

固体面上の気泡核生成に至る分子挙動

Molecular Dynamics Behavior toward a Bubble Nucleation on a Solid Surface

伝正 丸山 茂夫 (東大工)

機学 *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 113-8656

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. Argon liquid was represented by 5488 Lennard-Jones molecules and each surface was represented by three layers of harmonic molecules with the constant temperature heat bath model using the phantom molecules out side of the three-layers. By adjusting the potential parameter between argon and solid molecule, a bubble on the less wettable surface was achieved. With visualization of the void pattern, molecular-level nucleation dynamics were explored.

Key Words: Molecular Dynamics Method, Bubble Nucleation, Solid Surface, Lennard-Jones Potential

1.はじめに 沸騰やキャビ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り、分子レベルでの動力学の解明が求められている。そこで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、固体壁面を固定分子で表した系⁽¹⁾、3層のパネマス系分子で表し、さらに等温熱浴を付けた系⁽²⁾について分子動力学法を用いて検討してきた。本報では、後者の系からさらに分子数を増やしてシミュレーションを行い、空洞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。

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 (5488 個) を考える (Fig. 1)。物理的な理解の為に液体分子はアルゴンと仮定し、質量 $m_{AR} = 6.63 \times 10^{-26}$ kg, Lennard-Jones ポテンシャル $f(r) = 4e\left\{\left(\frac{s}{r}\right)^{12} - \left(\frac{s}{r}\right)^6\right\}$ のパラメータはそれぞれ $s_{AR} = 3.40 \text{ \AA}$, $e_{AR} = 1.67 \times 10^{-21}$ J とする。また、壁面分子とアルゴン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 s_{INT} , e_{INT} とした。壁面は fcc <111> 面のパネマス分子 3 層 (1 層 1020 個) とし、白金を想定し、質量 $m_S = 3.24 \times 10^{-27}$ kg, 最近接分子間距離 $s_S = 2.77 \text{ \AA}$, 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 s_{INT} は $(s_S + \sigma_{AR})/2 = 3.085 \text{ \AA}$ で一定とし、エネルギーのパラメータ e_{INT} については、固体面上の液滴の結果⁽³⁾を参考にして、上面はぬれ易くなるように 0.894×10^{-21} J とし、下面は 0.467×10^{-21} J から 0.752×10^{-21} 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⁽⁴⁾。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 $0.5k$ のパネで結ぶ。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 $a = 5.184 \times 10^{-12}$ kg/s のダンパーで減衰力を与え、更に標準偏差 $s_F = (2ak_b T / \Delta t)^{1/2}$ (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 $83.10 \times 81.56 \times 58.57 \text{ \AA}$ の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 (110 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液体で系を満たした。その後、上面壁面を 5 \AA/ns (0.5 m/s) の割合で徐々に上方に移動させ、系の体積を拡げていった。

3. 計算結果および考察 計算開始 500 ps 後から系を拡げ始めると、圧力が減少し、一定時間後に最小値を示し、ここから回復に向かう。おおよそこの時点で気泡核が下部壁面に発生し、その後は成長している。既報^(1,2)と同様に、気泡が適度な大きさになったところで系の拡張を止め、体積一定の条件で 500 ps 計算した時の二次元密度分布、ポテンシャル分布から、見かけの接触角 q_{DNS} , q_{POT} を求め、一次元壁面ポテンシャルの深さ $e^*_{SURF} = e_{SURF} / e_{AR}$ によって整理した結果、液滴での結果⁽³⁾とほぼ一致し、接触角が e^*_{SURF} と直線関係になっていることが確認できた。

気泡核生成の様子を可視化するため、セル内に約 2 \AA 間隔の格子点を取り、各時間において、その各格子点から

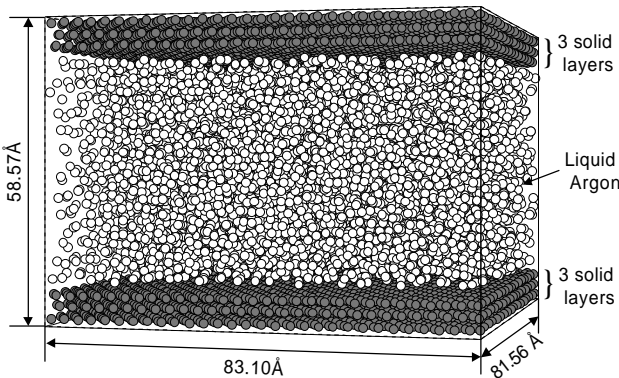


Fig. 1 A snapshot of liquid argon between parallel solid surfaces.

