

分子動力学法による固体壁面上での気泡核生成

丸山 茂夫^{*1}, 木村 達人^{*2}

A Molecular Dynamics Simulation of Bubble Nucleation on Solid Surface

Shigeo MARUYAMA and Tatsuto KIMURA

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 gradually expanded, 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. With a visualization of void patterns, the density fluctuations leading to the nucleation were compared for different wettability of the surface. The wettability was varied by changing the potential between argon and solid molecule. The over-all shape of the vapor bubble or the "contact angle" was measured at the equilibrium condition achieved after the expansion.

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

1. はじめに

蒸発や凝縮などの相変化を伴う伝熱現象を取り扱う場合に、相界面での分子レベルの理解は避けて通れない問題である。例えば、滴状凝縮熱伝達の理論的考察で問題となる凝縮係数⁽¹⁾や蒸発係数は、明らかに気液界面の分子レベルの動力学によって決まるべきものである^(2,3)。また均質凝縮核生成、均質蒸気核生成理論⁽⁴⁾で考える初期クラスターや蒸気泡は、マクロなスケールでの概念で表面張力などを考える大きさよりはるかに小さい。さらに、沸騰熱伝達やキャピラリーの蒸発のように三相界面での熱伝達や最大熱流束のようにマクロな取り扱いでは特異点となってしまうたりもする。筆者らはこれまで気相中の微小液滴における気液界面⁽⁵⁾、固体面に接触する液滴⁽⁶⁾、およびそこでの蒸発、凝縮⁽⁷⁾について分子動力学法によるシミュレーションを行ってきた。

液体中に気泡が発生する問題は、キャビテーションや沸騰の初期段階の問題として極めて重要であるが、

分子シミュレーションの面からは、必然的に液体として多数の分子を用意することが必要であったり、気体と比べて液体の場合、境界条件の設定が困難なために、現在まで均質核生成に関する分子動力学法シミュレーション⁽⁸⁾があるのみである。

そこで本研究においては、実用的により重要である壁面での不均質気泡核生成に関して、分子動力学法を用いて検討した。具体的には、固体分子と液体分子とのポテンシャルのパラメータを変えることにより、固体壁面のぬれ易さを変化させ、それに対応した発泡に至るまでの挙動について検討した。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^(6,7)で得られている結果と比較した。

記号

B :	古典核生成理論中の定数
F :	力
f :	古典核生成理論中の関数
H_c :	気泡中心の高さ

原稿受付

*1 正員, 東京大学工学部総合試験所 (〒113-8656 東京都文京区弥生 2-11-16)

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

h :	高さ
h_{ref} :	固体面間の距離
J :	核生成速度
k :	バネ定数
k_B :	ボルツマン定数
L :	系の一辺の長さ
m :	質量
N :	分子数, 数密度
p :	圧力
R :	気体定数
$R_{1/2}$:	気泡半径
r :	分子間距離, 気泡中心からの半径
r_c :	カットオフ半径
S :	古典核生成理論中の関数
T :	温度
V :	体積
v :	速度
x :	位置
ギリシャ文字	
a :	減衰定数
Dt :	時間刻み
δ :	外部寄与のある領域
e :	Lennard-Jones ポテンシャル エネルギーパラメータ
f :	ポテンシャル関数
\mathcal{G} :	表面張力
q :	接触角
r :	密度
s :	Lennard-Jones ポテンシャル 距離パラメータ
S_F :	加振力の標準偏差
添字	
AR :	アルゴン
DNS :	密度分布
INT :	アルゴン分子と固体分子間
l :	液体
POT :	ポテンシャル分布
S :	固体
$SURF$:	平均壁面
sat :	飽和
V :	システム内
v :	気体
L :	システム外

2. 計算方法

図 1 に示すように上下面を固体壁面で挟まれ, 四方の側面を周期境界条件とした Lennard-Jones 液体 (5488 個) を考える. 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

$$f(r) = 4e \left\{ \left(\frac{s}{r} \right)^{12} - \left(\frac{s}{r} \right)^6 \right\} \dots \dots \dots (1)$$

のパラメータはそれぞれ $s_{AR} = 3.40 \text{ \AA}$, $e_{AR} = 1.67 \times 10^{-21} \text{ J}$ とする⁽⁹⁾. なお実際の計算では, 計算負荷軽減のためカットオフ半径 r_c で 0 となるようなカットオフ Lennard-Jones ポテンシャル⁽¹⁰⁾

$$f_{SF}(r) = 4e \left[\left\{ \left(\frac{s}{r} \right)^{12} - \left(\frac{s}{r} \right)^6 \right\} + \left\{ 6 \left(\frac{s}{r_c} \right)^{12} - 3 \left(\frac{s}{r_c} \right)^6 \right\} \left(\frac{r}{r_c} \right)^2 - \left\{ 7 \left(\frac{s}{r_c} \right)^{12} - 4 \left(\frac{s}{r_c} \right)^6 \right\} \right] \dots \dots \dots (2)$$

を使用した Lennard-Jones ポテンシャルを用いる場合, $r_c = 2.5s$ から $5.5s$ 程度のカットオフ半径が用いられることが多く, しばしば単純に r_c の位置で $f=0$ としている. この位置での微分が不連続となるが, 多くの場合は計算される力が十分に小さく問題にならない. ところが圧力や表面張力のような力が問題となる場合にはカットオフが極めて重要な影響を及ぼすことが知られている⁽¹¹⁾. 本研究で問題となるぬれ性についても予備的計算によって r_c を小さくするとかなり変化することがわかった. 本研究では現実的に計算時間との兼ね合いで妥協できる値として $r_c = 3.5s$ を選択した.

