<u>卒業論文</u>

高温壁面に衝突する液滴の分子動力学シミュレーション

<u>1-85 完</u>

<u>平成 12 年 2 月 4 日 提出</u>

指導教官 丸山 茂夫 助教授

80250 細田 康太郎

記号表	
第1章 序論	4
1.1 研究の背景	5
1.1.1 高温壁面の液体冷却	5
1.1.2 ライデンフロスト 現象	7
1.2 研究の目的	
第2章 計算方法	9
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	
2.3 数值積分法	
2.3.1 Verlet 法	
2.3.2 時間刻み	
(a) Lennard-Jones ホテンンヤル糸の評価 (b) Harmonic ポテンシャル系の評価	
2.3.3 Multiple time step 法	
2.4 周期境界条件	16
2.5 初期条件	
26 温度制御	18
2.6.1 スケーリングによる温度制御	
2.6.2 phantom 分子による温度制御	
2.7 液滴	
2.7.1 液滴分子	
2.7.2 液滴位置制御	
第3章 結果と考察	
3.1 壁面に対する液滴の衝突	
3.2 M3 (分子数)によるシミュレーション	
3.3 ライデンフロスト現象との比較	
第4章 結論	
4.1 結論	
4.2 今後の課題	
謝辞	
付録	40
A.1 本文中以外の計算結果	
参考文 献	۹۸
ショ入己	

記号表

- a 表面積
- F 力
- *k* バネ定数
- *kB* 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
- r 半径,分子間距離
- r₀ 最近接分子間距離
- r_c カットオフ距離
- 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
- **∆t** 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
- σ_F phantom 加振力の標準偏差
- τ 時間スケール
- *ω*_D デバイ周波数

添字

- AR アルゴン分子
- INT アルゴン分子 固体壁面分子間
- *S* 固体壁面分子

第1章 序論

1.1 研究の背景

1.1.1 高温壁面の液体冷却

高温壁面の上に液体を置いた場合,その壁面温度によって3種類の沸騰がおこる.一つ目は核 沸騰状態で,三つの中では最も低い温度範囲に位置する.この状態では熱伝達は効率的に行われ, 温度が高くなるほど高い熱流束が得られる.二つ目は膜沸騰状態で,逆に最も高い温度範囲に位 置する.この状態では液体と固体の間に,その液体が蒸発した気体の膜ができ,固液接触はおこ らない.そのため熱伝達率は著しく下がり,核沸騰状態の最高の熱流束(極大熱流束)にもどる には,さらに相当な高温が必要である.三つ目は遷移沸騰状態で,前述の二者の間に位置する. この状態での限界熱流束は,極大熱流束から極小熱流束(膜沸騰状態での最小の熱流速)に向か って,温度上昇とともに下降する.これは膜沸騰のときのように固液接触がおこらないとまでは いかないものの,気泡ができ始め,温度上昇とともに徐々に固体面を覆っていくからである.上 記の3種類の沸騰の状態の壁面温度と熱流速の関係を沸騰曲線によってFig.1.1に示す.



Fig. 1.1 Boiling Curve

高温壁面の液体冷却は,工業的にも広く行われている重要な行為である.ひとつの例とし て,鋼材の冷却があげられる.鋼材は強度を増すために,アルミや鉄の中に,銅などを少し 混ぜる必要がある.鋼材と混入物を溶けるほどに熱し,均一に混ざった状態ですばやく冷却 することによって,均一な内部の配列を作り出し,そのまま固めてしまえばその鋼材は思惑 どおりに強い強度のものになる.その冷却のために鋼材に大量の水をかけるが,鋼材が非常 に高温であるとき,水は鋼材の表面で膜沸騰状態となり,固液の接触がおこらない.この状 態をライデンフロスト現象という.固液接触がおこらないと,熱伝達率が著しく下がるため, 液体の蒸発もあまり起こらず,固体面の温度も下がらない.よって,この例では,鋼材の冷 却が遅いために混入物が結晶粒界に沿って流れ出してしまったり,冷却むらができたりする. そのため,ライデンフロスト現象の解明は非常に重要な研究課題である.



