

# 固体壁面での気泡核生成と液滴核生成の分子シミュレーション

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

丸山 茂夫\*

Shigeo MARUYAMA\*

**ABSTRACT** A heterogeneous nucleation of liquid droplets and vapor bubbles on a solid surface was 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 the harmonic molecules. Nucleation of liquid droplet was realized by suddenly cooling a solid surface in contact with dense argon gas. 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 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 classical theory.

Keywords: Molecular Dynamics Method, Nucleation, Solid Surface, Vapor Bubble, Liquid Droplet

### 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、近年の半導体材料の薄膜成長や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、固体面に接する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<sup>(1)</sup>。一方、最近、Lennard-Jones 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<sup>(2,3)</sup>、古典核生成理論の限界が示されている。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。

一方、沸騰やキャピ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。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<sup>(4)</sup>、

3 層のパネマス系分子で表し等温熱浴とした系<sup>(5-8)</sup>について分子動力学法を用いて検討し、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。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<sup>(9)</sup>があり、本研究では、古典核生成理論による不均質核生成速度や限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ことを試みた。

### 2. 液滴核生成

#### 2.1 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  $f(r) = 4\epsilon \left\{ \left( \frac{s}{r} \right)^{12} - \left( \frac{s}{r} \right)^6 \right\}$  のパラメータはそれぞれ  $s_{AR} = 3.40 \text{ \AA}$ ,  $\epsilon_{AR} = 1.67 \times 10^{-21}$  J とする。壁面分子とアルゴン分子とのポテンシャルも

\* 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, E-mail: maruyama@photon.t.u-tokyo.ac.jp

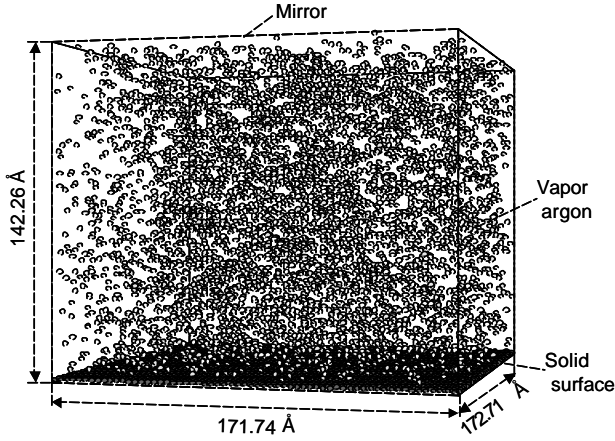


Fig. 1 A snapshot of calculation domain.

Lenneard-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  $\langle 111 \rangle$  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  $s_S = 2.77$  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  $s_{INT}$  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  $0.426 \times 10^{-21}$  J から  $0.798 \times 10^{-21}$  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<sup>(7,10)</sup>。非平衡の分子動力学法の計算においては、速度スケールングや Nosé-Hoover の熱浴による温度制御は物理的な根拠が極めて怪しくなるため、この等温固体面からの熱伝導による冷却を実現した。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 の設定温度を 100 K に下げ、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。

## 2.2 結果と考察

Table 1 の 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  $1.2s_{AR}$  以下であるような分子の集合と定義した。クラスターの定義に関しては議論のあるところであり、敷居値を  $1.5s_{AR}$  とし

Table 1 Calculation conditions.

Label	$e_{INT}$ [ $\times 10^{-21}$ J]	$q$ [deg]	$T_{ave}$ [K]	$J_{sim}$ [ $\text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ ]	$J_{th}$ [ $\text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ ]
E1	0.426	135.4	108	$6.52 \times 10^{20}$	$4.86 \times 10^{21}$
E2	0.612	105.8	114	$3.45 \times 10^{21}$	$4.47 \times 10^{21}$
E3	0.798	87.0	120	$5.76 \times 10^{21}$	$5.54 \times 10^{20}$

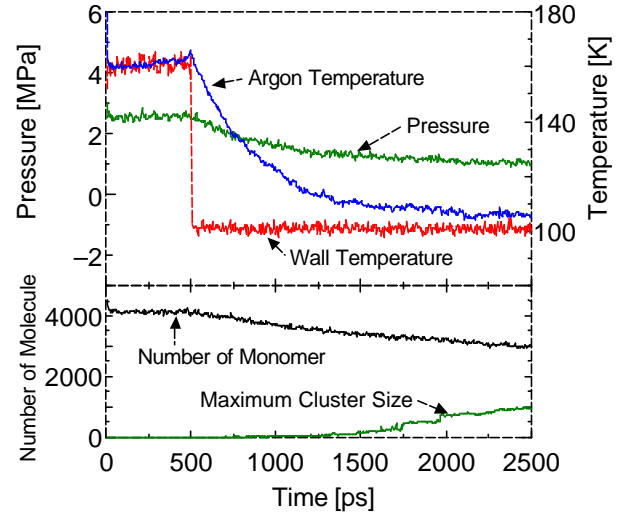


Fig. 2 Pressure, temperature, number of monomer, maximum cluster size variations for E2.