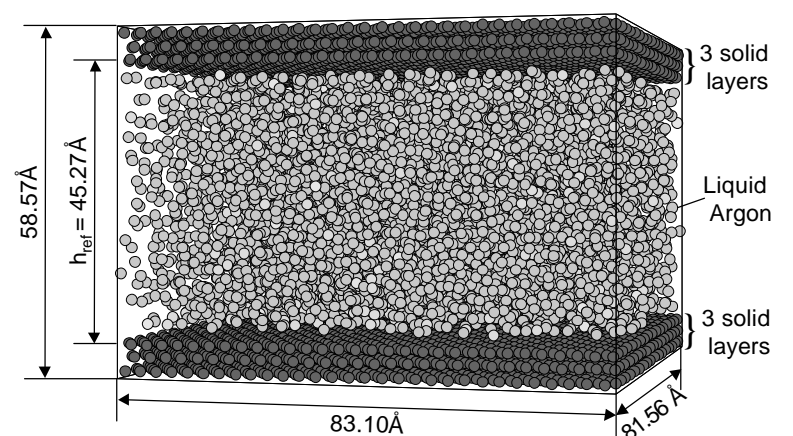


Fig. 1 A snapshot of argon between parallel solid surfaces.

固体壁面は fcc <111>面のバネマス分子三層（一層 1020 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 $s_S = 2.77$ Å，バネ定数 $k = 46.8$ N/m とした．更に，最も外側の三層目の壁面分子には図 2 のように，温度一定のボルツマン分布に従う phantom 分子を配置した^(12,13)．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似的に実現する．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 $2k$ ，水平二方向に $0.5k$ 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 $2k$ ，水平二方向に $3.5k$ のバネで結び，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

$$s_F = \sqrt{\frac{2ak_B T}{\Delta t}} \dots\dots\dots(3)$$

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

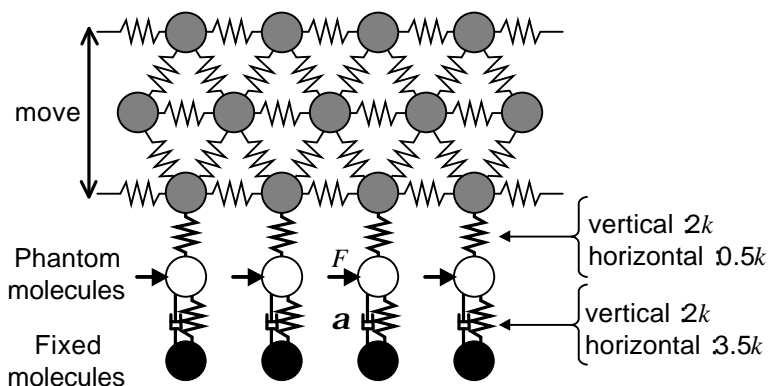


Fig. 2 Temperature control of solid surface with phantom method.

Lennard-Jones ポテンシャルで表現し，距離のパラメータ s_{INT} は $(s_S + s_{AR}) / 2 = 3.085$ Å 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^(6,7)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 0.894×10^{-21} J まで変化させた（表 1 参照）．

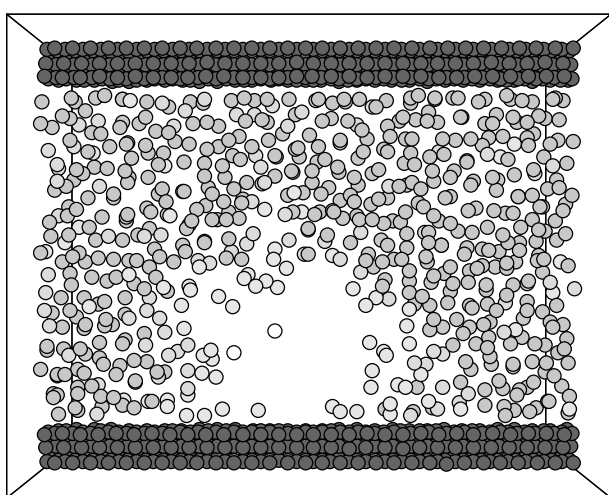
運動方程式の数値積分にはベルレ法を用い，時間刻みは 5 fs とした．

初期条件として $83.10 \times 81.56 \times 58.57$ h Å 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リングによる温度制御を行った後，phantom 分子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 Å/ns（ 0.5 m/s）の割合で徐々に上方に移動させ，系の体積を上げていった．この拡張速度を予備的な計算において 10 倍， $1/2$ 倍と変えてみたが圧力や温度の変化は，ほぼ不変であり，本研究の拡張速度は極めてゆっくりとした準平衡的なものであると考えられる．

