

固体面での液滴核生成と気泡核生成の分子動力学法シミュレーション*

Molecular Dynamics Simulations of Heterogeneous Nucleation of Vapor Bubble and Liquid Droplet on Solid Surface

丸山 茂夫**

MARUYAMA Shigeo

Abstract A heterogeneous nucleation of liquid droplets on a solid surface from vapor and a heterogeneous nucleation of vapor bubbles on a solid surface from liquid were simulated by the molecular dynamics method. Argon liquid or vapor was represented by Lennard-Jones molecules and a solid surface was represented by harmonic molecules with the constant temperature heat bath model using the phantom molecules outside of harmonic molecules. Nucleation of liquid droplet was realized by suddenly cooling a solid surface in contact with dense argon vapor. From the number distribution of clusters appeared on solid surface, heterogeneous nucleation rate and free energy of clusters dependent on the cluster size were measured. On the other hand, liquid argon between parallel solid surfaces was expanded in order to simulate the vapor bubble nucleation on the solid surface. With visualizations of the void patterns, molecular-level nucleation dynamics were explored for slowly and rapidly expanding systems. For both systems, the heterogeneous nucleation rate and the critical radius were not far from the prediction of the classical theory.

Keywords: Molecular Dynamics Method, Phase-Change, Phase-Interface, Nucleation

1. はじめに

熱流体現象を分子レベルから取り扱う分子熱流体工学によって、気液界面での凝縮・蒸発、固液界面での凝固・融解などの相変化に対する検討が進んでいる[1,2]。従来、特に分子レベルでの挙動解明が期待されていたのが、滴状凝縮における凝縮核生成、キャビテーションや沸騰における気泡核生成などの問題であり、マクロな理論の展開の上で分子レベルの現象まで立ち入る必要があった。これらの現象は、時間的・空間的な制約があるものの原理的には分子動力学法によって解析可能である。また、最近の半導体産業などに見られるCDVによる薄膜生成技術、プラズマ利用技術、レーザー・電子ビーム・原子ビーム・クラスタービームを用いた加工技術や表面改質技術と関連した相変化や伝熱現象のように非平衡性の極めて強い現象が工業的にも日常的に用いられるようになってき

ており、相変化を伴って成長する材料形態の制御の必要性などに従来以上に核生成過程がクローズアップされることが増えている。

著者らは、滴状凝縮理論や、固体面上に選択的構造を形成するナノテクノロジーとも関連して、壁面上での液滴核生成過程についての分子動力学法シミュレーションによる検討を行ってきた[3,4]。一方、Yasuoka & Matsumoto [5,6]によって、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、古典核生成理論の限界が示されている。

また、沸騰やキャビテーションと関連して、固体面に接する液体からの気泡核生成の解明も工学的にも理論的にも極めて重要な課題であり、分子レベルでの動力学の解明が求められている。筆者らは固体壁面での不均質核生成の問題の理解を目指して、3層のバネマス系分子で表し等温熱浴とした系

* 2001.3.5 受付

** 東京大学大学院工学系研究科機械工学専攻 〒113-8656 東京都文京区本郷 7-3-1

TEL: (03) 5841-6421 FAX: (03) 5800-6983 E-mail: maruyama@photon.t.u-tokyo.ac.jp

[7-10]について分子動力学法を用いて検討し、蒸気泡を可視化することにより気泡核生成に至る動的挙動を追跡した。一方、均質核生成の分子動力学法シミュレーションによる核生成速度が古典核生成理論と8桁も異なるとの報告[11]がある。

本報では固体面での不均質凝縮液核生成および不均質蒸気核生成の分子動力学法シミュレーション結果とそれぞれの均質核生成の分子動力学および古典核生成理論との比較、また、古典核生成理論による不均質核生成速度や臨界核半径と分子動力学法シミュレーションの結果とを比較する。

