

# 分子動力学法による固体壁面上の気泡核生成

## A Molecular Dynamics Simulation of Bubble Nucleation on Solid Surface

伝正 丸山 茂夫 (東大工)

機学 \*木村 達人 (東大工学)

機正 山口 康隆 (東大工院)

Shigeo MARUYAMA, Tatsuto KIMURA and Yasutaka YAMAGUCHI

Dept. of Mech. Eng., The University of Tokyo, 7-3-1 Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113

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 expanded by slowly moving a surface, until a vapor bubble was nucleated on one of the surface. By adjusting the potential parameter between argon and solid molecule, a bubble was managed to appear on the less wettable surface. The pressure and temperature at the time of nucleation was compared with the MD results of homogeneous nucleation and the spinodal line. Furthermore, the contact angle measured for the equilibrium bubble was in good agreement with the case of liquid droplet in contact with the surface.

*Key Words:* Molecular Dynamics Method, Vapor Bubble, Nucleation, Heterogeneous Nucleation, Solid Surface

**1. はじめに** 沸騰やキャピ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るが、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は容易でなく、実験的な研究には困難が伴ってきた。一方、分子動力学法を用いた研究も均質蒸気核生成のシミュレーションが一例あるにすぎない<sup>(1)</sup>。本研究では、工学的により重要となる壁面での不均質核生成の問題を分子動力学法を用いて検討した。具体的には、固体壁面分子と液体分子とのポテンシャルをかえて、固体壁面の濡れ易さに対応した発泡の挙動を検討した。また、発泡後に平衡になった蒸気泡についてその接触角を測定して、固体壁面に接触する液滴の分子シミュレーション<sup>(2,3)</sup>の場合と比較した。

**2. 分子動力学法による計算** 上下面を壁面で挟まれ、4方の側面を周期境界条件とした Lennard-Jones 液体 (980 個) を考える。物理的な理解の為に液体分子はアルゴンと考える。

Table 1. Calculation Conditions

Label	$T_{init}$ (K)	$\epsilon_{INT}$ ( $\times 10^{21}$ J)	$T_{nucl}$ (K)	$P_{nucl}$ (MPa)	$\theta_{DNS}$ (deg)	$\theta_{POT}$ (deg)
NE2L	110	0.575	92.8	-19.4	111.6	113.2
NE3L	110	0.750	90.8	-27.7	92.1	87.8
NE4L	110	0.925	88.5	-32.3	54.6	52.0
NE2H	130	0.575	115.7	-7.8	-	-
NE3H	130	0.750	114.3	-12.3	-	-
NE4H	130	0.925	110.4	-16.4	-	-

