1

修士論文

固体壁面上での気泡核生成の分子動力学 通U番号 1-51 完

平成 11 年 2 月 12 日 提出

指導教官 丸山 茂夫

76170 木村 達人

目次

記号表	3
第 1 章 序論	4
1.1 研究の背景	5
1.1.1 熱力学的過熱限界	5
1.1.2 核生成理論	6
(a) 凝縮核生成	
(b) 均質気泡核生成	
(c) 固体壁面での不均質気泡核生成	
1.2 研究の目的	
第 2 章 計算方法	
2.1 分子間ポテンシャル	
2.1.1 液体分子間ポテンシャル	
2.1.2 固体壁面分子間ポテンシャル	
2.1.3 液体分子 - 固体壁面分子間ポテンシャル	
2.2 カットオフ	12
2.3 数値積分法	
2.3.1 Verlet 法	
2.3.2 時間刻み	
(a) Lennard-Jones ポテンシャル系の評価(b) Harmonic ポテンシャル系の評価	
(b) Harmonic ボノンタヤル系の計画	
2.4 周期境界条件	
2.5 初期条件	
2.6 温度制御 2.6.1 スケーリングによる温度制御	
2.6.1 スクーリングによる温度制御 2.6.2 phantom 分子による温度制御	
•	
第3章 結果と考察	
3.1 気泡生成	
3.2 平衡状態における気泡の形状	29
3.3 核生成理論との比較	32
第4章 結論	35
謝辞	37
 付録	
A.1 ビリアルの公式による圧力計算	
A.2 平均壁面ポテンシャル	
A.3 本文中以外の計算結果	
参考文献	50

記号表

a 表面積

F 力

H_c 気泡中心の高さ

h 高さ

J 核生成速度

k バネ定数

k_R ボルツマン定数

L 系の一辺の長さ

m 質量

N 全体の数密度,分子数

n クラスター数密度

p 圧力

 p_e 臨界核内の圧力

R_{1/2} 気泡半径

r 半径,分子間距離

 r_0 最近接分子間距離

 r_c カットオフ距離

 r_e 臨界半径

T 温度

 T_C 設定温度

t 時間

V 体積

v 比体積,速度

x 位置

ギリシャ文字

 α 蒸発率,減衰定数

β 凝縮率

ΔA 核生成に必要なエネルギー

 Δt 時間刻み

ε Lennard-Jones ポテンシャル エネルギーパラメータ

 ϕ ポテンシャル関数

 ϕ_{S} シフト Lennard-Jones ポテンシャル

 ϕ_{SF} カシフト Lennard-Jones ポテンシャル

 θ 接触角

 σ 表面張力,

Lennard-Jones ポテンシャル

距離パラメータ

 σ_{F} phantom 加振力の標準偏差

τ 時間スケール

 $\omega_{\!\scriptscriptstyle D}$ デバイ周波数

添字

AR アルゴン分子

DNS 密度分布

eq 平衡状態

INT アルゴン分子 - 固体壁面分子間

liq 液体

lv 気液界面

POT ポテンシャル分布

S 固体壁面分子

sat 飽和

sl 固液界面

sv 固気界面

SURF 平均壁面

V 内部分子

vap 気体

A 外部分子

1.1 研究の背景

1.1.1 熱力学的過熱限界(1)

沸騰および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,これまで様々な研究がなされてきた.

まず液体がどのくらいの過熱度まで,気泡核生成することなく耐えられるかを予測する必要があるが,これは熱力学的状態方程式から得ることができる.Fig. 1.1に例として,van der Waals の状態方程式の等温線(A-G)を示す.通常,状態方程式は安定液体(Stable Liquid: AB)あるいは安定蒸気(Stable Vapor: FG)の領域についてのみ考えるが,過熱液体や過飽和蒸気の状態を考慮に入れると,二相領域の中(BC,EF)まで延長できる.この状態は最も安定な状態ではないが,勾配($\partial P/\partial v$) $_T$ が負であるため不安定状態ではなく,準安定(metastable)状態とよばれる.一方 CDEの領域では($\partial P/\partial v$) $_T>0$ となる不安定領域となり,安定的な流体は存在できない.この準安定と不安定の境界(($\partial P/\partial v$) $_T=0$ となる点)を表すのが Spinodal 曲線であり,臨界点の左側は過熱液の存在限界を,右側は過飽和蒸気の存在限界を示す.

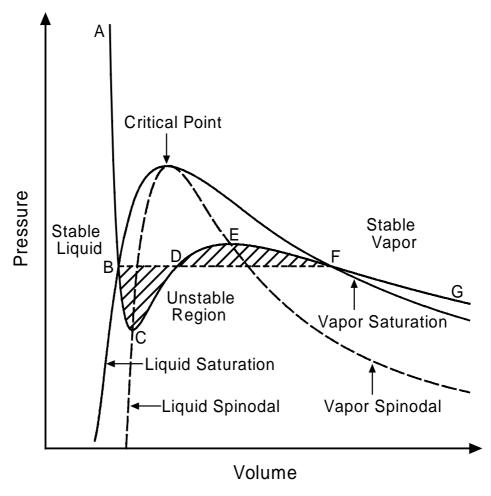


Fig. 1.1 Schematic of van der Walls isotherm.

1.1.2 核生成理論

前述の熱力学的過熱限界はあくまでも液体の存在限界を表すものであり,気泡核生成開始位置を示すものではない.それを特定するためには核生成の動力学を考慮に入れる必要があり,それを導入したのが古典的核生成理論である.

(a) 凝縮核生成⁽²⁾

まず,気相中における凝縮核生成について考える.凝縮クラスターのサイズは 1 分子ずつ徐々に変化していくとすると,x 分子クラスターがx+1 分子クラスターとなる正味の速度 J(x)は,次のように書ける.

$$J(x) = n(x)a(x)\beta - n(x+1)a(x+1)\alpha \tag{1.1}$$

ここで,n(x)はx分子クラスターの数密度,a(x)は表面積, α , β はそれぞれ単位面積あたりの分子の蒸発率および凝縮率である.平衡状態においては $J_{eq}(x)=0$ となることから

$$n_{eq}(x)a(x)\beta = n_{eq}(x+1)a(x+1)\alpha$$
 (1.2)

となるので、

$$J(x) = n_{eq}(x)a(x)\beta \left[\frac{n(x)}{n_{eq}(x)} - \frac{n(x+1)}{n_{eq}(x+1)} \right]$$
(1.3)

と書ける.ここで,定常状態を仮定すると,J(x)はクラスターサイズ x によらず一定値 J となる. そこで,(1.3)式において x=1 から十分大きな数 $x=\Lambda$ までの和をとると,

$$J = \frac{\frac{n(1)}{n_{eq}(1)} - \frac{n(\Lambda)}{n_{eq}(\Lambda)}}{\sum_{x=1}^{x=\Lambda-1} \frac{1}{n_{eq}(x)a(x)\beta}} = \frac{\beta}{\sum_{x=1}^{x=\Lambda-1} \frac{1}{n_{eq}(x)a(x)}}$$
(1.4)

となる.なお小さなクラスターは平衡状態と同じくらい十分生成していると仮定して $n(1) = n_{eq}(1)$ とし,大きなクラスターはまだ生成していないと仮定し $n(\Lambda) << n_{eq}(\Lambda)$ とした.全体の数密度を N ,クラスター生成に必要な最小エネルギーを ΔA とすると平衡状態でのクラスターの分布は ,

$$n_{eq}(x) = N \exp\left(-\frac{\Delta A}{k_B T}\right) \tag{1.5}$$

となることから,核生成速度」は以下のようになる.

$$J = \frac{\beta N}{\int_{1}^{\infty} \exp\left(\frac{\Delta A}{-k_{B}T}\right) \frac{1}{a(x)} dx}$$
 (1.6)

(b) 均質気泡核生成⁽¹⁾

前述の凝縮核生成の理論を気泡核生成にも適用することにより核生成速度 J を求める.まず,純粋な液体中での気泡核生成である均質蒸気核生成について考える.半径 r の気泡生成に必要な最小エネルギー ΔA は

$$\Delta A = \frac{4}{3}\pi r^3 \left[p_{vap} \ln \frac{p_{vap}}{p_e} - \left(p_{vap} - p \right) \right] + 4\pi r^2 \sigma \tag{1.7}$$

で与えられる. なお, p_e は臨界核内の圧力である. この式の Tayler 展開から

$$\Delta A \approx \frac{4}{3}\pi r_e^2 - 4\pi (r - r_e)^2 B \tag{1.8}$$

$$B = 1 - \frac{1}{3} \left(1 - \frac{p}{p_e} \right) \approx \frac{2}{3} \tag{1.9}$$

となる.なお r_e は臨界半径で,

$$r_e = \frac{p_e - p}{2\sigma} \tag{1.10}$$

である . (1.8)式を(1.6)式に代入することにより核生成速度

$$J = N \sqrt{\frac{2\sigma}{\pi mB}} \exp\left[\frac{-16\pi\sigma^3}{3k_B T (\eta p_{sat} - p)^2}\right]$$
(1.11)

$$\eta = \exp \frac{v_{liq}(p - p_{sat})}{RT} \tag{1.12}$$

が得られる.