第2章で固体表面での蒸気中からの液滴核生成、第3章で、固体表面での液体中からの気泡核生成の分子動力学法シミュレーションの結果について示す。

2. 固体面での液滴核生成

2.1 接触角（固体面のぬれやすさ）

凝縮や蒸発の実際の系においては固体面のぬれやすさが極めて重要となる。マクロな意味では乾いた固体面上にも極めて薄い液膜が存在すると考えられたり、固体面上の酸化物や気液界面の界面活性剤が界面での現象を劇的に変化させるなど、分子スケールでの現象の把握が渴望されている。液体のぬれに関する比較的ミクロな考察は、Dussan[12]やKoplikら[13]のレビューに詳しい。Fig. 1には、固体面と液滴との接触に関する著者らの分子動力学法シミュレーション[14,15]のスナップショットと液滴の2次元密度分布を比較して示す。固体面に接する分子2~3層の層状密度領域[16]を除くと平均密度分布はおよそ半球形となり、密度一定の等高線に円をフィットすれば「接触角」が

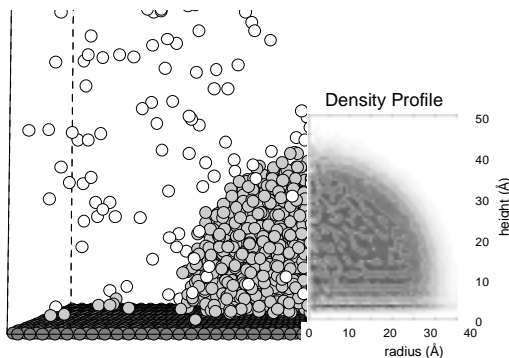


Fig. 1 A liquid droplet in contact with solid surface compared with the two-dimensional density profile.

求まる[14]. Lennard-Jones 流体の場合には、流体分子と固体分子間の分子間ポテンシャルの強度を表すパラメータ $\epsilon_{SURF} = (4\sqrt{3}\pi/5)(\sigma_{INT}^2/R_0^2)\epsilon_{INT}$ と接触角 θ との間に $\cos\theta \propto \epsilon_{SURF}$ の関係が見いだされた[15]. 一方、マクロな観点から、接触角 θ は、Young の式 $\cos\theta = (\sigma_{SG} - \sigma_{SL})/\sigma_{LG}$ によって、界面エネルギー（固気 σ_{SG} 、固液 σ_{SL} 、気液 σ_{LG} ）と関連付けられる。接触角と Young の式に関する分子動力学法による検討もかなり古くからあり、1977年に Saville [17]は、分子動力学法の計算結果より Young の式が成り立たないと報告している。その後、界面エネルギー ($\sigma_{SL} - \sigma_{SG}$) の計算方法の改善[18,19]や分子数の増加が試みられ、Young の式を肯定する報告も多く[18-20]、動的接触角（前進、後退接触角）についてさえ議論されている[20].

Lennard-Jones ポテンシャルの様な単純な形の場合には比較的少数の分子によって固液の接触挙動が計算できるが、水と金属面の場合などのように分子の構造が複雑となると問題はかなり複雑となり、シミュレーションのサイズ効果が顕著となる[21].

2.2 計算方法

Fig. 2 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

$$\phi(r) = 4\epsilon \left\{ \left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right\} \quad (1)$$

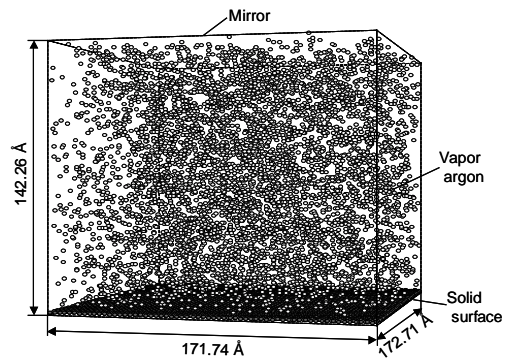


Fig. 2 Simulation system for heterogeneous nucleation of liquid droplet.

Table 1 Calculation conditions for heterogeneous nucleation of liquid droplet.

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} [$\text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}$]	$J_{th(local)}$ [$\text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}$]
E1	0.426	135.4	100	108	6.52×10^{20}	4.86×10^{21}	4.50×10^{21}
E2	0.612	105.8	100	114	3.45×10^{21}	4.47×10^{21}	1.45×10^{22}
E3	0.798	87.0	100	120	5.76×10^{21}	5.54×10^{20}	7.01×10^{22}

のパラメータはそれぞれ $\sigma_{AR} = 3.40 \text{ \AA}$, $\varepsilon_{AR} = 1.67 \times 10^{-21} \text{ J}$ とする. なお実際の計算では, 計算負荷軽減のためカットオフ距離 $r_c = 3.5 \sigma_{AR}$ で 0 となるようなカットオフシフト Lennard-Jones ポテンシャル [22] を使用した.

