

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 10 月 26 日現在

機関番号：14401

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25420123

研究課題名(和文) 水を含む二成分混合系の静的および動的な濡れのメカニズムの分子スケール解析

研究課題名(英文) Molecular scale analysis of static and dynamic wetting mechanism of two-component liquid including water

研究代表者

山口 康隆 (Yamaguchi, Yasutaka)

大阪大学・工学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：30346192

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,900,000円

研究成果の概要(和文)：アルゴンで構成される液滴の固体壁面上における濡れ広がり過程、および水とアルコールの混合物で構成される液滴の濡れについて、いずれも分子動力学法を用いた解析を行った。前者についてはアンサンブル平均の手法を適用することで、液滴内の密度、速度、応力の空間分布を抽出することに成功し、特に接触線付近での固体液体間の速度すべりと応力の間に関係があることが分かった。また後者については水-メタノール、水-イソプロピルアルコール系のシミュレーションを実施し、別途設定した準一次元系において力学的、および熱力学的に固気、固液、気液の界面張力を評価し、これらの釣り合いが液滴系の接触線付近で成り立つことを示した。

研究成果の概要(英文)：Molecular Dynamics simulations of the dynamic wetting behavior of argon droplet on a solid surface as well as static behavior of water-alcohol mixture droplet were performed. For the former, by using the ensemble average technique, the spatial distributions of the density, velocity and stress tensor were extracted during the whole process of the dynamic wetting, and it was indicated that there exists a strong correlation between the solid-liquid velocity difference and the stress near the contact line of the droplet and this largely affects the dynamic wetting behavior. For the latter, the solid-liquid, liquid-vapor, solid-vapor interfacial tensions were independently evaluated in quasi-one-dimensional systems from mechanical and thermodynamic points of view, and showed that the balance among these tensions hold at the contact line of the droplet system.

研究分野：流体力学、熱力学

キーワード：分子動力学 濡れ 界面エネルギー 混合系

1. 研究開始当初の背景

濡れ性としてよく知られるように、固体表面上における液体の挙動は、1805年に Young による定式化がなされて以来、基礎的、工学的観点の両面から広く研究が行われてきた。Young の式では、接触線における固液、気液、固気の界面張力が接触角を介して釣り合うと仮定されるが、実際には、これら3つの局所的な界面張力を実際に測定することは困難であり、これの釣り合いが実際に成立するかは未だ明らかではない。また一般に、静的な平衡状態における静的な接触角と、固液接触面が広がる、または縮まる過程の動的な接触角は値が異なり、工学的には各々を前進、後退接触角と定義して扱うが、その決定因子も不明である。このように固液の接触挙動は理論的には未解明である反面、成膜過程、半導体製造、印刷など様々な工学分野において鍵となる現象である。リソグラフィを例に挙げれば近年の高精度化に伴い、ナノメートル単位の空間解像度までパターンが微細化しており、これを液体によりエッチングし、更にパターン内部を洗浄することなどが要求される。従来はこのような課題に対し、アルコールや有機物などの付加などによる濡れ性の操作に基づく改良が進められてきたが、これは現象の理解に基づくというよりは、経験的、試行錯誤的なものであり、更なる微細化、高速化に際し、濡れ現象の本質的理解が不可欠である。また三相界面は、連続体の流体の境界条件としても明確に規定されておらず、局所的な力の釣り合いに立ち戻った現象のモデル化は、濡れを含む熱、流体解析の観点からも不可欠である。

微小極限であるナノスケールの研究としては、Maruyama ら[1]による単原子分子液滴についての MD シミュレーションにより、液液及び固液間の分子相互作用に Lennard-Jones ポテンシャルを考慮した場合、液滴の固体壁面に対する接触角が、固液の有効ポテンシャル井戸深さと一次相関性を示すことが知られている。申請者らは同様な系について、準一次元系である液膜系において、時間平均的な応力分布から、固液、気液、固気界面張力を独立に計算することに成功し、これらを Young の式に適用したものが液滴系における接触角と一致することを確認し、マクロスケールでの界面張力の釣り合いを表す Young の式を分子スケールにまで拡張できる可能性を示した[2,3]。また、壁面に極性を有する水の液滴の濡れのシミュレーションを行い、濡れと固液界面における水分子の回転拡散係数に及ぼす効果が独立であることを示した[4]。

本研究では、分子動力学解析による水-アルコール混合液滴の固体壁面上における濡れを取り上げる。これは、単原子分子系で、かつ固液間相互作用も単純化されたモデル系において確認された三相界面における界面張力の釣り合いを、現実的な系に拡張して

検証するという理論的課題であると同時に、水の液滴のシミュレーションを発展させ、工業分野で多く用いられるアルコール混合による濡れ性の操作のメカニズムを明らかにするという工学的課題でもある。また平衡状態の解析に加えて、液滴が固体平面に接触し、濡れ広がる動的な過程についても解析を行う。

[1] S. Maruyama, Y. Yamaguchi, et al., *Microscale Thermophysical Engineering*, vol. 2-1 (1998), pp.49-62. [2] 西田, Surbly, 山口ほか, 第 49 回日本伝熱シンポジウム講演論文集, (2012), pp. 233-234. [3] Surbly, 西田, 山口ほか, 第 49 回日本伝熱シンポジウム講演論文集, (2012), pp. 231-232. [4] D. Surbly, Y. Yamaguchi, et al., *J. Chem. Phys.*, vol. 135 (2011), pp. 014703_1-8.