Fig. 1.2 Boiling models

ライデンフロスト現象は,高温伝熱上の液滴が蒸気層によって伝熱面とさえぎられた状態 で蒸発し,いわゆる膜沸騰状態になっている現象を指す.とくに,伝熱面が沸騰の膜沸騰域 のように高温で,液滴が比較的小さいときは,液滴は表面張力により球形に近い回転楕円面 となるのでスフェロイダル・ステートと呼ばれることがある.ライデンフロスト現象には二 通りのパターンがあり,ひとつは伝熱面にそっと液滴を置いた場合.もうひとつは液滴が速 度をもって伝熱面に衝突する場合である.今回は後者の速度を持つ場合を対象とする.ライ デンフロスト現象は,Fig.1.2 に示した膜沸騰とは若干様子が異なるので,Fig.1.3 に示す. 本研究にもっともかかわりが深いと思われる小液滴でのライデンフロスト現象の図になるが, 液滴は自分自身の表面が高温壁面から熱を受けて蒸発した蒸気膜に乗って浮いている.浮力 は,蒸気が中心から壁面と平行に外に向かって流れ出す力によるものと考えられている.



Fig. 1.3 A model of Leidenfrost phenomenon

1.2 研究の目的

ライデンフロスト現象に関する研究は,近年では本格的に取り組まれており,実験的な研究は液滴の滞在時間などを測るには十分である.しかしミクロな状態での現象の解析を行う ことは不可能であり,また,固体壁面の状態や,液滴にも不確定要素が多く,統一的に扱う ことが困難になってくる.

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.そこで本研究では,系の大きさに限界はあるものの,瞬間的な 液滴分子の挙動が観察でき,分子レベルからの知見が得られる分子動力学シミュレーション を用いて,ライデンフロスト現象を研究する.

今回は高温固体面への液滴の衝突をテーマとし,衝突速度,壁面温度などを主なパラメー タとしてシミュレーションを行い,熱伝達量や衝突の様子などを見ていく. 第2章 計算方法

本研究では, Fig. 2.1に示すように,下面に3層の固体壁 面を置き,上面をミラーとし,他の4方の側面を周期境界 条件とした気液共存状態を考える.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 mirro and 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、 $\varepsilon_{AR} =$ 1.67×10⁻²¹ J、及び $\sigma_{AR} = 3.40$ Åを使い、分子質量 は $m_{AR} = 6.63 \times 10^{-26}$ kg とした.





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 r₀として,

$$\phi(r) = \frac{1}{2}k(r - r_0)^2 \tag{2.1}$$

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* = 3.24×10⁻²⁴ 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Table 2.1のように変化させた.

Label	\mathcal{E}_{INT} of bottom surface $(\times 10^{-21} J)$
E1	0.367
E2	0.527
E5	1.009

Table 2.1 Calculation Conditions.

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 $r \rightarrow r+dr$ 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.

$$\phi_{s}(r) = 4\varepsilon \left[\left\{ \left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^{6} \right\} - \left\{ \left(\frac{\sigma}{r_{c}}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{c}}\right)^{6} \right\} \right]$$
(2.2)

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

$$\phi_{SF}(r) = 4\varepsilon \left[\left\{ \left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^{6} \right\} + \left\{ 6\left(\frac{\sigma}{r_{c}}\right)^{12} - 3\left(\frac{\sigma}{r_{c}}\right)^{6} \right\} \left(\frac{r}{r_{c}}\right)^{2} - \left\{ 7\left(\frac{\sigma}{r_{c}}\right)^{12} - 4\left(\frac{\sigma}{r_{c}}\right)^{6} \right\} \right]$$
(2.3)
$$\frac{d\phi_{SF}(r)}{dr} = -24\varepsilon \left[\left\{ 2\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{c}}\right)^{6} \right\} \frac{1}{r} + \left\{ 2\left(\frac{\sigma}{r_{c}}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{c}}\right)^{6} \right\} \frac{r}{r_{c}^{2}} \right]$$
(2.4)

を使用した.

