

壁の濡れ性が誘起する、 重力と熱流をかけた流体系のダイナミクスの変化

理学部理学科物理学コース 学籍番号 20S2035Y 山本 凜

最終更新日: 2024年1月29日

目次

1	はじめに	3
2	系の設定	3
2.1	ハミルトニアン	4
2.2	熱流	6
3	実験の設定	7
3.1	追実験	9
3.2	濡れ性を変化させる	11
4	分析	14
4.1	R_a, R_t マップ	14
4.2	ヒストグラム	14
4.3	空間的な揺らぎ	15
4.4	リミットサイクル	18
4.5	リミットサイクル 3d	19
4.6	ヒートマップ	20

1 はじめに

やかんに火をかけて、湯を沸かすときのことを考えてほしい。やかんのフタには蒸気を逃すために穴が空いているが、それを塞ぐと、やかんの底よりも冷たいフタの裏に細かい水滴が付き、ある程度集まつて塊となつたらその水滴がポチャンと落ちる様子が想像できるだろう。先行研究によると、フタの裏に強い濡れ性を与えると、流体系は非定常で周期的なダイナミクスを示すことが分かっている。これは、「フタの裏付近での水蒸気形成、フタへの水の吸着、そして水の落下」を繰り返すというものである。本研究では、例にやかんを使うと、内部の水がフタの裏に引っ付いたり、落ちたりということを繰り返すことに興味を持ち、数値実験を用いて、その繰り返しに周期性があるか、そのフタの性質によって繰り返しの仕方に変化が生まれるかを調べたものである。

具体的には、上下に濡れた壁がつき、下向きに重力がかかり、温度差をつけた熱浴を上下に設定することで、上向きに熱流を流すことを考えた流体系を設計した。ただし、重力の強さと熱流の大きさを特徴づけるパラメータ mgL_y と $k_B\Delta T$ の比を 1 度としている。壁の濡れ性をパラメータ制御して、分子動力学計算を用いて数値実験を行い、系の重心位置と空間的なばらつきに焦点を当てて分析すると、周期的なダイナミクスが現れる系では、両者は相空間上で比較的安定した半円の閉軌道を描くことが分かった。[図 1](#) さらに、壁の濡れ性を強くしたときに、周期的なダイナミクスがより顕著に現れることが明らかになった。

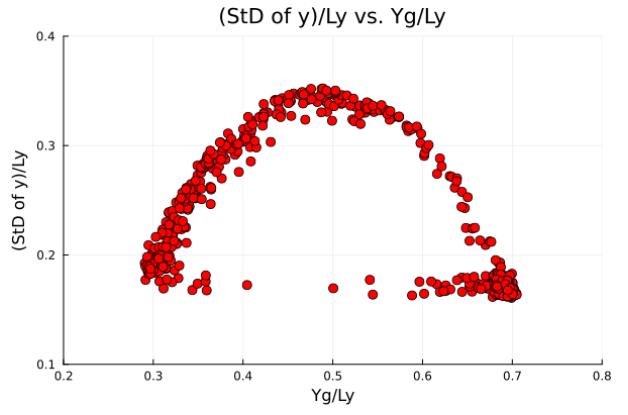


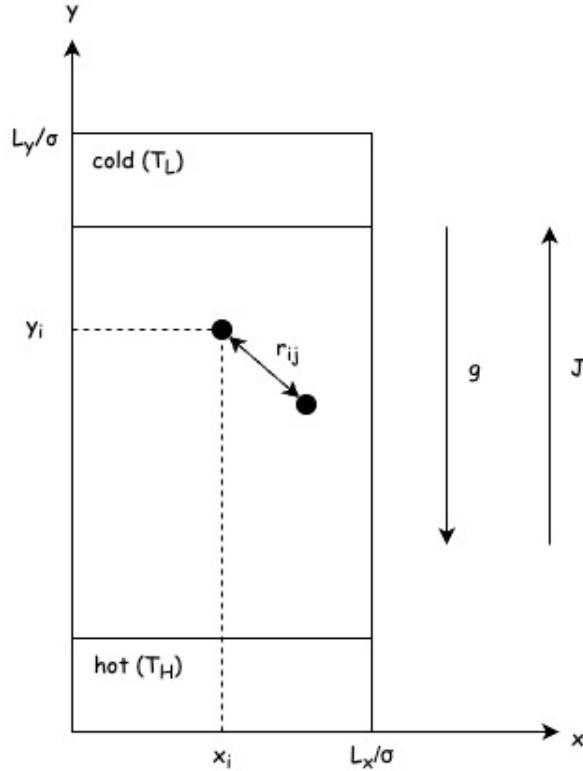
図 1

2 系の設定

この章では、問題とする系の設定について説明する。

2 次元の気液共存系で、質量 m の粒子が N 個存在することを考え、系の上下には壁、左右には周期境界条件を課す。また、重力を y 軸負の向きにかけて、熱流を y 軸正の向きに流す。この熱流は、系の上下の領域にそれぞれ異なる温度を設定した langevin 热浴を使用することによってかけることとし、NVT-MD シミュレーションを実行する。また、各熱浴の y 幅は 8σ となるように設定する。[\(図 2\)](#)

図 2



2.1 ハミルトニアン

結論は,

$$H(\Gamma; g) = \sum_{i=1}^N \left[\frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} + \sum_{j>i}^N \tilde{\phi}_{\text{LJ}}^{\text{pair}}(r_{ij}) + mg y_i + V^{\text{wall}}(y_i) \right] \quad (2.1.1)$$

以降, 本節はこれに至るまでの過程を述べる.

