

固液摩擦係数に対する計算セルのアスペクト比依存性に関する 非平衡分子動力学解析

Non-Equilibrium Molecular Dynamics Analysis on the Dependence of the Solid-Liquid Friction Coefficient on the Aspect Ratio of the Computational Domain

- 小川 皓俊, 大阪大院, 吹田市山田丘 2-1, E-mail: ogawa@gcom.mech.eng.osaka-u.ac.jp
 大賀 春輝, 大阪大院, 吹田市山田丘 2-1, E-mail: haruki@gcom.mech.eng.osaka-u.ac.jp
 井上 直樹, 大阪大院, 吹田市山田丘 2-1, E-mail: inoue@fluid.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
 大森 健史, 大阪大, 吹田市山田丘 2-1, E-mail: t.omori@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
 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
 Koshun Ogawa, Department of Mechanical Engineering, Osaka University, 2-1 Yamadaoka, Suita
 Haruki Oga, Department of Mechanical Engineering, Osaka University, 2-1 Yamadaoka, Suita
 Naoki Inoue, Department of Mechanical Engineering, Osaka University, 2-1 Yamadaoka, Suita
 Yasutaka Yamaguchi, Department of Mechanical Engineering, Osaka University, 2-1 Yamadaoka, Suita
 Takeshi Omori, Department of Mechanical Engineering, Osaka University, 2-1 Yamadaoka, Suita
 Masaru Kagawa, Dai Nippon Printing Co., Ltd., 1-1-3 Midorigahara, Tsukuba
 Hideo Fujimura, Dai Nippon Printing Co., Ltd., 1-1-3 Midorigahara, Tsukuba

We investigated the dependence of the solid-liquid friction coefficient on the aspect ratio of the computational domain for a nano-scale Couette-type flow by using non-equilibrium molecular dynamics simulations. Although we adopted the periodic boundary condition, the friction coefficient became significantly smaller when the cross-sectional area normal to the velocity gradient was reduced. From the probability function of the area density of the first adsorption layer, it was shown that the distribution was largely distorted from normal distribution and that resulted in the cell-size dependence of the friction coefficient. The cell-size dependence was further investigated through the analysis of the molecular structure in the first adsorption layer in the Fourier space.

1. 緒言

固体と液体の間の境界条件として、マクロの系においては界面接線方向に速度差がない、すなわちすべりなしとして扱うことが多いが、実際にはこの条件は経験的なものであり、近年のナノスケールの計測技術や分子動力学法などの計算科学の発展によって、数 nm から数 μm のオーダーで速度のすべりが存在することが知られている。この速度すべりを有する場合の境界条件のモデルとして Navier の境界条件¹⁾が知られ、速度差とせん断応力が線形関係にあるというモデルのもと次式で表される。

$$\tau_w = \lambda v_s \quad (1)$$

ここで τ_w , λ , v_s は、それぞれ液体にはたらくせん断応力、固液摩擦係数、液体に対する固体の相対速度であり、固体にはたらくせん断応力が Newton の粘性法則に従うとして式(1)と等値すると、界面における速度勾配との幾何学的な関係から前述のすべり長さが決まる。

固液摩擦係数の算出方法については上式の他に、Bocquet と Barrat¹⁾や Hang と Szlufarska²⁾によって Green-Kubo の関係を拡張して自己相関関数から算出する方法が提案されるなど、様々な議論が行われているが、固液摩擦係数の計算セルサイズ依存性については十分な議論がなされていない。

本研究では、ふたつの平行な固体壁面間にアルゴン液体を満たした系について、せん断速度を与える非平衡系分子動力学解析を行い、固液摩擦係数の計算セルのアスペクト比依存性とその原因を検証した。