一般にカットオフ距離 r_c の値としては, 2.5 σ から 5.5 σ 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.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 σ を採用した. 2.3 数值積分法

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

$$\boldsymbol{F}_i = \boldsymbol{m}_i \frac{d^2 \boldsymbol{x}_i}{dt^2} \tag{2.5}$$

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 $x_i \ge 2$ 時の項まで Taylor 展開すると,

$$\boldsymbol{x}_{i}(t+\Delta t) = \boldsymbol{x}_{i}(t) + \Delta t \, \frac{d\boldsymbol{x}_{i}(t)}{dt} + \frac{\Delta t^{2}}{2} \frac{d^{2}\boldsymbol{x}_{i}(t)}{dt^{2}} = \boldsymbol{x}_{i}(t) + \Delta t \boldsymbol{v}_{i}(t) + \frac{\Delta t^{2}}{2} \frac{\boldsymbol{F}_{i}(t)}{m_{i}}$$
(2.6)

$$\mathbf{x}_{i}(t - \Delta t) = \mathbf{x}_{i}(t) - \Delta t \, \frac{d\mathbf{x}_{i}(t)}{dt} + \frac{\Delta t^{2}}{2} \, \frac{d^{2}\mathbf{x}_{i}(t)}{dt^{2}} = \mathbf{x}_{i}(t) - \Delta t \mathbf{v}_{i}(t) + \frac{\Delta t^{2}}{2} \, \frac{\mathbf{F}_{i}(t)}{m_{i}}$$
(2.7)

ここで, vi は分子 i の速度である. 両式の和と差から,

$$\boldsymbol{x}_{i}(t+\Delta t) = 2\boldsymbol{x}_{i}(t) - \boldsymbol{x}_{i}(t-\Delta t) + (\Delta t)^{2} \frac{\boldsymbol{F}_{i}(t)}{m_{i}}$$
(2.8)

$$\mathbf{v}_{i}(t) = \frac{1}{2\Delta t} \left\{ \mathbf{x}_{i}(t + \Delta t) - \mathbf{x}_{i}(t - \Delta t) \right\}$$
(2.9)

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

$$\mathbf{v}_i\left(t + \frac{\Delta t}{2}\right) = \mathbf{v}_i\left(t - \frac{\Delta t}{2}\right) + \Delta t \frac{\mathbf{F}_i(t)}{m_i}$$
(2.10)

から求め,位置を

$$\boldsymbol{x}_{i}(t+\Delta t) = \boldsymbol{x}_{i}(t) + \Delta t \boldsymbol{v}_{i}\left(t+\frac{\Delta t}{2}\right)$$
(2.11)

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,

$$\mathbf{v}_i\left(t - \frac{\Delta t}{2}\right) = \frac{1}{\Delta t} \{\mathbf{x}_i(t) - \mathbf{x}_i(t - \Delta t)\}$$
(2.12)

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 $\sim 1/\Delta t$ 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,

$$-\varepsilon \frac{\partial \phi(r/\sigma)}{\partial r} = m \frac{d^2 r}{dt^2}$$
(2.13)

となる.ここで無次元距離 $r^2=r/\sigma$, 無次元時間 $t^2=t/\tau$ を用いると,

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

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,

$$\frac{m\sigma^2}{\varepsilon\tau^2} = 1 \tag{2.15}$$

となるので,

$$\tau = \sqrt{\frac{m\sigma^2}{\varepsilon}}$$
(2.16)

として時間スケール τ が求まる.この τ 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 τ 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 $\tau_{AR} = 2.1 \times 10^{-12}$ s である.従って $\Delta t_{AR} = 1.0 \times 10^{-14}$ 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,

$$k = \left(\frac{d^2 \phi_{L-J}(r)}{dr^2}\right)_{r=\sqrt[5]{2}\sigma_s} = \frac{72\varepsilon_s}{\sqrt[3]{2}\sigma_s^2}$$
(2.17)

となる.これと(2.17)式より,

$$\tau_s = \sqrt{\frac{72m_s}{\sqrt[3]{2k}}} \tag{2.18}$$

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

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

$$(2.19)$$

$$\boldsymbol{v}_{AR}\left(t + \frac{\Delta t_{AR}}{2}\right) = \boldsymbol{v}_{AR}\left(t - \frac{\Delta t_{AR}}{2}\right) + \Delta t_{AR} \frac{\boldsymbol{F}_{AR}(t) + \boldsymbol{F}_{AR,S}(t)}{m_{AR}}$$
(2.20)

$$\boldsymbol{x}_{AR}(t + \Delta t_{AR}) = \boldsymbol{x}_{AR}(t) + \Delta t_{AR} \boldsymbol{v}_{AR}\left(t + \frac{\Delta t_{AR}}{2}\right)$$
(2.21)

- 2 steps
$$v_s\left(t + \frac{\Delta t_s}{2}\right) = v_s\left(t - \frac{\Delta t_s}{2}\right) + \Delta t_s \frac{F_s(t)}{m_s}$$
 (2.22)

$$-\mathbf{x}_{s}(t+\Delta t_{s}) = \mathbf{x}_{s}(t) + \Delta t_{s}\mathbf{v}_{s}\left(t+\frac{\Delta t_{s}}{2}\right)$$
(2.23)

但し
$$\Delta t_{AR} = 2\Delta t_S$$
 (2.24)

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



Fig. 2.3 Periodic boundary condition.

