



Title	分子動力学系内の局所的な面における応力・熱流の抽出法と動的接触線の解析への応用
Author(s)	楠戸, 宏城
Citation	大阪大学, 2022, 博士論文
Version Type	VoR
URL	<a href="https://doi.org/10.18910/89611">https://doi.org/10.18910/89611</a>
rights	
Note	

*The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA*

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

The University of Osaka

博士学位論文

分子動力学系内の局所的な面における  
応力・熱流の抽出法と動的接触線の解析への応用

令和4年6月

大阪大学大学院

工学研究科

28E20804 楠戸 宏城

# 目 次

<b>記号表</b>	<b>1</b>
<b>第1章 緒言</b>	<b>4</b>
1.1 研究背景 . . . . .	4
1.1.1 濡れ現象 . . . . .	4
1.1.2 ミクロスケールの静的濡れ . . . . .	5
1.1.3 ミクロスケールの動的濡れ . . . . .	7
1.1.4 分子動力学法における局所の応力について . . . . .	16
1.2 研究目的 . . . . .	17
1.3 本論文の構成 . . . . .	17
<b>第2章 分子動力学法</b>	<b>18</b>
2.1 運動方程式と数値積分法 . . . . .	18
2.2 分子モデルおよびポテンシャル関数 . . . . .	20
2.2.1 流体分子のモデル . . . . .	20
2.2.2 壁面原子のモデル . . . . .	21
2.2.3 流体分子と壁面分子間の相互作用 . . . . .	21
2.3 温度 . . . . .	23
2.3.1 Langevin 方程式と Langevin 熱浴法 . . . . .	23
2.4 計算の高速化 . . . . .	26
2.4.1 カットオフ . . . . .	26
2.4.2 Book-Keeping 法 . . . . .	27
2.5 境界条件 . . . . .	28
2.5.1 周期境界条件 . . . . .	28

## 目次

<b>第3章 熱流体場の算出方法</b>	<b>30</b>
3.1 連続体の保存則 . . . . .	30
3.2 検査面の方法 (Method-of-Plane) . . . . .	32
3.2.1 MoP による流束 . . . . .	32
3.2.2 速度分布関数に基づく MoP の定式化および応力の算出方法 . . . . .	38
3.2.3 MoP による熱流束計算 . . . . .	42
3.2.4 MoP の計算時に採用する分子速度 . . . . .	46
3.2.5 先行研究との差異 . . . . .	47
<b>第4章 準一次元 Couette 流系</b>	<b>49</b>
4.1 応力解析 . . . . .	49
4.1.1 密度と速度の分布 . . . . .	50
4.1.2 移流項と応力の分布 . . . . .	52
4.1.3 検査面接線方向の速度の計算 . . . . .	54
4.2 熱流の解析 . . . . .	56
4.2.1 Couette 流系の温度・熱流束分布 . . . . .	56
<b>第5章 準二次元の動的接触線系</b>	<b>62</b>
5.1 応力解析 . . . . .	62
5.1.1 動的接触線近傍の密度・速度・応力分布 . . . . .	62
5.1.2 液体内部に生じる粘性の影響 . . . . .	67
5.1.3 MoP による保存則の成立 . . . . .	69
5.2 熱流の解析 . . . . .	72
5.2.1 動的接触線近傍の温度・熱流束分布 . . . . .	72
5.2.2 発熱・吸熱量の定式化 . . . . .	75
5.2.3 流線に沿った界面の変化による疑似的な潜熱 . . . . .	77
5.3 既存の動的濡れモデルに関する議論 . . . . .	79
5.3.1 Qian のモデルの場合 . . . . .	79
5.3.2 de Gennes のモデルの場合 . . . . .	80
5.3.3 Molecular Kinetic Theory のモデルの場合 . . . . .	81

## 目次

第 6 章 結言	83
付 錄 A 濡れの理論	86
A.1 界面の理論 . . . . .	86
A.1.1 界面張力および表面張力 . . . . .	86
A.1.2 Bakker の式 . . . . .	88
A.2 接触線の理論 . . . . .	94
A.2.1 静的接触線における力学的モデル . . . . .	94
付 錄 B 粘性応力の抽出	97
付 錄 C 疎液壁上の動的接触線近傍での発熱・吸熱現象	100
付 錄 D 動的接触線近傍のエネルギー保存	102
参考文献	104
研究実績	113

# 記号表

## 記号表

		$\gamma_{LV}$	気液界面張力
		$\alpha_d$	摩擦係数
		$\gamma_{SL}$	固液界面張力
		$\gamma_{SV}$	固気界面張力
<b>Acronyms</b>		$\varepsilon$	Lennard-Jones パラメータ
MD	分子動力学法	$\sigma$	Lennard-Jones パラメータ
MoP	Method-of-Plane	$\beta$	固液摩擦係数
VDF	速度分布関数	$\gamma_{S0}$	真空に対する固体の界面張力
<b>Greek Symbols</b>		$\sigma_R^2$	ランダム力の分散
$\Delta t$	差分の時間刻み	$\tau^v$	粘性応力
$\Phi$	ポテンシャル関数	$\tau^Y$	Young 応力
$\Phi_h$	harmonic ポテンシャル関数	$\tau$	応力
$\Phi_{L-J}$	L-J ポテンシャル関数	$\tau^w$	単位面積当たりの固体流体間せん断力
$\eta$	固液間相互作用パラメータ	$\tau^{int}$	応力の相互作用力寄与項
$T_D$	Debye 温度	$\tau^{kin}$	応力の分子運動寄与項
$\nu$	系の自由度	$\xi^i$	分子 $i$ の持つ離散的な微視的変数
$\pi$	円周率	$\xi(\mathbf{x}, \mathbf{v}, t)$	連続体的な場の微視的変数
$\theta$	接触角		<b>Roman Symbols</b>
$\theta_d$	動的接触角	$e$	流体の持つ巨視的なエネルギー
$\theta_s$	静的接触角	$e_{ff}$	流体間ポテンシャルによる巨視的な流体のエネルギー
$\rho$	密度		

## 目次

$e_{\text{ff}}^i$	流体分子 $i$ の持つ流体間ポテンシャル	$J_Q^f$	流体間の熱流束
$e_f$	$= e_k + e_{\text{ff}}$	$J_T$	エネルギー流束
$e_f^i$	$= e_k^i + e_{\text{ff}}^i$	$J_T^{\text{fw}}$	流体–固体間のエネルギー流束
$e_{\text{fw}}$	流体–固体間ポテンシャルによる巨視的な流体のエネルギー	$J_T^f$	流体間のエネルギー流束
		$k$	バネ定数
$e_{\text{fw}}^i$	流体分子 $i$ の持つ流体–固体間ポテンシャル	$k_B$	Boltzmann 定数
$e^i$	流体分子 $i$ の持つ微視的なエネルギー	$m$	質量
$E_K$	運動エネルギーの総和	$N$	分子の総数
$e_{\text{kin}}$	流体の巨視的な運動エネルギーと熱エネルギーの和	$p_{\text{ext}}$	外圧
		$u^{\text{slip}}$	すべり速度
$e_{\text{kin}}^i$	流体分子 $i$ の持つ運動エネルギー	$p_{\text{int}}$	内圧
$\dot{e}_k^{ij}$	分子 $i, j$ 間の相互作用力による分子 $i$ の運動エネルギー変化	$q^{ij}$	分子 $i$ から $j$ への相互作用によるエネルギーの移動
$\dot{e}_k^{ji}$	分子 $i, j$ 間の相互作用力による分子 $j$ の運動エネルギー変化	$\mathbf{r}^i$	分子 $i$ の位置ベクトル
		$r_0$	最近接平衡原子間距離
$f(\mathbf{x}, \mathbf{v}, t)$	速度分布関数	$r_c$	カットオフ距離
$\mathbf{F}^{\text{ext}}$	外力 (体積力)	$R(t)$	ランダム力
$\mathbf{F}_i$	分子 $i$ に作用する力のベクトル	$f_{\text{CL}}$	動的接触線に対する抵抗力
$\mathbf{F}_{ij}$	流体分子 $i$ が $j$ から受ける相互作用力	$\mathbf{r}^{ij}$	流体分子 $j$ の $i$ に対する相対位置ベクトル
$F_{\text{total}}$	媒質中の分子にはたらく力		
$\mathbf{J}_Q$	熱流束	$r_{ij}$	質点 $i, j$ 間の距離
$\mathbf{J}_Q^{\text{fw}}$	流体–固体間の熱流束	$r_{\text{mar}}$	カットオフ距離のマージン

## 記号表

$S_k$	$k$ 方向に法線ベクトルを有する検査面	w	固体
の面積			
$T$	温度	$\hbar$	換算 Planck 定数
$t$	時刻		
$T_{\text{set}}$	制御温度		
$u$	巨視的な流速		
$U_{\text{CL}}$	接触線速度		
$u^{\text{VA}}$	体積平均による流速		
$v$	微視的な速度		
$V$	体積		
<b>Superscripts</b>			
f	流体		
f-w	流体分子-固体原子間		
f-f	流体分子間		
int	分子間相互作用寄与		
kin	分子運動による寄与		
w-w	壁面原子間		
<b>Subscripts</b>			
f	流体		
ff	流体間相互作用による		
fw	流体固体間相互作用による		

# 第1章 緒言

## 1.1 研究背景

### 1.1.1 濡れ現象

濡れ現象は我々人間の日常生活、自然、様々な科学・工学分野などの至る所に存在している。特に、濡れ性を決定するうえで重要な固体・気体・液体の三相が交わる接触線の振る舞いに対する理解とそれに基づく現象制御が重要視されてきている [1–4]。

マクロスケールの平衡状態の接触線にはたらく力のつり合い式として、1805年に次の Young の式 [5] が定式化されて以降、濡れ現象は広く研究の対象として扱われてきた。

$$\gamma_{SL} - \gamma_{SV} + \gamma_{LV}\cos\theta = 0 \quad (1.1)$$

ここで  $\gamma_{SL}$ ,  $\gamma_{SV}$ ,  $\gamma_{LV}$  は各々固体–液体 (SL), 固体–気体 (SV), 気体–液体 (LV) の界面張力であり、 $\theta$  は固体–液体の接触面と気体–液体の接触面のなす液体側の角度として定義される接触角を表す。接触角は濡れ性の指標として用いられ、これが小さいときは濡れがよい表面として表現される。Young の式が定式化されたのは熱力学の成立以前 [6] であり、もともとは接触線に対する各界面張力の固体表面接線方向の力のつり合いに基づいたものであったが、近年では力学的な力のつり合いではなく熱力学的な観点から再定義されている。また、接触線の詳細な振る舞いを捉えるために、先行薄膜 [1, 7], 線張力 [8–10] やミクロな接触角 [11] といったモデルが導入されたが、固液界面張力  $\gamma_{SL}$ , 固気界面張力  $\gamma_{SV}$  といった固体に対する界面張力の計測は非常に困難なために、このモデルを実験的に検証することは難しい。

## 第1章 緒言

### 1.1.2 ミクロスケールの静的濡れ

微視的観点から初めて表面張力の統計力学に基づいた理論的枠組みを構築したのは Kirkwood と Buff [12] であり、1980年代以降の計算機による数値解析の発展とともに、分子動力学解析(MD)を用いたミクロスケールの濡れ解析が行われるようになった [13–36]。その先駆けとして、Nijmeijer ら [14] は平滑な固体壁面上の Lennard-Jones(LJ) 流体の膜を用いた MD 解析から固液・気液の界面張力を、力学的手法と呼ばれる方法で算出することで、Young の式(1.1)がミクロスケールで適用可能なことを示唆した。

著者を含む研究では、MD を用いて熱力学的手法および力学的手法と呼ばれるふたつの手法を用いて、固液界面張力  $\gamma_{SL}$ 、固気界面張力  $\gamma_{SV}$  を算出することで Young の式がミクロスケールで成立することが示された [36–38]。熱力学的手法とは、熱力学積分という手法により界面自由エネルギー変化を計算するもので [25–27]、それに対して力学的手法とは、界面に作用する応力の積分を界面張力に関連付ける Bakker の式 [39] によって界面張力を計算するもので、これによってミクロスケールの接触線を含む検査体積に対する力のつり合いは図 1.1 のようになり最終的には、Young の式に帰結することが示せる。詳細は付録 A で紹介する。

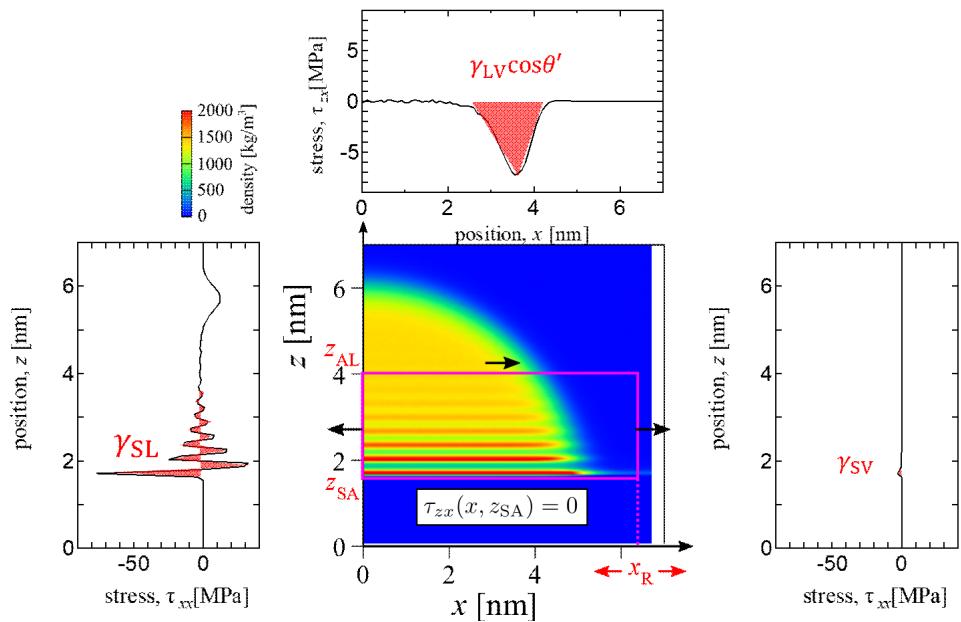


Fig. 1.1 Schematic of the force balance on a control volume including static contact line.  
(partly from Yamaguchi, Y., Kusudo, H., Omori, T., J. Chem. Phys., 150 (2019), 044701; licensed under CCBY.)

### 1.1.3 ミクロスケールの動的濡れ

静的濡れに対して、動的に移動する接触線は動的接触線と呼ばれる。動的な濡れ広がりや、その接触線の移動の過程では、静的な場合とは異なり、前進・後退という効果が現れることが知られており、現在まで多くの研究が行われてきた [1, 40–52]。歴史的には、流体力学においては固体表面上にすべりなし境界条件を課すことが多かったが、そのような境界条件では接触線が動かないために、その近傍で特異点が表れるという問題があった [53]。詳細は本項で後述するが、このような動的接触線問題に対して多くのモデル [1, 46–49] が提案されているものの、静的接触線近傍では生じない動的接触線に対する抵抗力、すなわち流体内部の粘性応力や固体壁面から受ける摩擦力の取り扱いが難しく、動的接触角の問題は、流体力学の未解明問題のひとつとされている。例えば、Qian [48, 49] による、一般化 Navier 境界条件 (GNBC) を用いたモデルは、固体表面での流体のすべりを許容、すなわち、すべり境界条件を認めた上で、接触線を含む検査体積に対する力学的な釣り合いの式、すなわち運動量保存則に基づいて構築されており、検査体積に作用する Laplace 圧、各界面張力、粘性応力および固液の摩擦力がつり合うとしている。つまり、このモデルによると、固液摩擦と粘性応力が前進・後退の接触角の差異を引き起こしているとされる。また、GNBC を境界条件として適用した先行研究もあり、ここでもたしかに、前進・後退の接触角の変化が引き起こされることが示されている [54]。しかし、微視的に見れば、本来は、固体壁面はポテンシャルの場を与えるものであり、それによって、固体表面近傍の流体は層構造を形成し、そのような領域でさらに粘性や固液の摩擦の効果が複合することになる。そこで本研究では、連続体の運動量保存則に整合するかたちで動的接触線近傍での応力の分布を計算することで、この Qian のモデルを Navier-Stokes 方程式という連続体の支配方程式の境界条件として与える際の問題点について議論する。

また、この運動量保存則に基づいたモデルに対して、エネルギーに基づいたモデルも提案されている。接触線近傍で分子が移動する際の活性化エネルギーに基づいた Blake ら [46, 47, 51, 52, 55] の Molecular Kinetic Theory (MKT) では、接触線に対する抵抗力の仕事によって、接触線を移動する分子の活性化エネルギーが実質的に変化して、接触線の速度が決定されると考えられているが、接触線とは微視的にはどの範囲を示すのか、接触線に対する抵抗力とは何なのか、等の疑問が数多く残る。この反応速度論的なモデルに対して、de Gennes ら [1] は、接触線での粘性散逸が接触線に対する抵抗力の仕事とつり合うとしているモデルを提案しているが、こちらも同様の疑問が残る。加えて、いずれのモデルも接触線の極近傍に異なる物理を持ち込むことで、すべり

## 第1章 緒言

なし境界条件を課した場合の特異点の問題を回避していると言える。本研究のひとつの論点として、図1.2に示すように、MKTやde Gennesのモデルのように動的接触線をエネルギー的な観点からモデリングするならば、まずは、接触線近傍で生じている散逸エネルギーといった、熱流体場の詳細を明らかにするべきだと考えた。

いずれにしても、ここで示したように、既存の動的濡れモデルは、つり合い、すなわち、運動量保存則やエネルギー保存則に基づいたモデルとなっている。分子動力学法でこれらのモデルの成立について議論するためには、動的接触線を有する系、すなわち、動的な流れがある系での保存則を満たすかたちで、応力や熱流束などを定義する方法論が必要となる。

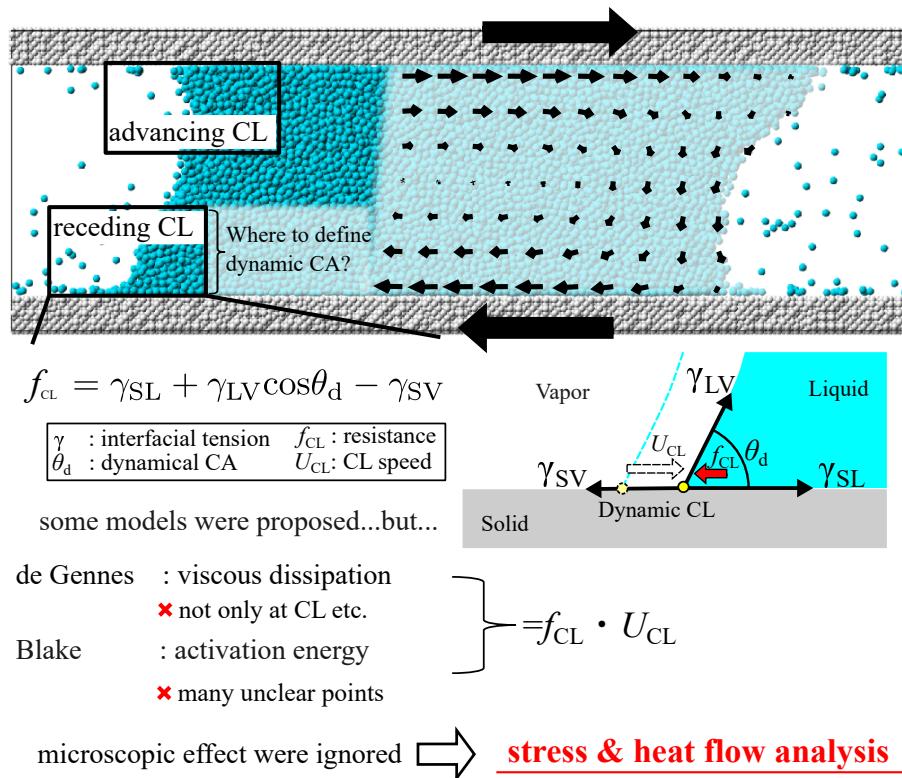


Fig. 1.2 Side view of the molecular simulation system used in the present study and the dynamic wetting models based on the point of view of energy.

## 第1章 緒言

### 動的接触線における力学的モデル

ここでは、接触線のミクロの運動力学を取り扱った例として、Qianら [49] の研究を取り上げる。この研究では、Generalized Navier Boundary Condition (GNBC) と呼ばれる動的に移動する接触線に対するモデルが導入されているが、これは接触線を含まない二相系で提案されている Navier Boundary Condition (NBC) の一般化である。この NBC は固液間で速度すべりを有する場合のモデルであり、次式で表現される。

$$\tau^w = \beta u^{\text{slip}} \quad (1.2)$$

ここで、 $\tau^w$ 、 $\beta$ 、 $u^{\text{slip}}$  はそれぞれ壁面にはたらく単位面積当たりのせん断力、固液摩擦係数、固体に対する液体の相対速度（すべり速度）である。これは、すべり速度  $u^{\text{slip}}$  とすべりによって生じる抵抗力  $\tau^w$  が、比例係数  $\beta$  によって線形関係で結ばれることを意味する。ここで流体が Newton 流体であると仮定し、液体のせん断応力  $\tau$  が固液境界においても粘性係数  $\mu$ 、液体のせん断速度  $\frac{\partial u_x}{\partial z}$  を用いて、

$$\tau = \mu \frac{\partial u_x}{\partial z} \quad (1.3)$$

と表せるとすれば、粘性法則の成立する境界における粘性応力と、壁面にはたらく単位面積当たりのせん断力とが等しくなるため、固液界面における液体に対する力の釣り合いが次式で書ける。

$$\beta u^{\text{slip}} = \mu \frac{\partial u_x}{\partial z} \Big|_{z=z_{\text{boundary}}} \quad (1.4)$$

先行研究 [56] では、液体のせん断速度のオーダーが  $10^9 \text{ s}^{-1}$  程度以下であれば NBC が成立すると報告されている。

Qianら [49] は、これを拡張するかたちで、液体内部の応力が壁面に沿って均一でない一般的な境界における境界条件として、壁面接線方向応力  $\tau_{xx}^d$  を用いて次式の GNBC を提案した。

$$\beta u^{\text{slip}} = \partial_x \int_{z_B}^{z_T} \tau_{xx}^d(x, z) dz + \tau_{zx}^d(x, z_T) \quad (1.5)$$

次に、この GNBC を  $x$  に関して積分することで、図 1.3 に示す接触線を含む検査体積に対する水平方向の力の釣り合いを考える。なお、接触線から充分に離れた界面の境界条件が、NBC とみなせる二相の境界の領域、すなわち固液、固気界面とみなせる領域に、検査面の右面および左面を設定するとする。流体の内部の応力が検査体積に与える力と式 (1.2) の壁面からの摩擦がつり合

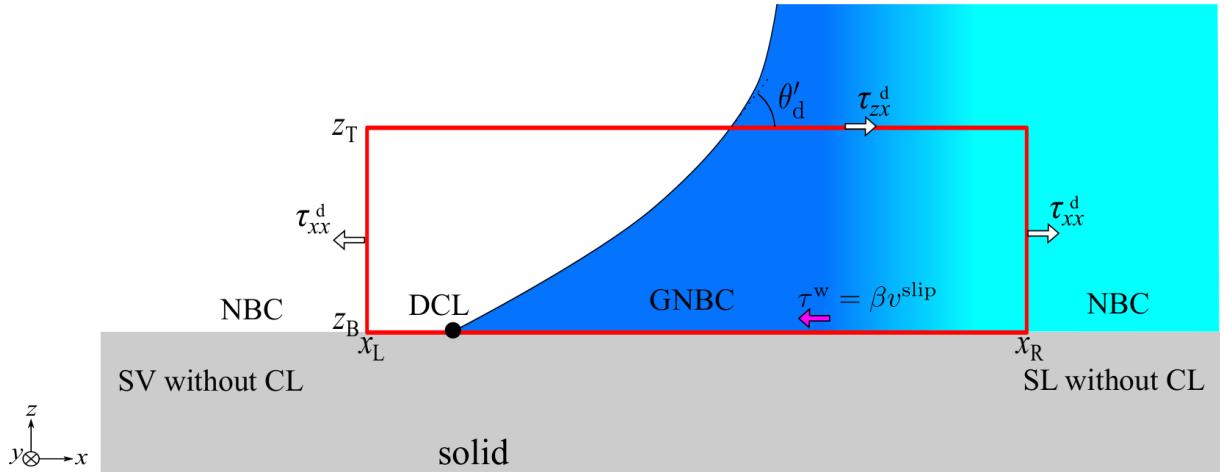


Fig. 1.3 Schematic of force balance on control volume including dynamic contact line (DCL).

うことを考えると、定常状態において、移流の影響が無視できる程度に小さいならば、次式が成立する。

$$\int_{x_L}^{x_R} \beta u^{\text{slip}} dx = \int_{z_B}^{z_T} -\tau_{xx}^d(x_L, z) dz + \int_{z_B}^{z_T} \tau_{xx}^d(x_R, z) dz + \int_{x_L}^{x_R} \tau_{zx}^d(x, z_T) dx \quad (1.6)$$

ただし、 $\beta$  及び  $u^{\text{slip}}$  は  $x$  に関する関数となっていることに注意が必要である。

次にせん断応力  $\tau_{zx}^d(x, z)$  を気液界面張力による Young 応力  $\tau_{zx}^Y(x, z)$  と粘性応力  $\tau_{zx}^V(x, z)$  の和で次式のように表されるとする。

$$\tau_{zx}^d(x, z) = \tau_{zx}^Y(x, z) + \tau_{zx}^V(x, z) \quad (1.7)$$

ここで二次元に一般化した粘性応力  $\tau_{zx}^V(x, z)$  は速度勾配テンソルによって

$$\tau_{zx}^V(x, z) = \mu \left( \frac{\partial u_x(x, z)}{\partial z} + \frac{\partial u_z(x, z)}{\partial x} \right) \quad (1.8)$$

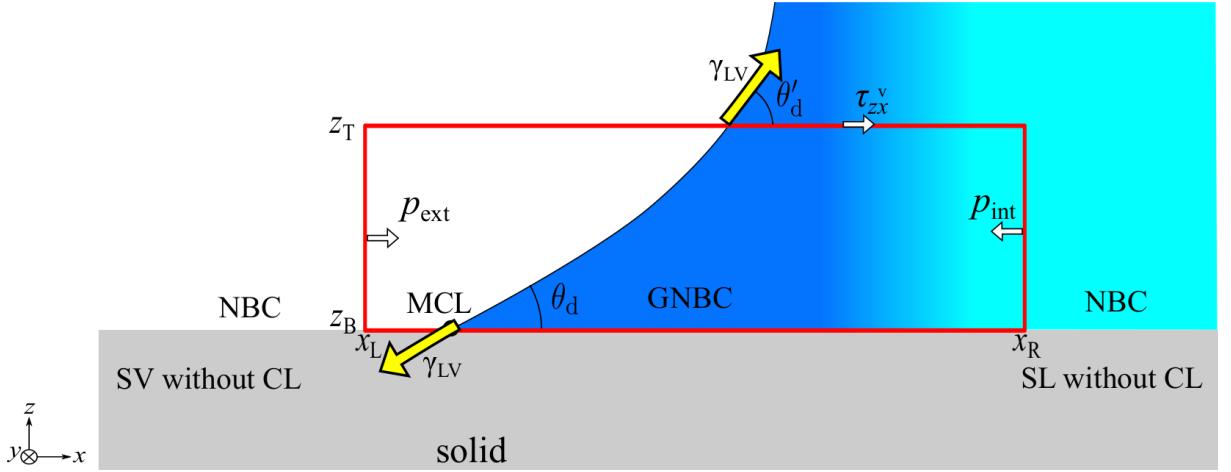


Fig. 1.4 Schematic of macroscopic force balance on control volume including dynamic contact line.

と表されるとする。この式を式(1.6)に代入し、付録Aの式(A.19)と同様に整理すると

$$\begin{aligned}
 & \int_{x_L}^{x_R} \beta u^{\text{slip}} dx \\
 &= -(\gamma_{\text{SV}}^d - \gamma_{\text{S0}}) + (\gamma_{\text{SL}}^d - \gamma_{\text{S0}}) + \gamma_{\text{LV}} \cos \theta'_d - (p_{\text{int}} - p_{\text{ext}})(z_T - z_B) + \int_{x_L}^{x_R} \tau_{zx}^v(x, z_T) dx \\
 &= -\gamma_{\text{SV}}^d + \gamma_{\text{SL}}^d + \gamma_{\text{LV}} \cos \theta'_d - (p_{\text{int}} - p_{\text{ext}})(z_T - z_B) + \int_{x_L}^{x_R} \tau_{zx}^v(x, z_T) dx
 \end{aligned} \quad (1.9)$$

と、積分形で書ける。ここで付録Aの式(A.13), (A.14)のBakkerの式を動的界面に拡張し、それにより算出される動的界面の界面張力を各々 $\gamma_{\text{SL}}^d$ ,  $\gamma_{\text{SV}}^d$ とした。また、 $\theta'_d$ は検査面上面における気液界面の接触角である。上式は、検査体積に対する固液・固気・気液界面張力とLaplace圧が固液摩擦と検査面上面での粘性応力の差とつり合うことを意味する。Qianらはここで接触線に対して、固体壁面の影響を受けないとしたマクロの釣り合い式を立て、気液界面を外挿することで固体壁面上での接触角 $\theta_d$ を見積もった。具体的には図1.4に示す通り、検査体積に対して粘性応力とLaplace圧と気液界面張力のみはたらくとして、式(1.9)右辺の第3項以降を次式のように与えた。

$$\gamma_{\text{LV}} \cos \theta'_d - (p_{\text{int}} - p_{\text{ext}})(z_T - z_B) + \int_{x_L}^{x_R} \tau_{zx}^v(x, z_T) dx = \gamma_{\text{LV}} \cos \theta_d + \int_{x_L}^{x_R} \tau_{zx}^v(x, z_B) dx \quad (1.10)$$

## 第1章 緒言

さらに、NBCにおける $\gamma_{SL}^d$ ,  $\gamma_{SV}^d$ が静止平衡系の $\gamma_{SL}$ ,  $\gamma_{SV}$ と一致するとして整理すると

$$\int_{x_L}^{x_R} \beta u^{\text{slip}} dx - \int_{x_L}^{x_R} \tau_{zx}^v(x, z_B) dx = \gamma_{SL} - \gamma_{SV} + \gamma_{LV} \cos \theta_d \quad (1.11)$$

となる。この式(1.11)にYoungの式(A.21)を代入することで、次式の固液摩擦と粘性応力と静的接触角 $\theta_s$ と動的接触角 $\theta_d$ の関係を導いた。

$$\int_{x_L}^{x_R} \beta u^{\text{slip}} dx - \int_{x_L}^{x_R} \tau_{zx}^v(x, z_B) dx = \gamma_{LV} (\cos \theta_d - \cos \theta_s) \quad (1.12)$$

### de Gennes のモデル

動的接触線に作用する固体からの摩擦力と流体内部の粘性応力の合力を、動的接触線に対する抵抗力 $f_{CL}$ と表現すれば、式(1.11)は

$$f_{CL} = \gamma_{SL} - \gamma_{SV} + \gamma_{LV} \cos \theta_d \quad (1.13)$$

と表すことができる。

マクロスケールにおいては、de Gennes [1] によって、動的接触角が非常に小さい条件( $\theta_d \ll 1$ )における濡れ広がり挙動を再現するようなモデルが提案されている。このモデルでは、液体部が完全なくさび形で濡れ広がり、その際の液体内部の粘性散逸と速度 $U_{CL}$ で移動する動的接触線に対する抵抗力 $f_{CL}$ による仕事 $f_{CL} U_{CL}$ が等しくなると仮定している。まず、 $\theta_d \ll 1$ としているため液体部は接触線近傍では十分に薄い液膜であり、液膜の厚み $z_s$ が接触線からの距離 $x$ としたときに

$$z_s = x \tan \theta_d \quad (1.14)$$

で表されるとする。ここで、壁面接線方向にのみ速度成分を持つとみなすと、液体中の速度分布は二次関数で与えられる。その際、気液界面では粘性応力がはたらかない、すなわち $z = z_s$ で速度勾配がゼロ、固体壁面ではすべりがない、すなわち $z = 0$ で速度ゼロという境界条件を設定すると、速度分布は次式で表される。

$$u(x, z) = \frac{3U_{CL}}{2z_s^2} z(z - 2z_s) \quad (1.15)$$

## 第1章 緒言

なお、ここで液体部の平均速度が接触線の移動速度  $U_{\text{CL}}$  と一致するとした。さて、液体内部で生じる粘性発熱は粘性係数を  $\mu$  として次式が成り立つとする。

$$\int_a^L dx \int_0^{z_s} dz \mu \left( \frac{\partial u(x, z)}{\partial z} \right)^2 = \frac{3\mu l U_{\text{CL}}^2}{\tan \theta_d} \quad (1.16)$$

すべりなしの境界条件を課した際には、動的接触線でその速度勾配が発散する、すなわち特異点を持つという問題があるが、このモデルでは接触線近傍は積分範囲から除外しており、 $x$  の積分範囲下端の  $a$  は分子サイズを、上端  $L$  は現在取り扱っている液滴サイズを意味し、 $l$  は

$$l \equiv \int_a^L dx \frac{1}{x} = \ln \left( \frac{L}{a} \right) \quad (1.17)$$

で定義される無次元係数である [57, 58]。さて、 $\theta_d \ll 1$  より、 $\tan \theta_d \sim \theta_d$  と出来るので、式 (1.16) の粘性発熱と動的接触線に対する界面張力の合力による仕事、すなわち抵抗力  $f_{\text{CL}}$  による仕事の逆符号  $-f_{\text{CL}} U_{\text{CL}}$  が等しくなるとすると、

$$-f_{\text{CL}} U_{\text{CL}} = \frac{3\mu l U_{\text{CL}}^2}{\theta_d} \quad (1.18)$$

となり、これに式 (1.13), (1.1) を代入することで次式の濡れ広がり速度  $U_{\text{CL}}$  と動的接触角  $\theta_d$  の関係式が得られる。

$$U_{\text{CL}} = \frac{\gamma_{\text{LV}}}{6\mu l} \theta_d (\theta_d^2 - \theta_s^2) \quad (1.19)$$

なお、 $\theta_d \ll 1$  より  $\cos \theta_d \sim 1 - \frac{\theta_d^2}{2}$  と、同様に静的接触角についても  $\theta_s \ll 1$  として、 $\cos \theta_s \sim 1 - \frac{\theta_s^2}{2}$  とした。これは Hoffmann の実験 [59] で得られる結果を良く再現する。

### Molecular Kinetic Theory

Blake ら [46] は、固体壁面上にはポテンシャル的に安定な吸着サイトが無数に存在し、そのような吸着サイトから別の吸着サイトへ分子がジャンプすることによって、接触線の移動が生じるとする化学的かつ微視的なモデルである Molecular Kinetic Theory (MKT) を提案した。まず、吸着サイトと吸着サイトの距離を  $\lambda$ 、接触線が前進する方向の分子のジャンプの頻度を  $k^+$ 、後退方向側のものを  $k^-$  とする。この理論では、正味の分子ジャンプ頻度を  $k_{\text{net}} = k^+ - k^-$  として、分

## 第1章 緒言

子の平均速度, すなわち接触線の速度  $U_{\text{CL}}$  を次式で定義する.

$$U_{\text{CL}} = k_{\text{net}} \lambda = (k^+ - k^-) \lambda \quad (1.20)$$

ここでマクロには接触線が静止している, すなわち  $U_{\text{CL}} = 0$  の場合であっても, 実際には熱ゆらぎがあるため, 分子はひとつの吸着サイトで静止しているのではなく, それらの間を頻度  $k^+ = k^- = k_W^0$  でジャンプするような運動をしていて, 正味の分子の移動量はゼロ, すなわち  $k_{\text{net}} = 0$  となり, マクロには接触線は静的な状態に保たれる. 一方, 動的濡れ過程においては, 接触線にはたらく力によってそのつり合いが崩れ, 気相側もしくは液相側に移動する分子が多くなり, 結果として接觸線が前進または後退する. さて,  $k^+$ ,  $k^-$  は絶対反応速度論によりそれぞれ,

$$k^+ = \frac{k_B T}{h} \frac{Z^*}{Z^+} \exp\left(\frac{-\epsilon^+}{k_B T}\right) \quad (1.21)$$

$$k^- = \frac{k_B T}{h} \frac{Z^*}{Z^-} \exp\left(\frac{-\epsilon^-}{k_B T}\right) \quad (1.22)$$

