

平成22年 4月28日現在

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2008～2009

課題番号：20740220

研究課題名(和文) ナノ構造を持つ固体表面付近での水の挙動とその機能

研究課題名(英文) Dynamics and function of water near a nano-textured surface

研究代表者

古石 貴裕 (KOISHI TAKAHIRO)

福井大学・工学研究科・准教授

研究者番号：20373300

研究成果の概要(和文)：分子動力学シミュレーションの手法を用いて、構造を持つ表面付近での水の挙動とその機能を調べる。表面構造がナノスケールである場合、水の挙動はバルク状態とは異なることが期待され、これを分子レベルで調べる。

研究成果の概要(英文)：We study about dynamics of water and their function on a textured surface by molecular dynamics simulation. When the size of the texture of the surface has nano-scale, the behavior of water molecules except to different from that of bulk water.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	2,100,000	630,000	2,730,000
2009年度	900,000	270,000	1,170,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,000,000	900,000	3,900,000

研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：物理学、数理物理・物性基礎

キーワード：水、界面、疎水、分子シミュレーション

## 1. 研究開始当初の背景

ハスの葉の表面は水を弾く撥水機能を持っている。これは植物の生存にとって最も重要な光合成を阻害する表面の汚れを防ぐための自己洗浄機能と考えられる。このように、生物は水の機能を巧みに利用してその生命活動を支えていることがわかっている。

ただしこれらは、タンパク質と水分子との相互作用により行われていることなので、ミクロスケールでの詳しいメカニズムは未だ不明なことが多い。

## 2. 研究の目的

本研究では、分子動力学シミュレーション(Molecular Dynamics; MD)の手法を用いて、主に固体表面付近での水の挙動を調べ、撥水性などの水の機能を分子レベルで調べることを目的とする。固体表面がナノスケールの構造を持つとき、水はバルク状態とは異なった性質を持つと考えられるので、特にナノスケールの凹凸を持つ表面上の水に注目してシミュレーションを行う。

### 3. 研究の方法

固体表面上での MD シミュレーションを行うためには、固体に相当する原子を固定して構造を作製し、その上に水クラスターを配置してシミュレーションを行う。初期状態で水クラスターの外側は真空であるため、ある程度 (1%以下) の水分子は蒸発し系は気液平衡状態となる。シミュレーションを数 100 ps から 1 ns 程度行った後、水滴は初期構造に関係無くある一定の形状となり接触角等を調べることができる。

固体表面にはグラファイトを用いた。このグラファイト表面に 1.2 nm の太さのグラファイトの四角柱を 1.2 nm 間隔で 2 次元状に配置し、ナノスケールで凹凸のある表面作成した。

MD シミュレーションの結果から接触角を求めるためには、水滴の表面を定義する必要がある。今回の計算では、水分子の局所密度を計算し、その密度がバルクでの水の密度の半分になった点を表面とした。得られた表面の点を球でフィッティングすることで接触角を求めることができる。

### 4. 研究成果

図 1 は平滑なグラファイト表面に水分子を 5832 個配置して MD シミュレーションを 1 ns 行った結果である。図 1 (左) は時刻  $t=1$  (ns) でのスナップショット、図 1 (右) はフィッティングの結果であり、点は表面点、太

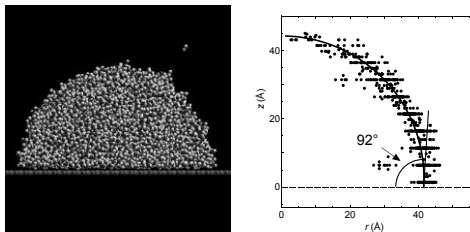


図 1: グラファイト平滑面上での接触核

曲線はフィッティング結果、直線は接触位置での接線を表している。

次に、グラファイト表面に 1.2 nm の太さのグラファイトの四角柱を 1.2 nm 間隔で 2 次元状に配置した表面での水滴の接触角を調べた。図 2 は柱の高さを変化させたときの水滴のスナップショット、図 3 は接触角の結果である。水滴の初期位置は柱の上部とした。柱の高さがグラファイトの層の数で 1-3 層 (3.3-10.0 Å) の場合、水滴は固体表面の底面に接触した状態 (Wenzel 状態) となり、接触角は柱の高さと共に大きくなる。更に柱を高くして層の数が 4 を超える ( $> 13.4$  Å) と水滴が固体表面の底面に接触しない状態 (Cassie 状態) となり、この場合は柱の高さ

が更に高くなっても接触角はほぼ一定値となる。

前述のシミュレーションでの水滴の初期位置は柱の上部としたが、初期位置を固体面の底面とした場合、柱の高さが 4 層以上では水滴はそのまま底面に接した状態 (Wenzel 状態) を保つ。つまり、柱が高い場合には水滴の初期位置により Wenzel 状態と Cassie

