

固体面上の凝縮核生成の分子動力学法シミュレーション*

木村 達人[†]

丸山 茂夫[‡]

Molecular Dynamics Simulation of Nucleation of Liquid Droplet on Solid Surface

Tatsuto KIMURA and Shigeo MARUYAMA

Abstract

The nucleation of a liquid droplet on a solid surface is very important phenomena from the viewpoint of the dropwise condensation theory, and is also very interesting related to the nanotechnology such as the quantum dot generation. We have simulated the equilibrium liquid droplet on the solid surface by the molecular dynamics method, and have clarified the relationship between potential parameter of molecules and macroscopic quantities such as contact angle [1-3]. In the meantime, Yasuoka & Matsumoto [4,5] have performed direct molecular dynamics simulations of the homogeneous nucleation process and reported a large discrepancy from the classical nucleation theory. Here, the heterogeneous nucleation of liquid droplet on solid surface was directly simulated by the molecular dynamics method and the nucleation rate was compared with the classical nucleation theory.

Vapor argon consisted of 5760 Lennard-Jones molecules in contact with plane solid surface was prepared. The solid surface was represented by one layer of 4464 harmonic molecules in fcc <111> surface. We have controlled the temperature of solid surface by arranging a layer of phantom molecules beneath the 'real' surface molecules. The phantom molecules modeled the infinitely wide bulk solid kept at a constant temperature with proper heat conduction characteristics. The potential between argon and solid molecule was also represented by the Lennard-Jones potential function, and the energy scale parameter was changed to reproduce various wettabilities.

After the equilibrium condition at 160 K was obtained, temperature of the solid surface was suddenly set to 100 K or 80 K by the phantom molecule method. Initially, small clusters were appeared and disappeared randomly in space. Then larger clusters grew preferentially near the surface for wettable cases. On the other hand, for the less wettable condition, relatively large clusters grew without the help of surface just like the homogeneous nucleation. The nucleation rate and free energy needed for cluster formation were calculated from the gradient of the number of the clusters larger than some threshold and from the cluster size distribution, respectively. The observed nucleation rate and cluster formation free energy was not much different from the prediction of the classical heterogeneous nucleation theory in case of smaller cooling rate. The difference became considerable with the increase in cooling rate and with increase in surface wettability because of the spatial temperature distribution. However, with the definition of local average temperature near the surface, the simulation results were almost explained by the classical nucleation theory.

Key Words: Molecular Dynamics Method, Nucleation, Heterogeneous Nucleation, Solid Wall, Lennard-Jones

*Received:

[†]Department of Mechanical Engineering, The University of Tokyo (7-3-1 Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo, 113-8656, Japan)

[‡]Engineering Research Institute, The University of Tokyo (2-11-16 Yayoi, Bunkyo-ku, Tokyo, 113-8656, Japan)

記号

- $c(n)$: クラスタサイズ分布
 f : 古典不均質核生成理論における関数
 J : 核生成速度, [cm⁻²s⁻¹]
 k : バネ定数, [N/m]
 k_B : ボルツマン定数, [J/K]
 m : 質量, [kg]
 n : クラスタサイズ
 R_0 : 最近接分子間距離, [Å]
 r : 半径, 分子間距離, [Å]
 r_c : カットオフ距離, [Å]
 S : 過飽和度
 T : 温度, [K]
 T_{wall} : phantom 分子の設定温度, [K]
 α : 減衰定数, [kg/s]
 ΔG : クラスタ生成に必要な自由エネルギー, [J]
 Δt : 時間刻み, [s]
 ε : Lennard-Jones ポテンシャルのエネルギーパラメータ, [J]
 ϕ : ポテンシャル関数, [J]
 ϕ_{SF} : カットオフシフト Lennard-Jones ポテンシャル関数, [J]
 γ_v : 気液界面表面張力, [N/m]
 θ : 接触角, [rad]
 ρ : 数密度, [m⁻³]
 σ : Lennard-Jones ポテンシャルの距離パラメータ, [Å]
 σ_F : 加振力の標準偏差, [N]

添字

- AR : アルゴン
 ave : 核生成期間の平均
 e : 飽和気体
 INT : アルゴン・固体分子間
 l : 液体
 S : 固体分子
 sim : シミュレーション
 th : 古典核生成理論
 * : 臨界核