で与えられる. なお,  $\epsilon^+$ ,  $\epsilon^-$  は各過程で必要となる活性化エネルギー,  $Z^*$  は活性化状態での分配関数,  $Z^+$ ,  $Z^-$  は各々の過程の反応前の分配関数を表し,  $h$ ,  $k_B$ ,  $T$  は各々プランク定数, ボルツマン定数, 温度である. 上述の通り静的接觸線において正味の頻度は  $k_{\text{net}} = 0$  となるため,  $k^+ = k^- = k_W^0$  の関係を用いて

$$k_W^0 = \frac{k_B T}{h} \frac{Z^*}{Z^+} \exp\left(\frac{-\epsilon^+}{k_B T}\right) \quad (1.23)$$

$$= \frac{k_B T}{h} \frac{Z^*}{Z^-} \exp\left(\frac{-\epsilon^-}{k_B T}\right) \quad (1.24)$$

となる. ここで, 動的接觸線にはたらく抵抗力の単位移動距離, 単位接觸線長さ, 単位時間あたりの仕事  $W = \gamma_{\text{LV}} (\cos\theta_d - \cos\theta_s)$  が系に加わることで, 分子のジャンプ頻度  $k^+$ ,  $k^-$  は次式に変化する.

$$k^+ = \frac{k_B T}{h} \frac{Z^*}{Z^+} \exp\left(\frac{W/\Delta n - \epsilon^+}{k_B T}\right) \quad (1.25)$$

$$k^- = \frac{k_B T}{h} \frac{Z^*}{Z^-} \exp\left(\frac{-W/\Delta n - \epsilon^-}{k_B T}\right) \quad (1.26)$$

## 第1章 緒言

なお、 $\Delta n$  は接触線領域に存在する壁面上の安定な位置の単位面積あたりの数を表し、式(1.24)を代入すると、接触線の速度は

$$\begin{aligned}
 U_{\text{CL}} &= k_{\text{net}}\lambda = (k^+ - k^-)\lambda \\
 &= k_W^0 \lambda \exp\left(\frac{W/\Delta n}{k_B T}\right) - k_W^0 \lambda \exp\left(-\frac{W/\Delta n}{k_B T}\right) \\
 &= k_W^0 \lambda \sinh\left(\frac{W/\Delta n}{k_B T}\right) \\
 &= k_W^0 \lambda \sinh\left(\frac{\gamma_{\text{LV}}(\cos\theta_s - \cos\theta_d)}{\Delta n k_B T}\right)
 \end{aligned} \tag{1.27}$$

と書ける。MKTでは、結局は、動的接触線にはたらく抵抗力の仕事が、接触線が移動する際の分子のジャンプに必要なエネルギーとつり合うと解釈できる。

### 1.1.4 分子動力学法における局所の応力について

一般的に、微視的(ミクロ)な分子は連続体を取り扱う巨視的観点とは異なり各々速度を有しており、局所平衡を仮定すればそれらの平均値および分散が各々巨視的な速度  $\mathbf{u}$  および温度に対応する。速度分布関数(VDF)の時間発展に関する Boltzmann 方程式を取り扱う分子気体力学では、巨視的な速度に対する相対的な分子速度で応力や熱流束を定義する。これはすなわち、例えば応力については、全運動量流束を巨視的な移流の項と応力の項に分離していることになっている。MDによる解析の確立以前に、Irving と Kirkwood (IK) [60] は、位相空間上の分布関数の時間発展を記述した Liouville の定理に基づき、分子間相互作用力に支配される微視的な分子をデルタ関数で表現することで、分子運動に寄与する項と分子間相互作用力に寄与する項のふたつからなる局所の点の応力を、Taylor 展開の形式で定義した。

MD の解析の確立後には [61, 62]、この IK の応力を時間および空間に対して平均化したものは、均一なバルク系の圧力(応力の逆符号)の計算に用いられるビリアル定理によるものと一致することが示された。さて、MD 計算における局所的な応力については、Tsai [63] が準一次元系内の平面に作用する平均応力の算出方法を提案し、さらに Thompson ら [64] はこの手法を拡張し球状の液滴の表面張力の解析を行った。これらのどちらの場合でも、巨視的には静止した系で MD 計算中に検査面や球面を通過する分子の移動による運動量流束や分子間相互作用力を積分することで局所の応力を定義している。このような面上で応力を定義する手法は検査面の方法(Method-of-Plane, MoP) [65] や Hardy 応力 [66] と呼ばれ、準一次元の平衡 MD では、任意の検査体積に対してこれにより求めた応力は力のつり合いの関係を満たす、すなわち運動量保存則を満たす。さらにこの MoP は準二次元系においても、静止平衡系ならば運動量保存則に整合するかたちで定義でき、例えば付録 A のような液滴の接触線を含む検査体積に対する運動量保存則から、ナノスケールの静的濡れ現象の解析が可能となる [36]。この面上で応力を定義する MoP に対して、体積平均の方法(VA) [67] でも局所の応力を定義することができる [67–75]。しかし VA では検査体積の表面を通過する流束が原理的に計算できないため、VA による応力は一般的には連続体の保存則に整合しないが、界面張力を求める際の応力の積分を直接計算することが可能であるという利点もある [3, 34, 35, 39, 69, 74, 76]。

さて、連続体の保存則に基づいた解析を行うためには、面上で流束を定義する MoP が有用であるが、巨視的に流れのある系( $\mathbf{u} \neq 0$ )においては、検査体積の表面の局所の流速  $\mathbf{u}$  を定義する必要があり、それにより初めて連続体の保存則に整合するかたちで応力や熱流束などが定義できる。

## 第1章 緒言

つまりは、例えば動的接触線を有する準二次元系などの複雑な流れのある系で連続体の保存則に基づいた解析を行う際には、局所の巨視的(マクロ)な量を有限の面積の検査面上で定義する必要があるということである。

### 1.2 研究目的

静的濡れについては流れ場が誘起されないため、接触線を含む検査体積に対する力のつり合いは Young の式に帰結することが示されている。それに対して動的濡れについては、対応するものとして、動的接触線近傍に誘起される流れ場によって粘性応力と流体と固体の間で摩擦力が生じ、それらが各界面張力とつり合うという力学的モデルである Qian のモデルが提案されている。すなわち、動的接触線近傍に誘起される壁面からの摩擦力と粘性応力によって前進・後退の動的接触角の差異を引き起こしていると考えられている。この力学的なアプローチ以外に、エネルギー的な観点から提案された動的濡れ現象のモデルもいくつかあるが、それらはミクロな効果を、保存則の観点から詳細に考慮したものというよりは、むしろ、現象論的なものと考えられる。

そこで、本研究では、図 1.2 上部に示すような計算系を用いて、動的接触線近傍に誘起される応力分布や熱流束分布を MD で計算することで、既存の動的濡れモデルを連続体の支配方程式の境界条件として与えることや、本来はミクросケールの効果を含む動的濡れ現象を境界条件として取り扱うことの妥当性について議論する。その際の応力や熱流束の分布を計算する際には、連続体の各種保存則と整合するかたちで検査面上で各種物理量を定義する必要があるので、静止平衡系で検査面上で応力を計算する手法の検査面の方法(Method-of-Plane)を速度分布関数を用いて拡張し、巨視的な流れ場を有する系内部の局所の検査面で応力や熱流束を計算する手法を確立する。

### 1.3 本論文の構成

本論文は本章を含む全六章から成る。第二章では本研究で用いる分子動力学法について説明し、第三章では分子動力学計算系において熱流体場、すなわち有限の面積の検査面上の密度・速度・応力・熱流束を算出する方法を導出し、第四章でその妥当性を簡単な準一次元定常の Couette 流系で検証する。第五章では定常な動的接触線を有する準二次元系の熱流体場を算出し、動的接触線近傍で誘起される発熱・吸熱現象を解明する。

# 第 2 章 分子動力学法

## 2.1 運動方程式と数値積分法

分子動力学法は、系を構成する分子の運動方程式を時間について離散化し、数値的に解くことで分子の運動を追跡していく方法である。本研究では、流体分子として用いたアルゴン分子、および壁面原子はいずれも回転の自由度を持たない質点として扱い、Newton の運動方程式により運動を表した。分子  $i$  ( $= 1, 2, \dots, N$ ) の重心の位置ベクトルを  $\mathbf{r}^i$ 、分子  $i$  に作用する力を  $\mathbf{F}_i$  とする、Newton の運動方程式は次のように書ける。

$$m_i \frac{d^2 \mathbf{r}^i}{dt^2} = \mathbf{F}_i \quad (2.1)$$

ここで、 $m_i$  は分子  $i$  の質量、 $t$  は時刻である。 $\mathbf{F}_i$  には分子間の相互作用によって生じる力や、重力のように物体力として加わる力などが全て含まれる。これらの力が  $\mathbf{r}^i$  を変数とするポテンシャル関数  $\Phi(\mathbf{r}^1, \mathbf{r}^2, \dots, \mathbf{r}^N)$  のみから導かれるとして、 $\mathbf{F}_i, \mathbf{r}^i$  の  $\alpha$  ( $= x, y, z$ ) 方向成分をそれぞれ  $F_{i\alpha}, r_\alpha^i$  と書くと

$$F_{i\alpha} = -\frac{\partial \Phi}{\partial r_\alpha^i} \quad (2.2)$$

で表される。全分子について式 (2.2) を数値的に積分することにより、時刻  $t$  における分子の位置  $\mathbf{r}^i$  を計算する。本研究では、数値積分のアルゴリズムとして、運動方程式の差分展開に以下の速度 Verlet 法 [77] を用いた。

$$\mathbf{r}^i(t + \Delta t) = \mathbf{r}^i(t) + \Delta t \left[ \mathbf{v}^i(t) + \frac{\mathbf{F}_i(t)}{2m_i} \Delta t \right] \quad (2.3)$$

$$\mathbf{v}^i(t + \Delta t) = \mathbf{v}^i(t) + \Delta t \cdot \frac{\mathbf{F}_i(t) + \mathbf{F}_i(t + \Delta t)}{2m_i} \quad (2.4)$$

ただし、 $\Delta t$  は時間刻みであり、 $\mathbf{v}^i$  は分子  $i$  の速度ベクトルであり、本研究では時間刻みは  $\Delta t=5$  fs とした。速度 Verlet 法では時刻  $t$  における分子の位置  $\mathbf{r}^i(t)$ 、速度  $\mathbf{v}^i(t)$ 、力  $\mathbf{F}_i(t)$  を式 (2.3) に代

## 第 2 章 分子動力学法

入し, 時刻  $t + \Delta t$  における分子の位置  $\mathbf{r}_i(t + \Delta t)$  を求める. その新しい分子の位置  $\mathbf{r}^i(t + \Delta t)$  を式 (2.2) に代入し力  $\mathbf{F}_i(t + \Delta t)$  を求めて, 式 (2.4) より時刻  $t + \Delta t$  の速度  $\mathbf{v}^i(t + \Delta t)$  を求める.

## 2.2 分子モデルおよびポテンシャル関数

分子動力学法において、相互作用ポテンシャル関数は計算の良否に大きく関係しており、様々な物質や構造について提案されている。本研究では、接触線の物理的な描像を明らかにするために、流体分子間、および流体-壁面原子間のポテンシャル関数として単純流体間の van der Waals 力を表現するのに広く用いられている Lennard-Jones (L-J) ポテンシャルを用いた。また、壁面原子間のポテンシャル関数には簡潔なモデルとして harmonic ポテンシャルを用いた。

### 2.2.1 流体分子のモデル

本研究では、单原子分子であるアルゴン分子を模擬した流体分子を質点として取り扱う。またその分子間の相互作用は式 (2.5) に示す、質点  $i, j$  間の距離  $r_{ij}$  の関数となる L-J ポテンシャル  $\Phi_{\text{L-J}}$  に後に述べる補正項を加えたものを用いた。

$$\Phi_{\text{L-J}}(r_{ij}) = 4\varepsilon_{ij} \left[ \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad (2.5)$$

ここで、 $\sigma_{ij}$  は  $\Phi_{\text{L-J}}$  がゼロになる分子間距離、 $\varepsilon_{ij}$  は L-J ポテンシャル曲線の井戸の深さを表す。流体分子 (アルゴン分子) の質量も含めた各パラメータを表 2.1 に示す。なお、 $\sigma_{ij}, \varepsilon_{ij}$  の値を適切に無次元化することで、計算結果をアルゴンに限らず L-J 分子系の振る舞いとして一般化することが可能である。

なお本研究では 2.4.1 項に示す通り、式 (2.5) の L-J ポテンシャルにカットオフを含めた式 (2.19) を、相互作用ポテンシャルとした。

Table 2.1 Mass and potential parameters for argon molecules.

$m_f$ [kg]	$\sigma_{f-f}$ [nm]	$\varepsilon_{f-f}$ [J]
$6.642 \times 10^{-26}$	0.340	$1.67 \times 10^{-21}$

### 2.2.2 壁面原子のモデル

固体壁面には最近接原子間のみに、次式で表される harmonic ポテンシャル  $\Phi_h$  を仮定した。

$$\Phi_h(r_{ij}) = \frac{1}{2}k(r_{ij} - r_0)^2 \quad (2.6)$$

ここで、 $k$  はバネ定数、 $r_0$  は最近接原子間距離を表す。なお本研究では白金原子を模したものを壁面原子と仮定しており、壁面原子の質量も含めた各パラメータには白金のものを参考に表 2.2 に示すものを用いた。

Table 2.2 Mass and potential parameters for wall molecules.

$m_{\text{wall}}$ [kg]	$k$ [N/m]	$r_0$ [nm]
$3.239 \times 10^{-25}$	46.8	0.277

本研究では壁面原子の結晶構造に面心立方格子構造 (fcc) を用いて、(100) 面、(001) 面が各々  $x$  軸、 $z$  軸方向を向くように配置した。また 2.3.1 項で述べる通り、壁面原子のうち再外層となる層の原子の相対位置を固定し、再外層から 2 層目のみに Langevin 熱浴法による温度制御を行った。

### 2.2.3 流体分子と壁面分子間の相互作用

流体分子と壁面原子の間には、式 (2.5) で表される L-J ポテンシャルによる相互作用がはたらくと仮定した。ただし、L-J ポテンシャルパラメータ  $\sigma_{f-w}$  については、Lorentz-Berthelot 混合則 [78] に従って決定した。この混合則では、L-J ポテンシャルで表現される二つの質点 A, B について、同種類の質点間、すなわち A 同士、B 同士の L-J パラメータ  $\sigma, \varepsilon$  がそれぞれ  $\sigma_{AA}, \varepsilon_{AA}, \sigma_{BB}, \varepsilon_{BB}$  で表されるとすると、A, B 間の  $\sigma_{AB}, \varepsilon_{AB}$  は経験的に

$$\sigma_{AB} = \frac{1}{2}(\sigma_{AA} + \sigma_{BB}) \quad (2.7)$$

$$\varepsilon_{AB} = \sqrt{\varepsilon_{AA} \varepsilon_{BB}} \quad (2.8)$$

で与えられる。本研究では壁面分子の  $\sigma_{w-w}, \varepsilon_{w-w}$  を表 2.3 に示す値とした。なお  $\sigma_{w-w}$  は白金の van der Waals 直径とした。また L-J ポテンシャルパラメータ  $\varepsilon_{f-w}$  は、式 (2.8) により得られる基

## 第 2 章 分子動力学法

準値  $\varepsilon_{f-w}^0$  に  $\eta$  を乗じて、次のように定めた.

$$\varepsilon_{f-w} = \eta \varepsilon_{f-w}^0 \quad (2.9)$$

$$\varepsilon_{f-w}^0 = \sqrt{\varepsilon_{f-f} \varepsilon_{w-w}} \quad (2.10)$$

このパラメータ  $\eta$  の値を設定することで、平衡状態での接触角の操作ができるが [36]、本研究では  $\eta = 0.5$  で固定した。この値を用いたとき、温度が 85 K で静止平衡状態にある壁面上のアルゴン液滴の接触角は約 57° となる。

Table 2.3 L-J potential parameters for wall atoms to determine the inter-molecular interaction parameters based on the Lorentz-Berthelot mixing rules.

$\sigma_{w-w}$ [nm]	$\varepsilon_{w-w}$ [J]
0.350	$1.00 \times 10^{-21}$

## 2.3 溫度

分子動力学法において温度  $T$  は統計力学的に定義される。系全体の並進運動を除いた自由度  $\nu$  の系における運動エネルギーの総和を  $E_K$  とするとき、温度  $T$  は、Boltzmann 定数  $k_B$  ( $= 1.38066 \times 10^{-23} \text{ J/K}$ ) を用いて、

$$\frac{1}{2}\nu k_B T = E_K \quad (2.11)$$

で表され、平衡状態では平均的に自由度毎に均等に運動エネルギーが分配される。例えば系が質量  $m$  の単原子分子で構成され、さらに全方向に周期境界条件が課される場合、分子  $i$  の重心の速度を  $\mathbf{v}^i$ 、分子の総数を  $N$  とすると、並進運動による運動エネルギー  $E_K$  は次のようにになる。

$$E_K = \frac{1}{2} \left\langle \sum_{i=1}^N m|\mathbf{v}^i - \bar{\mathbf{v}}|^2 \right\rangle \quad (2.12)$$

ただし、 $\langle \rangle$  はアンサンブル平均を意味し  $\bar{\mathbf{v}}$  は系全体の並進速度で、

$$\bar{\mathbf{v}} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \mathbf{v}^i \quad (2.13)$$

で与えられる。ここで、分子 1 個あたりの並進の自由度は 3 なので、全体の並進を除いた自由度  $\nu$  は  $3N - 3$  となり、並進運動に基づく温度  $T$  は次式で与えられる。

$$T = \frac{2}{3(N-1)k_B} E_K = \frac{1}{3(N-1)k_B} \left\langle \sum_{i=1}^N m|\mathbf{v}^i - \bar{\mathbf{v}}|^2 \right\rangle \quad (2.14)$$

以下では本研究で用いたシミュレーションにおける、温度の制御方法について述べる。

### 2.3.1 Langevin 方程式と Langevin 熱浴法

壁面を用いて温度制御をする方法として Langevin 熱浴法 [79] がある。質量  $m$  の分子の 1 次元の運動について、分子にはたらく力を  $F_{\text{total}}$  とすると、運動方程式は

$$m \frac{d\mathbf{v}}{dt} = F_{\text{total}}(t) \quad (2.15)$$

となる。本来であれば  $F_{\text{total}}$  はほかの分子との相互作用で記述されるが、ここでは粗視化して考え、 $F_{\text{total}}$  は分子の速度に比例する抵抗力  $-\alpha_d v(t)$  と周囲の分子との衝突に起因するランダム力

## 第 2 章 分子動力学法

$R(t)$  からなるとする. ここで  $\alpha_d$  は摩擦係数である. また,  $R(t)$  は分子の位置, 速度と相関がないものとする. このとき運動方程式は

$$m \frac{dv}{dt} = -\alpha_d v + R(t) \quad (2.16)$$

となる. これを Langevin 方程式と呼ぶ.

ここで, 次のような標準偏差  $\sigma_R$  に従う値をランダム力  $R(t)$  とすると, 温度  $T_{\text{set}}$  の熱浴が表現できる.

$$\sigma_R^2 = \frac{2\alpha_d k_B T_{\text{set}}}{\Delta t} \quad (2.17)$$

なお, 分母に MD の時間刻み  $\Delta t$  があるが, これにより, 無限小の時間間隔で与えられたランダム力の力積と, 時間刻み  $\Delta t$  の間に一定のランダム力が与えられたときの力積が等しくなる. また摩擦係数  $\alpha_d$  は白金の Debye 温度  $T_D$  を用いると,

$$\alpha_d = \frac{\pi m k_B T_D}{6\hbar} \quad (2.18)$$

と表せ [80], 設定が必要なパラメーターは  $T_D$  だけとなる. ここで  $\hbar$  は換算 Planck 定数で,  $\pi$  は円周率である.

本研究では, 図 2.1 のように多層の固体壁面に対し, 最下層の壁面原子を座標系に固定し, 下から 2 層目の原子に対して Langevin 熱浴法による温度制御を行いランダム力と速度に比例した抵抗を与えた. また,  $T_D$  の値として白金の Debye 温度 240 K を用いた [81].

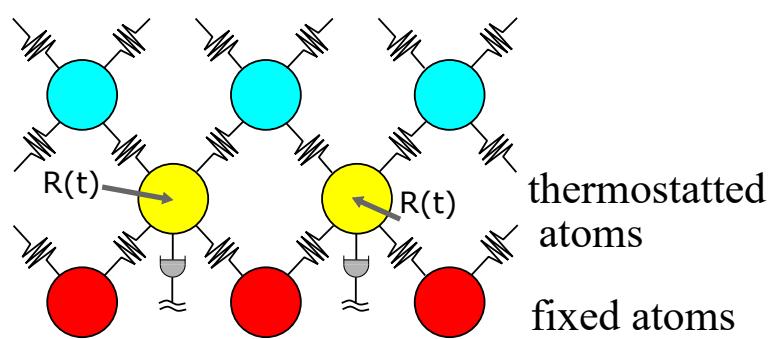


Fig. 2.1 Temperature control of solid wall with the Langevin method.

## 2.4 計算の高速化

### 2.4.1 カットオフ

L-J ポテンシャルは、相互作用が分子間距離の増加に対して  $-6$  乗で急激に減少し、L-J パラメータ  $\sigma_{ij}$  の 3 倍程度では無視できるほどに小さくなる。そこで本研究では、計算時間の短縮のため、分子間距離がある一定のカットオフ距離  $r_c$  以上となった場合に分子間相互作用をゼロにするカットオフを導入した。これにより生じるポテンシャル関数とその勾配の不連続を補正するため、カットオフ距離  $r_c$  の位置でポテンシャルエネルギーとその勾配がゼロになるように二次の補正項を加えると、式(2.5)で表される L-J ポテンシャルは次のようになる。

$$\begin{aligned}\Phi_{\text{L-J}}(r_{ij}) = & 4\epsilon_{ij} \Theta(r_c - r_{ij}) \left\{ \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right. \\ & \left. + \left[ 6 \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_c} \right)^{12} - 3 \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_c} \right)^6 \right] \left( \frac{r_{ij}}{r_c} \right)^2 - \left[ 7 \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_c} \right)^{12} - 4 \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_c} \right)^6 \right] \right\} \quad (2.19)\end{aligned}$$

ここで、 $\Theta(r)$  は次式で表される Heaviside の階段関数であり、式(2.19)においては、 $r_{ij} > r_c$  で相互作用が 0 となる。

$$\Theta(r) = \begin{cases} 0, & r < 0 \\ 1, & r \geq 0 \end{cases} \quad (2.20)$$

なお、本研究ではカットオフ距離は L-J ポテンシャルパラメータ  $\sigma_{ij}$  を用いて次のように定めた。

$$r_c = 3.5 \times \sigma_{ij} \quad (2.21)$$

### 2.4.2 Book-Keeping 法

2.4.1 項で述べたカットオフを導入しても、1 ステップ毎にすべての粒子間距離を計算して相互作用の有無を判断していると、それだけで計算時間を浪費する。そこで本研究では粒子登録法(book-keeping method) [78] を用いて計算時間の短縮を行った。この方法は、図 2.2 のように、カットオフ距離  $r_c$  の外側に一定幅  $r_{\text{mar}}$  の領域を設け、最初に  $r_c + r_{\text{mar}}$  の領域内で粒子間相互作用の候補を示す粒子対のリストを作成し、このリストにあるものについてのみカットオフ距離  $r_c$  で相互作用の計算を行うというものである。ただし、図 2.2 に示すように、計算の進行にともない、リストに無い粒子対間の距離が  $r_c$  より小さくなると不都合が生じる。そのため、リストを作成した時点からの各粒子の移動量を計算し、その最大値が  $r_{\text{mar}}/2$  を超えた場合にリストの更新を行うようにした。なお、本研究では  $r_{\text{mar}} = 0.5 \text{ nm}$  として計算を行った。

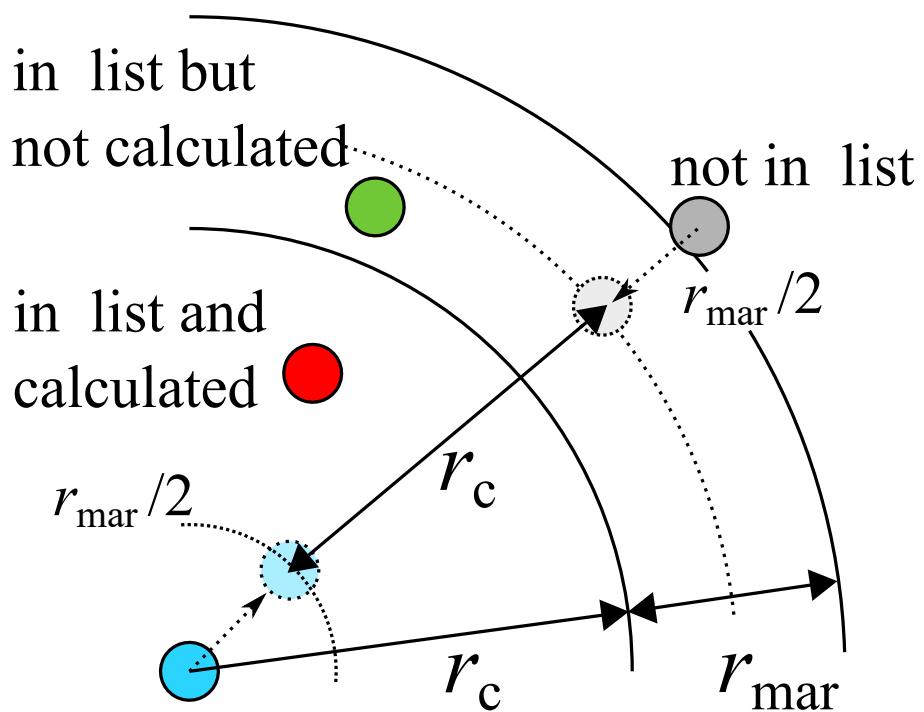


Fig. 2.2 Concept of the book-keeping method.

## 2.5 境界条件

液体のマクロ的な性質について調べるために分子シミュレーションを行う場合は、できるだけ多数の分子を扱うのが望ましいが、実際には計算機性能の制約から取り扱うことのできる分子の数に限りがある。そこで分子動力学法では、一部の領域（セル）についてのみ計算を行い、セルと外部の境界面には適当な境界条件を与えることによって、限られた分子数で系を表現する。以下では、本研究で使用する周期境界条件について述べる。

### 2.5.1 周期境界条件

基本セルと呼ばれる計算領域の周りに、基本セルと全く同じ構造のイメージセルと呼ばれる仮想領域が周期的に繰り返されるような境界条件を、周期境界条件という。図 2.3 に、二次元の場合における周期境界条件の概略を示す。運動方程式は基本セル内の分子について解くが、分子にはたらく力や相互作用のエネルギーを計算する際には、周辺のイメージセルにある分子からの影響も考慮する。ただし、ポテンシャルに対してカットオフを導入する場合、異なるセル内の同一分子からの相互作用の重複をさけるために、セルの一辺はカットオフ距離の 2 倍の  $2r_c$  より長く設定する必要がある。また周期境界条件を用いることで、界面の無いバルク系や、準一次元、準二次元系などを容易に模擬することができる。

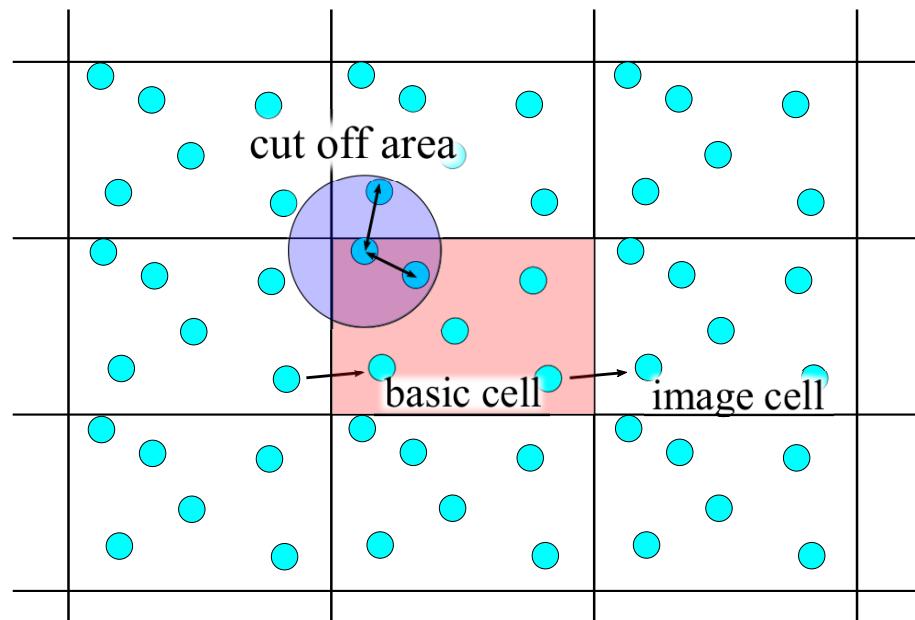


Fig. 2.3 Schematic of periodic boundary condition.

# 第3章 热流体場の算出方法

分子動力学法 (MD) で巨視的な流れ場を解析する際, 瞬間的には, 連続体ではなく離散的に存在する分子の微視的 (ミクロ) なふるまいを平均化する必要がある. また, 平均化することで得られる巨視的 (マクロ) な流れ場において, 応力テンソルや熱流束の分布が重要な役割を担う. 例えれば連続体を仮定する流体力学では, 構成方程式によって応力テンソルが決定され, 流体の局所の加速度は, その応力の勾配を含むかたちで決定される. これに対して MD で取り扱うミクロな系では, 分子の動きは分子間相互作用力によって決定され, 応力テンソルや熱流束は分子の動きと分子間相互作用力により定義される. 本章では, マクロの流体力学で用いられる保存則すなわち, 連続体の保存則に矛盾しない形で, 分子動力学解析において応力や熱流束を定義する手法を提案する.

## 3.1 連続体の保存則

まず, 連続体力学で用いられる, 質量保存則, 運動量保存則, エネルギー保存則を考える. 位置  $\mathbf{x}$  と時刻  $t$  の関数として与えられる密度を  $\rho(\mathbf{x}, t)$ , 速度を  $\mathbf{u}(\mathbf{x}, t)$  とすれば, 連続体の質量保存則は次式で書ける.

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial \rho u_k}{\partial x_k} = 0 \quad (3.1)$$

ここで  $x_k$  および  $u_k$  は各々位置と速度の  $k$  方向成分であり, また添え字  $k$  に関して Einstein の総和規約を適用した. 左辺第 2 項は移流による項である. この式 (3.1) は元々, 任意の閉曲面  $S$  に囲まれる検査体積  $V$  に対する質量保存則

$$\iiint_V dV \frac{\partial \rho}{\partial t} = - \iint_S dS \rho u_k n_k \quad (3.2)$$

### 第3章 热流体場の算出方法

と等価である。ここで  $n_k$  は微小面  $dS$  の外向きの単位法線ベクトルの  $k$  成分である。式(3.2)は、体積  $V$  内の質量変化は、その表面  $S$  を通過する質量流束によってもたらされることを意味する。式(3.2)の右辺について Gauss の発散定理を適用すると

$$\iint_S dS \rho u_k n_k = \iiint_V dV \frac{\partial \rho u_k}{\partial x_k} \quad (3.3)$$

となり、式(3.2)は任意の体積  $V$  に対して次式が成り立つ。

$$\iiint_V dV \left( \frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial \rho u_k}{\partial x_k} \right) = 0 \quad (3.4)$$

同様に連続体の運動量保存則は、

$$\frac{\partial \rho u_l}{\partial t} + \frac{\partial \rho u_l u_k}{\partial x_k} = \frac{\partial \tau_{kl}}{\partial x_k} + \rho F_l^{\text{ext}} \quad (3.5)$$

で与えられる。ただし、 $\tau_{kl}$  は  $k$  方向に法線ベクトルを有する面上で  $l$  方向に作用する応力成分、 $F_l^{\text{ext}}$  は単位質量当たりの外力の  $l$  方向成分である。この運動量保存則も質量保存則と同様に、任意の閉曲面  $S$  に囲まれる検査体積  $V$  に対する運動量保存則

$$\iiint_V dV \frac{\partial \rho u_l}{\partial t} = - \iint_S dS \rho u_l u_k n_k + \iint_S dS \tau_{kl} n_k + \iiint_V dV \rho F_l \quad (3.6)$$

と等価であり、体積  $V$  内の運動量変化は、表面  $S$  を通過する流体の巨視的な運動量の流束  $\rho u_l u_k$  および、応力  $\tau_{kl}$  と体積力である外力  $\rho F_l$  による力積に起因する運動量変化よりもたらされることを意味する。以降、本研究では、流体の移流による運動量の流束  $\rho u_l u_k$  を移流項と呼ぶ。ここで、式(3.6)の巨視的な運動量保存則では、全運動量流束  $\tau_{kl} - \rho u_l u_k$  について、右辺第1項の移流項  $\rho u_l u_k$  および第2項の応力  $\tau_{kl}$  が分離されていることに留意する必要がある。

さらに連続体のエネルギー保存則は次式で与えられる。

$$\frac{\partial \rho e}{\partial t} + \frac{\partial \rho e u_k}{\partial x_k} + \frac{\partial J_{Q_k}}{\partial x_k} - \frac{\partial \tau_{kl} u_l}{\partial x_k} = \rho F_k^{\text{ext}} u_k \quad (3.7)$$

ここで  $e$  は流体の持つ全エネルギー、すなわち流体の運動エネルギー  $\frac{1}{2}\rho|\mathbf{u}|^2$  と内部エネルギーの和を表し、 $J_{Q_k}$  は熱流束ベクトルの  $k$  成分を意味する。この式も任意の閉曲面  $S$  に囲まれる検査

### 第3章 热流体場の算出方法

体積  $V$  に関するエネルギー保存則

$$\iiint_V dV \frac{\partial \rho e}{\partial t} = - \iint_S dS \rho e u_k n_k - \iint_S dS J_{Q_k} n_k + \iint_S dS \tau_{kl} u_l n_k + \iiint_V dV \rho F_k^{\text{ext}} u_k \quad (3.8)$$

と等価であり、体積  $V$  内のエネルギー変化は、表面  $S$  を通過するエネルギー流束  $\rho e u_k + J_{Q_k} - \tau_{kl} u_l$  と体積  $V$  に作用する外力仕事  $\rho F_k^{\text{ext}} u_k$  によりもたらされることを意味する。ここでも同様に、式 (3.8) の巨視的なエネルギー保存則では、エネルギー流束  $\rho e u_k + J_{Q_k} - \tau_{kl} u_l$  が右辺第1項のエネルギーの移流項  $\rho e u_k$  および、右辺第2項の熱流束  $J_{Q_k}$  と、右辺第3項の応力仕事  $\tau_{kl} u_l$  に分離されていることに留意する必要がある。

## 3.2 検査面の方法 (Method-of-Plane)

ここでは簡単のために、单原子分子からなる单成分の流体についてのみ取り扱い、検査面上で巨視量をデカルト座標系で定義する検査面の方法 (Method-of-Plane, 以降 MoP と略記) という手法を紹介する。以降、前節で用いた総和規約は、特に断りのない限りは用いない。

### 3.2.1 MoP による流束

分子動力学法では、式 (3.2), (3.6), (3.8) の各種保存則の右辺に対応する質量流束、運動量流束、エネルギー流束を定義する方法を図 3.1 に示すように定式化できる [82,83]。まず、前節 3.1 の連続体の場合と同様に検査体積内の質量変化が検査体積の表面を通過する質量流束によりもたらされることを考えれば、 $k$  方向の法線ベクトルを有する検査面  $S_k$  を通過する分子による質量流束  $\rho u_k(S_k, t)$  は

$$\rho u_k(S_k, t) = \frac{1}{S_k \delta t} \left\langle \sum_{i \in \text{fluid}, \delta t}^{\text{crossing } S_k} \frac{m v_k^i}{|v_k^i|} \right\rangle \quad (3.9)$$

と定義される。ここで  $\langle \rangle$  はアンサンブル平均を、 $\sum_{i \in \text{fluid}, \delta t}^{\text{crossing } S_k}$  は  $\delta t$  間に検査面  $S_k$  を通過する分子についての総和を、 $m, v_k^i$  は分子の質量および  $k$  方向速度を、 $\frac{v_k^i}{|v_k^i|}$  は分子の通過する向きを意味する。

次に、検査面  $S_k$  を通過する運動量流束  $\rho u_k u_l - \tau_{kl}(S_k, t)$  は分子の運動と相互作用力による微視

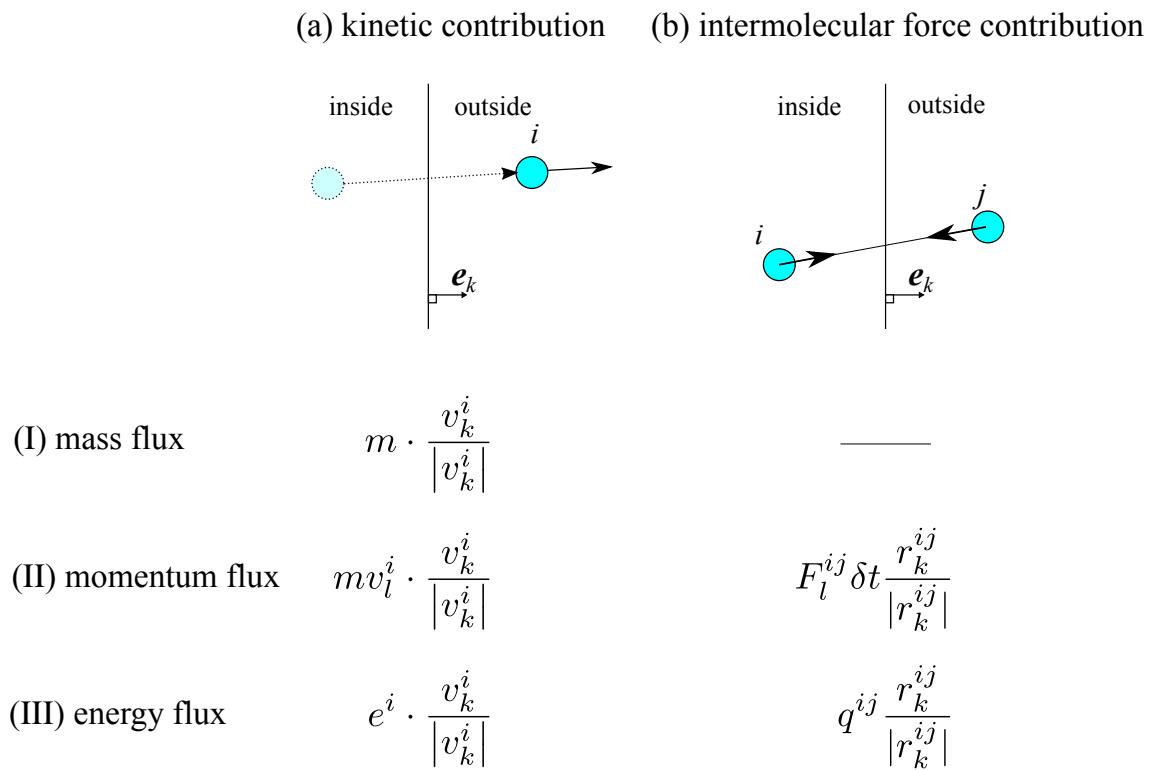


Fig. 3.1 Schematic of the definitions of (a) kinetic contribution and (b) intermolecular force contribution of (I) mass flux, (II) momentum flux and (III) energy flux.