2. 計算モデル

本研究では、図 1 に示すように 2 つの平行な固体壁面間に液体

が挟まれた計算系を用いた。流体分子にはアルゴンを、壁面原子には白金と同じ質量と fcc の結晶構造を有するモデル原子を用い^{3,5)}、これにより構成される固体壁面を系の上下に液体との接触面が(100)面となるように配置した。相互作用については、液-液、固-液間には L-J ポテンシャルを、壁面原子間には最近接原子間に harmonic ポテンシャルを用い、すべての相互作用に関してカットオフ距離を 3.5σ とした。

壁面接線方向に相当する x, y 方向には周囲境界条件を課し、壁面については、最外層の原子は面内での相対位置を固定し、その内側の第 2 層は Langevin 法により温度 85 K に制御した。この第 2 層がアルゴン分子と直接相互作用しないよう、計 7 層の壁面を使用した。また、予め壁面に垂直方向の自由度を与えた系について予備計算を行い、系の圧力が 3 MPa 程度となるように系の高さを設定した。上記についての主な計算パラメータを表 1 に示す。ただし、添え字 Ar と w はそれぞれ、アルゴンと壁面についての値を表す。また m は原子の質量、 l_x, l_y, l_z はそれぞれ x, y, z 方向の計算系のサイズ、 r_{eq} は壁面を構成する原子間の最近接平衡距離、 k はばね定数である。また、計算時間は 4.1 節のアスペクト比依存性の確認の計算ではそれぞれ 50 ns 行い、4.2 節の面内数密度依存性ではサンプル数が少なくなることを考慮し、250 ns の計算を行った。なお本研究では、特に計算系のアスペクト比の影響を調べるため、図 1 でも示したように、 l_y, l_z を一定とし、 l_x の値の異なる複数の系に対して計算を行った。また、上下の壁面にはそれぞれ、計算セルの長辺(l)方向と短辺(s)方向の 2 方向について異なる系で一定のせん断速度 v_w を与え、Couette 流れを生じさせることで固液摩擦係数 λ を算出した。流体の温度は三重点と臨界温度の間にあり、前述の設定圧力が飽和蒸気圧以上、臨界圧力以下であることから、

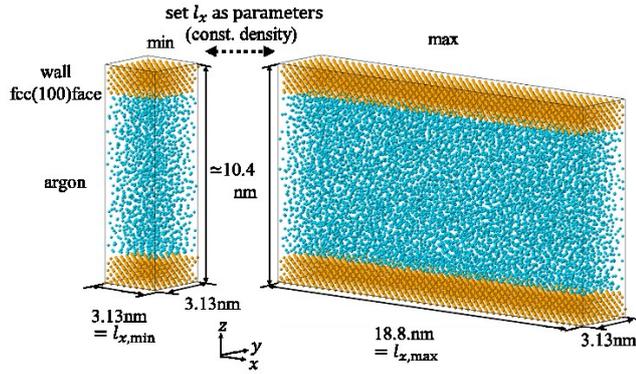


Fig. 1 Bird-eye view of the simulation systems of argon liquid confined between parallel solid walls. Periodic boundary conditions were adopted in surface-tangential directions of x and y , and effects of aspect ratio was examined in systems with different cell size in the x -direction l_x between 3.13 and 18.8 nm shown in the left and right, respectively.

Table 1 Calculation parameters.

| $\sigma_{\text{Ar-Ar}}$ [nm] | $\sigma_{\text{Ar-w}}$ [nm] | k [N/m] |
|-------------------------------|------------------------------|----------------------|
| 0.34 | 0.345 | 46.8 |
| $\epsilon_{\text{Ar-Ar}}$ [J] | $\epsilon_{\text{Ar-w}}$ [J] | r_{eq} [nm] |
| 1.67×10^{-21} | 1.55×10^{-21} | 0.277 |
| l_x [nm] | l_y [nm] | l_z [nm] |
| 3.13-18.8 | 3.13 | 10.4 |
| m_{Ar} [kg] | m_w [kg] | |
| 6.634×10^{-26} | 32.39×10^{-26} | |
| # of argon molecules | # of wall molecules | |
| 1600-9600 | 1792-10752 | |