(c) 固体壁面での不均質気泡核生成(1)

次に , より工学的に重要であると考えられる固体壁面での不均質核生成について考える . 固体壁面に接触している気泡の体積 V , 気液界面の面積 a_{lv} , および固気界面の面積 a_{sv} は接触角を θ とすると ,

$$V = \frac{\pi r^3}{3} \left(2 + 3\cos\theta - \cos^3\theta \right) \tag{1.13}$$

$$a_{t_0} = 2\pi r^2 (1 + \cos \theta) \tag{1.14}$$

$$a_{sv} = \pi r^2 \left(1 - \cos^2 \theta \right) \tag{1.15}$$

で与えられる.これと Young の式

$$\sigma_{l_1} \cos \theta = \sigma_{c_1} - \sigma_{c_2} \tag{1.16}$$

を用いて,気泡生成に必要な最小エネルギー ΔA は,

$$\Delta A = \left\{ \frac{4}{3} \pi r^{3} \left[p_{vap} \ln \frac{p_{vap}}{p_{e}} - (p_{vap} - p) \right] + 4\pi r^{2} \sigma_{lv} \right\} f$$
(1.17)

$$f = \frac{1}{4} \left(2 + 3\cos\theta - \cos^3\theta \right) \tag{1.18}$$

と表すことができる.後は均質蒸気核生成の場合と同様にして,

$$J = N^{\frac{2}{3}} S \sqrt{\frac{2\sigma_{lv}}{\pi mBf}} \exp \left[\frac{-16\pi\sigma_{lv}^{3} f}{3k_{B}T(\eta p_{vet} - p)^{2}} \right]$$
(1.19)

$$S = \frac{1 + \cos \theta}{2} \tag{1.20}$$

と核生成速度が得られる.

1.2 研究の目的

以上のように,気泡核生成機構についての理論はある程度確立しているが,実験的な研究では 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が容易ではなく, 理論と直接比較することが困難である.

一方近年,蒸発や凝縮などの相変化を伴う伝熱現象を分子シミュレーションで取り扱う研究が盛んになってきている.しかし気泡核生成については,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シミュレーション(3,4)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と考えられ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を行った.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(5.6)で得られている結果との比較を行った.

2.1 分子間ポテンシャル

本研究では, Fig. 2.1に示すように,上下面を 3 層の固体壁面で挟まれ,他の 4 方の側面を周期境界条件とした液体を考える.分子動力学法を用いてこの系を計算する上で,液体分子間,固体壁面分子間,液体分子 - 固体壁面分子間の 3 種類の分子間ポテンシャルを定める必要がある.ここでは,それぞれの分子間ポテンシャルについて述べる.

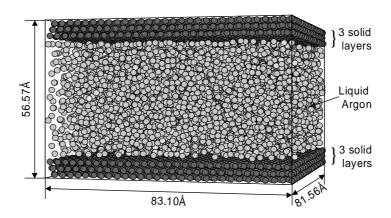


Fig. 2.1 A snapshot of argon between parallel solid surfaces.

2.1.1 液体分子間ポテンシャル

液体分子の分子間相互作用は,non-polar 分子のポテンシャルとして広く用いられている Lennard-Jones ポテンシャルで表現した.Lennard-Jones ポテンシャルは,分子間距離 r の一価関数 として以下のように表せる.

$$\phi(r) = 4\varepsilon \left\{ \left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^{6} \right\}$$
 (2.1)

 ε はエネルギーのパラメータで ,ポテンシャルの谷の深さを , σ は長さのパラメータで ,見かけの分子径を表す . Fig. 2.2にその概形を示す . Lennard-Jones粒子系では , ε , σ と分子の質量 m ですべての変数を無次元化することができ ,それによって物質によらない ,一般性のある系を記述することが可能だが ,ここでは物理的な理解のために液体をアルゴンと仮定し ,Lennard-Jones ポテンシャルのパラメータとしては ,気体の第二ビリアル定数の実験値から決められた値 , $\varepsilon_{AR}=1.67\times10^{-21}\,\mathrm{J}$,及び $\sigma_{AR}=3.40\,\mathrm{Å}$ を使い ,分子質量は $m_{AR}=6.63\times10^{-26}\,\mathrm{kg}$ とした .

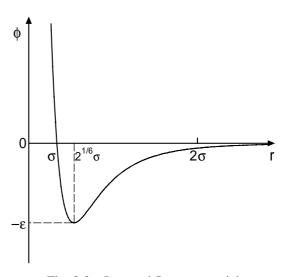


Fig. 2.2 Lennard-Jones potential

2.1.2 固体壁面分子間ポテンシャル

固体壁面分子は振動範囲が極めて小さいため,最近接分子との相互作用のみを考慮したバネマス分子として表現できる.すなわち固体壁面分子間相互作用は,バネ定数をk,固体結晶における最近接分子間距離を r_0 として,

$$\phi(r) = \frac{1}{2}k(r - r_0)^2 \tag{2.2}$$

という Harmonic ポテンシャルで記述できる .なお本研究では ,白金を想定して 質量 $m_S=3.24\times10^{-24}$ kg , k=46.8 N/m , $r_0=2.77$ Å とした .

2.1.3 液体分子 - 固体壁面分子間ポテンシャル

液体分子であるアルゴンと固体壁面分子との相互作用も ,Lennard-Jones ポテンシャルで表現した . 固体壁面上の液滴の分子動力学シミュレーション $^{(5,6)}$ によって , このポテンシャルのパラメータによって固体壁面のぬれやすさが変化することが分かっている . そこで , 距離のパラメータ σ_{INT} は 3.085 Å で一定とし , エネルギーのパラメータ ε_{INT} については上面は一定とし , 下面はよりぬれにくくなるように , 上面より小さな値で変化させた (Table 2.1参照) .

	Controlled	\mathcal{E}_{INT} of top	\mathcal{E}_{INT} of bottom
Label	temperature	surface	surface
	$T_{C}(\mathbf{K})$	$(\times 10^{-21} \text{J})$	$(\times 10^{-21} \text{J})$
E2	100	1.009	0.527
E3	100	1.009	0.688
E4	100	1.009	0.848
E5	100	1.009	1.009
P2	110	0.894	0.467
P3	110	0.894	0.610
P4	110	0.894	0.752
P5	110	0.894	0.894

Table 2.1 Calculation Conditions.

2.2 カットオフ

Lennard-Jones ポテンシャルは分子間距離の 6 乗に反比例する .また一般に等方的な系では 1 つの分子に対して距離 r? r+dr の球殻の内部に存在する分子の数は r の 2 乗に比例する . そのため Lennard-Jones ポテンシャルによる力の和は距離の増加にともなって収束する . そこで実際の計算では Lennard-Jones ポテンシャルに関して , あるカットオフ距離 r_c で計算をうち切り , 計算負荷を軽減した . しかし単純にうち切るのみでは r_c の位置でポテンシャルが不連続となり , エネルギー保存が成り立たなくなる . そこで r_c の位置で値が 0 となるようにシフトさせたポテンシャルがしばしば用いられる $^{(7)}$.

$$\phi_{S}(r) = 4\varepsilon \left[\left\{ \left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^{6} \right\} - \left\{ \left(\frac{\sigma}{r_{c}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{c}} \right)^{6} \right\} \right]$$
(2.3)

しかしこのポテンシャルでは , r_c の位置で力が不連続となってしまう . そこで本研究では , r_c の位置で微分の値も 0 となるようなポテンシャル $^{(8)}$

$$\phi_{SF}(r) = 4\varepsilon \left[\left\{ \left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^{6} \right\} + \left\{ 6 \left(\frac{\sigma}{r_{c}} \right)^{12} - 3 \left(\frac{\sigma}{r_{c}} \right)^{6} \right\} \left(\frac{r}{r_{c}} \right)^{2} - \left\{ 7 \left(\frac{\sigma}{r_{c}} \right)^{12} - 4 \left(\frac{\sigma}{r_{c}} \right)^{6} \right\} \right]$$
(2.4)

$$\frac{d\phi_{SF}(r)}{dr} = -24\varepsilon \left[\left\{ 2\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^{6} \right\} \frac{1}{r} + \left\{ 2\left(\frac{\sigma}{r_{c}}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{c}}\right)^{6} \right\} \frac{r}{r_{c}^{2}} \right]$$
(2.5)

を使用した.

一般にカットオフ距離 r_c の値としては , 2.5σ から 5.5σ 程度が用いられることが多いが , 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 $^{(9)}$. 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分かった . そこで本研究では , 現実的に計算時間との兼ね合いで妥協できる値として $r_c=3.5\sigma$ を採用した .

13

2.3 数值積分法(10)

2.3.1 Verlet 法

分子を古典力学の Newton の運動方程式に従う質点であるとみなせるとする.このとき分子 iの運動は,位置 x_i に関する微分方程式

$$\boldsymbol{F}_{i} = m_{i} \frac{d^{2} \boldsymbol{x}_{i}}{dt^{2}} \tag{2.6}$$

で表される.ここで F_i は分子 i に働く分子間力の総和であり, m_i は分子の質量である.分子動力学法ではこの運動方程式を数値積分することにより,分子 i の時刻 t における位置 $x_i(t)$ を計算する.微小時間 Δt について x_i を 2 時の項まで Taylor 展開すると,

$$\boldsymbol{x}_{i}(t+\Delta t) = \boldsymbol{x}_{i}(t) + \Delta t \frac{d\boldsymbol{x}_{i}(t)}{dt} + \frac{\Delta t^{2}}{2} \frac{d^{2}\boldsymbol{x}_{i}(t)}{dt^{2}} = \boldsymbol{x}_{i}(t) + \Delta t \boldsymbol{v}_{i}(t) + \frac{\Delta t^{2}}{2} \frac{\boldsymbol{F}_{i}(t)}{m_{i}}$$

$$(2.7)$$

$$\boldsymbol{x}_{i}(t - \Delta t) = \boldsymbol{x}_{i}(t) - \Delta t \frac{d\boldsymbol{x}_{i}(t)}{dt} + \frac{\Delta t^{2}}{2} \frac{d^{2}\boldsymbol{x}_{i}(t)}{dt^{2}} = \boldsymbol{x}_{i}(t) - \Delta t \boldsymbol{v}_{i}(t) + \frac{\Delta t^{2}}{2} \frac{\boldsymbol{F}_{i}(t)}{m_{i}}$$

$$(2.8)$$

ここで, v_i は分子iの速度である.両式の和と差から,

$$\mathbf{x}_{i}(t+\Delta t) = 2\mathbf{x}_{i}(t) - \mathbf{x}_{i}(t-\Delta t) + (\Delta t)^{2} \frac{\mathbf{F}_{i}(t)}{m_{i}}$$
(2.9)

$$\mathbf{v}_{i}(t) = \frac{1}{2\Delta t} \left\{ \mathbf{x}_{i}(t + \Delta t) - \mathbf{x}_{i}(t - \Delta t) \right\}$$
(2.10)

が導かれる.これが Verlet 法である.