### 第3章 熱流体場の算出方法

的な運動量流束によって

$$\rho u_k u_l - \tau_{kl}(S_k, t) \equiv \frac{1}{S_k \delta t} \left\langle \sum_{i \in \text{fluid}, \delta t}^{\text{crossing } S_k} m^i v_l^i \frac{v_k^i}{|v_k^i|} \right\rangle + \frac{1}{S_k} \left\langle \sum_{(i,j) \in \text{fluid}}^{\text{across } S_k} F_l^{ij} \frac{r_k^{ij}}{|r_k^{ij}|} \right\rangle \quad (3.10)$$

と定義される [36, 65]. ここで,  $F_l^{ij}$  は位置  $r^i$  にある流体分子  $i$  が位置  $r^j$  の流体分子  $j$  から受ける相互作用力ベクトル  $\mathbf{F}^{ij}$  の  $l$  方向成分を,  $r_k^{ij}$  は相対位置ベクトル  $\mathbf{r}^{ij} \equiv \mathbf{r}^j - \mathbf{r}^i$  の  $k$  成分を表す. 分子間相互作用力の力線は分子間を結ぶ直線であるという IK の力線の定義 [60, 75] に基づいて, 総和  $\sum_{(i,j) \in \text{fluid}}^{\text{across } S_k}$  は検査面  $S_k$  と交差するすべての相互作用力の力線に対して取られ,  $\frac{r_k^{ij}}{|r_k^{ij}|}$  はその相互作用力の作用する向きを意味している. ここで応力も, 運動量流束と同様に

$$\tau_{kl} = \tau_{kl}^{\text{kin}} + \tau_{kl}^{\text{int}} \quad (3.11)$$

と分子運動寄与項 (kinetic)  $\tau_{kl}^{\text{kin}}$  と相互作用寄与項 (interaction)  $\tau_{kl}^{\text{int}}$  に分けられるとする. このとき, 式 (3.10) 右辺第2項は次のように応力の相互作用寄与項と直接結びつけられる.

$$\tau_{kl}^{\text{int}}(S_k, t) \equiv -\frac{1}{S_k} \left\langle \sum_{(i,j) \in \text{fluid}}^{\text{across } S_k} F_l^{ij} \frac{r_k^{ij}}{|r_k^{ij}|} \right\rangle \quad (3.12)$$

一方, 式 (3.10) の右辺第1項は

$$\tau_{kl}^{\text{kin}}(S_k, t) - \rho u_k u_l \equiv -\frac{1}{S_k \delta t} \left\langle \sum_{i \in \text{fluid}, \delta t}^{\text{crossing } S_k} m^i v_l^i \frac{v_k^i}{|v_k^i|} \right\rangle \quad (3.13)$$

と応力の分子運動寄与項  $\tau_{kl}^{\text{kin}}$  と移流項  $\rho u_k u_l$  の差と等しくなる.

さて, 従来の MoP は  $\mathbf{u} = \mathbf{0}$  の静止平衡系に対して応力計算を行うものであったため, 式 (3.13) がそのまま応力の分子運動寄与項とできた. しかし, 巨視的な流れを有する系については, 移流項  $\rho u_k u_l$  がゼロでない値を持ち, この場合は適切な応力の定義とはならない. そこで次項では, 検査面上の移流項を MoP により算出することで, 連続体の保存則の表式と整合する応力の定義方法を考える.

また, 固体-流体間の相互作用力についても, 式 (3.13) のように流体間相互作用力と同様に  $\sum_{(i,j) \in \text{fluid}}^{\text{across } S_k}$  の総和に含めることも可能ではあるが, 本研究では, Rowlinson や Schofield の定式化 [84, 85] にならない, 流体間相互作用力は流体の応力テンソルに寄与し, 固体-流体間相互作用力は

### 第3章 熱流体場の算出方法

流体から見た外力とみなし、式(3.6)の表式に合わせるかたちで体積力として取り扱う [36, 37, 86]. なお、分子間相互作用力寄与項について多成分系や多原子分子を含む計算系では、異種の分子間相互作用力や分子内の拘束力 [87]などの取り扱いが難しく、その際には保存則を満たすように適切にそれらの力を取り扱う必要がある [88].

さて、エネルギー流束についても、運動量流束と同様に分子運動寄与項と分子間相互作用力寄与項の二種類に分けて次式で定義する.

$$\rho e u_k + J_{Qk} - \tau_{kl} u_l \equiv \lim_{\delta t \rightarrow 0} \frac{1}{S_k \delta t} \left\langle \sum_{i \in \text{fluid}, \delta t}^{\text{crossing } S_k} e^i \frac{v_k^i}{|v_k^i|} \right\rangle + \frac{1}{S_k} \left\langle \sum_{i \neq j}^{\text{across } S_k} q^{ij} \frac{r_k^{ij}}{|r_k^{ij}|} \right\rangle \quad (3.14)$$

ここで左辺第3項の応力仕事  $\tau_{kl} u_l$  は応力テンソルと速度ベクトルの内積であるので、添え字  $l$  に関して総和規約を適用している. また、 $e^i$  は分子  $i$  のもつ全エネルギーを意味し、次式で定義され、

$$e^i \equiv \frac{1}{2} m |\mathbf{v}^i|^2 + \sum_{i \neq j} \frac{1}{2} \Phi^{ij} \quad (3.15)$$

分子の持つ運動エネルギーと相互作用ポテンシャルの和を表す. なお、 $\Phi^{ij}$  は分子  $i$  および分子  $j$  の間の相互作用ポテンシャルエネルギーであり、式(3.15)ではそれが各々の分子に等しく分配されるとしている [83, 89]. 式(3.14)右辺第2項は相互作用力により分子間を移動するエネルギーを表し、 $q^{ij}$  は相互作用力により分子  $i$  から分子  $j$  に輸送されるエネルギーを表す. 具体的には、分子  $i, j$  間の相互作用ポテンシャルの変化  $\dot{\Phi}^{ij}$  は、分子  $j$  による相互作用力による分子  $i$  の運動エネルギー変化  $\dot{e}_k^{ij}$ 、および分子  $i$  による相互作用力による分子  $j$  の運動エネルギー変化  $\dot{e}_k^{ji}$  とつり合うとして、次式の  $i, j$  間のエネルギー保存則を考える.

$$\dot{\Phi}^{ij} + \dot{e}_k^{ij} + \dot{e}_k^{ji} = 0 \quad (3.16)$$

ここで  $\dot{e}_k^{ij}$  および  $\dot{e}_k^{ji}$  の運動エネルギー変化は相互作用力による仕事であり、次のように書き換えることができる.

$$\dot{e}_k^{ij} = \mathbf{F}^{ij} \cdot \mathbf{v}^i \quad (3.17)$$

$$\dot{e}_k^{ji} = \mathbf{F}^{ji} \cdot \mathbf{v}^j \quad (3.18)$$

よって、分子  $i$  から分子  $j$  へのエネルギーの移動  $q^{ij}$  は、分子  $ij$  間のポテンシャルエネルギーの変

### 第3章 熱流体場の算出方法

化  $\dot{\Phi}^{ij}$  と、分子  $j$  の相互作用力による運動エネルギー変化  $\dot{e}_k^{ji}$  を用いて

$$\begin{aligned} q^{ij} &= \dot{e}_k^{ji} + \frac{1}{2} \dot{\Phi}^{ij} \\ &= \dot{e}_k^{ji} + \frac{1}{2} (-\dot{e}_k^{ij} - \dot{e}_k^{ji}) \\ &= \frac{1}{2} (\dot{e}_k^{ji} - \dot{e}_k^{ij}) \\ &= \frac{1}{2} (\mathbf{F}^{ji} \cdot \mathbf{v}^j - \mathbf{F}^{ij} \cdot \mathbf{v}^i) \\ &= \frac{1}{2} \mathbf{F}^{ji} \cdot (\mathbf{v}^j + \mathbf{v}^i) \end{aligned} \quad (3.19)$$

となる。ここで最右辺の式変形で、作用反作用の法則に基づいて  $\mathbf{F}^{ij} = -\mathbf{F}^{ji}$  とした。なお、式(3.14)右辺第1項の分子間ポテンシャルや、右辺第2項の相互作用力によるエネルギーの移動については、流体分子間だけでなく固体-流体分子間相互作用によるものも同様の式で計算が可能である。本研究では、流体内部に生じるエネルギーの流束を、流体間のエネルギー流束  $J_T^f$  と、固体-流体間のエネルギー流束  $J_T^{fw}$  に分けて次式のように定義する。

$$J_{Tk}^f \equiv \lim_{\delta t \rightarrow 0} \frac{1}{S_k \delta t} \left\langle \sum_{i \in \text{fluid}, \delta t}^{\text{crossing } S_k} e_f^i \frac{v_k^i}{|v_k^i|} \right\rangle + \frac{1}{S_k} \left\langle \sum_{(i,j) \in \text{fluid}}^{\text{across } S_k} q^{ij} \frac{r_k^{ij}}{|r_k^{ij}|} \right\rangle \quad (3.20)$$

$$J_{T^k}^{fw} \equiv \lim_{\delta t \rightarrow 0} \frac{1}{S_k \delta t} \left\langle \sum_{i \in \text{fluid}, \delta t}^{\text{crossing } S_k} e_{fw}^i \frac{v_k^i}{|v_k^i|} \right\rangle + \frac{1}{S_k} \left\langle \sum_{i \in \text{fluid}, j \in \text{solid}}^{\text{across } S_k} q^{ij} \frac{r_k^{ij}}{|r_k^{ij}|} \right\rangle \quad (3.21)$$

ここで  $e_f^i$  は、流体分子の持つ運動エネルギー  $e_{\text{kin}}^i$  と流体間相互作用ポテンシャル  $e_{\text{ff}}^i$  の和であり、各々次式で定義される。

$$e_{\text{kin}}^i \equiv \frac{1}{2} m |\mathbf{v}^i|^2 \quad (3.22)$$

$$e_{\text{ff}}^i \equiv \sum_{j(\neq i) \in \text{fluid}} \frac{1}{2} \Phi^{ij} \quad (3.23)$$

$$e_f^i \equiv e_{\text{kin}}^i + e_{\text{ff}}^i \quad (3.24)$$

この流体分子の持つ運動エネルギー  $e_{\text{kin}}^i$  は、温度に関連付けられる熱力学的運動エネルギーだけでなく、流体の巨視的な運動エネルギー  $\frac{1}{2} \rho |\mathbf{u}|^2$  との和に関連付けられるものである。また、 $e_{\text{fw}}^i$  は

### 第3章 热流体場の算出方法

流体-固体間相互作用ポテンシャルであり、次式で表される。

$$e_{\text{fw}}^i \equiv \sum_{j \in \text{solid}} \frac{1}{2} \Phi^{ij} \quad (3.25)$$

なお、これらのエネルギー流束は分子動力学法により計算されるものであり、これと対応する巨視的なエネルギー流束は、式(3.8)に従うかたちで各々次式となる。

$$J_{Tk}^f = \rho e^f u_k + J_{Qk}^f - \tau_{kl} u_l \quad (3.26)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{J}_T^{\text{fw}} = \nabla \cdot \rho e^{\text{fw}} \mathbf{u} + \nabla \cdot \mathbf{J}_Q^{\text{fw}} - \rho \mathbf{F}^{\text{ext}} \cdot \mathbf{u} \quad (3.27)$$

ここで  $e^{\text{fw}}$  は、単位質量当たりの固体-流体間ポテンシャルを、 $e^f$  は流体の内部エネルギーと巨視的な運動エネルギーの和を表す。

次項では本項で示した微視的な質量流束を密度と速度に、微視的な運動量流束を応力と移流の項に、微視的なエネルギー流束をエネルギーの移流と応力仕事と熱流束に分離することを考える。

### 3.2.2 速度分布関数に基づく MoP の定式化および応力の算出方法

微視的な分子は巨視的観点とは異なり各々速度を有しており、それらの平均値および分散が各々巨視的速度  $\mathbf{u}$  および温度に対応する。また、たとえ巨視的には静止、すなわち  $\mathbf{u} = \mathbf{0}$  だとしても、微視的には分子の移動が存在し、それに伴う運動量やエネルギーの輸送により応力や熱流束の分子運動寄与項が定義される。そのため、速度分布関数（velocity distribution function, 以下 VDF）の時間発展に関する Boltzmann 方程式を取り扱う分子気体力学では、例えば応力については、巨視的速度に対する相対的な分子速度で応力を定義することで、分子の輸送による運動量流束を応力と移流項に分離する。ここでは、検査面を通過する分子の輸送に着目して、ミクロとマクロの変数の間に成立する関係式を VDF に基づいて導出する。まず、VDF を  $f(\mathbf{x}, \mathbf{v}, t)$  として次式で局所の密度  $\rho(\mathbf{x}, t)$  を定義する。

$$\begin{aligned}\rho(\mathbf{x}, t) &= \int_{-\infty}^{\infty} dv_x \int_{-\infty}^{\infty} dv_y \int_{-\infty}^{\infty} dv_z f(\mathbf{x}, \mathbf{v}, t) \\ &\equiv \iiint_{-\infty}^{\infty} d\mathbf{v} f(\mathbf{x}, \mathbf{v}, t)\end{aligned}\quad (3.28)$$

ここで、 $\int_{-\infty}^{\infty} dv_x \int_{-\infty}^{\infty} dv_y \int_{-\infty}^{\infty} dv_z$  を  $\iiint_{-\infty}^{\infty} d\mathbf{v}$  と略記した。次に、分子  $i$  が離散的に持つ微視的変数  $\xi^i$  と、VDF に関連づけられる連続体的な場の微視的変数  $\xi(\mathbf{x}, \mathbf{v}, t)$  を関連付ける方程式を示す。

微小な時間間隔  $\delta t$  の間に検査面  $S_k$  を通過する分子の持つ単位質量当たりの離散的な微視的変数  $\xi^i$  の総和は、それに対応した連続的な微視的変数  $\xi(\mathbf{x}, \mathbf{v}, t)$  を用いて次式で関連付けられる。

$$\lim_{\delta t \rightarrow 0} \left\langle \sum_{i \in \text{fluid}, \delta t} m \xi^i \right\rangle \equiv \lim_{\delta t \rightarrow 0} \iiint_{-\infty}^{\infty} d\mathbf{v} \int_0^{|v_k| \delta t} dx_k S_k f(\mathbf{x}, \mathbf{v}, t) \xi(\mathbf{x}, \mathbf{v}, t) \quad (3.29)$$

左辺について、 $\langle \rangle$  はアンサンブル平均を、 $m$  は分子の質量を意味し、また、右辺は、図 3.2 のような時間間隔  $\delta t$  の間に面  $S_k$  を通過することのできる分子の存在する範囲、すなわち高さ  $|v_k| \delta t$  の斜円柱に対する体積平均を意味する。ここで、極限  $\lim_{\delta t \rightarrow 0}$  によって、平均化する体積内での  $f(\mathbf{x}, \mathbf{v}, t)$  および連続体的な微視的変数  $\xi(\mathbf{x}, \mathbf{v}, t)$  が一定値の  $f(S_k, \mathbf{v}, t)$  および  $\xi(S_k, \mathbf{v}, t)$  で各々書き換えられるとすると、再右辺の位置  $x_k$  に関する積分が、

$$\lim_{\delta t \rightarrow 0} \int_0^{|v_k| \delta t} dx_k S_k f(\mathbf{x}, \mathbf{v}, t) \xi(\mathbf{x}, \mathbf{v}, t) = \lim_{\delta t \rightarrow 0} S_k f(S_k, \mathbf{v}, t) \xi(S_k, \mathbf{v}, t) |v_k| \delta t \quad (3.30)$$

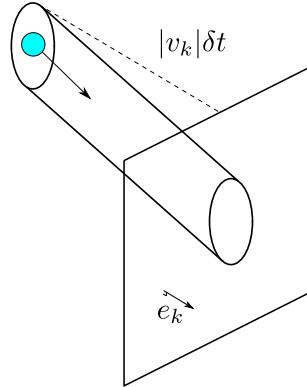


Fig. 3.2 Concept of the connection between discrete microscopic molecular variable  $\xi^i$  and a continuous microscopic field value  $\xi(\mathbf{x}, \mathbf{v}, t)$ .

となるので、式(3.29)は次のように整理することができる。

$$\iiint_{-\infty}^{\infty} d\mathbf{v} f(S_k, \mathbf{v}, t) \xi(S_k, \mathbf{v}, t) |v_k| = \lim_{\delta t \rightarrow 0} \frac{1}{S_k \delta t} \left\langle \sum_{i \in \text{fluid}, \delta t}^{\text{crossing } S_k} m \xi^i \right\rangle \quad (3.31)$$

この離散的な微視的変数  $\xi^i$  と連続体的な微視的変数  $\xi(S_k, \mathbf{v}, t)$  の関係式により、検査面  $S_k$  に関して平均化された巨視的な変数を計算することができる。まず、式(3.31)の  $\xi(S_k, \mathbf{v}, t)$  と  $\xi^i$  に各々  $\frac{1}{|v_k|}$  および  $\frac{1}{|v_k^i|}$  を代入し、式(3.28)を用いることで、

$$\rho(S_k, t) = \lim_{\delta t \rightarrow 0} \frac{1}{S_k \delta t} \left\langle \sum_{i \in \text{fluid}, \delta t}^{\text{crossing } S_k} \frac{m}{|v_k^i|} \right\rangle \quad (3.32)$$

として検査面  $S_k$  で平均化された密度  $\rho(S_k, t)$  が求まる。ただし、 $v_k^i$  は分子  $i$  の  $k$  方向の速度成分である。同様にマクロの質量流束  $\rho u_l$  は速度分布関数を用いて、

$$\rho u_l(\mathbf{x}, t) = \iiint_{-\infty}^{\infty} d\mathbf{v} f(\mathbf{x}, \mathbf{v}, t) v_l \quad (3.33)$$

と定義されるので、式(3.31)の  $\xi(S_k, \mathbf{v}, t)$  と  $\xi^i$  に各々  $\frac{v_l}{|v_k|}$  および  $\frac{v_l^i}{|v_k^i|}$  を代入することで、

$$\rho u_l(S_k, t) = \lim_{\delta t \rightarrow 0} \frac{1}{S_k \delta t} \left\langle \sum_{i \in \text{fluid}, \delta t}^{\text{crossing } S_k} \frac{m v_l^i}{|v_k^i|} \right\rangle \quad (3.34)$$

### 第3章 熱流体場の算出方法

のように、 $k$  方向に法線ベクトルをもつ検査面  $S_k$  を通過する分子を用いて、 $l$  方向の質量流束  $\rho u_l(S_k, t)$  が求まる。ここで式 (3.32) と (3.34) より、マクロの流速  $u_l$  が次式で求まる。

$$u_l(S_k, t) = \frac{\rho u_l(S_k, t)}{\rho(S_k, t)} = \lim_{\delta t \rightarrow 0} \frac{\left\langle \sum_{i \in \text{fluid}, \delta t}^{\text{crossing } S_k} \frac{mv_l^i}{|v_k^i|} \right\rangle}{\left\langle \sum_{i \in \text{fluid}, \delta t}^{\text{crossing } S_k} \frac{m}{|v_k^i|} \right\rangle} \quad (3.35)$$

分子の運動による運動量流束が、応力の分子運動寄与項から移流項を除いたものに対応することを確認するために、ここでも同様に分子気体力学の定義に従うかたちで MoP 形式を導出する。さて、応力の分子運動寄与項  $\tau_{kl}^{\text{kin}}$  については分子気体力学では、

$$\tau_{kl}^{\text{kin}}(\mathbf{x}, t) = - \iiint_{-\infty}^{\infty} d\mathbf{v} f(\mathbf{x}, \mathbf{v}, t) (v_k - u_k(\mathbf{x}, t)) (v_l - u_l(\mathbf{x}, t)) \quad (3.36)$$

と定義される。ここで密度、質量流束と同様に、式 (3.31) の  $\xi(S_k, \mathbf{v}, t)$  と  $\xi^i$  に各々  $-(v_k - u_k)(v_l - u_l)/|v_k|$  や  $-(v_k^i - u_k)(v_l^i - u_l)/|v_k^i|$  を代入すると、

$$\begin{aligned} \tau_{kl}^{\text{kin}}(S_k, t) &= \lim_{\delta t \rightarrow 0} \left[ -\frac{1}{S_k \delta t} \left\langle \sum_{i \in \text{fluid}, \delta t}^{\text{crossing } S_k} \frac{m(v_k^i - u_k(S_k, t))(v_l^i - u_l(S_k, t))}{|v_k^i|} \right\rangle \right] \\ &= \lim_{\delta t \rightarrow 0} \left( -\frac{1}{S_k \delta t} \left\langle \sum_{i \in \text{fluid}, \delta t}^{\text{crossing } S_k} \frac{mv_k^i v_l^i}{|v_k^i|} \right\rangle + u_l(S_k, t) \frac{1}{S_k \delta t} \left\langle \sum_{i \in \text{fluid}, \delta t}^{\text{crossing } S_k} \frac{mv_k^i}{|v_k^i|} \right\rangle \right. \\ &\quad \left. + u_k(S_k, t) \frac{1}{S_k \delta t} \left\langle \sum_{i \in \text{fluid}, \delta t}^{\text{crossing } S_k} \frac{mv_l^i}{|v_k^i|} \right\rangle - u_k u_l(S_k, t) \frac{1}{S_k \delta t} \left\langle \sum_{i \in \text{fluid}, \delta t}^{\text{crossing } S_k} \frac{m}{|v_k^i|} \right\rangle \right) \\ &= \lim_{\delta t \rightarrow 0} \left( -\frac{1}{S_k \delta t} \left\langle \sum_{i \in \text{fluid}, \delta t}^{\text{crossing } S_k} \frac{mv_k^i v_l^i}{|v_k^i|} \right\rangle + u_l \rho u_k(S_k, t) + u_k \rho u_l(S_k, t) - u_k u_l \rho(S_k, t) \right) \\ &= -\lim_{\delta t \rightarrow 0} \frac{1}{S_k \delta t} \left\langle \sum_{i \in \text{fluid}, \delta t}^{\text{crossing } S_k} \frac{mv_k^i v_l^i}{|v_k^i|} \right\rangle + \rho u_l u_k(S_k, t) \end{aligned} \quad (3.37)$$

となり、応力の分子運動寄与項が求められる。ただし、式 (3.37) の変形で式 (3.32), (3.34) を用

### 第3章 热流体場の算出方法

いた。また、式(3.37)の最右辺第2項は式(3.32),(3.35)を用いて

$$\rho u_l u_k(S_k, t) = \frac{\rho u_l(S_k, t) \cdot \rho u_k(S_k, t)}{\rho(S_k, t)} \quad (3.38)$$

として求めることができ、これは式(3.6)の運動量保存則の移流項に対応するものである。式(3.37)の両辺から移流項  $\rho u_l u_k(S_k, t)$  を引くことで

$$\tau_{kl}^{\text{kin}}(S_k, t) - \rho u_l u_k(S_k, t) = - \lim_{\delta t \rightarrow 0} \frac{1}{S_k \delta t} \left\langle \sum_{i \in \text{fluid}, \delta t}^{\text{crossing } S_k} \frac{m v_k^i v_l^i}{|v_k^i|} \right\rangle \quad (3.39)$$

となり、分子の運動による運動量流束が、左辺の応力から移流項を除いたものに対応することがわかる。分子動力学法では、ミクロな運動量流束の分子運動寄与項  $\tau_{kl} - \rho u_l u_k$  をシミュレーション中に保存しておき、計算後に移流項  $\rho u_l u_k$  を加えることで、次のように応力の分子運動寄与項  $\tau_{kl}^{\text{kin}}$  が求まる。

$$\tau_{kl}^{\text{kin}}(S_k, t) = [\tau_{kl}^{\text{kin}}(S_k, t) - \rho u_l u_k(S_k, t)] + \rho u_l u_k(S_k, t) \quad (3.40)$$

よって、最終的にはさらに式(3.12)を加えることで応力が

$$\tau_{kl}(S_k, t) = \tau_{kl}^{\text{kin}}(S_k, t) + \tau_{kl}^{\text{int}}(S_k, t) \quad (3.41)$$

と計算できる。分子動力学法で各種保存則に則った解析を行う際には、シミュレーション中は分子の振る舞いに起因する微視的な流束を計算し、後処理として速度、移流項、応力などの巨視量が求まる。連続体の質量・運動量保存則の変数と、ミクロな流束の関係を後述の熱流束と合わせて表3.1にまとめて示す。

### 3.2.3 MoPによる熱流束計算

熱流束に関しても、式(3.14)のエネルギー流束をシミュレーション中に計算し、後処理としてエネルギーの移流の項  $\rho e u_k$  や応力仕事  $\tau_{kl} u_l$  を計算することで、最終的に熱流束が求められる。ここでまず、エネルギーの移流の項  $\rho e u_k(S_k, t)$  の算出方法について考える。流体の持つ単位体積当たりのエネルギー  $\rho e(S_k, t)$  は、面をまたいで移動する分子  $i$  の持つエネルギー  $e^i$  を MoP により平均化すればよいので、式(3.31)の  $\xi^i$  に  $\frac{e^i}{|v_k^i|}$  を代入することで次式により求まる。

$$\rho e(S_k, t) = \lim_{\delta t \rightarrow 0} \frac{1}{S_k \delta t} \left\langle \sum_{i \in \text{fluid}, \delta t}^{\text{crossing } S_k} \frac{e^i}{|v_k^i|} \right\rangle \quad (3.42)$$

これと同様に、式(3.22), (3.23), (3.24), (3.25)の流体分子の持つ運動エネルギー  $e_{\text{kin}}^i$  の流体間相互作用ポテンシャル  $e_{\text{ff}}^i$ 、さらにそれらの和  $e_f^i$ 、および流体-固体間相互作用ポテンシャル  $e_{\text{fw}}^i$  もこれらの分子の持つエネルギーを MoP により平均化、すなわち式(3.31)の  $\xi^i$  に  $\frac{e_{\text{kin}}^i}{|v_k^i|}$ ,  $\frac{e_{\text{ff}}^i}{|v_k^i|}$ ,  $\frac{e_{\text{fw}}^i}{|v_k^i|}$  を代入すれば、次のように巨視的な流体のエネルギーが求まる。

$$\rho e^{\text{kin}}(S_k, t) = \lim_{\delta t \rightarrow 0} \frac{1}{S_k \delta t} \left\langle \sum_{i \in \text{fluid}, \delta t}^{\text{crossing } S_k} \frac{e_{\text{kin}}^i}{|v_k^i|} \right\rangle \quad (3.43)$$

$$\rho e^{\text{ff}}(S_k, t) = \lim_{\delta t \rightarrow 0} \frac{1}{S_k \delta t} \left\langle \sum_{i \in \text{fluid}, \delta t}^{\text{crossing } S_k} \frac{e_{\text{ff}}^i}{|v_k^i|} \right\rangle \quad (3.44)$$

$$\rho e^f(S_k, t) = \rho e^{\text{kin}}(S_k, t) + \rho e^{\text{ff}}(S_k, t) \quad (3.45)$$

$$\rho e^{\text{fw}}(S_k, t) = \lim_{\delta t \rightarrow 0} \frac{1}{S_k \delta t} \left\langle \sum_{i \in \text{fluid}, \delta t}^{\text{crossing } S_k} \frac{e_{\text{fw}}^i}{|v_k^i|} \right\rangle \quad (3.46)$$

これに式(3.35)で求まる  $S_k$  での流速  $u_k(S_k, t)$  をかけることで、エネルギーの移流の項  $\rho e^f u_k(S_k, t)$ ,  $\rho e^{\text{fw}} u_k(S_k, t)$  が求まる。また、式(3.14)左辺第2項の応力仕事  $\tau_{kl} u_l(S_k, t)$  は、前項により求まる応力  $\tau_{kl}$  と流速  $u_l$  の内積、すなわち、

$$\tau_{kl} u_l(S_k, t) = \tau_{kx} u_x(S_k, t) + \tau_{ky} u_y(S_k, t) + \tau_{kz} u_z(S_k, t) \quad (3.47)$$

と、面に作用する応力仕事として計算できる。

### 第3章 熱流体場の算出方法

これらを式(3.26)に代入することで、MoPによる流体間の熱流束 $J_{Qk}^f$ は次式のように求まる。

$$J_{Qk}^f = J_{Tk}^f - \rho e^f u_k + \tau_{kl} u_l \quad (3.48)$$

この流体内部の熱流束を整理すると、最終的には

$$\begin{aligned} J_{Qk}^f &= \lim_{\delta t \rightarrow 0} \frac{1}{S_k \delta t} \left\langle \sum_{i \in \text{fluid}, \delta t}^{\text{crossing } S_k} \left( \frac{1}{2} m |\mathbf{v}^i - \mathbf{u}|^2 \frac{v_k^i - u_k}{|v_k^i|} + e_{ff}^i \frac{v_k^i - u_k}{|v_k^i|} \right) \right\rangle \\ &\quad + \frac{1}{S_k} \left\langle \sum_{(i,j) \in \text{fluid}}^{\text{across } S_k} \frac{1}{2} \mathbf{F}^{ji} \cdot [(\mathbf{v}^j - \mathbf{u}) + (\mathbf{v}^i - \mathbf{u})] \frac{r_k^{ij}}{|r_k^{ij}|} \right\rangle \end{aligned} \quad (3.49)$$

となり、この式において、分子の速度はすべて平均流速からの相対速度で取り扱われていることがわかる。

流体-流体間の熱流束に対して、流体-固体間の熱流束では流体-固体間相互作用力が体積力 $\mathbf{F}^{\text{ext}}$ として取り扱われる所以、単位体積当たりの流体が固体に奪われる熱として、式(3.27)と同様に発散を伴って次式で求まる。

$$\nabla \cdot \mathbf{J}_Q^{\text{fw}} = \nabla \cdot \mathbf{J}_T^{\text{T}} - \nabla \cdot \rho e^{\text{fw}} \mathbf{u} + \rho \mathbf{F}^{\text{ext}} \cdot \mathbf{u}^{\text{VA}} \quad (3.50)$$

ここで外力 $\mathbf{F}^{\text{ext}}$ が体積力として取り扱われるため、本研究では外力の内積の対象となる速度も同様に局所の体積の体積平均速度 $\mathbf{u}^{\text{VA}}$ を採用する。

なお、本研究では検査体積 $V$ 内の流体と固体の熱流を取り扱うので、熱流解析の際には上式を体積分することになる。その際、体積力 $\mathbf{F}^{\text{ext}}$ を含む項以外はすべて検査体積の表面 $S$ 上で値が定義できるので、Gaussの発散定理を用いて、Einsteinの総和規約で表現すると、次式になる。

$$\begin{aligned} \iiint_V dV \nabla \cdot \mathbf{J}_Q^{\text{fw}} &= \iiint_V dV \nabla \cdot \mathbf{J}_T^{\text{fw}} - \iiint_V dV \nabla \cdot \rho e^{\text{fw}} \mathbf{u} + \iiint_V dV \rho \mathbf{F}^{\text{ext}} \cdot \mathbf{u}^{\text{VA}} \\ &= \iint_S dS J_{Tk}^{\text{fw}} n_k - \iint_S dS \rho e^{\text{fw}} u_k n_k + \iiint_V dV \rho \mathbf{F}^{\text{ext}} \cdot \mathbf{u}^{\text{VA}} \end{aligned} \quad (3.51)$$

つまり体積 $V$ 内の流体が固体に与えたエネルギー流量 $\nabla \cdot \mathbf{J}_T^{\text{fw}}$ から、移流によるエネルギー流量と外力仕事を取り除くことで、体積 $V$ 内の流体から固体に流出した熱の流量 $\nabla \cdot \mathbf{J}_Q^{\text{fw}}$ が求まる。前項の質量・運動量保存則の場合と同様に、分子動力学法でエネルギー保存則に則った解析を行う際にはシミュレーション中は微視的なエネルギー流束を計算し、後処理として熱流束などの巨視

### 第3章 热流体場の算出方法

量が求まる。

連續体のエネルギー保存則の変数と、微視的な分子の振る舞いに起因する流束の関係を表3.1にまとめて示す。

### 第3章 热流体場の算出方法

Table 3.1 Microscopic expressions for the calculation of the corresponding macroscopic properties of conservation laws defined as the average on bin face  $S_k$  in steady-state systems. The top six properties can be directly calculated from steady-state systems through the MoP procedure, whereas the others below are derived from the six. ( partly from Kusudo, H., Omori, T., Yamaguchi, Y., J. Chem. Phys., 155 (2021), 184103; licensed under CCBY.)

