で示すように下向きと上向きの力が交互に表れることが分かる. このように, 軸方向にはたらく力について, 接触線付近と底部にはたらく力を明確に分離できることから, 各々の領域での力の密度 $d\xi/dz$ を積分したものを ξ_{z-cl} , ξ_{z-bot} と定義した. 図からも分かるように, 前者は下向き, 後者は上向きの力となる.

接触線付近および液膜中に存在する CNT にはたらく力の密度の詳細を検討するため, 図 4 (b), (c)に $\eta = 0.15$ の各方向の力の密度 $d\xi_r/dz$, $d\xi_z/dz$ の分布の接触線近傍の拡大図を示す. ただし縦軸の原点には軸方向の力の分布が極大となる時の座標 z_{cl} を引いたものを用いた. 図 4 (b)から, 直径が小さい場合に $d\xi_r/dz$ の値が大きくなっていることが分かる. また, 図 4 (c)からこの分布の積分値が ξ_{z-cl} に相当するが, 半径方向の分布と同様に直径が小さい場合に $d\xi_z/dz$ の値が大きくなっていることが分かる.

次に, このようにして求まる ξ_{z-cl} , ξ_{z-bot} の和に関して, 接触角の余弦 $\cos\theta$ を横軸にとったものを図 5 に示す. この和が Wilhelmy の関係

$$\xi_{z-cl} + \xi_{z-bot} = \gamma_{LV} \cos\theta \quad (2)$$

に一致するというモデル²⁾ が提案されていることから, 式(2)の

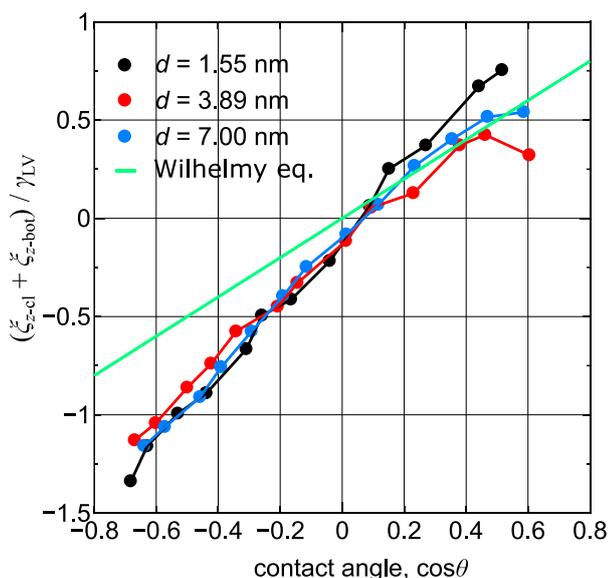


Fig. 5 Relation between contact angle and downward force $\xi_{z-cl} + \xi_{z-bot}$ compared with the Wilhelmy equation.

両辺を気液界面張力 γ_{LV} で除した値を合わせて直線で示した. この際, γ_{LV} の値には既報³⁾のものを用い $11.12 \times 10^{-3} \text{ N/m}$ とした. これより, $\cos\theta < 0$ のとき, すなわち接触角 θ が 90 度を上回るとき, $\cos\theta$ と $\xi_{z-cl} + \xi_{z-bot}$ 自体は直径に依らず, ひとつの比例関係にあるとみられるものの, 式(2)を表す直線とは一致しない. 一方, $\cos\theta > 0$ で接触角 θ が 90 度を下回るときには, 最も直径の太い $d = 7.00 \text{ nm}$ のものについては概ね式(2)を表す直線と一致するようにも見えるが, その他の直径のものについては差が大きく, 直径に依らないと結論付けることは難しい. 現状ではこれらの理由については明らかではないが, 濡れ性が悪いときは Wilhelmy の関係式を満たさない可能性, もしくは既報³⁾の γ_{LV} の値がこの系において適切でない可能性などが示唆される.

4. 結言

分子動力学法を用いてナノスケールの固体円筒の平衡状態における濡れ性について解析を行い, 見かけの接触角や CNT にはたらく力の分布を計算した. 接触線付近と CNT の底部にはたらく力は CNT の直径に強く依存することが示されたが, 全体にはたらく力と接触角は直径に大きく依存しないことが示された. また, シミュレーションで計算された CNT にはたらく下向き方向の力とマクロの理論である Wilhelmy の関係との比較を行ったところ, 接触角の余弦と CNT にはたらく下向き方向の力が線形関係にあるという結果など定性的に一致する部分はあるものの, 明確な結論を得るには至っていない. これを踏まえ, 引き続き, 接触線付近と底部にはたらく力と界面張力の関係を, 応力等を介した解析により明らかにすることが今後の課題である.

参考文献

- 1) 今立, 古田, 平原, 山口, “カーボンナノチューブの直径が濡れ性に与える影響の分子動力学解析,” 第 54 回日本伝熱シンポジウム講演論文集 (2017), G235.
- 2) D.Seveno, T.D.Blake, J.D.Coninck, “Young’s equation at the nanoscale,” Phys.Rev.Lett, 111, (2013), 096101.
- 3) 古田, スルブリス, 山口, 香川, 中島, 藤村, “周期的凹凸を有する固体壁面上のナノ液滴に関する分子動力学解析,” 第 30 回数値流体シンポジウム, (2016), E09-4.