1 はじめに

壁面上での液滴核生成の問題は、滴状凝縮理論や、近年の CDV による薄膜生成プロセス、固体面上に選択的構造を形成する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、固体面上の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 [1]。さらに、壁面における気泡核生成過程について

も分子動力学法シミュレーションによって検討している [2,3]。一方 Yasuoka & Matsumoto [4,5] によって、均質核生成過程の分子動力学法による直接的シミュレーションが報告され、古典核生成理論の限界が示されている。そこで本研究では固体面での不均質凝縮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。

2 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、質量 $m_{AR} = 6.636 \times 10^{-26}$ kg, Lennard-Jones ポテンシャル

$$\phi(r) = 4\varepsilon \left\{ \left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right\} \quad (1)$$

のパラメータはそれぞれ $\sigma_{AR} = 3.40$ Å, $\varepsilon_{AR} = 1.67 \times 10^{-21}$ J とする。なお実際の計算では、計算負荷軽減のためカットオフ距離 $r_c = 3.5 \sigma_{AR}$ で 0 となるようなカットオフシフト Lennard-Jones ポテンシャル [6]

$$\begin{aligned} \phi_{SF}(r) = 4\varepsilon & \left[\left\{ \left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right\} \right. \\ & + \left\{ 6 \left(\frac{\sigma}{r_c} \right)^{12} - 3 \left(\frac{\sigma}{r_c} \right)^6 \right\} \left(\frac{r}{r_c} \right)^2 \\ & \left. - \left\{ 7 \left(\frac{\sigma}{r_c} \right)^{12} - 4 \left(\frac{\sigma}{r_c} \right)^6 \right\} \right] \quad (2) \end{aligned}$$

を使用した。

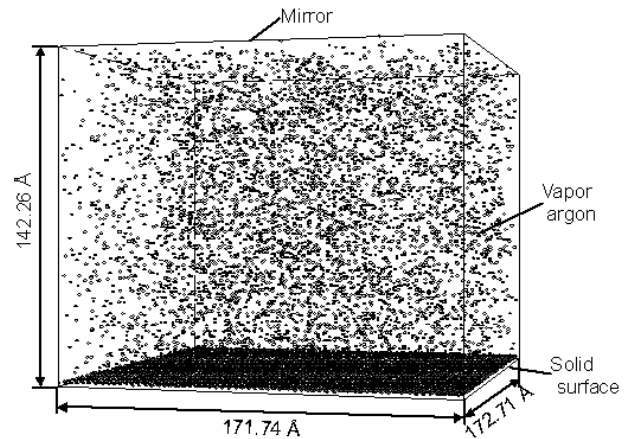


Fig. 1 Simulation system.

Table 1 Calculation conditions.

Label	ε_{INT} [$\times 10^{-21}$ J]	θ [deg]	T_{wall} [K]	T_{ave} [K]	J_{sim} [$\text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}$]	J_{th} [$\text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}$]	$J_{th}(\text{local})$ [$\text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}$]
E1	0.426	135.4	100	108	6.52×10^{20}	4.86×10^{21}	4.50×10^{21}
E2	0.612	105.8	100	114	3.45×10^{21}	4.47×10^{21}	1.45×10^{22}
E3	0.798	87.0	100	120	5.76×10^{21}	5.54×10^{20}	7.01×10^{22}
E1-L	0.426	135.4	80	111	3.96×10^{21}	2.23×10^{21}	7.62×10^{21}
E2-L	0.612	105.8	80	126	1.41×10^{22}	(10^{-134})	4.32×10^{22}
E3-L	0.798	87.0	80	129	2.96×10^{22}	N-A	1.44×10^{23}

固体壁面は fcc <111>面のバネマス分子一層 (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 $\sigma_s = 2.77$ Å, バネ定数 $k = 46.8$ N/m とした. 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 分子を配置した[7,8]. 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 $0.5k$ のバネで結び, 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 $\alpha = 5.184 \times 10^{-12}$ kg/s のダンパーで減衰力を与え, 更に標準偏差

$$\sigma_F = \sqrt{\frac{2\alpha k_B T}{\Delta t}} \quad (3)$$

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 Lennard-Jones ポテンシャルで表現し, パラメータをそれぞれ σ_{INT} , ε_{INT} とした. 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, 固体面上の平衡液滴についてのシミュレーションの結果[1]を参考にして, 0.426×10^{-21} J から 0.798×10^{-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). また, 運動方程式の数値積分には蛙飛び法を用い, 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 T_{wall} を 100 K, あるいは 80 K に下げ, 壁面から系を冷却していった. 蒸気の温度がこの設定温度となった場合の過飽和度

$$S = \frac{\rho}{\rho_e} \quad (4)$$

はそれぞれ, 6 (100 K), 40 (80 K) となるが, 実際

の液滴核生成は蒸気温度が壁面温度まで下がる前に起こるため, 実質の過飽和度はより小さな値となる.

