

分子運動論を用いた固体表面の動的濡れと脱濡れの非線形解析

Nonlinear Analysis of Dynamic Wetting and Dewetting on a Solid Surface Using Molecular Kinetic Theory

鳥取大・工（学）*斎藤 千夏 鳥取大・工（正）石川 功
 長野高専・工（正）柳澤 憲史 鳥取大・工（正）松岡 広成
 Chinatsu Saito*, Takumi Ishikawa*, Kenji Yanagisawa**, Hiroshige Matsuoka*
 *Tottori University, ** National Institute of Technology, Nagano College

1. はじめに

固体表面の濡れ性は、日常生活や産業界に関わる重要な性質である。濡れ性は平衡接触角で評価され、平衡接触角が 90° より小さい表面は親水性表面、 90° より大きい表面は疎水性表面に分類される。液体による固体表面の濡れの制御のためには、固体表面上の液滴の静的挙動だけでなく動的挙動も理解する必要がある。

固体表面上の液滴の動的挙動には、液滴の三重線の移動特性が影響する。三重線の移動特性は、主に液体による濡れと脱濡れの観察を行うことによって研究されてきた。濡れと脱濡れの理論として、三重線の移動が、三重線上の液体分子の吸着と脱離によって生じると仮定した分子運動論があり、親水性表面を対象とした濡れ・脱濡れ過程には、分子運動論が適用できることが報告されている¹⁾。

著者らは、分子運動論を線形近似して得られる三重線の速度と動的接触角の関係式を用いて、液滴の拡張・収縮実験に対する理論を構築し、三重線の半径と速度、および動的接触角の数値計算を行った。疎水性表面における液滴の拡張・収縮実験の計算結果と実験結果は定量的に一致し、理論が妥当であることを報告した^{2,3)}。また、その理論を用いて分子運動論におけるパラメータである三重線の移動抵抗係数を同定する手法を提案した⁴⁾。しかし、これらの計算は動的接触角の変化が小さい範囲でのみ成り立つ線形近似の結果であるため、動的接触角の変化が大きい際はずれが生じる。

本研究では、動的濡れと脱濡れについて分子運動論を用いて線形近似をせずに解析を行った。具体的には、分子運動論における三重線の速度と動的接触角の非線形関係式を用いて、液滴の拡張・収縮実験に対する理論を構築し、三重線の半径と動的接触角を計算した。

2. 理論解析

Figure 1 に液滴の拡張・収縮実験における液滴のモデル図を示す。濡れ・脱濡れ過程における液滴の形状が球の一部であると仮定する。液滴の体積は初期の液滴の体積 v_{L0} から液体の注入・吸引流量 q だけ毎秒変化するとすれば、時間 t 経過後においては以下の液滴の体積 $v_L(t)$ の関係式が得られる。

$$v_L(t) = \frac{1}{3}\pi R(t)^3 \frac{(1-\cos\theta_d(t))(\cos\theta_d(t)+2)}{(1+\cos\theta_d(t))\sqrt{(1-\cos^2\theta_d(t))}} = v_{L0} + qt \quad (1)$$

ここで、 θ_d は動的接触角（前進接触角 θ_A および後退接触角 θ_R をまとめて動的接触角 θ_d と表す）、 R は三重線の半径である。式(1)を液滴の動的接触角 θ_d について整理すると、式(2)となる。

$$\left\{\frac{1}{9}\pi^2 R(t)^6 + (v_{L0} + qt)^2\right\} \cos^4 \theta_d(t) + 2\left\{\frac{1}{9}\pi^2 R(t)^6 + (v_{L0} + qt)^2\right\} \cos^3 \theta_d(t) - \frac{1}{3}\pi^2 R(t)^6 \cos^2 \theta_d(t) - 2\left\{\frac{2}{9}\pi^2 R(t)^6 + (v_{L0} + qt)^2\right\} \cos \theta_d(t) + \frac{4}{9}\pi^2 R(t)^6 - (v_{L0} + qt)^2 = 0 \quad (2)$$

