

# 固体面上液滴の接触線近傍の力学バランスを題材とした 分子スケールの応力の算出法に関する考察

Study on the Calculation Methods of Molecular-Scale Stress Based on the Mechanical Balance  
at the Contact Line of Droplet on a Solid Surface

- 山口 康隆, 阪大工, 吹田市山田丘 2-1, E-mail: yamaguchi@mech.eng.osaka-u.ac.jp
- 古田 悠真, 阪大工院, 吹田市山田丘 2-1, E-mail: furuta@gcom.mech.eng.osaka-u.ac.jp
- 新垣 英亮, 阪大工院, 吹田市山田丘 2-1

Yasutaka Yamagauchi, Dept. of Mechanical Eng., Osaka University, 2-1 Yamadaoka, Suita

Yuma Furuta, Dept. of Mechanical Eng., Osaka University, 2-1 Yamadaoka, Suita

Eisuke Arakaki, Dept. of Mechanical Eng., Osaka University, 2-1 Yamadaoka, Suita

Molecular dynamics simulations are carried out in order to investigate the spreading motion of a nano-scale liquid droplet on a solid surface. By applying the method of plane (MOP) to a hemicylindrical droplet consisting of argon molecules, two-dimensional distribution of the pressure tensor is obtained. From the detailed analysis on the forces exerted on a small control volume at the contact line, it has been shown that the MOP gives an reasonable force balance at equilibrium there while the weighted virial theorem using volume average results in an apparent inappropriate balance even at equilibrium.

## 1. 諸言

我が国の熱流体工学の分野において、特に伝熱工学の領域で先行して分子動力学法が紹介されてから既に四半世紀近くになる。この間、計算機性能の急激な発達とも相まって、個別の課題を解析するツールとして用いることにより、各論的にはナノスケールの熱流体現象に関して幅広い知見が得られてきた。その一方で、私見ではあるが、微視的 (ミクロ) スケールとマクロスケールの流体力学、熱工学との接続への試みが必ずしも盛んであるとは言い難い状況にあると感じている。この原因のひとつとして、応力、熱流束、すなわち運動量、熱の流束という連続体としての流体方程式を構成する基本的な概念について、ミクロスケールの観点からの提示できてこなかったことであると考えている。無論、工学の分野に限定せずともミクロ、マクロの接続は、特に非平衡性、あるいは非均質性の強い領域において未解決の課題である。

本グループではこれまでに、分子動力学法を用いて平衡状態にある固体面上の分子スケールの液滴について、接触角と界面張力の関係を解析し、Young の式がマクロスケールと同様に成立するとの説明を行ってきた<sup>(1-4)</sup>。また、引き続き、分子スケールの液滴の固体面上における濡れ広がりに関する分子動力学解析を行い、前報<sup>(5)</sup>では、濡れ広がり過程における見かけの接触角の変化や液滴内の速度分布について示してきた。本報では、この一環として液滴内の応力分布の計算を行った結果を示す。また、前報など<sup>(5,6)</sup>で示したピリアル定理に重み付けをしたものに相当する体積平均の方法 (Volume Average, 以下 VA) により算出した応力分布を、接触線近傍の局所領域に適用した場合に現れる不整合性について示し、その結果から分子スケールの応力の算出法について考察を行った。

なお、本発表は、講演者の体調不良によりキャンセルとなった本年度の流体力学学会 2015 [分子スケール (4)] にて発表を予定していた内容である。勝手ながら、この場を借りて再度発表させていただくことをお詫び申し上げる。

## 2. 計算方法

計算方法の詳細は文献<sup>(1)</sup> および前報など<sup>(5,6)</sup>の通りであるが、流体を構成するアルゴン (Ar) 分子間、壁面 (wall) 分子間の相互作用には各々 L-J ポテンシャル、近接分子間の相互作用のみを考慮した調和振動子ポテンシ

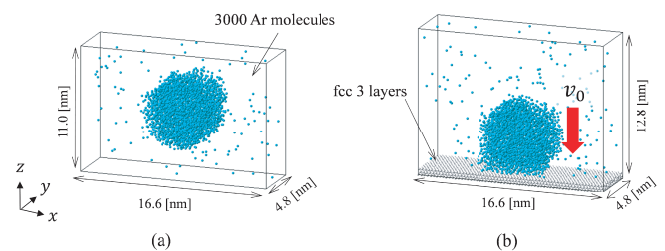


Fig. 1: Quasi-two-dimensional simulation systems for (a) preliminary equilibration of the sample droplet, and (b) droplet spreading on a solid surface.