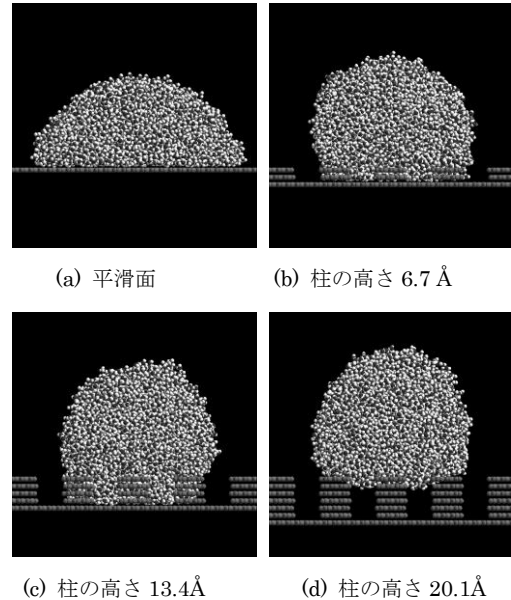


図 2: 凹凸の高さを変化させたときの結果

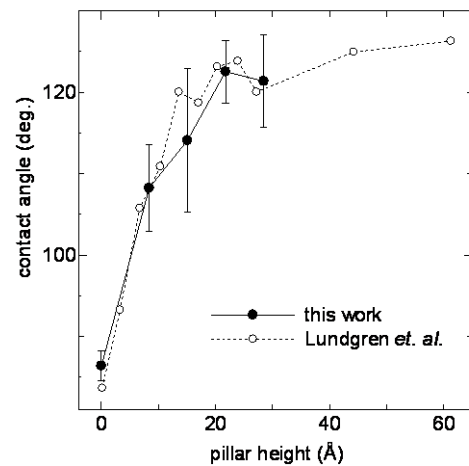


図 3: 凹凸の高さを変化させたときの接触角

状態の 2 状態を取ることがわかった。そこで、2 状態を隔てる自由エネルギー障壁の大きさを調べるために、柱の高さが 4 層の表面に対し垂直に水滴を衝突させるシミュレーションを行った。衝突速度を変化させながら各速度で 100 回程度のシミュレーションを行い Wenzel 状態となる確率  $P_w$  を求め、以下の式でフィッティングし、自由エネルギーの大きさを求めた。

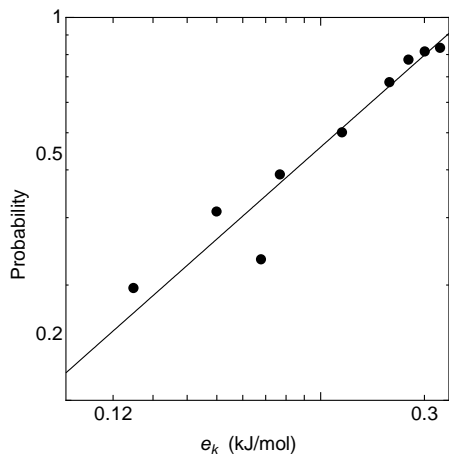
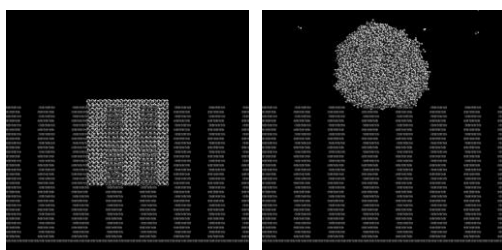


図4: Wenzel 状態の確率のフィッティング

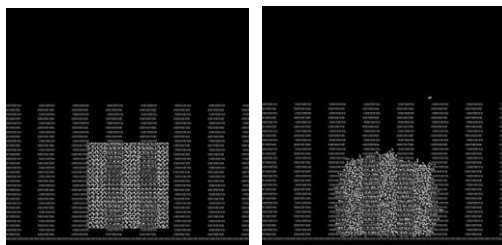
$$P_w = P_0 \exp\left(-\frac{\Delta G}{e_k}\right) \quad (1)$$

ここで、 $P_0$ は定数、 $e_k$ は衝突速度の運動エネルギーである。フィッティング結果を図4に示す。このフィッティング結果から $\Delta G = 0.334 \text{ kJ/mol}$ であることがわかった。