式(2)をニュートン・ラフソン法による数値計算を行うことで時間 t 経過後における動的接触角 θ_d を求めた。

液滴の濡れと脱濡れの理論である分子運動論¹⁾では、液滴の三重線の固体表面に対する相対速度 dR/dt と動的接触角 θ_d の関係は次式で与えられる。

$$\frac{dR}{dt} = 2\kappa_0\lambda \sinh\left\{\frac{\gamma_L(\cos\theta_0 - \cos\theta_d(t))\lambda^2}{2k_B T}\right\} \quad (3)$$

ここで、 κ_0 は三重線近傍で液体分子が液体表面から固体表面あるいはその逆方向にジャンプする周波数、 λ はそのジャンプの際に分子が動く距離、 γ_L は液体の表面張力、 θ_0 は平衡接触角、 k_B はボルツマン定数、 T は絶対温度である。式(3)を差分して式(2)から得られた時刻 t における動的接触角 $\theta_d(t)$ を代入し、時間 t をインクリメントしながら計算することで、三重線の半径 $R(t)$ を算出した。

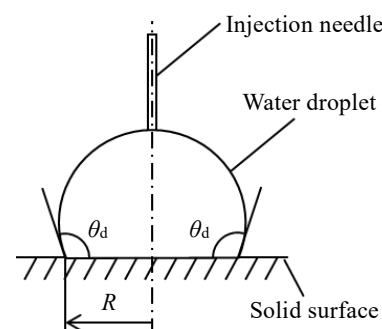


Fig. 1 Model of a liquid droplet in extension-contraction experiment^{3, 4)}.

また、非線形の理論計算の比較として、線形の理論計算も行った。式(3)の双曲線関数の引数が小さいとき、式(4)に近似できる。

$$\frac{dR}{dt} = \frac{\gamma_L}{\zeta} (\cos \theta_0 - \cos \theta_d(t)) \quad (4)$$

ここで、 ζ は三重線の移動抵抗係数であり、式(5)で表される。

$$\zeta = \frac{k_B T}{\kappa_0 \lambda^3} \quad (5)$$

線形の理論計算では、式(4)を用いて、三重線の半径 R を算出した。詳細は参考文献に記載している³⁾。

3. 結果

Figure 2 に濡れ過程の(a)三重線の半径の変位 $R-R_0$ 、(b)動的接触角 θ_d の計算結果を示す。実線が式(3)を用いた非線形の理論計算の結果、破線が式(4)を用いた線形の理論計算の結果である。液体の表面張力 $\gamma_L = 72.75$ mN/m、平衡接触角 $\theta_{A0} = 99.2^\circ$ ^[5]、液滴の初期体積 $V_{LA0} = 1.0$ μ L、液体の注入・吸引流量 $q = 0.5$ μ L/s、ボルツマン定数 $k_B = 1.38 \times 10^{-23}$ J/K、絶対温度 $T = 293.15$ K とした。液体分子がジャンプする距離 λ は、1.0 nm 程度である^[6]と報告されているため $\lambda = 1.0$ nm とし、液体分子がジャンプする周波数は $\kappa_0 = 5, 100$ kHz とした。線形の理論計算に用いる移動抵抗係数 ζ は式(5)に上記のパラメータを代入することで計算し、 $\kappa_0 = 5$ kHz のとき $\zeta = 809$ Pa \cdot s、 $\kappa_0 = 100$ kHz のとき $\zeta = 40.5$ Pa \cdot s とした。

液体分子がジャンプする周波数が増加すると、三重線の半径の変位は増加し、液滴の動的接触角の変化は小さくなる。これは、液体分子がジャンプする周波数が多いほど液体分子の動きが活発であるためだと考えられる。

液体分子がジャンプする周波数が小さい方が、非線形の計算結果と線形の計算結果の差が大きい。この時、液体の三重線は動きにくく、液滴の変形（動的接触角の変化）が大きくなる。本研究では、 $\kappa_0 = 5$ kHz の場合、式(3)の双曲線関数の引数が 1 以上になる。そのため、非線形の計算結果と線形の計算結果の差が大きいと考えられる。