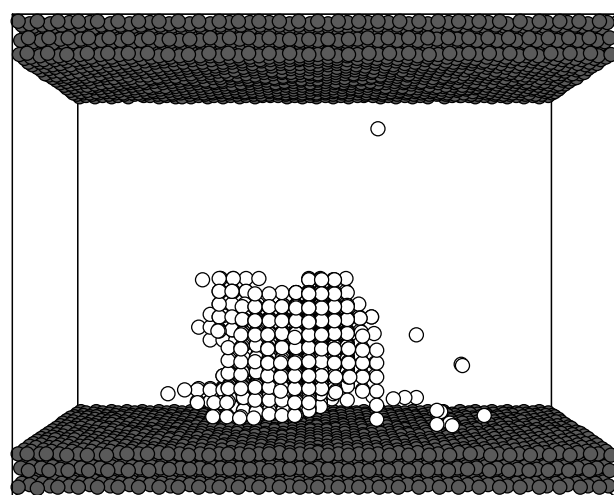
Table 1. Calculation Conditions

Label	e_{INT} ($\times 10^{-21}$ J)	e_{SURF}^*	q_{DNS} (deg)	q_{POT} (deg)
P2	0.467	1.65	118.7	117.1
P3	0.610	2.15	82.7	78.1
P4	0.752	2.65	60.2	53.4
P5	0.894	3.15	-	-

(Refer to section 3.2 about e_{surf}^* , q_{DNS} and q_{POT} .)



(a) Sliced View (Central 10 Å thick).



(b) Void View.

Fig. 3 A snapshot of a vapor bubble at 2100 ps for P3.

3. 結果と考察

3.1 気泡生成 計算開始 500 ps 後から系を拡げ始めると、ある時点で気泡核が発生し、その後成長していく。気泡核生成に至るまでの様子を可視化するため、セル内に約 2 Å 間隔の検査格子点を取り、各時間において、その格子点から $1.2 s_{AR}$ の距離に分子が存在しない場合にその検査格子点を白丸で表した。その例を図 3(b) に示す。中心部分を可視化した Sliced View (図 3(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わかる。

図 4 に P3 における気泡核生成に至るまでの様子を示す。小さな空洞が下壁面付近のランダムな位置に生じてはつぶれていくということを繰り返しながら、最終的に格子点の数で 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、つぶれずに一つの安定的な気泡に成長していく様子が観察できた。よりぬれやすい壁面である P4 (図 5) では、P3 に比べて大きな空洞が急激に発生している。また、壁面近傍だけでなく液相中にも空洞が出現している様子がわかる（これらの動画については WWW を参照⁽¹⁴⁾）。

各計算における圧力と最大空洞の大きさ（Bubble Size）、および P3 におけるアルゴン温度の時間変化を図 6 に示す。ここで二つの圧力を定義した。一つは実際に壁面に働く力から計算された圧力（Wall Pressure）であり、もう一つはマクロな物理との比較のためにビリアル

$$pV = Nk_B T - \frac{1}{3} \sum_{i \in V} \overline{x^i \cdot \nabla_i f} \dots \dots \dots (4)$$

で計算された圧力（Virial Pressure）である（付録参照）。系の拡張を始めると徐々に圧力が下がり始め、あるところで最低値を示しその後回復していく。この圧力が最低値を示したあたりから Bubble Size が大きくなり始めているのがわかる。

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、実際は P3 と同様、空洞サイズが 100 を越えるまでは別々の空洞が出現しては消滅するというのを繰り返している。ぬれやすい面 P4、P5 では一気に気泡発生に至っている様子がわかる。シンボルは空洞サイズが 100 を越えて安定気泡と

