

# 凹凸のある固体壁面上のナノ液滴に関する分子動力学法解析

## Molecular Dynamics Analysis of a Nanoscale Droplet on a Solid Surface with Periodic Roughness

- 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  
 スルブリス ドナタス, 阪大工, 吹田市山田丘 2-1, E-mail: donatas@gcom.mech.eng.osaka-u.ac.jp  
 山口 康隆, 阪大工, 吹田市山田丘 2-1, E-mail: yamaguchi@mech.eng.osaka-u.ac.jp  
 香川 勝, 大日本印刷, つくば市緑ヶ原 1-1-3, E-mail: kagawa-m5@mail.dnp.co.jp  
 中島 但, 大日本印刷, つくば市緑ヶ原 1-1-3, E-mail: nakajima-t12@mail.dnp.co.jp  
 藤村 秀夫, 大日本印刷, つくば市緑ヶ原 1-1-3, E-mail: fujimura-h@mail.dnp.co.jp  
 Yuma Furuta, Department of Mechanical Engineering, Osaka University, 2-1 Yamadaoka, Suita  
 Donatas Surbllys, Department of Mechanical Engineering, Osaka University, 2-1 Yamadaoka, Suita  
 Yasutaka Yamaguchi, Department of Mechanical Engineering, Osaka University, 2-1 Yamadaoka, Suita  
 Masaru Kagawa, Dai Nippon Printing Co., Ltd., 1-1-3 Midorigahara, Tsukuba  
 Tadashi Nakajima, Dai Nippon Printing Co., Ltd., 1-1-3 Midorigahara, Tsukuba  
 Hideo Fujimura, Dai Nippon Printing Co., Ltd., 1-1-3 Midorigahara, Tsukuba

Molecular dynamics simulations the equilibrium wetting behavior of hemi-cylindrical argon droplets on solid surfaces with a periodic roughness were carried out. Similar to on a smooth surface, the change of the cosine of the droplet contact angle was linearly correlated to the wettability parameter on a surface with a short roughness period while the correlation was deviated on one with a long roughness period. To further investigate this feature, the solid-liquid interfacial tension were evaluated by using thermodynamic integration method, and it was shown that the wettability parameter and solid-liquid interfacial energy were also linearly correlated on a smooth surface and the correlation was deviated on a surface with a long roughness period.

### 1. 緒言

近年, 印刷や表面処理などの幅広い分野において, 微細な液滴の挙動制御の観点から, 固液の接触挙動に関して本質的な理解が求められている. マクロスケールの平衡状態においては, 固気液接触線での界面張力の釣り合いを表す式として, 次の Young の式が知られている<sup>1)</sup>.

$$\gamma_{SL} - \gamma_{SV} + \gamma_{LV} \cos \theta = 0 \quad (1)$$

ただし,  $\gamma_{SL}$ ,  $\gamma_{SV}$ ,  $\gamma_{LV}$ ,  $\theta$  はそれぞれ固液, 固気, 気液の界面張力, 接触角である. 当グループではこれまでに, 平滑な固体面上におけるアルゴン液滴, 水-アルコール混合液滴についての解析を行い, ナノスケールの平衡状態においても Young の式が成立するという結果を得た<sup>2)</sup>. しかし, これらの解析はほぼ理想的な平滑面におけるものであり, 表面粗さの影響については考慮されていない. マクロスケールの平衡状態においては表面粗さを考慮した接触角のモデルとして, Wenzel と Cassie のモデル<sup>3)</sup>が知られており, それぞれ, 液滴が固体面の全面を濡らす場合, 空孔を有し一部を濡らす場合を想定し, 見かけの接触角  $\theta$  が各々式(1), (2)で表される.

$$\cos \theta = w \cos \theta_E \quad (2)$$

$$\cos \theta = \phi_s (\cos \theta_E + 1) - 1 \quad (3)$$

ただし,  $w$ ,  $\theta_E$  はそれぞれ平滑面に対する表面積比および接触角,  $\phi_s$  は接触面積に対する固体面の面積比である. 二式は  $w = 1$ ,  $\phi_s = 1$  とすることで Young の式に帰着する. これらのモデルより, 表面粗さを考慮した場合の濡れを決定づける要因として固体表面の構造や固液の接触状態が挙げられるが, より本質的には固液界面エネルギー, すなわち粗い面の見かけの固液界面張力が重要であると考えられる.

本研究では固体表面の粗さが液滴の濡れに与える影響の解明を

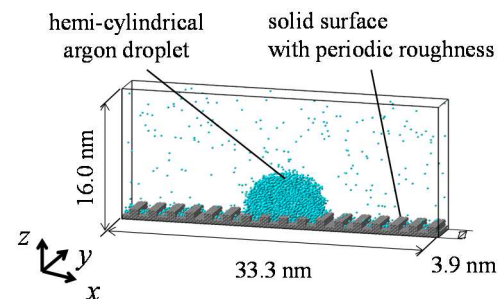


Fig. 1 An example of the simulation systems of hemi-cylindrical droplet on solid surface with a periodic roughness parallel to the droplet axis.