しかしこの方法では,(2.9)式において二つの大きな項($O(\Delta t^0)$)の差に,小さな項($O(\Delta t^0)$)を加えるため,誤差が大きい.そこで本研究では,速度を

$$\mathbf{v}_{i}\left(t + \frac{\Delta t}{2}\right) = \mathbf{v}_{i}\left(t - \frac{\Delta t}{2}\right) + \Delta t \frac{\mathbf{F}_{i}(t)}{m_{i}} \tag{2.11}$$

から求め,位置を

$$\boldsymbol{x}_{i}(t+\Delta t) = \boldsymbol{x}_{i}(t) + \Delta t \boldsymbol{v}_{i}\left(t + \frac{\Delta t}{2}\right) \tag{2.12}$$

から求める方法を使用した.この方法を蛙跳び法(leap-frog method)と呼び, Verlet 法と特に区別する場合もある.(2.11)式において,

$$\mathbf{v}_{i}\left(t - \frac{\Delta t}{2}\right) = \frac{1}{\Delta t} \left\{\mathbf{x}_{i}(t) - \mathbf{x}_{i}(t - \Delta t)\right\}$$
(2.13)

と置けば (2.9)式が導出されることから,蛙跳び法と Verlet 法は本質的に同じであることが分かる.

2.3.2 時間刻み

差分化による誤差には局所誤差と累積誤差の二種類がある.局所誤差は1ステップの計算過程で生じる差分化に伴う誤差であり,時間刻み Δt が小さいほど小さくなる.一方,累積誤差はこの局所誤差が全積分区間で累積されたもので,全ステップ数 $\propto 1/\Delta t$ が大きいほどこの誤差は増える.したがって Δt は小さければよいというものでもない.また,物理的な観点からも Δt の大きさを考える必要がある.

(a) Lennard-Jones ポテンシャル系の評価

Lennard-Jones ポテンシャルのように 2 分子間の距離 r に対してポテンシャルが r/σ の関数で表現される場合 , 運動方程式を無次元化することにより時間刻み Δt についての基準が得られる . 一般にポテンシャルが $\varepsilon \cdot \phi(r/\sigma)$ で表される場合 , 一次元の運動方程式は ,

$$-\varepsilon \frac{\partial \phi(r/\sigma)}{\partial r} = m \frac{d^2 r}{dt^2} \tag{2.14}$$

となる.ここで無次元距離 $r'=r/\sigma$, 無次元時間 $t'=t/\tau$ を用いると ,

$$-\frac{\partial \phi(r')}{\partial r'} = \frac{m\sigma^2}{\varepsilon \tau^2} \frac{d^2 r'}{dt'^2} \tag{2.15}$$

となる.ここで両辺の微分項を1としてオーダを比較すると,

$$\frac{m\sigma^2}{\varepsilon\tau^2} = 1\tag{2.16}$$

となるので,

$$\tau = \sqrt{\frac{m\sigma^2}{\varepsilon}} \tag{2.17}$$

として時間スケールau が求まる.このau は r'=1 となるのに要する時間のオーダであるので,時間 刻み Δt はau に対して差分誤差が出ない程度のオーダに設定する必要がある.本研究のアルゴンの パラメータでは $au_{AR}=2.1 imes10^{-12}~\mathrm{s}$ である.従って $\Delta t_{AR}=1.0 imes10^{-14}~\mathrm{s}$ 程度の値であればよい.

(b) Harmonic ポテンシャル系の評価

Harmonic ポテンシャルの極小点での二階微分の値が, Lennard-Jones ポテンシャルのそれと一致するとすると,

$$k = \left(\frac{d^2 \phi_{L-J}(r)}{dr^2}\right)_{r = \sqrt[6]{2}\sigma_S} = \frac{72\varepsilon_S}{\sqrt[3]{2}\sigma_S^2}$$
(2.18)

となる.これと(2.17)式より,

$$\tau_{\scriptscriptstyle S} = \sqrt{\frac{72m_{\scriptscriptstyle S}}{\sqrt[3]{2k}}} \tag{2.19}$$

となり, 本研究のパラメータを代入すると, $\tau_s = 6.3 \times 10^{-13} \text{ s}$ である.従って $\Delta t_s = 5.0 \times 10^{-15} \text{ s}$ とする.

2.3.3 Multiple time step 法

前述の時間刻みの考察によると Lennard-Jones 系であるアルゴン分子の時間刻みは, Harmonic 系である固体壁面分子の時間刻みの 2 倍であり, 固体壁面分子の時間刻みでアルゴン分子の作用 を計算するのは、計算時間上好ましくない、そこでアルゴン分子の作用と固体壁面分子の作用を 異なる時間刻みで計算する以下のような差分展開を行った.

$$v_{S}\left(t - \frac{\Delta t_{S}}{2}\right) = v_{S}\left(t - \frac{\Delta t_{S}}{2}\right) + \Delta t_{AR} \frac{F_{S,AR}(t)}{m_{S}}$$

$$v_{AR}\left(t + \frac{\Delta t_{AR}}{2}\right) = v_{AR}\left(t - \frac{\Delta t_{AR}}{2}\right) + \Delta t_{AR} \frac{F_{AR}(t) + F_{AR,S}(t)}{m_{AR}}$$

$$x_{AR}(t + \Delta t_{AR}) = x_{AR}(t) + \Delta t_{AR} v_{AR}\left(t + \frac{\Delta t_{AR}}{2}\right)$$

$$2 \text{ steps} \qquad v_{S}\left(t + \frac{\Delta t_{S}}{2}\right) = v_{S}\left(t - \frac{\Delta t_{S}}{2}\right) + \Delta t_{S} \frac{F_{S}(t)}{m_{S}}$$

$$x_{S}(t + \Delta t_{S}) = x_{S}(t) + \Delta t_{S} v_{S}\left(t + \frac{\Delta t_{S}}{2}\right)$$

$$(2.22)$$

$$\mathbf{v}_{AR}\left(t + \frac{\Delta t_{AR}}{2}\right) = \mathbf{v}_{AR}\left(t - \frac{\Delta t_{AR}}{2}\right) + \Delta t_{AR} \frac{\mathbf{F}_{AR}(t) + \mathbf{F}_{AR,S}(t)}{m_{AR}}$$
(2.21)

$$\boldsymbol{x}_{AR}(t + \Delta t_{AR}) = \boldsymbol{x}_{AR}(t) + \Delta t_{AR} \boldsymbol{v}_{AR} \left(t + \frac{\Delta t_{AR}}{2} \right)$$
 (2.22)

- 2 steps
$$v_s \left(t + \frac{\Delta t_s}{2} \right) = v_s \left(t - \frac{\Delta t_s}{2} \right) + \Delta t_s \frac{F_s(t)}{m_s}$$
 (2.23)

2.4 周期境界条件

物質の諸性質を考えるとき,通常のマクロな性質を持つ物質には 10²³ 個程度の分子が含まれることになるが,計算機でこれらすべてを取り扱うのは実現的でない.そこで,一部の分子を取り出してきて立方体の計算領域(基本セル)の中に配置するが,ここで境界条件を設定する必要がある.一般に物質は表面付近と内部とでは異なる性質を示すため,表面の影響のない内部の状態(バルク状態)をシミュレートしようとすると,表面の影響を無視できる程度の多数の分子を用いたマクロな系を構成し,その内部に関して性質を調べなければならない.しかし周期境界条件を用いることにより,表面の影響のない内部の状態をマクロな系に比べて圧倒的に少ない分子数で表現できる.

周期境界条件では,基本セルの周りすべてに基本セルと全く同じ運動をするイメージセルを配置する.(Fig. 2.3は,二次元平面内の場合を表す.)基本セル内から飛び出した分子は反対側の壁から同じ速度で入ってくる.また,基本セル内の分子には基本セル内だけではなくイメージセルの分子からの力の寄与も加え合わせる.このような境界条件を課すと計算領域が無限に並ぶことになり,これによって表面の存在しないバルクの状態が再現できたといえる.

実際の計算においては,計算時間の短縮,空間等方性の実現のため,分子に加わる力を計算する際,分子間距離rがカットオフ距離r。より離れた分子からの力の寄与は無視する.

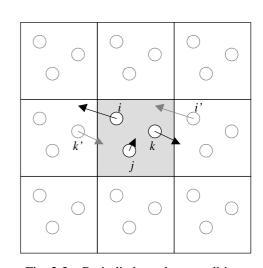


Fig. 2.3 Periodic boundary condition.

ここまでが周期境界条件の一般的な内容である.これに対し,本研究では鉛直方向には周期境界を設けず,上下面には固体壁面を配置した.

2.5 初期条件

初期配置としては ,83.10×81.56×56.57 ų(T_C = 100 K)または 83.10×81.56×58.57 ų(T_C = 110 K) 計算領域の上下に固体壁面分子を ,最も面密度が高くなるように fcc <111> 面の形状に ,最近接分子間距離 T_0 = 2.77 Å で 3 層 (1 層 1020 個)配置し ,上下の固体壁面間にアルゴン分子 5488 個を fcc 構造で配置した . (Fig. 2.4)

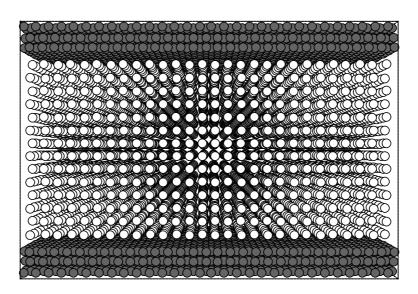


Fig. 2.4 Initial configration.