ルを用いた。アルゴンと壁面間の相互作用にも L-J ポテンシャルを用いたが、ポテンシャル深さについては、基準値  $\epsilon_{\text{Ar-wall}}^0 = 1.29 \times 10^{-21}$  J に固液間相互作用パラメータ  $\eta$  を乗じ、 $\epsilon_{\text{Ar-wall}} = \eta \cdot \epsilon_{\text{Ar-wall}}^0$  とすることで、固液間の相互作用を変化させた。

計算系については、Fig. 1 に示すように円柱状の液滴を用いることで、系を擬二次元的に取り扱い、密度や応力テンソルなどの解析を行った。Fig. 1 (a) は、前段階として壁面のない系において液滴を形成するために用いた系であり、全方向に周期境界を課した計算セル内に、3000 個のアルゴン分子を格子状に配置して計算を開始し、温度を 85 K に制御することにより、半径約 4 nm の円柱状の液滴を形成させる。その後、温度制御を除き、NVE 一定の平衡状態にある気液系を作成した。Fig. 1 (b) は濡れ広がり過程の計算系であり、前記の平衡状態にある気液系の時系列から抽出した系の下部に、3600 個の壁面分子で構成される fcc 構造の固体層を 3 層配置し、液滴の重心から半径 4.0 nm の範囲内にある全ての流体分子の  $-z$  方向に 10 m/s の速度を与えることで液滴を壁面に衝突させた。固体壁面は (111) 面と (110) 面がそれぞれ  $+z$  方向、 $+x$  方向に対応するように配置した。系の上面には鏡面境界条件を、 $x, y$  方向には周期境界条件を課し、固体壁

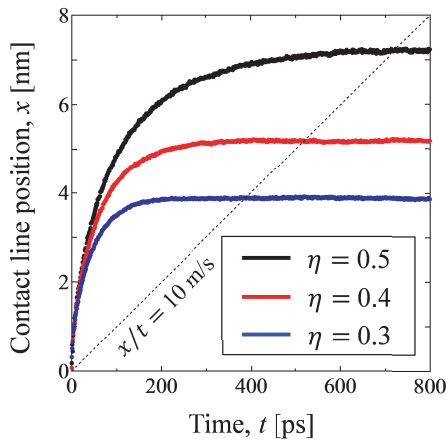


Fig. 2: Time history of the apparent contact line position during the droplet spreading on a solid surfaces with different fluid-wall interaction parameters  $\eta$  from 0.3 to 0.5.

面の中間層に対し、Langevin 法を用いて温度を 85 K に制御した。また、時間刻みは  $\Delta t = 2$  fs とした。なお、本研究においては、Fig. 1 (b) の濡れ広がりシミュレーションを等価とみなせる異なる初期条件で複数回実行し、それらのサンプル平均を取ることで、密度や応力テンソルの空間分布を計算した。

### 3. 結果と考察

密度分布から抽出した  $400 \text{ kg/m}^3$  の等密度線をフィッティングした円と、固体壁面の交点を見かけの接触線と定義し、その位置の濡れ広がり過程における時間変化について解析した。Fig. 2 にその結果を示す。これより、固液間相互作用パラメータ  $\eta$  が大きい方が接触線の移動が速く、また平衡状態に至るまでの時間が長いことが分かった。