2.1.1 粒子-粒子間相互作用ポテンシャル

シミュレーションを行う際に, 典型的な粒子間相互作用ポテンシャルとして, 12-6 Lennard-Jones Potential を採用する.

$$\phi_{\text{LJ}}^{\text{pair}}(r; \varepsilon, \sigma) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right]$$

シミュレーション上では, カットオフ長 $r_{\text{cut}}^{\text{pair}} = 3\sigma$ とポテンシャルのシフトアップを考慮して

$$\tilde{\phi}_{\text{LJ}}^{\text{pair}}(r; r_{\text{cut}}^{\text{pair}}) = \left\{ \phi_{\text{LJ}}^{\text{pair}}(r) - \phi_{\text{LJ}}^{\text{pair}}(r_{\text{cut}}^{\text{pair}}) \right\} \theta(r_{\text{cut}}^{\text{pair}} - r)$$

のように書き換えたポテンシャルを用いている。

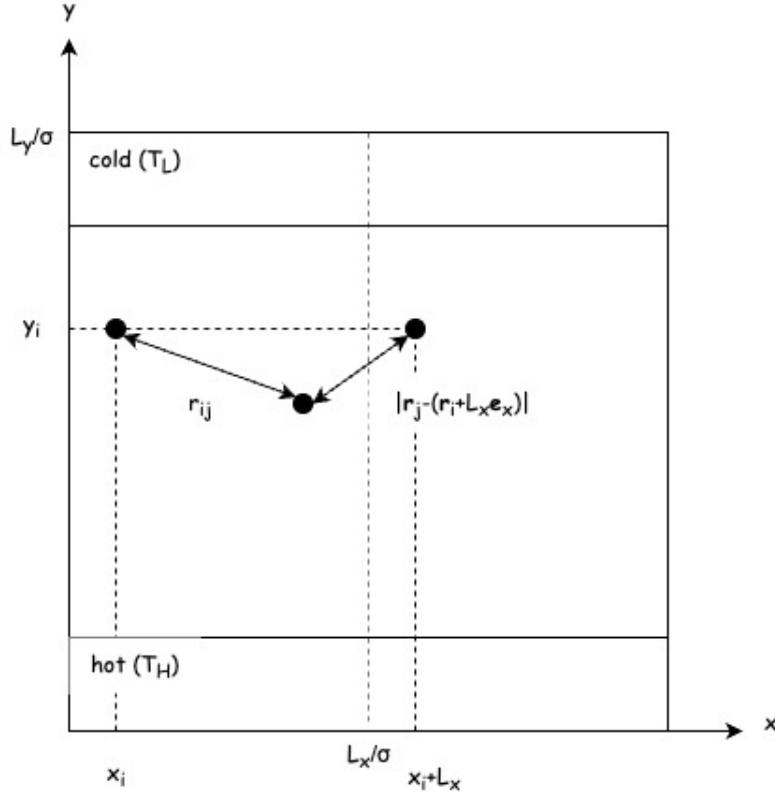
2.1.2 周期境界条件と最近接イメージ規約 [?]

周期境界条件を考慮すると、粒子-粒子間相互ポテンシャルの総計はまず以下のように書ける。

$$\sum_{n_x \in \mathbb{Z}} \sum_{i=1}^N \sum_{\substack{j=1 \\ (j \neq i \text{ for } n_x=0)}}^N \frac{1}{2} \phi_{\text{LJ}}^{\text{pair}}(|\mathbf{r}_i - (\mathbf{r}_j + L_x \mathbf{e}_x)|)$$

ここで、 $n_x = 0$ ；オリジナルセルの中では、同じ i, j ペアのポテンシャルエネルギーを 2 回足すことになるので、ポテンシャルを $1/2$ している。その上で、 $j = i$ の場合は自分自身との相互作用になるため、これは除外する。 $n_x \neq 0$ の場合、粒子 j はイメージ粒子となるため、 $j = i$ の場合も含めることになる。このときにもダブルカウントがあるので、ポテンシャルを $1/2$ している。

図 3



注目する系の粒子が常にオリジナルセルの中にとどまっているかのように MD 上で扱うには、

$$x_i = x'_i \mod L_x$$

のように、飛び出した粒子の x 座標 x'_i を上式のように x_i にシフトすれば良い。しかし、周期境界条件とセツトに、最近接イメージ規約として、粒子 i がオリジナル粒子と各イメージ粒子の中で最も近い粒子 j らとのみ相互作用をすることを課すと、粒子間の相互ポテンシャルの総計は先ほどよりも簡単に書けるようになる。

$$\sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \phi_{\text{LJ}}^{\text{pair}}(r_{ij})$$

2.1.3 壁-粒子間相互作用ポテンシャル

$$\phi_{\text{LJ}}^{\text{wall}}(r; \varepsilon^{\text{wall}}, \sigma^{\text{wall}}) = 4\varepsilon^{\text{wall}} \left[\left(\frac{\sigma^{\text{wall}}}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma^{\text{wall}}}{r} \right)^6 \right]$$

パラメータは以下のようにする。

$$\begin{aligned} \varepsilon^{\text{wall}} &= (1.0 - R_d) \times \varepsilon \\ \sigma^{\text{wall}} &= (0.5 + R_t) \times \sigma \\ r_{\text{cut}}^{\text{wall}} &= \left(2^{1/6} + R_a \right) \times \sigma^{\text{wall}} \end{aligned}$$

カットオフ長とシフトアップを考慮して

$$\tilde{\phi}_{\text{LJ}}^{\text{wall}}(r; r_{\text{cut}}^{\text{wall}}) = \{ \phi_{\text{LJ}}^{\text{wall}}(r) - \phi_{\text{LJ}}^{\text{wall}}(r_{\text{cut}}^{\text{wall}}) \} \theta(r_{\text{cut}}^{\text{wall}} - r)$$