目的とし, ナノスケールの構造を持つ固体表面上のアルゴン液滴について分子動力学シミュレーションを行った. 液滴の密度分布や見かけの接触角, 固液界面張力を計算し, 濡れの決定要因を探った.

### 2. 計算系

基本的な計算モデルは既報<sup>2)</sup>と同様であり, 流体分子として分子間相互作用が Lennard-Jones (L-J) ポテンシャルで表されるアルゴン分子を用いた. これについて距離のパラメータ, ポテンシャル深さはそれぞれ  $\sigma_{Ar-Ar} = 0.340 \text{ nm}$ ,  $\epsilon_{Ar-Ar} = 1.670 \times 10^{-17} \text{ J}$  とした. アルゴン-壁面原子間の相互作用にも L-J ポテンシャルを仮定し, 距離のパラメータについては Lorentz 則に基づいて  $\sigma_{Ar-wall} = 0.345 \text{ nm}$  とした. ポテンシャル深さ  $\epsilon_{Ar-wall}$  については基準値  $\epsilon'_{Ar-wall} = 1.29 \times 10^{-21} \text{ J}$  にパラメータ  $\eta$  を乗じ,  $\epsilon_{Ar-wall} = \eta \epsilon'_{Ar-wall}$  として表した. また, 壁面原子間には, 最

近接原子との相互作用のみを考慮した harmonic ポテンシャルを用いた。

計算系を図1に示す。図中、 $x, y$  軸方向に周期境界条件を、 $z$  軸方向には系の上面のみに鏡面境界条件を課し、半円柱状の液滴を用いることで系を擬二次元的に扱った。また、fcc構造の固体層を(100)面、(001)面が各々 $x$  軸、 $z$  軸方向となるよう系の下部に7層配置し、最下層は座標系に固定、下から2層目はLangevin法により温度85 Kに制御し、上部4層で固体の単位格子の整数倍の周期的な凹凸を表現した。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、概ね巨視的な変化がない平衡状態において、液滴の大きさ、すなわち流体分子数と、壁面凹凸の周期と深さ、固液間相互作用係数 $\eta$ をパラメータとして解析を行った。本稿では、特に断りがないときは凹凸幅が等しく、周期、深さを各々単位格子の5倍、2倍とした場合の結果を示す。これに対応する周期、深さはそれぞれ約1.96 nm, 0.78 nmである。

### 3. 液滴の密度分布と接触角

図2に流体分子数3000、 $\eta = 0.2, 0.4, 0.6$ とした場合の液滴の密度分布を示す。平滑面と同様に $\eta$ の値が大きいほど濡れが良くなるが、 $\eta = 0.2$ では液体と壁面の間に低密度領域があるのに対し、 $\eta = 0.4, 0.6$ ではそこで液体が高密度になっており、接触状態が異なる。

流体分子数を2600, 3000, 3400とした場合の、液滴の接触角 $\theta$ の余弦と固液間相互作用係数 $\eta$ の関係を図3に示す。ただし凹凸周期の影響を見るため、(i)はこれが単位格子の3倍のもの、(ii)は5倍のものであり、黒い点線は平滑面における結果の線形近似である。接触角は密度分布から抽出した等密度線に対してフィッティングした円と壁面のなす角として計算し、壁面の位置は平滑な系において流体分子が存在する下限とした。壁面の凹凸周期の短い図3(i)の場合は、平滑面と同様に $\cos\theta$ が $\eta$ の値に対し概ね線形的に変化するが、凹凸周期の長い図3(ii)の場合はこの傾向から外れ、また同じ $\eta$ の値に対しても流体分子数によって接触角が異なる。

次に、図4に示すように凹凸の向きが半円柱状の液滴の軸方向に対して垂直な系において同様の解析を行った。結果を図5に示すが、この場合は図3と異なり分子数を変えても接触角の変化はほとんどないことが分かる。これは図1の系では液滴の移動にかかる障壁が固体面上での接触線の位置に依存するのに対し、図4の系ではこれが無視できる程度に小さいことに起因すると考えられ、前者では結果として接触線のピンギが発生することになる。

このピンギの例として図6に図3(ii)に対応する凹凸周期の系において $\eta = 0.4$ 、流体分子数2600, 3000のときの液滴の様子を示す。両接触線が凸部のへりに達している図6(a)の場合には、(b)よりも大きい接触角で平衡状態となることが分かる。

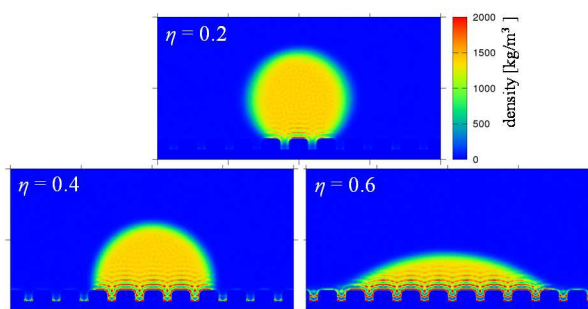


Fig. 2 Density distributions of droplet on rough surfaces.