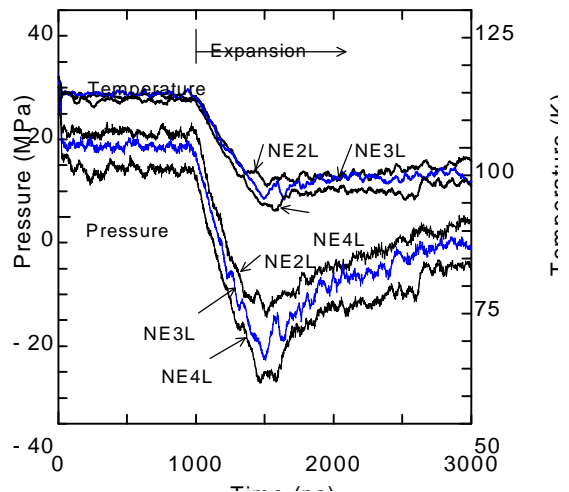


Fig. 1 Pressure and temperature variations

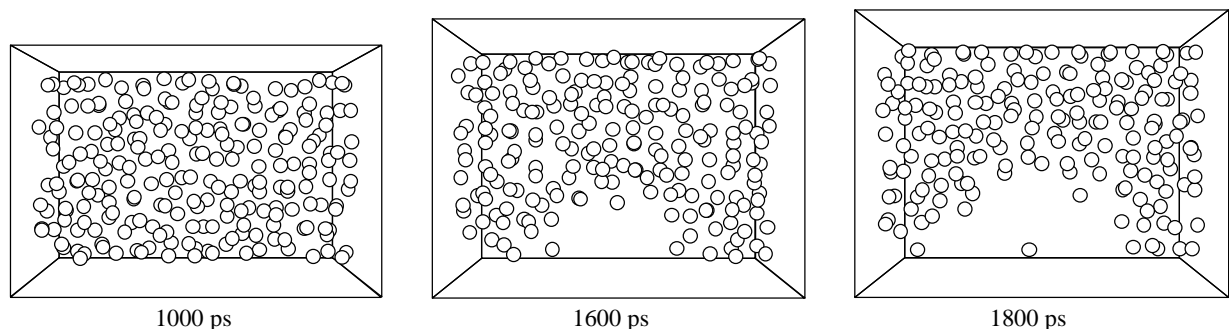


Fig. 2 Snapshots of 10 Å sliced views for NE3L

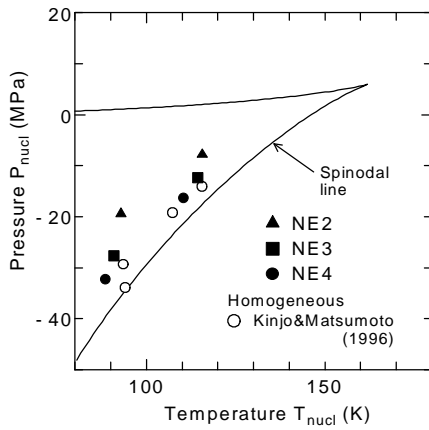


Fig. 3 Bubble nucleation pressure and temperature

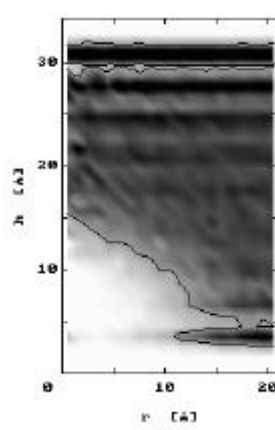


Fig. 4 Two-dimensional density distribution for NE3L

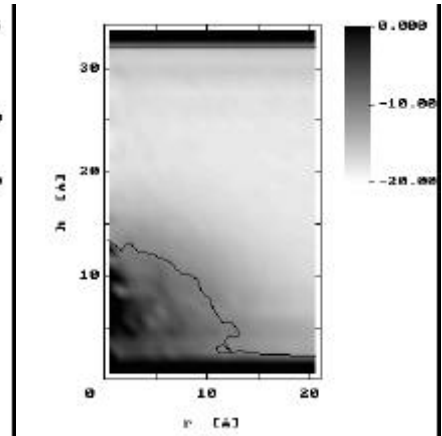


Fig. 5 Two-dimensional potential energy distribution for NE3L

ると、そのポテンシャルは  $s_{AR} = 3.40 \text{ \AA}$ ,  $e_{AR} = 1.67 \times 10^{-21} \text{ J}$  として、 $f(r) = 4e\left\{\left(s/r\right)^{12} - \left(s/r\right)^6\right\}$  となる。また、壁面分子とアルゴンとのポテンシャルも分子サイズ、エネルギーのパラメータをそれぞれ  $\sigma_{INT}$ ,  $\epsilon_{INT}$  とした Lennard-Jones ポテンシャルで表現した。固体壁面は第一次近似として、fcc  $\langle 111 \rangle$  面の固定分子 1 層 (288 個) とし、白金を想定して最近接分子間距離  $\sigma_S = 2.77 \text{ \AA}$  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  $(\sigma_S + \sigma_{AR})/2 = 3.085 \text{ \AA}$  で一定とし、エネルギーのパラメータ  $\epsilon_{INT}$  については、固体面上の液滴の結果<sup>(2,3)</sup>を参考にして、上面は濡れ易くなるように  $0.925 \times 10^{-21} \text{ J}$  とし、下面は  $0.575 \times 10^{-21} \text{ J}$  から  $0.925 \times 10^{-21} \text{ J}$  まで変化させた (Table 1 参照)。さらに、上面壁面は計算時間短縮のため、ポテンシャルを面方向に積分した一次元壁面ポテンシャルで近似した<sup>(3)</sup>。また、運動方程式の数値積分にはベルレ法を用い、時間刻みは  $0.01 \text{ ps}$  とした。

初期条件として  $44.3 \times 43.2 \times 30 \text{ h \AA}$  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  $100 \text{ ps}$  の間、設定温度  $T_{init}$  に応じた速度スケリングによる温度制御を行った後、エネルギー一定条件で  $1000 \text{ ps}$  まで計算して平衡状態の Ar 液体で系を満たした。その後、上面壁面を徐々に上方に移動させ、系の体積を上げていった。NE2L, NE3L, NE4L については、気泡核が生成した後 ( $1800 \text{ ps}$ ) に拡張を止めて、平衡状態を目指した。