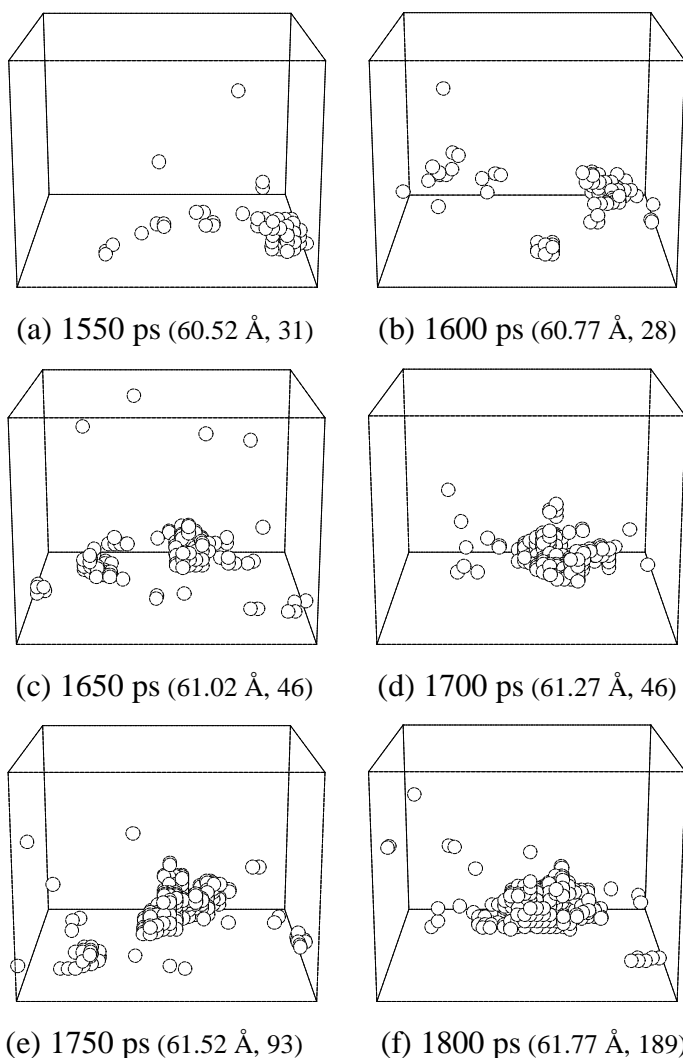


Fig. 4 Snapshots of void patterns for P3.
(Values in parenthesis are instantaneous h_{ref} and bubble size.)

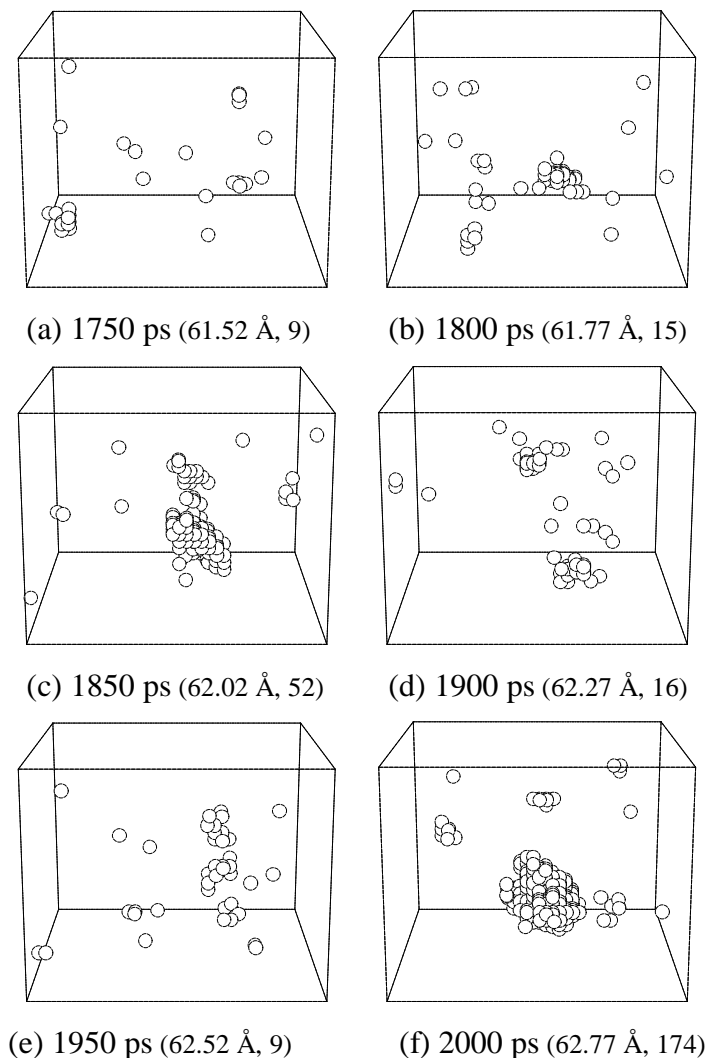


Fig. 5 Snapshots of void patterns for P4.
(Wettable surface)

いえるサイズになった点である。

次にP3における圧力(Virial Pressure)と温度の変化, および各計算における空洞サイズが100を超えた点を Lennard-Jones 流体の状態方程式⁽¹⁵⁾から計算された Spinodal 曲線とともに図7に示す. Liquid Spinodal 曲線は熱力学的な液体の過熱限界を示しており, 分子動力学法においても均質核生成の場合この曲線に至る前に発泡するとされている. ×印は Kinjo ら⁽⁸⁾による均質核生成の分子動力学法計算の結果である. e_{NT} が小さいほどより Spinodal 曲線から離れた点で発泡し, 大きくなるとその点が Spinodal 曲線に近づいていくことがわかる. 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.