各分子の初速度の方向は乱数で決定し,大きさは設定温度 T_c を使って,

$$v = \sqrt{\frac{3k_B T_C}{m}} \tag{2.26}$$

で与え,全体としての並進運動量が0となるように,速度の修正を行った.

18

2.6 温度制御

2.6.1 スケーリングによる温度制御

分子動力学法の計算では系は力学系として保存されるため,数値計算の誤差がなければ系の全体のエネルギーは一定に保たれる.従って,系の全運動エネルギーの平均として計算される温度は,全ポテンシャルエネルギーの変動に影響される.初期配置で分子はポテンシャルエネルギーが低い状態におかれていたため,計算開始直後にポテンシャルが急激に高くなる.もし温度制御を行わなければ,運動エネルギーが急激に下がり,温度も目標値から大きく離れてしまう.そこで,設定温度を T_C ,温度Tをとすると,各分子の速度を

$$v' = v \sqrt{\frac{T}{T_C}} \tag{2.27}$$

と ν から ν へ補正することで,設定温度を保つようにする.この補正を行っている間は系の全体エネルギーは保存されない.本研究では,計算開始から系の温度が落ち着くまでの $100~{
m ps}$ の間,この制御を行った.

2.6.2 phantom 分子による温度制御(11,12)

本研究は壁面上での核生成を取り扱うため、壁面分子の運動、および壁面での熱の授受が極めて重要になると考えられる。上記に挙げたスケーリングによる温度制御では、分子の速度に直接手を加えてしまうため、分子の運動、熱の伝達を正確に取り扱うことができない。そこで最も外側の3層目の壁面分子に温度一定のボルツマン分布に従う phantom 分子を配置し、4層目以降に白金の phonon の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した。Fig. 2.5はこの様子を2次元で模式的に示したものである。

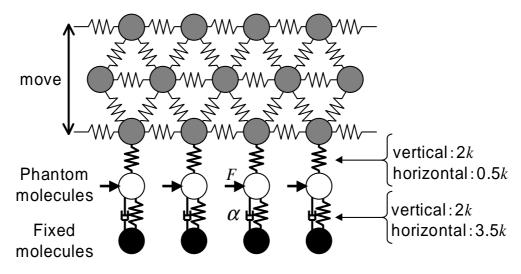


Fig. 2.5 Temperature control of solid surface with phantom method.

19

また, ρ phantom 分子と固定分子との間にはダンパーも取り付ける.その減衰定数 α はデバイ周波数 ω p を用いて,

$$\alpha = m_S \frac{\pi}{6} \omega_D \tag{2.28}$$

で与えられる.白金のパラメータを用いると, $\alpha=5.18\times10^{-12}~{
m kg/s}$ となる.このダンパーによって phonon の伝播速度で出ていく熱エネルギーを表現する.

さらに phantom 分子には標準偏差

$$\sigma_F = \sqrt{\frac{2\alpha k_B T_C}{\Delta t_S}} \tag{2.29}$$

の正規分布に従うランダムな力 F を差分の時間刻み Δt_s 毎に 3 方向からそれぞれ与える .この加振力 F によって与えられるエネルギーの期待値が ,ちょうど温度 T_c の時にダンパーで奪われるエネルギーに相当し ,一定温度 T_c の熱浴から入ってくるエネルギーを表現する .

第3章 結果と考察

3.1 気泡生成

まず,計算開始直後の 100 ps の間,設定温度 T_c 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 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,系の体積を拡げていくと,ある時点で気泡が発生しその後成長していく.E3 における様子をFig. 3.1に示す.なお上側は分子全体を示したもので,下側は気泡の中心付近 10 Å をスライスして示したものである.

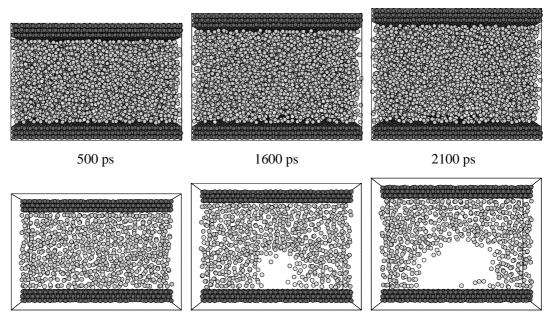


Fig. 3.1 Snapshots of bubble formation for E3.

Fig. 3.1 からもおおよその気泡生成の様子は分かるが、より詳細に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 間隔の格子点をとり、各時間においてその格子点から $1.2~\sigma_{AR}$ の距離に分子が存在しない点を表した.その例をFig. 3.2(b)に示す.気泡の中心部分を可視化した Sliced View(Fig. 3.2(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.

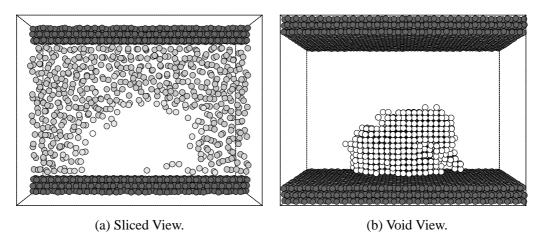


Fig. 3.2 Snapshots of a vapor bubble at 2100 ps for E3.

以下Fig. 3.3からFig. 3.6にかけて設定温度 $T_C = 100~\mathrm{K}$ の計算条件 (E2 から E5) における気泡核生成に至るまでの空洞パターンの様子を示す.

まず,比較的ぬれにくい面である E2 における気泡核生成に至るまでの様子 (Fig. 3.3) であるが,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,徐々に出現する気泡のサイズが大きくなっていく.そして格子点の数で 100 個程度の大きさ(等価半径約 10 Å)に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へと成長していく様子が観察できる.

一方,比較的ぬれやすい面である E4 (Fig. 3.5) においては,E2 では下壁面近傍にのみ空洞が出現していたのに対して,液体中にも空洞が出現している様子が観察される.また,Fig. 3.5(a)からFig. 3.5(b)までは大きな空洞は出現せず,Fig. 3.5(j)である程度の大きさの空洞が出現した後,急激に大きくなっている.

さらにぬれやすい面 E5 (Fig. 3.6) においては , 気泡発生までの様子は E4 とあまり変化はないが , E2 から E4 と異なり , 液体中で発泡している様子が分かる .

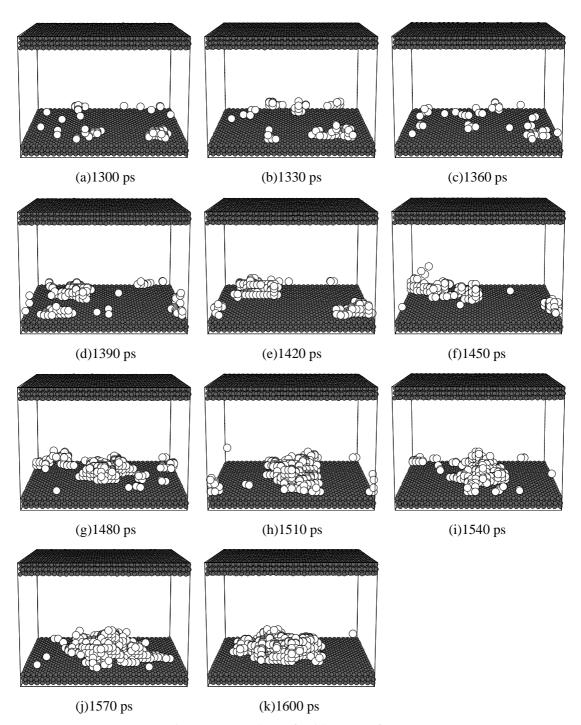


Fig. 3.3 Snapshots of void patterns for E2.

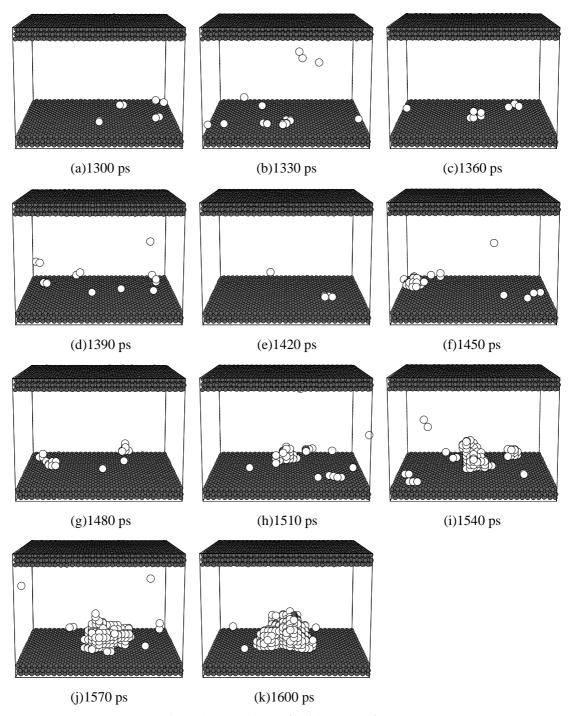


Fig. 3.4 Snapshots of void patterns for E3.