Macroscopic property	Microscopic expression	Corresponding equation(s)
$\rho(S_k, t)$	$\lim_{\delta t \rightarrow 0} \frac{1}{S_k \delta t} \left\langle \sum_{i \in \text{fluid}, \delta t}^{\text{crossing } S_k} \frac{m}{ v_k^i } \right\rangle$	Eq. (3.32)
$\rho u_l(S_k, t)$	$\lim_{\delta t \rightarrow 0} \frac{1}{S_k \delta t} \left\langle \sum_{i \in \text{fluid}, \delta t}^{\text{crossing } S_k} \frac{mv_l^i}{ v_k^i } \right\rangle$	Eq. (3.34)
$\tau_{kl}^{\text{int}}(S_k, t)$	$-\frac{1}{S_k} \left\langle \sum_{(i,j) \in \text{fluid}}^{\text{across } S_k} F_l^{ij} \frac{r_k^{ij}}{ r_k^{ij} } \right\rangle$	Eq. (3.12)
$\tau_{kl}^{\text{kin}}(S_k, t) - \rho u_l u_k(S_k, t)$	$-\lim_{\delta t \rightarrow 0} \frac{1}{S_k \delta t} \left\langle \sum_{i \in \text{fluid}, \delta t}^{\text{crossing } S_k} \frac{mv_k^i v_l^i}{ v_k^i } \right\rangle$	Eq. (3.39)
$\rho e_f^f(S_k, t)$	$\lim_{\delta t \rightarrow 0} \frac{1}{S_k \delta t} \left\langle \sum_{i \in \text{fluid}, \delta t}^{\text{crossing } S_k} \frac{e_f^i}{ v_k^i } \right\rangle$	Eq. (3.45)
$J_{Tk}^f(S_k, t)$	$\lim_{\delta t \rightarrow 0} \frac{1}{S_k \delta t} \left\langle \sum_{i \in \text{fluid}, \delta t}^{\text{crossing } S_k} e_f^i \frac{v_k^i}{ v_k^i } \right\rangle + \frac{1}{S_k} \left\langle \sum_{(i,j) \in \text{fluid}}^{\text{across } S_k} q^{ij} \frac{r_k^{ij}}{ r_k^{ij} } \right\rangle$	Eq. (3.20)
$u_l = \frac{\rho u_l}{\rho}$	-	Eq. (3.35)
$\rho u_l u_k$	-	Eq. (3.38)
$\tau_{kl}^{\text{kin}} = (\tau_{kl}^{\text{kin}} - \rho u_l u_k) + \rho u_l u_k$	-	Eq. (3.40)
$\tau_{kl} = \tau_{kl}^{\text{kin}} + \tau_{kl}^{\text{int}}$	-	Eq. (3.41)
$\rho e_f^f u_k$	-	-
$\tau_{kl} u_l$	-	-
$J_{Qk}^f = J_{Tk}^f - \rho e_f^f u_k + \tau_{kl} u_l$	-	Eq. (3.48)

### 3.2.4 MoP の計算時に採用する分子速度

本章で導出した Method-of-Plane の極限  $\delta t(\rightarrow 0)$  は、実際には MD 計算における時間刻み  $\Delta t$  で置き換えられる。これに伴い次のふたつの仮定を認める必要がある。

1. 時間  $\Delta t$  の間の分子の移動距離  $|\mathbf{v}|\Delta t$  に対し、その範囲内での速度分布関数  $f(\mathbf{x}, \mathbf{v}, t)$  の変化は無視できるほど小さい。
2. 面を通過する際の分子速度  $v_k^i, v_l^i$  は MD の時間積分の位置の更新に基づいて適切に決定される。

MoP の分子の通過速度の向きから計算する質量流束と、実際の分子の位置の更新から計算した質量流束を一致させるために、本研究では、検査面を通過する前後の分子  $i$  の位置  $\mathbf{r}^i(t)$  と  $\mathbf{r}^i(t + \Delta t)$  を用いて、 $\mathbf{v}^i \equiv \frac{\mathbf{r}^i(t + \Delta t) - \mathbf{r}^i(t)}{\Delta t}$  を MoP での通過速度として採用している。

式 (3.39) は極限  $\delta t(\rightarrow 0)$  を  $\Delta t$  で置き換えると、検査面  $S_k$  を通過するすべての分子の運動量の総和を取るので、分子運動寄与項については、MoP の検査面で構成された閉じた面からなる検査体積に対する運動量保存則について何も矛盾しない。

一方、 $\tau_{kl}^{\text{kin}}(S_k, t) - \rho u_l u_k(S_k, t)$  から  $\tau_{kl}^{\text{kin}}(S_k, t)$  を分離する際に用いる移流項  $\rho u_l u_k(S_k, t)$  については MoP 以外の定義も可能であり、一見、 $\tau_{kl}^{\text{kin}}(S_k, t)$  は一意的に決定されないように思われる。しかし質量流束については、式 (3.34) で  $l = k$  とすれば、検査面に直交する質量流束は単純に検査面を通過する質量を、その向き  $v_k^i / |v_k^i|$  に従って計算することになるので、厳密に質量保存則を満たす。つまり式 (3.38) の移流項  $\rho u_l u_k(S_k, t)$  について、式 (3.34) で定義される質量流束  $\rho u_l(S_k, t), \rho u_k(S_k, t)$  を用いることで、質量保存則と運動量保存則を両方同時に満たすような一意的な定義が可能である。

次に、式 (3.14) のエネルギー流束の分子間相互作用寄与項では、相互作用力による仕事で変化する分子の運動エネルギー変化が力と速度の内積で表されるということに基づいて、式 (3.19) のように分子間のエネルギーの移動を表現した。分子動力学法では時間を離散化して分子の運動を解くので、その際にどのような分子間力や分子速度を採用するかは注意が必要がある。例えば本

### 第3章 熱流体場の算出方法

研究で用いている速度 Verlet 法では、時刻  $t$  と  $t + \Delta t$  での分子  $i$  の運動エネルギー変化は

$$\begin{aligned} \frac{1}{2}m|\mathbf{v}^i(t + \Delta t)|^2 - \frac{1}{2}m|\mathbf{v}^i(t)|^2 &= \frac{1}{2}m \left| \mathbf{v}^i(t) + \Delta t \cdot \frac{\mathbf{F}_i(t) + \mathbf{F}_i(t + \Delta t)}{2m} \right|^2 - \frac{1}{2}m|\mathbf{v}^i(t)|^2 \\ &= \left[ \mathbf{v}^i(t) + \frac{\Delta t}{2} \frac{\mathbf{F}_i(t) + \mathbf{F}_i(t + \Delta t)}{2m} \right] \cdot \left[ \frac{\mathbf{F}_i(t) + \mathbf{F}_i(t + \Delta t)}{2} \right] \end{aligned} \quad (3.52)$$

となる。これは時刻  $t + \frac{\Delta t}{2}$  における運動エネルギー  $e_{\text{kin}}$  の時間微分が、時刻  $t + \frac{\Delta t}{2}$  の力と速度の内積で表されると解釈できる。これに従って本研究では、エネルギー流束の相互作用寄与項を計算する際には、分子の速度  $\mathbf{v}^i$  は

$$\mathbf{v}^i \left( t + \frac{\Delta t}{2} \right) = \mathbf{v}^i(t) + \frac{\Delta t}{2} \cdot \frac{\mathbf{F}_i(t) + \mathbf{F}_i(t + \Delta t)}{2m} \quad (3.53)$$

と、分子  $i, j$  間の相互作用力は

$$\mathbf{F}^{ij} \left( t + \frac{\Delta t}{2} \right) = \frac{\mathbf{F}^{ij}(t) + \mathbf{F}^{ij}(t + \Delta t)}{2} \quad (3.54)$$

として式 (3.20), (3.21) で用いる分子  $i, j$  間のエネルギーの移動  $q^{ij}$  を、式 (3.19) に従うかたちで、

$$\begin{aligned} q^{ij} &= e_k^{ji} + \frac{1}{2}\dot{\Phi}^{ij} \\ &= \frac{1}{2}\mathbf{F}^{ji} \left( t + \frac{\Delta t}{2} \right) \cdot \left[ \mathbf{v}^j \left( t + \frac{\Delta t}{2} \right) + \mathbf{v}^i \left( t + \frac{\Delta t}{2} \right) \right] \end{aligned} \quad (3.55)$$

として計算する。

#### 3.2.5 先行研究との差異

同様の MoP 形式での密度、質量流束、および応力の表式は Daivis ら [90] によって提案されている。この先行研究は周期境界条件下の準一次元系を仮定した検査体積内の運動量の時間微分に対して Fourier 変換をすることで求めたものとなっており、無限の面積を有する検査面上の応力の計算を可能にするもので、準二次元系や三次元系閉曲面により囲まれる任意の検査体積において保存則をみたす局所の応力の算出法ではない。これに対して本研究で提案する手法では、速度分布関数に基づくことで有限の面積を有する検査面上で平均化された巨視量を MD により抽出することを可能にするため、一次元だけでなく二次元、さらには三次元においても適用可能である。本

### 第3章 热流体場の算出方法

研究では速度分布関数を間接的に用いて巨視量の算出をするので、有限の面積を有する検査面  $S_k$  における密度の面平均や、検査面の法線方向の速度  $u_k$  だけでなく接線方向の速度  $u_l$  の算出も可能となる利点がある。これについては次章でも議論する。

# 第4章 準一次元 Couette 流系

本章では、図 4.1(a) に示す単純流体である Lennard-Jones 流体からなる準一次元の Couette 流系において、密度、速度場、応力、熱流束分布を前章で導出した Method-of-Plane (MoP) を用いて計算することで、本研究で提案する手法の検証を行う。その際、計算系は巨視的には定常であるとして、MoP のアンサンブル平均  $\langle \rangle$  を時間平均で置き換えて計算を行う。

## 4.1 応力解析

Couette 流系を実現するにあたって、まず、図 4.1(a) に示すように  $x, y$  軸方向に周期境界を課し、さらに各々 1600 個の壁面原子からなるせん断をかけない物理的・化学的に均一なふたつの fcc(100) 壁面で 4000 個のアルゴンを模擬した流体分子を挟み、MD の時間刻みは  $\Delta t = 5$  fs とした。次に、壁面の最外層の壁面原子については運動方程式を解かず、最外層から二層目の壁面原子を Langevin 熱浴法により 100 K に温度制御し、さらに上側の壁面をピストンとして作用させて 4 MPa に圧力制御し、一度目の緩和として、10 ns 間の緩和計算により静止平衡の固液二相系を実現した。次に、二度目の緩和として、引き続き上側壁面をピストンとして 4 MPa に圧力制御し、さらに上下壁面を各々  $x$  軸方向速度 100 m/s および  $-100$  m/s で動かし、10 ns 間の緩和計算をした。本研究では、移流項  $\rho uu$  が無視できない場合を取り扱うために、多少極端なせん断を課している。ピストンとして作用させている上側壁面の位置は、熱揺らぎの影響で、MD 計算中は常に揺らいでいるため、ある瞬間的な位置に壁面を固定すると、制御圧力からかなり外れことがある。そこで本研究では、上側壁面を二回目の緩和計算中の平均位置に固定することで、定常非平衡の準一次元 Couette 流系を実現した。その際の圧力は 3.61 MPa となった。

本研究では、この定常非平衡系の準一次元 Couette 流系の密度、速度、移流項、応力を 200 ns の時間平均により計算することで MoP の検証を行った。その際、Lennard-Jones ポテンシャルパラメータ  $\sigma_{f-f} = 0.34$  nm を流体分子の衝突直径と捉え、空間解像度がその半分程度であれば流れの詳細が解析できると考え、 $zx$  平面上で  $\Delta z = 0.150$  nm および  $\Delta x = 0.145$  nm 間隔に系を格

## 第 4 章 準一次元 Couette 流系

子状に分割することで得られる  $x$ ,  $z$ -方向に法線ベクトルを有する長方形の検査面  $S_x, S_z$  を用いて MoP の計算を行った。なお、計算系が準一次元とみなせることをふまえて、同一の  $z$  座標を有する検査面で求まる値は平均化した。また、比較のために、計算系を  $z$  方向に 0.15 nm 間隔で分割することで得られる検査体積を用いた体積平均 (VA) により、密度と速度の分布を計算した。

### 4.1.1 密度と速度の分布

MoP と VA により求めた密度および  $x$  方向の速度成分  $u_x$  の分布を図 4.1(b) に示す。これらの巨視量は、MoP を用いた計算では、 $S_x$  および  $S_z$  のどちらの面でも求めることができるが、ここでは  $S_x$  での計算結果のみを示している。図 4.1(b) より、全体的に MoP は VA の結果を良く再現しており、このスケールでは MoP と VA の結果は重なって見える。密度分布に関しては、固体壁面近傍で形成される層構造の吸着層を除いて、バルク部では概ね一定となるが、完全には一定とはならない。これは約 16 nm という狭い空間で上下の速度差が約 200 m/s という非常に高いせん断を課していることにより、液体内部で粘性発熱が生じることによって温度が一定とならず分布を持つためである。この点については次節の熱流解析にて議論する。また、速度分布に関しては、固体壁面近傍を除いて、その傾き、すなわちせん断速度は一定値であることがわかる。これは吸着層を有する固体壁面近傍を除いて、粘性係数が一定値とみなせるためだと考えられる。次に、MoP と VA の差を計算したものを図 4.1(c) に示す。MoP と VA の密度の計算結果の差は 10 kg/m<sup>3</sup> 以下、すなわち液体バルクの密度に対して 1 % 程度以下であり、速度の計算結果の差も 0.5 m/s 以下であり、MoP により VA と整合性のとれた密度および巨視的速度の計算が可能であることがわかる。

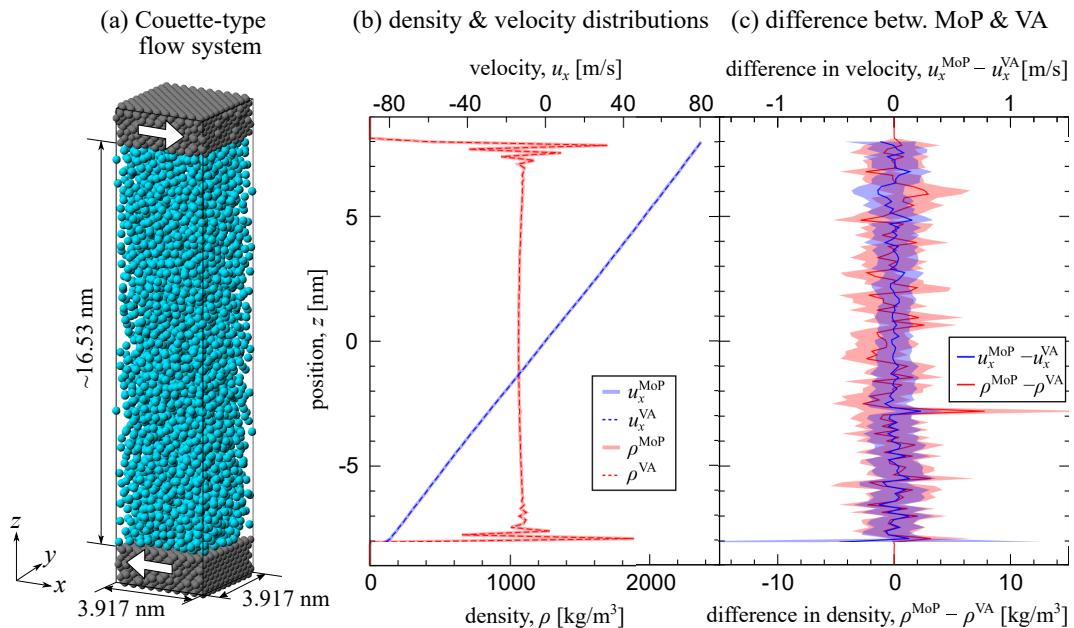


Fig. 4.1 (a) Quasi-1D Couette-type flow system of a Lennard-Jones liquid confined between two solid walls. (b) Distributions of density  $\rho$  and velocity  $u_x$  calculated by the proposed Method-of-Plane (MoP) and the volume average (VA). Solid and dashed lines denote the results of MoP and VA, respectively, while the two lines almost overlap in this scale. (c) Difference between the MoP and the VA regarding density  $\rho^{\text{MoP}} - \rho^{\text{VA}}$  and velocity  $u_x^{\text{MoP}} - u_x^{\text{VA}}$  with their error bars depicted with semi-transparent areas around the average. (Kusudo, H., Omori, T., Yamaguchi, Y., J. Chem. Phys., 155 (2021), 184103; licensed under CC BY.)

### 4.1.2 移流項と応力の分布

MoP により求めた応力および移流項,  $\tau_{zz} (\equiv \tau_{zz}^{\text{int}} + \tau_{zz}^{\text{kin}})$ ,  $\tau_{xx} - \rho u_x u_x [\equiv \tau_{xx}^{\text{int}} + (\tau_{xx}^{\text{kin}} - \rho u_x u_x)]$  および  $\rho u_x u_x$  の分布を図 4.2(a) に示す。ここで,  $\tau_{zz}$  と  $\tau_{xx} - \rho u_x u_x [\equiv \tau_{xx}^{\text{int}} + (\tau_{xx}^{\text{kin}} - \rho u_x u_x)]$  は表 3.1 の式 (3.39) と式 (3.12) により直接計算することができ,  $\rho u_x u_x$  は密度と速度から求められる。また, 現在の準一次元系では,  $z$  方向速度は系全体で  $u_z = 0$  となり移流項は無視できるため,  $\tau_{zz} - \rho u_z u_z$  を  $\tau_{zz}$  としている。ここで, 式 (3.12) の  $\tau_{kl}^{\text{int}}$  の計算は, マクロな流れのない静止平衡系の場合と全く同じである。

この図 4.2(a) に示した  $\tau_{xx} - \rho u_x u_x$  は, 従来の MoP を無思慮に適用した場合に応力として算出されてしまうものに相当するが, これは壁から離れたバルク部においても一定値を取ることはなく, また,  $\tau_{zz}$  とも異なるため, 移流項  $\rho u_x u_x$  を適切に取り除く必要があることがわかる。次に図 4.2(b) に, 移流項を取り除いた応力テンソルの各成分  $\tau_{xx}$ ,  $\tau_{zz}$ ,  $\tau_{zx}$  および  $\tau_{xz}$  の分布を示す。なお  $\tau_{zz}$ ,  $\tau_{zx}$  は  $S_z$  面で, それ以外のものは  $S_x$  面で平均化されたものである。ここで,  $\tau_{zz}$ ,  $\tau_{zx}$  および  $\tau_{xz}$  に対応する移流項  $\rho u_z u_z$ ,  $\rho u_z u_x$  および  $\rho u_x u_z$  には  $u_z = 0$  が含まれるため無視できるが,  $\tau_{xx}$  は移流項を適切に取り除く必要があり, 式 (3.40) の通り,  $\tau_{xx} - \rho u_x u_x$  に移流項  $\rho u_x u_x$  を足すことで求めた。固体壁面から十分離れたバルク部では  $\tau_{xx} = \tau_{zz}$  および  $\tau_{zx} = \tau_{xz}$  が満たされ, これは層流の Couette 流の解と矛盾しない。また, バルク部の  $-\tau_{xx} (= -\tau_{zz})$  の値は壁面が受ける圧力 3.61 MPa と一致する。なお, 壁面接線方向応力  $\tau_{xx}$  は壁面近傍では一定値を取らず変動しているが, これは静止平衡系での応力解析でもみられるもので, 図 4.1(b) の密度分布と対応したものであり, 静止平衡系においては固液界面張力と直接関連付けられる。一方, 壁面法線方向応力  $\tau_{zz}$  は, 固液の相互作用力が外力として作用する壁面近傍以外では一定値を取る。これは本研究では, 流体-固体間相互作用力は応力ではなく外力として扱っているためであり, 図 4.3(a) に示すように, 固体表面を下面とし, 固体からの相互作用力が及ばない位置を上面とするような検査体積を考えると, 下の面を通る流体分子は存在しないため, 下の面に応力は作用しないが, 外力は検査体積に作用し, それが上面に作用する応力と釣り合う。また, 横の面に作用するせん断応力は互いに相殺するため, 外力と上の面に作用する応力がつり合う。同様に, 応力テンソルの非対角項であるせん断応力  $\tau_{zx} (= \tau_{xz})$  も, 図 4.3(b) に示すようなつり合いから, 固体からの摩擦力をうける壁面近傍以外では一定値を取る。

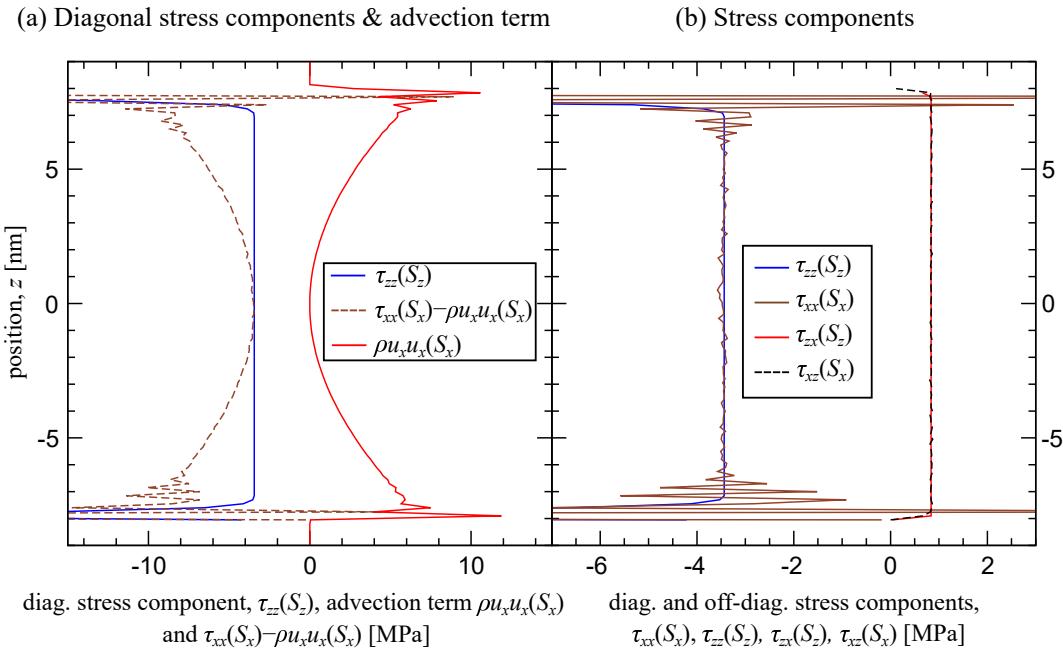


Fig. 4.2 Distributions of (a) the diagonal stress component  $\tau_{zz}(S_z)$  ( $\equiv \tau_{zz}^{\text{int}} + \tau_{zz}^{\text{kin}}$ ), advection term  $\rho u_x u_x(S_x)$  and  $\tau_{xx}(S_x) - \rho u_x u_x(S_x)$  [ $\equiv \tau_{xx}^{\text{int}} + (\tau_{xx}^{\text{kin}} - \rho u_x u_x)$ ], and (b) diagonal and off-diagonal stress components  $\tau_{xx}(S_x)$ ,  $\tau_{zz}(S_z)$ ,  $\tau_{zx}(S_z)$  and  $\tau_{xz}(S_x)$ . (Kusudo, H., Omori, T., Yamaguchi, Y., J. Chem. Phys., 155 (2021), 184103; licensed under CC BY.)

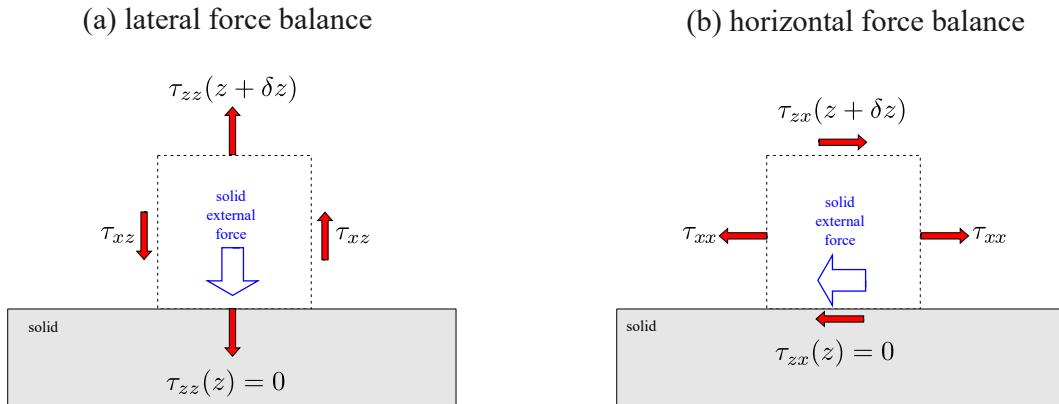


Fig. 4.3 Schematic of (a) lateral and (b) horizontal force balance on the CV with setting the bottom face at solid surface and the top face sufficiently away from the solid surface.

### 4.1.3 検査面接線方向の速度の計算

一般的な流れ、すなわち  $u_k \neq 0$  および  $u_l \neq 0$  ( $l \neq k$ ) の場合に、式(3.39)の  $\tau_{kl}^{\text{kin}}(S_k) - \rho u_k u_l(S_k)$  から適切に応力項の分離をするためには、検査面  $S_k$  に対して法線方向の速度  $u_k(S_k)$  だけではなく接線方向の速度成分  $u_l(S_k)$  を計算する必要がある。そこで、図4.1(b),(c)では  $S_x$  で平均化された密度  $\rho(S_x)$  および巨視的速度  $u_x(S_x)$  の分布を示したが、それに対してここでは、 $S_x$  および  $S_z$  で平均化された密度  $\rho$ 、質量流束  $\rho u_x$ 、速度  $u_x$  を比較する。まず、式(3.32)に  $k = x$  および  $k = z$  を各々代入することで、 $\rho(S_x)$  および  $\rho(S_z)$  を、式(3.34)に  $k = x$ ,  $l = x$  および  $k = z$ ,  $l = x$  を各々代入することで  $\rho u_x(S_x)$  および  $\rho u_x(S_z)$  を計算する。そして、式(3.35)の通り、質量流束を密度で割ることによって  $u_x(S_x) = \frac{\rho u_x(S_x)}{\rho(S_x)}$  および  $u_x(S_z) = \frac{\rho u_x(S_z)}{\rho(S_z)}$  が求まる。なお、現在取り扱っているような  $u_z = 0$  の準一次元系では、式(3.40)の応力を分離する際に、 $\tau_{zz}^{\text{kin}}$ ,  $\tau_{zx}^{\text{kin}}$ ,  $\tau_{xz}^{\text{kin}}$  に限っては、対応する移流項  $\rho u_z u_z$ ,  $\rho u_z u_x$ ,  $\rho u_x u_z$  はすべて  $u_z = 0$  を含むため、これらを求めるうえでは、 $u_x$  の計算は実際には不要である。

図4.4(a)に密度分布  $\rho(S_x)$  および  $\rho(S_z)$  を、(b)に質量流束  $\rho u_x(S_x)$  および  $\rho u_x(S_z)$  を、(c)にそれらにより求まる巨視的速度  $u_x(S_x)$  および  $u_x(S_z)$  を示す。なお、 $S_x$  で平均化された値と  $S_z$  で平均化された値は、それぞれの面の中心点で出力したため、 $\Delta z/2$  だけずれて出力されている。この図より、異なる法線ベクトルを有する面で計算された密度、質量流束、速度はよく対応していることがわかり、これは移流項テンソル  $\rho uu$  の非対角項の適切な分離が可能であることを示唆する。また、壁面近傍では面  $S_x$ ,  $S_z$  で計算された値が整合していないように見えるが、これは  $S_z$  は層構造に平行な面で平均化することに対して、 $S_x$  面は層構造をまたぐかたちで垂直方向の面で平均化をしているためである。本研究で提案する MoP は速度分布関数 VDF に基づくものなので、このように、検査面の法線方向の速度成分だけでなく、接線方向成分の抽出が可能となる。

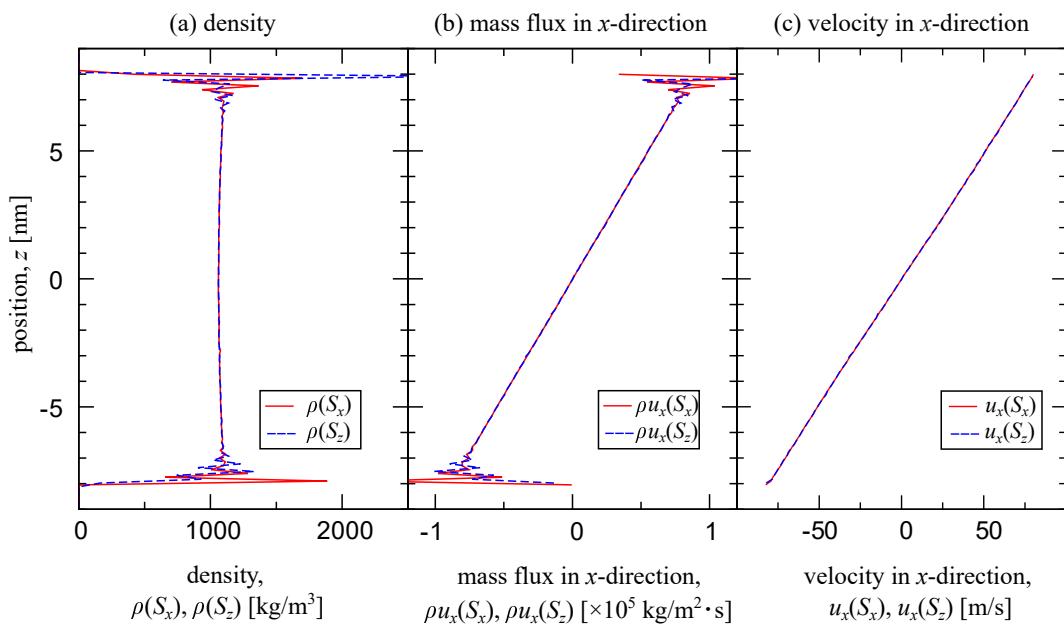


Fig. 4.4 Comparison of the time-averaged distributions of the (a) density  $\rho$  (b) mass flux  $\rho u_x$  and (c) velocity  $u_x$  averaged on  $x$ -normal and  $z$ -normal bin faces  $S_x$  and  $S_z$ , respectively. (Kusudo, H., Omori, T., Yamaguchi, Y., J. Chem. Phys., 155 (2021), 184103; licensed under CC BY.)

## 4.2 热流の解析

本節では前節の準一次元 Couette 流系を用いて、Method-of-Plane による流体内部の熱流の解析を行う。ここでは簡単のために、計算系を  $z$  方向に 0.15 nm 間隔で分割することで現れる、 $xy$  平面と平行な検査面  $S_z$  を用いて MoP の計算を行い、熱流の算出を行った。

### 4.2.1 Couette 流系の温度・熱流束分布

ここでは流体内部に生じる熱流束を、流体間の熱流束  $J_{Qz}^f$  と流体-固体間の熱流  $\frac{dJ_{Qz}^{fw}}{dz}$  に分けて各々計算する。まず流体間の熱流束  $J_{Qz}^f$  については、式 (3.48) に従って、流体間のエネルギー流束  $J_{Tz}^f = J_{Qz}^f + \rho e^f u_z - \tau_{zx} u_x$  からエネルギーの移流の項  $\rho e^f u_z$  を引き、応力仕事の項  $\tau_{zx} u_x$  を足すことによって求まる。これらの項を式 (3.26) に対応するかたちで図 4.5 に示す。

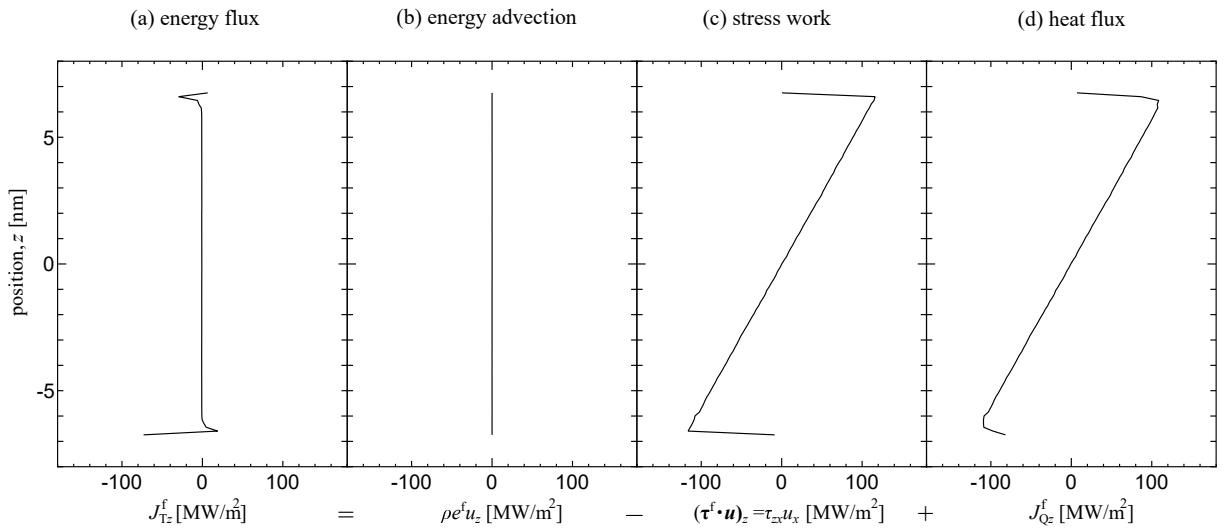


Fig. 4.5 Distributions of (a) energy flux  $J_{Tz}^f$ , (b) energy advection term  $\rho e^f u_z$ , (c) stress work  $(\boldsymbol{\tau} \cdot \boldsymbol{u})_z$  and (d) heat flux  $J_{Qz}^f$  in fluid due to fluid in Couette-flow system.

ここで取り扱っている系は準一次元の定常系なので、エネルギー流束は常に一定値を取るはずであり、図 4.5(a) の流体間のエネルギー流束  $J_{Tz}^f$  は実際に、固体壁面から十分遠いバルク部では常に一定となっていることがわかる。なお、現在は定常の上下対称の準一次元系であるため、バルク部でのエネルギー流束は 0 となっている。一方、固体壁面近傍で値が変化しているのは、流体に対するエネルギー保存は流体内部のエネルギー流束だけでなく、固体壁面から流体に流れる

## 第4章 準一次元 Couette 流系

エネルギー流束を考慮して初めて成立するためである。図4.5(b)のエネルギーの移流の項は  $\rho e^f u_z$  は全域でゼロとなっているが、これは計算系が準一次元系であるために  $u_z = 0$  となるためである。このように  $\rho e^f u_z = 0$  となる場合でも、流体の持つエネルギー  $e^f = e^{\text{kin}} + e^{\text{ff}}$  は MoP により算出可能であり、そのうちの、流体分子のもつ運動エネルギー  $e_{\text{kin}}^i$  を平均化したものが図4.6左である。ここで分子の持つ運動エネルギー  $e_{\text{kin}}^i$  を MoP により平均化する際、次のように流体のもつ巨視的な運動エネルギーと温度に関連付けられる熱エネルギーに分離することができる。

$$\begin{aligned}
 \rho e^{\text{kin}}(S_k, t) &= \lim_{\delta t \rightarrow 0} \frac{1}{S_k \delta t} \left\langle \sum_{i \in \text{fluid}, \delta t}^{\text{crossing } S_k} \frac{e_{\text{kin}}^i}{|v_k^i|} \right\rangle \\
 &= \lim_{\delta t \rightarrow 0} \frac{1}{S_k \delta t} \left\langle \sum_{i \in \text{fluid}, \delta t}^{\text{crossing } S_k} \frac{1}{2} m |\mathbf{v}^i|^2 \frac{1}{|v_k^i|} \right\rangle \\
 &= \lim_{\delta t \rightarrow 0} \frac{1}{S_k \delta t} \left\langle \sum_{i \in \text{fluid}, \delta t}^{\text{crossing } S_k} \frac{1}{2} m (|\mathbf{v}^i - \mathbf{u}|^2 + 2\mathbf{u} \cdot \mathbf{v}^i - \mathbf{u} \cdot \mathbf{u}) \frac{1}{|v_k^i|} \right\rangle \\
 &= \lim_{\delta t \rightarrow 0} \frac{1}{S_k \delta t} \left\langle \sum_{i \in \text{fluid}, \delta t}^{\text{crossing } S_k} \frac{1}{2} m |\mathbf{v}^i - \mathbf{u}|^2 \frac{1}{|v_k^i|} \right\rangle \\
 &\quad + \lim_{\delta t \rightarrow 0} \frac{1}{S_k \delta t} \left\langle \sum_{i \in \text{fluid}, \delta t}^{\text{crossing } S_k} \frac{1}{2} m (2\mathbf{u} \cdot \mathbf{v}^i - \mathbf{u} \cdot \mathbf{u}) \frac{1}{|v_k^i|} \right\rangle \\
 &= \frac{3}{2} \frac{\rho k_B T(S_k, t)}{m} + \frac{1}{2} \rho |\mathbf{u}(S_k, t)|^2
 \end{aligned} \tag{4.1}$$

なお、式(3.32), (3.34)を変形に用いた。これから図4.6の中央に示す流体の持つ巨視的な運動エネルギーを除くことで、図4.6右に示す熱エネルギー、すなわち温度に対応するものが求まり、この系において、中心で温度が高くなっていることがわかる。この温度の変化により、バルク部であっても液体の密度が一定ではなく、その結果、図4.7に示す式(3.44)の流体間相互作用ポテンシャルによるエネルギー  $e^{\text{ff}}$  もバルク部で一定値とはならない。

また、流体-固体間相互作用エネルギー  $e^{\text{fw}}$  も同様に(3.46)から求めることができる。これを図4.7に示す。流体-固体間相互作用エネルギー  $e^{\text{fw}}$  は固体壁面近傍でのみ値を持つことがわかる。

準一次元系では  $u_y = 0$ ,  $u_z = 0$  であるため、図4.5(c)の応力仕事の項は結局

$$(\boldsymbol{\tau} \cdot \mathbf{u})_z = \tau_{zx} u_x(S_z, t) + \tau_{zy} u_y(S_z, t) + \tau_{zz} u_z(S_z, t) = \tau_{zx} u_x(S_z, t) \tag{4.2}$$

## 第4章 準一次元 Couette 流系

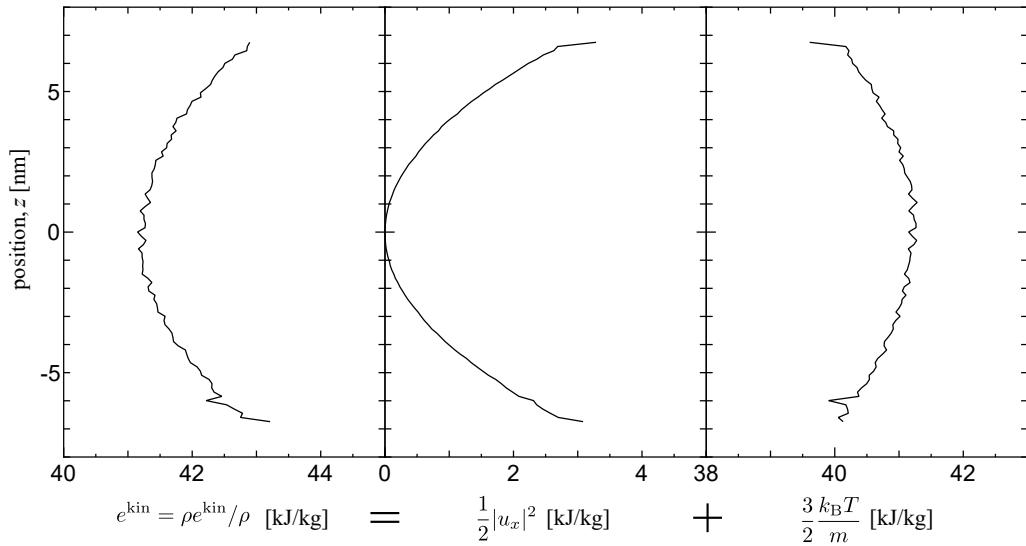


Fig. 4.6 Distributions of the MoP average of molecular kinetic energy  $e^{\text{kin}}$ , macroscopic kinetic energy  $\frac{1}{2}|\mathbf{u}|^2$  and thermal energy  $\frac{3}{2}\frac{k_B T}{m}$  in a Couette-flow system.