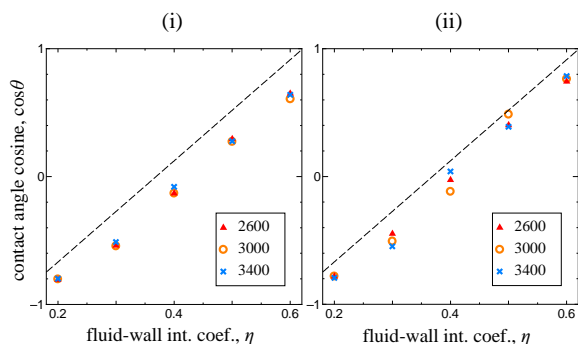


Fig. 3 Relation between fluid-wall interaction coefficient  $\eta$  and cosine of contact angle  $\theta$  for droplets on rough surfaces with (i) short and (ii) long roughness periods.

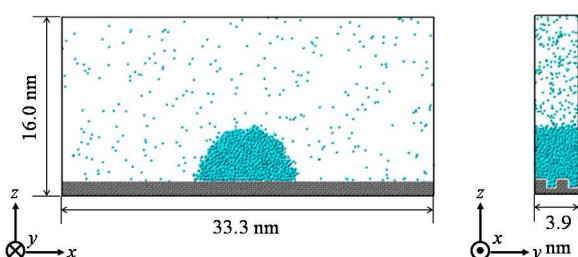


Fig. 4 An example of droplet simulation with a periodic roughness normal to the droplet axis.

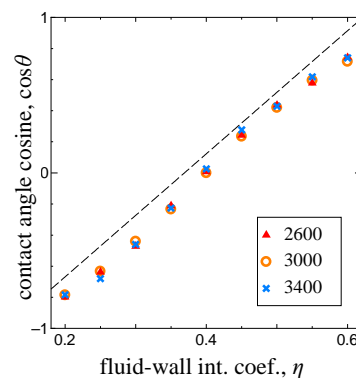


Fig. 5 Relation between fluid-wall interaction coefficient  $\eta$  and cosine of contact angle  $\theta$  for the cases of droplet axis normal to the surface roughness.

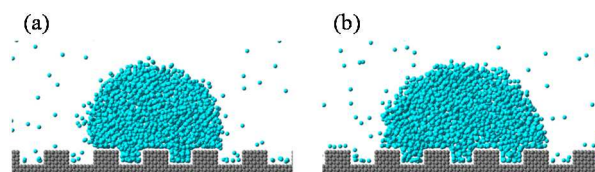


Fig. 6 Snapshots of droplets with (a) 2600, and (b) 3000 argon molecules on a surface with a roughness parallel to the droplet axis with  $\eta = 0.4$ .

#### 4. 固液界面張力

図 3, 図 5 に示した  $\eta$  に対する  $\cos\theta$  の変化を検討するため図 7 に示すような液膜系において熱力学的積分法により固液界面張力を算出した.  $x, y$  軸方向に周期境界条件を課し, 系の上下にはポテンシャル壁面を配置する. 上面のポテンシャル壁面に対し, 以下の運動方程式により  $z$  軸方向の運動自由度を与えることによって, 系の圧力を制御する.

$$M_w \ddot{Z}_w = A(P_w - P_{set}) \quad (4)$$

ここで,  $M_w, Z_w, A, P_w, P_{set}$  はそれぞれポテンシャル壁面の仮想的な質量と,  $z$  軸方向の位置, これにかかる圧力, および制御圧力である. なおポテンシャル壁面とアルゴン分子の間には次式で表すポテンシャルエネルギーによる斥力の相互作用が働き,  $P_w$  はこれにより求められる.

$$\phi(r_z) = 4\pi\epsilon_{\text{Ar-wall}} \frac{r_z^2}{\sigma_s^2} \times \begin{cases} \left\{ \frac{1}{5} \left( \frac{\sigma_{\text{Ar-wall}}}{r_z} \right)^{12} - \frac{1}{2} \left( \frac{\sigma_{\text{Ar-wall}}}{r_z} \right)^6 \right\} & , (r_z \leq \sigma_{\text{Ar-wall}}) \\ 0 & , (r_z \geq \sigma_{\text{Ar-wall}}) \end{cases} \quad (5)$$

ここで,  $r_z, \sigma_s$  はそれぞれ壁面とアルゴン分子の  $z$  軸方向の距離, 白金格子の最近接距離を表す.