1.2s_{AR}の距離に分子が存在しない点を表した(Fig. 2(b)). 中心部分を可視化した Sliced View(Fig. 2(a))と比較すると, 気泡の領域がこの点の集合で表現できることが分かる. Fig. 3 に P3 における気泡核生成に至るまでの様子を示す. 小さな空洞が空間的にランダムな位置に生じてはつぶれていくことを繰り返し, 格子点の数で 100 個程度の大きさ(等価半径約 10 Å)まで成長することができた空洞が, つぶれず安定的に気泡と呼べる状態に成長する様子が観察できた. 次に各計算における圧力と最大空洞の大きさ(格子点数)の時間変化を Fig. 4 に示す. なお × 印と ○ 印は空洞サイズが 100 を越えて安定気泡といえるサイズになった点である. よりぬれにくい面 P2 では空洞が徐々に大きくなって気泡となっているように見えるが, 実際には P3 と同様, 空洞サイズが 100 を越えるまでは別々の気泡が出現しては消滅するというを繰り返している. ぬれやすい面 P4 では, 一気に気泡発生に至っている様子が分かる⁽⁶⁾. 圧力と温度の変化を Lennard-Jones 流体の状態方程式⁽⁵⁾から計算された Spinodal 曲線とともに Fig. 5 に示す. 下の Spinodal 曲線が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この曲線より上で発泡するとされ

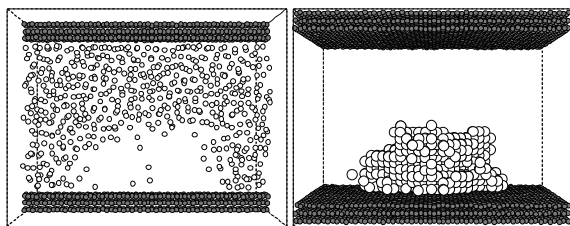
ている. なお × 印は Fig. 4 と同様空洞サイズが 100 を越えた点であり, ○ 印は Kinjo ら⁽⁷⁾による均質核生成の分子動力学法計算の結果, NE2, NE3, NE4 は既報⁽¹⁾の結果である. 上からほぼ温度一定の条件で圧力を下げていくと, e_{INT} が小さいほどより Spinodal 曲線から離れた点で圧力が回復に転じ, 大きくなるとその点が Spinodal 曲線に近づいていくことが分かる. これは壁面がぬれやすいほど固気界面を形成するのに大きなエネルギーを要するために気泡が発生しにくいためである.