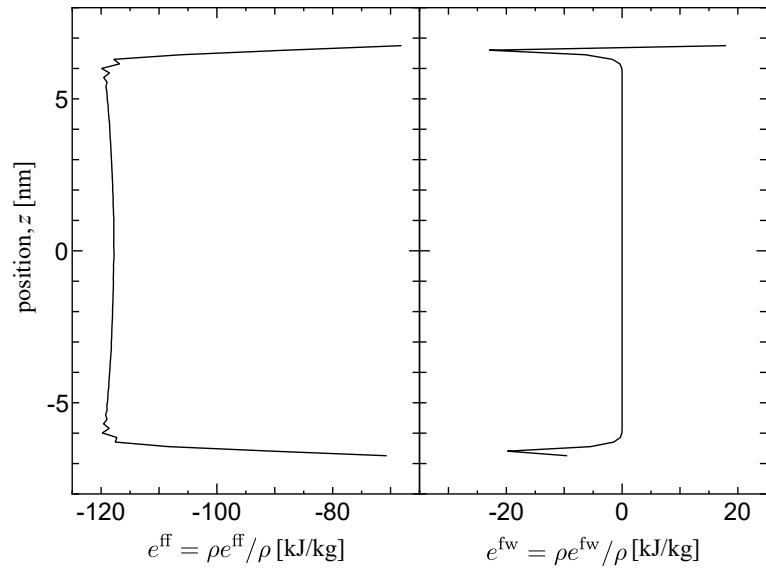


Fig. 4.7 Distributions of the MoP average of molecular fluid-fluid potential energy  $e^{\text{ff}}$  and fluid-wall potential energy  $e^{\text{fw}}$ .

## 第4章 準一次元 Couette 流系

となる。さらにバルクでは、図4.2(b)で示したようにせん断応力  $\tau_{zx}$  は一定値を取り、図4.1(b)で示したように  $u_x$  の傾きもおおよそ一定となる。そのため、応力仕事の項も同様に、固体壁面から十分遠いバルク部では傾きがおおよそ一定となる。なお、計算系の中心では対称性から  $u_x = 0$  となるため応力仕事も同様に中心で0となっている。このようにして図4.5(d)の流体間の熱流束  $J_{Qz}^f$  が求めることができ、固体壁面から十分遠いバルク部ではその傾きは一定となっている。これは Couette 流系では速度分布が線形であるために流体内部での粘性発熱が一定値をとるためである。ここで定常準一次元 Couette 流系のバルクにおける式(3.7)のエネルギー保存則は、時間微分の項がゼロ、壁面法線方向速度  $u_z = 0$  となるので次式で書ける。

$$\frac{\partial J_{Qz}}{\partial z} - \frac{\partial \tau_{zx} u_x}{\partial z} = 0 \quad (4.3)$$

ここで Newton の粘性法則  $\tau_{zx} = \mu \frac{\partial u_x}{\partial z}$  を認め、Couette 流系の速度分布が線形となると仮定すれば、熱流束の発散は

$$\begin{aligned} \frac{\partial J_{Qz}}{\partial z} &= \frac{\partial \tau_{zx} u_x}{\partial z} \\ &= \mu \left( \frac{\partial u_x}{\partial z} \right)^2 \end{aligned} \quad (4.4)$$

となりバルク部では一定の粘性発熱が生じ、それにより傾きが一定の熱流束が誘起されていると考えられる。なお、粘性係数  $\mu$  は一定値として取り扱った。

次に、流体-固体間の熱流の算出を行う。式(3.51)のように流体が固体から受ける外力を体積力として取り扱うことに伴い、熱流束も発散の形式、つまり、検査体積内の流体が固体に奪われた熱  $\nabla \cdot \mathbf{J}_Q^{fw}$  というかたちで流体-固体間の熱流を取り扱う必要がある。その際、式(3.51)のように流体-固体間のエネルギー流束  $J_{Tz}^{fw}$  やエネルギーの移流の項  $\rho e^{fw} u_z$  は検査体積の表面を通過する流束を面積分することになる。本節では計算系を  $z$  方向に 0.15 nm 間隔で分割した際に現れる  $xy$  平面を MoP の検査面としているので、式(3.50)の各項はすべて  $\Delta x \times \Delta y \times \Delta z = 3.917 \times 3.917 \times 0.150 \text{ nm}^3$  の局所の検査体積での平均値として取り扱う。

まず、流体が固体に奪われるエネルギー流量  $\nabla \cdot \mathbf{J}_T^{fw} = \frac{d J_{Tz}^{fw}}{dz}$  を図4.8(a)に示す。流体-固体間のエネルギー流束は流体-固体間の相互作用によるものなので、固液界面の近傍でのみ値を有し、上・下壁面の相互作用が及ぶ範囲で各々  $z$  に関して積分をすることで上下の固液界面を通過するエネルギー流束を各々計算することができる。現在取り扱っているような上下対称な定常系ならば、それ

## 第4章 準一次元 Couette 流系

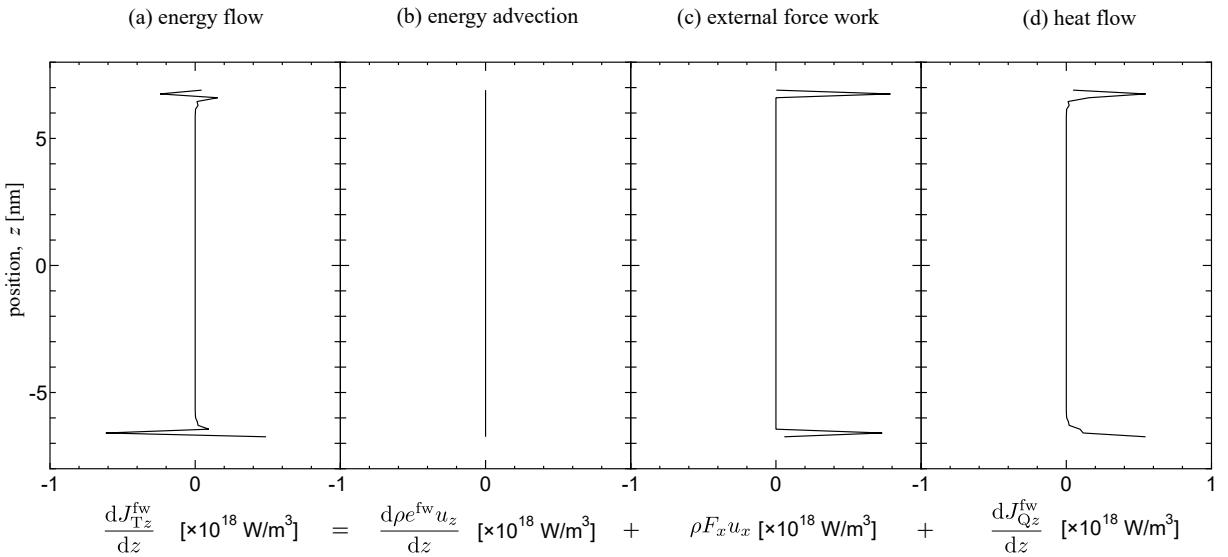


Fig. 4.8 Distributions of (a) energy flow  $\frac{dJ_T^{fw}}{dz}$ , (b) energy advection term  $\frac{d\rho e^{fw} u_z}{dz}$ , (c) external force work  $\rho F_x^{\text{ext}} u_x^{\text{VA}}$  and (d) heat flow  $\frac{dJ_Q^{fw}}{dz}$  in fluid due to solid wall in a Couette-flow system.

は、エネルギー保存則と対称性から、上下の界面を通過するエネルギー流束は各々ゼロとなる。同様に流体–固体間のエネルギーの移流の項  $\nabla \cdot \rho e^{fw} \mathbf{u} = \frac{d\rho e^{fw} u_z}{dz}$  および外力仕事  $\rho \mathbf{F} \cdot \mathbf{u}^{\text{VA}} = \rho F_x u_x^{\text{VA}}$  を各々図 4.8(b) および (c) に示す。図 4.5(b) の場合と同様に、流体は  $z$  方向に速度を持たず  $u_z = 0$  なので固液のエネルギーの移流も全域でゼロとなる。最後に図 4.8(d) に流体が固体に奪われる熱流量  $\nabla \cdot \mathbf{J}_Q^{\text{fw}} = \frac{dJ_Q^{fw}}{dz}$  を示す。 $\frac{dJ_Q^{fw}}{dz}$  は固液界面近傍で正の値を持っているので流体は固体壁面に熱を奪われている、すなわち流体内部の粘性発熱や固液界面の摩擦熱を固体壁面に設定した熱浴で吸い込むことで定常状態が実現されていることがわかる。

ここで流体–固体間の熱流  $\frac{dJ_Q^{fw}}{dz}$  を  $z$  に関して積分をすれば、流体–固体間の熱流束  $J_Q^{fw}$  を定義することができる。具体的には、系の中心 ( $z=0$ ) といった固液界面から十分遠い固液の相互作用が及ばないため場所では、固液の熱流束をゼロとして考えて、上下の固液界面に向かって  $\frac{dJ_Q^{fw}}{dz}$  を積分することで

$$J_Q^{fw}(z) = \int_{z=0}^z dz \frac{dJ_Q^{fw}}{dz}, \quad (4.5)$$

として流体–固体間の熱流束  $J_Q^{fw}(z)$  の分布が得られる。このようにして求めた流体–固体間の熱流束と流体間の熱流束の和を、流体内部に生じる熱流束  $J_Q^f = J_Q^f + J_Q^{fw}$  として図 4.9 に示す。この

## 第 4 章 準一次元 Couette 流系

図から、流体内部に生じる熱流束は固液界面の極近傍までおおよそ線形であることがわかり、その時の温度の分布も同図に示すと二次関数のようになることがわかった。熱流束が温度勾配に熱伝導率  $\lambda$  で比例するという Fourier の法則を認め、なおかつ、その熱伝導率は定数と仮定すれば、式 (4.4) は

$$\begin{aligned}\frac{\partial J_{Qz}}{\partial z} &= \mu \left( \frac{\partial u_x}{\partial z} \right)^2 \\ \frac{\partial}{\partial z} \left( -\lambda \frac{\partial T}{\partial z} \right) &= \mu \left( \frac{\partial u_x}{\partial z} \right)^2 \\ \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} &= -\frac{\mu}{\lambda} \left( \frac{\partial u_x}{\partial z} \right)^2 = \text{const.}\end{aligned}\quad (4.6)$$

となり、温度の二階微分が定数となるので図 4.9 の温度分布に矛盾しない。また、図 4.9 に示した固液のエネルギー流束と流体内部のエネルギー流束の和  $J_{Tz} = J_{Tz}^f + J_{Tz}^{fw}$  は全域で 0 となり、定常一次元の系ではエネルギー流束は一定値を取ることがわかる。

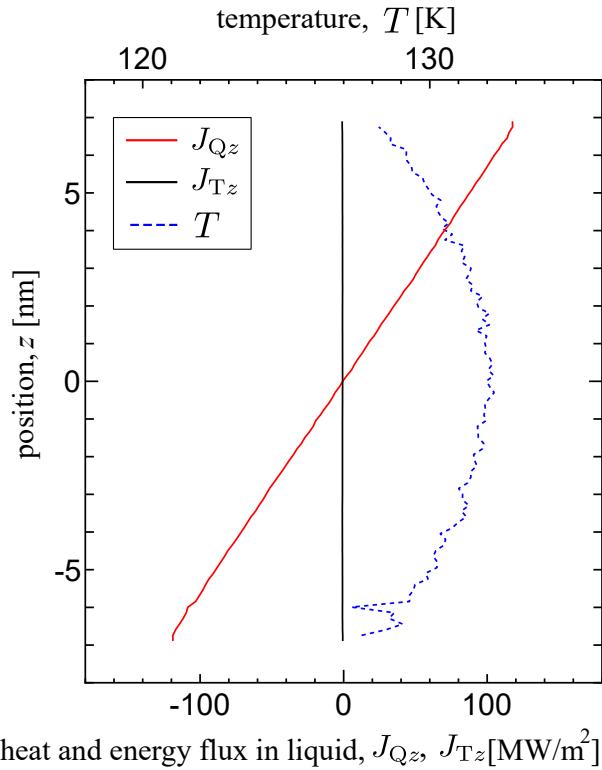


Fig. 4.9 Distributions of (red solid line) heat flux, (black solid line) energy flux and (blue dashed line) temperature in a Couette-flow system.

# 第5章 準二次元の動的接触線系

前節で取り扱った準一次元 Couette 流系に対して、ここでは図 5.1 上段に示す固気液三相の動的接触線を有する準二次元系において、Method-of-Plane を用いて、定常な動的接触線近傍に誘起される応力分布や熱流を解き明かしていく。基本的な計算条件は前章の準一次元の Couette 流系と同じで、まず  $x, y$  方向に周期境界条件を課し、20000 個のアルゴン分子を模擬した Lennard-Jones 粒子をおよそ 10.4 nm の幅で設置された各々 16000 個の壁面原子からなる制御温度 85 K のふたつの壁面で挟む。その結果、まず壁面によるせん断を課さない条件において、温度 85 K で平衡状態にある静的な接触線を有する準二次元の気液界面が形成され、その接触角は 57° となった。さらにこの平衡状態から、上下の壁面の最外層を  $x$  方向に各々  $\pm 10$  m/s で動かし、10 ns の緩和計算をすることで、上下非対称な気液界面を有する定常なせん断流を誘起した。ここで、応力解析、熱流解析のどちらでも MoP の計算には  $\Delta x=0.150$  nm,  $\Delta z=0.149$  nm の間隔に系を格子状に分割して得られる検査面を用いている。その際、前章と同様に、計算系は巨視的には定常であるとして、MoP のアンサンブル平均  $\langle \rangle$  を時間平均で置き換えて計算を行う。

## 5.1 応力解析

ここでは図 5.1 上段に示す準二次元系を用いて、動的接触線近傍に形成される密度分布、流れ場や応力分布を MoP により計算する。その際の巨視量の計算には 500 ns の時間平均を用いた。

### 5.1.1 動的接触線近傍の密度・速度・応力分布

まず  $x$  方向に法線ベクトルを有する検査面  $S_x$  で計算した密度  $\rho(S_x)$  および、気相を除いた部分の速度  $u_x(S_x)$ ,  $u_z(S_z)$  からなる速度ベクトルと、 $z$  方向に法線ベクトルを有する検査面  $S_z$  で計算したせん断応力  $\tau_{zx}(S_z)$  を図 5.1 中段に示す。ここで系の対称性から、密度  $\rho(S_x)$  およびせん断応力  $\tau_{zx}(S_z)$  は、流体の重心に関して各々半分の部分だけ出力している。まず、固液界面に層状の密度場が形成されていることがわかるが、これは吸着層と呼ばれるものである。また、気液界面

## 第 5 章 準二次元の動的接触線系

の形状は静的接触線のもの [36, 86] とは異なり、固体壁面から十分に離れた場所でも曲率が一定ではない、つまり上下非対称な気液界面を形成している。ここで固気界面側から固液界面側に壁面が進んでくるような接触線は前進接触線、その逆のものは後退接触線と呼ばれるものであり、気液界面が上下非対称になっていることで、前進・後退の接触角の差異が現れていることがわかる。また、液体内部では時計回りのキャタピラー型の流れ場が形成されていることがわかり、さらに粘性によって液体バルク部のせん断応力  $\tau_{zx}(S_z)$  は一定値を取らず不均一となっている。また、気液界面近傍では、気液界面張力の影響により、気液界面接線方向に引っ張り方向の応力成分がせん断応力  $\tau_{zx}(S_z)$  に現れている。

最後に、応力テンソルの対角成分  $\tau_{xx}(S_x)$ ,  $\tau_{zz}(S_z)$  を図 5.1 下段に示す。これらもせん断応力と同様に、気液界面近傍では気液界面張力によって引っ張り方向の力が作用していることがわかる。また、固液界面近傍では、密度吸着層によって  $\tau_{xx}(S_x)$  も層構造になっているが、これは静的な液滴においても確認できるものであり、先述のように Bakker の式によって固液界面張力に関連付けられる [36]。図 5.2 に  $\tau_{xx}(S_x)$  のカラーバーを変更したものを示す。この図から、吸着層の密度の高いところでは  $\tau_{xx}(S_x)$  は負、すなわち流体は界面接線方向に圧縮されていて、一方、層と層の間の密度の低いところでは流体は引っ張られている。また、壁面法線方向の応力  $\tau_{zz}(S_z)$  には固液界面張力の影響は陽には含まれないため、気液界面から十分遠い部分では  $\tau_{zz}(S_z)$  は液体の圧力と関連付けられることになる。それによると液体内部の圧力もまた不均一な場を形成しており、これは、粘性の影響や次節で述べる温度分布によるものであると考えられる。このように動的接触線近傍では、たとえバルク部であっても、不均一な圧力場を形成しているため、第 1 章で紹介した Qian [49] のモデルのように、検査体積の表面に作用する力を界面張力に置き換えるのは簡単ではない。この点については本章の最終項 5.3 で議論する。

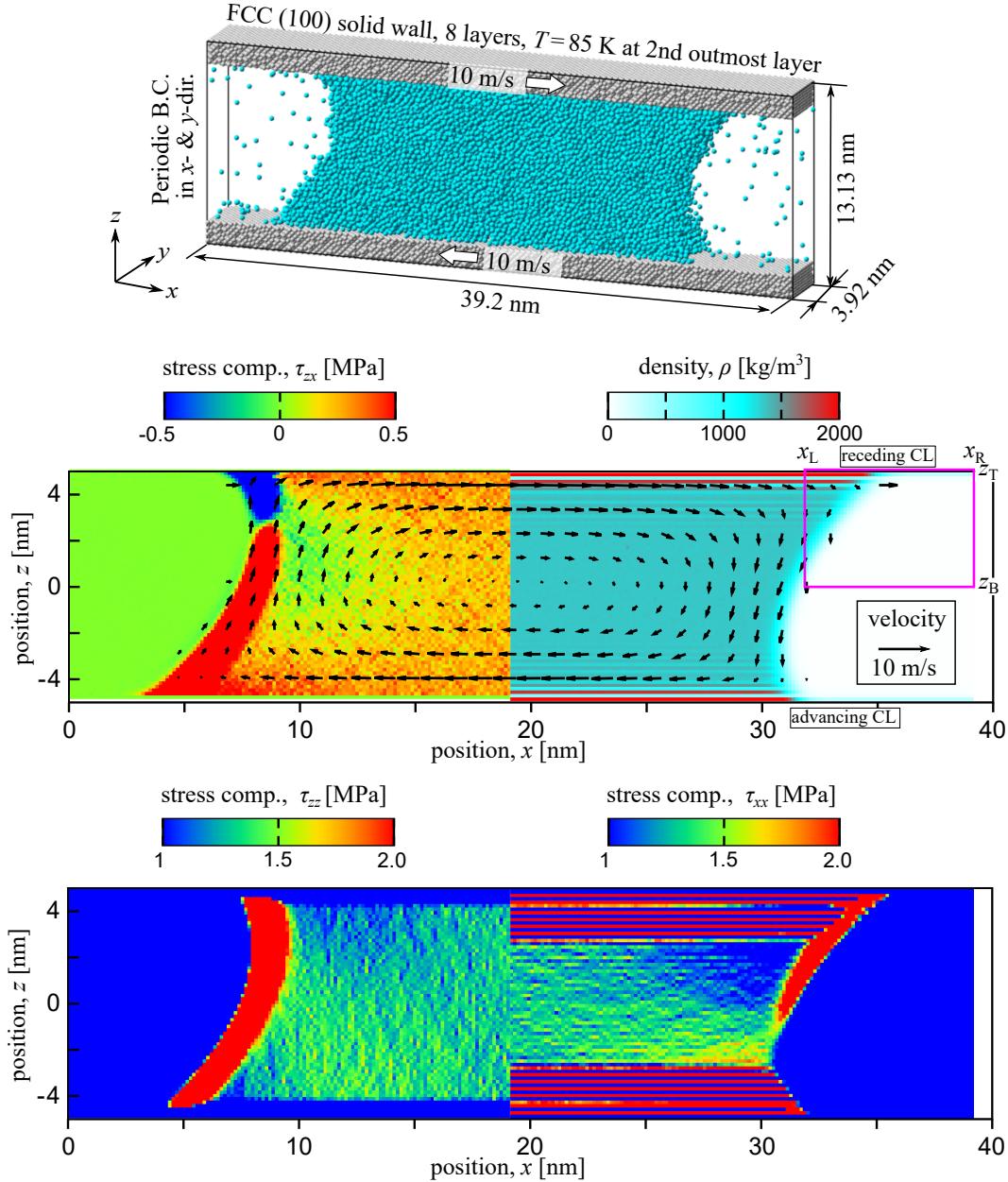


Fig. 5.1 Top: quasi-2D Couette-type flow system of a Lennard-Jones liquid confined between two solid walls. Middle: distributions of density  $\rho(S_x)$ , velocity  $\mathbf{u}$ , and off-diagonal stress component  $\tau_{zx}(S_z)$ . Black arrows denote the macroscopic velocity calculated by the proposed Method of Plane. The rectangle set around the contact line shown in magenta is the control volume, for which mass conservation is checked in Table 5.1. Bottom: distributions of diagonal stress components  $\tau_{xx}(S_x)$  and  $\tau_{zz}(S_z)$ . (Kusudo, H., Omori, T., Yamaguchi, Y., J. Chem. Phys., 155 (2021), 184103; licensed under CC BY.)

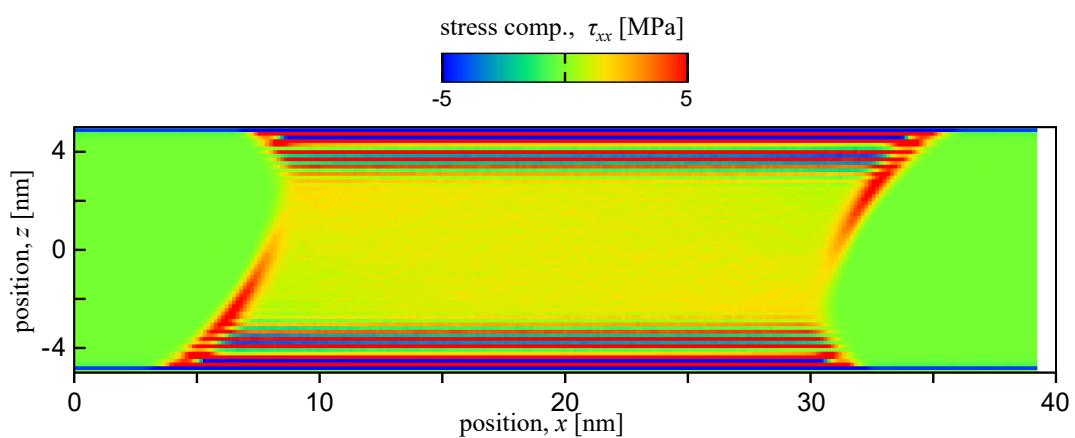


Fig. 5.2 Distribution of diagonal stress component  $\tau_{xx}(S_x)$ . The color bar for stress is changed from Fig. 5.1.

### 静的接触線近傍の密度・速度・応力分布

ここでは、比較のために静的接触線近傍の応力解析の結果を示す。基本的な計算条件は図 5.1 の計算系の壁面速度を 0 m/s とすることで、静的接触線を有する静止平衡系を誘起している。図 5.3 に 100 ns の時間平均を用いた密度、応力の分布を示す。動的接触線の場合とは異なり、気液界面は上下対称となっているが、これは粘性応力が液体内部に誘起されないためである。例えばせん断応力  $\tau_{zx}$  は動的接触線の場合とは異なり、液体内部ではゼロになっている。また、主応力  $\tau_{xx}$ ,  $\tau_{zz}$  も同様に、動的接触線の場合とは異なり、バルクで一定値になっている。このように静止平衡系ではバルク部の圧力が一定値に定まるので、応力分布と界面張力を関連付ける Bakker の式 [39] が適用でき、静的接触線を含む検査体積に対する力のつり合いは Young の式に帰結する [36]。

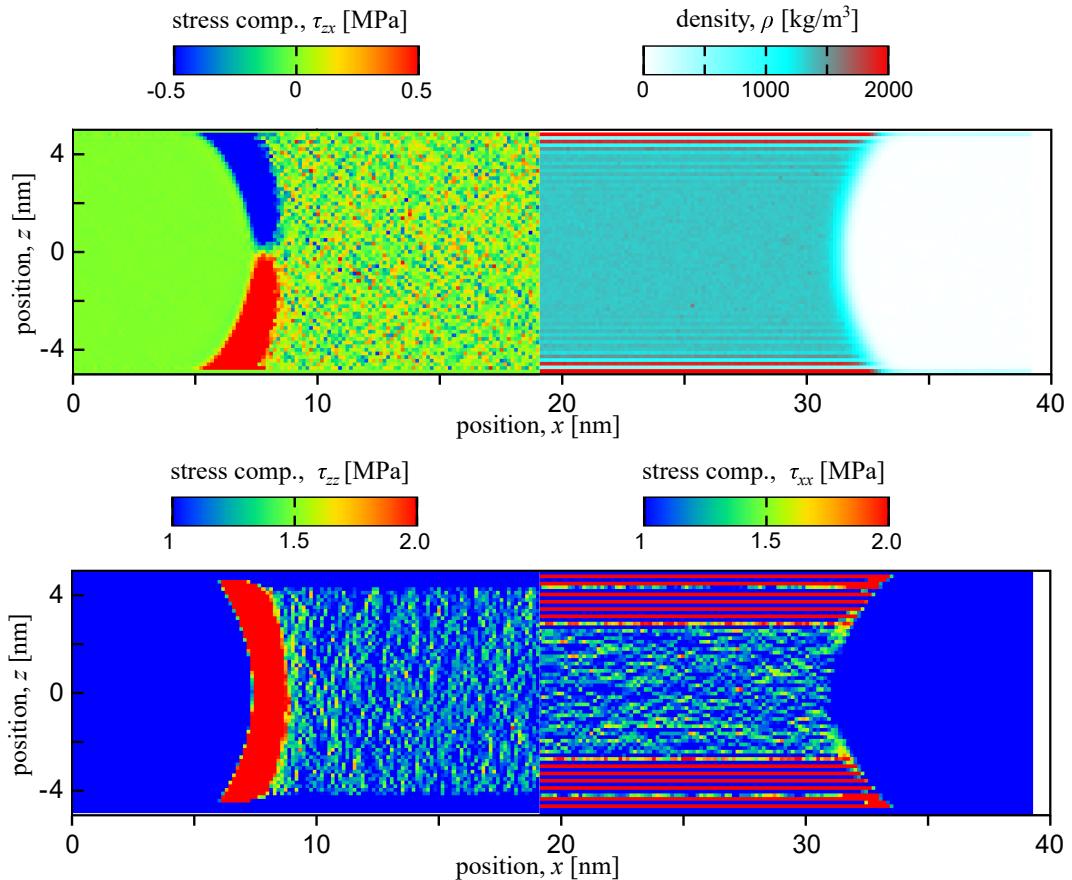


Fig. 5.3 Top: distributions of density  $\rho(S_x)$  and off-diagonal stress component  $\tau_{zx}(S_z)$ , bottom: distributions of diagonal stress components  $\tau_{xx}(S_x)$  and  $\tau_{zz}(S_z)$  in the static system with wall speed at 0 m/s.

### 5.1.2 液体内部に生じる粘性の影響

位置  $x$  にある流体が下側壁面から受ける単位面積当たりの  $-x$  方向の摩擦力  $\tau^w$  を

$$\tau^w = - \int_{z_{BS}}^{z=0} dz \rho F_x^{\text{ext}}(x, z) \quad (5.1)$$

と定義し,  $z = 0$  におけるせん断応力  $\tau_{zx}(x, z = 0)$  を図 5.4 上部に示す. ここで  $z_{BS}$  は流体分子の到達できる下限の位置より低く, かつ, 固体壁面より高い位置  $z_{BS} = -5.1 \text{ nm}$  に設定した. 上述したように, せん断応力には気液界面張力の影響だけでなく, 粘性応力の影響が表れていることが, 中心部の値を見るとわかる. 図 1.3 の GNBC の模式図に対応するかたちで, 図 5.4 下部に接触線を含む検査体積と, 系の中央部で接触線を含まない検査体積に対する力のつり合いの模式図を示す. 中心部の検査体積には, 上面にはせん断応力  $\tau_{zx}(x, z = 0)$  ( $=$  粘性応力  $\tau_{zx}^v$ ) が, 左右の面には液体内部の圧力と固液界面張力が作用し, これらが下側壁面から受ける摩擦力  $\tau^w$  とつり合っている. 系の中心付近では, 左右の面に作用する圧力と界面張力が各々等しいとすると, 結局, 上面に作用するせん断応力と固液間の摩擦力がつり合うことになり, 系の中心部ではそれらはつり合っていることがわかる. 一方, 接触線を含む検査体積については, 上面には気液界面張力と粘性応力の合力のせん断応力が, 左面には気体部の圧力および固気界面張力が, 右面には液体内部の圧力と固液界面張力が作用し, これらが下側壁面から受ける摩擦力  $\tau^w$  とつり合っている. つまり, 詳細は 1.1.3 節の動的濡れモデルにて紹介したが, 動的濡れ現象を界面張力と接触線に作用する抵抗力という表式で整理する際に, 式 (1.12) のように, 抵抗力は流体に作用する摩擦力と粘性応力の差で表現される. そのような表式をする際には, 式 (1.7) のように, 界面張力に由来する応力と粘性応力を分離する必要があるが, これは現状の分子動力学法では原理的に極めて難しい. 付録 B に, Newton の粘性法則を仮定することで, 粘性応力の算出を試みた計算結果を示す.

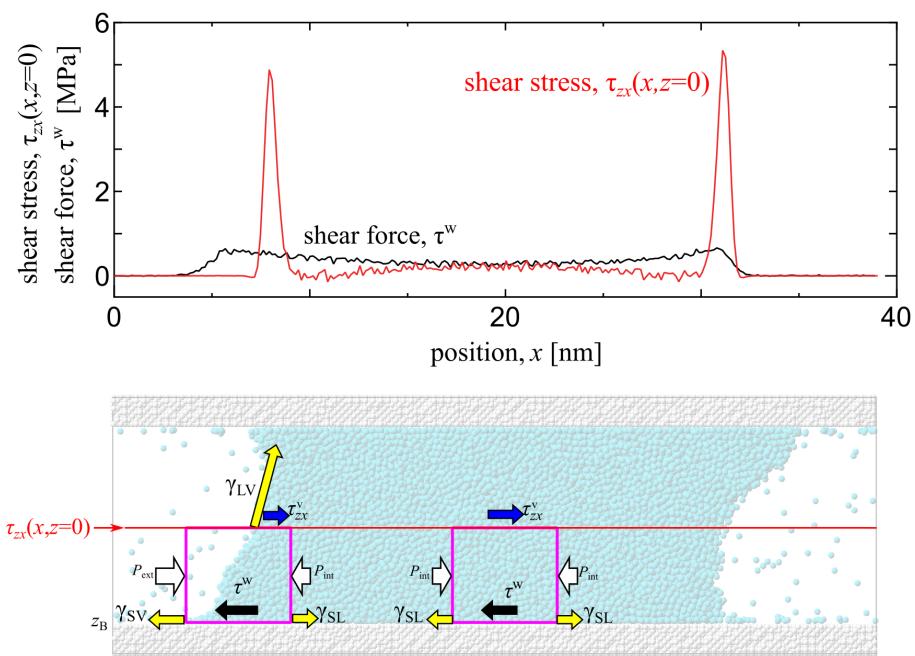


Fig. 5.4 Top: distributions of the interfacial shear force per area  $\tau^w$  and shear stress  $\tau_{zx}$  at  $z = 0$  and bottom: schematic of the mechanical balance on CVs: one including dynamic contact line and another set at center.