後に述べるバルク部の流体は液体とみなせる。

すべての系において、運動方程式の積分には速度 Verlet 法を用い、時間刻みを 5 fs とした。また、いずれも初期状態から 3 ns の間の緩和を行い、定常とみなせる系について解析を行った。

3. 固液摩擦係数の算出法

図 1 に示した系において、式(1)を介して固液摩擦係数 λ を算出するため、上下の壁面に各々一定の x 軸方向の速度 $v_w = \pm 10$ m/s を与えて計算を行い、流体の密度分布と速度分布、および壁面に働く平均せん断応力 τ_w を算出した。密度、速度のいずれも、系を壁面に平行に等間隔で分割した領域における平均として分布を求めるが、前者は領域内の総質量を領域の体積で除したものと定義するのに対し、後者は領域内の総運動量を総質量で割ったものとして定めた。一例として、図 2 左に $l_x = 3.13$ nm の場合のこれらの分布を、右に壁面付近の拡大図をスナップショットと重ねたものを示す。これより、壁面近傍で層状の密度分布をもつ数層の吸着層が形成され、その内側で密度が一定とみなせるバルク領域が現れることが分かる。また、このバルク領域における速度勾配は概ね一定とみなせるのに対し、吸着層近傍ではその限りではないが、これはバルク領域と吸着層の領域において粘性係数が異なることが主な原因であると考えられる。マクロの系においては、多くの場合、固液界面をバルクの液体と固体が接する厚みのない不連続面とみなすが、このときの速度すべりの値は、界面における液体と固体の速度差として一意に定まる。一方、本研究のようなミクロの系の場合は、固体の速度はほぼ一意に定まるものの、液体の速度として、図 2 に示す壁面最近傍の吸着層の速度を用いるほか、例えばバルク部の速度分布を外挿したときの固体壁面

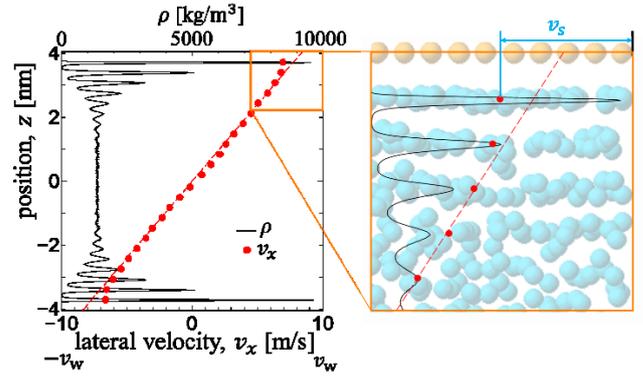


Fig. 2 (Left) time-averaged distributions of density ρ (black solid line) and velocity along the x direction v_x (red dots) for a wall velocity $v_s = 10$ m/s with $l_x = 3.13$ nm, and (right) enlarged view with a snapshot near the wall.

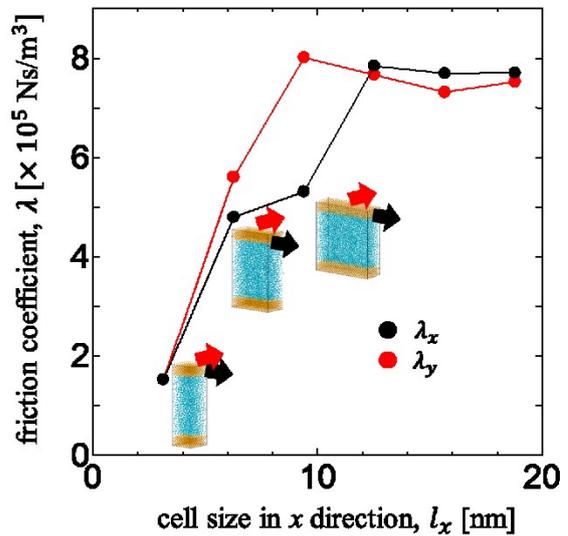


Fig. 3 Dependence of solid-liquid friction coefficient λ_x and λ_y on the cell size in the shear direction l_x , where λ_x and λ_y are obtained in systems with their walls sliding in x and y directions, respectively.