熱力学積分に際し, 図 7 左の初期状態から, 下部のポテンシャル壁面を図上側に準静的に, 凹凸面と流体分子間の作用が完全になくなる位置まで移動させ液膜を固体面から引きはがす. この場合, 前記の圧力制御と壁面に対する温度制御により  $NPT$  一定の準静的過程となることから, 初期状態と最終状態のギブス自由エネルギーの差は, ポテンシャル壁面と凹凸面の固液界面エネルギーの差に相当し, これが下部のポテンシャル壁面の移動に際して系に与えた仕事として算出される. なお, ポテンシャル壁面と液体間の界面張力は相互作用として斥力のみを考慮していることから概ね気液界面張力に等しいため, ここで求まる自由エネルギーの差は凹凸面における固液界面張力と気液界面張力の差と考えることもできる.

これにより求めた平滑面および凹凸面上における固液界面張力と気液界面張力の差を相互作用係数  $\eta$  に対してプロットしたものを図 8 に示す. なお, 凹凸面の周期, 深さは各々単位格子の 5 倍, 2 倍である. 気液界面張力は固液間相互作用係数  $\eta$  に依存しないため, ここで求まる界面張力差は  $\eta$  に対する固液界面張力の相対的な変化の傾向を表すが, 平滑面の固液界面張力が  $\eta$  に対して線形的に変化しているのに対し, 凹凸面では非線形的に変化しており, 凹凸面において, 接触角の余弦が  $\eta$  に対して非線形的に変化することが示唆される.

#### 4. 結言

分子動力学法を用いて周期的凹凸のある壁面に接する液滴のシミュレーションを行った. 密度分布から, 固液間相互作用係数  $\eta$  の増加に伴い, 表面の濡れ性が良くなることが分かった. 平滑な壁面および凹凸周期の短い壁面に接する液滴においては  $\eta$  の値に対して接触角の余弦が線形に変化したが, 周期の長い壁面では異なる傾向が見られた. この周期の長い凹凸面において固液界面張力を計算した結果,  $\eta$  の値に対して固液界面張力が非線形的に変化することが分かった.

凹凸面における固液界面張力から接触角を定性的, 定量的に評価するために, 今後の課題として凹凸面における固気界面張力の計算が必要になる. また, 接触線の移動のメカニズムの解析に際しては液滴内の応力分布を介した流体力学的な考察も必要になる.

#### 参考文献

- 1) Young, T., *Philos. Trans. R. Soc. London*, **95** (1805), 65-87.
- 2) S. Nishida, et al., *J. Chem. Phys.*, **140** (2014), 074707\_1-8.
- 3) D. Surblys, et al., *J. Chem. Phys.*, **140** (2014), 034505\_1-11.
- 4) P.G.de Gennes, 表面張力の物理学, 吉岡書店, (2003).
- 5) F. Leroy, et al., *Macromol. Rapid comun.*, **30**(2009), 864-870

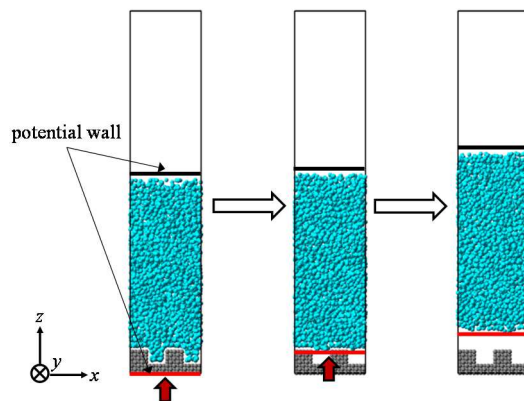


Fig. 7 T Schematic of the calculation of the solid-liquid interfacial tension.

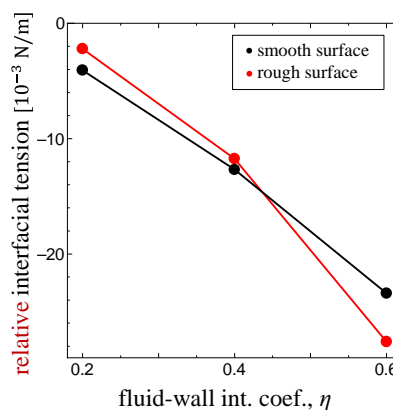


Fig. 8 Relation between fluid-wall interaction coefficient  $\eta$  and solid-liquid interfacial tension for smooth surfaces and rough surfaces relative to the vapor-liquid interfacial tension.