この系では、 y 軸方向垂直に壁がついている。よって、壁ポテンシャルは

$$V^{\text{wall}}(y; L_y) = \tilde{\phi}_{\text{LJ}}^{\text{wall}}(y; r_{\text{cut}}^{\text{wall}}) + \tilde{\phi}_{\text{LJ}}^{\text{wall}}(L_y - y; r_{\text{cut}}^{\text{wall}})$$

のように書ける。これまでのことより、ハミルトニアンは以下のように書き表せる。

$$H(\Gamma; g) = \sum_{i=1}^N \left[\frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} + \sum_{j>i}^N \tilde{\phi}_{\text{LJ}}^{\text{pair}}(r_{ij}) + mgy_i + V^{\text{wall}}(y_i) \right] \quad (2.1.1)$$

2.2 熱流

langevin 热浴に侵入した粒子に対しては、brownian 動力学計算を実行する。その粒子 i にはたらく力 \mathbf{F}_i は **LAMMPS のドキュメント** に則った形式だと以下のように書き表せる。

$$\begin{aligned}
\mathbf{F}_i &= \mathbf{F}_i^c + \mathbf{F}_i^f + \mathbf{F}_i^r \\
\mathbf{F}_i^c &= -\nabla \left[\sum_{j>i}^N \tilde{\phi}_{\text{LJ}}^{\text{pair}}(r_{ij}) + mg y_i + V^{\text{wall}}(y_i) \right] \\
\mathbf{F}_i^f &= -\frac{m_i}{\text{damp}} \mathbf{v}_i \\
F_i^r &\propto \sqrt{\frac{k_{\text{B}} T m_i}{dt \text{damp}}}
\end{aligned}$$

それぞれの力の説明を記す.

- \mathbf{F}^c ; ポテンシャルを介して計算される力
- \mathbf{F}^f ; 摩擦力
- \mathbf{F}^r ; ランダム力

2.2.1 温度制御

2d kinetic temperature

$$T \equiv \frac{1}{Nk_{\text{B}}} \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} m_i v_i^2$$

粒子 i が熱浴に侵入すると、その粒子の運動はランジュバン方程式に従う。侵入していないときは、 $\gamma = 0$ になり、正準方程式に等しくなる。

$$\begin{aligned}
\dot{\mathbf{r}}_i &= \frac{\partial H}{\partial \mathbf{p}_i} \\
\dot{\mathbf{p}}_i &= -\frac{\partial H}{\partial \mathbf{r}_i} - \gamma \dot{\mathbf{r}}_i + \sqrt{2\gamma k_{\text{B}} T_{\nu}} \xi_i(t) \\
\langle \xi_i^a(t) \rangle &= 0 \\
\langle \xi_i^a(t) \xi_j^b(t') \rangle &= \delta_{i,j} \delta_{a,b} \delta(t - t')
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\gamma(y_i) &= 1. \quad T_{\nu}(y_i) = T_{\text{H}}. \quad (0 < y_i < 8\sigma) \\
\gamma(y_i) &= 1. \quad T_{\nu}(y_i) = T_{\text{L}}. \quad (L_y - 8\sigma < y_i < L_y) \\
\gamma(y_i) &= 0. \quad (8\sigma < y_i < L_y - 8\sigma)
\end{aligned}$$

3 実験の設定

この章では、行ったシミュレーションの設定についてそれぞれ説明をしていく。

系の上下両端のポテンシャルエネルギー差 mgL_y と運動エネルギー差 $k_{\text{B}}\Delta T$ の比を χ として以下のように設定する。

$$\chi \equiv \frac{k_B \Delta T}{mgL_y}$$

壁ポテンシャルまわりの無次元パラメータを3つ用意する.

R_d : 乾き具合.

R_t : 壁の厚み.

R_a : 引力幅.

これらを用いて、壁-粒子間相互作用 LJ ポテンシャルは以下のように書き表す.

$$\varepsilon^{\text{wall}} = (1.0 - R_d) \times \varepsilon$$

$$\sigma^{\text{wall}} = (0.5 + R_t) \times \sigma$$

$$r_{\text{cut}}^{\text{wall}} = (2^{1/6} + R_a) \times \sigma^{\text{wall}}$$

パラメータ (R_d, R_t, R_a) を変えることによって、壁-粒子間相互作用 LJ ポテンシャルが変わる。このときに、どのようにして粒子集団の様相が変化するかを見る。

R_a と R_t を少しづつ変えた系でシミュレーションをして、粒子集団の様相の変化を見たい。以下に示すのが、それらを動かす範囲である。

$$R_a : 0.0 \sim 3.0 - 2^{1/6} = 1.877538\dots$$

$$R_t : 0.0 \sim 0.5$$

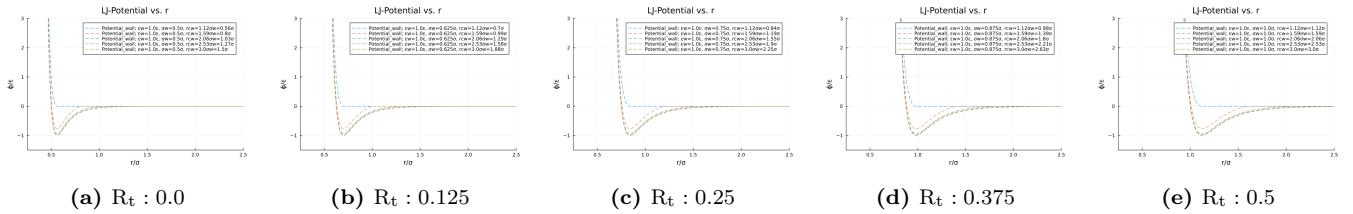


図 4: LJ-potential

本章の以降の実験は特記がない限り以下のパラメータに近い値で行うものとする。

- $N = 1250$: 粒子数
- $\rho\sigma^2 = 0.4$: 粒子数密度
- $L_x/\sigma = 39.528471 \simeq 39.5$: 系の x 幅
- $L_y/\sigma = 79.0569414 \simeq 79.0$: 系の y 幅
- $k_B T/\varepsilon = 0.43$: 初期温度
- $k_B \Delta T/\varepsilon = 0.04$: 热浴の温度差
- $mg\sigma/\varepsilon = 0.0003999718779659611 \simeq 4.0 \times 10^{-4}$: 粒子にかかる重力の大きさ