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<sup>(2)</sup>。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。

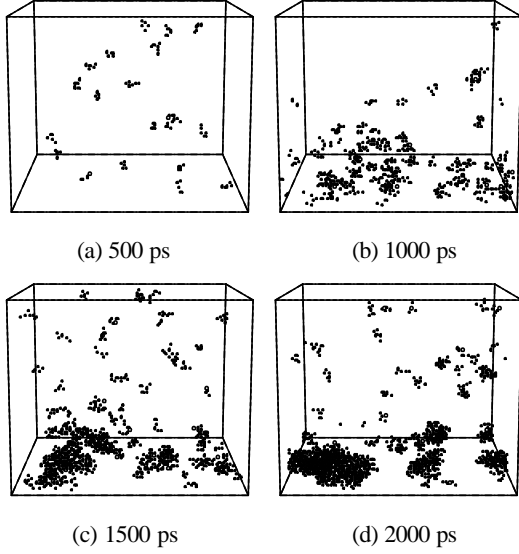


Fig. 3 Snapshots of clusters larger than 5 atoms for E2.

$$J_{th} = r^{\frac{2}{3}} \frac{r}{r_l} \frac{1 - \cos \mathbf{q}}{2} \sqrt{\frac{2g_{lv}}{pmf}} \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{k_B T}\right) \quad (1)$$

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

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

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  $r$  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  $r_e$  , 飽和液密度  $r_l$  は L-J 流体の状態方程式<sup>(11)</sup>から得られる値, 表面張力  $g_v$  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<sup>(2)</sup>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

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

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

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

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  $-\Delta G$  を求めたのが Fig. 5 の丸印である. 実線は古典核

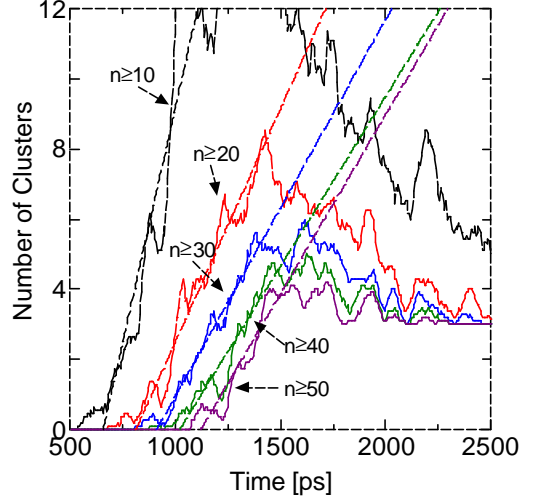


Fig. 4 Variations of number of clusters larger than a threshold.

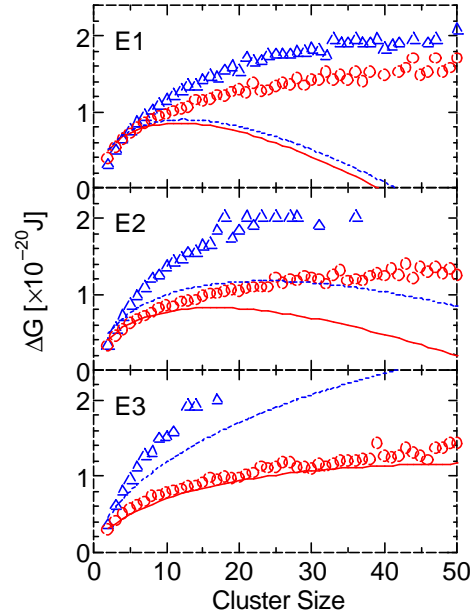


Fig. 5 Cluster formation free energy.

