

Title	Molecular Dynamics Study on the Phase Interfaces of Water-Alcohol Mixtures and Relevance of Macro-Scale Wetting Theory on Microscopic Droplets
Author(s)	Surblys, Donatas
Citation	大阪大学, 2014, 博士論文
Version Type	VoR
URL	<a href="https://doi.org/10.18910/50522">https://doi.org/10.18910/50522</a>
rights	
Note	

***Osaka University Knowledge Archive : OUKA***

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

## Abstract of Thesis

Name (Donatas Surblys)

Title

Molecular Dynamics Study on the Phase Interfaces of Water-Alcohol Mixtures and Relevance of Macro-Scale Wetting Theory on Microscopic Droplets  
(水-アルコール混合物の相界面とマクロスケール濡れ理論のミクロスケールの液滴への適用性に関する分子動力的研究)

Since the primary formulation by Young in 1805, liquid behavior on solid surface, especially at three-phase interface including gas phase as well, has long been a topic of interest both as basic science and in various engineering fields due to its considerable practical importance. A typical example where wettability plays a crucial role is recent industrial printing technology, in which the required resolution has reached up to nanometer scale in high-speed relief or gravure printing processes. Adding minute amounts of alcohol is a well-known way in various industrial fields to radically change the wetting behavior of water. Unfortunately, because there is a lack of detailed information on solid-liquid and solid-vapor interfaces, the wettability of water-alcohol mixture systems cannot be consistently evaluated. The main objective of this study is to provide detailed analysis of the interfaces and the interfacial tensions of water-alcohol mixture droplets by using molecular dynamics (MD), where methanol and IPA (isopropyl-alcohol) were chosen as the alcohol components, and to validate if the wetting theory used in the macro-scale is still applicable to nano-scale water-alcohol mixture droplets.

Simulations of single water, water-methanol or water-IPA mixture droplets on a solid surface were performed with various mixture ratios. As a result, both types of alcohol molecules showed a strong preference to gather at solid-liquid and liquid-vapor interfaces. At high mixture ratios, methanol molecules diffused well into the droplet bulk, while IPA molecules spread out to the solid-vapor interface with almost no molecules dissolving inside the liquid droplet, thus creating two very different mixture systems. Specific interfacial tensions were investigated using quasi-one-dimensional simulation systems, and liquid-vapor and solid-liquid interfacial tensions were found to decrease greatly due to the presence of interfacial alcohol. The droplets were treated using an idealized model of interfaces with zero thickness and their interfacial tensions were assessed using data obtained in the quasi-one-dimensional systems, which gave good quantitative estimation of the contact angle based on Young's equation, showing that the macroscopic wetting theory is applicable to nano-scale mixture droplets.

This paper is composed of the following seven chapters.

Chapter 1 provided background on wettability and the ongoing researches in the computer simulation field on the wetting phenomenon of micro-scale and on water-alcohol mixtures, and stated the objectives of this research.

Chapter 2 described the outline and theory of MD method as well as non-trivial analysis methods used in this research. Specifically, the handling of pressure and interfacial tensions in MD was described.

Chapter 3 dealt with the creation and analysis of water-methanol and water-IPA mixture droplets on a solid surface. The density distribution profiles as well as the Laplace pressure in the droplets were calculated and droplet wettability was evaluated using the contact angle.

Chapter 4 introduced quasi-one-dimensional water-alcohol systems. Systems with either planar solid-liquid and liquid-vapor or only solid-vapor interfaces were created and the interfacial tensions were directly calculated. Molecular orientations at solid-liquid and liquid-vapor interfaces were also investigated.

Chapter 5 had another type of quasi-one-dimensional systems to be used for thermodynamic integration, which provided an alternative way to obtain solid-liquid interfacial tensions.

Chapter 6 used the data obtained in the previous chapters to confirm if the macro-scale wettability model, i.e. the Young's equation, was also valid for the droplets constructed in Chapter 3. Afterwards, the validity of the method used to obtain solid-liquid and liquid-vapor interfacial tensions in Chapter 4 was investigated.

Chapter 7 summarized the obtained results and offered conclusions concerning the effect of alcohol additives on water-alcohol mixture interfaces and the relevance of the macro-scale wetting theory on nano-scale droplets. Outlook of possible future research was also provided.

