

固体面での凝縮核生成の分子動力学法シミュレーション

Molecular Dynamics Simulation of Nucleation of Liquid Droplet on Solid Surface

機学 *木村 達人 (東大工院) 伝正 丸山 茂夫 (東大工)

Tatsuto KIMURA¹ and Shigeo MARUYAMA^{1,2}

¹Dept. of Mech. Eng., The University of Tokyo, 7-3-1 Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113-8656

²Eng. Res. Inst., The University of Tokyo, 2-11-16 Yayoi, Bunkyo-ku, Tokyo 113-8656

A heterogeneous nucleation of liquid droplet on a solid surface was simulated by the molecular dynamics method. Argon vapor was represented by 5760 Lennard-Jones molecules and surface was represented by one layer of harmonic molecules with the constant temperature heat bath model using the phantom molecules. The potential parameter between solid molecule and vapor molecule was changed to reproduce various wettability. After the equilibrium condition at 160 K was obtained, temperature of the solid surface was suddenly set to 100 K or 80 K by the phantom method. The observed nucleation rate was not much different from the prediction of the classical heterogeneous nucleation theory.

Key Words : Molecular Dynamics Method, Nucleation, Heterogeneous Nucleation, Lennard-Jones

1. はじめに 壁面上での液滴核生成の問題は、滴状凝縮理論や、近年のナノテクノロジー等と関連して極めて興味深い。著者らは、固体面上の液滴の平衡状態について分子動力学法を用いて検討してきており、分子スケールのポテンシャルパラメータと接触角などのマクロな測定量の関係を明らかにしてきた⁽¹⁾。一方最近、均質核生成過程の分子動力学法による直接的シミュレーションが報告され^(2,3)、古典核生成理論の限界が示されている。さらに著者らは、壁面における気泡核生成過程についても分子動力学法シミュレーションを行っている⁽⁴⁾。本研究では固体面での不均質凝縮核生成の分子動力学法シミュレーションを実行し、古典的な核生成理論との比較を行った。

2. 計算方法 Fig. 1 に示すように、下面に固体壁面を配置し、上面を鏡面、四方側面を周期境界条件とした系を考える。気体、液体分子は Lennard-Jones 分子で表現し、物理的な理解のためにアルゴン分子を仮定し、質量 $m_{AR} = 6.636 \times 10^{-26}$ kg, Lennard-Jones ポテンシャル $\phi(r) = 4\epsilon \{ (\sigma/r)^{12} - (\sigma/r)^6 \}$ のパラメータはそれぞれ $\sigma_{AR} = 3.40$ Å, $\epsilon_{AR} = 1.67 \times 10^{-21}$ J とする。壁面分子とアルゴン分子とのポテンシャルも Lennard-Jones ポテンシャルで表現し、パラメータをそれぞれ σ_{INT} , ϵ_{INT} とした。壁面は fcc <111>面のパネマス分子 1 層 (4464 個) とし、白金を想定し質量 $m_S = 3.24 \times 10^{-25}$ kg, 最近接分子間距離 $\sigma_S = 2.77$ Å, パネ定数 $k = 46.8$ N/m とした。アルゴン壁面分子間ポテンシャルのパラメータ σ_{INT} は 3.085 Å で一定、エネルギーのパラメータ ϵ_{INT} については、 0.426×10^{-21} J から 0.798×10^{-21} J まで変化させ、壁面のぬれやすさを変化させた (Table 1 参照)。更に、壁面分子の外側には温度一定のボルツマン分布に従う phantom 分子を配置し、一定温度に保たれた熱浴を擬似的に実現した^(4,5)。また、運動方程式の数値積

分には蛙飛び法を用い、時間刻みは 5 fs とした。

初期条件として $171.74 \times 172.71 \times 142.26$ Å の計算領域の中央に 5760 個のアルゴン分子を fcc 構造で配置し、最初の 100 ps の間、設定温度 (160 K) に応じた速度スケールによる温度制御を行った後、phantom による温度制御のみで 500 ps まで計算して平衡状態のアルゴン気体で系を満たした。その後 phantom の設定温度 T_{wall} を下げ、壁面から系を冷却していった。見積られる過飽和度としてはおよそ 10 となる。

Table 1 Calculation conditions.

Label	ϵ_{INT} [$\times 10^{-21}$ J]	θ [deg]	T_{wall} [K]	T_{ave} [K]	J_{sim}^* [$\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$]	J_{th}^* [$\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$]
E1	0.426	135.4	100	108	6.52×10^{20}	4.86×10^{21}
E2	0.612	105.8	100	114	3.45×10^{21}	4.47×10^{21}
E3	0.798	87.0	100	120	5.76×10^{21}	5.54×10^{20}
E1-L	0.426	135.4	80	111	3.96×10^{21}	2.23×10^{21}
E2-L	0.612	105.8	80	126	1.41×10^{22}	(10^{-134})
E3-L	0.798	87.0	80	129	2.96×10^{22}	N-A

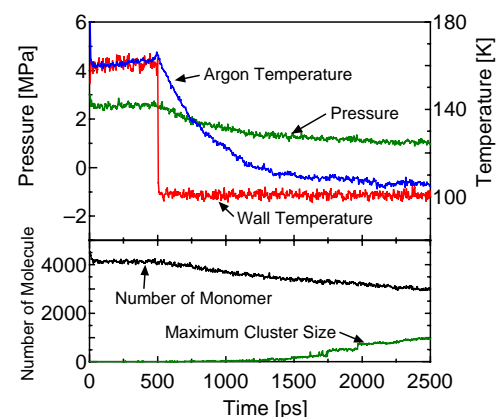


Fig. 2 Variations of Pressure, temperature, number of monomer and maximum cluster size for E2.