固体壁面は fcc <111> 面のバネマス分子一層 (4464 個) とし, 白金を想定し質量 $m_S = 3.24 \times 10^{-25} \text{ kg}$, 最近接分子間距離 $\sigma_s = 2.77 \text{ \AA}$, バネ定数 $k = 46.8 \text{ N/m}$ とした. 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 分子を配置した [1, 2, 23, 24]. この手法により, 四層目以降に白金の phonon 伝播速度で熱の授受を行い, かつ一定温度に保たれた熱浴を擬的に実現する. 具体的には, まず phantom 分子と三層目の分子を上下方向にバネ定数 2 k, 水平二方向に 0.5 k のバネで結ぶ. そしてこの phantom 分子について, 固定分子と上下方向にバネ定数 2 k, 水平二方向に 3.5 k のバネで結び, 減衰定数 $\alpha = 5.184 \times 10^{-12} \text{ kg/s}$ のダンパーで減衰力を与え, 更に標準偏差

$$\sigma_F = \sqrt{\frac{2\alpha k_B T}{\Delta t}} \quad (2)$$

の正規分布に従うランダムな力 F を差分の時間刻み Δt 毎に三方向からそれぞれ与える.

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. 距離のパラメータ σ_{INT} は 3.085 \AA で一定とし, エネルギーのパラメータ ε_{INT} については, 固体面上の平衡液滴についてのシミュレーションの結果 [15] を参考にして, $0.426 \times 10^{-21} \text{ J}$ から $0.798 \times 10^{-21} \text{ J}$ まで変化させ, 壁面のぬれやすさを変化させた (Table 1). 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 $171.74 \times 172.71 \times 142.26 \text{ \AA}$ 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 100 K に下げ, 壁面から系を冷却していった. 蒸気の温度がこの設定温度となった場合の過飽和度 $S = \rho / \rho_e$ はおおよそ 6 程度となるが, 実際の液滴核生成は蒸気温度が壁面温度

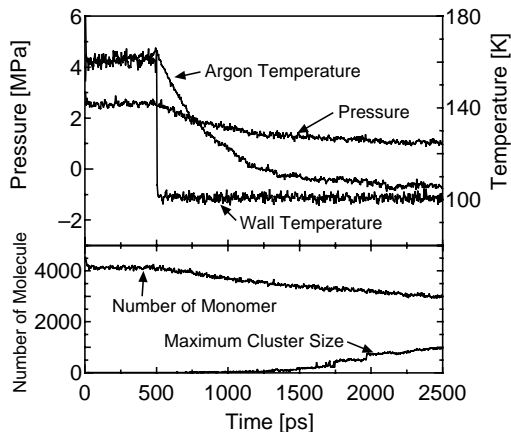


Fig. 3 Variations of Pressure, temperature, number of monomer and maximum cluster size for E2.

まで下がる前に起こるため, 実質の過飽和度はより小さな値となる.

2.3 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. 3 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, クラスターの定義に関しては議論のあるところであり, 閾値を $1.5\sigma_{AR}$ とした場合についても同様な解析を行ったが以下の結果は本質的に同様であった. 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. 4 に E2 におけるクラスター生成の時間変化を示す. ここではわかりやすさのため 5 分子以上からなるクラスターのみを示した. 始めのうちは, 小さなクラスターがランダムな位置に出現と消滅を繰り返しており, やがて大きなクラスターが壁面近傍に成長する. 一方, よりぬれにくい壁面条件では固体から離れた部分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が

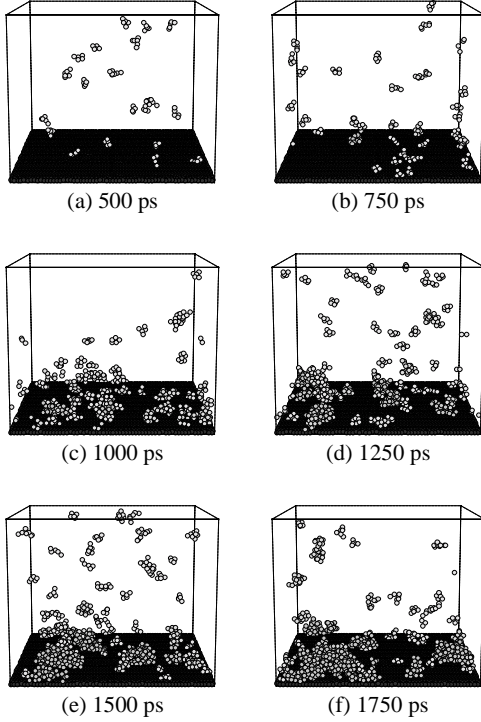


Fig. 4 Snapshots of clusters larger than 5 atoms for E2.