2. 研究の目的

固体面上におけるメタノール、プロパノール水溶液の平衡状態のナノサイズの液滴について、分子動力学 (MD) 法を用いたシミュレーションを行い、三相界面近傍における気液、固液、固気界面張力の各々を時間平均な応力の空間分布から直接抽出し、分子スケールの系における三相界面近傍での力学的バランスの観点から、固液の濡れのメカニズムの考察を行う。また、液滴が固体面上を動的に濡れ広がる非平衡の過程についても、エルゴード性を仮定したサンプル平均をとることにより、過渡状態の各瞬間における応力の空間分布から各相間の界面張力、粘性応力などを抽出することで、動的な濡れ機構の解明を目指す。

3. 研究の方法

分子動力学法を用い、固体面上におけるメタノール、エタノール、プロパノール水溶液のナノサイズの液滴の平衡状態についてのシミュレーションを行い、長時間平均により、液滴内部、特に三相界面近傍における応力の空間分布を気液、固液、固気の相互作用に起因するものに分離した状態で算出し、ここに現れる界面接線方向、垂直方向の応力差から、気液、固液、固気間の各界面張力を直接抽出する方法を検討する。また、液滴が固体面上を動的に濡れ広がる非平衡の過程については、分子モデルを単純化して、平衡状態の液滴の時系列から抜き出した初期状態を用いて多数回の濡れ広がりシミュレーションを行い、サンプル平均をとることにより、過渡状態の各瞬間における界面張力などを平衡系と同様の方法で算出する。

4. 研究成果

アルゴンで構成される液滴の固体壁面上における濡れ広がり過程、および水とアルコールの混合物で構成される液滴の濡れについて、いずれも分子動力学法を用いた解析を行った。前者についてはアンサンブル平均の

手法を適用することで、液滴内の密度、速度、応力の空間分布を抽出することに成功し、特に接触線付近での固体液体間の速度すべりと応力の間に強い相関があることが分かった。また後者については水-メタノール、水-イソプロピルアルコール系のシミュレーションを実施し、別途設定した準一次元系において力学的、および熱力学的に固気、固液、気液の界面張力を評価し、これらの釣り合いが液滴系の接触線付近で成り立つことを示した。

これらの成果を学術誌6編において発表したほか、国内、国外の会議において招待講演として発表した。

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6件)

S. Nakaoka, Y. Yamaguchi, T. Omori, M. Kagawa, T. Nakajima, H. Fujimura, "Molecular dynamics analysis of the velocity slip of a water and methanol liquid mixture," Phys. Rev. E, vol. 92 (2015), pp. 022402_1-8.

S. Nishida, D. Surblys, Y. Yamaguchi, K. Kuroda, M. Kagawa, T. Nakajima and H. Fujimura, "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., vol. 140 (2014), pp. 074707_1-8.

D. Surblys, Y. Yamaguchi, K. Kuroda, T. Nakajima and H. Fujimura, "Molecular dynamics analysis on wetting and interfacial properties of water-alcohol mixture droplets on a solid surface," J. Chem. Phys., vol. 140 (2014), pp. 034505_1-11.

S. Nakaoka, D. Surblys, Y. Yamaguchi, K. Kuroda, T. Nakajima, H. Fujimura, "Local viscosity change in water near a solid-liquid interface and its extraction by means of molecular rotational diffusion - A molecular dynamics study," Chem. Phys. Lett., vol. 591 (2014), pp. 306-311.

日角 友香, 大森 健史, 山口 康隆, 梶 島岳夫, "分子動力学法を用いた接触線の移動を伴う流れの Navier 境界条件に関する研究," 日本機械学会論文集, vol. 81, (2015), pp. 831_1-16.

日角 友香, 大森 健史, 西田 翔吾, 山口 康隆, 梶 島 岳夫, "動的濡れを伴う液滴内の流れと固気液三重線近傍の応力分布に関する分子動力学考察," ながれ, vol. 33, no. 2, (2014), pp. 103-110.

[学会発表] (計43件)

以下は国際学会のみ抜粋

D. Surblys, F. Leroy and Y. Yamaguchi, "Molecular dynamics investigation on the relation between droplet wettability and interfacial conditions," Twelfth International Conference on Flow Dynamics, Sendai, Japan, (2015), pp. 442-443, invited.