3 結果と考察

Table 1 の条件 E2 における圧力, 温度, monomer 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分子間距離が $1.2\sigma_{AR}$ 以下であるような分子の集合と定義した. なお, 分子間距離が $1.5\sigma_{AR}$ 以下という条件においても以下の解析を試みたが, ほぼ同様の結果となった. 計算開始 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り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. ここではわかりやすさのため 5 分子以上からなるクラスターのみを示した. 始めのうちは, 小さなクラスターがランダムな位置に出現と消滅を繰り返しており, やがて大きなクラスターが壁面近傍に成長する. 一方, Fig. 4 に示すように, よりぬれにくい壁面条件である E1 では固体から離れた部分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,

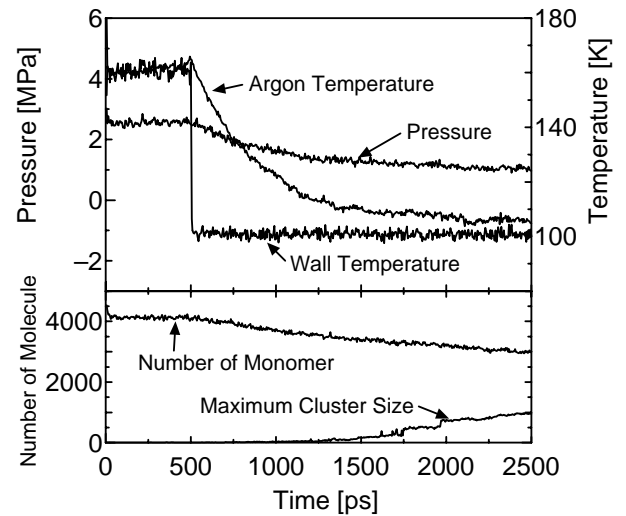


Fig. 2 Variations of Pressure, temperature, number of monomer and maximum cluster size for E2.

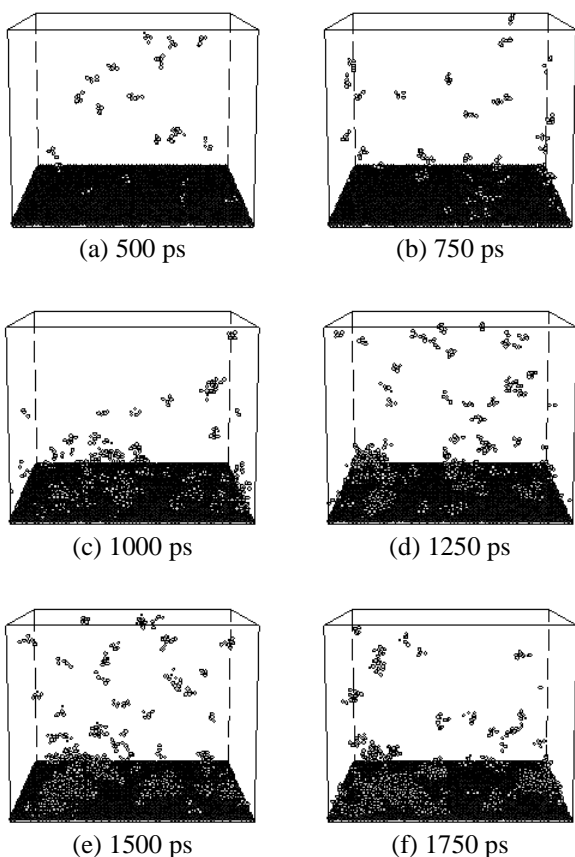


Fig. 3 Snapshots of clusters larger than 5 atoms for E2.