さらに, 古典核生成理論⁽¹⁶⁾によれば, 平滑固体面上での不均質核生成の核生成速度 J は以下のように表される.

$$J = N^{\frac{2}{3}} S \sqrt{\frac{2g}{\rho n B f}} \exp\left\{-\frac{16\rho g^3 f}{3k_B T (h p_{sat} - p_l)^2}\right\} \dots\dots\dots(5)$$

$$S = \frac{1}{2}(1 + \cos q), f = \frac{1}{4}(2 + 3\cos q - \cos^3 q)$$

$$h = \frac{p_v}{p_{sat}} = \exp\left(\frac{p_l - p_{sat}}{r_l RT}\right)$$

ここで定数 B は, キャビテーションの場合の推奨値 1.0 を用いた. 接触角に関しては 3.2 節での測定値 $\cos q_{DNS}$,

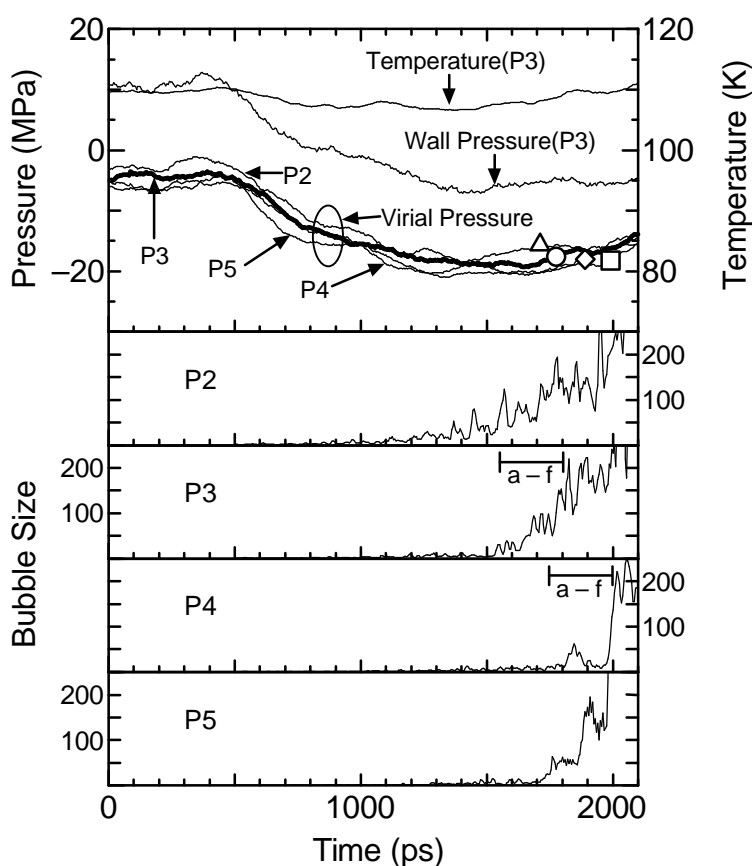


Fig. 6 Pressure, temperature and bubble size variations.

$\cos q_{POT}$ の平均値 (表 1) を用い, その他の物性値に関してはアルゴンのものを用いることにより, 一定圧力, 一定温度に対する核生成速度が求まる. 図7の破線は, 計算領域における一核生成あたりの時間が1 ns となるような核生成速度 $J = 1/(83.10 \times 81.56 \text{ \AA}^2)/1 \text{ ns} = 1.5 \times 10^{21} \text{ cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ に対応する圧力と温度の関係を示している. また, 一点鎖線はマクロな過熱限界として一般的に用いられる $J = 1 \text{ cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ となる P3 の条件での関係を示す. マクロな過熱限界と比べると, 計算の時間スケールが極めて小さいために, 相当に低圧での発泡となっている. 時間スケールを合わせると, ぬれにくい面 P2 では依然として, かなり低い圧力で発泡しているが, よりぬれやすい面 P3, P4 では理論に近い点で発泡している.

3.2 平衡状態における気泡の形状 次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, そこから体積一定の条件で 400 ps 計算し, 二次元密度分布(図8), ポテンシャル分布(図9)を求めた. 拡張を止めると気泡の本質的の形状変化は認められないため, 時間平均によって詳細な構造解析を可能にした. 図8から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わかる. そこで液滴のシミュレーション^(6,7)と同様に, 気液の中間に相当する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 q_{DNS}, q_{POT} を求め, 平均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(図10). ×印は液滴のシミュレーション^(6,7)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

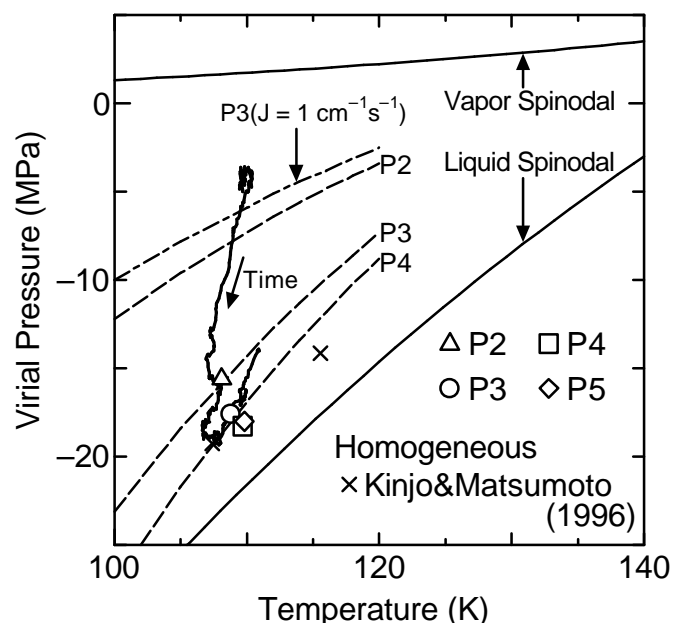


Fig. 7 Pressure and temperature variations.