### 5.1.3 MoP による保存則の成立

図 5.1 で示した密度や速度はすべて MoP により定義したものだが、テクニカルには隣り合う局所の体積において体積平均 (VA) の方法によって計算した密度・速度を、内挿補間して面上の値を定義することも可能である。しかし、局所の検査体積の表面が密度が不均一な場所に設定されている場合は、そのように補間した密度や速度を用いても、質量保存則を厳密には満たさなくなる。これを示すため、ここでは、質量流束を MoP と VA による補間の 2 通りで計算し、図 5.1 中段にマゼンタで示した動的接触線を囲む長方形の検査体積に対する質量保存則を取り扱い、MoP の優位性を示す。ここで検査体積 CV の左右の面は各々  $x_L = 32.3 \text{ nm}$ ,  $x_R = 39.2 \text{ nm}$  に、下面是系の中心線  $z_B = 0 \text{ nm}$ 、上面は流体分子の到達できる上限の位置より高い  $z_T = 5.1 \text{ nm}$  に設定した [36–38, 86, 91]。このような設定の場合、検査体積上面を通過する流体分子は存在しないことをふまえて、次式で定義される左右下面を通過する質量流量

$$\dot{m}_L \equiv \int_{z_B}^{z_T} dz \rho(x_L, z) u_x(x_L, z) \quad (5.2)$$

$$\dot{m}_R \equiv \int_{z_B}^{z_T} dz \rho(x_R, z) u_x(x_R, z) \quad (5.3)$$

および

$$\dot{m}_B \equiv \int_{x_L}^{x_R} dx \rho(x, z_B) u_z(x, z_B) \quad (5.4)$$

を各々 MoP と VA により求めた。MoP の計算では、図 5.5 にマゼンタで示した検査体積の表面を検査面として求まる密度  $\rho$  と速度  $\mathbf{u}$  を用いて式 (5.2)-(5.4) の数値積分をするのに対して、VA の計算では、MoP の検査面を挟む形で隣り合うふたつの局所体積 ( $\Delta z \times \Delta x = 0.149 \times 0.150 \text{ nm}^2$  図 5.5 の青い四角) で各々 体積平均 (VA) した分子の運動量の平均値を内挿したものを面上の質量流束として、それを式 (5.2)-(5.4) の数値積分をする。この VA の補間による質量流束は結局、CV の左右の面については、 $zx$  平面での底面積が  $\Delta z \times \Delta x = 0.149 \times 0.300 \text{ nm}^2$  となる体積に対する平均値、CV の下面については、 $zx$  平面での底面積が  $\Delta z \times \Delta x = 0.298 \times 0.150 \text{ nm}^2$  となる体積に対する平均値を計算していることになる。ここで検査体積 CV 内の質量変化が表面を通過する質量流量とつり合うという式 (3.2) の質量保存則に基づいて、検査体積から流出する質量流量  $\dot{m}_R - \dot{m}_L - \dot{m}_B$  を検査体積内の質量変化、すなわち時間微分の項

$$\dot{M}_{CV} \equiv \frac{\iint_{CV} dV \rho(\mathbf{x}, t_{\text{end}}) - \iint_{CV} dV \rho(\mathbf{x}, t_{\text{init}})}{t_{\text{end}} - t_{\text{init}}} \quad (5.5)$$

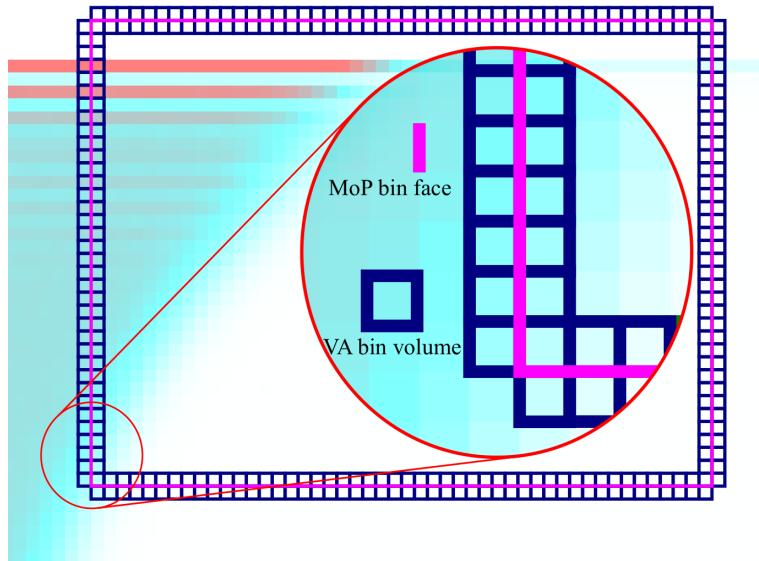


Fig. 5.5 VA bin volumes shown in dark blue around the control volume (CV) shown in magenta (identical to the CV in Fig. 5.1). The mass flux on the CV face were obtained by the interpolation of the values of adjacent VA bin volumes and compared with the mass flux calculated by the MoP on the bin face shown in magenta. (Kusudo, H., Omori, T., Yamaguchi, Y., J. Chem. Phys., 155 (2021), 184103; licensed under CC BY.)

と比べる。ここで  $\iint_{CV} dV$  は検査体積 CV に対する体積分を表し、右辺はサンプリング間隔の最初  $t_{init}$  と最後  $t_{end}$  での検査体積内の流体分子数の差を意味する。なお、巨視的には定常状態であっても、 $\dot{M}_{CV}$  は厳密にはゼロとはならないことがある。これは MD の時間経過とともに接触線は微視的に熱搖らぎで移動 [41, 51] していることで、サンプリング間隔の最初と最後で、検査体積内の流体分子数が必ずしも一致しないことと、液体部分の重心の補正を行っていることによる。なお、この重心の補正を行わなければ、検査体積に対する質量保存則が厳密に成立するが、その場合は、検査体積に対する接触線や液体の重心の相対位置が時間によって変化する可能性がある。

設定した検査体積 CV の左右下面を通過する質量流量について、MoP と VA により求めた結果を各々表 5.1 に示す。なお、時間平均として設定した 500 ns は、現在の MoP や VA のセルサイズに対して十分長いとは言えず誤差はかなり大きいが、式 (5.5) の時間微分項は厳密に MoP による質量流量とつり合い、質量保存則に整合する。それとは対照的に、現在の有限サイズの局所の体積から計算した VA による質量流量では質量保存則を満たすことはできない。特にこの VA と MoP の質量流量の不一致は、いまの場合は、検査体積 CV の左面で確認でき、これは気液界面に

## 第5章 準二次元の動的接触線系

より強い不均一性によるものである。すなわち、検査面法線方向に強い不均一性があると、VAでは適切に質量流量を表現できないことを表している。一方、CVの右面や下面是気相、つまりそこまで強い不均一性のない場所に設定されているため、MoPとVAはおおむね一致している。このMoPとVAの不一致はVAで用いる局所の体積のサイズを極限まで小さくすれば解決できることにはなるが、運動量やエネルギーの保存則を見積もる際には、分子間相互作用力寄与項を考慮する必要があり、それには相互作用力の力線と局所の検査体積の交わる距離を計算する必要が生じ、そのような計算は非常に高負荷であり、現実的とは言えず、面上で平均操作を行うMoPを使う方が簡単であり、また、連続体の保存則、すなわち流体力学の方程式系に則したものとなる。

Table 5.1 Mass flow rates  $\dot{m}_L$ ,  $\dot{m}_R$  and  $\dot{m}_B$  respectively on the left, right and bottom faces of the control volume (CV) and the time derivative of the mass  $\dot{M}_{CV}$  in the CV shown in magenta in the middle panel of Fig. 5.1. (Kusudo, H., Omori, T., Yamaguchi, Y., J. Chem. Phys., 155 (2021), 184103; licensed under CC BY.)

property <sup>a</sup>	MoP	VA
$\dot{m}_L$	$4.3 \pm 1.8$	$6.0 \pm 1.8$
$\dot{m}_R$	$5.5 \pm 0.3$	$5.5 \pm 0.2$
$\dot{m}_B$	$0.8 \pm 0.2$	$0.8 \pm 0.2$
$\dot{m}_R - \dot{m}_L - \dot{m}_B$ <sup>b</sup>	$0.5 \pm 1.9$	$-1.3 \pm 1.8$
$-\dot{M}_{CV}$	-	$0.5 \pm 1.8$

<sup>a</sup>defined by Eqs. (5.2)-(5.5), all in unit of  $\times 10^{-7}$  kg/m · s.

<sup>b</sup>mass flux on the top face at the fluid-solid interface is zero.

## 5.2 热流の解析

本節では前節と同じ定常な動的接触線を有する準二次元系を用いて, Method-of-Plane による流体内部の熱流束の解析を行う. 热流の解析は応力解析に比べて計算負荷が非常に大きくなるため, ここでは応力解析の場合とは異なり 400 ns の時間平均による計算結果を示す. また, MoP の空間刻みは応力解析の場合と同じに設定した.

### 5.2.1 動的接触線近傍の温度・熱流束分布

MoP により計算した流体間のエネルギー流束  $\mathbf{J}_T^f$ , エネルギーの移流の項  $\rho e^f \mathbf{u}$ , 応力仕事  $\boldsymbol{\tau} \cdot \mathbf{u}$  と流体内部の熱流束  $\mathbf{J}_Q^f$  を図 5.6 に示す. この図より, 今回の系では流体間のエネルギー流束  $\mathbf{J}_T^f$  のほとんどがエネルギーの移流の項  $\rho e^f \mathbf{u}$  であることがわかり, 今回の計算条件の場合, 式 (3.48) から計算される熱流束はそれらと比べるとかなり小さい値となっている. 本研究で誘起される温度勾配が小さい影響もあるが, 流れ場を有する液体内部の熱流束を求める際にはかなり大きな値同士の差を計算することになり, 適切な熱流束の値を得るには非常に長時間の平均時間を要することがわかる.

さらに図 5.6 と同様に, 局所の体積内の流体から固体へ流出する単位体積当たりのエネルギー流量  $\nabla \cdot \mathbf{J}_T^{fw}$ , エネルギーの移流の項の発散  $\nabla \cdot \rho e^{fw} \mathbf{u}$ , 外力仕事  $\rho \mathbf{F}^{ext} \cdot \mathbf{u}^{VA}$  および流体から固体に流出する熱流  $\nabla \cdot \mathbf{J}_Q^{fw}$  を図 5.7 に示す. これらは固体–流体の相互作用によるものため, どの項も固体壁面の極近傍でのみゼロでない値を持つことがわかる. そこで, 下側の固体壁面の極近傍でのより詳細な分布を図 5.8 に示す. 第一吸着層の流体分子は固体壁面からの相互作用力によって壁面接線方向に仕事を受ける, すなわちエネルギーを受け取るため,  $\nabla \cdot \mathbf{J}_T^{fw} < 0$  となる. 一方, 図 5.1 の流れ場からわかるように, 接触線付近では流体は壁面法線方向の速度を持っていて, 第一吸着層より上の場所では, 接触線付近における流体分子の上下の運動によるエネルギー流が支配的となるため, 前進接触線付近では  $\nabla \cdot \mathbf{J}_T^{fw} > 0$  で, 後退接触線付近では  $\nabla \cdot \mathbf{J}_T^{fw} < 0$  となっている. 外力仕事  $\rho \mathbf{F}^{ext} \cdot \mathbf{u}^{VA}$  についても, 接触線付近では, せん断力による仕事よりも, 前進, 後退接触線付近の流体が各々固体壁面に近づく, 遠ざかることが支配的になっていることがわかる. マクロには多くの場合, 固体壁面は単なる境界条件として取り扱うものだが, ミクロにはポテンシャル場を及ぼすものであるため, 固体–流体間ではこのように, 複雑なエネルギーの授受が行われていることがわかる.

## 第 5 章 準二次元の動的接触線系

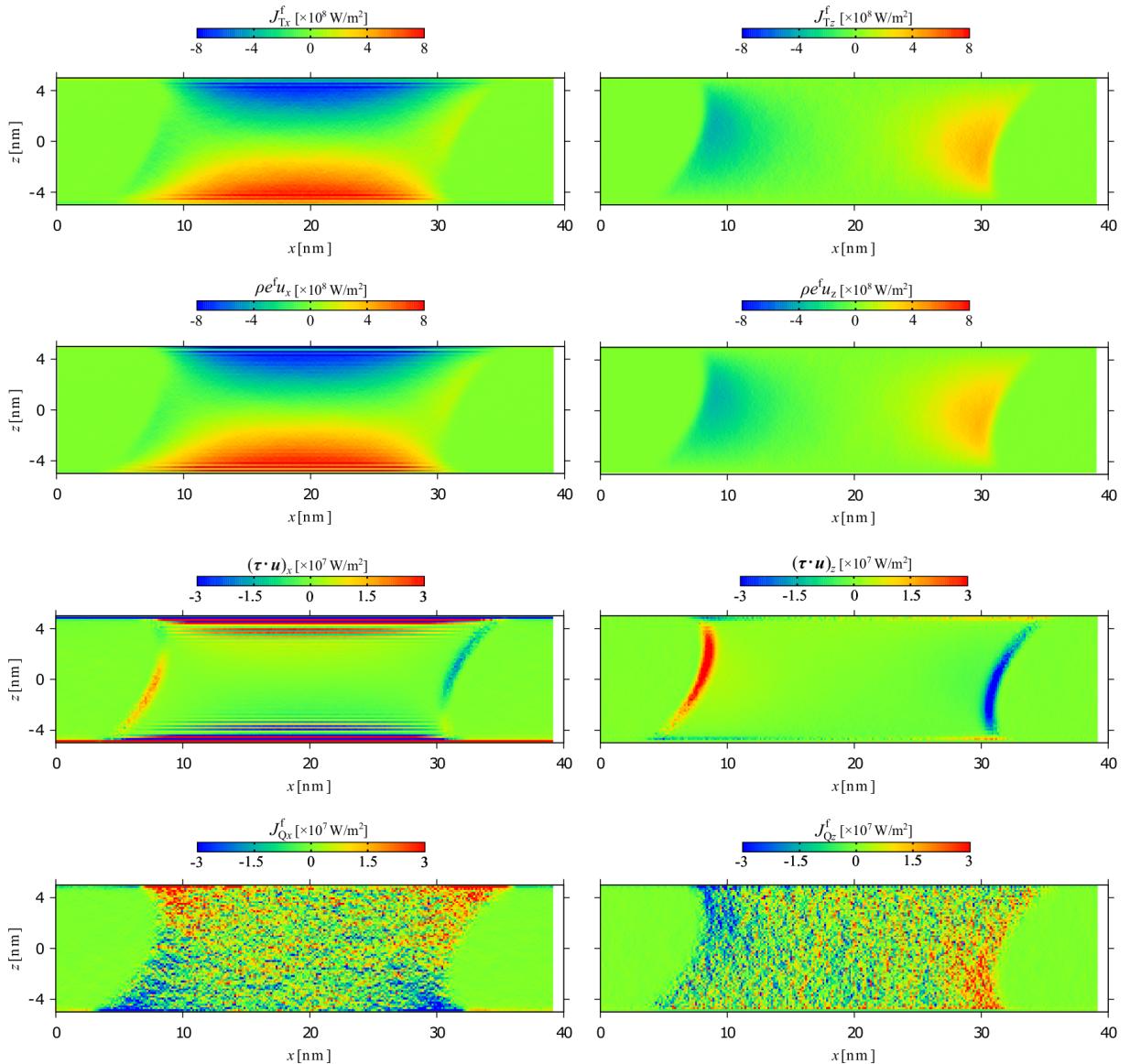


Fig. 5.6 Distributions of fluid-fluid energy flux  $J_T^f$ , energy advection  $\rho e^f u$ , stress work  $\tau \cdot u$  and heat flux  $J_Q^f$  from top to bottom panels regarding the (left)  $x$ - and (right)  $z$ -direction components. Note that the color map range for the top four is different from that for the bottom four.

## 第 5 章 準二次元の動的接触線系

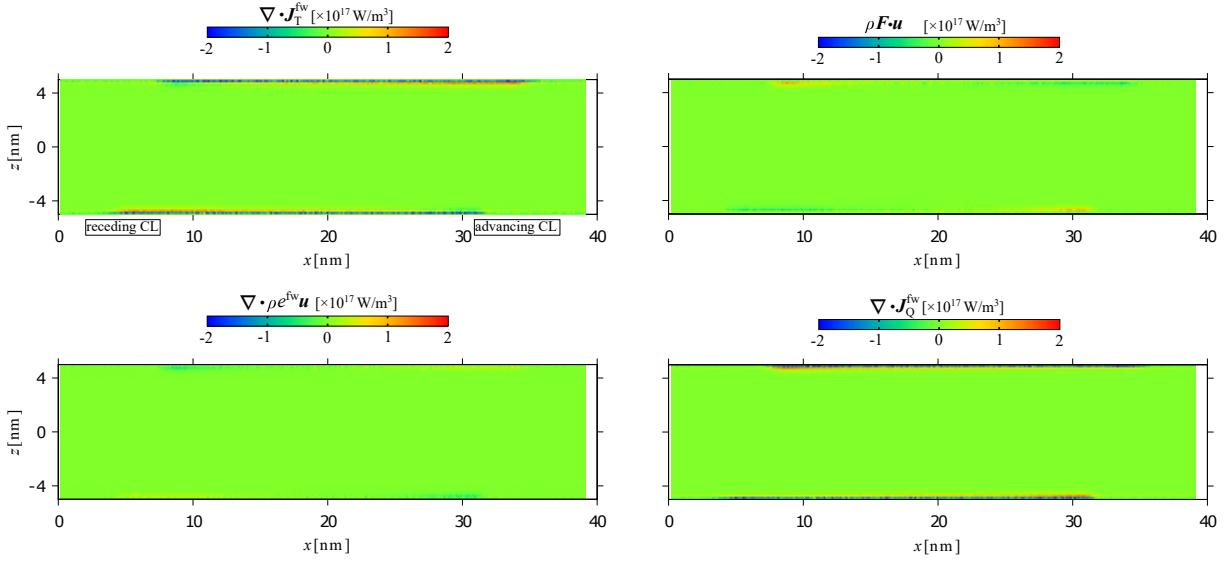


Fig. 5.7 Whole distributions of the divergence of fluid-wall energy flux  $\nabla \cdot \mathbf{J}_T^{\text{fw}}$ , energy advection  $\nabla \cdot \rho e^{\text{fw}} \mathbf{u}$ , external force work  $\rho \mathbf{F}^{\text{ext}} \cdot \mathbf{u}^{\text{VA}}$  and heat flux  $\nabla \cdot \mathbf{J}_Q^{\text{fw}}$ .

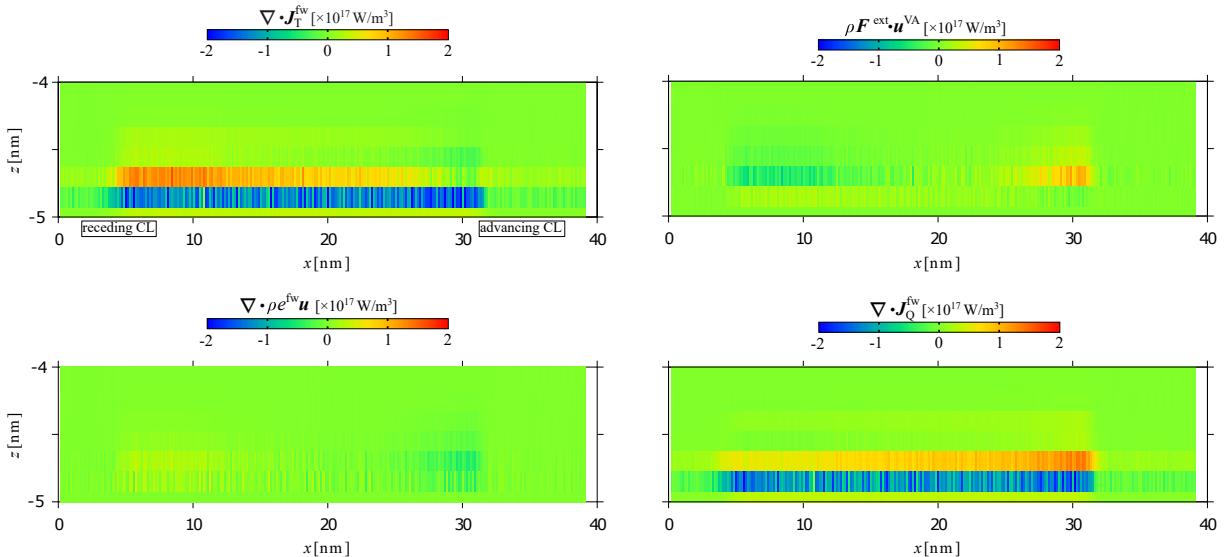


Fig. 5.8 Enlarged distributions of the divergence of fluid-wall energy flux  $\nabla \cdot \mathbf{J}_T^{\text{fw}}$ , energy advection  $\nabla \cdot \rho e^{\text{fw}} \mathbf{u}$ , external force work  $\rho \mathbf{F}^{\text{ext}} \cdot \mathbf{u}^{\text{VA}}$  and heat flux  $\nabla \cdot \mathbf{J}_Q^{\text{fw}}$  near the bottom wall.

### 5.2.2 発熱・吸熱量の定式化

ここでは、計算系の下部を前進接触線を含む検査体積、後退接触線を含む検査体積、接触線を含まない検査体積の三つの検査体積に分割して、最終的には図5.9(a)に示すように各々の検査体積の表面を通過する熱流束から、各検査体積での発熱・吸熱量を定量化することを行う。エネルギー流束や応力仕事の項については、付録Dに示す。まず、温度と熱流束の分布を重ねて図5.9(a)に示す。これにより前進接触線ではバルク部に比べて温度が上昇し、それに対して後退接触線では温度が下降、つまり前進・後退の接触線で各々発熱・吸熱し、その間に誘起される温度勾配によって前進接触線から後退接触線に熱が流れていることがわかる。さらに、図5.9(a)にマゼンタで示す前進接触線を含む検査体積、後退接触線を含む検査体積、接触線を含まない検査体積の三つの検査体積を用いて、各々の発熱・吸熱量を見積もることを考える。まず、各検査体積の表面を通過する熱流を図5.9(a)に、奥行き長さで除した次元  $\text{mW}/\text{m}$  で示す。ここで厳密には検査体積の左右面を通過する固体-流体間の熱流  $J_Q^{\text{fw}}$  が存在するが、図を簡略化するために、固体-流体間の熱流はすべて検査体積下面の矢印として表記した。単位時間当たりの検査体積 CV 内で生じる定常な発熱・吸熱量  $\dot{Q}_{\text{CV}}$  は、定常であることとエネルギーの湧き出しがないことに基づいて検査体積 CV の表面  $S$  を通過する定常な熱流束の面積分

$$\dot{Q}_{\text{CV}} = \int_S dS J_{Qk} n_k \quad (5.6)$$

で定義されたとした。この式によって計算した発熱・吸熱量も図5.9(a)の各検査体積の中に示す。図5.9(a)より、後退接触線では吸熱しており、それに対して前進接触線では発熱することがわかった。また、それらの絶対値は同程度である。一方、接触線を含まない中心部の検査体積では液体内部で生じる粘性によって発熱していて[1]、その値は接触線で生じる発熱・吸熱量の半分程度であることから、動的接触”線”では粘性発熱とは異なるメカニズムで発熱や吸熱が起きていることがわかる。

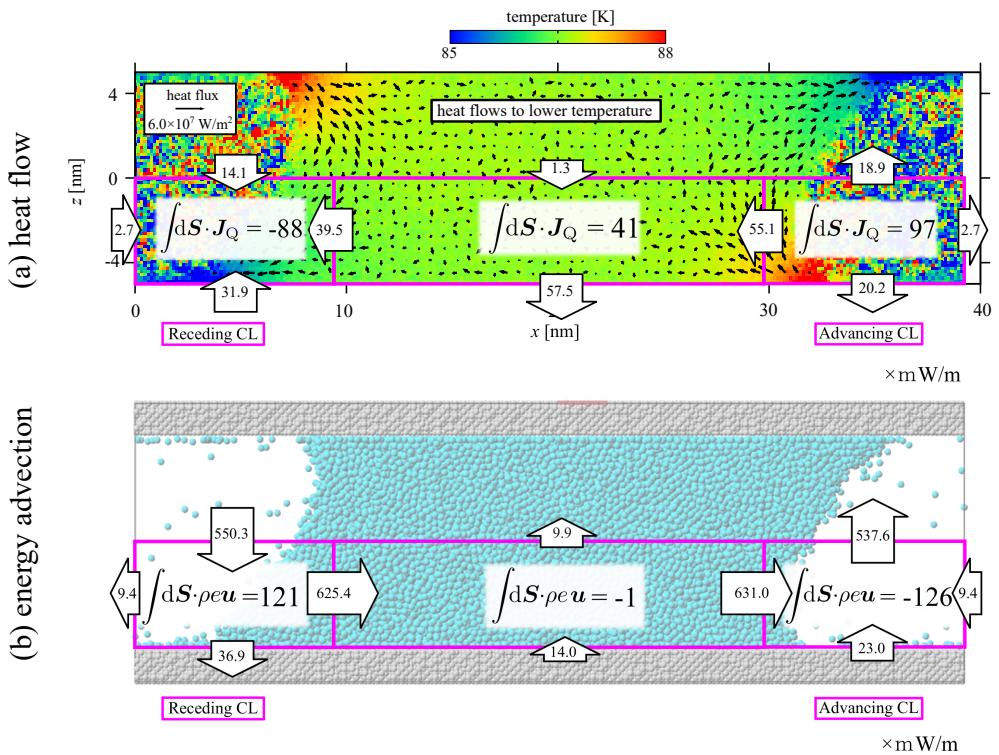


Fig. 5.9 Surface integral of (a) heat flux and (b) energy advection on the surface of three CVs; left: surrounding the receding contact line, right: surrounding the advancing contact line, middle: between the left and right CVs. The top panel shows the heat flux field (black arrow) and temperature distribution. The heat production/reduction terms in each CV are shown in the CV center.

### 5.2.3 流線に沿った界面の変化による疑似的な潜熱

まず、相変化に伴う凝縮熱や蒸発熱は、流体分子が液相と気相の間を移動する際の内部エネルギー変化に相当するものである。この動的接触線近傍では、これと同様に、定常な流線に沿って内部エネルギーが変化することにより疑似的に潜熱のようなものが生じていると考えられる。

図 5.9(b) にエネルギーの移流の項を示す。これより、動的接触線での発熱・吸熱量は、主に図 5.9(b) のエネルギーの移流の項によるものであることがわかる。このエネルギーの移流の項の面積分

$$\int_S dS \rho e u_k n_k \quad (5.7)$$

は検査体積に流入する流体と流出する流体のもつエネルギーの差にあたる。ここで固液のポテンシャルを考慮した内部エネルギー  $e_{\text{int}}$  は、流体の持つエネルギーから巨視的な運動エネルギー  $\frac{1}{2}\rho|\mathbf{u}|^2$  を引くことで次式で定義される。

$$e_{\text{int}} = \left( e_{\text{kin}} - \frac{1}{2}\rho|\mathbf{u}|^2 \right) + e_{\text{ff}} + e_{\text{fw}} \quad (5.8)$$

このように定義した内部エネルギー  $e_{\text{int}}$  を流れ場に重ねて図 5.10 に示す。この図より、接触線近傍では流れ場に沿って内部エネルギーが変化することになるのが確認でき、そのような場所で流体は発熱、または吸熱している。つまり前進接触線では、固気界面と気液界面の領域から、主に固液界面の領域に流体が移動する過程で、固体からの外場による内部エネルギーの変化に伴って発熱し、後退接触線では、固液界面の領域から、主に固気界面と気液界面の領域に流体が移動する過程で、固体からの外場による内部エネルギーの変化に伴って吸熱していると考えられる。また、この動的接触線近傍での流線に沿った内部エネルギー変化に伴う発熱・吸熱現象は、ここで取り扱った濡れの良い壁面上でのみ起きるわけではなく、付録 C によると濡れの悪い壁面上でも同様に生じる。

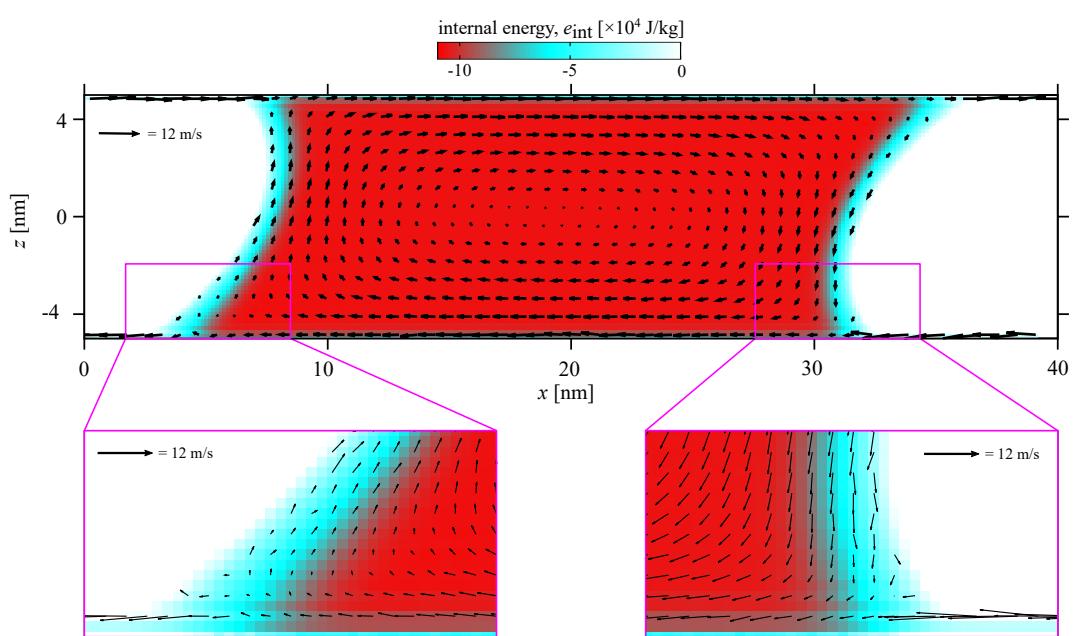


Fig. 5.10 Distribution of the internal energy of fluid including solid-fluid interaction potential and the flow field.

### 5.3 既存の動的濡れモデルに関する議論

前節までは、各種保存則に整合するかたちで応力と熱流の分子動力学解析を行った。本節では、それらの解析結果に基づき、既存の動的濡れモデルについて議論する。

#### 5.3.1 Qian のモデルの場合

本項では、準二次元の動的接触線に対する応力解析に基づいて、Qian のモデルについて議論する。Qian のモデルでは、動的接触線を含む検査体積内の流体に作用する粘性応力および固体から作用する摩擦力が、各界面張力と競り合うとしていた。つまりは、Qian のモデルは、検査体積の各面に作用する力が、界面張力や粘性応力に置き換えるという前提に立つことで、連続体の方程式系の境界条件を与えるものであった。この実現性について、特に、以下の三項目について、議論する。

1. 粘性応力の分離
2. 動的な界面張力の定義
3. 固液摩擦係数の取り扱い

まず、本研究で提案する Method-of-Plane では、マクロの保存則に整合するかたちで応力を定義したが、図 5.4 の通り、応力は、界面張力の効果と粘性の効果の和として得られるものであり、そのような分離は現状の分子動力学法の枠組みではきわめて難しい。接触線や界面から十分遠いバルク部については、Newton の粘性法則が成立する可能性が付録 B から示唆されているため、そのような場所では粘性応力の分離が出来る可能性がある。しかし、Navier-Stokes の方程式といった、連続体の方程式の境界条件を与えるという意味では、バルク部の粘性応力も重要ではあるが、それ以上に、接触角を決定する要因のひとつである、動的接触線の極近傍の粘性応力の算出が必要となる。つまりは、バルク部ではない界面や接触線の近傍における粘性応力と界面張力の分離が求められるが、そのような、密度が勾配を持つところで局所の粘性係数を決定する明確な方法論はなく、そもそも Newton の粘性法則が成立するのかすらもわからない。

次に動的な界面張力の定義について議論する。まず、静的接触線については、それを含む検査体積の表面に作用する応力分布を、付録 A の Bakker の式を用いることによって、バルクの圧力と界面張力に置き換えていた [36]。これに対して、動的接触線の近傍でも同様に、Bakker の式を用い

## 第 5 章 準二次元の動的接触線系

て固体一流体界面における界面張力を置き換えたいが、適切に粘性の効果を除去しなければならない。しかし、そのような界面で現れる吸着層と呼ばれる密度に層構造が現れる領域では、Newton の粘性法則が適用できないという報告もある [40]。そこで、ひとつの解決策として、流れの影響しない方向の主応力を用いて、界面張力を計算することも考えられる。具体的には、本研究で用いる計算系は準二次元系なので、流れのない奥行き方向（図 5.1 中では  $y$ -方向）の応力には粘性の影響は含められないので、それを用いることで、動的接触線近傍での局所の固体一流体界面張力が定義できる可能性がある。なお、注意すべき点として、動的接触線近傍では、上述の粘性応力の影響により、バルク部の圧力は一定値を取らないため、やはり、Bakker の式を直接的に用いた動的な界面張力の定義は難しい。しかし、動的接触角という境界条件を与えるという意味では、実用的には、動的接触線から十分遠い、粘性の影響が無視できる場所での界面張力を採用すればよい。

さて、動的接触角という境界条件を与えるのには、ここまで述べた粘性応力の分布、各界面張力に加えて、流体が固体壁面からうける摩擦力の分布が必要であり、これについて Qian らは、第 1 章で紹介した Navier 境界条件に従い、この摩擦力を、摩擦係数とすべり速度の積で与えた。このすべり速度を、連続体の境界条件における流体速度に基づいて決定出来れば、簡単に境界条件が設定できるが、図 5.8 からわかるように、固体一流体間の摩擦力は主に第一吸着層の流体分子にはたらく固体一流体間相互作用力によるものである。つまり、すべり速度は固体壁面の極近傍、すなわち、例えば第一吸着層で定義するのが妥当であり、さらに、その摩擦係数は分布を持つことになる。

このように、Navier-Stokes 方程式の境界条件に動的濡れ現象のミクロスケールの効果を組み込む際には、その境界位置の設定、およびその境界での粘性応力の分布の抽出、さらにその境界の外側の壁面の極近傍の流体の速度によって摩擦力が決定されており、それによって境界における動的接触角が決まることになるが、これらすべてを矛盾なく接続しうる境界条件が決められるかは現段階では明らかではない。

### 5.3.2 de Gennes のモデルの場合

de Gennes によるモデルでは、動的接触線近傍での粘性散逸と、動的接触線に対する抵抗力による仕事がつり合うとしていた。まず、前節の結果から、動的接触線では、粘性散逸による発熱だけでなく、疑似的な潜熱による発熱および吸熱が生じていることがわかったため、その影響の

## 第 5 章 準二次元の動的接触線系

大小は未だ不明ではあるが、その効果も考慮に入れるべきだと考えられる。

また、Qian のモデルにも関連する話だが、ミクロスケールの力のつり合いを、固体からの摩擦力と粘性応力と界面張力のつり合いに置き換えるためには、接触線を含む検査体積を十分大きく設定する必要がある。これは、検査体積の上面にバルクが存在するような条件でないと、検査体積に対する水平方向の力の分布と界面張力を関連づける Bakker の式が適用できないためである。つまりは、ミクロには界面は厚みを持ち、それより遠い部分で接触角を定義しなければ、抵抗力を、 $f_{CL} = \gamma_{LV}(\cos\theta_d - \cos\theta_s)$  と置き換えることはできない。また、抵抗力は分布を有さず接触線のみに作用するとして、接触線の速度  $U_{CL}$  を用いて、図 1.2 にあるように、抵抗力による仕事を  $f_{CL}U_{CL}$  としているが、ミクロスケールには速度も抵抗力も分布を有しているため、積分の形式で、設定した検査体積に作用する仕事を定義するべきである。

### 5.3.3 Molecular Kinetic Theory のモデルの場合

Blake らによる Molecular Kinetic Theory(MKT) では、固体壁面上の吸着サイトを、流体分子がジャンプすることで移動すると捉え、その分子のジャンプの方向と頻度によって、結局は、接触線の移動速度が決定されるとしていた。その際、接触線に作用する抵抗力の単位移動距離に対する仕事をすべて、接触線での流体分子のジャンプに寄与するとして、分子がジャンプする頻度を求めていた。そして最終的には、その仕事を、 $W = \gamma_{LV}(\cos\theta_d - \cos\theta_s)$  と置き換えることによって、動的接触線の速度と動的接触角を関連付けていた。de Gennes のモデルの場合と同様に、そのような関係の成立するような検査体積を、あえて接触線と呼ぶのならば、抵抗力の仕事を気液界面張力に関連付けることができる。しかし、そのような場合は、流体分子の固体壁面上の吸着サイトのジャンプではなく、流体分子の、液体から気体側への相変化、あるいは、気体側から液体側への相変化と捉えるべきである。しかし、本研究の結果からもわかる通り、接触線近傍では、流線に沿って界面が変化、すなわち 3 つの界面の間を二次元的に移動する分子について、取り扱わなければいけなくなり、さらに、ミクロスケールには界面は厚みを持つため、非常に複雑なモデルとなり、現実的ではない。

本研究では、接触線近傍での発熱・吸熱量を抽出することに成功しているため、MKT で取り扱う流体分子の移動に要する活性化エネルギーが抽出できるかのように思えるが、これは、接触線近傍における分子の移動による、生成エンタルピーの総量をみていることになっているため、直接的に関連付けることは難しい。しかし、動的接触線近傍のひとつの分子に着目し、その分子の

## 第5章 準二次元の動的接触線系

動きとそれに伴う分子の持つ内部エネルギー変化等を解析することで、MKTで取り扱う活性化エネルギーに相当するものが抽出できる可能性はある。

## 第6章 結言

流体力学では固体表面上ですべりなし境界条件を前提とするものが多く、それに基づいて動的接触線を含む流れ場を解くと、接触線において特異点が生じるという問題があった。それを回避する動的濡れモデルはいくつかあるが、ミクロな効果を保存則の観点から詳細に考慮したものというよりは、現象論的なものであった。またさらに、そもそも動的濡れ現象は境界条件として表現することが出来るのかという疑問すらある。そこで本研究では、そのような問題意識をもって、動的濡れ現象を連続体のシミュレーションに組み込む際の問題提起を行った。その際、ミクロスケールの動的濡れ現象の解析として、Lennard-Jones 流体を用いて、固気液の接触線が動的に移動する際の、動的接触線近傍に誘起される応力や熱流の分布を分子動力学法で計算した。それに基づいて、Qian による力学的なモデル、de Gennes による粘性発熱に基づいたモデル、Blake による反応速度論的なモデル、といった既存の動的濡れモデルに対する問題提起を行った。その際、ミクロな効果を保存則の観点から詳細に検証を行う必要があったので、連続体の各種保存則と整合するかたちで各種物理量を定義する必要があった。

まず、第2章では、本研究で取り扱う分子動力学法の基本的な方法論について述べ、第3章では、通常は静止平衡系で検査面上で応力を計算する手法である検査面の方法 (Method-of-Plane, MoP) を拡張することで、上述の各種保存則に整合するかたちで各種物理量を定義する手法を提案した。その際、巨視的な速度分布関数と、微視的な分子の検査面の通過を関連付けることで、面上で平均化された巨視的な物理量と微視的な物理量の間に成立する関係式を導出した。密度は単位体積当たりの質量であるため、通常は体積平均により計算するが、この関係式により、分子動力学系における局所の検査面上での平均密度の算出が可能となった。これにより、質量流束を密度で割ることで検査面上の平均速度も求まり、連鎖的に移流項、応力、熱流束が求まる。このような方法論で、密度、速度、応力、熱流束などの連続体の保存則の基本的な変数を、有限の面積を有する検査面を通過する分子から計算する方法を提案した。

第4章では、第3章で提案した MoP を数値計算によって検証するために、準一次元 Couette 流系内部の応力・熱流を計算した。まず、密度、速度を MoP により計算し、体積平均 (VA) により

## 第 6 章 結言

求めたものと一致することを確認した。また、流体内部の応力を算出し、適切に移流項の抽出が出来ていることを確認した。次に、Couette 流系内部に誘起される熱流束を MoP により計算し、それがマクロの流体力学の Couette 流系の解と矛盾しないことを確認した。

第 5 章では、既存の動的濡れモデルに対する問題提起を行うため、液滴をふたつの壁で挟み、それらの壁に一定の速度差を与えることで、固気液三相の動的接触線を有する定常な準二次元系を再現し、前進、後退接触角に差異が表れることを示した。また、MoP を用いて熱流体場を計算した結果、得られた応力分布から、界面近傍には界面張力の影響が表れ、液体バルク部には静止平衡系では現れない粘性応力が現れることがわかった。本研究で提案する MoP では、連続体の保存則に整合するかたちで応力を定義したが、分子動力学法では応力は、界面張力の効果と粘性の効果の和として得られるものであり、その分離は現状の分子動力学法の枠組みではきわめて困難である。また、これ以外にも、バルクの圧力が一定値を取らないことによる、動的な界面張力の定義の難しさ、すべりと摩擦の関連付けの難しさなどのため、動的接触線を含む検査体積内の流体に作用する粘性応力および固体から作用する摩擦力が、各界面張力とつり合うとする Qian のモデルに基づいて、動的接触角を決定するのは難しい。

動的接触線近傍の熱流の解析から、液体バルク部では粘性発熱をしていることに対して、前進および後退接触線では各々発熱および吸熱していることがわかった。これは、接触線近傍の流体が、界面間を移動することに、すなわち、流れ場に沿って内部エネルギー変化していることによる疑似的な潜熱によるものだった。de Gennes のモデルでは、動的接触線近傍での粘性散逸と、動的接触線に対する抵抗力による仕事がつり合うとしていたが、このような接触線近傍で生じる疑似的な潜熱の効果も考慮すべきである。また、Blake による Molecular Kinetic Theory では、固体壁面上の吸着サイトを、流体分子がジャンプすることで移動すると捉え、その分子のジャンプの方向と頻度によって、結局は、接触線の移動速度が決定されるとしていた。しかし、本研究の結果から、接触線近傍では、流線に沿って界面が変化、すなわち 3 つの界面の間を二次元的に移動する分子について、取り扱わなければいけなくなり、非常に複雑なモデルとなってしまう。さらに、微視的には界面は厚みを持つため、このようなモデリングは現実的ではない。

以上に述べたように、本研究では、流れを有する定常の MD 系において、閉じた検査面で囲まれる任意の検査体積に対して連続体の質量、運動量、エネルギーの保存則に整合するかたちで、検査面に対する応力、熱流束の場を抽出する枠組みを提案した。また、これに基づき、定常な動的接触線近傍の詳細な応力および熱流の二次元分布を抽出することに成功した。これにより、分子動力学系に特有なものとして現れる性質、すなわち局所的な粘性、および界面張力と粘性応力の

## 第 6 章 結言

分離の困難さ， 固体が流体に対して形成するポテンシャル場を定常な流線が通過する際に現れる疑似的な潜熱の存在を明らかにし， 動的濡れ現象を境界条件として表現することに対して問題提起をした. 動的接触線の挙動を高精度で予測する上では， 既存のモデルを再考し， これらの効果の影響を明確にする必要があるが， 本研究により， 流体力学の方程式系に現れる応力および熱流の詳細を知ることが可能となったため， それに近づくことが期待される. またここで提案した手法は， 一次元および二次元だけでなく三次元においても適用可能なものであり， さらに， 動的接触線の挙動のみならず， ナノ多孔質内の流れなど， ナノスケールの空間， 構造の近傍の流れの解析にも適用可能であり， これらの系についての解析を行うことで， ナノスケールの流れの理解が進むことが予想される.