参考文献

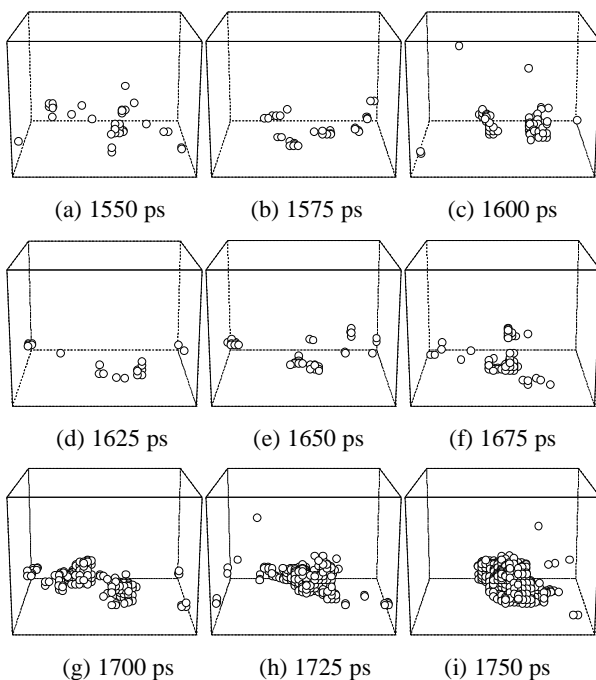
- (1) 丸山 他 2 名, 第 34 回伝熱シンポ, (1997), 675.
- (2) 丸山・木村, 熱工学講演会, (1997), 83.
- (3) S. Maruyama, et al., Microscale Thermophysical Engng., 2-1, (1998).
- (4) J. Blömer & A. E. Beylich, Proc. of International Symp. on Rarefied Gas Dynamics, (1996), 392.
- (5) J. J. Nicolas, et al., Mol. Phys., 37 (1979), 1429.
- (6) <http://www.photon.t.u-tokyo.ac.jp/~maruyama/bubble/>.
- (7) T. Kinjo & M. Matsumoto, ICHMT Symp., 1 (1996), 215.

Table 1. Calculation Conditions

Label	ϵ_{INT} ($\times 10^{-21}$ J)	ϵ_{SURF}	θ_{DNS} (deg)	θ_{POT} (deg)
P2	0.467	1.86	104.5	102.1
P3	0.610	2.42	75.7	75.7
P4	0.752	2.99	38.2	37.3



(a) Sliced View (b) Void View
Fig. 2 A snapshot at 2000 ps for P3.



(g) 1700 ps (h) 1725 ps (i) 1750 ps
Fig. 3 Snapshots of void patterns for P3.

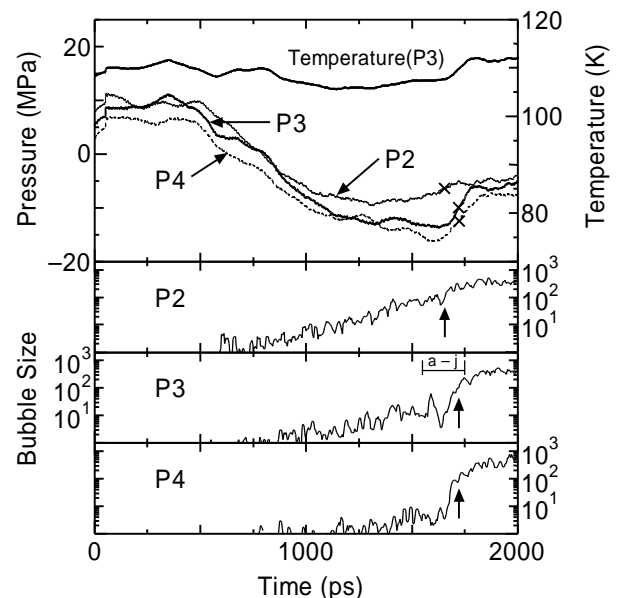


Fig. 4 Pressure, temperature and bubble size variations.

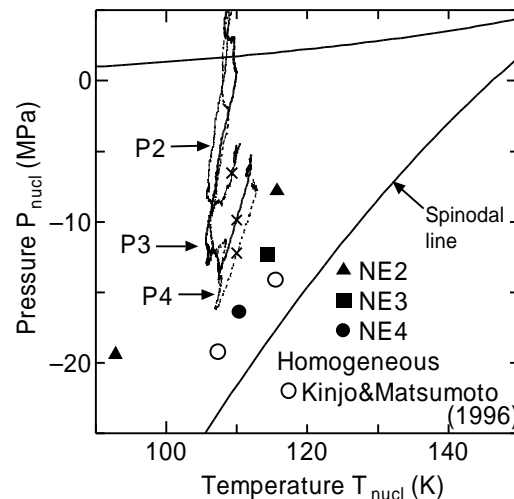


Fig. 5 Pressure and temperature variations.