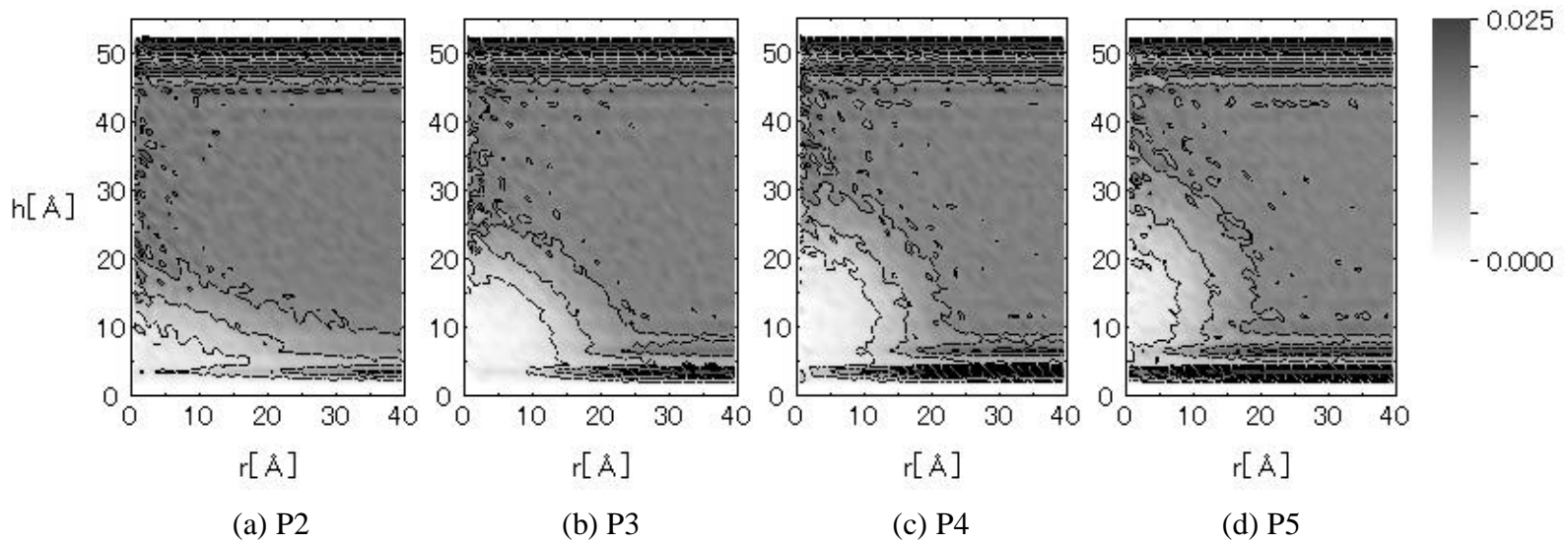


Fig. 8 Two-dimensional density distributions.

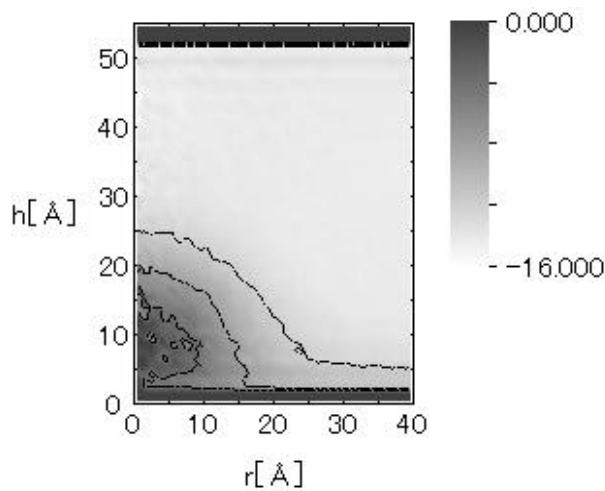


Fig. 9 Two-dimensional potential distribution for P3.