この系の応力状態を解析するため、計算系中に  $x$  軸、または  $z$  軸に垂直な微小な面を設け、各面の  $+\alpha$  方向の法線ベクトルを持つ面に働く  $+\beta$  方向の応力  $\sigma_{\alpha\beta}$  を次式によって計算した<sup>(7-9)</sup>。

$$\sigma_{\alpha\beta} = \sigma_{\alpha\beta}^{\text{kin}} + \sigma_{\alpha\beta}^{\text{int}} \quad (1)$$

$$\sigma_{\alpha\beta}^{\text{kin}} = -\text{sgn}(\mathbf{v}_i \cdot \mathbf{e}_\alpha) \left\langle \frac{1}{A_\alpha} \sum_{i,\Delta t} \frac{m\mathbf{v}_i \cdot \mathbf{e}_\beta}{\Delta t} \right\rangle \quad (2)$$

$$\sigma_{\alpha\beta}^{\text{int}} = \frac{1}{A_\alpha} \left\langle \sum_{ij} \text{sgn}((\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i) \cdot \mathbf{e}_\alpha) \mathbf{F}_{ji} \cdot \mathbf{e}_\beta \right\rangle \quad (3)$$

ここで、 $\sigma_{\alpha\beta}^{\text{kin}}$  は運動量寄与分とよばれ、単位時間、単位面積あたりに検査面を通過する分子がもつ運動量である。 $A_\alpha$  は検査面の面積、 $\mathbf{e}_\alpha$ 、 $\mathbf{e}_\beta$  はそれぞれ  $+\alpha$ 、 $+\beta$  方向の単位ベクトルである。ただし  $\sum_{i,\Delta t}$  は時間ステップ  $\Delta t$  の間に通過する分子全てについて和をとることを、 $\langle \rangle$  は時間平均を示している。一方、 $\sigma_{\alpha\beta}^{\text{int}}$  は分子間相互作用寄与分とよばれ、検査面を挟んで分子が相互作用することに起因する単位面積あたりの力である。ここで  $\mathbf{r}_i$ 、 $\mathbf{r}_j$  は分子  $i, j$  の位置ベクトルを表し、 $\sum_{ij}$  は検査面を挟んで相互作用する全ての分子対  $(i, j)$  について和をとることを表す。

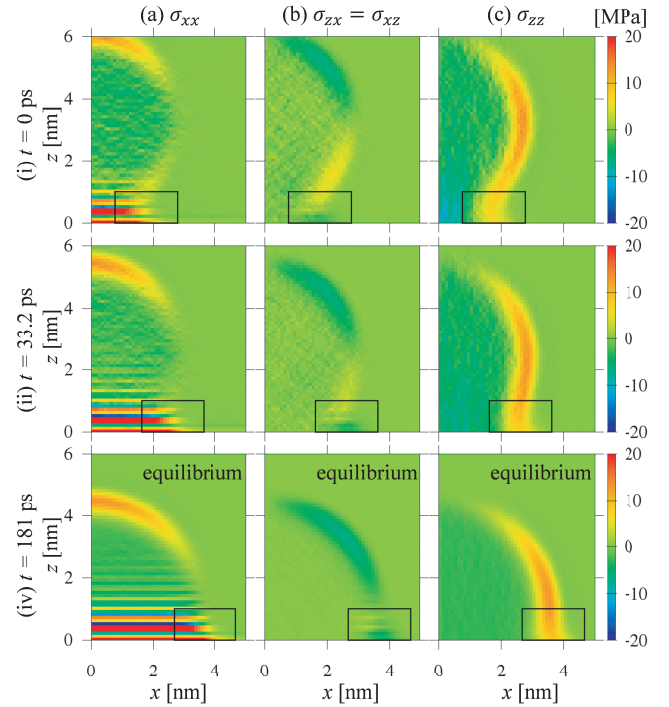


Fig. 3: Stress tensor distributions during the droplet spreading for fluid-wall interaction parameter  $\eta = 0.3$ . The rectangles are the control volumes for calculating force acting on the contact line.

