

分子動力学法による固体表面上の気泡核生成

A Molecular Dynamics Simulation of Bubble Nucleation on Solid Surface

正 丸山 茂夫 (東大工)

学 木村 達人 (東大工院)

Shigeo MARUYAMA and Tatsuto KIMURA

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

A heterogeneous nucleation of a vapor bubble on a solid surface was simulated by the molecular dynamics method. Liquid argon between parallel solid surfaces was expanded by slowly moving a surface, until a vapor bubble was nucleated. Here the surface was represented by three layers of harmonic molecules with the phantom constant temperature technique. The pressure and temperature at the time of nucleation was compared with the MD results of homogeneous nucleation and the spinodal line. Furthermore, the contact angle measured for the equilibrium bubble was in good agreement with the case of liquid droplet in contact with the surface.

Key Words : Molecular Dynamics Method, Vapor Bubble, Nucleation, Heterogeneous Nucleation, Solid Surface

1. はじめに

沸騰やキャピテーションにおける初期気泡核生成機構の解明は工学的にも理論的にも極めて重要な課題であるが、現象のスケールに対応するミクロな意味での純粋な液体や清浄な固体面の確保は容易でなく、実験的な研究には困難が伴ってきた。一方、分子動力学法を用いた研究も均質蒸気核生成のシミュレーションの例があるにすぎない⁽¹⁾。著者らは、工学的により重要となる壁面での不均質核生成の問題を分子動力学法を用いて検討してきた⁽²⁾。具体的には、固体壁面分子と液体分子とのポテンシャルを変化させ、固体壁面の濡れ易さに対応した発泡の挙動を検討した。また、発泡後に平衡に至った蒸気泡についてその接触角を測定し、固体壁面に接触する液滴の分子シミュレーション^(3,4)の場合と比較した。本研究では、より熱力学的にマクロな発泡現象に近づくために、壁面分子を3層のパネマス系分子とし、かつその温度を phantom 法を用いて制御した。

2. 分子動力学法による計算

上下面を固体壁面で挟まれ、4方の側面を周期境界条件とした Lennard-Jones 液体(1944個)を考える(Fig. 1)。物理的な理解の為に液体はアルゴンと仮定し、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 $\sigma_{AR} = 3.40 \text{ \AA}$, $\epsilon_{AR} = 1.67 \times 10^{-21} \text{ J}$ とする。壁面分子アルゴン間のポテンシャルも L-J 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。固体壁面は fcc<111>面のパネマス分子3層(1層440個)とし、白金を想定して最近接分子間距離 $\sigma_s = 2.77 \text{ \AA}$, パネ定数 $k = 46.8 \text{ N/m}$ 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 $(\sigma_s + \sigma_{AR})/2 = 3.085 \text{ \AA}$ で一定とし、エネルギーのパラメータ ϵ_{INT} については、上面は濡れ易くなるように $1.100 \times 10^{-21} \text{ J}$ とし、下面は $0.575 \times 10^{-21} \text{ J}$ から $0.925 \times 10^{-21} \text{ J}$ まで変化させた(Table 1 参照)。更に、最も外側の3層目の壁面分子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。具体的には、まず phantom 分子と3層目の分子を上下方向にパネ定数 $2k$, 水平2方向に $0.5k$ のパネで結び、そして、この phantom 分子について、座標原点に対して上下方向にパネ定数 $2k$, 水平2方向には $3.5k$ のパネで結び、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 $\sigma_F = (2\alpha k_b T / \Delta t)^{1/2}$ (k_b は Boltzmann 定数) 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3方向からそれぞれ与える。この手法により、4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似的に実現する。また、運動方程式の数値積分にはベルレ法を用い、時間刻みは 5 fs とした。

初期条件として計算領域の中央にアルゴン分子を fcc 構造で配置し、最初の 100 ps の間、設定温度(120 K)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、エネルギー一定条件で 1000 ps まで計算して平衡状態の Ar 液体で系を満たした。その後、上面壁面を徐々に上方に移動させ系の体積を上げていった。

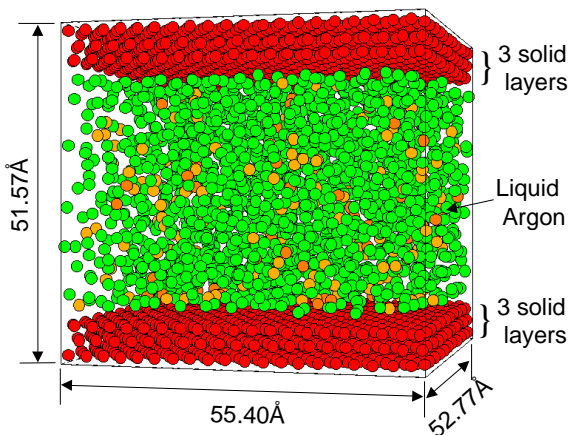


Fig. 1 A snapshot of liquid argon between parallel solid surfaces [\[liquid.mov\]](#)