- $dt\sqrt{\epsilon/m\sigma^2} = 0.005$: シミュレーションにおける時間刻み.

以下に記すのは、今後解析をする際に示すシミュレーションについての時間に関する説明である。

t_i : シミュレーション開始時から、物理量を解析する際にデータを採用し始める時間。これ以後は定常状態であるとみなす。
 t_f : シミュレーション開始時から、シミュレーションの終了時までの時間。

いずれの実験の場合も $t\sqrt{\epsilon/m\sigma^2} = 0$ の時点では粒子は以下の画像のように、系に規則正しく並べられているとする。

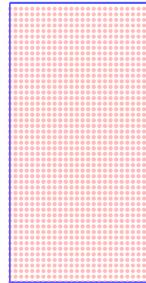


図 5: $N = 1250$

3.1 追実験

壁を完全に濡らしている状態を考えたいので、 $r_{\text{cut}}^{\text{wall}} = 3.0\sigma$ に設定する。

また、重力をかけた状態で粒子が下に落ちきり、定常状態にあるとみなせるまでシミュレーションを行ってから、熱流をかけている。

- $N = 5000$
- $\rho\sigma^2 = 0.4$
- $L_x/\sigma = 79.0\dots$
- $L_y/\sigma = 158.1\dots$
- $k_B T/\varepsilon = 0.43$
- $k_B \Delta T/\varepsilon = 0.0$
- $mg\sigma/\varepsilon = 2.0 \times 10^{-4}$
- $t_f' \sqrt{\varepsilon/m\sigma^2} = 5.0 \times 10^5$



図 6: $t\sqrt{\varepsilon/m\sigma^2} = 5.0 \times 10^5$ でのスナップショット

続いて重力をかけた緩和後の系で、熱浴の温度差を改めて以下のようにつけ、熱流をかけてシミュレーションをしている。

- $\chi = k_B \Delta T / mgL_y = 1.265$
- $k_B \Delta T / \varepsilon = 0.04$
- $t_i \sqrt{\varepsilon/m\sigma^2} = 5.0 \times 10^5$
- $t_f \sqrt{\varepsilon/m\sigma^2} = 1.0 \times 10^6$

$(R_d = 0.0, R_t = 0.5, R_a = 3.0 - 2^{1/6})$ で実験を行う。このとき、 $(\varepsilon^{\text{wall}} = \varepsilon, \sigma^{\text{wall}} = \sigma, r_{\text{cut}}^{\text{wall}} = 3.0\sigma^{\text{wall}})$ に
なるので、 $\phi_{\text{LJ}}^{\text{wall}} = \phi_{\text{LJ}}$ ということになり、先行研究と同じシミュレーションを行うことができる。

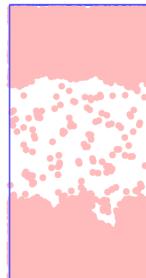


図 7: Ay100_rho0.4_T0.43_dt0.04_Rd0.0_Rt0.5_Ra1.877538_g0.0004_run1.0e8

3.2 濡れ性を変化させる

以下のように, R_a と R_t を少しづつ変えた系を設定して, それぞれシミュレーションをした.

	$R_a : 0.0$	$R_a : 0.469$	$R_a : 0.938$	$R_a : 1.408$	$R_a : 1.877$
$R_t : 0.0$	a	b	c	d	e
$R_t : 0.125$	f	g	h	i	j
$R_t : 0.25$	k	l	m	n	o
$R_t : 0.375$	p	q	r	s	t
$R_t : 0.5$	u	v	w	x	y

参考のために,

$$\begin{aligned} R_a = 0.0 &\Rightarrow r_{\text{cut}}^{\text{wall}} = 2^{1/6}\sigma_{\text{wall}} \\ R_a = 1.877 \dots &\Rightarrow r_{\text{cut}}^{\text{wall}} = 3.0\sigma_{\text{wall}} \\ R_t = 0.0 &\Rightarrow \sigma_{\text{wall}} = 0.5\sigma \\ R_t = 0.5 &\Rightarrow \sigma_{\text{wall}} = \sigma \end{aligned}$$

である.

パラメータを確認する.

- $N = 1250$
- $\rho\sigma^2 = 0.4$
- $L_x/\sigma = 39.5 \dots$
- $L_y/\sigma = 79.0 \dots$
- $k_B T/\varepsilon = 0.43$
- $k_B \Delta T/\varepsilon = 0.04$
- $mg\sigma/\varepsilon = 4.0 \times 10^{-4}$
- $t_f \sqrt{\varepsilon/m\sigma^2} = 2.0 \times 10^5$

この際の粒子集団の様相は以下のようになる.