Y. Yamaguchi, D. Surblys, E. Arakaki, Y. Furuta and S. Nakaoka, "Molecular dynamics study on the microscopic force balance at the solid-liquid interface," Twelfth International Conference on Flow Dynamics, Sendai, Japan, (2015), pp. 440-441, invited.

Y. Yamaguchi, D. Surblys, E. Arakaki, Y. Furuta and S. Nakaoka, "Molecular dynamics study on the microscopic mechanical balance at the phase interface of liquid droplet," IWACOM-III, The 3rd International Workshops on Advances in Computational Mechanics, Tokyo, Japan, (2015), pp. 28-28, invited.

S. Nakaoka, Y. Yamaguchi, K. Kuroda, M. Kagawa, T. Nakajima, H. Fujimura, "Molecular Dynamics Study on the Momentum Transfer at Solid-Liquid Interface of Water-Alcohol Mixture," ISMNT-5, The 5th International Symposium on Micro and Nano Technology, Calgary, Canada, (2015), pp. P1-126_1-2.

Y. Hizumi, T. Omori, Y. Yamaguchi and T. Kajishima, "Influence of spatial variation of phenomenological parameters on the modeling of boundary conditions for flows with dynamic wetting," 67th Annual Meeting of the APS Division of Fluid Dynamics, San Francisco, USA, (2014), vol. 59, no. 20 pp. H10.9_1-1.

E. Arakaki, S. Nishida, D. Surblys, Y. Yamaguchi, K. Kuroda, M. Kagawa, T. Nakajima and H. Fujimura, "Molecular Dynamics Investigation on the Wetting Process of Liquid Droplet on a Solid Surface," IHTC-15, International Heat Transfer Conference, Kyoto, Japan, (2014), pp. IHTC15-9055_1-11.

S. Nakaoka, Y. Yamaguchi, K. Kuroda, M. Kagawa, T. Nakajima, H. Fujimura, "Molecular Dynamics Analysis on the Momentum Transfer inside Water-Alcohol Mixture at the Solid-Liquid Interface," HTFFM-V, 5th International Conference on Heat Transfer and Fluid Flow in Microscale, Marseille, France, (2014), pp. O-138_1-1.

E. Arakaki, S. Nishida, D. Surblys, Y. Yamaguchi, K. Kuroda, M. Kagawa, T. Nakajima and H. Fujimura, "Molecular Dynamics Analysis on the

Wetting Behavior of Nanoscale Droplet on a Solid Surface," HTFFM-V, 5th International Conference on Heat Transfer and Fluid Flow in Microscale, Marseille, France, (2014), pp. O-63_1-1.

D. Surblys, Y. Yamaguchi, K. Kuroda, M. Kagawa, T. Nakajima, H. Fujimura, "Molecular Dynamics Analysis on the Wetting and Interfacial Tensions of Water-Alcohol Mixture Droplets," HTFFM-V, 5th International Conference on Heat Transfer and Fluid Flow in Microscale, Marseille, France, (2014), pp. P-31_1-1, Best poster award.

S. Nishida, E. Arakaki, Y. Yamaguchi, K. Kuroda, M. Kagawa, T. Nakajima, H. Fujimura, "Molecular Dynamics Analysis on the Force Balance at the Contact Line of Liquid Droplet on a Solid Surface," ISMNT-4, The 4th international Symposium on Micro and Nano Technology, Shanghai, China, (2013), pp. 114-114.

D. Surblys, Y. Yamaguchi, K. Kuroda, T. Nakajima, H. Fujimura, "Molecular Dynamics Study on the Effect of Alcohol Additives on Wetting of a Liquid Droplet," International Conference on Multiphase Flow 2013, (2013), pp. ICMF2013-607_1-8.

S. Nishida, E. Arakaki, Y. Yamaguchi, K. Kuroda, T. Nakajima, H. Fujimura, "Molecular Dynamics Analysis on the Force Balance at Three-Phase Interface of Liquid Droplet on a Solid Surface," International Conference on Multiphase Flow 2013, (2013), pp. ICMF2013-609_1-5.

S. Nakaoka, Y. Yamaguchi, K. Kuroda, T. Nakajima, H. Fujimura, "Molecular Dynamics Analysis on the Effects of Alcohol Addition on the Velocity Slip of Water Flow," International Conference on Multiphase Flow 2013, (2013), pp. ICMF2013-617_1-5.

〔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
<http://www-gcom.mech.eng.osaka-u.ac.jp>

6. 研究組織
(1)研究代表者
山口 康隆 (YAMAGUCHI, Yasutaka)
大阪大学・大学院工学研究科・准教授
研究者番号：30346192

(2)研究分担者 ()

研究者番号：

(3)連携研究者 ()

研究者番号：