また、 $\mathbf{F}_{ji}$  は分子  $i$  が検査面を通して分子  $j$  から受ける力である。既報<sup>(1-6)</sup> で用いた VA に対して、本手法を検査面の方法 (method of plane, MOP) と呼ぶ。

この方法により得られた  $\eta = 0.3$  の濡れ広がり過程における応力の分布を Fig. 3 に示す。なお、応力テンソルの対称性から、 $\sigma_{xz} = \sigma_{zx}$  であるため、ここでは  $\sigma_{xx}$ 、 $\sigma_{zz}$ 、 $\sigma_{zx}$  のみを示す。表面張力に起因して、気液界面付近に応力が非等方的になる領域が現れることが分かるほか、固液界面付近では密度分布が層状になる吸着層が形成されるため、見かけ上、応力分布も層状となる。ただし、これに応力という物理的意味を持たせることが妥当であるかについては検討が必要である。

Fig. 3 中の矩形で示すように、 $2.0 \times 1.0 \text{ nm}^2$  の検査体積を接触線付近に配置し、この領域に働く壁面水平方向の力を応力分布を用いて計算した。検査体積の下面の位置は、第一吸着層と壁面最上層の間  $z = 0$  とし、領域の水平方向の位置は、見かけの接触線の位置とした。応力テンソル  $\sigma$  を、流体分子によるもの  $\sigma^f$  と、壁面分子によるもの  $\sigma^w$  に分離すると、この検査体積の奥行き方向単位長さあたりに対して作用する流体から力と、壁面からの力の  $x$  成分、 $f_x^f$ 、 $f_x^w$  はそれぞれ次式のように定義できる。

$$f_x^f = \int_0^{z_1} \left( \sigma_{xx}^f|_{x=x_2} - \sigma_{xx}^f|_{x=x_1} \right) dz + \int_{x_1}^{x_2} \sigma_{zx}^f|_{z=z_1} dx \quad (4)$$

$$f_x^w = \int_0^{z_1} \left( \sigma_{xx}^w|_{x=x_2} - \sigma_{xx}^w|_{x=x_1} \right) dz - \int_{x_1}^{x_2} \sigma_{zx}^f|_{z=0} dx \quad (5)$$

なお、力の向きは  $+x$  方向を正とし、 $x_1$ 、 $x_2$ 、 $z_1$  はそれぞれ

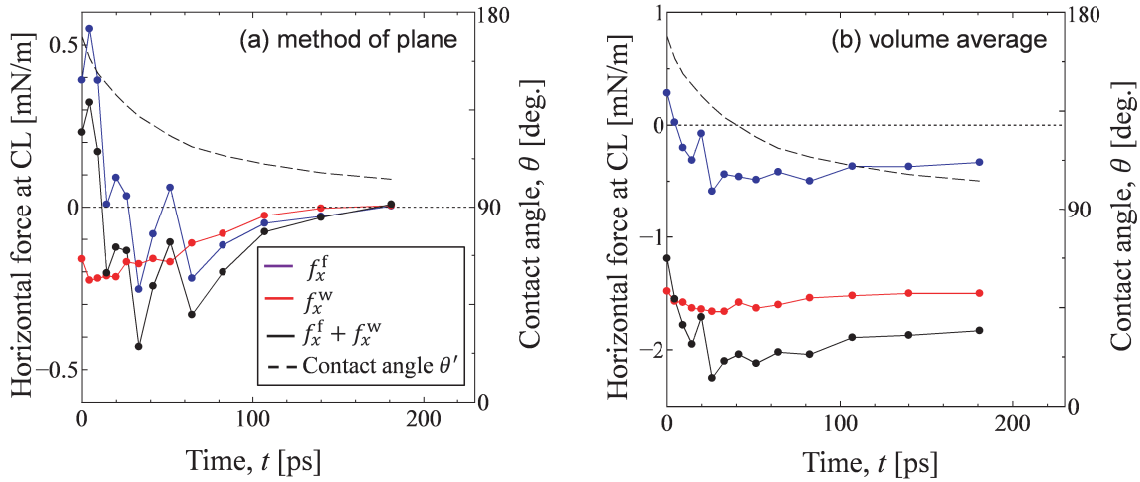


Fig. 4: Forces acting on the control volume in the  $x$  direction for  $\eta = 0.3$  calculated by the (a) method of plane, and (b) volume average.