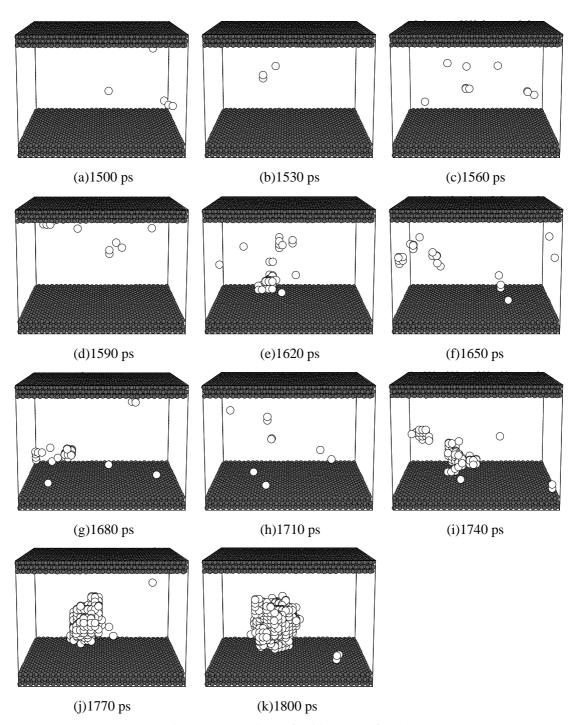


Fig. 3.5 Snapshots of void patterns for E4.

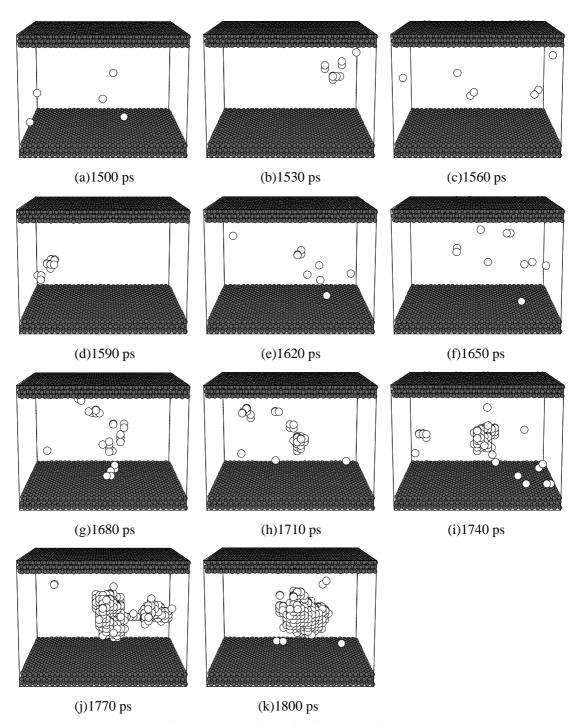


Fig. 3.6 Snapshots of void patterns for E5.

各計算(E2 から E4)における圧力と最大空洞に含まれる格子点の数(Bubble Size),及び E3における温度のの時間変化をFig. 3.7に示す.ここで二つの圧力を定義した.一つは実際に固体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の式

$$p = \frac{Nk_B T}{V} - \frac{1}{3V} \sum_{i \in V} \overline{x^i \cdot \nabla_i \phi}$$
 (3.1)

で計算された圧力である(付録 A.1 参照).まず温度についてであるが,多少の変動はあるものの壁面における phantom 分子による温度制御の効果によりほぼ一定に保たれている.一方圧力は,系の拡張を始めると徐々に下がり始め,あるところで最低値を示す.この圧力が最低値を示した後に Bubble Size が大きくなり始めているのが分かる.そして気泡の成長とともに液体の張力が緩和され,圧力は回復していく.また,ぬれにくい面 E2 では徐々に Bubble Size が大きくなっているが,壁面がぬれやすくなるほど,急激に Bubble Size が大きくなっている様子が分かる.

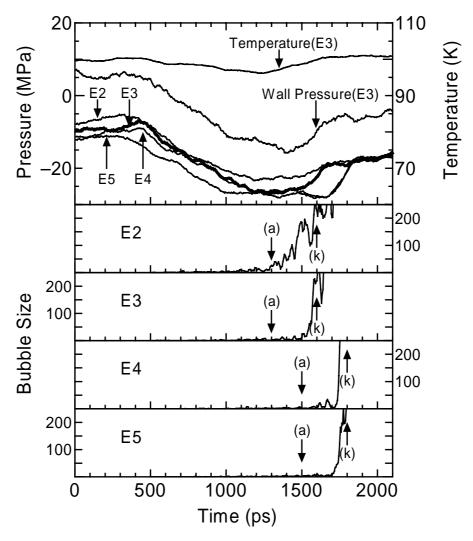


Fig. 3.7 Pressure, temperature and bubble size variations for $T_c = 100 \text{ K}$.

次に E3 における圧力と温度の変化,および各計算において最低圧力を記録した点を Lennard-Jones 流体の状態方程式 $^{(13)}$ から計算された Spinodal 曲線とともにに示す.Spinodal 曲線の下側の曲線は液体の熱力学的過熱限界を示しており,液体は相変化なしにこの曲線を下に越えることはできないとされている. \times 印は Kinjo らによる均質気泡核生成の分子動力学法シミュレーションの結果 $^{(3)}$ である. ε_{INT} が大きくなるほど,液体は Spinodal 曲線に近い点まで大きな過熱度(あるいは張力)に耐えている様子が分かる.逆に言えば, ε_{INT} が大きくなるほど発泡するまでに大きな過熱度が必要となっている.これは, ε_{INT} が大きくなって壁面がぬれやすくなるほど,固液界面から固気界面を形成するのに大きなエネルギーが必要となるため,気泡が発生しにくくなるためと考えられる.

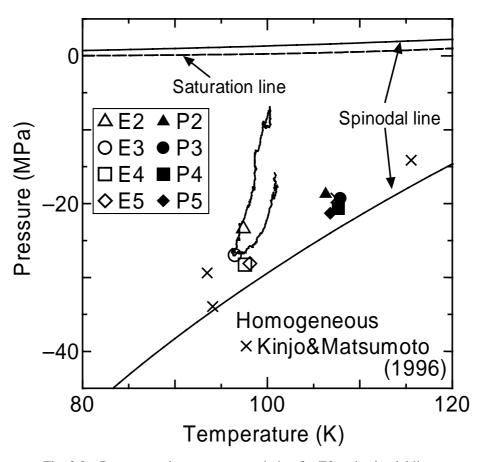


Fig. 3.8 Pressure and temperature variation for E3 and spinodal line.

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 500 ps 計算した.そして気泡の中心を通る鉛直な直線を軸とした円筒形の平均を取ることにより,二次元密度分布(Fig. 3.9), および二次元ポテンシャル分布(Fig. 3.10)を求めた.

Fig. 3.9の二次元密度分布から,上壁面近傍では際だった層状密度分布となり,下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,下壁面近傍での液体部分の第一層,第二層部分を除くと,気泡の形が球形の一部とみなせることが分かる.さらにパラメータによる気泡の形状の違いを見てみると, ε_{INT} が大きくなるに従い気泡が下壁面から離れていき,E5 では完全に壁面から離れて液体中に存在していることが分かる .Fig. 3.10の二次元ポテンシャル分布においても全く同様の傾向となっている.

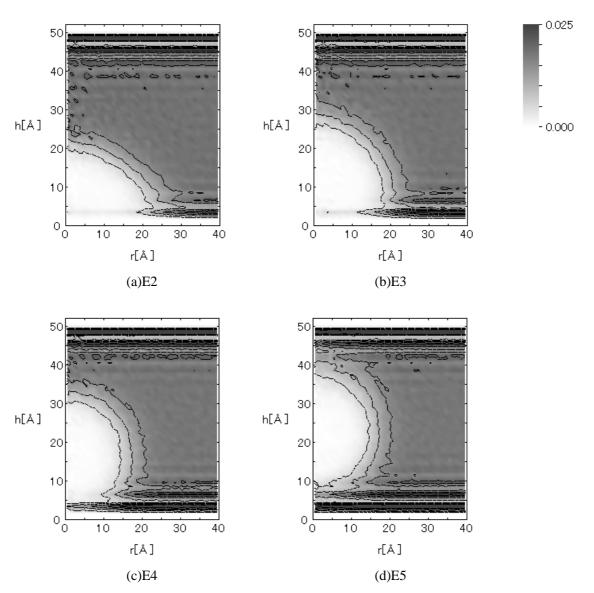


Fig. 3.9 Two-dimensional density distributions.

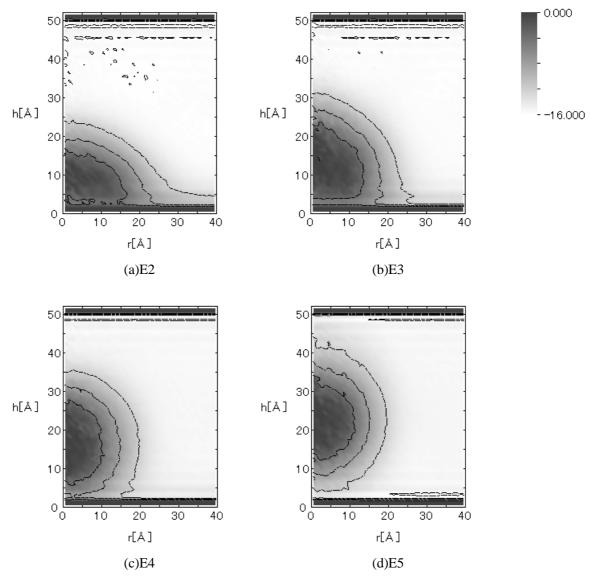


Fig. 3.10 Two-dimensional potential distributions.

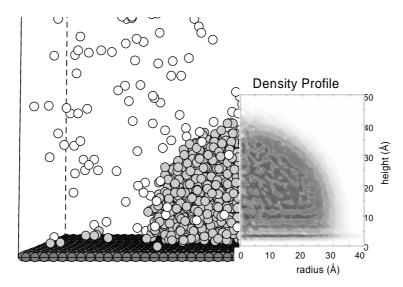


Fig. 3.11 Snapshot compared with two-dimensional density distribution for a droplet on a solid surface.