の傾向を示すことがわかる。

また P5 については、気泡の下に完全に液体の層構造が入り込んでおり壁面に接触はしていないものの、時間変化を観察すると、明らかに下部壁面近傍に付着している。そこで円中心の壁面からの高さ H_c を円半径 $R_{1/2}$ で割ることで擬似的に $\cos q$ を求めたところ、同じ直線の延長上に乗ることがわかった。

4. 結論

分子動力学法による固体壁面での不均質気泡核生成のシミュレーションを行い、壁面分子と液体分子のポテンシャルを変化させることにより、壁面がぬれやすい程高い過熱度が必要になり、急激な核生成となることを確認した。また、平衡状態での気泡の形状から接触角を測定し、液滴の場合と同じ関係になることを確認した。

付録 マクロな圧力とミクロな圧力

ビリアル圧力の定式化については小竹の教科書⁽¹⁷⁾に

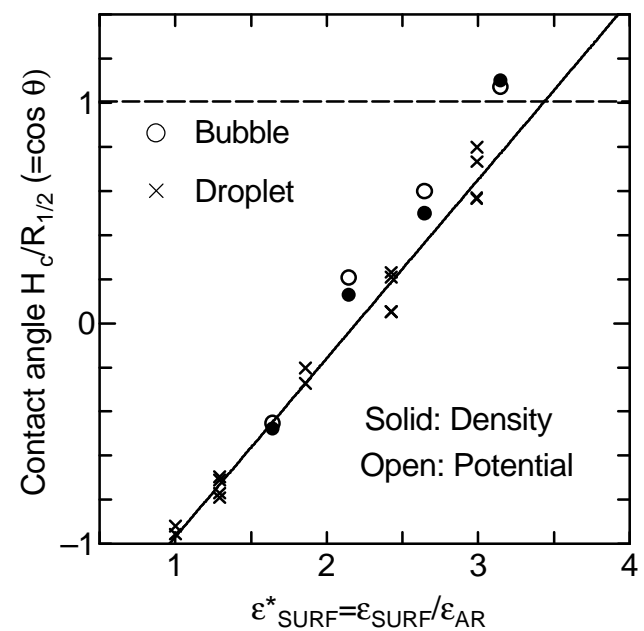


Fig. 10 Contact angle correlated with e^*_{SURF} .

物理的な意味が明確にされている。運動方程式のアンサンブル平均より、

$$-\sum_{i \in V} \overline{x^i \cdot F_p^i} = \sum_{i \in V} m^i \overline{v^i \cdot v^i} + \sum_{i \in V} \overline{x^i \cdot F_V^i} \dots \dots (A-1)$$

と表現する(図 A-1 参照)。ここで左辺が圧力となることからビリアル圧力式(4)を導いている。明らかに、このシステムに加わる外力を圧力と考えれば、右辺の第二項の力については内部の分子間についてのみ積分する必要がある。このように定義する圧力は物理的にも明確にこの小システムに加わる外力であり、本研究で行ったように壁面分子に加わる力を計算するものと一致する。このように定義される圧力はシステムのサイズに強く依存することが知られており、二次元 L-J についても最低数百個のサイズの系でようやく一定に落ち着くことがわかっている⁽¹⁸⁾。実際にテストケースとして、三次元の全方向周期境界条件における液体 L-J の圧力サイズ依存性の結果を図 A-2 に黒丸で示すが、

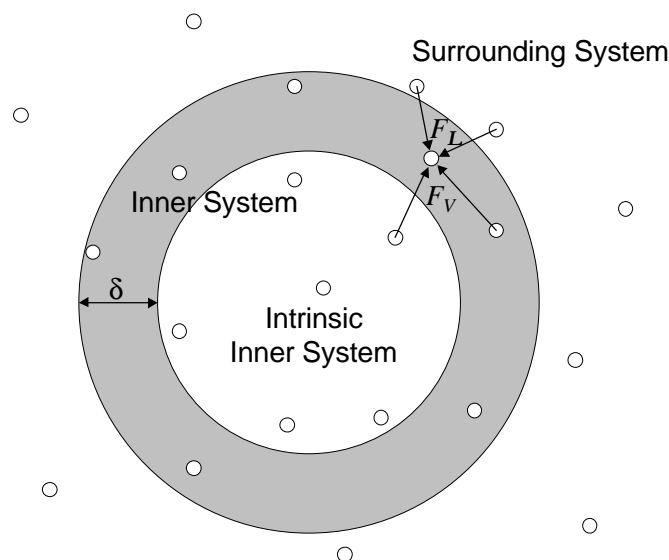


Fig. A-1 Inner and surrounding system.

分子数が一万個（一辺 9 nm）に至っても単調に圧力が減少し続けている。

一方，周期境界条件の小システムの分子挙動よりマクロなシステムの圧力を求めるべき考え方は，従来から明らかとなっており⁽¹⁹⁾，式(4)の右辺のポテンシャルペアに，境界を超える分子と内部にある分子とのペアを含めればよい．これに関しては物理的意味を喪失するとの反論⁽¹⁷⁾もあるが，小さなシステムからマクロ量を予測するという意味では，以下の通り極めて明確である．