観察された[3].

Fig. 5 に、ある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。なお、クラスター数変化が一定時間以後に直線から外れるのは、有限サイズによる計算のため、液滴同士の合体が顕著になるためである。Yasuoka & Matsumoto [5]により、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。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[25,26].

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

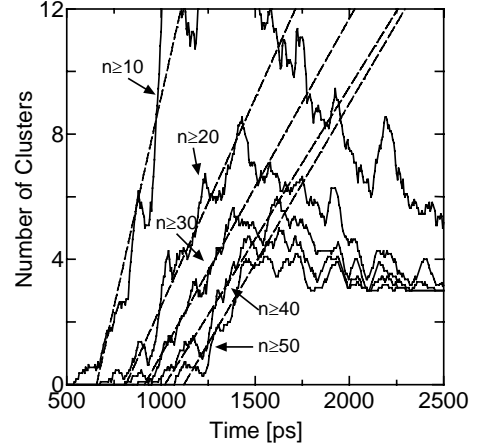


Fig. 5 Variations of number of clusters larger than a threshold for E2.

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

$$\Delta G^* = \frac{16\pi\gamma^3 f}{3(\rho_l k_B T \ln S)^2} \quad (5)$$

Fig. 5 で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 を用いると古典核生成速度は、 $J_{th} = 4.47 \times 10^{21} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ 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[27]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。さらに、接触角 θ は固体壁面上の平衡液滴のシミュレーションの結果[15]から見積もった。Yasuoka & Matsumoto による均質核生成[5]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。また臨界核の大きさは、古典核生成理論では

$$n^* = \frac{32\pi\gamma^3 f}{3\rho_l^2 (k_B T \ln S)^3} \quad (6)$$

と与えられ、条件 E2 では 16.5 と計算される。本シミュレーションでは Fig. 5 の直線の傾きの変化からおおよそ 20 程度と見積もられ、ほぼ一致している。

古典核生成理論では、臨界核より小さなサイズのクラスターサイズ分布は

$$c(n) = \rho^{\frac{2}{3}} \exp\left(-\frac{\Delta G}{k_B T}\right) \quad (7)$$

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. 6 の丸印である．実線は不均質核生成理論により下記の式(8)で与えられる ΔG を示す．

$$\Delta G = \left(4\pi^2\gamma - \frac{4}{3}\pi^3\rho_l k_B T \ln S \right) f \quad (8)$$

$$n = \frac{4}{3}\pi^3\rho_l f \quad (9)$$

また、Fig. 6 の三角印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．ここで式(7)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、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、全体としての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[5]からは考えられないほどよい．

一方、 T_{wall} をより低温に設定したり、固液間の熱抵抗[28]のより小さい条件として、より急激な冷却を行った場合には、空間的温度分布ができ、実際にクラスターの生成が行われている壁面近傍の $0 \text{ \AA} < z < 20 \text{ \AA}$ の領域における平均温度分布から核生成速度 $J_{th(local)}$ を求めることで、初めてシミュレーションから得られた値と一致した[3]．

Yasuoka & Matsumoto [5]の均質核生成の分子動力学法シミュレーションにおいては、古典理論よりも7桁も大きな核生成速度が計算され、この理由をシミュレーションによる ΔG が小さいためと結論している．一方、本シミュレーションの結果は、局所の温度分布が小さい場合には、おおよそ古典核生成理論と同等なものとなっており、 ΔG の値も古典論と比較的よい一致を示している．Yasuoka & Matsumoto [5]の結果と本シミュレーションとの大きな差異の理由は明らかでなく、バッファーガスを利用した均質核生成の系と壁面による不均質核生成の系による違いであるか、表面張力や接触角などのマクロ量の見積りかたの差異によるのか、あるいはポテンシャルのカットオフの差異によるのかなどの検討が今後の課題となる．いずれのシミュレーションにおいても臨界状態での分子数は20~40程度であり、