気泡が球形となっていることから,固体壁面に接触する液滴のシミュレーション $^{(5,6)}$ (Fig. 3.11)と同様に,密度分布,ポテンシャル分布の気液の中間に相当する等高線に円を最小二乗法でフィットさせ,その円と最も内側の固体壁面分子層の平均位置から見かけの接触角 θ_{DNS} , θ_{POT} を求めた.Fig. 3.12は,横軸に平均壁面ポテンシャル(付録 A.2 参照)の深さ $\varepsilon^*_{SURF} = \varepsilon_{SURF} / \varepsilon_{AR}$ をとり,縦軸に接触角を $\cos\theta$ で表したグラフである.×印は液滴のシミュレーションの結果 $^{(5,6)}$ であり,実線はそれにフィットする直線である.本研究の気泡シミュレーションの結果は,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.

また, E5 および P5 に関しては,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していないものの,時間変化を観察すると,明らかに下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 $\cos\theta$ を求めたところ,同じ直線の延長上に乗ることが分かった.つまり,接触はしていないものの,壁面の影響を強く受けているということが分かる.

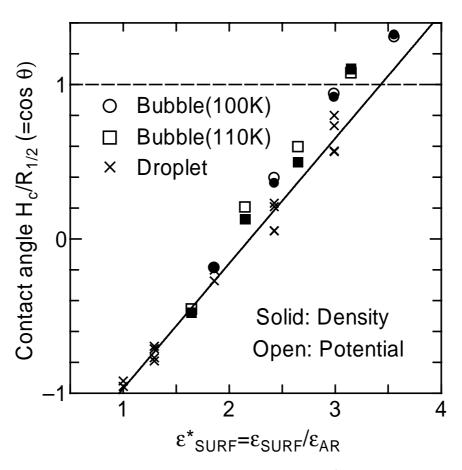


Fig. 3.12 Contact angle correlated with ε^*_{SURF} .

3.3 核生成理論との比較

固体壁面上における不均質気泡核生成理論(1)によると,核生成速度 J は

$$J = N^{\frac{2}{3}} S \sqrt{\frac{2\sigma_{lv}}{\pi nBf}} \exp \left[\frac{-16\pi\sigma_{lv}^{3} f}{3k_{B}T(\eta p_{sat} - p)^{2}} \right]$$
(3.2)

$$S = \frac{1 + \cos \theta}{2} \tag{3.3}$$

$$B = 1 - \frac{1}{3} \left(1 - \frac{p}{p_e} \right) \approx \frac{2}{3} \tag{3.4}$$

$$f = \frac{1}{4} \left(2 + 3\cos\theta - \cos^3\theta \right) \tag{3.5}$$

$$\eta = \exp \frac{v_{liq}(p - p_{sat})}{RT} \tag{3.6}$$

で与えられる.本研究の E2 における液体数密度 N , 温度 T , 接触角 θ , およびアルゴンの物性値表における表面張力 σ_{lv} ,飽和圧力 p_{sat} を代入して圧力p と核生成速度 J の関係を求めたのが Fig. 3.13 である .圧力が下がっていくと急激に核生成速度が大きくなっていく .本研究における E2 において気泡が発生する時点での圧力はおよそ-22 Mpa であり , これに対応する核生成速度はおよそ 4×10^{24} $1/\text{m}^2\text{s}$ となる .

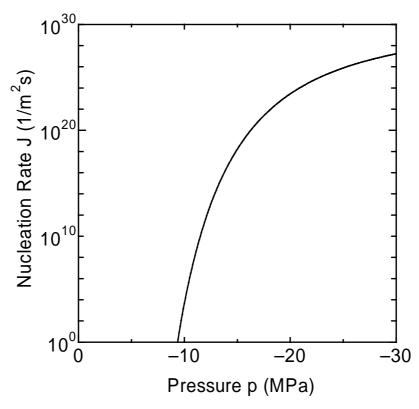


Fig. 3.13 Nucleation rate from heterogeneous bubble nucleation theory.

核生成速度は一定温度,一定圧力,一定密度における値であるため,シミュレーションにおける核生成速度を見積もるために,E2 において系の拡張を途中(1400 ps)で止めて体積一定の条件で計算を行った.Fig. 3.14にそのときの温度,圧力,Bubble Size の時間変化を示す.一回成長した気泡が,圧力の回復によってつぶされ,再び気泡が発生している様子が分かる.この気泡が消滅して再び発生するまでの時間間隔はおよそ 500 ps であり,この値を用いると核生成速度はおよそ3×10²⁵ 1/m²s 程度と見積もられ,理論から計算した値より 1 桁程度大きくなっている.なお,Kinjoらによる均質核生成の分子動力学法シミュレーション⁽⁴⁾ではシミュレーションの方が理論より 8 桁程度大きな結果となっている.

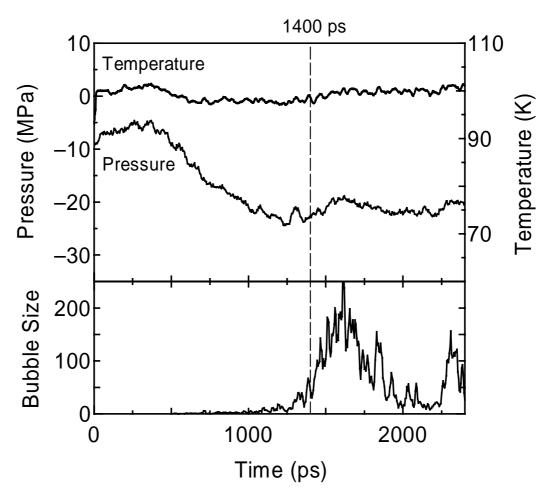


Fig. 3.14 Pressure, Temperature and bubble size variations for E2.

次に接触角 θ の変化による傾向を調べる.(3.7)の核生成理論の式において,核生成速度を $J=1\times 10^{24}$ $1/\text{m}^2\text{s}$ で一定としたときの 接触角 θ の変化に対する圧力p の変化をFig. 3.15に示す $\cos\theta$ が大きくなるほど, $J=1\times 10^{24}$ $1/\text{m}^2\text{s}$ となる圧力は下がっていく,すなわちより大きな過熱度が必要となっている.本研究の結果は, ε_{INT} が大きくなると $\cos\theta$ がおおきくなり,なおかつ発泡に必要な過熱度も大きくなっているため,理論と同様な結果となっている.

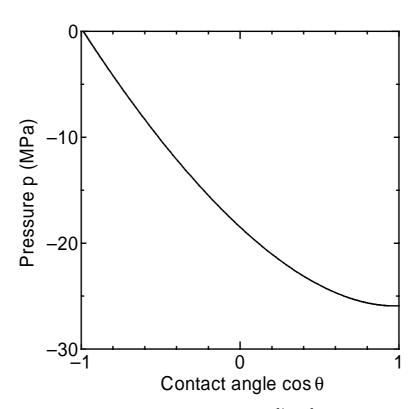


Fig. 3.15 Pressure at $J = 1 \times 10^{24} \text{ 1/m}^2\text{s}$.

第4章 結論

第 4 章 結論 36

分子動力学法によって,固体壁面での不均質気泡核生成過程のシミュレーションが可能であることを実証した.具体的には上下3層の固体壁面の間に液体分子を配置し,phantom 法を用いて壁面温度一定条件で系の体積を拡げると,液体が負の圧力となり壁面近傍で気泡が発泡した.

また,壁面分子と液体分子間のポテンシャルのパラメータを変化させることによって壁面のぬれ易さに対応した発泡に至る挙動を検討した.その結果,壁面がぬやすくなると,発泡に高い過熱度が必要となり,急激な発泡となることが分かった.これは壁面がぬれやすくなるほど,固液界面から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であると考えられる.さらにぬれやすい面になると,壁面近傍ではなく液体中で発泡し,均質気泡核生成の状態に近くなった.

平衡状態における気泡の形状は時間平均してみると球形の一部をなしていることが分かり,見かけの接触角を求めたところ,固体壁面に接触する液滴の分子動力学法シミュレーションの結果とほぼ等しくなり, $\cos\theta$ と平均壁面ポテンシャルの深さとが直線関係になることが分かった.また $\cos\theta$ が 1 を越えた領域,即ち気泡が固体壁面から離れた状態でも, $\cos\theta$ を擬似的の求めると同じ直線の延長上に乗っており,壁面の影響を受けていることが分かった.

さらに,本研究で見積もられた核生成速度は理論から計算される値よりも1桁程大きかった. また,接触角の変化に対する発泡に要する過熱度は理論と同じ傾向となった.

謝辞

本論文の作成にあたり,例えお忙しい中でも親身になって丁寧に指導をしてくださった丸山助教授に深く感謝いたします.また,研究会で的確なアドバイスをくださった庄司教授,横谷助手, 井上助手,河野助手,および分子系研究会で貴重なご意見をくださった方々に感謝します.

学部 4 年生の井上君,金君,安井君の 3 人のおかげで,研究室が明るく過ごしやすい場所となりました.さらに修士1年の井上君,渋田君はお茶やコーヒーなどの買い物等,研究室幹事としての仕事を立派にやってくれ,大変助かりました.博士3年の山口さんはいざという時に非常に頼りになるすばらしき先輩でした.学部4年の時から同じ研究室で,苦楽をともにしてきた吉田君,および庄司研の上野さん,高木さん,小林君,成瀬君にも大変お世話になりました.

みなさん本当にありがとうございました.

