301 ナノ微細構造を持つ固体壁面における液滴の濡れ挙動

Wetting Characteristics on Surfaces with Nanostructure

学 杉山 誠一 (九工大院)
正 長山 暁子 (徳山高専)

正 鶴田 隆治 (九工大)

Seiichi Sugiyama and Takaharu Tsuruta, Kyusyu Institute of Technology, Sensui 1-1, Tobata, Kitakyushu 804-8550
Gyoko Nagayama, Tokuyama College of Technology, 3538 Takajo, Kume, Shunan, Yamaguchi 745-8585

Key Words: Nano-structured Surface, Wettability, Contact Angle, Molecular Dynamics Simulation

1. 緒言

近年、ナノテクノロジーと熱工学の融合分野において、ナノ微細構造が壁面付近での伝熱促進技術の鍵として非常に注目されている。シリコン微細加工技術を用いて作成されたナノ微細構造が基板の撥水性あるいは親水性を強化できるとする高橋らの報告⁽¹⁾があり、また功刀らは多孔質体のナノ構造物が熱伝達率を著しく向上させた実験結果が示している⁽²⁾。これらの現象を解明するには、界面の物理化学を含めた分子の理解が求められている。

本研究では、分子動力学法を用いナノ微細構造を有する界面における液滴の濡れ性変化のメカニズムを解明することを目的とする。すなわち、界面濡れ性はどのような表面微細構造によって変化するのか、またどのような表面微細構造が親水性あるいは疎水性界面形成に有効なのかについて検討を行う。

2. 計算方法

分子動力学シミュレーションの計算系は三次元であり、そのサイズは、図 1 に示すように、 $L_x=5.83\text{nm}$, $L_y=3.85\text{nm}$, $L_z=6.31\text{nm}$ である。シミュレーションは NVT 一定の条件下で行い、 x と y 方向に周期境界条件、上面には鏡面反射の条件を適用した。初期温度は 100K と設定し、2 万ステップ後固体層の最外層において温度制御を行い、固体壁の温度を一定に維持した。固体壁は 1344 ~ 2688 個のプラチナ原子により構成し、その FCC<111>面が固液界面となる。液滴は 500 個のアルゴン分子で形成した。

分子間相互作用には、同種分子に対して Lennard-Jones ポテンシャル、異種分子(固体-液体)については次式に示すような Lennard-Jones に近似した関数⁽³⁾を用いた。

Fig. 1 Simulation System

$$\phi_{sl}(r_{ij}) = 4\epsilon_{sl} \left[\left(\frac{\sigma_{sl}}{r_{ij}} \right)^{12} - \beta \left(\frac{\sigma_{sl}}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad (1)$$

ポテンシャルパラメータ σ_{sl} と ϵ_{sl} は Lorentz-Berthelot 則に従い、 $\sigma_{sl} = (\sigma_l + \sigma_s)/2$, $\epsilon_{sl} = \alpha \sqrt{\epsilon_l \epsilon_s}$ で与える。ここで、係数 α と β を調整することによって、異なる界面エネルギーを実現する。同様の方法を用いた平坦界面上の液滴の濡れ挙動はすでに報告しており⁽³⁾、比較のため、本報では $\alpha=0.14, \beta=1$ および $\alpha=0.14, \beta=0.5$ を用いた。

解析した固体壁面のナノ微細構造を図 2 に、そのサイズ a , b , h と s の詳細な値を表 1 に示す。ここで、 a はナノ構造物間の間隔、 b と h はそれぞれナノ構造物の幅、高さ、 s はピッチを表している。

Table 1 Parameters of Simulation Cases.

Cases	(a)	(b)	(c)	(d)	(e)	(f)
a (nm)	3.04	3.04	1.11	1.11	0.55	0.55
b (nm)	2.77	2.77	0.83	0.83	1.38	1.38
h (nm)	0.45	0.91	0.45	0.91	0.45	0.91
s^* (nm)	5.81	5.81	1.94	1.94	1.93	1.93

$s=a+b$.

Fig. 2 Simulation Cases of Structured Surface.

Fig. 3 Surfaces with different wettability.

Fig. 4 Snapshots of well wetted surfaces with nanostructures ($\beta=1$).

Fig. 5 Snapshots of partial wetted surfaces with nanostructures ($\beta=0.5$).

Fig. 6 Effects of nanostructures on the wetting behavior of the droplet ($s=1.94\text{nm}$, $\beta=0.5$).

3. 計算結果及び考察

図3に平坦界面上の液滴の濡れ挙動を示す。ポテンシャルパラメータ $\beta=1$ を用いた場合は、液体は固体表面に広がり、よい濡れ性を示している。 $\beta=0.5$ の場合は、約 50° ($\pm 5^\circ$) の接触角となっていることが分かる。なお、ナノ微細構造を持つ各計算ケースにおいて、定常状態に達した100ps以降のスナップショットを選び、接触点と頂点の三点を結ぶ楕円を描いて接触角度を求めた。

$\beta=1$ に対し、計算ケース(b)と(f)のスナップショットを図4に示す。いずれの計算ケースも平坦界面とほぼ同じく、液体が固体壁に完全に吸着している様子が分かる。

次に $\beta=0.5$ について界面形状と濡れ性との関係を検討する。表2 $\beta=0.5$ おける各ナノ構造に対する液滴の接触角度である。また図5に計算ケース(a), (b), (e), (f)におけるスナップショットを示す。図5(a)と(e)は同じ高さ ($h=0.453\text{nm}$) の微細構造に設定しており、それぞれの接触角度は $60^\circ(\pm 5^\circ)$, $70^\circ(\pm 5^\circ)$ となっている。平坦な固体壁と比べて、(a)の微細構造は接触角度に大きな変化をもたらすことなく、ピッチを変化させた(e)の場合は、接触角が大きくなっていることが分かった。これに対し、高さ $h=0.906\text{nm}$ に設定した(b)と(f)の場合では、接触角度はそれぞれ $55^\circ(\pm 5^\circ)$, $135^\circ(\pm 5^\circ)$ となり、(f)の方が明らかに増加していることが分かる。なお、図6に同じピッチ($s=1.94\text{nm}$)を持つ界面の濡れ挙動を比較している。図6(c)と(d)の接触角度は $60^\circ(\pm 5^\circ)$, $125^\circ(\pm 5^\circ)$ となっている。(c),(d)を比べると溝深さによって、接触角度が変化していることがわかる。(e),(f)についても同様のことが図6から見てとれる。図7には、液滴径 D とピッチ s との比 D/s と接触角度との関係を示す。

Table. 2 Contact angle.

平滑面	(a)	(b)	(c)	(d)	(e)	(f)
50°	60°	55°	60°	125°	70°	135°

Fig. 7 Measured contact angles.

4. 結言

分子動力学シミュレーションを用いて、ナノ微細構造を持つ固体壁面でのナノ液滴の濡れ挙動の初歩的な検討を行い、以下のことが分かった。

- (1) 濡れ性のよい界面では、ナノ微細構造を加えても接触角度に大きな変化が現われなかった。
- (2) 液滴の接触角度は、ナノ微細構造のサイズや形状等によって変化することを確認した。界面における微細構造を制御することによって撥水性を向上できると推察する。

参考文献

- (1) K. Takahashi, Proceedings of the 1st International Symposium on Micro & Nano Technology, No. XXX I -2-03, (2004)
- (2) T. Kunugi, Proceedings of the 1st International Symposium on Micro & Nano Technology, No. XXV II -3-01, (2004)
- (3) G. Nagayama et al., Proceedings of the 1st International Symposium on Micro & Nano Technology, No. V-1-04, (2004).