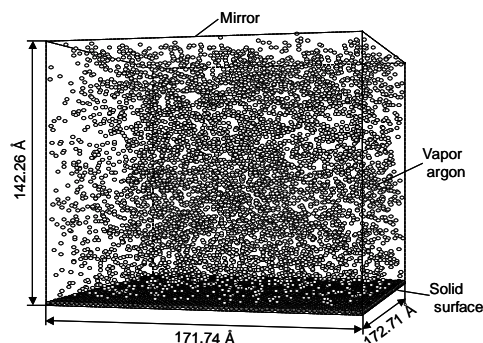


Fig. 1 Simulation system.

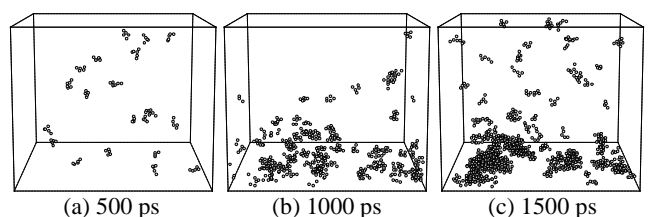


Fig. 3 Snapshots of clusters larger than 5 atoms for E2.

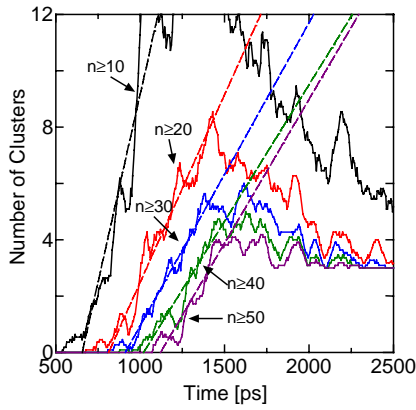


Fig. 4 Variations of number of clusters larger than a threshold for E2.

3. 結果と考察 Table. 1 の条件 E2 における圧力，温度，monomer 数，および最大クラスターサイズの時間変化を Fig. 2 に示す．ここでクラスターとは分子間距離が $1.2\sigma_{AR}$ 以下であるような分子の集合と定義した．なお，分子間距離が $1.5\sigma_{AR}$ 以下という条件においても以下の解析を試みたが，ほぼ同様の結果となったために省略する．計算開始 500 ps 後，phantom の温度制御により壁面が急激に冷却され，その後徐々にアルゴンの温度が下がりクラスターが形成され，成長していく．

Fig. 3 に E2 におけるクラスター生成の時間変化を示す．ここでは明瞭にするため 5 分子以上からなるクラスターのみを示した．この場合，生成するクラスターが壁面近傍に集中しているが，よりぬれにくい壁面条件である E1 では液体内部においても比較的多くのクラスター生成が行われており，均質核生成に近い状況になっていた．

Fig. 4 に閾値サイズ以上のクラスター数の時間変化を示す．破線はそれぞれが直線的に増加している部分にフィットさせた直線である．20 あるいは 30 以上ではこの直線の傾きがほぼ平行となっており，そのサイズを超えたクラスターが安定的に成長を続けていることを示している．この直線の勾配から核生成速度を見積もることが提案されている⁽²⁾．30 以上，40 以上，50 以上の直線の傾きの平均から見積もられる核生成速度は $J_{sim} = 3.45 \times 10^{21} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ となる．

一方，古典核生成理論では平滑な固体壁面での不均質核生成の核生成速度 J_{th} は以下のように表すことができる．

$$J_{th} = \rho^{\frac{2}{3}} \frac{\rho}{\rho_l} \frac{1 - \cos\theta}{2} \sqrt{\frac{2\gamma_v}{\pi m f}} \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{k_B T}\right) \quad (1)$$