## 論文審査の結果の要旨及び担当者

氏 名 ( Surblys Donatas )			
論文審査担当者	(職)	氏 名	
	主 査	准教授	山口 康隆
	副 査	教授	梶島 岳夫
	副 査	教授	矢野 猛
	副 査	教授	芝原 正彦

## 論文審査の結果の要旨

固体壁面上の液体の挙動、特に固気液 3 相が交わる接触線の運動を含む液滴の挙動などを総称して「濡れ」と呼ぶ。この現象については、1805 年に、Young により、固液、気液界面のなす角である接触角を介して、接触線における界面張力の釣り合いを表すものとして最初に定式化されて以来、流体力学、熱力学の基礎研究の課題としてのみならず、工業分野などでも広く現れる現象であることから応用上においても重要であり、現在に至るまで広く研究の対象とされている。工学上で濡れが重要な役割を果たす典型的な例としては、近年、高精度化が進む印刷技術が挙げられ、高速で転写されるインクの挙動をナノメートルのスケールに近い解像度で制御することが求められている。このような過程において、経験的に、水に微量のアルコールを添加することで濡れの挙動を大きく変化することが知られており、実際にこれを利用した現象制御が行われているが、主に固液、気液界面への影響が明確でないことから、添加物が水液滴の濡れに与える効果について十分に理解されているとは言い難い。このような状況を踏まえ、本論文では、水-アルコールの混合物で構成される液滴の、無極性の固体壁面における濡れについて、分子動力学法を用いたシミュレーションにより、添加したアルコールの液滴中での挙動と、それらが各界面に与える影響を抽出することにより、アルコール添加による濡れの変化のメカニズムを詳細に解析すること、および、マクロスケールの濡れの理論が、ここでとりあげたナノスケールの水-アルコール混合物の液滴に適用可能であるかを検証すること、の 2 つを主な目的としている。なお、アルコールとして、工業的に多く用いられる、メタノール、および IPA (イソプロピルアルコール) が用いられている。

無極性の固体壁面上における水単成分、および様々な混合比率の水-メタノール混合系、水-IPA 混合系の液滴の分子動力学シミュレーションにより、定性的には、アルコールの濃度上昇とともに濡れがよくなる結果が示されている。また、どちらのアルコール分子も固液および気液界面に集まる傾向がみられたが、アルコール濃度が高い場合、メタノールが液滴バルク中に拡散、溶解する挙動を見せるのに対し、IPA は液滴バルク中にはあまり溶解せず、過剰な成分は固気界面に吸着しており、この 2 つの混合系が大きく異なることが示されている。

これらの不均質な混合系の界面を定量的に評価するため、バルクの濃度とともに、各界面の表面過剰量を抽出することを提案し、またこれをパラメータとして、別個に作成した準一次元系において、界面における力学的釣り合いの関係を表す Bakker の式を適用することにより、様々な表面過剰量、バルク濃度における界面張力を定量的に算出している。この結果をもとに液滴の界面張力の釣り合いから接触角を算出し、分子シミュレーションで得られる接触角と比較した結果、これらが定量的によく一致することが示されている。

また、固液界面張力については、固体の表面応力の影響を見積もるために、自由エネルギーの熱力学的な積分を用いた再評価、気液界面張力については、曲率の影響を見積もるために、Young-Laplace の式を用いた再評価がなされている。また、界面付近におけるアルコール分子の配向についても、その評価手法を提案し、界面張力に与える影響が解析されている。

以上のように、本論文では、無極性の固体壁面上における水液滴の濡れに対するアルコール添加の影響につい

て、メタノール、IPA の2つのアルコールでの類似点、および相違点を明確にされている。また、マクロスケールの濡れの理論が、本論文でとりあげたナノスケールの系についても適用可能であることが示されており、主な目的について、一定の結論が得られている。これに加え、液滴の界面の評価方法と、それと等価な界面を構成した場合の界面張力の抽出方法、更には自由エネルギーの熱力学的な積分による界面張力の評価法、分子配向の解析手法など、本論文の系に限らず、他の液体界面を有する系についての分子動力学シミュレーションに対しても広く適用可能なものが新たに提案されており、十分な学術的価値が認められる。このことは、本論文を構成する内容を含む2件の論文が、定評ある査読付き学術誌である Journal of Chemical Physics に掲載されたことなどからも明らかである。

よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。