

Title	メタノール水溶液と固体の界面における速度すべりに関する分子動力学解析
Author(s)	中岡, 聡
Citation	大阪大学, 2016, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.18910/55958
rights	
Note	

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

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

Osaka University

論文内容の要旨

氏名 (中岡 聡)

論文題名

メタノール水溶液と固体の界面における速度すべりに関する分子動力学解析

論文内容の要旨

固体と液体間の速度差である速度すべりを促進することで、ナノメートルスケールの流路における液体の流れの抵抗を低減することができる。本研究では、工学的な界面の改質法として広く用いられるアルコールの混合を利用することで水の速度すべりの促進が可能であるかを解明することを目的として、無極性の壁面に対する水とメタノールの混合液の速度すべりについて微視的な観点から分子動力学法によるシミュレーションを用いて解析を行った。速度すべりの大きさはNavier境界条件に現れる固液摩擦係数で規定することができるが、本研究ではまず固液摩擦係数をCouette型の流れを生じさせた非平衡系で算出することでメタノールの混合による速度すべりの変化を明らかにし、さらにこの変化の要因について流れのない平衡系においてGreen-Kubo式を用いて解析を行った。

本論文は以下の6章で構成される。

第1章では、速度すべりを記述するNavier境界条件や速度すべりに関する既往の報告について述べるとともに、本研究で対象とする混合液を用いた速度すべりの応用を考える上で必要となるすべりの物理的解釈について説明し、これらに基づいて研究目的を示した。

第2章では、分子動力学法の計算手法および解析手法について述べた。特に、第5章で用いるGreen-Kubo式については詳細に解説した。

第3章では、界面のない均質な系において、以降の解析で用いる水とメタノールの混合液の拡散係数と粘性係数を算出するとともに、これらを実験値と比較することにより本研究で用いた液体分子モデルの妥当性について検証した。

第4章では、流れを生じさせた非平衡系においてNavier境界条件を用いて固液摩擦係数の算出を行った。本研究で用いた無極性の壁面に対して疎水性の CH_3 基をもつメタノールが集まりやすい性質があるため、少量のメタノールの混合により壁面がメタノールによって被覆され、これにともない固液摩擦係数が低減すること、すなわち速度すべりの促進が可能であることを示した。

第5章では、流れのない平衡系において、メタノール混合による摩擦低減の要因についてGreen-Kubo式を用いた解析を行った。まず既存のGreen-Kubo式を用いて固液摩擦係数を算出し、この式が混合液に対しても妥当であることを確認した。さらに、本研究ではこのGreen-Kubo式の導出で用いた考え方を応用して1つの液体分子あたりの固液摩擦係数を算出し、濃度増加にともなう固液摩擦係数の減少が、壁面近傍の液体数密度の減少と分子の構造の変化に起因することを示した。また、固液摩擦係数と拡散係数の関係について定量的な評価を行った。

第6章は結論であり、以上の結果を総括し、本研究で用いた手法を拡張することで可能となる新たな解析の方向性について示した。

論文審査の結果の要旨及び担当者

氏 名 (中 岡 聡)			
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

固液間に速度すべり、すなわち界面接線方向の速度差があるか否かについては流体力学を構築する上での主要な疑問の一つであるが、20 世紀後半以降の計測技術や計算機科学の発展により、かつては計測できなかった固液間の速度すべりの存在が微小な流路において数多く報告され、現在ではすべりの存在が認められている。この速度すべりの影響はマイクロ、ナノメートルスケールの流れにおいて顕在化することから、速度すべりの促進は液体の流れの抵抗低減に直結し、単一の流路に限らず、多孔質、生体を模擬した膜などの内部に微細構造をもつ流れへの応用が見込まれる。

本論文では、水の固液界面での挙動を制御する経験的手法として工学上広く用いられるアルコールの混合を想定し、これが無極性の固体壁面上での速度すべりに与える影響を定量的に解析すること、その影響を流れのない平衡系において Green-Kubo 式を用いた理論を用いて評価すること、および、この系における固液界面において速度すべりが現れるメカニズムを解明することを目的として、分子動力学シミュレーションを用いて無極性の固体壁面の間の水とメタノールの混合液の解析が行われている。

論文冒頭では速度すべりを記述する Navier 境界条件や速度すべりに関する既往の報告、混合液を用いた速度すべりの応用を考える上で必要となるすべりの物理的解釈について述べられ、これらに基づく研究目的が明示されている。その後、分子動力学シミュレーションの手法、および解析手法について述べられているが、特に、後に用いる Green-Kubo 式を用いた理論について導出を含めた詳細な解説が加えられている。引き続き、界面のない均質な系において、本論文で用いた液体分子モデルの妥当性についての検証がなされた後に、主要部分となる流れを生じさせた非平衡系と流れのない平衡系における解析結果と考察が示されている。非平衡系では、向かい合う 2 つの平面壁を界面接線方向互いに逆向きに一定速度で動かすことで定常な Couette 流をシミュレーションにより再現し、ここで現れる速度すべりの大きさを Navier 境界条件に現れる固液摩擦係数で規定することで、メタノールの濃度に依存した速度すべりの変化が定量的に評価されている。この解析において、無極性の壁面に対し、疎水性の CH_3 基をもつメタノールが集まりやすい性質があるため、バルク領域に対して 10% 程度の少量のメタノールの混合により壁面がメタノールによって被覆され、これにともない固液摩擦係数が低減すること、すなわち少量のメタノールにより速度すべりの促進が可能であることが示されている。平衡系においては、単成分の液体系について固液摩擦係数を算出する方法として提案されている既存の Green-Kubo 式を、混合系に対して適用して算出した固液摩擦係数の値が、非平衡系において算出したものと一致することから、この理論が混合液に対しても妥当であることが確認されている。さらに、この Green-Kubo 式の導出で用いた考え方を応用し、1 つの液体分子あたりの固液摩擦係数を算出し、濃度増加にともなう固液摩擦係数の減少が壁面近傍の液体数密度の減少と分子の構造の変化に起因することが示されており、これにより前述のメタノールが壁面を被覆することで固液摩擦係数が減少するメカニズムについて更なる詳細が明らかにされている。また、固液摩擦係数と拡散係数の関係について定量的な知見が示されている。

以上のように、本論文では、無極性の固体壁面上における固液間の速度すべりに対するメタノール混合の影響につ

いて、固液摩擦係数を介して定量的に評価できることが示され、少量のメタノール添加により固液摩擦係数が大幅に低下すること、およびそのメカニズムの詳細が明らかにされている。また、単成分系の液体について提案された **Green-Kubo** 式に基づく固液摩擦係数算出の理論が混合系に適用できることが初めて示されており、主な目的について、結論が得られている。また、アルコール添加による流れの抵抗低減自体が工学上で広い応用の可能性を含むことに加え、平衡系、非平衡系における固液摩擦係数の算出方法や液体分子あたりの固液摩擦係数の概念の導入、および分子配向がこれに与える影響の解析など、本論文で取り扱った系に限らず、他の固液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。

よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。