原子の平均位置における値を用いること^{3,9)}などが考えられ、その定義も一意ではない。本稿では、前者と壁面間の速度差を v_s として、式(1)から固液摩擦係数を算出した。

4. 結果と考察

4.1 固液摩擦係数のアスペクト比依存性

図 3 に固液摩擦係数 λ とせん断方向のセル幅 l_x の関係の計算結果を示す。系の状態がせん断方向に一樣であれば、 λ の値は l_x に依存しないことが予想されるが系のサイズによって最大 4 倍程度まで増加していることがわかる。Kikugawa ら⁹⁾はバルクの拡散係数の計算セルサイズの依存性を示したが、本研究では、固液摩擦係数 λ にも同様の依存性がみられることが示唆されている。

4.2 第一吸着層の面内数密度と固液摩擦係数の関係

図 3 で示した計算セルサイズの依存性について詳細に検討するため、 $l_x = 3.13, 9.40, 18.8$ nm のときの壁面に最も近い吸着層

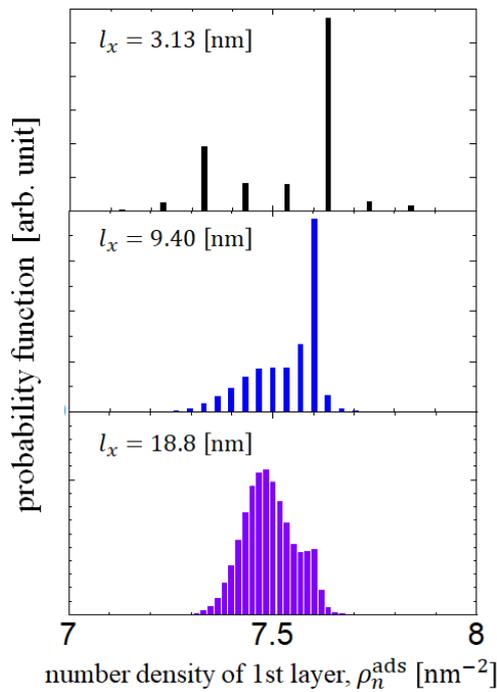


Fig. 4 Dependence of the probability function of the area number density of the 1st layer on the cell size l_x .

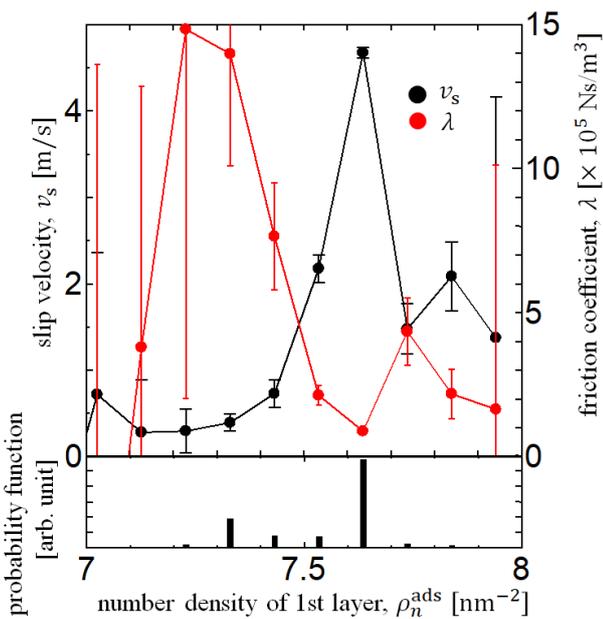


Fig. 5 Dependence of slip velocity (red dots) and friction coefficient (black dots) on the area number density of the 1st adsorption layer.