生成理論で以下の式で与えられる  $\Delta G$  を示す.

$$\Delta G = \left(4pr^2 g - \frac{4}{3}pr^3 r_l k_B T \ln S\right) f, \quad n = \frac{4}{3}pr^3 r_l f \quad (4)$$

また, 三角のシンボル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  $\Delta G$  , 点線は均質核生成の場合の古典理論式から導かれる  $\Delta G$  を示す. ここで(3)式による  $\Delta G$  の見積もりは臨界核 ( $\Delta G$  がピークの位置) 以下のサイズでのみ有効である. 壁面の濡れやすさを E1 ~ E3 と変化させたものを比較する場合には, Table 1 に示すように濡れやすいほど早期にクラスターが成長し, その時点での平均温度  $T_{ave}$  が小さくなっているのに注意が必要である. 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

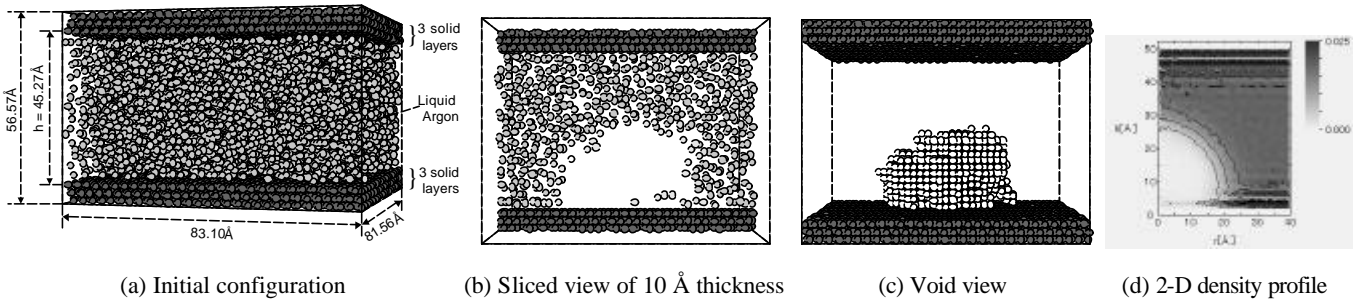


Fig. 6 Various views of vapor bubble nucleation on a solid surface.

クラスターの $\Delta G$ 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 $\Delta G$ 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では、若干シミュレーションのクラスター分布から得られる $\Delta G$ が大きくなっているものの、全体として的一致は均質核生成の MD シミュレーションの結果<sup>(2)</sup>からは考えられないほどよい．

### 3. 気泡核生成

#### 3.1 計算方法

計算方法は 2.1 節および既報<sup>7,8)</sup>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. 6a)．アルゴン液体の計算負荷を考慮し、2.1 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実際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 $s_{INT}$ は  $3.085\text{\AA}$  で一定とし、エネルギーのパラメータ $e_{INT}$ については、上面は濡れ易くなるように  $1.009 \times 10^{-21}\text{J}$  とし、下面は  $0.688 \times 10^{-21}\text{J}$  とした(既報<sup>8)</sup>の E3)．Fig. 6(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  $68^\circ$ 程度 of 適度な濡れ特性となる<sup>8)</sup>．更に、最も外側の 3 層目の壁面分子には 2.1 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  $83.10 \times 81.56 \times 56.57\text{\AA}$  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 100ps の間、設定温度(100K)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 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. 7 の太実線(Continuous)は、前報<sup>8)</sup>の結果であり、 $5\text{\AA}/\text{ns}$  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、 $2\text{\AA}$  の格子

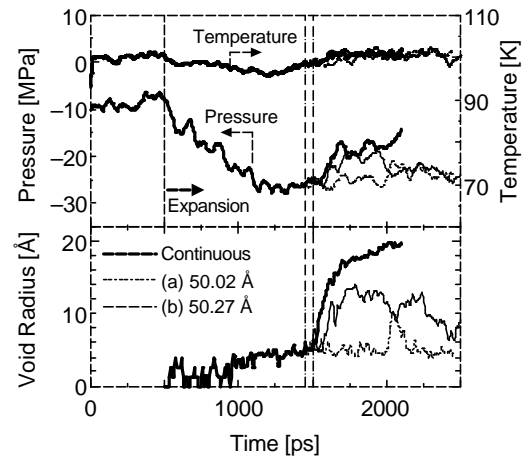


Fig. 7 Nucleation process by stopping expansion at certain point.