# 付録 A 濡れの理論

## A.1 界面の理論

界面 (interface) とは、一般にある均一な液体や固体の相が他の均一な相と接している境界のことと指す。この境界のある領域では一般には物理量が連続的に変化し、マクロには不連続的に変化するとみなされることが多い。特に、均一相の一方が固体もしくは液体で、他の均一相が気体もしくは真空の場合、界面を表面 (surface) という。

### A.1.1 界面張力および表面張力

図 A.1 に示すような気相と液相の界面を想定し、液相を構成する分子についてエネルギー的な視点から考える。液体内部のバルク (bulk) 領域に存在する分子は、その周囲に等方的に分子が存在し、それぞれの分子と相互作用を及ぼしあうことでエネルギー的に安定している。一方で界面付近に存在する分子は、液体内部に存在する分子に比べ相互作用を及ぼしあう分子の数が少ないため、一般には液体内部に存在する分子よりもポテンシャルエネルギーが高い状態にある。そのため、気液界面の分子はエネルギー的に不利な状態にあるので、界面のエネルギーをできるだけ小さくする、すなわち界面の面積を小さくする向きに力がはたらく。この気液界面を収縮させようとする単位長さあたりの力  $\gamma_{LV}$  を気液界面張力と呼ぶ。また、この気液界面張力を、界面を単位面積増大させるのに必要とする自由エネルギーと考えれば、温度  $T$ 、体積  $V$ 、および分子数  $N$  一定で次式が成立する。

$$\gamma_{LV} = \left( \frac{\partial F}{\partial A} \right)_{N,V,T} \quad (\text{A.1})$$

ただし、 $A$  は界面の面積、 $F$  は Helmholtz の自由エネルギーであり、内部エネルギー  $U$ 、エントロピー  $S$  を用いて次式で与えられる。

$$F = U - TS \quad (\text{A.2})$$

## 第 A 章 濡れの理論

で与えられる。前述した界面、表面の定義より、気液界面張力は液体の表面張力とも表される。また、固気界面における界面張力  $\gamma_{SV}$ 、固液界面における界面張力  $\gamma_{SL}$  についても気液界面張力と同様に考えられる。

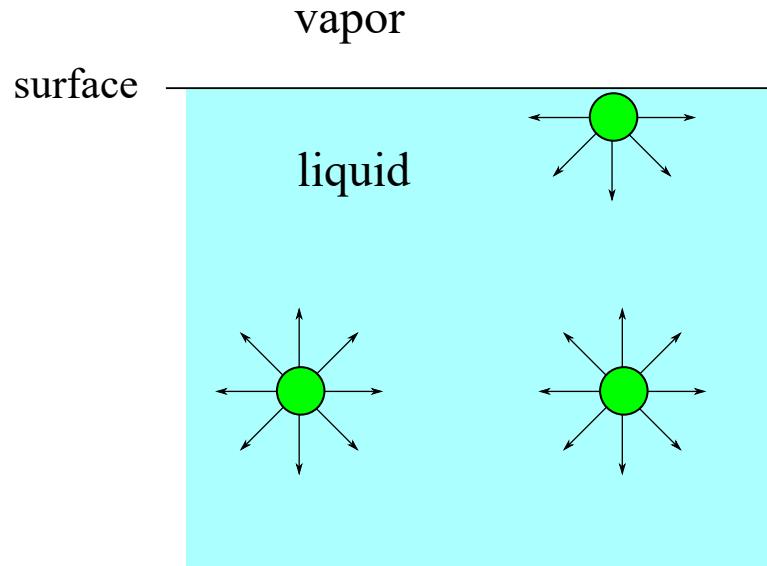


Fig. A.1 Schematic of the interaction force between molecules at surface and in interior of liquid.

### A.1.2 Bakker の式

図 A.2 に気液界面張力と応力分布を接続する思考実験の図を示す。ここでは、気液界面について、界面を物理量が法線方向に不連続に変化する境界面でなく、厚みを持ち、物理量が連続的に変化する領域と考える。ただし、外力は考えない。通常、静止平衡状態にある液体のバルク部では応力テンソルが等方的、すなわち任意の面に対して垂直にはたらき、またその値は一定となるが、密度の勾配がある二相の境界近傍においては、静止平衡状態でも等方的ではなくなる。

応力は 2 階のテンソルとして表され 3 次元において 9 つの成分を有するが、対称性を考慮すると、独立なものは  $\tau_{xx}$ ,  $\tau_{yy}$ ,  $\tau_{zz}$ ,  $\tau_{xy}$ ,  $\tau_{yz}$ ,  $\tau_{zx}$  の 6 成分であり、図 A.2 の系では、静止平衡条件から  $\tau_{xy} = \tau_{yz} = \tau_{zx} = 0$  であり、さらに界面接線方向の対称性から  $\tau_{xx} = \tau_{yy}$  となる。系を準一次元系とみなせば、応力テンソルのゼロでない成分  $\tau_{xx} = \tau_{yy}$  と  $\tau_{zz}$  はいずれも  $z$  のみの関数になる。また、界面に対して法線方向の圧力は力のつり合いを考えると、それは全域で一定かつバルク部の応力  $\tau^{\text{bulk}}$  の逆符号と一致する。これをふまえて、界面に対して接線方向の圧力  $p_T$ 、法線方向の圧力  $p_N$  を用いてこれらの成分を次のように表せる。

$$\tau_{xx} = \tau_{yy} = -p_T(z) \quad (\text{A.3})$$

$$\tau^{\text{bulk}} = -p_N \quad (\text{A.4})$$

これを前提に図 A.2 に示すように等温準静的に上方のピストンを体積  $\Delta V$  だけ押し下げ、同時に気液界面に接したピストンを  $\Delta x$  動かすことによって、気体部と液体部の体積をそれぞれ変えずに気液界面の面積のみを変化させる思考実験を取り扱う [39]。

系の奥行方向の長さを  $l$  とすると、ふたつのピストンの移動により気体と液体各々の体積は変化しないことから、

$$\Delta V = l \Delta x \int_{z_B}^{z_T} dz \quad (\text{A.5})$$

である。このときの系の Helmholtz の自由エネルギー変化  $\Delta F$  を考えると、これは等温準静的過

## 第 A 章 濡れの理論

程において、ふたつのピストンが各々系に加えた仕事に相当するので、次のように与えられる。

$$\begin{aligned}\Delta F &= p_N \Delta V - l \Delta x \int_{z_B}^{z_T} p_T(z) dz \\ &= l \Delta x \int_{z_B}^{z_T} [p_N - p_T(z)] dz\end{aligned}\quad (\text{A.6})$$

これが気液界面の増加に伴う界面エネルギー変化に等しいとすれば、次式 (A.7) が成立する。なお図 A.2 下部の液体界面の増減は考えない。

$$\Delta F = \gamma_{LV} l \Delta x \quad (\text{A.7})$$

式 (A.6), (A.7) から  $\Delta F$  を消去し、圧力を応力で書き直すと、次の関係が得られる。

$$\gamma_{LV} = \int_{z_B}^{z_T} [\tau_{xx}(z) - \tau^{\text{bulk}}] dz \quad (\text{A.8})$$

これを平面的な気液界面に対する Bakker の式と呼ぶ。なお、応力が等方的にみなせるバルク領域では被積分関数はゼロになるので、積分範囲の両端を各相のバルク部にとれば  $\gamma_{LV}$  は一定値に定まる。また、力学的と呼びながらも自由エネルギーの概念が持ち込まれているように見えるが、 $\Delta x \rightarrow 0$  の極限に対する仮想仕事を考え、かつ変化が及ぶ部分が気液界面のみであるということ、すなわち Bakker の式では、界面に作用するミクロな力の分布とマクロな界面張力を接続していることになるため、力学的という扱いとなる。

なお、MD シミュレーションでは、全方向に周期境界条件を用いることで、蒸気相と平衡状態にある準1次元的な液膜を容易に形成することができる。この液膜の垂直方向を  $z$  とするとき、この系は液膜と蒸気膜が  $z$  方向に周期的に連なるものとなり、ユニットセルにはふたつの気液界面が存在する。この系において、液膜法線方向の応力  $\tau_{zz}$  は全域で一定となるのに対し、上記のふたつの界面近傍においてのみ、液膜接線方向の法線応力  $\tau_{xx} (= \tau_{yy})$  と  $\tau_{zz}$  の間に非等方性が現れる。したがって、十分に液膜、および蒸気膜の厚みがあり、界面から離れた部分に等方的な液相、および蒸気相のバルクが形成されている系においては、仮にユニットセルの上端と下端を各々 0,  $l_z$  とすれば、

$$2\gamma = \int_0^{l_z} [\tau_{xx}(z) - \tau_{zz}] dz \quad (\text{A.9})$$

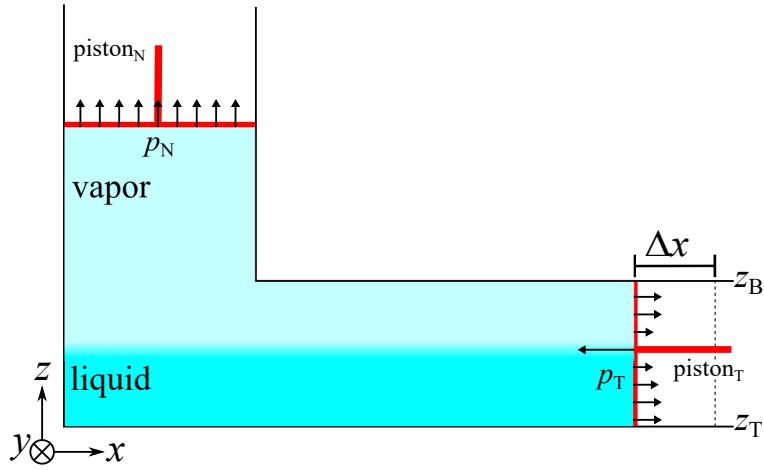


Fig. A.2 Thought experiment for the derivation of Bakker's equation of a flat liquid-vapor interface.

が成り立つ。したがって、接線方向の応力の空間平均を

$$\overline{\tau_{xx}} \equiv \frac{1}{l_z} \int_0^{l_z} \tau_{xx}(z) dz \quad (\text{A.10})$$

などと定義すると、

$$\gamma = \frac{l_z}{2} [\overline{\tau_{xx}} - \overline{\tau_{zz}}] \quad (\text{A.11})$$

となり、形式的には、応力の空間分布を求めずとも、系の応力の平均値のみから表面張力が求まるこことになる。なお、系の対称性から、上式の  $\overline{\tau_{xx}}$  の代わりに  $\overline{\tau_{yy}}$ 、あるいはそれらの平均  $(\overline{\tau_{xx}} + \overline{\tau_{yy}})/2$  を用いることも可能である。この方法は、MD で表面張力を用いる際によく用いられるが、上述のように、等方的な気相、液相のバルクが形成されることが適用の前提となることには注意する必要がある。

## 第 A 章 濡れの理論

次にこの思考実験を図 A.3 に示す固液界面に拡張する。この場合は図 A.3 に示すように固液界面接線方向に動くピストン  $piston_T$  は、界面を横切るのではなく、界面の流体側のみを動く。液体の密度が全域で一定とすると、積分範囲の下端  $z_B$  を流体分子の存在する下限の位置にとれば、式 (A.5) が成立するので、そのような位置に  $z_B$  を定義する。このときのピストン由来の Helmholtz の自由エネルギーの変化  $\Delta F$  は、液体の密度を一定とすると、式 (A.6) と同様に表される。一方、このピストンに対する操作により固液界面が増えると、すなわち同時に、真空に対する固体界面が減ることになるので、界面張力由来の Helmholtz の自由エネルギー変化は、固液界面張力  $\gamma_{SL}$  と真空に対する固体の界面張力  $\gamma_{S0}$  を用いて次のように表される。

$$\Delta F = \gamma_{SL} l \Delta x - \gamma_{S0} l \Delta x \quad (\text{A.12})$$

式 (A.6), (A.12) より平面的な固液界面に対する Bakker の式が導かれる。

$$\gamma_{SL} - \gamma_{S0} = \int_{z_B}^{z_T} [\tau_{xx}(z) - \tau^{\text{bulk}}] dz \quad (\text{A.13})$$

同様に平面的な固気界面に対する Bakker の式は、固気界面張力  $\gamma_{SV}$  と真空に対する固体の界面張力  $\gamma_{S0}$  を用いて次のようになる。

$$\gamma_{SV} - \gamma_{S0} = \int_{z_B}^{z_T} [\tau_{xx}(z) - \tau^{\text{bulk}}] dz \quad (\text{A.14})$$

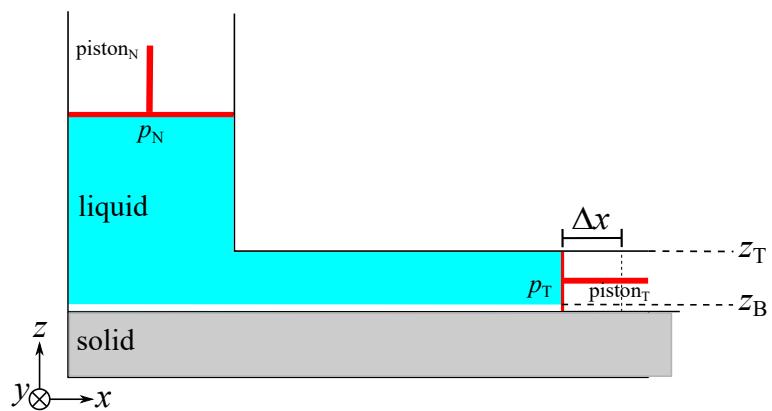


Fig. A.3 Thought experiment for the derivation of Bakker's equation of a flat solid-liquid interface.

**Young-Laplace の式**

ここでは界面が曲率を有する系に対して、力の釣り合いより界面張力とバルク圧力の関係式である Young-Laplace の式を、図 A.4 に示す概念図より考える。図 A.4 の (a) は半径  $R$  の準二次元液滴であり、この液滴の断面における力の釣り合いを考える。このとき、図 A.4 の (b) では外圧  $p_{\text{ext}}$  と断面に作用する内圧  $p_{\text{int}}$  と気液界面張力  $\gamma_{\text{LV}}$  が力学的につり合うことになる。

ここで界面に厚みはないと仮定すると、内圧  $p_{\text{int}}$  は液滴内部で一定となるので、奥行方向の単位長さあたりの力の釣り合いより

$$2Rp_{\text{ext}} + 2\gamma_{\text{LV}} = 2Rp_{\text{int}} \quad (\text{A.15})$$

となり次式に示す Young-Laplace の式が導かれる。

$$p_{\text{int}} - p_{\text{ext}} = \frac{\gamma_{\text{LV}}}{R} \quad (\text{A.16})$$

これは逆に言えば、平衡状態において  $\gamma_{\text{LV}}$  が一定でなければ、曲率  $1/R$  が一定でなくなることを意味する。

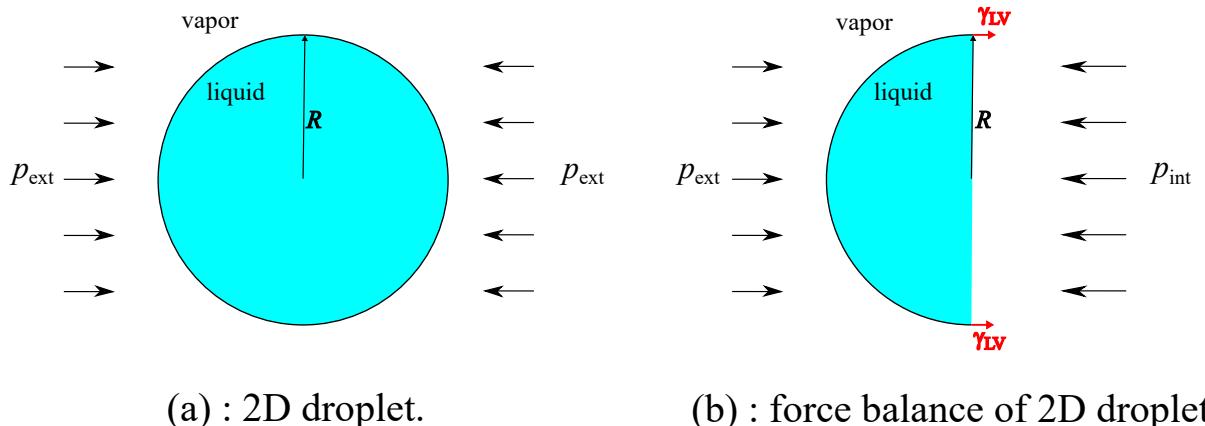


Fig. A.4 Schematic for the Young-Laplace equation in a quasi-2D system.

## A.2 接触線の理論

### A.2.1 静的接触線における力学的モデル

均一壁面上の静的接触線と濡れ性の不連続線を有する壁面上でピン止めされた静的接触線の概略図を各々図 A.5(a) および (b) に示す。均一壁面上の流体は壁面から壁面接線方向に平均的に力を受けない [36] のに対して、濡れ性の不連続線付近の流体は壁面接線方向にピニング力を受けける [86].

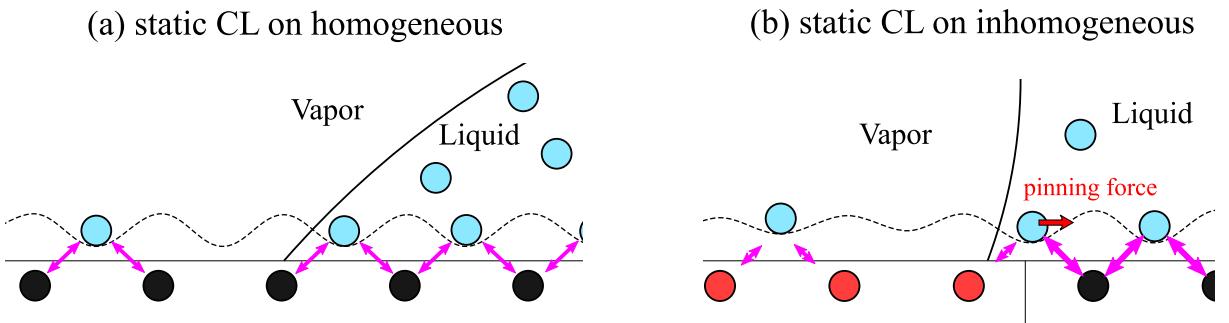


Fig. A.5 Schematic of static contact lines: (a) on homogeneous wall and (b) on inhomogeneous wall which induces the pinning force (red arrow) on fluid. Black dotted denote the contour of potential between wall atom and fluid molecule. Black and red circles denote the wall atom of lyophilic and lyophobic, and blue ones denote fluid molecule. Magenta arrows denote the interactions between fluid and wall molecules.

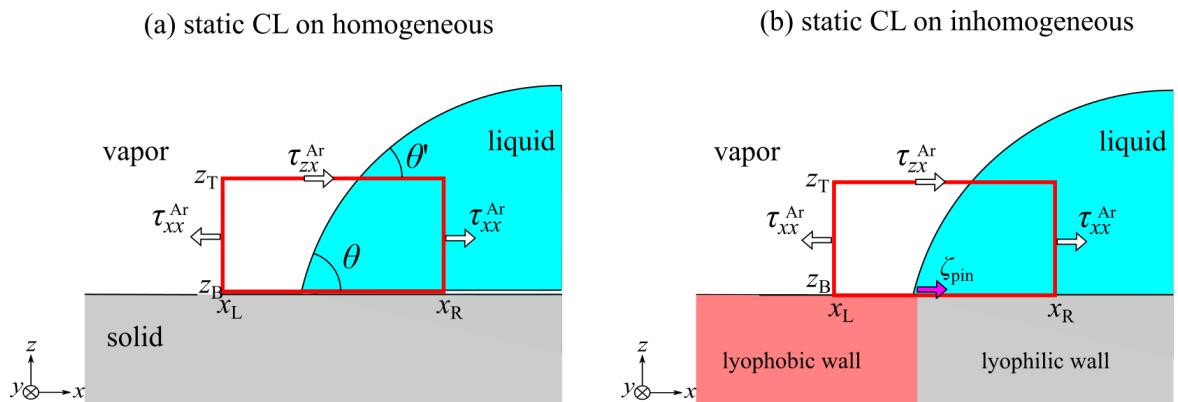


Fig. A.6 Schematic of force balance on control volume including contact lines: (a) static contact line on homogeneous wall and (b) static pinned contact line on inhomogeneous wall.

## 第 A 章 濡れの理論

これを踏まえてこれらの静的接触線を含む検査体積を図 A.6 に示すように設定し、その検査体積にはたらく力のつり合いを整理することで、接触線に対するつり合い式を定式化することができ、図 A.6(a) の場合では Young の式に帰結する。図 A.6(a) では、濡れ性が均一な壁面上での接觸線について扱っているので、検査体積内部の流体に対して壁面からはたらく水平方向の力は平均的にはゼロである。そのため、検査体積に対する水平方向の力のつり合いは流体内部の応力  $\tau$  のみで成立し、

$$\int_{z_B}^{z_T} -\tau_{xx}(x_L, z) dz + \int_{z_B}^{z_T} \tau_{xx}(x_R, z) dz + \int_{x_L}^{x_R} \tau_{zx}(x, z_T) dx = 0 \quad (\text{A.17})$$

と書ける。ここで第 1 項、第 2 項の被積分項に気体、液体のバルク部の圧力  $p_{\text{ext}}$ 、 $p_{\text{int}}$  をそれぞれ定数として加算し、その寄与を改めて除くと、次式が得られる。

$$\begin{aligned} & - \int_{z_B}^{z_T} [\tau_{xx}(x_L, z) + p_{\text{ext}}] dz + \int_{z_B}^{z_T} [\tau_{xx}(x_R, z) + p_{\text{int}}] dz \\ & + \int_{x_L}^{x_R} \tau_{zx}(x, z_T) dx - (p_{\text{int}} - p_{\text{ext}})(z_T - z_B) = 0 \end{aligned} \quad (\text{A.18})$$

いま  $x = x_L$  においては固気平衡状態にあるので界面垂直方向の釣り合いより、 $p_{\text{ext}} = -\tau^{\text{bulk}}(x_L)$  と置き換えられる。同様に  $x = x_R$  において固液は  $p_{\text{int}} = -\tau^{\text{bulk}}(x_R)$  と置き換えられる。これにより式 (A.18) の第 1 項、第 2 項について、各々式 (A.14)、(A.13) の Bakker の式と対応付けられる。また、ここで式 (A.18) の左辺第 3 項のせん断応力の積分について考えるために、固体壁面の影響を受けない液滴を仮想的に考える。その仮想液滴の中心の  $z$  座標  $z_0$  で  $z$  面に平行な下面と、それと平行な  $z = z_T$  に位置する上面と、各々気相液相部に存在する左面および右面により構成される検査体積に対する水平方向の力のつり合いを考えることによって、式 (A.18) の左辺第 3 項のせん断応力の積分は、結局 Laplace 圧の積分で置き換えることができる。ここで、Laplace 圧を Young-Laplace の式を用いて変形すると、幾何学的条件より、結局、式 (A.18) の左辺第 3 項のせん断応力の積分は、図 A.6(a) の検査体積の上面にはたらく気液界面張力の水平方向の力に変形できるので、検査体積上面に対して気液界面がなす角を  $\theta'$  とすると、次式のように展開できる。

$$-(\gamma_{SV} - \gamma_{S0}) + (\gamma_{SL} - \gamma_{S0}) + \gamma_{LV} \cos \theta' - (p_{\text{int}} - p_{\text{ext}})(z_T - z_B) = 0 \quad (\text{A.19})$$

上式は、固液・固気・気液界面張力が検査体積に対する Laplace 圧とつり合うことを意味する。いま、静止平衡系を取り扱っているので、固体の影響を受けない部分の気液界面の曲率は一定である。

## 第 A 章 濡れの理論

り、その界面を固体面まで曲率一定の条件のもと外挿した際の固体面と気液界面のなす液体側の角を接触角  $\theta$  と定義する。また、曲率が一定である範囲の気液界面の曲率中心の  $z$  軸座標を  $z_0$  とすると、上式第4項は Young-Laplace の式 (A.16) を代入することで以下の通り展開できる。

$$\begin{aligned} (p_{\text{int}} - p_{\text{ext}})(z_T - z_B) &= \gamma_{\text{LV}} \frac{z_T - z_B}{R} \\ &= \gamma_{\text{LV}} \left( \frac{z_T - z_0}{R} - \frac{z_B - z_0}{R} \right) \\ &= \gamma_{\text{LV}} (\cos\theta' - \cos\theta) \end{aligned} \quad (\text{A.20})$$

この式 (A.20) を式 (A.19) に代入することで、次式の Young の式が導かれる。

$$\gamma_{\text{SL}} - \gamma_{\text{SV}} + \gamma_{\text{LV}} \cos\theta = 0 \quad (\text{A.21})$$

次に、図 A.6(a) の均一壁面とは異なり、濡れ性の不連続線で流体が壁面から力を受ける図 A.6(b) のピニングされた静的接触線について紹介する。図 A.6(b) の検査体積に対する力の釣り合いを考えると、壁面からのピニング力を考慮する必要がある。奥行方向の単位長さあたりのピニング力を  $\zeta_{\text{pin}}$  とすると、力のつり合いは次式によってあらわされる。

$$\int_{z_B}^{z_T} -\tau_{xx}(x_L, z) dz + \int_{z_B}^{z_T} \tau_{xx}(x_R, z) dz + \int_{x_L}^{x_R} \tau_{zx}(x, z_T) dx + \zeta_{\text{pin}} = 0 \quad (\text{A.22})$$

ただし、ピニング力  $\zeta_{\text{pin}}$  は図 A.6(b) 中の  $x$  方向を正とした。この式の左辺第4項以外の部分は式 (A.17) と同様であり、結局 Young の式に帰着できるので、ピニングされた接触線に対するつり合い式は

$$\gamma_{\text{SL}} - \gamma_{\text{SV}} + \gamma_{\text{LV}} \cos\theta + \zeta_{\text{pin}} = 0 \quad (\text{A.23})$$

と書ける。

## 付録B 粘性応力の抽出

本付録では、本研究で取り扱う流体内部において粘性法則が成立すると仮定して、第5章の図5.1から粘性応力を取り除くことに取り組む。まず、液体バルク部の粘性係数 $\mu$ を計算するため、第4章で用いた計算系の制御圧力を1 MPa、壁面速度を10 m/s、制御温度を図5.1の動的接觸線系と同様の85 Kとする。その際の速度とせん断応力 $\tau_{zx}(S_z)$ の分布を図B.1に示す。ここでNewtonの粘性法則

$$\tau_{zx} = \mu \frac{\partial u_x}{\partial z} \quad (\text{B.1})$$

より、粘性係数は $\mu=0.221 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ と求まった。この粘性係数を用いて、図5.1の準二次元系のせん断応力の粘性応力

$$\tau_{zx}^v(S_z) = \mu \left[ \frac{\partial u_z}{\partial x} + \frac{\partial u_x}{\partial z} \right] \quad (\text{B.2})$$

を計算したものを、図B.2に示す。その際の速度勾配 $\frac{\partial u_x}{\partial z}$ の計算は、検査面 $S_z$ に隣接するふたつの局所の検査体積に対する速度の体積平均の値の差を、 $\frac{\partial u_z}{\partial x}$ の計算は、検査面 $S_x$ の上下の検査面におけるMoPによる速度の差を用いて数値微分により定義した。このように、本章で示す粘性応力の定義位置は、その速度勾配の定義位置と対応しないが、なお、粘性係数を一定値として与えているため、気液界面付近や気相での値は適切なものとは言えない。液体内部の粘性応力を抽出が行えていることを示すために、せん断応力から粘性応力を引いた $\tau_{zx} - \tau_{zx}^v$ を加えて図B.2に示す。液体バルク部では一定値でゼロとなっているため、Newtonの粘性法則がCouette流のような準一次元流れ場だけではなく、本研究で用いている準二次元系においても成立することを示唆している。また、壁面近傍の吸着層においても粘性応力の算出が行えているように見えるが、吸着層では密度は一定値ではないため、Newtonの粘性法則は成立するのか、また、どのように局所の粘性係数を与えるべきか等の検討が必要である。

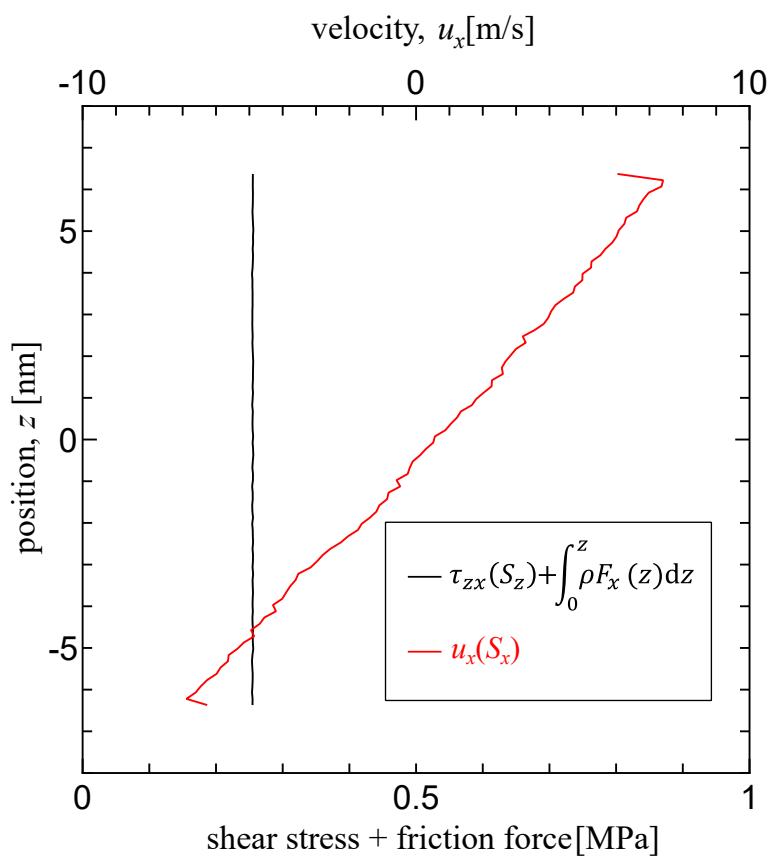


Fig. B.1 Distributions of shear stress plus friction force (black) and velocity (red) in quasi-1D Couette-flow system with control temperature at 85 K.