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_c より離れた分子からの力の寄与は無視する.

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,上面にはミラーを,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, Fig. 2.4 に示すような計算領域の下側に,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 $r_0 = 2.77$ Å で 3 層配置し,空間 の中央にアルゴン分子を,Table2.2 に示した数だけ,fcc 構造で配置した.主に M1 を用いて シミュレーションを行った.M1 の場合をFig. 2.4 に示す.



Table 2.2	Initial configuration
14010 2.2	initial configuration

Label	Calculation area (\AA^3)	One wall Molecule number	Ar number
M1	99.71×95.95×156.78	1440	864
M2	149.58×143.93×231.78	3240	2916
M3	199.43×191.91×306.78	5760	8788

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,

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

(2.25)

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.

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

$$v' = v \sqrt{\frac{T}{T_c}}$$
(2.26)

と v から v'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,主に計算開始から系の温度が落ち着くまでの 100 ps の間,この制御を行った.

2.6.2 phantom 分子による温度制御

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 Temperuture control of solid surface with phantom method.

具体的には,まず3層目の分子とphantom分子,phantom分子と固定分子とをバネで結ぶが,前者のバネは実際にfcc <111>で並べたときの,上の層の分子との間につながる3本のバネを表すように,上下方向にバネ定数2k,水平2方向に0.5kとし,後者のバネは同一層の分子につながる6本と,下の層の分子につながる3本の計9本のバネを表すように,上下方向にバネ定数2k,水平2方向に3.5kとする.

また, 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 を用いて,

 $\alpha = m_s \frac{\pi}{6} \omega_D \tag{2.27}$

で与えられる.白金のパラメータを用いると, α = 5.18×10⁻¹² 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

$$\sigma_F = \sqrt{\frac{2\alpha k_B T_C}{\Delta t_S}} \tag{2.28}$$

の正規分布に従うランダムな力 F を差分の時間刻み∆t_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. 2.7.1 液滴分子

本研究におけるシミュレーションでは,分子動力学法により液滴分子の挙動を観察するため, あるひとつの分子が気体であるか,液体であるかという明確な区分けはない.しかし液滴分子の みの速度や温度は重要な値になってくるため,液滴分子とその周りの気体分子とを区別しなけれ ばならない.そこで本研究では,それぞれの分子のポテンシャルの値を見ることによって,その 分子が気体であるか,液体であるかを区別している.

具体的には,ある分子のポテンシャルの値が-2.5×10⁻²¹J 未満であれば,それが液滴分子である と判断している.

2.7.2 液滴位置制御

本研究では液滴を壁面に衝突させる過程を見るため,壁面方向の速度を液滴に与える前の液滴 の位置は重要である.しかし系が平衡状態に達するまで待つと,初めに液体分子に与えたランダ ムな速度などにより,液滴が初めに置いた位置から大幅にずれてしまう.そのため本研究では系 が平衡状態に達するのに十分な時間である1000psの間,気体部分を除く液滴分子に対して速度制 御を行い,液滴の初期位置を強制的に持続させる.

具体的には,一定時間ごとに液滴部分のみの速度を測り,それと逆向きで同じ大きさの速度を 液滴に与えることによって実現する.

第3章 結果と考察

3.1 壁面に対する液滴の衝突

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 による温度制御と液滴の位置制御によって 1000 ps まで計算して平衡 状態のアルゴンの気液共存系を作った.M1,E2 における様子をFig.3.1に示す.



Fig. 3.1 Snapshots of Ar liquid droplet for M1, E2.

Fig. 3.1 から,位置制御によって液滴の位置は中央に保たれている事が分かる.また,液滴の周りはアルゴンの気体で満たされ,気液共存の平衡状態になっている.

次に,位置制御をなくし,下向きの初速度を与えてさらに1000 ps 計算した.例として M1, E2,100 K,20 m/s の場合を Fig 3.2 に示す.