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<sup>4)</sup>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  $\sqrt{(\partial p / \partial r)_{Ad}}$  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  $20.7\text{\AA}$  程度(Fig. 6(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. 7 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置いて以下の検討を行う．

既報<sup>8)</sup>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、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<sup>(8)</sup>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( $h=49.02\text{\AA}$ )および 1500ps の時点( $49.27\text{\AA}$ )で系の拡張を止めた場合の挙動をそれぞれ Fig. 7 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. 7 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,  $49.77\text{\AA}$ )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. 8 に示す。Fig. 7 (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. 7(a)と対応する Fig. 8(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. 8 (b)の体積は Fig. 6(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. 8(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. 8(b)の条件におけるボイドパターンの時間変化を Fig. 9 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. 8(b)の場合について、この遅れ時間 $\tau$ から第一次近似的に核生成速度を見積もると、 $J_{MD} = 1/(\Delta t) = 3.7 \times 10^{21} \text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ となる。また、Fig. 7 や Fig. 8 で最大ボイド半径がおおよそ  $10\text{\AA}$  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<sup>12)</sup>。

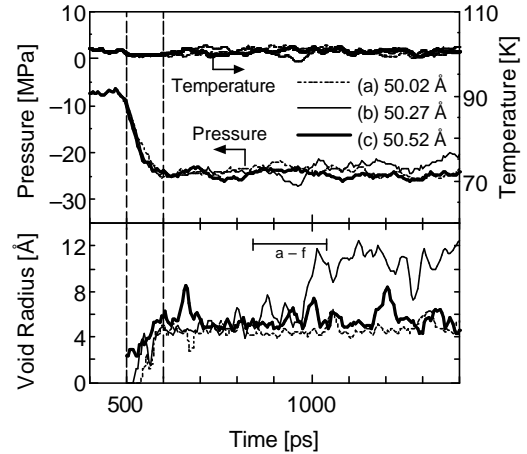


Fig. 8 Nucleation process of rapidly expanded system

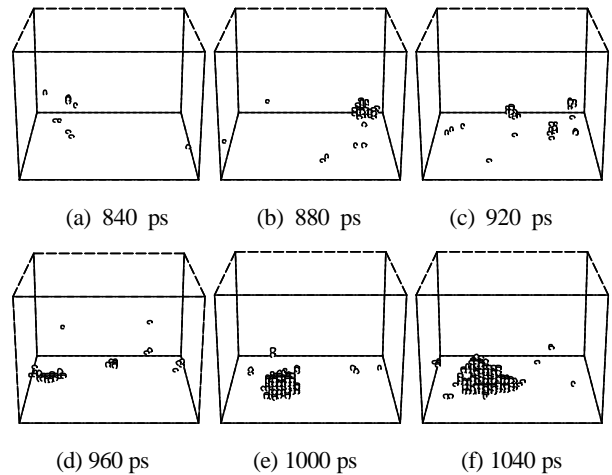


Fig. 9 Time history of void pattern ( $h = 49.27\text{\AA}$ ).

$$J = N^{\frac{2}{3}} S \sqrt{\frac{2s_{lv}}{\rho m B f}} \exp\left[\frac{-16 \rho s_{lv}^3 f}{3k_B T (h\rho_{sat} - \rho)^2}\right], r_c = \frac{h\rho_{sat} - \rho}{2s} \quad (5)$$

$$S = \frac{1 + \cos q}{2}, f = \frac{1}{4}(2 + 3 \cos q - \cos^3 q), h = \exp\left(\frac{p - p_{sat}}{r_l RT}\right)$$

ここで接触角 $q$ として、Fig. 6(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<sup>11)</sup>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松本ら<sup>(2,3,9)</sup>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, 表面張力の見積もり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, 金属原子と水との相互干渉をどのように取り扱うかなど問題は残るが, 現在このようなシステムについても検討中である.

#### 参考文献

(1) S. Maruyama, ほか 4 名, *Microscale Thermophysical Engineering*, 2-1, (1998), 49-62.

- (2) K. Yasuoka & M. Matsumoto, *J. Chem. Phys.*, **109**-19 (1998), 8451-8462.
- (3) K. Yasuoka & M. Matsumoto, *J. Chem. Phys.*, **109**-19 (1998), 8463-8470.
- (4) 丸山・木村・山口, 第 34 回日本伝熱シンポジウム, (1997), 675-676.
- (5) 丸山・木村, 第 35 回日本伝熱シンポジウム, (1998), 331-332.
- (6) S. Maruyama & T. Kimura, ASME-JSME Thermal Eng. Conf., (1999), AJTE99-6511.
- (7) 丸山・木村, 日本機械学会論文集, **65**-638 B, (1999), 印刷中.
- (8) S. Maruyama & T. Kimura, *Proc. Eurotherm Seminar #57*, (1999).
- (9) T. Kinjo & M. Matsumoto, *Fluid Phase Equilibria*, **144**, (1998) 343-350.
- (10) J. Bömer & A. E. Beylich, *Surface Science*, (1999), 423, 127-133.
- (11) J. J. Nicolas, ほか 3 名, *Molecular Physics*, **37**-5, (1979), 1429-1454.
- (12) M. Blander & J. L. Katz, *AIChE J.*, **21**-5, (1975), 833-848.