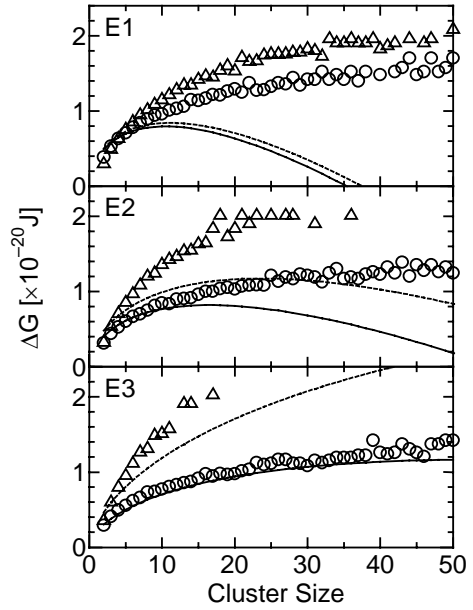


Fig. 6 Cluster formation free energy for $T_{wall} = 100 \text{ K}$.

この大きさのクラスターの自由エネルギーに関して、表面張力や接触角を定義しての古典理論とどのように整合性をとるかは重要な問題である．

3. 固体面での気泡核生成

3.1 計算方法

計算方法は 2.2 節とほぼ同様である．液滴核生成の場合と異なるのは、上下面を固体壁面で挟み、初期条件として液体のアルゴン (5488 個) を用いた点である (Fig. 7a)．アルゴン液体の計算負荷を考慮し、2.2 節よりは小さなシステムサイズとしたが、固液界面の伝熱をより实际的に表現するために固体面は fcc(111) 面のパネマス分子 3 層 (1 層 1020 個) 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_{NT} は 3.085 \AA で一定とし、エネルギーのパラメーター ϵ_{NT} については、上面はぬれやすくなるように $1.009 \times 10^{-21} \text{ J}$ とし、下面は $0.688 \times 10^{-21} \text{ J}$ とした (既報[9]の E3)．Fig. 7(b)-(d) に示すように、この条件で発達した気泡核は、接触角が 68° 程度の適度なぬれ特性となる[9]．更に、最も外側の 3 層目の壁面分子には 2.2 節と同様に、温度一定のボルツマン分布に従う phantom 分子を配置した．

初期条件として $83.10 \times 81.56 \times 56.57 \text{ h \AA}$ の計算領

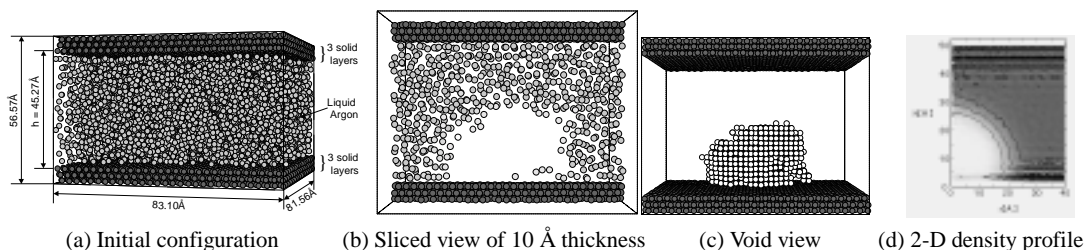


Fig. 7 Various views of vapor bubble nucleation on a solid surface.

域の中央にアルゴン分子を fcc 構造で配置し、最初の 100ps の間、設定温度(100K)に応じた速度スケール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 500ps まで計算して平衡状態のアルゴン液体で系を満たした。