次に柱の高さが水滴の直径より大きい30層(100.4 Å)でのシミュレーションを行った。水滴の初期位置が柱の上側にある場合(図5a)、水滴は上昇し、柱の上部で平衡状態となった。一方、初期位置を柱の下側にした場合(図5b)には、水滴は降下し固体面の底面に接触して平衡状態となった。これらそれぞれの条件において100回程度シミュレーションを行い、水滴に働く力を積分することで、初期状態と平衡状態での自由エネルギーの差を求めた。自由エネルギーのz座標依存



(a) 初期位置が柱の上側での結果



(b) 初期位置が柱の下側での結果  
図5: 柱の高さが30層のときの結果

を図6に示す。この結果から上部平衡位置での自由エネルギー差は $\Delta G = 4.83 \text{ kJ/mol}$ 、下

部平衡位置では $\Delta G = 18.5 \text{ kJ/mol}$ であることがわかった。

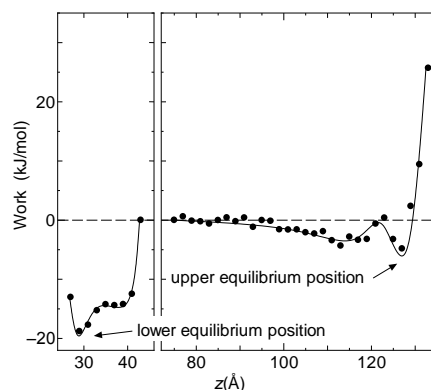


図6: 柱の高さが30層のときの自由エネルギー

以上のシミュレーションの結果から、水滴を凹凸のある固体表面上に置いたとき、凹凸の高さがある程度高い場合には、水滴の平衡状態はWenzel状態とCassie状態の2状態が存在し、平衡位置が2箇所存在することがわかった。また、このときWenzel状態からCassie状態へ遷移するために必要なエネルギーは $0.334 \text{ kJ/mol}$ であることがわかった。凹凸の高さが更に高く水滴の直径より大きい場合、凹凸の上部から内部へ遷移するためのエネルギーは $4.83 \text{ kJ/mol}$ となり、凹凸内部にある状態と固体表面の底面に接触する状態とのエネルギー差は $18.5 \text{ kJ/mol}$ であることがわかった。これらの結果から、凹凸の高さが高いほど水滴は、凹凸の内部に遷移するために多くのエネルギーが必要であることがわかった。また、凹凸の上部平衡位置より下部平衡位置でのエネルギーが低いため、最安定状態は底面に接触したWenzel状態であることがわかった。つまり、凹凸の高さが高い方が表面は疎水的であり水滴の除去性能も高いことがわかった。

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計3件)

① T. Koishi, S. Fujikawa, Static and Dynamic Properties of Ionic Liquids, Mol. Sim., 査読有, 掲載決定

② T. Koishi, K. Yasuoka, S. Fujikawa, T. Ebisuzaki, X. C. Zeng, Coexistence and transition between Cassie and Wenzel state on pillared hydrophobic surface, Proc. Natl. Acad. Sci. USA, 査読有, 106巻, 2009, 8435-8440

③ S. Matsunaga, M. Saito, T. Koishi and S. Tamaki, Dielectric screening properties in molten noble-metal halides, J. Alloy. Compd.. 査読有, 452 巻, 2008, 182-187

〔学会発表〕(計 5 件)

① 古石貴裕, 泰岡顕治, X. C. Zeng, 藤川茂紀, 戎崎俊一, ナノ構造固体表面での水滴の濡れ性, 第23回分子シミュレーション討論会, 2009年12月2日, 名古屋市中小企業振興会館

② 古石貴裕, 藤川茂紀, 分子動力学シミュレーションによるイオン液体の動的性質 II, 日本物理学会 2009秋季大会, 2009年9月28日, 熊本大学

③ 古石貴裕, 藤川茂紀, 分子動力学シミュレーションによるイオン液体の動的性質, 日本物理学会 第 64 回年次大会, 2009年3月27日, 立教大学(池袋)

④ 古石貴裕, 藤川茂紀, イオン液体の大規模分子動力学シミュレーション, 日本物理学会 2008秋季大会, 2008年9月20日, 盛岡大学

⑤ T. Koishi, K. Yasuoka, X.C. Zeng and S. Fujikawa, Molecular Dynamics Simulation of Water Droplet on a Rough Surface, 15th International Conference on the Properties of Water and Steam (ICPWS15), 2008年9月7日, Berlin, Germany

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

○出願状況(計 0 件)

名称:  
発明者:  
権利者:  
種類:  
番号:  
出願年月日:  
国内外の別:

○取得状況(計 0 件)

名称:  
発明者:  
権利者:  
種類:  
番号:

取得年月日:  
国内外の別:

〔その他〕  
ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

古石 貴裕 (KOISHI TAKAHIRO)  
福井大学・工学研究科・准教授  
研究者番号: 20373300