今，ビリアルのパテンシャル項の積分に外部寄与のある領域を δ とする（図 A-1）．少なくとも L-J ポテンシャルに関しては，力が r^{-7} に比例して減少することから，積分範囲は r^3 に比例するものの， δ は有限値に収まる．さて，今考えている系の境界より，全方向に δ だけ小さい内部システム（Intrinsic Inner System）を考えると，この領域での圧力に関する体積当たりの寄与は， δ 領域の体積当たりの寄与とは明らかに異なる．かつ，系の大きさを大きくしていくことを考えると，相対的にこの δ 領域の全体に対する寄与が $1/L$ に比例して減少する．この極限を考えると，この δ 領域を無視して内部領域の体積当たりとして計算すれば，小さいシステムにおいても問題なく計算可能である．このように計算した結果を図 A-2 に示すが，分子数 256 個においても，平均計算の時間さえ十分に取れば一定値になることがわかる．また，これらの差を同様に図 A-2 に示すが，これは明確に $1/N^3 \propto 1/L$ に比例して減少している．この直線を外挿すると，数% 以内の精度で物理的に明瞭な内部積分のみからマクロな圧力を計算するためには十萬~百万程度の分子が必要となる．

本研究においては，物理的な意味の明らかな壁面圧力を求めるとともに，マクロな熱力学的 Spinodal 曲線

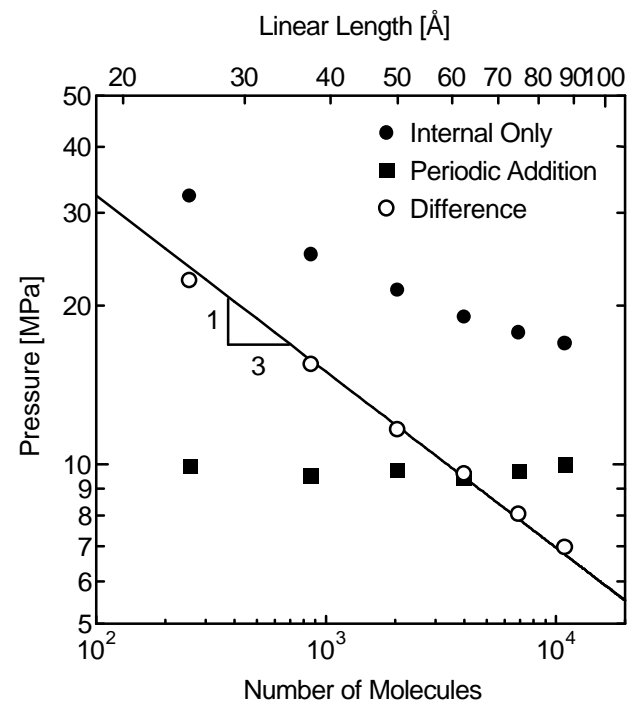


Fig. A-2 Estimation of macroscopic pressure.

との比較のために，マクロな圧力の予測として極めて特殊ではあるが内部の小領域についての圧力を求めた．

文献

- (1) Tanasawa, I., *Proc. 10th Int. Heat Transfer Conf.*, **1** (1994), 297-312.
- (2) Matsumoto, M., ほか 2 名, *Thermal Science and Engineering*, **3-3** (1995), 27-31.
- (3) Tsuruta, T., ほか 3 名, *Proc. ICHMT Symp.*, **1** (1996), 243-254.
- (4) Springer, G. S., *Advances in Heat Transfer*, **14** (1978), 281-346.
- (5) Maruyama, S., ほか 2 名, *Thermal Science and Engineering*, **2-1** (1994), 77-88.
- (6) Matsumoto, S., ほか 2 名, *Proc. ASME/JSME Thermal Engineering Joint Conf.*, **2** (1995), 557-562
- (7) Maruyama, S., ほか 4 名, *Microscale Thermophysical Engineering*, **2-1** (1998), 49-62.
- (8) Kinjo, T. and Matsumoto, M., *Proc. ICHMT Symp.*, **1** (1996), 215-211.
- (9) 岡田勲, 大澤映二, 分子シミュレーション入門, (1989), 海文堂.
- (10) Stoddard, S. D. and Ford, J., *Phys. Rev.*, **A8** (1973), 1504-1512.
- (11) Nijimeijer, M. J. P., ほか 2 名, *J. Chem. Phys.*, **89-6** (1988), 3789-3792.
- (12) Tully, J. C., *J. Chem. Phys.*, **73-4** (1980), 1975-1985.
- (13) Blömer, J. and Beylich, A. E., *Proc. 20th Int. Symp. on Rarefied Gas Dynamics*, (1997), 392-397.
- (14) <http://www.photon.t.u-tokyo.ac.jp/~maruyama/bubble/>
- (15) Nicolas, J. J., ほか 3 名, *Molecular Physics*, **37-5** (1979), 1429-1454.
- (16) Blander, M. and Katz, J. L., *AIChE J.*, **21** (1975), 833-848.
- (17) 小竹進, 分子熱流体, (1992), 丸善.
- (18) 岩城敏博, 機論, **61-582, A** (1995), 319-325.
- (19) Allen, J. P. and Tildesley, D. J., *Computer Simulation of Liquids*, (1993), Oxford University Press.