Fig. 3.2 Snapshots of an impinging droplet for M1, E2, 100K, 20m/s.

次ページTable 3.1 に本研究のデータ取得のために行ったシミュレーションのうち,M1, E2 における温度と液滴速度の対応表を示す.なお,0 はシミュレーションが行われていない ことを示し,またその他の数値が記入してある部分はシミュレーションが行われていて,そ の数値は 1000 ps の間の液滴断面の単位面積あたりの熱伝達量を示している.つまり,その数 値は液滴の冷却効果を示している.色の違いは,衝突様相の違いを示している.青は壁面ま で到達しなかった場合.黄色は衝突し,そのまま蒸発してしまった場合.赤は壁面に衝突後, 跳ね返った場合である.この表から,次のようなことが読み取れる.まず 15 m/s 未満では, 液滴が壁面に衝突することができない.また,壁面温度を高くすると,その速度範囲はさら に高速側に遷移し,20 m/s 程度より高い速度でないと衝突しない.さらに高温になると,衝 突後そのまま蒸発する速度範囲が存在しなくなり,非接触か,衝突後跳ね返るかの二通りに なる.このとき,表中の 900 K,30 m/s では非接触だが,これは衝突せずに向きを変えたので はなく,壁に向かっている途中で蒸発してしまった.よって,遅ければ途中で蒸発し,速け ればまた跳ね返るということで,あたったまま蒸発するという速度が存在しないと考えられ る.中間色は,どちらとも判断がつかない場合である. 第3章 結果と考察

Tw (K)	100	200	300	400	500	600	700	800	900
u (m/s)									
10	0.017	0.08	0.16	0.255	0.32	0.359	0.558	0.796	0.955
11	0.05	0.064	0.375	0	0	0	0	0	0
12	0.016	0.088	0.152	0	0	0	0	0	0
13	0.017	0.096	0.16	0	0	0	0	0	0
14	0.023	0.088	0.144	0	0	0	0	0	0
15	0.064	0.343	0.367	0	0	0	0	0	0
18	0.087	0.354	0.558	0.254	0.725	0.494	0.542	0.78	1.011
20	0.074	0.414	0.167	0.558	0.351	0.478	0.613	1.027	0.963
30	0.085	0.453	0.573	0.658	0.788	0.876	1.099	1.186	1.019
50	0.094	0.448	0.59	0.684	0.788	0.892	1.083	1.266	1.329
70	0.096	0.453	0.592	0.828	0.82	0.995	1.067	1.242	1.401
100	0.088	0.47	0.566	0.756	0.86	0.955	0.876	1.194	1.433

Table 3.1Temperature, speed and heat transfer

以下Fig. 3.3からFig. 3.6にかけて壁面温度 700 K の計算条件 E2 における液滴蒸発(または 跳ね返り)に至るまでの基本的な落下パターンの様子を示す.落下速度は順に,20 m/s,30 m/s, 100 m/s とした.まずもっとも遅い速度で落とした 20 m/s の場合では,液滴は壁面に接触する ことなく途中で逆向きに折り返している.また,30 m/s の場合は,液滴は壁面に接触し,高 温壁面からの熱によって蒸発している.そしてもっとも速い100 m/s の場合,液滴はいったん 壁面に接触するが,固液の間には蒸気が発生し,また逆向きに折り返すところが観察できる.



Fig. 3.3a Snapshots of impinging droplet for M1,E2,T700,V20.





Fig. 3.4a Snapshots of impinging droplet for M1, E2, T700, V30.



Fig. 3.5b Droplet's parameters for M1, E2, T700, V30.



Fig. 3.6a Snapshots of impinging droplet for M1, E2, T700, V100.



Fig. 3.6b Droplet's parameters for M1, E2, T700, V100.