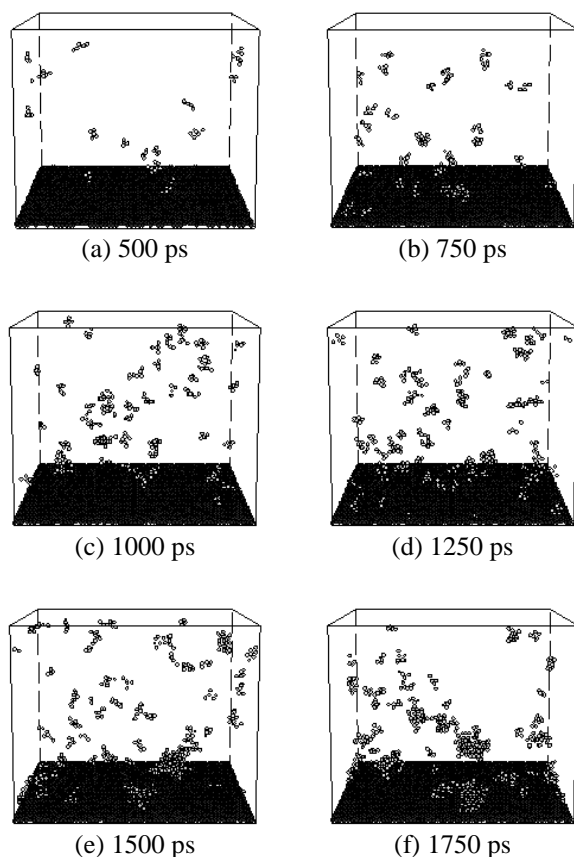


Fig. 4 Snapshots of clusters larger than 5 atoms for E1.

均質核生成に近い状況と考えられる。

Fig. 5 に、ある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させた直線である。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おり、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いる。なお、クラスター数変化が一定時間以後に直線から外れるのは、有限サイズによる計算のため、液滴同士の合体が顕著になるためである。Yasuoka & Matsumoto [4]により、この直線の勾配から核生成速度を見積もることが提案されている[3]。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表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[9,10]。

$$J_{th} = \rho^{\frac{2}{3}} \frac{\rho}{\rho_l} \frac{1 - \cos \theta}{2} \sqrt{\frac{2\gamma_{lv}}{\pi n f}} \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{k_B T}\right) \quad (5)$$

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

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

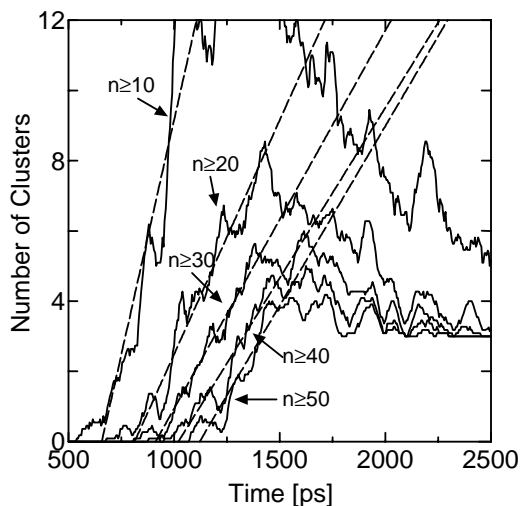


Fig. 5 Variations of number of clusters larger than a threshold for E2.

Fig. 5 で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} 、および気体密度 ρ を用いると古典核生成速度は、 $J_{th} = 4.47 \times 10^{21} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ となる。ここで飽和蒸気密度 ρ_e 、飽和液密度 ρ_l は L-J 流体の状態方程式[11]から得られる値、表面張力 γ_v についてはアルゴンの物性値を用いた。さらに、接