**3. 計算結果および考察** 計算された圧力と温度の変化を Fig. 1 に示す。なお、圧力はアルゴン分子によって固体面に加わる力を平均して求めた。計算開始から  $1 \text{ ns}$  後から  $5 \text{ \AA/ns}$  の割合で上部壁面を広げ始めると、圧力、温度ともに減少する。およそ  $1.5 \text{ ns}$  後に圧力・温度ともに最小値を示し、ここから徐々に回復に向かう。おおよそこの時点で気泡核が下部壁面に発生し、その後は成長している。この様子を Fig. 2 に気泡中央部  $10 \text{ \AA}$  の面でスライスした瞬間図で示す。気泡とはいうものの蒸気と考えられる分子は瞬間的には最大 2 から 3 個しか存在しないが、飽和状態の蒸気密度を考慮するとつじつまが合う。圧力と温度の最小値がこの拡張条件下での気泡核生成条件と考えられるが、これを一般的な気泡核生成温度や圧力と比較するのは簡単ではない。この計算の場合より 10 倍ほど急激に拡張した場合においてもこの最小値はほとんど変わらないことから、当面この値を気泡核生成の代表的な状態とする。

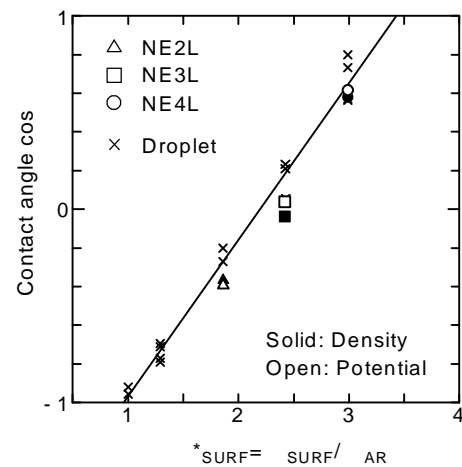


Fig. 6 Contact angle correlated with  $e^*_{SURF}$

$\epsilon_{INT}$  および  $T_{init}$  を変えた各計算における圧力と温度の最小値を Fig. 3 に整理した。なお、印は Kinjo ら<sup>(1)</sup>による均質核生成の分子動力学法計算の結果であり、曲線は Lennard-Jones 流体の状態方程式<sup>(4)</sup>から計算された spinodal 曲線である。Spinodal 曲線は液体としての存在の限界を示しており、分子動力学法においても均質核生成の場合この曲線より上で発泡するとされている。本報の結果は、 $\epsilon_{INT}$  が小さいほどより Spinodal 曲線から離れ (低い過熱度で発泡し)、大きくなると均質核生成に近づくことが分かる。この結果は、比較的濡れにくい固体面がある場合には球形の固液界面を作るよりも固気界面を作ることによって全体の界面エネルギーを下げるができることと対応すると考えられる。逆に上方の固体面のように非常に濡れ易い場合には、ここに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に、気泡が発生しにくい。

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、体積一定、エネルギー一定の条件で  $500 \text{ ps}$  計算し、二次元密度分布 (Fig. 4)、ポテンシャル分布 (Fig. 5) を求めた。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。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分かり、液滴のシミュレーション<sup>(2,3)</sup>と同様に、Fig. 4, Fig. 5 中の密度分布、ポテンシャル分布の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  $q_{DNS}$  および  $q_{POT}$  を求めた。既報

と同様に一次元壁面ポテンシャルの深さ $e_{SURF}^* = e_{SURF} / e_{AR}$ によって整理した結果を Fig. 6 に示す。×印は液滴のシミュレーションの結果であり、実線はそれにフィットする直線である。気泡での結果は液滴の場合とほぼ一致していることが分かる。

**参考文献** (1) T. Kinjo & M. Matsumoto, ICHMT Symp., 1 (1996), 215. / (2) 松本・猿渡・丸山, 第 31 回伝熱シンポ, (1994), 916. / (3) 丸山・木ノ下・山口, 第 32 回伝熱シンポ, (1995), 829. / (4) J.J.Nicolas, et al., Mol. Phys., **37** (1979), 1429 .