3.2 結果および考察

Fig. 8 の太実線(Continuous)は、前報[9]の結果であり、5Å/ns の一定速度で壁面を移動した場合の温度、圧力、最大ボイド半径である。ここで、ボイド半径は、2Å の格子点から $1.2\sigma_{AR}$ 以内に分子が存在しない場合をボイド点とし、このボイド点の数より求めた。およそ、1500ps の時点で急激に最大気泡半径が増大しており、急速に気泡が生成している様子が分かる。500ps の時点からの拡張に伴いほぼ単調に減少していた圧力は、気泡生成と同時に回復を始める。これは、系のサイズが小さいための気泡生成による液体の圧力緩和によるものである。すなわち、拡張によって圧力がほぼ線形に減少している 500-1000ps で、等温体積弾性率 $B_T = -V(\partial p / \partial V)_T$ は、257 MPa 程度と見積もれる。ちなみに、既報[29]の断熱膨張の結果(110→100K)から断熱体積弾性率 B_{Ad} が 471MPa、音速 $\sqrt{(\partial p / \partial \rho)_{Ad}}$ が 602m/s となり、バルクの飽和状態物性値の音速(696.7m/s at 105K)と近い値となる。ほぼ気泡が半径 20.7Å 程度(Fig. 7(d))まで成長すると、圧力緩和 $\Delta p = -B_T(\Delta V / V) = 7.7\text{Mpa}$ 程度であり、Fig. 8 の圧力回復量と一致する。この圧力緩和が起こってしまうことがマクロな系との最大の差異であり、この圧力緩和が無視できる程度までの大きさの系のシミュレーションが行えれば極めて問題が簡単となる。本研究では、気泡核が成長を始めるまでのプロセスに特に重点をおいて以下の検討を行う。

既報[9]のシミュレーションでは、発泡に至る状態でも一定速度での体積変化を続けているために、

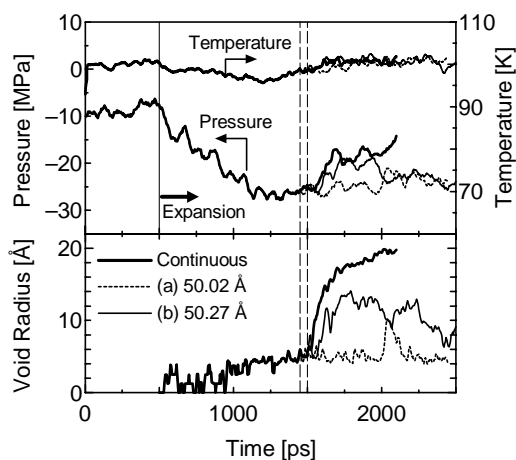


Fig. 8 Nucleation process by stopping expansion at certain point.

系の圧力も連続的に変化している。古典核生成理論との比較を考える上では一定の密度(圧力)条件で発泡に至るまでの時間を観察する方が考えやすいことから、既報[9]の計算において発泡に近い条件で系の拡張を止めることを試みた。急激な気泡生成の起こる直前 1450ps 時点($h=49.02\text{Å}$)および 1500ps の時点(49.27Å)で系の拡張を止めた場合の挙動をそれぞれ Fig. 8 の(a), (b)に示す。これらの差は極めてわずかであるが、気泡核生成挙動は大きく異なる。(b)の場合は拡張を続ける場合より僅かに遅れて同じように大きな気泡核を生成するのに対して、(a)の場合はおよそ 2000ps の時点でかなり大きな気泡核を作るが速やかに減衰し、その後の 1000ps の間には発泡に至らなかった。また、(b)の場合に生成した気泡核も 2500ps の時点で減衰に至った。Fig. 8 には示さなかったがこれらよりも僅かに余計に拡張して止めた場合(1600ps, 49.77Å)には、ほぼ連続拡張と同じように安定な気泡核が確認された。

以上のシミュレーションと対比して気泡核生成

までの時間スケールについて検討するために、より急激に一定の体積まで系を拡張して核生成に至る時間スケールを検討した結果を Fig. 9 に示す。Fig. 8(a), (b)で固定した体積まで、100ps の間に拡張し、その後一定体積での計算を行った。Fig. 8(a)と対応する Fig. 9(a)の条件では、およそ 1000ps の計算中には気泡核生成は観察されなかった。Fig. 9 (b)の体積は Fig. 8(b)と同一であり、圧力も同程度まで下がるが、およそ 400ps に渡る待ち時間の後に核生成に至っている。ところが、Fig. 9(c)の条件では計算を行った 1000ps の間には発泡が観察されなかった。