A.1 ビリアルの公式による圧力計算

ビリアル圧力の定式化については小竹の教科書 $^{(4)}$ に物理的な意味が明確にされている. 任意の空間 V 内に含まれる分子 i の運動は , V 内の分子による力を F_V , V 外の分子による力を F_A とすると ,

$$m^i \dot{\mathbf{v}}^i = \mathbf{F}_V^i + \mathbf{F}_A^i \tag{A.1}$$

と表される.両辺に分子 i の位置 x_i をかけて時間平均をとり,さらに V 内の分子全体の総和をとると,

$$-\sum_{i \in V} \overline{x^{i} \cdot F_{A}^{i}} = \sum_{i \in V} m^{i} \overline{v^{i} \cdot v^{i}} + \sum_{i \in V} \overline{x^{i} \cdot F_{V}^{i}}$$
(A.2)

となる. 但し, f(t)の時間平均は

$$\overline{f} = \frac{1}{2t} \int_{-t}^{t} f(\tau) d\tau \quad (t \to \infty)$$
(A.3)

と定義する .(A.2)式の左辺は V 内の分子が V 外の分子から受ける力によるものである . この力を V 内の分子について平均化し . すべて同じでかつ等方的に働くものとすると

$$-\sum_{i \in V} \overline{x^i \cdot F_A^i} = 3pV \tag{A.4}$$

とかける.また,

$$\sum_{i \in V} \frac{1}{2} m^i \overline{v^i \cdot v^i} = \frac{3}{2} N k_B T \tag{A.5}$$

$$\mathbf{F}_{V}^{i} = -\nabla_{i}\phi \tag{A.6}$$

となることから、ビリアルの圧力式

$$pV = Nk_B T - \frac{1}{3} \sum_{i \in V} \overline{x^i \cdot \nabla_i \phi}$$
 (A.7)

が導かれる。(A.7)式の右辺第二項のポテンシャルについては,V 内部の分子からの寄与のみを考慮する必要がある.このように定義される圧力は物理的に明確であるが,空間のサイズに強く依存することが知られており,二次元 Lennard-Jones 系についても,最低数百個のサイズでようやく一定に落ち着くことが知られている $^{(15)}$.

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⁽⁷⁾,(A.7)式の右辺のポテンシャルについて,周期境界を超えてイメージセル中の分子からの寄与を含めればよい.この方法関しては,領域の大きさに依存しない一定の値を得ることができるものの,本来内部分子からの寄与のみを考えるべきところを外部領

域の分子からの寄与も加えるため,物理的意味を喪失しているようではある.しかし,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,ポテンシャル項に寄与のある外部領域を考える.少なくとも Lennard-Jones ポテンシャルに関しては,積分範囲は r^2 に比例するものの,力が r^7 に比例することからこの領域は有限値に収まる.系の大きさを大きくしていくと,相対的にこの外部領域の全体に対する寄与がLに反比例して減少していき,極限を考えると,この外部領域は無視でき,内部分子のポテンシャル寄与のみで求める圧力と等しくなる.

全方位周期境界条件のシミュレーションにおいて ,二つの方法で計算した圧力をFig. A.1に示す . なお計算条件は ,密度 $\rho=1013.8~{\rm kg/m^3}$,温度 $T=150~{\rm K}$ である . 前者の方法では系が大きくなるに従って減少しているが ,後者の方法では分子数 256 個の系においても ,平均計算の時間さえ十分に取れば一定値になっている . またこれらの差は $N^{1/3}{\approx}L$ に反比例して減少している . この直線を外挿すると ,この系において数%以内の精度で ,物理的に明瞭な内部分子のポテンシャル寄与のみからマクロな圧力を計算するためには十万から百万程度の分子が必要となる .

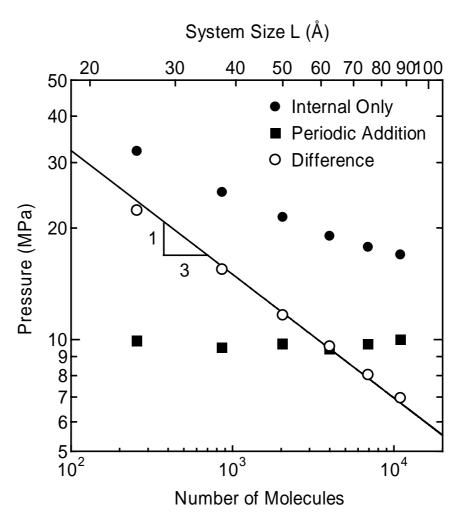


Fig. A.1 Estimation of macroscopic pressure.

本研究では、物理的意味の明らかな壁面にかかる圧力を求めるとともに、マクロな熱力学的 Spinodal 曲線との比較のため、マクロな圧力の予測として、壁の影響を受けない中央部の領域に ついて後者の方法を応用することにより、ポテンシャル項に外部分子からのポテンシャルを 1/2 加えるという方法で圧力を求めた.

また,実際の計算中ではカットオフ Lennard-Jones ポテンシャルを用いているが,圧力の計算にはカットオフしない Lennard-Jones ポテンシャルを用いた.

A.2 平均壁面ポテンシャル

壁面分子全体が作る平均的なポテンシャルとして,以下のような関数を定義する.壁面を一定面密度 ρ_s の平面と考え,Fig. A.2のように壁面からの距離zのところに1個の分子iをおいたとする.壁面分子と分子iの分子間ポテンシャルがLennard-Jonesポテンシャル $\phi(r)$ で表せるとすると,分子iが壁面から受ける全ポテンシャルは.

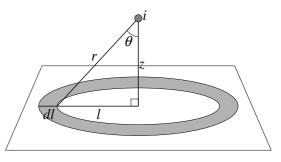


Fig. A.2 Integrated effective surface potential.

$$\Phi = \int_0^\infty (2\pi l \rho_s \phi(r)) dl$$

$$= \int_0^{\frac{\pi}{2}} 8\pi \rho_s \varepsilon_{INT} \left\{ \left(\frac{\sigma_{INT} \cos \theta}{z} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{INT} \cos \theta}{z} \right)^6 \right\} \frac{z^2 \sin \theta}{\cos^3 \theta} d\theta$$

$$= \frac{2\pi \rho_s \varepsilon_{INT}}{5} \left\{ 2 \left(\frac{\sigma_{INT}}{z} \right)^{12} - 5 \left(\frac{\sigma_{INT}}{z} \right)^6 \right\} z^2 \tag{A.8}$$

となり,壁面からの距離zのみの関数として表すことができる.この関数を平均壁面ポテンシャルと呼ぶ.固体壁面上に接触する液滴の分子動力学シミュレーション $^{(5.6)}$ によって,このポテンシャルの深さと接触角を $\cos\theta$ で表したものが直線関係になるとことが分かっている.

また,本研究で用いているカットオフ Lennard-Jones ポテンシャル $\phi_{SF}(r)$ を用いると,平均壁面 ポテンシャルは,

$$\Phi_{SF} = \frac{2\pi\rho_{S}\varepsilon_{INT}}{5} \left[\left[\left\{ 2\left(\frac{\sigma_{INT}}{z}\right)^{12} - 5\left(\frac{\sigma_{INT}}{z}\right)^{6} \right\} - 15\left\{ 2\left(\frac{\sigma_{INT}}{r_{c}}\right)^{12} - 5\left(\frac{\sigma_{INT}}{r_{c}}\right)^{6} \right\} \left(\frac{z}{r_{c}}\right)^{2} + 10\left\{ 7\left(\frac{\sigma_{INT}}{r_{c}}\right)^{12} - 4\left(\frac{\sigma_{INT}}{r_{c}}\right)^{6} \right\} \right] z^{2} - 6\left\{ 7\left(\frac{\sigma_{INT}}{r_{c}}\right)^{12} - 5\left(\frac{\sigma_{INT}}{r_{c}}\right)^{6} \right\} r_{c}^{2} \right] \tag{A.9}$$

となる. なおこれは 1 層の壁面が作るポテンシャルであり, 3 層の場合は 2 層分のポテンシャルを加える必要がある.

A.3 本文中以外の計算結果

本文中には掲載しなかった , 設定温度 $T_{C}=110~\mathrm{K}$ の各計算 (P2 から P5) における結果をいかに掲載する .

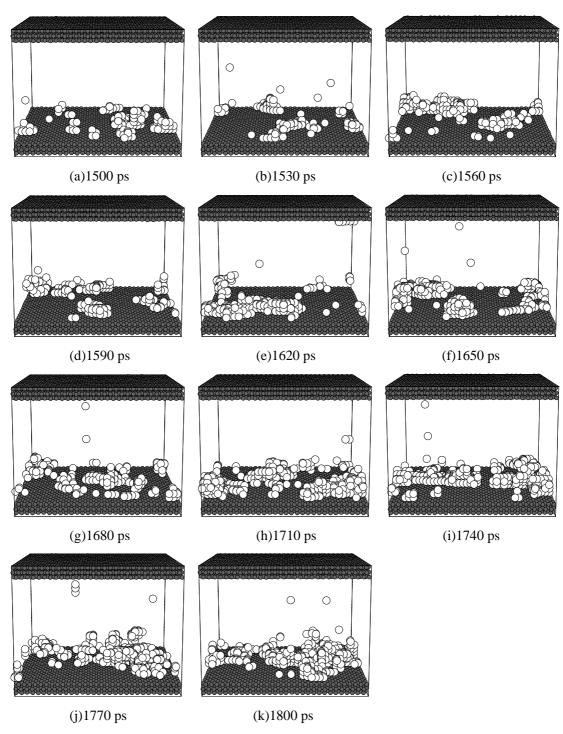


Fig. A.3 Snapshots of void patterns for P2.