3.2 M3 (分子数)によるシミュレーション

M1 の試行により液滴が壁面に衝突し,その後跳ね返ることが確認された.しかし液滴の 形状や挙動を詳細に観察するためには,M1の分子数では難しいところもある.そのため,ア ルゴン液滴の分子数を約10倍に増やし,それに伴って壁面分子を4倍,系全体を一辺2倍に したM3によるシミュレーションを行った.M3を1000ps行うには,計算している系の状態 にもよるが,最低10日以上かかるので,M1のように多くの試行を行うことはできなかった. しかし分子数を大幅に増やしたため,全体的にアルゴンの挙動が安定(ランダム性が減少) し,グラフの振動もかなり抑えられた.衝突の様子と温度,軌跡などのグラフをFig.3.7に示 す.M3は,前述のように安定性が高いので,位置制御を行わなくても液滴は動かなかった. そのため壁に向かう速度を与える前に,さらに1000psの間位置制御を行わずに平衡状態のま まおいた.衝突させている間も,あまり横に動いていないことがグラフから読み取れる.Fig. 3.7aでは,壁にあたっている間の液滴の様子がよく分かるように,視点を壁の高さにした.そ のため上に向かって狭くなっているように見えるが,実際は直方体の空間である.

グラフを見ると,液滴は滑らかにその向きを変えているが,その間に液滴の分子数は減少し,壁面から熱を奪っていることが分かる.衝突時は150 ps で 0.5 J/m²程度の熱を奪っている.しかし離れてからは700 ps で 0.4 J/m²程度しか奪えない.これは,衝突時に液滴の分子数が減少していることから,蒸発していることは明らかで,その分の気化熱によって冷却できているからである.当然離れてからは気体越しに熱を伝えることになるので,熱流束も低下する.

さて液滴形状だが,はじめ球のままで衝突をはじめている.あたるまでは落下速度も低下 しない.そして衝突すると,まず下の面だけがつぶれ,横に広がっていく.上側はそのまま 落ちてきて,次第に全体の形状は中央がもりあがった横広がりになる.これはマクロな液滴 を壁面に衝突させた場合の,ウェーバ数が低い状態によく似ている.この時点で,液滴の下 の面では,激しく蒸発が起きている.それから逆に中央がへこんだあと,壁面から離れ,ま たもとの球形になっている.

この液滴は直径約80 程度であるから、ライデンフロスト現象の実験で使用される液滴の 直径が1.9mm程度以上であることを考えると、5桁ほど小さい.そのためこれがそのままラ イデンフロスト現象であるとは言えないが、M1,M2,M3 とやったときに同様の結果が現れて いることから、このまま大きくしていってもある程度同様の結果が得られると予想する.そ のため、ライデンフロスト現象に関する数値の計算、比較をする.



Fig. 3.7a Snapshots of impinging droplet for M3, E2, T700, V100.



Fig. 3.7b Droplet's parameters M3, E2, T700, V100.

3.3 ライデンフロスト現象との比較

まずアルゴンの沸点が 87.5 K であることを考えると,700 K 以上という本研究での跳ね返り温度は高すぎると思われる.たとえば,沸点 353.2 K のベンゼンのライデンフロスト温度は,大気 圧下で 468 K となっている.しかしながら液滴がかなりの速度をもって衝突する場合,ライデンフロスト温度はかなり高くなる.また,圧力が上がると,同様に高くなる.例として,かなりの速度を持った水滴のライデンフロスト温度は 670 K 以上になったと報告されている.

また,圧力の影響を,ベンゼンと比較する.ベンゼンは臨界圧力が4.898 MPa であり,アルゴンの4.865 MPa とほぼ等しいので,圧力の影響を比較しやすいと考える.今回のアルゴンの圧力は約 20 kg/cm² から 35 kg/cm² であり,これを換算圧力に直すと,0.4 から 0.7 程度であった.ベンゼンの圧力 20 kg/cm² であるときの換算圧力は 0.41 であったので,この二つの場合の液滴の滞留時間をFig 3.8に示す.



Fig 3.8 Droplet stay time

ベンゼンのデータは実験的研究によるもので,液滴は落下させるのではなく,静かにおいてある 場合のものであり,初期液滴直径2.22 mm,初期液滴温度20 ,圧力20 kg/cm²(換算圧力0.41), 壁面温度範囲400~700 K(ベンゼンの臨界温度による換算温度0.7~1.3),という実験条件のもの である.また,アルゴンのデータは本研究によるものであり,初期液滴直径は40 程度,液滴の 衝突速度は100 m/s,圧力は20~35 kg/cm2(換算圧力0.4~0.7),壁面温度範囲100~900 K(アル ゴンの臨界温度による換算温度0.7~6)という計算条件のものである.以上のように,本研究で の圧力条件は,このベンゼンの実験の圧力条件に近く,圧力の影響を同様に受ける可能性がある. Fig 3.8を見ると,グラフ形状はよく似ている.本来0 kg/cm2 においては,滞留時間が極大となる 点,ライデンフロスト点のグラフ形状は,もっと急なものになるが,本研究の滞留時間はゆるや かな形状になっている.つまり,本研究の滞留時間のグラフは極大値付近がゆるやかであるが, これは圧力の影響であると考えられる.ここから,本研究の液滴が滞留時間について,本来のラ イデンフロスト現象が受ける影響と同様な影響を圧力から受けていると考えられる.