3. 計算結果および考察

計算された圧力と温度の変化の例を Fig. 2 に示す．なお，圧力はアルゴン分子によって固体面に加わる力を平均して求めた．計算開始から 1 ns 後から 5 Å/ns (0.5 m/s) の割合で上部壁面を広げ始めると，圧力が減少し，およそ 2.2 ns 後に最小値を示し，ここから徐々に回復に向かう．おおよそこの時点で気泡核が発生し，その後は成長している．なお前報⁽²⁾では，断熱条件で系を拡張させており，圧力，温度ともに減少していたが，本シミュレーションでは壁面の温度制御の効果で，温度はほぼ一定となっている．Fig. 3 に気泡核が発生し，成長していく様子を気泡中央部 10 Å の面でスライスした瞬間図で示す．(分子はポテンシャルによって色分けされており，緑は液体，白は気体，橙はその中間に相当．)気泡とはいうものの蒸気と考えられる分子は瞬間的に

Table 1. Calculation Conditions

Label	ϵ_{INT} ($\times 10^{-21}$ J)	ϵ_{SURF}	T_{nucl} (K)	P_{nucl} (MPa)	θ_{DNS} (deg)	θ_{POT} (deg)
PE2	0.575	2.29	116.6	-9.0	68.7	69.7
PE3	0.750	2.98	115.4	-13.4	55.6	55.7
PE4	0.925	3.68	117.1	-11.8	-	-

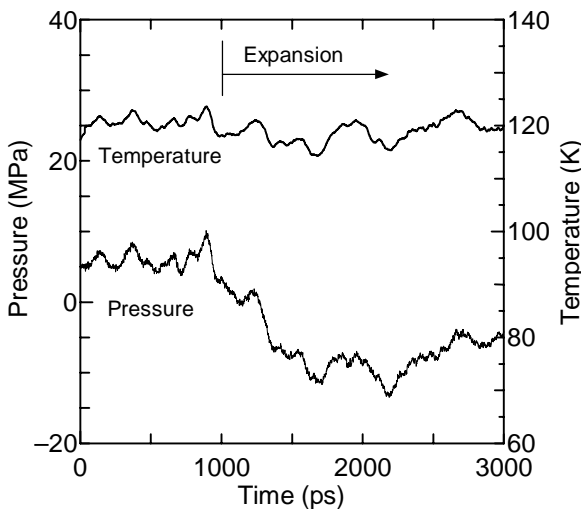


Fig. 2 Pressure and temperature variations for PE3

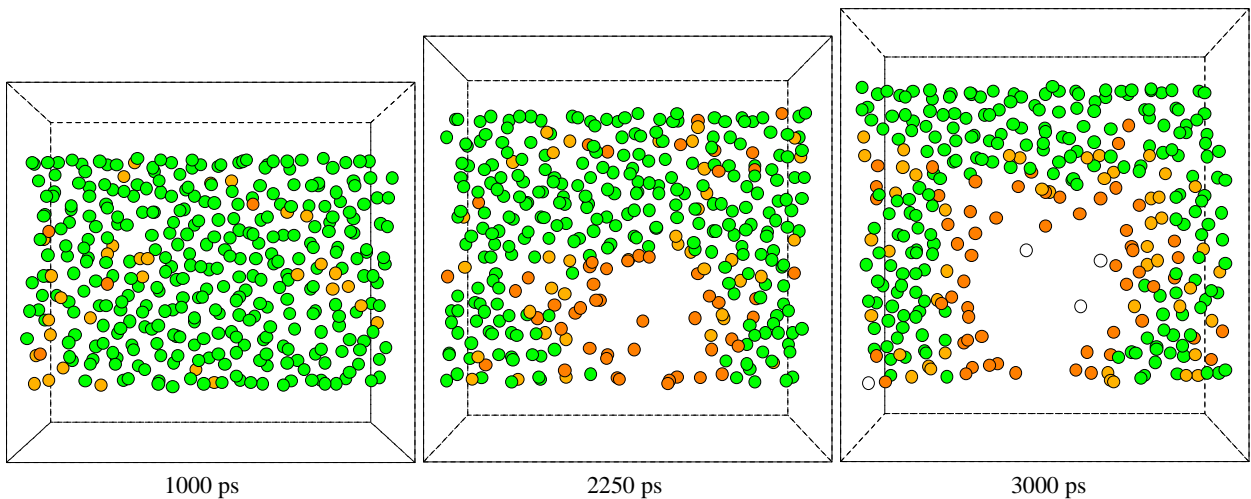


Fig. 3 Snapshots of 10 Å sliced views for PE3 [\[bubble.mov\]](#), [\[bubble_s.mov\]](#)