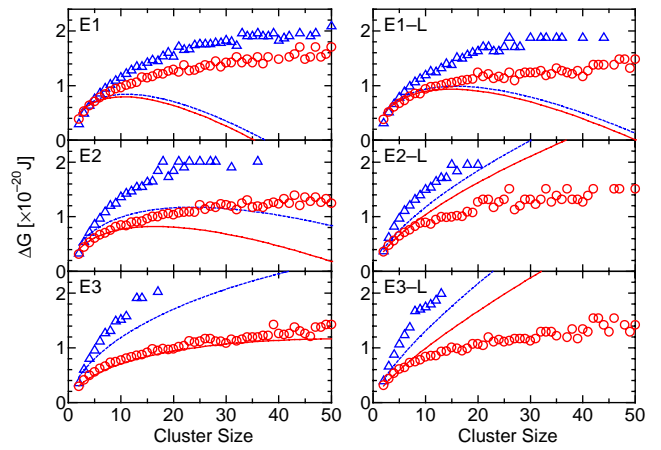
$$f = \frac{1}{4}(2 - 3\cos\theta + \cos^3\theta), \quad \Delta G^* = \frac{16\pi\gamma^3 f}{3(\rho_l k_B T \ln(\rho/\rho_e))^2}$$

クラスター数が直線的に変化している 1000 ps から 1500 ps の平均温度 T_{ave} ，および気体密度 ρ を用いて計算を行うと， $J_{th} = 4.47 \times 10^{21} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ となる．ここで飽和蒸気密度 ρ_e ，飽和液密度 ρ_l は L-J 流体の状態方程式⁽⁶⁾から得られる値，表面張力 γ_v についてはアルゴンの物性値を用いた．均質核生成の場合に 7 桁もの大きな差があったのに反して，本シミュレーションでは理論と非常によく一致している．

臨界核以下のクラスター分布は

$$c(n) = \rho^{\frac{2}{3}} \exp\left(-\frac{\Delta G}{k_B T}\right) \quad (2)$$

で与えられる．この式を用いて，シミュレーションで得られるクラスター数が直線的に変化している期間の平均クラスター分布 $c(n)$ からクラスター生成に必要な自由エネルギー ΔG を求めたのが Fig. 5 の丸印である．実線は不均質核生成理論式(4)で与えられる ΔG を示す．



(a) $T_{wall} = 100 \text{ K}$ (b) $T_{wall} = 80 \text{ K}$
Fig. 5 Cluster formation free energy.

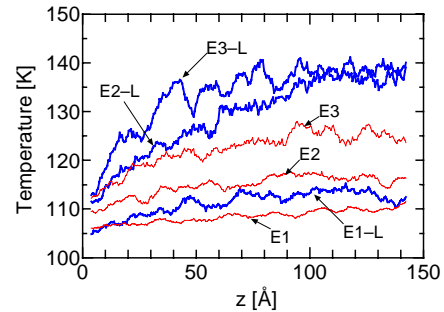


Fig. 6 Temperature distribution during nucleation period.

$$\Delta G = \left(4\pi^2 \gamma - \frac{4}{3} \pi^3 \rho_l k_B T \ln\left(\frac{\rho}{\rho_e}\right) \right) f, \quad n = \frac{4}{3} \pi^3 \rho_l f \quad (3)$$

また，三角は壁面に接触していないクラスター分布から求められる ΔG ，点線は均質核生成の理論式から導かれる ΔG を示す．ここで(3)式は臨界核 (ΔG がピークの位置) 以下のサイズでのみ有効であることに注意すると，壁面設定温度 T_{wall} の高い計算 (Fig. 5(a)) については，不均質核生成の理論と壁面に接するクラスター分布から得られる ΔG がほぼ一致していることがわかる．また，均質核生成理論から得られるものと壁面に接触していないクラスター分布とを比較しても，若干シミュレーションの ΔG が大きくなっているものの，全体として的一致は均質核生成の分子動力学法シミュレーションの結果⁽²⁾からは考えられないほどよい．

一方， T_{wall} が低く，より急激な冷却を行った計算 (Fig. 5(b)) においては，E1-L ではほぼ一致しているものの，E2-L，E3-L ではシミュレーションと理論との差が大きくなっている．また核生成速度の理論値 J_{th} についても，E2-L では極端に小さな値が得られ，E3-L にいたっては過飽和度が 0.87 となり計算不能となった (Table 1 参照)．そこで，核生成が進行している期間の縦方向温度分布を確認したところ，Fig. 6 に示すように E1，E2 や E1-L と比較して， T_{wall} が低く，壁面の熱抵抗の小さい E2-L や E3-L ではかなりの温度勾配がついていることがわかる．すなわち，空間的温度分布ができるほど冷却速度が大きくなると，低温部で極めて核生成の条件が有利となるために古典核生成理論と一致しなくなると考えられる．

4. 参考文献 (1) Maruyama, S., ほか 4 名, *Microscale Thermophysical Engineering*, 2-1 (1998), 49-62. (2) Yasuoka, K. & Matsumoto, M., *J. Chem. Phys.*, **109**-19 (1998), 8451-8462. (3) Yasuoka, K. & Matsumoto, M., *J. Chem. Phys.*, **109**-19 (1998), 8463-8470. (4) 丸山茂夫・木村達人, 機論, **65**-638 B (1999), 225-231. (5) Blömer, J. & Beylich, A. E., *Proc. 20th Int. Symp. on Rarefield Gas Dynamics*, (1997), 392-397. (6) Nicolas, J. J., ほか 3 名, *Molecular Physics*, **37**-5 (1979), 1429-1454.