ライデンフロスト現象関連の観察実験では,We < 3では液滴の衝突速度と反跳速度の伝熱面に 垂直な成分はほぼ等しく,衝突は弾性的であると考えられている.本研究におけるウェーバ数を 計算したところ, $We = 1.5 \times 10^4$ 程度となり,M3,Tw = 700 K,u = 100 m/s での衝突速度と反跳速 度の比は,約1:0.4 であった.また,We > 80 では液滴が分裂するということだが,今回のシミュ レーションの液滴は観察実験のものに比べてはるかに小さいので,分裂するか否かというような ウェーバ数の範囲には無いと考える.また,ウェーバ数は液滴直径に比例するので,今回の大き さの液滴で We > 80 となる条件を作り出すことは不可能である.
第4章 結論

分子動力学法によって,ミクロな状態でのライデンフロスト現象に類似する現象をシミュレートした.具体的には下3層の固体壁面の上方に液体分子を配置し,phantom法を用いて壁面温度 一定条件で液滴を壁面に衝突させると,下面から蒸発し,その蒸気によって跳ね返った.

また,落下速度と壁面温度を変化させることによって液滴の衝突の挙動を検討した.その結果, まず速度が遅いと(約15m/s以下)壁面に衝突せずに反転してしまう可能性が高いことがわかっ た.また壁面温度が高くなると,この速度はより高速になり(20~30m/s程度),また衝突しても, 用意した液滴が蒸発しきれずに跳ね返ることが分かった.これはある程度高温になると,液滴に よって熱が奪いにくくなるという考え方に近い.またこれは壁面から受ける引力よりも蒸発した 気体の力が強くなるため,跳ね返るものと考えられる.

4.2 今後の課題

今後の課題としては,やはり実験的研究により近い,マクロな系での計算が望まれる.現 在も計算の処理速度は向上しつづけているので,将来は解決される問題だと思われる.また, 今回はミクロな系での液滴の衝突様相の変化を観察したが,冷却などに応用できるような, どうすれば冷却効率を上げることができるかといったようなことが分かっていないので,そ のあたりのことが課題だと思われる. 謝辞

最後に,本論文を完成まで導いてくださった方々にお礼を申し上げたいと思います.機械 工学科実験をしていないため,研究室内での基礎的な理論も分からない私に,個人授業のよ うに直接指導してくださった丸山助教授に深く感謝いたします.同様に,ライデンフロスト 現象に関して丁寧に教えてくださった井上助手に感謝いたします.4 年生の論文などの進行 状況をいつも心配し,アドバイスしてくださった河野助手に感謝いたします.そして私のシ ミュレーション全体に関して,1年間根気よく教えてくださった博士1年の木村さん,大変 お世話になりました.庄司研の皆さんには会うことが少なかったのですが,研究会や合宿な どでお世話になりました.山口さんは,夏休みまでの間でしたが,研究会などでの議論が印 象に残りました.修士2年の井上さんは,私が触れることの無い実験装置の説明などしてく ださって,研究室のほかの人が行っている実験などがわかってうれしかったです.修士1年 の井上さんは,お茶などの買い物をしてくださってありがとうございました.向江さんは私 たちの研究の進み具合を心配してくださり,感謝しています.最後になりましたが,同じ学 部4年の池田君と飯沼君にも一年間の御礼を言いたいと思います.

さまざまな方たちのおかげで,この論文を完成させることができました.本当に,ありが とうございました.

付録

本文中には掲載しなかった,各計算における結果を以下に掲載する.すべて M1,E2 のもの である.また,図の4コマの落下の様子は,それぞれタイムステップが違い,100 ps~250 ps を使い分けているので,留意してほしい.グラフの温度,エネルギーも条件によって大幅に 範囲が変わるので,特に壁面温度によって変えてある.そのため,グラフの形だけを見て単 純に比べることはできない.







Fig. A.2 Snapshots of impinging droplet for T100, V11.