は最大 3 から 5 個しか存在しないが，飽和状態の蒸気密度を考慮するとじつまが合う．

前報⁽²⁾と同様に， ϵ_{INT} を変えた各計算における圧力の最低値とその時の温度を Fig. 4 に整理した．なお，×印は Kinjo ら⁽¹⁾による均質核生成の分子動力学法計算の結果，NE2，NE3，NE4 は前報⁽²⁾の結果であり，曲線は Lennard-Jones 流体の状態方程式⁽⁵⁾から計算された spinodal 曲線である．Spinodal 曲線の下側の曲線は液体としての存在の限界を示しており，分子動力学法においても均質核生成の場合この曲線より上で発泡するとされている．これより， ϵ_{INT} が小さいほどより Spinodal 曲線から離れ（低い過熱度で発泡し），ある程度大きくなると(PE3, PE4, NE4)，均質核生成と同じになることが分かる．この結果は，比較的濡れにくい固体面がある場合には球形の固液界面を作るよりも固気界面を作ることによって全体の界面エネルギーを下げるができるのに対し，固体面がある程度濡れ易くなると，固気界面を作るのには大きな界面エネルギーの損失が生じるために，壁面付近で気泡が発生しにくくなり液体内部で発泡し，均質核生成と同様の状態になるためと考えられる．

