

固体壁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

木村 達人 (東大工院) 正 丸山 茂夫 (東大工)

Tatsuto KIMURA, Dept. of Mech. Eng., The University of Tokyo, 7-3-1 Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113-8656
Shigeo MARUYAMA, Eng. Res. Inst., The University of Tokyo, 2-11-16 Yayoi, Bunkyo-ku, Tokyo 113-8656

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、滴状凝縮理論の観点から極めて重要であるとともに、近年の量子ドット生成などのナノテクノロジーとも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、L-J 流体や水の均質核生成過程の分子動力学法による直接的な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⁾。本研究では固体壁面上での液滴の不均質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て、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 $\langle 111 \rangle$ 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のポテンシャルのパラメータ σ_{INT} は $(\sigma_S + \sigma_{AR})/2 = 3.085$ Å で一定とし、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ベルレの蛙飛び法を用い、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

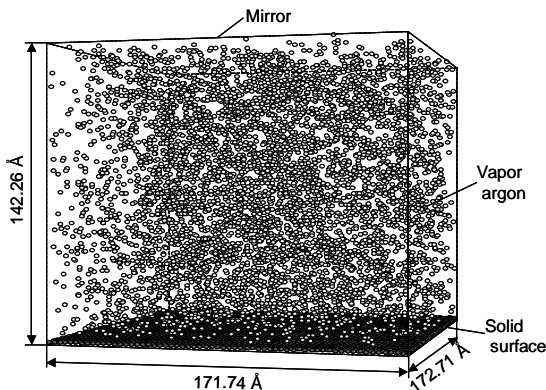


Fig. 1 A snapshot of calculation domain.

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) に応じた速度スケリング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。過飽和度 S としてはおよそ 10 となる。

3. 結果と考察

E2 における圧力、温度、monomer の数、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各時間において分子間距離が $1.2\sigma_{AR}$ 以下であるような分子の集合と定義した。計算開始から 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っていく。その過程で徐々に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

Table 1 Calculation conditions.

Label	ϵ_{INT} [$\times 10^{-21}$ J]	θ [deg]	T_{wall} [K]	T_{ave} [K]	J_{sim}^2 [$\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$]	J_{th}^2 [$\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$]
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	2.78×10^{21}	7.57×10^{20}

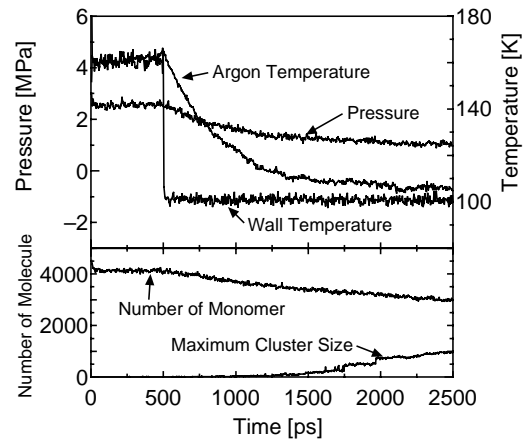


Fig. 2 Pressure, temperature, number of monomer, maximum cluster size variations. (E2)

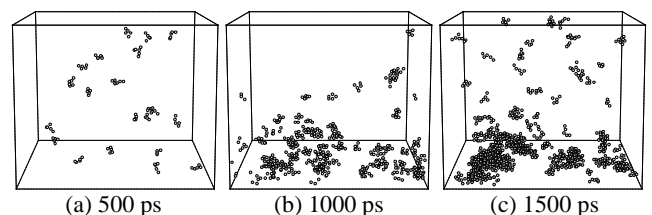


Fig. 3 Snapshots of clusters larger than 5 atoms. (E2)

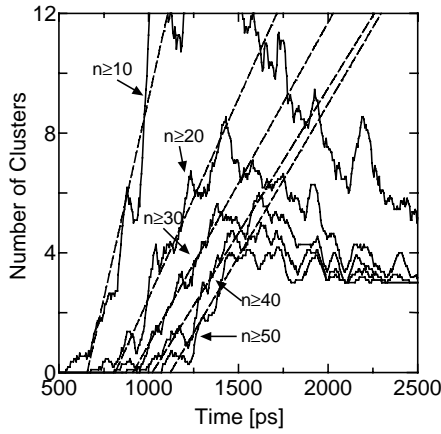


Fig. 4 Variations of number of clusters larger than a threshold.