Fig. A.4 Snapshots of impinging droplet for T100, V13.







Fig. A.6 Snapshots of impinging droplet for T100, V18.







Fig. A.8 Snapshots of impinging droplet for T100, V30.







Fig. A.10 Snapshots of impinging droplet for T100, V70.







Fig. A.12 Snapshots of impinging droplet for T200, V10.







Fig. A.14 Snapshots of impinging droplet for T200, V12.







Fig. A.16 Snapshots of impinging droplet for T200, V14.







Fig. A.18 Snapshots of impinging droplet for T200, V18.







Fig. A.20 Snapshots of impinging droplet for T200, V30.







Fig. A.22 Snapshots of impinging droplet for T200, V70.







Fig. A.24 Snapshots of impinging droplet for T300, V10.







Fig. A.26 Snapshots of impinging droplet for T300, V12.







Fig. A.28 Snapshots of impinging droplet for T300, V14.







Fig. A.30 Snapshots of impinging droplet for T300, V18.



Fig. A.32 Snapshots of impinging droplet for T300, V30.







Fig. A.34 Snapshots of impinging droplet for T300, V70.







Fig. A.36 Snapshots of impinging droplet for T400, V10.







Fig. A.38 Snapshots of impinging droplet for T400, V20.







Fig. A.40 Snapshots of impinging droplet for T400, V50.







Fig. A.42 Snapshots of impinging droplet for T400, V100.







Fig. A.44 Snapshots of impinging droplet for T500, V18.







Fig. A.46 Snapshots of impinging droplet for T500, V30.







Fig. A.48 Snapshots of impinging droplet for T500, V70.







Fig. A.50 Snapshots of impinging droplet for T600, V10.







Fig. A.52 Snapshots of impinging droplet for T600, V20.







Fig. A.54 Snapshots of impinging droplet for T600, V50.







Fig. A.56 Snapshots of impinging droplet for T600, V100.







Fig. A.58 Snapshots of impinging droplet for T700, V18.



Fig. A.59 Snapshots of impinging droplet for T700, V20.



Fig. A.60 Snapshots of impinging droplet for T700, V30.







Fig. A.62 Snapshots of impinging droplet for T700, V70.






Fig. A.64 Snapshots of impinging droplet for T800, V10.







Fig. A.66 Snapshots of impinging droplet for T800, V20.







Fig. A.68 Snapshots of impinging droplet for T800, V50.







Fig. A.69 Snapshots of impinging droplet for T800, V100.







Fig. A.72 Snapshots of impinging droplet for T900, V18.







Fig. A.73 Snapshots of impinging droplet for T900, V30.



Fig. A.76 Snapshots of impinging droplet for T900, V70.



Fig. A.77 Snapshots of impinging droplet for T900, V100.

ここからは T200, V100 について, M1, M2, M3 の比較をする. グラフを見ると分かるが, Z 方向の動き,分子数の減り方等について,ほぼ同じような挙動を示している.また,4 コマ の変化を見ると, M1 では短時間で全て蒸発してしまうが,他については壁面上の液滴の形な どもよく似ている.これにより,分子数の影響を受けていないことが観察できる. どの程度 まで同じかは不明であるが, M1 の表を見ることによって M3 またはそれ以上の分子数につい て,液滴の挙動が予想できることになる.



Fig. A.78 Snapshots of impinging droplet for M3, T200, V100.



Fig. A.80 Snapshots of impinging droplet for M2, T200, V100.



Fig. A.79 Snapshots of impinging droplet for M1, T200, V100.

これは, E5 の場合の結果である.かなりぬれやすいパラメーターになっているため,液滴 は壁面に広がっている.



Fig. A.81 Snapshots of impinging droplet for M1, E5, T100, V12.5.

参考文献

- (1) 藤井哲,片山弘蔵,斎藤彬夫,服部賢,戸田三朗,伝熱工学の進展,養賢堂,1974.
- (2) 機械工学実験編集委員会,機械工学実験,東京大学出版会,1994.
- (3) 庄司正弘, 伝熱工学, 東京大学出版会, 1995.
- John D. Bernardin, Clinton J. Stebbins and Issam Mudawar, Int. J. Heat Mass Transfer. Vol.40, No.2, pp.247-267, 1997.

以上

<u>1-85 完</u>

卒業論文

<u>平成12年2月4日提出</u>

80250 細田 康太郎