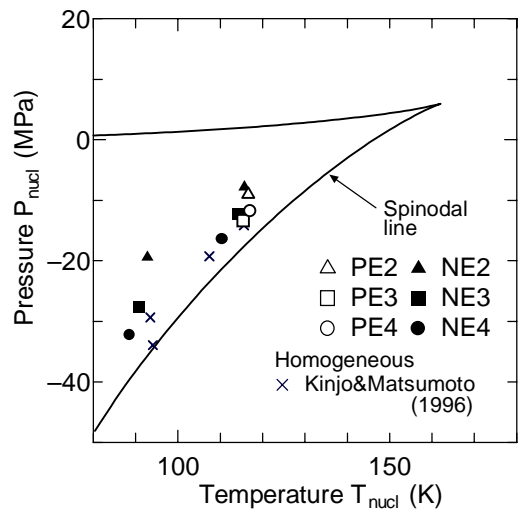


Fig. 4 Bubble nucleation pressure and temperature

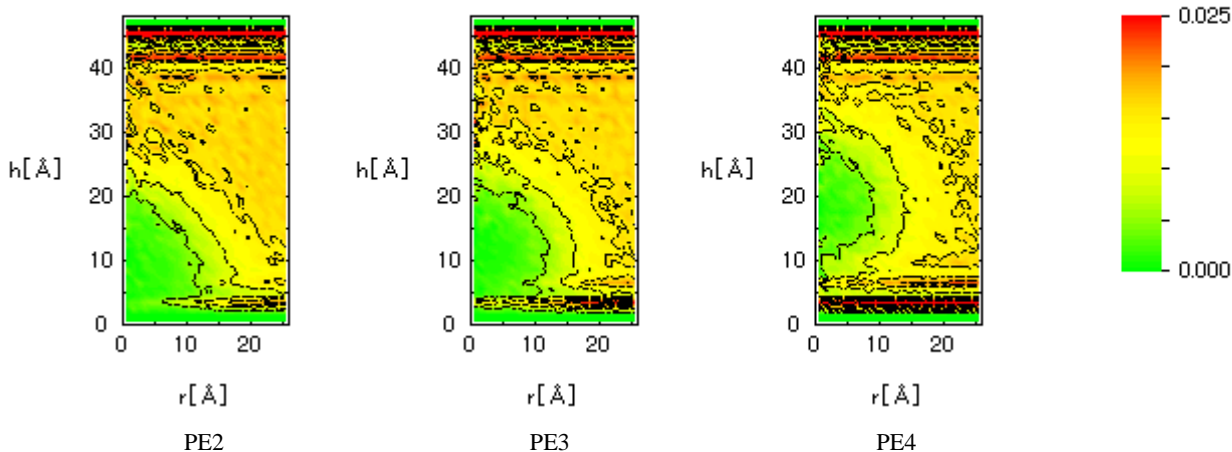


Fig.5 Two-dimensional density distribution

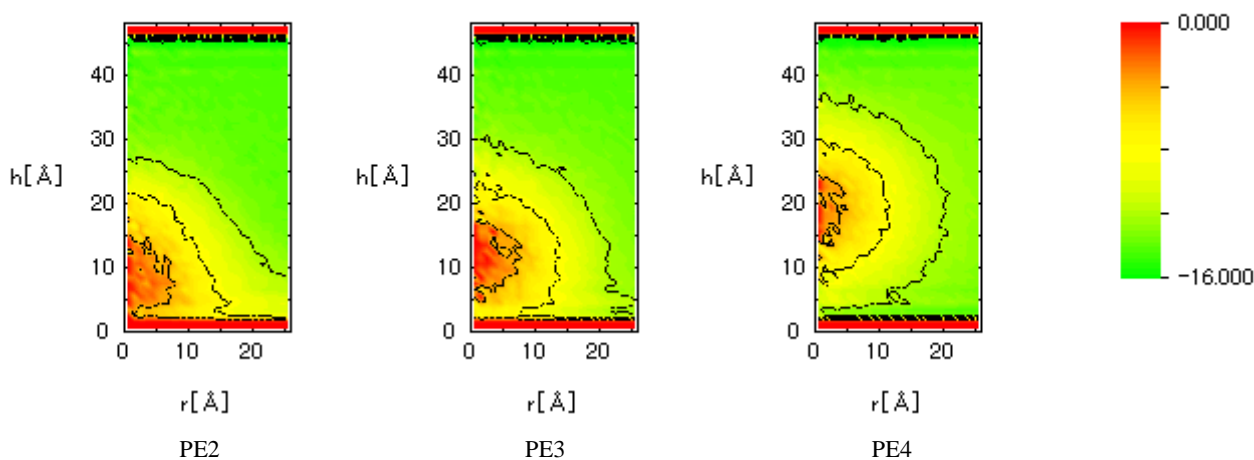


Fig.6 Two-dimensional potential energy distribution

次に気泡が適度な大きさになったところ(2600 ps)で系の拡張を止め、そこから体積，エネルギー一定の条件で 500 ps 計算し，二次元密度分布(Fig. 5)，ポテンシャル分布(Fig. 6)を求めた．上部壁面近傍では際だった層状密度分布となり，下部壁面近傍でも液層が層状となっていることが見て取れる．また，下部壁面近傍での液体部分の第一層部分を除くと，気泡の形が球形の一部と見なせることが分かる．そこで液滴のシミュレーション^(3,4)と同様に，Fig. 5，Fig. 6中の密度分布，ポテンシャル分布の等高線に円を最小二乗近似でフィットさせることによって見かけの接触角 θ_{DNS} および θ_{POT} を求め，既報^(2,3,4)と同様に一次元壁面ポテンシャルの深さ $\varepsilon_{SURF}^* = \varepsilon_{SURF} / \varepsilon_{AR}$ によって整理した(Fig. 7)．ただしPE4については，壁面に接触はしていないものの一定して下部壁面近傍に付着しているため，円中心の壁面からの距離を円半径で割ることで擬似的に $\cos\theta$ を求めた．×印は液滴のシミュレーション^(3,4)の結果であり，実線はそれにフィットする直線である．液滴の結果とほぼ同一の直線上に乗っており同様の傾向を示すことが分かる．

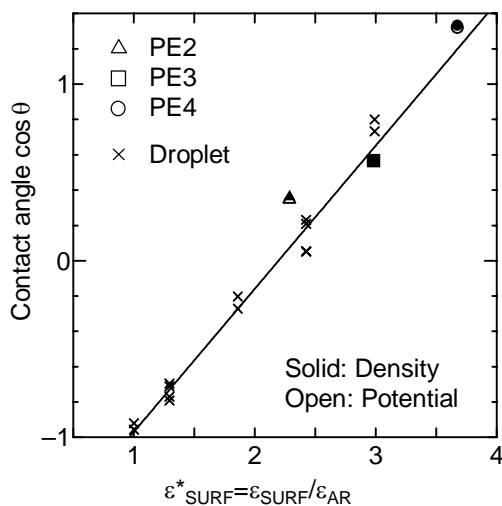


Fig. 7 Contact angle correlated with ε_{SURF}^*

参考文献

- (1) T. Kinjo & M. Matsumoto, ICHMT Symp., 1 (1996), 215.
- (2) 丸山・木村・山口, 第 34 回伝熱シンポジウム, (1997), 675.
- (3) 松本・猿渡・丸山, 第 31 回伝熱シンポジウム, (1994), 916.
- (4) 丸山・木ノ下・山口, 第 32 回伝熱シンポジウム, (1995), 829.
- (5) J.J.Nicolas, et al., Mol. Phys., 37 (1979), 1429.