ここではより明瞭にするため5分子以上からなるクラスターのみを示した。生成するクラスターが壁面近傍に集中しているのがわかる。一方、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するような直線である。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いる。このことは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おり、この直線の勾配から核生成速度を見積もることができる⁽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。

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

$$f = \frac{1}{4}(2 - 3\cos \theta + \cos^3 \theta), \quad S = \frac{\rho}{\rho_c}$$

$$\Delta G^* = \frac{16\pi\gamma^3 f}{3(\rho_l k_B T \ln S)^2}$$

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 monomer の密度 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_c 、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_{lv} 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。また臨界クラスターサイズは

$$n^* = \frac{32\pi\gamma^3 f}{3\rho_l^2 (k_B T \ln S)^3} \quad (2)$$

で与えられ、 $n^* = 16.5$ と計算される。シミュレーションからは Fig. 4 における直線の傾きの変化から 20 程度が臨界クラスターのサイズであると見積もられ、ほぼ一致する。

臨界核以下のクラスター分布は

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

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。実線は理論で以下の式で与えられる ΔG を示す。

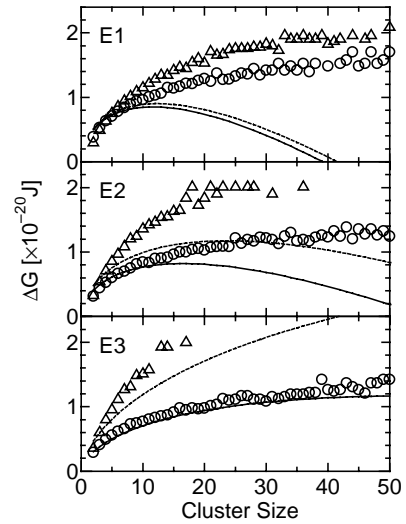


Fig. 5 Cluster formation free energy.

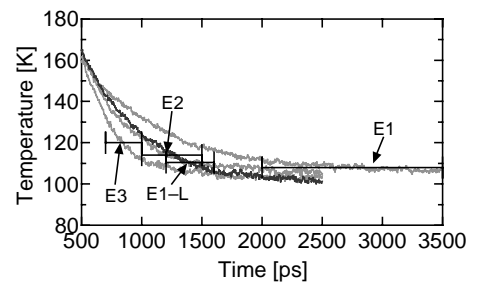


Fig. 6 Temperature variations and nucleation periods.

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

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場合の理論式から導かれる ΔG を示す。ここで(3)式による ΔG の見積もりは臨界核 (ΔG がピークの位置) 以下のサイズでのみ有効である。壁面がぬれやすくなるほど、壁面に接するクラスターと接しないクラスターの ΔG の差が大きくなる。臨界核以下の部分で比較すると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 はほぼ一致していることがわかる。一方、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は、若干シミュレーションのクラスター分布から得られる ΔG が大きくなっているものの、全体としての一一致は均質核生成の MD 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。

また、冷却速度の影響を調べるため、壁面の設定温度 T_{wall} をより低い 80 K とした計算 (E1-L) を行った。その温度変化、および核生成が活発に行われている期間を各計算と比較して Fig. 6 に示す。E1 と E1-L を比べると、核生成の時間はかなり違ってきているが、その間の平均温度はほぼ等しく、冷却速度は核生成温度には影響していない。一方それを考慮すると、ぬれやすさは明確に影響していることがわかる。

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.