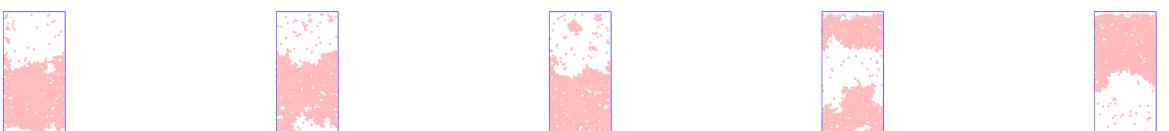
(a) $R_a = 0.0, R_t = 0.0$ (b) $R_a = 0.469, R_t = 0.0$ (c) $R_a = 0.938, R_t = 0.0$ (d) $R_a = 1.408, R_t = 0.0$ (e) $R_a = 1.877, R_t = 0.0$



(f) $R_a = 0.0, R_t = 0.125$ (g) $R_a = 0.469, R_t = 0.125$ (h) $R_a = 0.938, R_t = 0.125$ (i) $R_a = 1.408, R_t = 0.125$ (j) $R_a = 1.877, R_t = 0.125$



(k) $R_a = 0.0, R_t = 0.250$ (l) $R_a = 0.469, R_t = 0.250$ (m) $R_a = 0.938, R_t = 0.250$ (n) $R_a = 1.408, R_t = 0.250$ (o) $R_a = 1.877, R_t = 0.250$



(p) $R_a = 0.0, R_t = 0.375$ (q) $R_a = 0.469, R_t = 0.375$ (r) $R_a = 0.938, R_t = 0.375$ (s) $R_a = 1.408, R_t = 0.375$ (t) $R_a = 1.877, R_t = 0.375$



(u) $R_a = 0.0, R_t = 0.500$ (v) $R_a = 0.469, R_t = 0.500$ (w) $R_a = 0.938, R_t = 0.500$ (x) $R_a = 1.408, R_t = 0.500$ (y) $R_a = 1.877, R_t = 0.500$

図 8: リンク先の動画は $t\sqrt{\varepsilon/m\sigma^2} = 200$ ごとに表示. スナップショットは $t\sqrt{\varepsilon/m\sigma^2} = t_f\sqrt{\varepsilon/m\sigma^2}$ 時.

重心位置 Y_g を系の y 幅でスケーリングして、時系列プロットすると、

$$Y_g \equiv \bar{y}_i = \frac{1}{N} \sum_i^N y_i$$

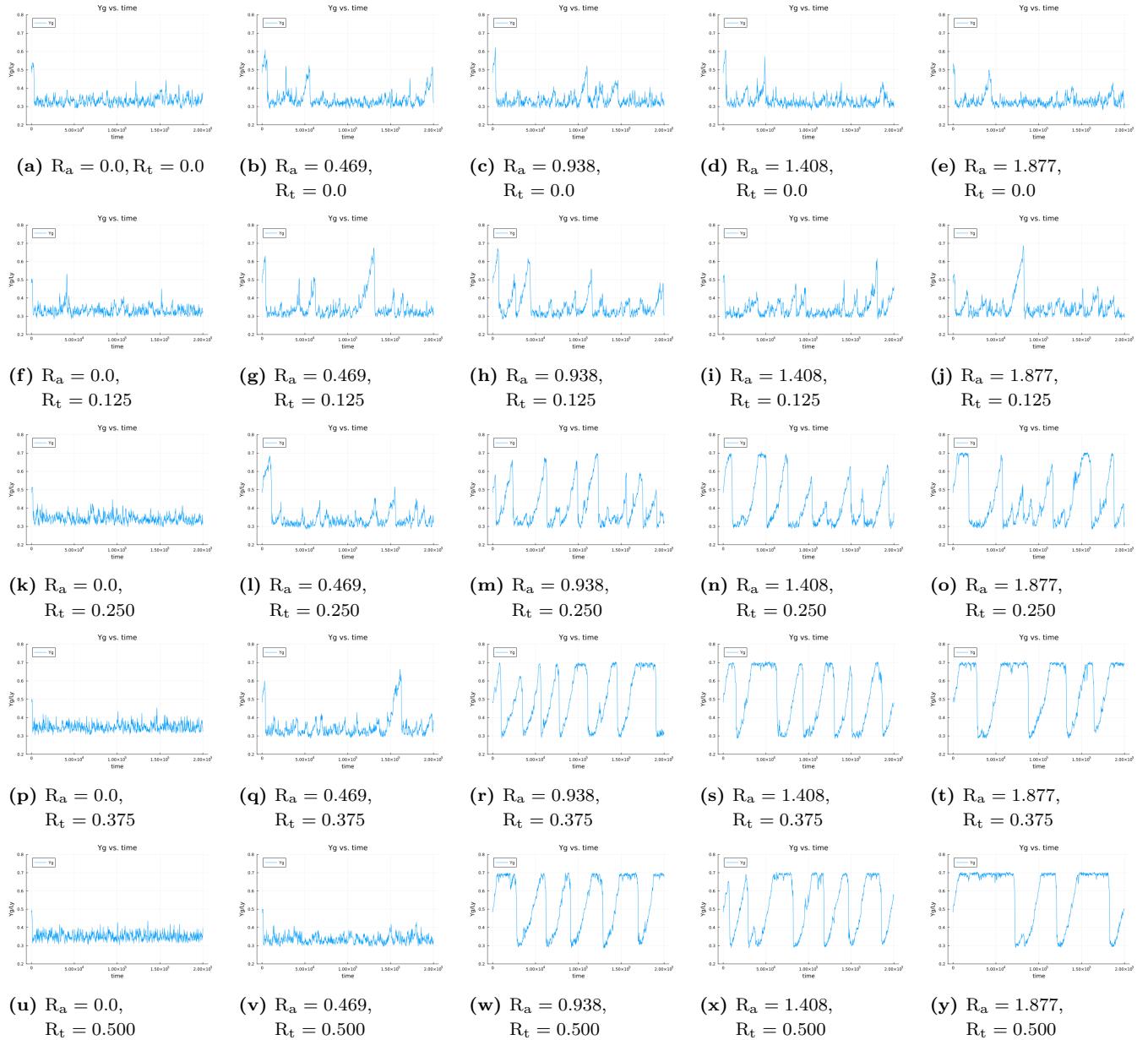


図 9: $t_i = 0, t_f = 2.0 \times 10^5, dt\sqrt{\varepsilon/m\sigma^2} = 0.005, t\sqrt{\varepsilon/m\sigma^2} = 200$ ごとにプロット.