4. おわりに

本研究では、固体表面上に存在する液滴の動的挙動を理解するために、動的濡れと脱濡れについて分子運動論を用いて非線形解析を行った。液体分子がジャンプする周波数が増加すると、液体分子の動きが活発になると考えられたため、液滴の三重線の変位は増加し、液滴の動的接触角の変化は小さくなる。非線形と線形の理論計算を比較した結果、液体分子がジャンプする周波数が小さい方が、液体分子がジャンプする周波数が大きい方よりも液滴の三重線の変位と動的接触角の計算結果の差が大きくなった。これは、液体分子がジャンプする周波数が小さい方が、液滴の変形が大きいためだと考えられる。講演では、脱濡れ過程の計算結果についても報告する。

謝辞

本研究は JSPS 科研費 24K07289, 24K00794 の支援を受けたものである。

文献

- 1) T. D. Blake & J. M. Haynes: Kinetics of Liquid/Liquid Displacement, *Journal of Colloid Interface Science*, 30, 3 (1969) 421.
- 2) C. Saito, T. Ishikawa, K. Yanagisawa & H. Matsuoka: Analysis of Dynamic Wetting and Dewetting on a Hydrophobic Surface Using Molecular Kinetic Theory, *Tribology Online*, 19, 4 (2024) 308.
- 3) 斎藤・石川・柳澤・松岡：分子運動論を用いた固体表面の動的濡れと脱濡れの解析，日本機械学会第 23 回機素潤滑設計部門講演会（MDT2024）予稿集（2024）。
- 4) 斎藤・石川・柳澤・松岡：固・液・気三重線の移動抵抗係数の新しい同定手法の提案，日本トライボロジー学会トライボロジー会議 2024 春 東京 予稿集（2024）。
- 5) C. Saito, S. Nishimoto, T. Ishikawa, K. Yanagisawa & H. Matsuoka: Characteristics of Contact Line in Dynamic Wetting and Dewetting Processes on a Hydrophobic Surface, *Tribology Online*, 18, 2 (2023) 78.
- 6) M. Schneemilch, R. A. Hayes, J. G. Petrov & J. Ralston: Dynamic Wetting and Dewetting of a Low-Energy Surface by Pure Liquids, *Langmuir*, 14 (1998) 7047.

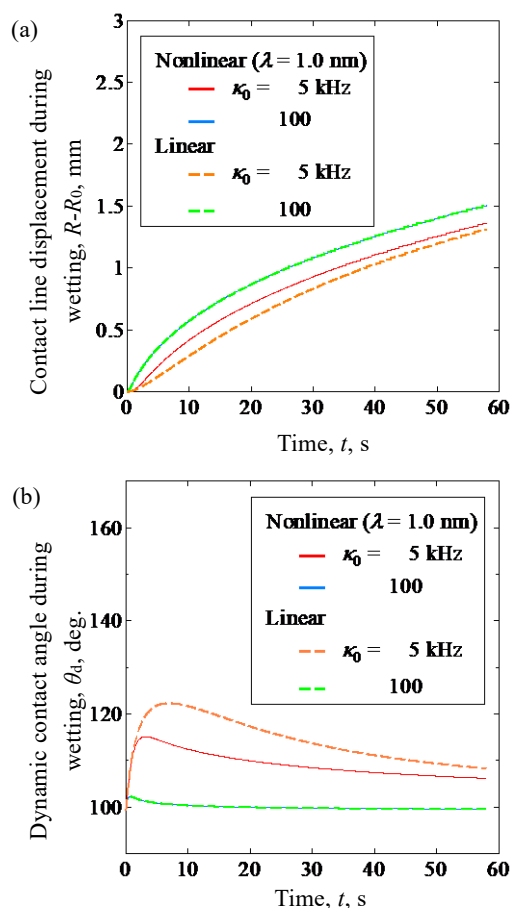


Fig. 2 Calculation results of (a) contact line displacement and (b) dynamic contact angle during wetting.