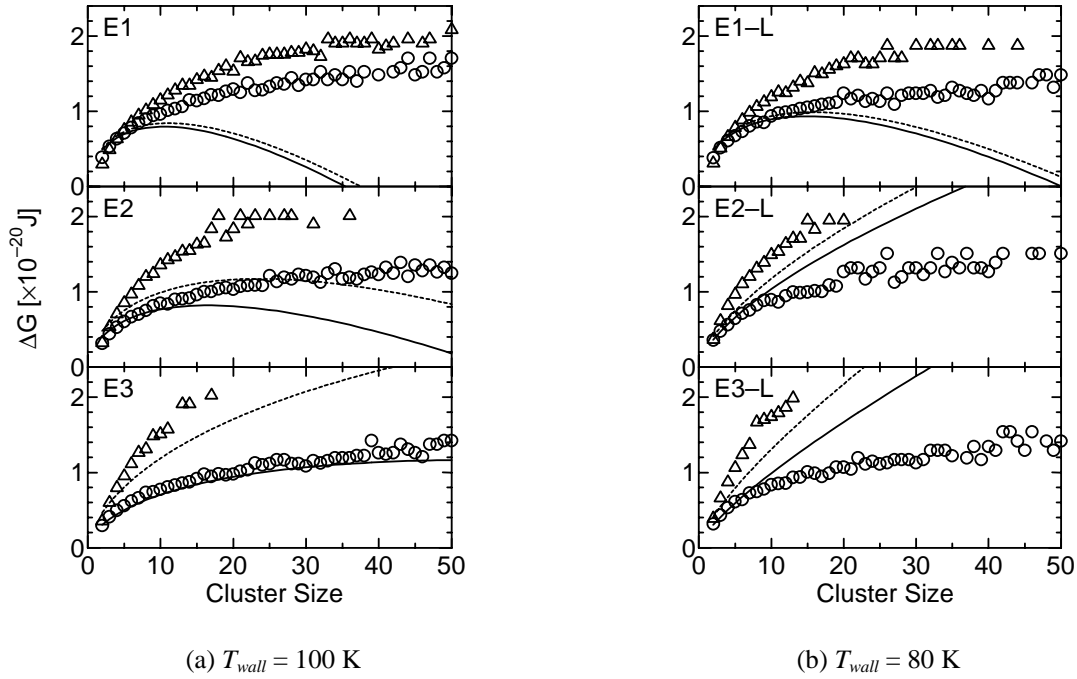


Fig. 6 Cluster formation free energy.

触角 θ は固体壁面上の平衡液滴のシミュレーションの結果[1]から見積もった。Yasuoka & Matsumoto による均質核生成[4]の場合に 7 桁もの大きな差があったのに反して、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。また臨界核の大きさは、古典核生成理論では

$$n^* = \frac{32\pi\gamma^3 f}{3\rho_l^2 (k_B T \ln S)^3} \quad (6)$$

と与えられ、条件 E2 では 16.5 と計算される。本シミュレーションでは Fig. 5 の直線の傾きの変化からおよそ 20 程度と見積もられ、ほぼ一致している。

古典核生成理論では、臨界核より小さなサイズのクラスターサイズ分布は

$$c(n) = \rho^{\frac{2}{3}} \exp\left(-\frac{\Delta G}{k_B T}\right) \quad (7)$$

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 ΔG を求めたのが Fig. 6 の丸印である。実線は不均質核生成理論により下記の式(8)で与えられる ΔG を示す。

$$\Delta G = \left(4\pi r^2 \gamma - \frac{4}{3} \pi r^3 \rho_l k_B T \ln S \right) f \quad (8)$$

$$n = \frac{4}{3} \pi r^3 \rho_l f$$

また、Fig. 6 の三角印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 ΔG 、点線は均質核生成の理論式から導かれる ΔG を示す。ここで(7)式は臨界核 (ΔG がピークの位置) 以下のサイズでのみ有効であることに注意すると、壁面設定温度 T_{wall} の高い計算 (Fig. 6(a)) については、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 ΔG がほぼ一致していることがわかる。また、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を比較しても、若干シミュレーションの ΔG 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分子動力学法シミュレーションの結果[4]からは考えられないほどよい。

一方、 T_{wall} が低く、より急激な冷却を行った計算 (Fig. 6(b)) においては、E1-L ではほぼ一致しているものの、E2-L、E3-L ではシミュレーションと理論との差が大きくなっている。またクラスター数が直線的に増加している期間における系全体の平均温度と平均密度を用いた核生成速度の理論値 J_{th} は、E2-L では極端に小さな値となり、E3-L にいたっては過飽和度が 0.87 となり計算不能となった (Table 1 参照)。そこで、核生成が進行している期間の縦方向温度分布を測定したところ、Fig. 7 に示すように E1、E2 や E1-L と比較して、 T_{wall} が低く、固液間の熱抵抗[8]の小さい E2-L や E3-L ではかなりの温度勾配がついていることがわかる。すなわち、空間的温度分布ができるほど冷却速度が大きくなると、低温部で極めて核生成の条件が有利となるために古典核生成理論と一致しなくなると考えられる。そこで、実際にクラスターの生成が行われている壁面近傍の $0 \text{ \AA} < z < 20 \text{ \AA}$ の領域における平均温度分布から核生成速度