Fig. 9(b)の条件におけるボイドパターンの時間変化を Fig. 10 に示す。安定な気泡核ができるまでは、ランダムな位置と時間に小さなボイドの生成と消滅が繰り返され、ちょうど 1000ps の時点で唐突に安定な気泡核に成長している。このように、気泡核生成に至るプロセスが確率的なものであるとすると、多数の試行を行わない限り、このような計算から定量的な核生成速度を決定するのは極めて困難である。唯一時間遅れを伴う核生成を起こした Fig. 9(b)の場合について、この遅れ時間 τ から第一次近似的に核生成速度を見積もると、 $J_{MD} = 1/(A\tau) = 3.7 \times 10^{21} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ となる。また、Fig. 8 や Fig. 9 で最大ボイド半径がおおよそ 10 \AA を越えると気泡核が安定となることから、臨界気泡核半径は $10\text{-}15 \text{ \AA}$ 程度と見積もれる。

古典核生成理論によれば、平らな固体面上での不均質核生成の場合の核生成速度 J と臨界核半径 r_c とは、以下のように表される[30]。

$$J = N^{\frac{2}{3}} S \sqrt{\frac{2\sigma_{lv}}{\pi m B f}} \exp\left[\frac{-16\pi\sigma_{lv}^3 f}{3k_B T (\eta p_{sat} - p)^2}\right] \quad (10)$$

$$r_c = \frac{\eta p_{sat} - p}{2\sigma} \quad (11)$$

$$S = \frac{1 + \cos\theta}{2} \quad (12)$$

$$f = \frac{1}{4}(2 + 3\cos\theta - \cos^3\theta) \quad (13)$$

$$\eta = \exp\left(\frac{p - p_{sat}}{\rho_l RT}\right) \quad (14)$$

ここで接触角 θ として、Fig. 7(d)に示すような平衡状態での密度分布から求めた見かけの接触角を用い、物性値としては、Lennard-Jones 流体のもの[27]

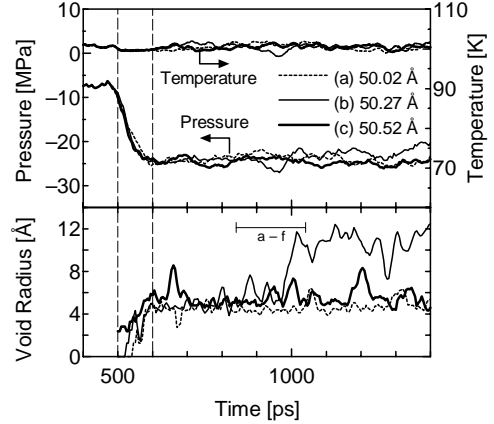


Fig. 9 Nucleation process of rapidly expanded system

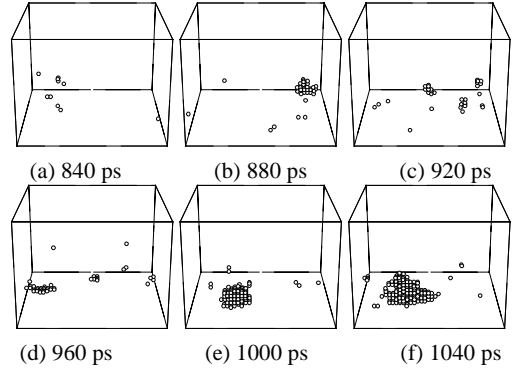


Fig. 10 Time history of void pattern ($h = 50.27 \text{ \AA}$).

を用いると $J = 2.0 \times 10^{20} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$, $r_c = 7.9 \text{ \AA}$ となり、シミュレーション結果とおおよそ一致している。

4. おわりに

固体壁面での液滴と気泡の核生成に関する分子動力学法シミュレーションの可能性を検討した。いずれの場合にも極めてシンプルなポテンシャル関数によるモデル計算の域を出ていないのと、極めて強い過飽和度の条件下であり、マクロな系の予測にまでは至っていない。古典核生成理論と比較すると Matsumoto ら[5,6,11]の均質核生成理論に基づくシミュレーションと相反していずれも核成長速度のオーダーが一致してしまう。この原因として、分子動力学法によって測定された接触角を用いたのが幸いしたのか、表面張力の見積り目の差異によるのか現在検討中であるが、場合によっては、このような条件化での分子動力学法シミュ

レーションによってマクロなシステムに対しても寄与できるような核生成プロセスの検討の可能性があることがわかる。さらに、ナノテクノロジーとして固体面上に極めて小さなクラスターを成長させたり、半導体製造プロセスのように極めて非平衡度の強い現象とマクロなシステムにおける相変化とをつなぐ考え方が可能になることも期待できる。金属壁面上での水の核生成のように伝熱の問題として重要な系を取り扱うためには、金属原子と水とのポテンシャルの検討と水分子が強い構造を持つためのサイズ効果などの課題が多いが、現在このようなシステムへの挑戦中である[21]。