4 分析

この章では、3章において行ったシミュレーションに対して、それぞれ分析をしていく。

4.1 R_a, R_t マップ

ここで、重心の標準偏差は以下のように書くことができる。

$$\sigma(Y_g) = \sqrt{\frac{1}{N_D} \sum_{t=t_i}^{t=t_f} (Y_g(t) - \bar{Y}_g)^2}$$

重心位置の標準偏差について同時プロットで表してみる。以降の解析は図 9a から定常状態にあるとみなせる、 $t_i \sqrt{\varepsilon/m\sigma^2} = 2.5 \times 10^4$ からのデータを用いてプロットすることにしている。

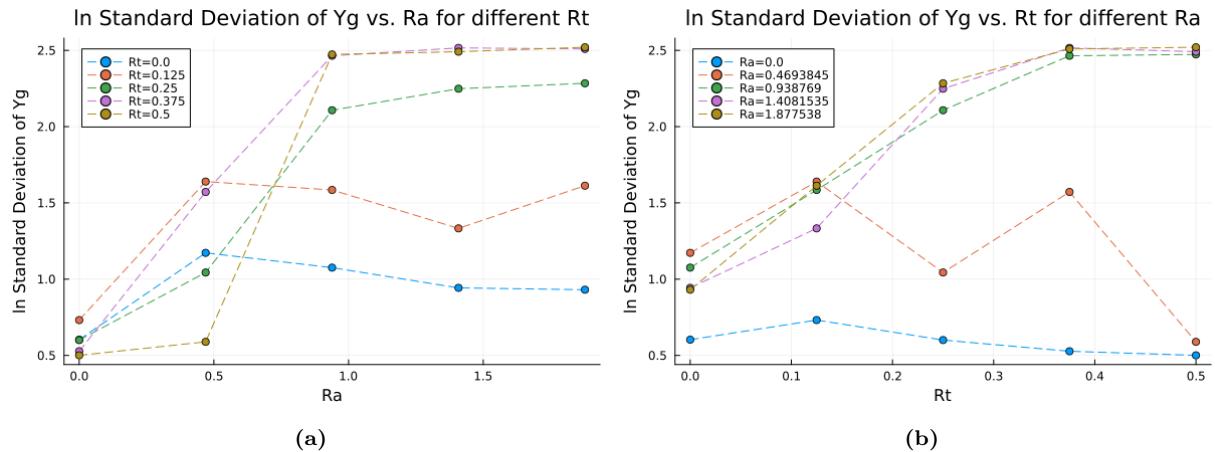


図 10: $t_i \sqrt{\varepsilon/m\sigma^2} = 2.5 \times 10^4$

4.2 ヒストグラム

図 9 の結果をそれぞれ正規化したヒストグラムにして表す。



図 11: $t_i = 4.0 \times 10^4, t_f = 2.0 \times 10^5, dt\sqrt{\varepsilon/m\sigma^2} = 0.005, t\sqrt{\varepsilon/m\sigma^2} = 200$ ごとに Y_g をプロットしたもののヒストグラム。 ビン数は共通で 50 本。

4.3 空間的な揺らぎ

粒子集団のばらつき具合、空間的な揺らぎを時系列で考える。

$$\begin{aligned}
\sigma_y(t) &= \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (y_i(t) - \bar{y}_i(t))^2} \\
&= \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (y_i(t) - Y_g(t))^2} \\
&= \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N y_i(t)^2 - Y_g(t)^2}
\end{aligned}$$