(第一吸着層)の面内数密度 ρ_n^{ads} の確率関数を求めた。図4に結果を示すが、グラフから計算系のサイズが小さいときには確率関数が歪な形となり、大きくなるにつれて正規分布に近づいていることがわかる。これより、明確な吸着構造をもつ場合、小さい系で計算すると、限られた面積に入りうる整数個の分子数という制限により、特異な状態が強調されることが示唆される。

次に面内数密度が変化することによる固液摩擦係数 λ への影響を確認した。図5に $l_x = 3.13 \text{ nm}$ のときの面内数密度と固液間のすべり速度、および固液摩擦係数 λ の関係を示す。サンプル数の

少なくなる状態を除くと、グラフから $l_x = 3.13 \text{ nm}$ のときの ρ_n^{ads} の最頻値に対して、系のサイズが大きいたまの ρ_n^{ads} の分布の中心付近では固液摩擦係数 λ は大きく、速度すべりが小さくなることがわかる。すなわち、十分に大きい系における面内数密度の確率関数とは大きく異なる関数形を持つ小さい系においては、その歪な関数形で重みづけした λ の平均値も異なることになる。

4.3 第一吸着層の構造解析

次に面内数密度の変化による吸着層内の分子構造の変化について、フーリエ解析を用いて調べた。具体的には、第一吸着層内の分子の分布関数がいまの計算条件では周期関数であることを利用してフーリエ級数展開を行い、そのスペクトルから構造の情報を抽出した。

いま、アルゴン分子は質点であるため、時間 t を固定した瞬間値に対して、 xy 平面に対する2次元の存在確率の分布関数は次式で表される。

$$f(\mathbf{x}, t) = \sum_{j=1}^N \delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}_j(t)) \quad (2)$$

ここで、 N は第一吸着層内の分子数、 $\mathbf{x}_j(t)$ は j 番目の分子の2次元の位置ベクトルである。この関数にフーリエ級数展開を施すと、

$$C(\mathbf{k}, t) = \frac{1}{l_x l_y} \sum_{j=1}^N \exp(-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}_j(t)) \quad (3)$$

となる。ここで、 $\mathbf{k} = (k_x, k_y) \equiv \left(\frac{2\pi m}{l_x}, \frac{2\pi n}{l_y}\right)$ は整数 (m, n) に対する波数ベクトルである。この左辺は位相の情報を含む。この波数成分 $C(\mathbf{k}, t)$ に対して直接時間平均をとると、例えば吸着層の構造が全く変化せず、かつ壁面に対して全体としてランダムに並進運動をするときに、波数のすべての情報を失われる。そこで、次式

$$\langle |C(\mathbf{k})| \rangle \equiv \frac{1}{T} \int_0^T |C(\mathbf{k}, t)| dt \quad (4)$$

のように波数成分の絶対値 $|C(\mathbf{k}, t)|$ に対して時間平均をとることで、平均的な波数の強度の情報を抽出することを試みた。ただし、この方法でも、例えば吸着層の構造が全く変化せず、かつ壁面に対して全体としてランダムに回転運動をするときには、波数の角度に対する情報が失われることになるなど方向に対する情報が欠落する可能性がある。そこで、初期時刻 $t = 0$ における波数成分の絶対値 $|C(\mathbf{k}, 0)|$ に対し、各時刻 t において $|C(\mathbf{k}, t)|$ を波数空間に対して回転したときに、その最大値が $|C(\mathbf{k}, 0)|$ の最大値と一致する方向を定め、この回転したスペクトルの平均を合わせて求めた。すなわち、前者では周期的な壁面構造に対する相対的な構造が、後者では吸着層自体の周期構造が抽出できる。