れ検査領域の左面, 右面, 上面の位置である。

Fig. 4 に  $\eta = 0.3$  の条件で, 式 (1-3) の MOP, および VA により求めた応力から計算した  $f_x^f$  と  $f_x^w$  を示す. (a) に示す MOP において, 固液接触直後,  $f_x^f$  の値は正であるが, その後, 負となり,  $t = 181$  ps の平衡状態では, ほぼゼロとなる.  $f_x^w$  の値は, 濡れ広がり過程においては常に負であるが,  $f_x^f$  と同様, 平衡状態ではほぼゼロである. 従って, 接触線領域において水平方向の力学的な釣り合いが成立していると言える. 一方, (b) に示す体積平均の方法では, (a) とは明らかに異なる力が算出されており, 特に, 平衡状態においても  $f_x^f$  と  $f_x^w$ , およびその和もゼロでなく, 明らかに非物理的な結果を与えている. ミクロスケールの応力については, Irving, Kirkwood<sup>(10)</sup> の統計力学的定義, 本研究で用いた Tsai<sup>(7)</sup> の mechanical な定義に始まるが, 近年でも Todd ら<sup>(11)</sup> が準一次元系の定常状態において MOP と VA が一致することを示すなど, 自明な問題ではなく, ここで示した結果は, 吸着層近辺で接線方向にも密度勾配がある場合, VA が適切な結果を与えない可能性があることを示唆するものである.

#### 参考文献

- (1) Nishida, S., Surblys, D., Yamaguchi, Y., Kuroda, K., Kagawa, M., Nakajima, T. and Fujimura, H., "Molecular dynamics analysis of multiphase interfaces based on in situ extraction of the pressure distribution of a liquid droplet on a solid surface," J. Chem. Phys., 140 (2014), pp. 074707.1-8.
- (2) Surblys, D., Yamaguchi, Y., Kuroda, K., Nakajima, T. and Fujimura, H., "Molecular dynamics analysis on wetting and interfacial properties of water-alcohol mixture droplets on a solid surface," J. Chem. Phys., 140 (2014), p. 034505.1-11.
- (3) Surblys, 山口, 黒田, 香川, 中島, 藤村, "アルコール添加による水滴の界面及び濡れ性の変化に関する分子動力学解析," 日本流体力学学会年会 2013, (2013), pp. 67.1-6.
- (4) 西田, 山口, 黒田, 香川, 中島, 藤村, "固体表面上に接する液滴の三相界面での力学的バランスに関する分

子動力学解析," 日本流体力学学会年会 2013, (2013), pp. 60.1-5.

- (5) 新垣, 西田, Surblys, 山口, 黒田, 香川, 中島, 藤村, "固体壁面上におけるナノスケールの液滴の濡れ広がりに関する分子動力学解析," 日本流体力学学会年会 2014, (2014), pp. 144.1-5.
- (6) 新垣, Surblys, 山口, 黒田, 香川, 中島, 藤村, "固体壁面上におけるナノ液滴の動的濡れ広がりに関する分子動力学解析," 第 28 回数値流体力学シンポジウム, (2014), pp. D06.4.1-5.
- (7) Tsai, D. H., "The virial theorem and stress calculation in molecular dynamics," J. Chem. Phys., 70 (1979), pp. 1375-1382.
- (8) Yaguchi H., Yano, T. and Fujikawa, S., "Molecular dynamics study of vapor-liquid equilibrium state of an argon nanodroplet and its vapor," J. Fluid Sci. Tech., 5-2 (2010), pp. 180-191.
- (9) 日角, 大森, 山口, 梶島, "分子動力学法を用いた接触線の移動を伴う流れの固液境界モデルに関する研究," 日本機械学会論文集, 掲載決定, No.15-00409 [DOI:10.1299/transjsme.15-00409].
- (10) Irving J. H. and Kirkwood, G., "The statistical mechanical theory of transport processes. IV. The equations of hydrodynamics," J. Chem. Phys. 18 (1950), 817-829.
- (11) Todd, B.D., Evans, J. and Daivis, P., "Pressure tensor for inhomogeneous fluids," Phys. Rev. E, 52 (1995), 1627-1638.