参考文献

- [1] 丸山茂夫, 日本機械学会論文集, Vol. 65-630 B, 419-425 (1999).
 - [2] Maruyama, S., *Advances in Numerical Heat Transfer*, Vol. 2, 189-226 (2000).
 - [3] Kimura, T. and Maruyama, S., *Therm. Sci. Eng.*, Vol. 8-5, 7-13 (2000).
 - [4] Kimura, T. and Maruyama, S., *Heat Transfer and Transport Phenomena in Microsystems*, Banff, (2000).
 - [5] Yasuoka, K. and Matsumoto, M., *J. Chem. Phys.*, Vol. 109-19, 8451-8462 (1998).
 - [6] Yasuoka, K. and Matsumoto, M., *J. Chem. Phys.*, Vol. 109-19, 8463-8470 (1998).
 - [7] Maruyama, S. and Kimura, T., *ASME-JSME Thermal Eng. Conf.*, AJTE99-6511 (1999).
 - [8] 丸山茂夫, 木村達人, 日本機械学会論文集, Vol. 65-638 B, 225-231 (1999).
 - [9] Maruyama, S. and Kimura, T., *Proc. Eurotherm Seminar #57*, (1999).
 - [10] Maruyama, S. and Kimura, T., *Int. J. Heat & Technology*, Vol. 18-1, 69-74 (2000).
 - [11] Kinjo, T. and Matsumoto, M., *Fluid Phase Equilibria*, Vol. 144, 343-350 (1998).
 - [12] Dussan V. E. B., *Ann. Rev. Fluid Mech.*, Vol. 11, 371-400 (1979).
 - [13] Koplik, J. and Banavar, J. R., *Ann. Rev. Fluid Mech.*, Vol. 27, 257-292 (1995).
 - [14] Matsumoto, S., ほか 2 名, *Proc. ASME / JSME Thermal Eng. Joint Conf.*, Maui, Vol. 2, 557-562 (1995).
 - [15] Maruyama, S. et al., *Microscale Thermophysical Engineering*, Vol. 2-1, 49-62 (1998).
 - [16] Israelachvili, J. N., *Intermolecular and Surface Forces*, Academic Press, London (1985).
 - [17] Saville, G., *J. Chem. Soc. Faraday Trans. Vol. 2*, 73, 1122-1132 (1977).
 - [18] Sikkenk, J. H., ほか 4 名, *J. Stat. Phys.*, Vol. 52-1/2, 23-44 (1988).
 - [19] Nijmeijer, M. J. P., ほか 2 名, *Phys. Rev. A*, Vol. 42-10, 6052-6059 (1990).
 - [20] Thompson P. A., ほか 2 名, *J. Adhesion Sci. Technol.*, Vol. 7-6, 535-554 (1993).
 - [21] 木村 達人, 丸山茂夫, 第 38 回日本伝熱シンポジウム講演論文集, (2001).
 - [22] Stoddard, S. D. and Ford, J., *Physical Review A*, Vol. 8, 1504-1512 (1973).
 - [23] Tully, J. C., *J. Chem. Phys.*, Vol. 73-4, 1975-1985 (1980).
 - [24] Blömer, J. and Beylich, A. E., *Surf. Sci.*, Vol. 423, 127-133 (1997).
 - [25] Springer, G. S., *Advances in Heat Transfer*, Academic Press, Vol. 14, 281-346 (1978).
 - [26] Cole, R., *Boiling Phenomena*, McGraw-Hill, I, Vol. 71-88 (1979).
 - [27] Nicolas, J. J. et al., *Mol. Phys.*, Vol. 37-5, 1429-1454 (1979).
 - [28] Maruyama, S. and Kimura, T., *Them. Sci. Eng.*, Vol. 7-1, 63-68 (1999).
 - [29] 丸山茂夫, 木村達人, 山口康隆, 第 34 回日本伝熱シンポジウム講演論文集, 675-676 (1997).
 - [30] Blander, M. and Katz, J. L., *AIChE J.*, Vol. 21-5, , 833-848 (1975).
-