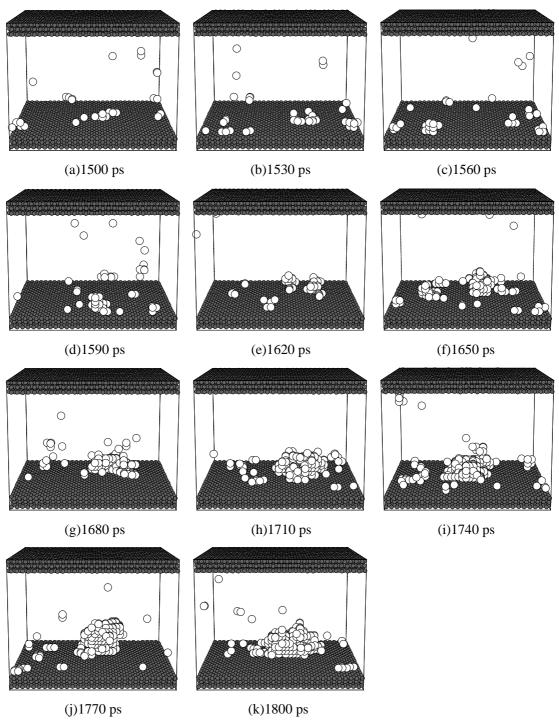


Fig. A.4 Snapshots of void patterns for P3.

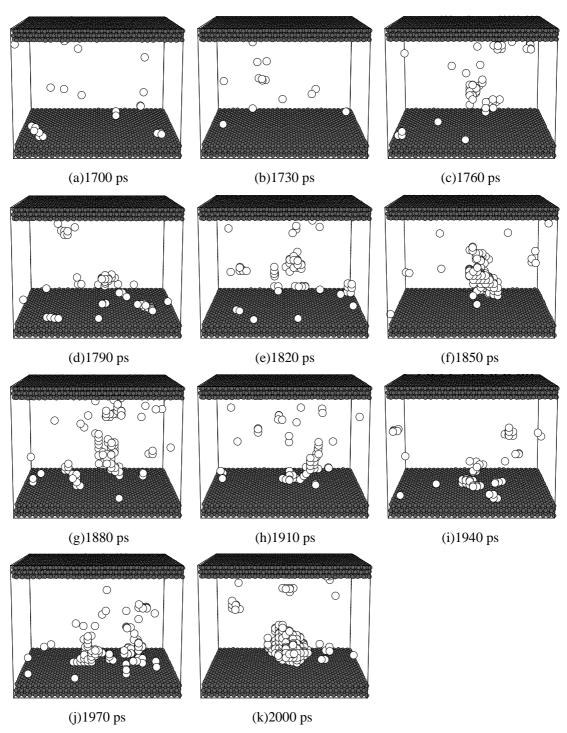


Fig. A.5 Snapshots of void patterns for P4.

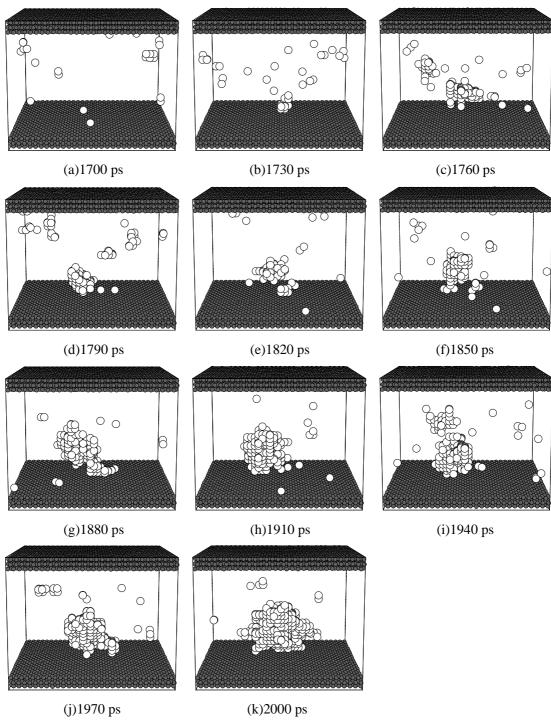


Fig. A.6 Snapshots of void patterns for P5.

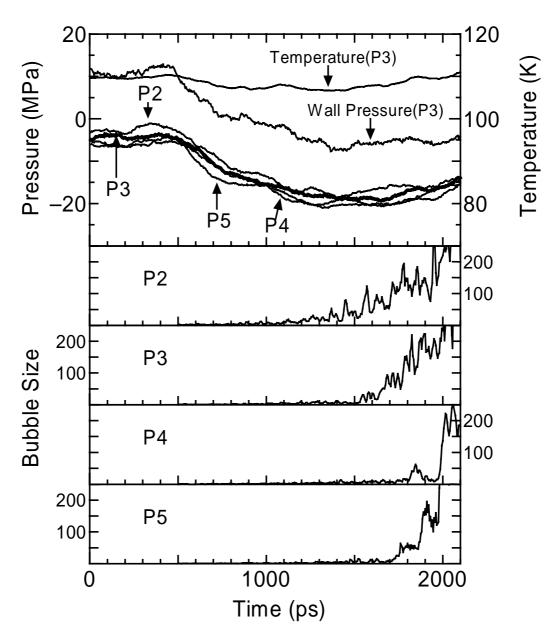


Fig. A.7 Pressure, temperature and bubble size variations for $T_C = 110$ K.

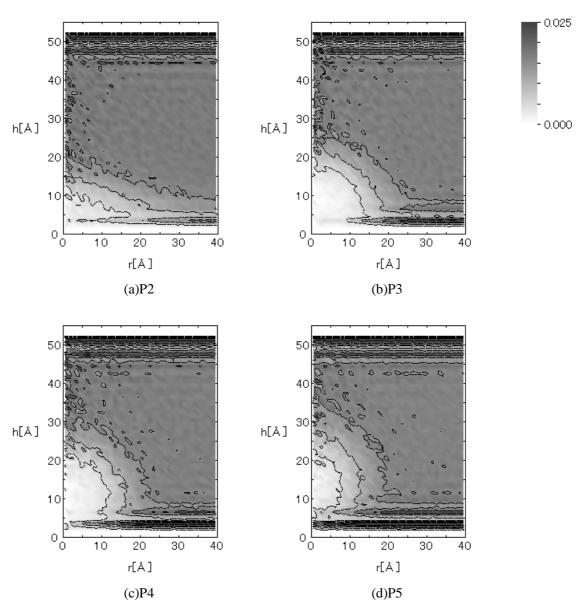


Fig. A.8 Two-dimensional density distributions.

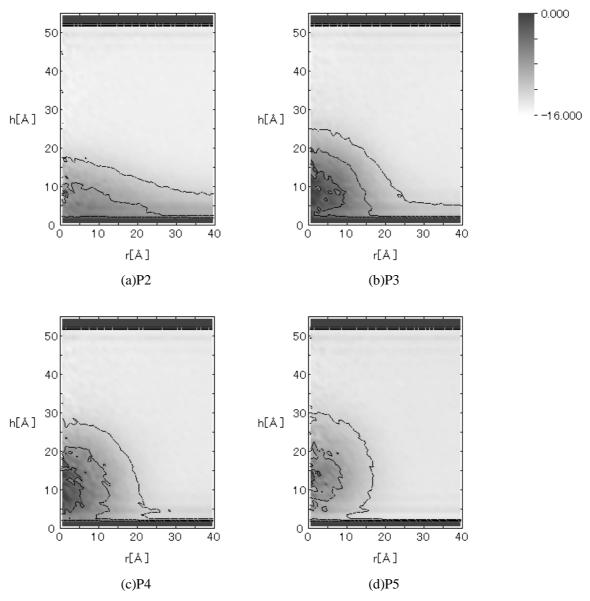


Fig. A.9 Two-dimensional density distributions.

参考文献

- (1) Blander, M. and Katz, J. L., AIChE Journal, 21, pp.833-848, 1975.
- (2) Springer, G. S., Advances in Heat Transfer, 14, pp.281-346, 1978.
- (3) Kinjo, T. and Matsumoto, S., *Porc. ICHMT symp.*, 1, pp.215-221, 1996.
- (4) Kinjo, T. and Matsumoto, M., Fluid Phase Equilibria, 144, pp.343-350, 1998.
- (5) Matsumoto, S., Maruyama, S. and Saruwatari, H., *Proc. ASME/JSME Thermal Engineering Joint Conf.*, 2, pp. 557-562, 1995.
- (6) Maruyama, S., Kurashige, T., Matsumoto, S., Yamaguchi, Y. and Kimura, T., *Microscale Thermophysical Engineering*, 2-1, pp.49-62.
- (7) Allen, M. P. and Tildesley, D. J., Computer Simulation of Liquids, Oxford University Press, 1987.
- (8) Stoddard, S. D. and Ford, J., Phys. Rev. A, 8, pp.1504-1512, 1973.
- (9) Nijimeijer, M. J. P., Bakker, A. F., Bruin, C. and Sikkenk, J. H., *J. Chem. Phys.*, 89-6, pp.3789-3792, 1988.
- (10) 岡田勲, 大澤映二, 分子シミュレーション入門, 海文堂, 1989.
- (11) Tully, J. C., J. Chem. Phys., 73-4, pp.1975-1985, 1980.
- (12) Blämer, J. and Beylich, A. E., Proc 20th Int. Symp. on Rarefied Gas Dynamics, pp.392-397, 1997.
- (13) Nicolas, J. J., Gubbins, K. E., Streett, W. B. and Tildesley, D. J., *Molecular Physics*, 37-5, pp.1429-1454, 1979.
- (14) 小竹進, 分子熱流体, 丸善, 1992.
- (15) 岩城敏博, 日本機会学会論文集, 61-582, A, pp.319-325, 1995.

以上

通し番号 1-51 完

修士論文

<u>平成11年2月12日 提出</u>

76170 木村 達人