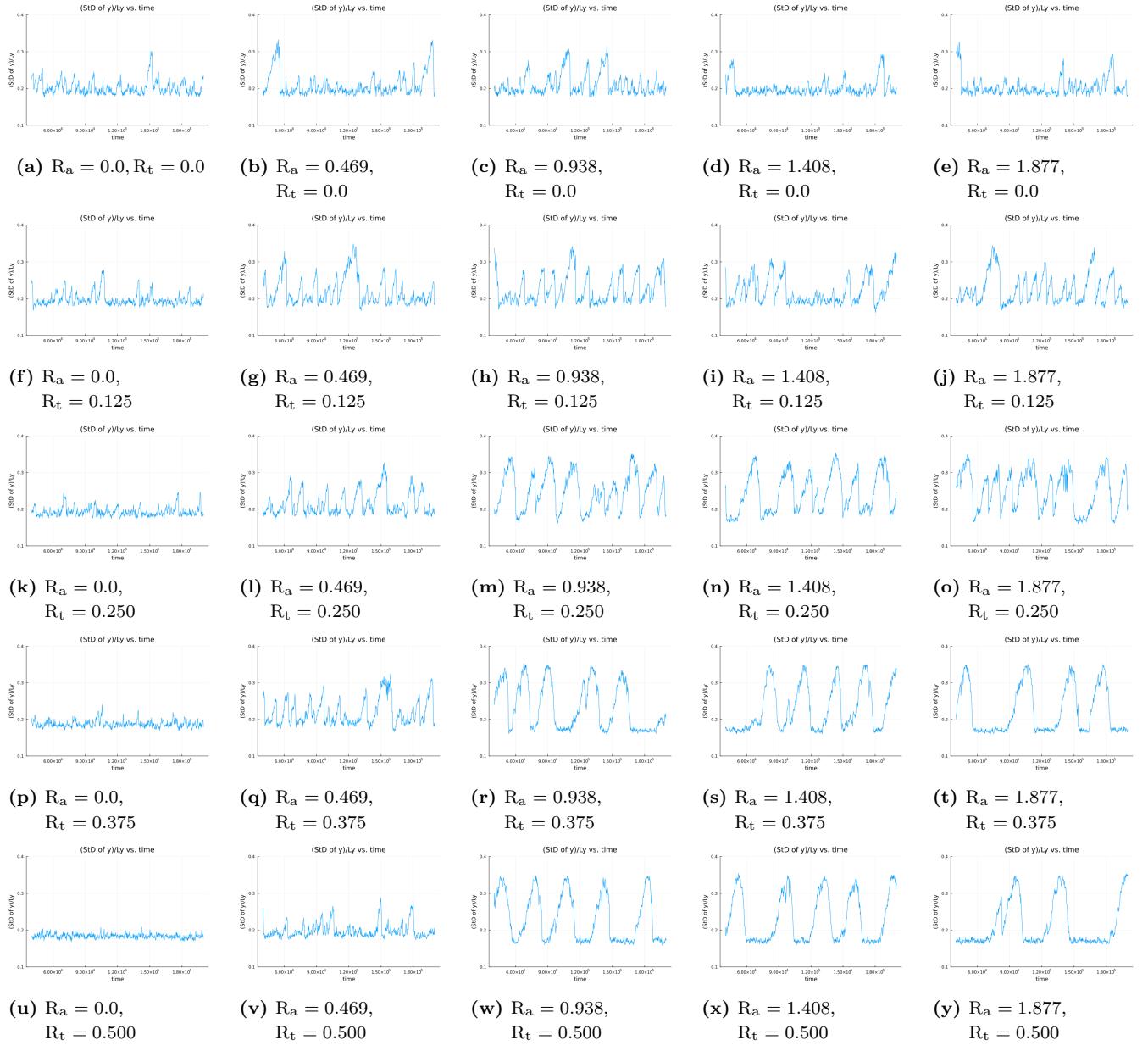


図 12: $t_i = 4.0 \times 10^4, t_f = 2.0 \times 10^5, dt\sqrt{\varepsilon/m\sigma^2} = 0.005, t\sqrt{\varepsilon/m\sigma^2} = 200$ ごとに重心の空間的な揺らぎを時系列プロット.