第 B 章 粘性応力の抽出

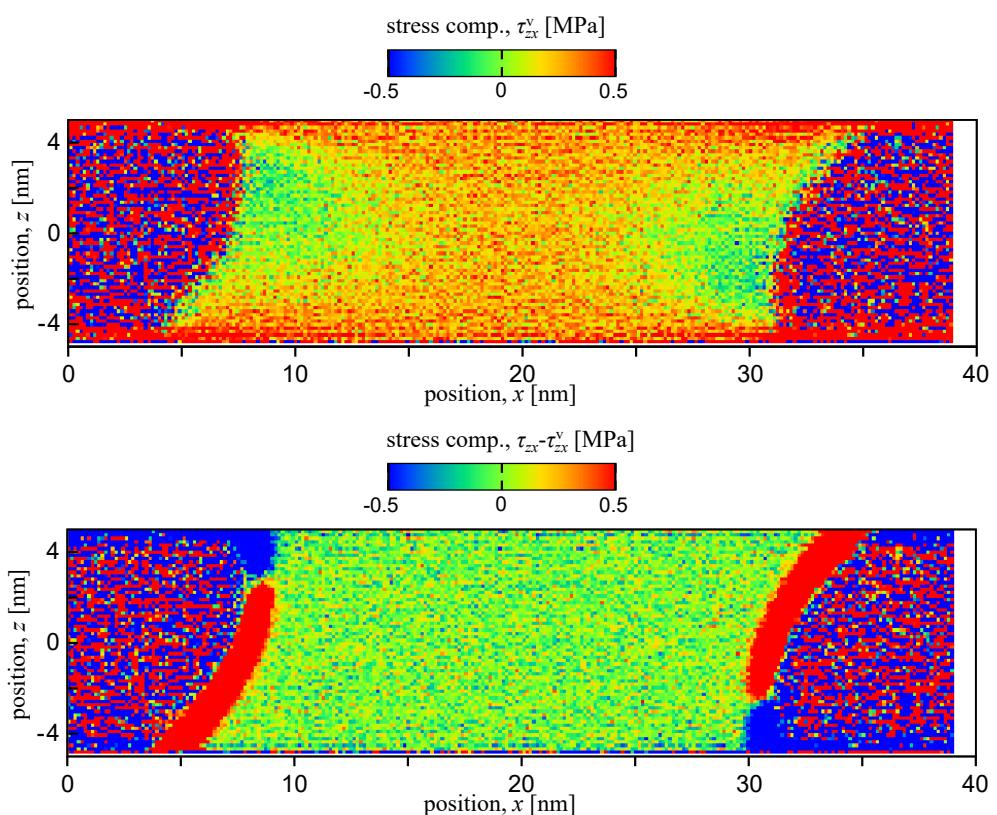


Fig. B.2 Top: viscous shear stress  $\tau_{zx}^v$  and bottom: shear stress minus viscous shear stress  $\tau_{zx} - \tau_{zx}^v$ .

## 付録C 跡液壁上の動的接触線近傍での発熱・吸熱現象

本付録では、第5章の準二次元系の濡れ性を悪くした際にも、第5.2.3項の動的接触線近傍で発熱・吸熱現象が生じることを示す。具体的には、第5章の固体-流体間相互作用パラメータを $\eta = 0.2$ に変更し、壁面速度も $60\text{ m/s}$ として、それ以外の計算条件はすべて同じとした。このような固体-流体間相互作用パラメータの場合、 $85\text{ K}$ の静的接触角は $130^\circ$ となる[36]。

密度分布に速度場を重ねて示したものを図C.1上段に、温度分布に流体間の熱流束場を重ねて示したものを図C.1下段に示す。第5章では壁面速度を $10\text{ m/s}$ としていたのに比べ、ここでは $60\text{ m/s}$ としているため、液体バルク部の温度が上昇し、それに伴い密度は下がっていることがわかる。また、定性的ではあるが、流体内部の速度の上昇に伴い、単位時間当たりの内部エネルギー変化量が増えることで、動的接触線近傍での温度の変化量も増大したことがわかる。

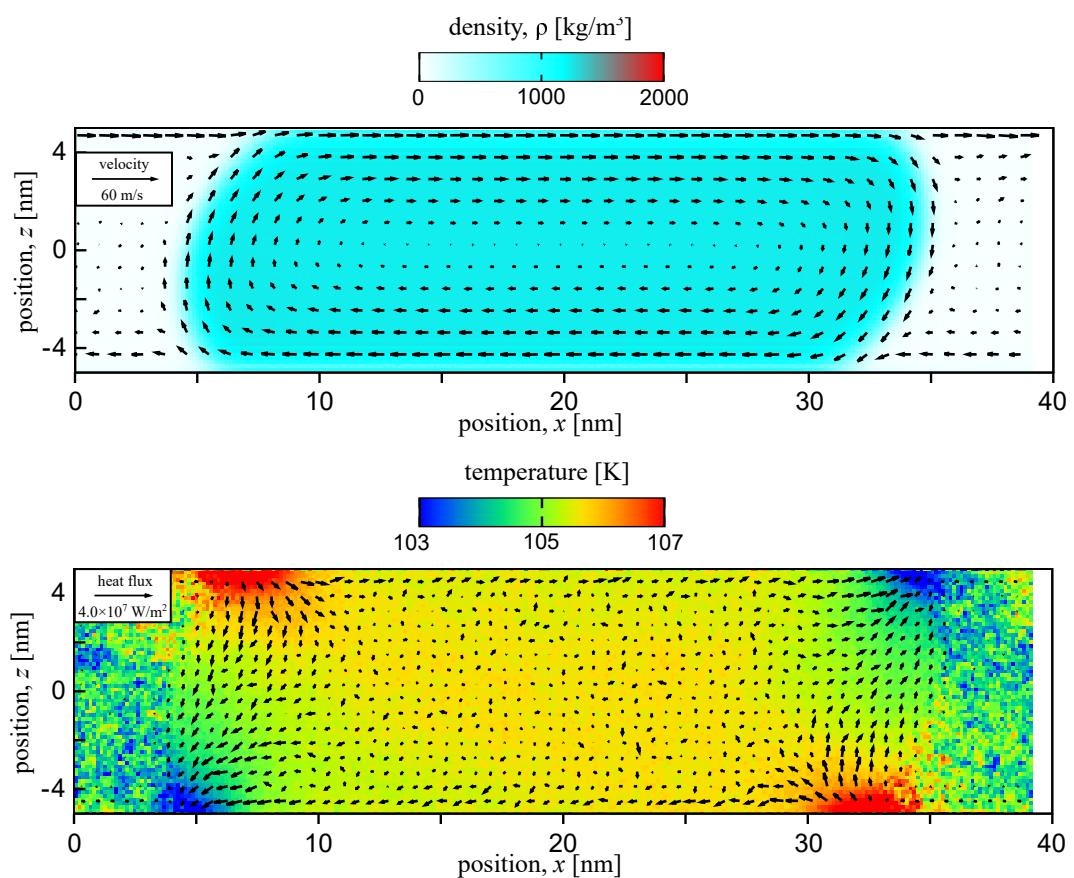


Fig. C.1 Top: the density distribution and flow field, and bottom: temperature distribution and heat flux field between fluid–fluid.

## 付録D 動的接触線近傍のエネルギー保存

ここでは、計算系の下部を前進接触線を含む検査体積、後退接触線を含む検査体積、接触線を含まない検査体積の三つの検査体積に分割して、最終的には図 D.1 最下段に示すように各々の検査体積の表面を通過する熱流束から、各検査体積での発熱・吸熱量を定量化することを行う。まずは流体間のエネルギー流束  $\mathbf{J}_T^f$  と固体-流体間のエネルギー流束  $\mathbf{J}_T^{fw}$  を用いて求まる、各検査体積表面を通過するエネルギー流量を図 D.1 上段に示す。ここで厳密には検査体積の左右面を通過する固体-流体間のエネルギー流束  $\mathbf{J}_T^{fw}$  が存在するが、図を簡略化するために、固体-流体間のエネルギー流量はすべて検査体積下面の矢印として表記した。ここで検査体積から単位時間に流出するエネルギー量は

$$\int_S dS J_{Tk} n_k = \int_S dS J_{Tk}^f n_k + \int_S dS J_{Tk}^{fw} n_k \quad (\text{D.1})$$

で積分することによって見積もることができる。それを奥行き長さで除したものを図 D.1 上段の各 CV の内側に mW/m の単位で示す。ここで式 (3.8) のエネルギー保存則は成立するはずで、定常ならばこの積分はゼロになるはずである。しかし、これは前節の表 5.1 の質量保存と同様に、接触線が熱揺らぎによって移動することによって式 (3.8) の時間微分の項が値を持つためにゼロにはならない。次に、応力仕事および外力仕事の項と、エネルギーの移流の項を図 D.1 に示す。このようにして、図 D.1 最下段の熱流が求められる。

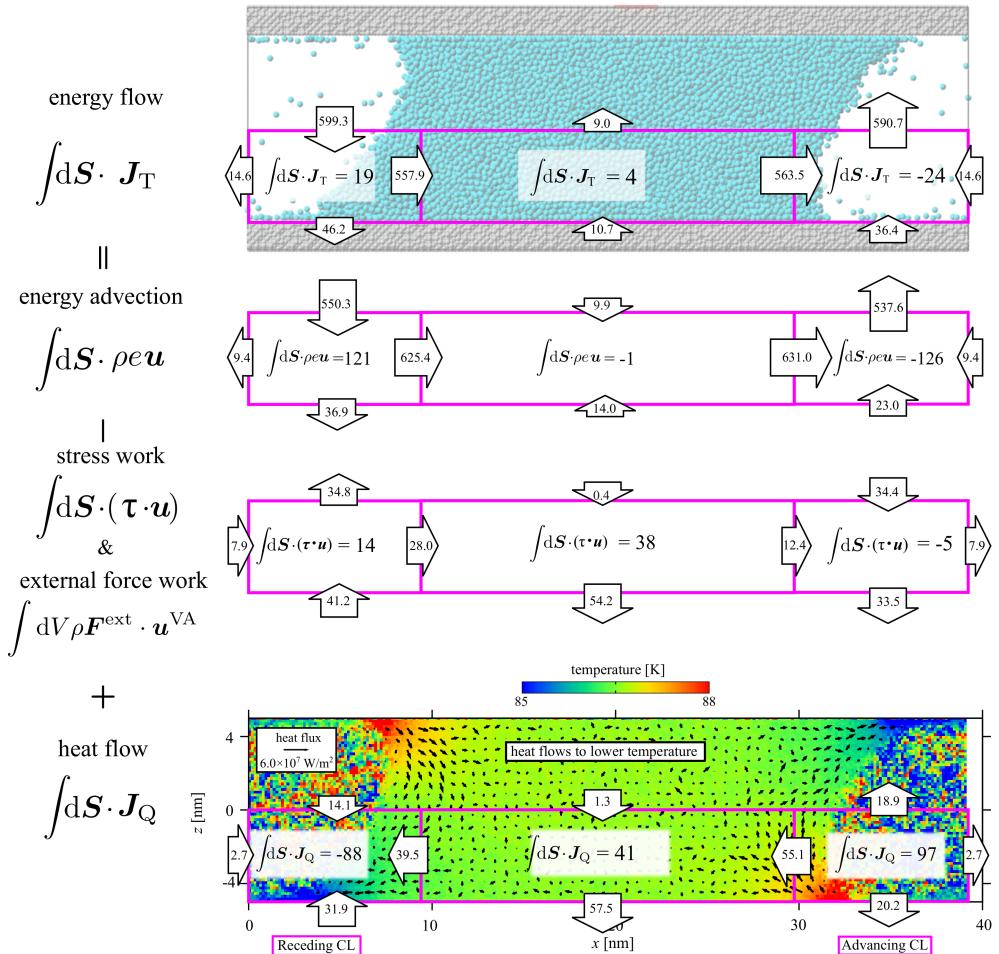


Fig. D.1 Surface integral of energy flux, energy advection, stress work, and heat flux on the surface of three CVs; Left: surrounding the receding contact line, right: surrounding the advancing contact line, middle: between the left and right CVs. The top panel shows the heat flux (black arrow) and temperature distribution. The heat produce/reduce terms in each CV are shown in the CV center.

## 参考文献

- [1] F. B.-W. P.-G. d. Gennes and D. Quéré. Capillarity and Wetting Phenomena: "Drops, Bubbles, Pearls, Waves". Cambridge University Press, second edition, 2008.
- [2] S. Ono and S. Kondo. Molecular Theory of Surface Tension in Liquids. Encyclopedia of Physics / Handbuch der Physik. Springer, 1960.
- [3] J. S. Rowlinson and B. Widom. Molecular Theory of Capillarity. Dover, 1982.
- [4] J. W. Drellich, L. Boinovich, E. Chibowski, C. Della Volpe, L. Hołysz, A. Marmur, and S. Siboni. Contact angles: History of over 200 years of open questions. Surface Innovations, Vol. 8, No. 1-2, pp. 3–27, 2020.
- [5] T. Young. III. An essay on the cohesion of fluids. Philosophical Transactions of the Royal Society of London, Vol. 95, No. 3, pp. 65–87, dec 1805.
- [6] L. Gao and T. J. McCarthy. Wetting  $101^\circ$ . Langmuir, Vol. 25, No. 24, pp. 14105–14115, 2009.
- [7] M. N. Popescu, G. Oshanin, S. Dietrich, and A. M. Cazabat. Precursor films in wetting phenomena. Journal of Physics: Condensed Matter.
- [8] L. Boruvka and A. W. Neumann. Generalization of the classical theory of capillarity. Journal of Chemical Physics, Vol. 66, pp. 5464–5476, 1977.
- [9] A. Marmur. Line tension and the intrinsic contact angle in solid–liquid–fluid systems. Journal of Colloid and Interface Science, Vol. 186, No. 2, pp. 462–466, 1997.
- [10] R. Bey, B. Coasne, and C. Picard. Probing the concept of line tension down to the nanoscale. Journal of Chemical Physics, Vol. 152, No. 9, 2020.

## 参考文献

- [11] L. R. White. On deviations from young's equation. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1*, Vol. 73, pp. 390–398, 1977.
- [12] J. G. Kirkwood and F. P. Buff. The statistical mechanical theory of surface tension. *Journal of Chemical Physics*, Vol. 17, No. 3, pp. 338–343, 1949.
- [13] M. J. P. Nijmeijer and J. M. J. v. Leeuwen. Microscopic expressions for the surface and line tension. *Journal of Physics A: Mathematical and General*, Vol. 23, pp. 4211–4235, 1990.
- [14] M. J. P. Nijmeijer, C. Bruin, A. F. Bakker, and J. M. J. v. Leeuwen. Wetting and drying of an inert wall by a fluid in a molecular-dynamics simulation. *Physical Review A*, Vol. 42, pp. 6052–6059, 1990.
- [15] J. Z. Tang and J. G. Harris. Fluid wetting on molecularly rough surfaces. *Journal of Chemical Physics*, Vol. 103, pp. 8201–8208, 1995.
- [16] P. v. Remoortere, J. E. Mertz, L. E. Scriven, and H. T. Davis. Wetting behavior of a Lennard-Jones system. *Journal of Chemical Physics*, Vol. 110, pp. 2621–2628, 1999.
- [17] T. Ingebrigtsen and S. Toxvaerd. Contact angles of Lennard-Jones liquids and droplets on planar surfaces.
- [18] S. K. Das and K. Binder. Does Young's equation hold on the nanoscale? a Monte Carlo test for the binary Lennard-Jones fluid. *Europhysics Letters*, Vol. 92, No. 2, p. 26006, 2010.
- [19] J. H. Weijs, A. Marchand, B. Andreotti, D. Lohse, and J. H. Snoeijer. Origin of line tension for a Lennard-Jones nanodroplet. *Physics of Fluids*, Vol. 23, p. 022001, 2011.
- [20] D. Seveno, T. D. Blake, and J. De Coninck. Young's equation at the nanoscale. *Physical Review Letters*, Vol. 111, p. 096101, Aug 2013.
- [21] G. J. Gloor, G. Jackson, F. J. Blas, and E. De Miguel. Test-area simulation method for the direct determination of the interfacial tension of systems with continuous or discontinuous potentials. *Journal of Chemical Physics*, Vol. 123, p. 134703, 2005.

## 参考文献

- [22] G. V. Lau, I. J. Ford, P. A. Hunt, E. A. Müller, and G. Jackson. Surface thermodynamics of planar, cylindrical, and spherical vapour-liquid interfaces of water. *Journal of Chemical Physics*, Vol. 142, p. 114701, 2015.
- [23] E. M. Grzelak and J. R. Errington. Computation of interfacial properties via grand canonical transition matrix monte carlo simulation. *Journal of Chemical Physics*, Vol. 128, p. 014710, 2008.
- [24] B. Kumar and J. R. Errington. The use of monte carlo simulation to obtain the wetting properties of water. *Physics Procedia*, Vol. 53, pp. 44–49, 2014.
- [25] F. Leroy, D. J. Dos Santos, and F. Müller-Plathe. Interfacial excess free energies of solid-liquid interfaces by molecular dynamics simulation and thermodynamic integration. *Macromolecular Rapid Communications*, Vol. 30, No. 9-10, pp. 864–870, 2009.
- [26] F. Leroy and F. Müller-Plathe. Solid-liquid surface free energy of Lennard-Jones liquid on smooth and rough surfaces computed by molecular dynamics using the phantom-wall method. *Journal of Chemical Physics*, Vol. 133, No. 4, 2010.
- [27] F. Leroy and F. Müller-Plathe. Dry-Surface Simulation Method for the Determination of the Work of Adhesion of Solid-Liquid Interfaces. *Langmuir*, Vol. 31, No. 30, pp. 8335–8345, 2015.
- [28] V. R. Ardham, G. Deichmann, N. F. v. d. Vegt, and F. Leroy. Solid-liquid work of adhesion of coarse-grained models of n-hexane on graphene layers derived from the conditional reversible work method. *Journal of Chemical Physics*, Vol. 143, p. 243135, 2015.
- [29] D. Surblys, F. Leroy, Y. Yamaguchi, and F. Müller-Plathe. Molecular dynamics analysis of the influence of Coulomb and van der Waals interactions on the work of adhesion at the solid-liquid interface. *Journal of Chemical Physics*, Vol. 148, No. 13, p. 134707, 2018.
- [30] M. Kanduč and R. R. Netz. Atomistic simulations of wetting properties and water films on hydrophilic surfaces. *Journal of Chemical Physics*, Vol. 146, No. 16, pp. 2–3, 2017.
- [31] M. Kanduč. Going beyond the standard line tension: Size-dependent contact angles of water nanodroplets. *Journal of Chemical Physics*, Vol. 147, No. 17, p. 174701, 2017.

## 参考文献

- [32] H. Jiang, F. Müller-Plathe, and A. Z. Panagiotopoulos. Contact angles from Young's equation in molecular dynamics simulations . *Journal of Chemical Physics*, Vol. 147, p. 084708, 2017.
- [33] S. Ravipati, B. Aymard, S. Kalliadasis, and A. Galindo. On the equilibrium contact angle of sessile liquid drops from molecular dynamics simulations. *Journal of Chemical Physics*, Vol. 148, No. 16, p. 164704, 2018.
- [34] D. Surblys, Y. Yamaguchi, K. Kuroda, M. Kagawa, T. Nakajima, and H. Fujimura. Molecular dynamics analysis on wetting and interfacial properties of water-alcohol mixture droplets on a solid surface. *Journal of Chemical Physics*, Vol. 140, p. 034505, jan 2014.
- [35] 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. *Journal of Chemical Physics*, Vol. 140, No. 7, p. 074707, 2014.
- [36] Y. Yamaguchi, H. Kusudo, D. Surblys, T. Omori, and G. Kikugawa. Interpretation of Young's equation for a liquid droplet on a flat and smooth solid surface: Mechanical and thermodynamic routes with a simple Lennard-Jones liquid. *Journal of Chemical Physics*, Vol. 150, No. 4, p. 044701, 2019.
- [37] Y. Imaizumi, T. Omori, H. Kusudo, C. Bistafa, and Y. Yamaguchi. Wilhelmy equation revisited: A lightweight method to measure liquid-vapor, solid-liquid, and solid-vapor interfacial tensions from a single molecular dynamics simulation. *Journal of Chemical Physics*, Vol. 153, No. 3, p. 034701, 2020.
- [38] K. Watanabe, H. Kusudo, C. Bistafa, T. Omori, and Y. Yamaguchi. Quantifying the solid-fluid interfacial tensions depending on the substrate curvature: Young's equation holds for wetting around nanoscale cylinder. *Journal of Chemical Physics*, Vol. 156, No. 5, 2022.
- [39] G. Bakker. *Kapillarität und Oberflächenspannung*, Vol. 6. Wien-Harms, 1928.

## 参考文献

- [40] Y. Hizumi, T. Omori, Y. Yamaguchi, and T. Kajishima. Study on the Navier boundary condition for flows with a moving contact line by means of molecular dynamics simulation. *Transactions of the JSME (in Japanese)*, Vol. 81, No. 831, pp. 15–00409, 2015.
- [41] T. Omori, Y. Kobayashi, Y. Yamaguchi, and T. Kajishima. Understanding the asymmetry between advancing and receding microscopic contact angles. *Soft Matter*, Vol. 15, No. 19, pp. 3923–3928, 2019.
- [42] P. A. Thompson and M. O. Robbins. Simulations of contact-line motion: Slip and the dynamic contact angle. *Physical Review Letters*, Vol. 63, No. 7, pp. 766–769, 1989.
- [43] D. Feng, X. Li, K. Wu, J. Li, and W. Zhao. Capillary dynamic under nanoconfinement: Coupling the energy dissipation of contact line and confined water. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, Vol. 127, pp. 329–338, 2018.
- [44] K. Sefiane, J. Skilling, and J. MacGillivray. Contact line motion and dynamic wetting of nanofluid solutions. *Advances in Colloid and Interface Science*, Vol. 138, No. 2, pp. 101–120, 2008.
- [45] K. Katoh, T. Wakimoto, Y. Yamamoto, and T. Ito. Dynamic wetting behavior of a triple-phase contact line in several experimental systems. *Experimental Thermal and Fluid Science*, Vol. 60, pp. 354–360, 2015.
- [46] T. Blake and J. Haynes. Kinetics of displacement. *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 30, No. 3, pp. 421–423, jul 1969.
- [47] T. D. Blake and J. De Coninck. The influence of solid-liquid interactions on dynamic wetting. *Advances in Colloid and Interface Science*, Vol. 96, No. 1-3, pp. 21–36, 2002.
- [48] T. Qian, X.-P. Wang, and P. Sheng. Molecular scale contact line hydrodynamics of immiscible flows. *Physical Review E*, Vol. 68, No. 1 Pt 2, p. 016306, 2003.
- [49] T. Qian. Molecular hydrodynamics of the moving contact line in two-phase immiscible flows. *Communications in Computational Physics*, Vol. 1, No. 1, pp. 1–52, 2006.

## 参考文献

- [50] J. J. Thalakkottor and K. Mohseni. Role of the rate of surface dilatation in determining microscopic dynamic contact angle. *Physics of Fluids*, Vol. 32, No. 1, p. 012111, 2020.
- [51] J.-c. C. Fernández-Toledano, T. D. Blake, J. D. Coninck, and J. De Coninck. Contact-line fluctuations and dynamic wetting. *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 540, pp. 322–329, mar 2019.
- [52] J. C. Fernández-Toledano, T. D. Blake, and J. De Coninck. Taking a closer look: A molecular-dynamics investigation of microscopic and apparent dynamic contact angles. *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 587, pp. 311–323, 2021.
- [53] E. B. Dussan. On the Spreading of Liquids on Solid Surfaces: Static and Dynamic Contact Lines. *Annual Review of Fluid Mechanics*, Vol. 11, No. 1, pp. 371–400, 1979.
- [54] T. Omori and T. Kajishima. Apparent and microscopic dynamic contact angles in confined flows. *Physics of Fluids*, Vol. 29, No. 11, 2017.
- [55] T. D. Blake and G. N. Batts. The temperature-dependence of the dynamic contact angle. *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 553, pp. 108–116, 2019.
- [56] S. Nakaoka, Y. Yamaguchi, T. Omori, and L. Joly. Molecular dynamics analysis of the friction between a water-methanol liquid mixture and a non-polar solid crystal surface. *Journal of Chemical Physics*, Vol. 146, No. 17, pp. 1–8, 2017.
- [57] J. A. Marsh. Physical review. *Nature*, Vol. 207, No. 5003, p. 1238, 1965.
- [58] P. G. De Gennes. Wetting: Statics and dynamics. *Reviews of Modern Physics*, Vol. 57, No. 3, pp. 827–863, 1985.
- [59] R. L. Hoffman. A study of the advancing interface. I. Interface shape in liquid-gas systems. *Journal of Colloid And Interface Science*, Vol. 50, No. 2, pp. 228–241, 1975.
- [60] J. H. Irving and J. G. Kirkwood. The statistical mechanical theory of transport processes. IV. The equations of hydrodynamics. *Journal of Chemical Physics*, Vol. 18, No. 6, pp. 817–829, 1950.

## 参考文献

- [61] B. J. Alder and T. E. Wainwright. Phase Transition for a Hard Sphere System. *Journal of Chemical Physics*, Vol. 27, No. 5, pp. 1208–1209, 1957.
- [62] B. J. Alder and T. E. a. Wainwright. Studies in Molecular Dynamics. I. General Method. *Journal of Chemical Physics*, Vol. 31, No. 2, pp. 459–466, 1959.
- [63] D. H. Tsai. The virial theorem and stress calculation in molecular dynamics. *Journal of Chemical Physics*, Vol. 70, No. 3, pp. 1375–1382, 1979.
- [64] S. M. Thompson, K. E. Gubbins, J. P. R. B. Walton, R. A. R. Chantry, and J. S. Rowlinson. A molecular dynamics study of liquid drops. *Journal of Chemical Physics*, Vol. 81, No. 1, pp. 530–542, jul 1984.
- [65] B. D. Todd, D. J. Evans, and P. J. Daivis. Pressure tensor for inhomogeneous fluids. *Physical Review E*, Vol. 52, No. 2, pp. 1627–1638, 1995.
- [66] R. J. Hardy. Formulas for determining local properties in molecular - dynamics simulations: Shock waves. *Journal of Chemical Physics*, Vol. 76, No. 1, pp. 622–628, 1982.
- [67] J. Cormier, J. M. Rickman, and T. J. Delph. Stress calculation in atomistic simulations of perfect and imperfect solids. *Journal of Applied Physics*, Vol. 89, No. 1, pp. 99–104, 2001.
- [68] J. F. a. Lutsko. Stress and elastic constants in anisotropic solids: Molecular dynamics techniques. *Journal of Applied Physics*, Vol. 64, No. 3, pp. 1152–1154, 1988.
- [69] J.-G. Weng, S. Park, J. R. Lukes, and C.-L. Tien. Molecular dynamics investigation of thickness effect on liquid films. *Journal of Chemical Physics*, Vol. 113, No. 14, pp. 5917–5923, oct 2000.
- [70] D. M. Heyes, E. R. Smith, D. Dini, and T. A. Zaki. The equivalence between volume averaging and method of planes definitions of the pressure tensor at a plane. *Journal of Chemical Physics*, Vol. 135, No. 2, p. 024512, jul 2011.
- [71] J. Z. Yang, X. Wu, and X. Li. A generalized Irving-Kirkwood formula for the calculation of stress in molecular dynamics models. *Journal of Chemical Physics*, Vol. 137, No. 13, 2012.

## 参考文献

- [72] D. M. Heyes, D. Dini, and E. R. Smith. Equilibrium fluctuations of liquid state static properties in a subvolume by molecular dynamics. *Journal of Chemical Physics*, Vol. 145, No. 10, p. 104504, sep 2016.
- [73] E. R. Smith, D. M. Heyes, and D. Dini. Towards the Irving-Kirkwood limit of the mechanical stress tensor. *Journal of Chemical Physics*, Vol. 146, No. 22, p. 224109, 2017.
- [74] E. R. Smith and C. Braga. Hydrodynamics across a fluctuating interface. *Journal of Chemical Physics*, Vol. 153, No. 13, p. 134705, 2020.
- [75] K. Shi, E. E. Santiso, and K. E. Gubbins. Can we define a unique microscopic pressure in inhomogeneous fluids? *Journal of Chemical Physics*, Vol. 154, No. 8, p. 84502, 2021.
- [76] A. M. P. and T. D. J. *Computer Simulation of Liquids*. Oxford, second edition, 2017.
- [77] N. S. Martys and R. D. Moutain. Velocity verlet algorithm for dissipative particle dynamics based models of suspension. *Physical Review E*, Vol. 59, p. 3733, 1999.
- [78] M. P. Allen and D. J. Tildesley. *Computer Simulation of Liquids*. Clarendon Press, 1989.
- [79] J. Blömer and A. E. Beylich. Molecular dynamics simulation of energy accommodation of internal and translational degrees of freedom at gas-surface interfaces. *Surface Science*, Vol. 423, pp. 127–133, 1999.
- [80] J. C. Tully. Dynamics of gas surface interactions: 3D generalized Langevin model applied to fcc and bcc surfaces. *Journal of Chemical Physics*, Vol. 73, No. 4, p. 1975, 1980.
- [81] C. Kittel. *Introduction to Solid State Physics*. Wiley, eighth edition, 2005.
- [82] H. Kusudo, T. Omori, and Y. Yamaguchi. Local stress tensor calculation by the method-of-plane in microscopic systems with macroscopic flow: A formulation based on the velocity distribution function. *Journal of Chemical Physics*, Vol. 155, No. 18, 2021.
- [83] D. Torii, T. Nakano, and T. Ohara. Contribution of inter- and intramolecular energy transfers to heat conduction in liquids. *Journal of Chemical Physics*, Vol. 128, No. 4, 2008.

## 参考文献

- [84] J. S. Rowlinson. Thermodynamics of inhomogeneous systems. *Pure and Applied Chemistry*, Vol. 65, No. 5, pp. 873–882, 1993.
- [85] D. Schofield and J. R. Henderson. Statistical mechanics of inhomogeneous fluids. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A*, Vol. 379, pp. 231–246, 1982.
- [86] H. Kusudo, T. Omori, and Y. Yamaguchi. Extraction of the equilibrium pinning force on a contact line exerted from a wettability boundary of a solid surface through the connection between mechanical and thermodynamic routes. *Journal of Chemical Physics*, Vol. 151, No. 15, p. 154501, 2019.
- [87] H. C. Andersen. Rattle: A "velocity" version of the shake algorithm for molecular dynamics calculations. *Journal of Computational Physics*, Vol. 52, No. 1, pp. 24–34, 1983.
- [88] D. Surblys, H. Matsubara, G. Kikugawa, and T. Ohara. Application of atomic stress to compute heat flux via molecular dynamics for systems with many-body interactions. *Physical Review E*, Vol. 99, No. 5, pp. 1–6, 2019.
- [89] T. Ohara. Intermolecular energy transfer in liquid water and its contribution to heat conduction: A molecular dynamics study. *Journal of Chemical Physics*, Vol. 111, No. 14, pp. 6492–6500, 1999.
- [90] P. J. Daivis, K. P. Travis, and B. D. Todd. A technique for the calculation of mass, energy, and momentum densities at planes in molecular dynamics simulations. *Journal of Chemical Physics*, Vol. 104, No. 23, pp. 9651–9653, jun 1996.
- [91] C. Bistafa, D. Surblys, H. Kusudo, and Y. Yamaguchi. Water on hydroxylated silica surfaces: Work of adhesion, interfacial entropy, and droplet wetting. *Journal of Chemical Physics*, Vol. 155, No. 6, p. 064703, aug 2021.

## 参考文献

### 学術論文

1. Y. Yamaguchi, H. Kusudo, C. Bistafa, D. Surblys, T. Omori, G. Kikugawa, “Nanoscale Wetting and Its Connection with Macroscopic Young’s Equation” *ECS Trans.*, 108 (2022), 93-102.
2. K. Watanabe, H. Kusudo, C. Bistafa, T. Omori, Y. Yamaguchi, “Quantifying the solid-fluid interfacial tensions depending on the substrate curvature: Young’s equation holds for wetting around nanoscale cylinder” *J. Chem. Phys.*, 156 (2022), 054701\_1-15.
3. H. Teshima, H. Kusudo, C. Bistafa, Y. Yamaguchi, “Quantifying Interfacial Tensions of Surface Nanobubbles: How Far Can Young’s Equation Explain?” *Nanoscale*, 14 (2022), 2446-2455.
4. H. Kusudo, T. Omori, Y. Yamaguchi, “Local stress tensor calculation by the method-of-plane in microscopic systems with macroscopic flow: A formulation based on the velocity distribution function,” *J. Chem. Phys.*, 155 (2021), 184103\_1-12.
5. C. Bistafa, D. Surblys, H. Kusudo, Y. Yamaguchi, “Water on hydroxylated silica surfaces: work of adhesion, interfacial entropy and droplet wetting,” *J. Chem. Phys.*, 155 (2021), 064703\_1-15.
6. 今泉 優太, 楠戸 宏城, Bistafa, Carlos, 大森 健史, 山口 康隆, “Wilhelmy の関係式の再考: 単一の分子動力学計算による固気液の 3 つの界面張力の算出,” ながれ vol.40(2), (2021), pp. 99-102 (注目研究 in CFD34).
7. Y. Imaizumi, T. Omori, H. Kusudo, C. Bistafa and Y. Yamaguchi, “Wilhelmy equation revisited: a lightweight method to measure liquid-vapor, solid-liquid and solid-vapor interfacial tensions from a single molecular dynamics simulation,” *J. Chem. Phys.*, 153 (2020), 034701\_1-16.
8. H. Kusudo, T. Omori, Y. Yamaguchi, “Extraction of the equilibrium pinning force on a contact line exerted from a wettability boundary of a solid surface through the connection between mechanical and thermodynamic routes,” *J. Chem. Phys.*, 151 (2019), 154501\_1-13.

## 参考文献

9. Y. Yamaguchi, H. Kusudo, D. Surlbys, T. Omori and G. Kikugawa, "Interpretation of Young's equation for a liquid droplet on a flat and smooth solid surface: mechanical and thermodynamic routes with a simple Lennard-Jones Liquid," *J. Chem. Phys.*, 150 (2019), 044701\_1-14.

## 国際会議

1. H. Kusudo, T. Omori and Y. Yamaguchi, "Molecular dynamics analysis on the dynamic contact angle based on the extraction of the stress distribution in steady-state non-equilibrium systems of a single Lennard-Jones fluid between solid walls under shear," 72nd Annual Meeting of the APS Division of Fluid Dynamics, Seattle, USA, (2019), pp. NP05.00029\_1-1.
2. Y. Yamaguchi, H. Kusudo, C. Bistafa, D. Surlbys, T. Omori, G. Kikugawa, " Nanoscale Wetting and Its Connection with Macroscopic Young's Equation," 241st ECS Meeting, Vancouver, Canada, G01-1252 (May 2022), Invited.
3. • H. Teshima, H. Kusudo, C. Bistafa, Y. Yamaguchi , "Density-dependence of interfacial tensions of solid-liquid interfacial nanobubbles," 2nd Asian Conference on Thermal Sciences, online, 30422 (Oct. 2021).
4. Y. Yamaguchi, K. Oda, H. Kusudo, M. Kawakami and D. Yano, "Molecular Dynamics Analysis on the Water Behavior on OH-terminated SiO<sub>2</sub> surfaces," Atomic Level Characterization (ALC) '19, Kyoto, Japan, (2019), pp. 23p-1-8\_1-3.

## 参考文献

## 謝辞

本研究は、大阪大学大学院 工学研究科 機械工学専攻において山口 康隆 准教授のご指導のもと遂行したもので、山口先生には、学部四年生の時から伸び伸びと研究をさせていただき、研究の楽しさを教えていただきました。また、研究のみならずその発表方法や作文等についてもかなり丁寧にご指導を頂きました。そのような良い研究環境だったので、不安なく博士後期課程にも進学できましたし、いまの僕があると思っています。ここに深く感謝いたします。

大阪大学大学院 工学研究科 機械工学専攻の矢野 猛 教授、芝原 正彦 教授、竹内 伸太郎 准教授には、ご多忙の中、本論文の査読を引き受けて頂きましたこと、ここに厚く御礼申し上げます。査読を通して、「流体力学」という学問に対する自分の立ち位置を再確認することができました。

大阪公立大学 大学院工学研究科 機械系専攻の大森 健史 准教授には研究会等を通じて様々な貴重なご意見を受け賜りました。いつも本気で質問をして頂いていたので、ディスカッションが楽しかったです。深く感謝いたします。

同研究室の大賀 春輝 氏には日ごろから多くの議論や、遊びに付き合って頂き、本当に楽しい研究室生活を送らせていただきました。また、本論文の作成に当たり、文章のチェックもしていただき、本当に助かりました。深く感謝いたします。

九州大学 工学府 航空宇宙工学専攻 手嶋 秀彰 助教には、日ごろから研究のディスカッションや雑談や、学振関連の申請書作成のアドバイス等を頂きました。深く感謝いたします。

また、旧山口研究室、現矢野山口研究室の諸氏のおかげで、楽しい研究室生活を過ごすことができました。深く感謝しております。昨今のコロナウイルスの蔓延状況等があるので、しばらくはまだ無理かもしれません、同窓会等で皆様に再会できたら嬉しいです。

大阪大学の原田 洋子 事務補佐員には、研究活動を円滑に送れるよう様々な便宜を図っていただきました。深く感謝しております。

本研究は日本学術振興会からの支援を受けたものです。深く御礼申し上げます。

最後に、本論文の提出に至れたのはここまで育ててくださった両親のおかげです。お父様お母様には生まれてから今まで精神的・経済的支援をしていただき、僕が博士後期課程に進学する際にも快く賛成してくれました。心から感謝しています。