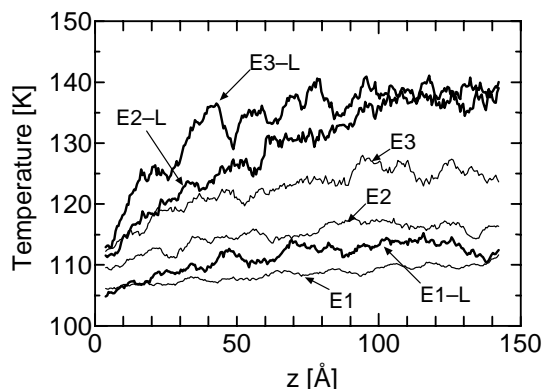


Fig. 7 Temperature distribution during nucleation period.

$J_{th}(\text{local})$ を求めてみた (Table 1). この核生成速度 $J_{th}(\text{local})$ は温度勾配の大きな E2-L, E3-L でもシミュレーションから得られた値とよく一致しており, 局所における平均温度を用いることにより, 本シミュレーションの結果はおおよそ, 古典核生成理論で説明できることがわかった.

Yasuoka & Matsumoto [4]の均質核生成の分子動力学法シミュレーションにおいては, 古典理論よりも7桁も大きな核生成速度が計算され, この理由をシミュレーションによる ΔG が小さいためと結論している. 一方, 本シミュレーションの結果は, 局所の温度分布が小さい場合には, おおよそ古典核生成理論と同等なものとなっており, ΔG の値も古典論と比較的よい一致を示している. Yasuoka & Matsumoto [4]の結果と本シミュレーションとの大きな差異の理由は明らかでなく, バッファーガスを利用した均質核生成の系と壁面による不均質核生成の系による違いであるか, 表面張力や接触角などのマクロ量の見積もりかたの差異によるのか, あるいはポテンシャルのカットオフの差異によるのかなどの検討が今後の課題となる. いずれのシミュレーションにおいても臨界状態での分子数は20~40程度であり, この大きさのクラスターの自由エネルギーに関して, 表面張力や接触角を定義しての古典理論とどのように整合性をとるかは重要な問題である.

4 結論

固体表面上における液滴核生成の分子動力学シミュレーションを行い, 得られた核生成速度, 臨界核サイズ, クラスター生成に必要な自由エネルギーを古典的核生成理論と比較した. 冷却速度が小さい, または壁面がぬれにくい条件では, 系全体の平均温度を用いた古典理論とシミュレーションの結果はよく一致した. 一方, 冷却速度が大きく, 壁面がぬれやすくなるほど, 空間的な温度勾配の影響により, 古典理論との相違が大きくなった. しかし, クラスターが実際に生成している壁面近傍の平均温度を用いた古典理論によって, シミュレーションの結果はほぼ説明できる.

参考文献

- [1] Maruyama, S. et al., *Microscale Thermophysical Engineering*, **2-1** (1998), 49-62.
- [2] 丸山茂夫・木村達人, 機論, **65-638 B** (1999), 225-231.
- [3] Maruyama, S. and Kimura, T., *Int. J. Heat & Technology*, **18-1** (2000), 69-74.
- [4] Yasuoka, K. and Matsumoto, M., *J. Chem. Phys.*, **109-19** (1998), 8451-8462.
- [5] Yasuoka, K. and Matsumoto, M., *J. Chem. Phys.*, **109-19** (1998), 8463-8470.
- [6] Stoddard, S. D. and Ford, J., *Physical Review A*, **8** (1973), 1504-1512.
- [7] Tully, J. C., *J. Chem. Phys.*, **73-4** (1980), 1975-1985.
- [8] Blömer, J. and Beylich, A. E., *Surf. Sci.*, **423** (1997), 127-133.
- [9] Springer, G. S., *Advances in Heat Transfer*, Academic Press, **14** (1978), 281-346.
- [10] Cole, R., *Boiling Phenomena*, McGraw-Hill, **I** (1979), 71-88.
- [11] Nicolas, J. J. et al., *Mol. Phys.*, **37-5** (1979), 1429-1454.
- [12] Maruyama, S. and Kimura, T., *Them. Sci. Eng.*, **7-1** (1999), 63-68