図6に吸着層のスナップショットと上記二つのフーリエ解析の結果を示す。中段の分布より、面内数密度が低いときには波数空間で、壁面のfcc(100)の構造を反映した格子状の分布が見えるのに対し、面内数密度が高くなるにつれて、これとは異なる分布が現れる。また、下段の分布をみると、いずれも六角形状の分布がみられるが、面内数密度が高くなるにつれて、分布がより離散的になることが分かる。これを上段のスナップショットと合わせて考察すると、高い密度をもつ第一吸着層の分子は、面内で正三角形を基本とした最密構造に近い状態を取るが、面内数密度が低い場合は比較的自由度が高く、壁面の凹凸構造を反映し、また、吸着層自体が面内で回転することも可能である。これに対して面内数密度が高い場合は、前記の自由度が極めて抑制された状態となり、結果的に壁面との適応性が低くなり、固液摩擦係数 λ が小さくなる

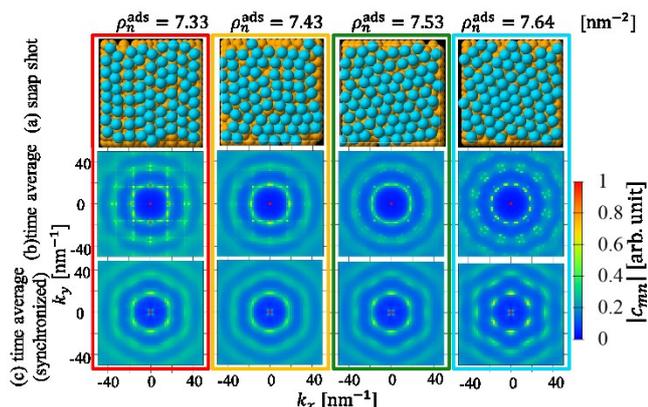


Fig. 6 (a) Snapshots of the molecules in the first adsorption layer at different area number density ρ_n^{ads} , and time averaged structures in the Fourier space (b) with fixed coordinate, and (c) ones synchronized with rotating in the plane.

と考えられる。

5. 結言

本研究では、二つの平行な固体壁面に挟まれたアルゴン流体について、非平衡系の分子動力学解析を行った。上下の壁面を一定速度で動かすことで Couette 流れを生じさせ、Navier 境界条件から固液摩擦係数 λ を異なる計算セルのサイズについてそれぞれ算出したところ、 λ の計算セルのサイズ依存性が確認された。いくつかの計算セルサイズについて、第一吸着層内の面内数密度の確率関数を算出すると、計算セルが小さいときには面内数密度の離散性より特異な状態が強調されることにより歪な分布となることが分かった。また、 λ が面内数密度に依存することも確認されたため、この歪な分布で重みづけされたことにより、計算セルサイズが小さいときに λ が異なる値をとったと考えられる。第一吸着層内の各面内数密度において分子の構造解析を行ったところ、面内数密度が低い場合は壁面の凹部に分子が入り込み、面内数密度が大きくなるにつれ、最密構造に近い状態を取りながら、回転の自由度が抑制されていくことも確認でき、これにより壁面との適応性が低くなり、固液摩擦係数 λ が小さくなると考えられる。

今後の課題として、固液間相互作用パラメータといった条件を変更して、 λ のサイズ依存性を確認することが挙げられる。特に、吸着層内の分子数が少なくなり、分子が詰まっていない場合にサイズ依存性がみられるかどうか確認することで、本研究の考察の妥当性が確認できるといえる。

参考文献

- 1) L. Bocquet and J-L. Barrat, J. Chem. Phys. 139 (2013), 044704.
- 2) K. Huang and I. Szlufarska, Phys. Rev. E, 89 (2014), 032119.
- 3) S. Nakaoka *et al.*, Phys. Rev. E 92 (2015), 022402.
- 4) S. Nakaoka *et al.*, J. Chem. Phys. 146 (2017), 174702.
- 5) S. Nakaoka *et al.*, Mech. Eng. Lett. 3 (2017), 17-00422.
- 6) G. Kikugawa *et al.*, J. Chem. Phys. 142 (2015), 024503.