4.4 リミットサイクル

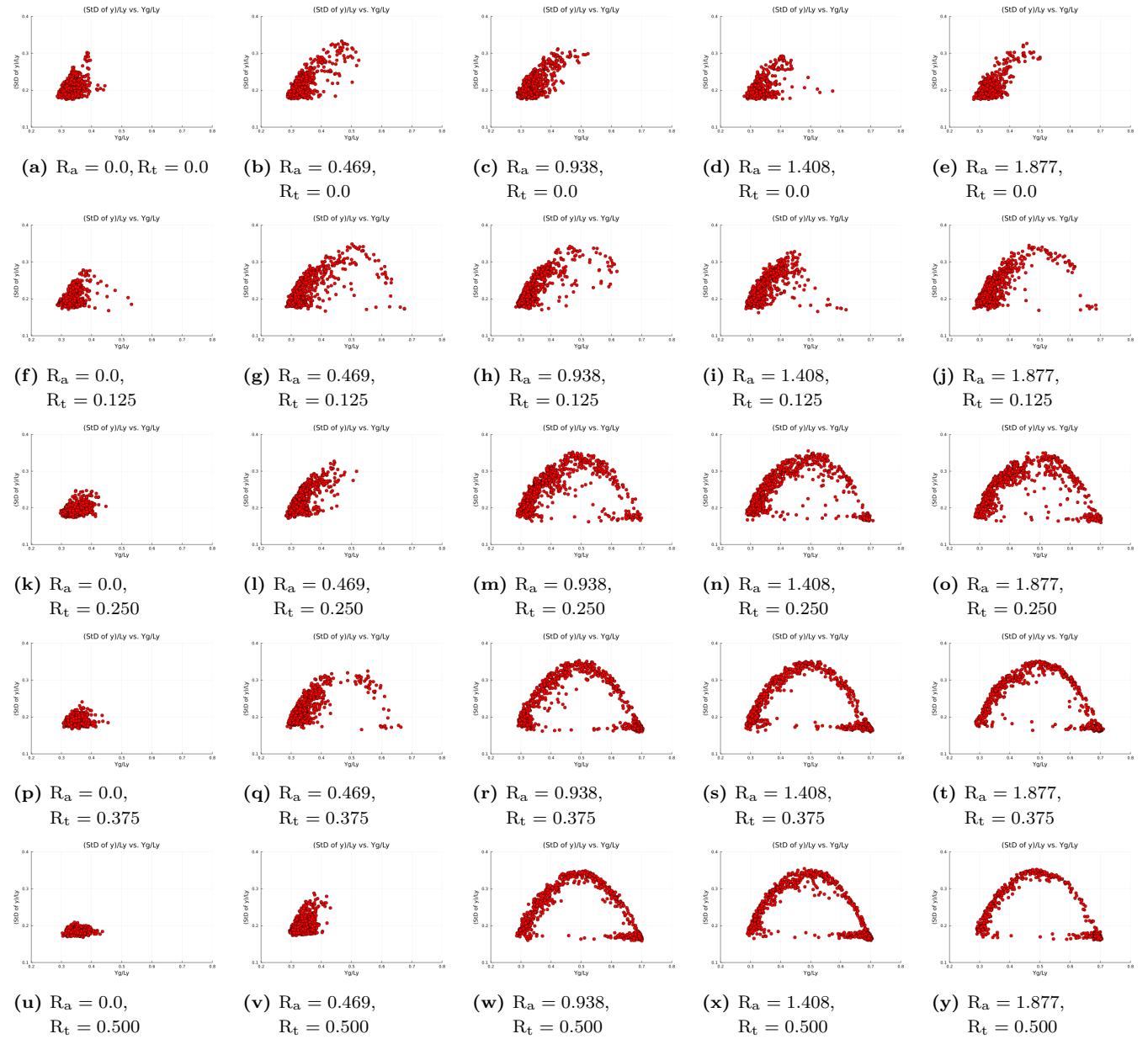


図 13: $t_i = 4.0 \times 10^4, t_f = 2.0 \times 10^5, dt\sqrt{\varepsilon/m\sigma^2} = 0.005, t\sqrt{\varepsilon/m\sigma^2} = 200$ ごとにプロット。

4.5 リミットサイクル 3d



図 14: $t_i = 4.0 \times 10^4$, $t_f = 2.0 \times 10^5$, $\text{dt} \sqrt{\varepsilon/m\sigma^2} = 0.005$, $t \sqrt{\varepsilon/m\sigma^2} = 200$ ごとにプロット.

4.6 ヒートマップ

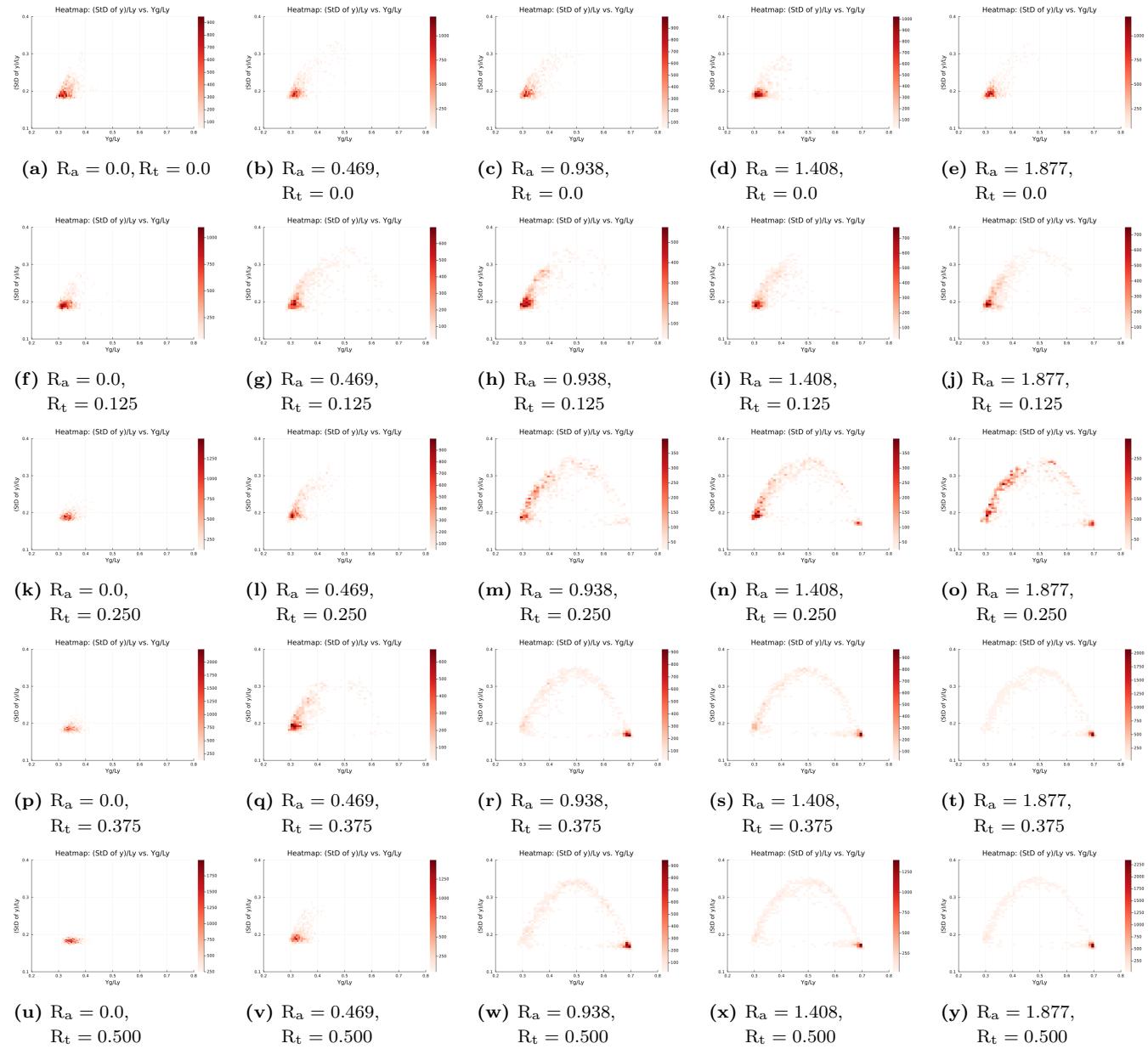


図 15: $t_i = 4.0 \times 10^4$, $t_f = 2.0 \times 10^5$, $dt\sqrt{\varepsilon/m\sigma^2} = 0.005$, $t\sqrt{\varepsilon/m\sigma^2} = 200$ ごとにプロット.