

分子動力学法による固体壁面上の気泡核生成頻度

Vapor Bubble Nucleation Rate on the Solid Surface by Molecular Dynamics Method

伝正 丸山 茂夫 (東大工)

機学 *木村 達人 (東大工院)

Shigeo MARUYAMA and Tatsuto KIMURA

Dept. of Mech. Eng., The University of Tokyo, 7-3-1 Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113-8656

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 moving a solid surface. Argon liquid was represented by 5488 Lennard-Jones molecules and each surface was represented by three layers of harmonic molecules with the constant temperature heat bath model using the phantom molecules out side of the three-layers. With visualizations of the void patterns, molecular-level nucleation dynamics were explored for slowly and rapidly expanding systems. The waiting period until the nucleation from the rapid expansion was compared with the nucleation rate of classical heterogeneous nucleation theory. The nucleation rate and the critical radius were not much different from the theory.

Key Words: Molecular Dynamics Method, Bubble Nucleation, Heterogeneous Nucleation, Lennard-Jones Potential

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り、分子レベルでの動力学の解明が求められている。そこで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⁽¹⁾、3層のパネマス系分子で表し等温熱浴とした系⁽²⁻⁵⁾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⁽⁶⁾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臨界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. 分子動力学法シミュレーション 計算方法は既報^(4,5)とほぼ同様である。上下面を固体壁面で挟まれ、4方の側面を周期境界条件とした Lennard-Jones 液体 (5488 個) を考える [Fig. 1(a)]。物理的な理解の為に液体分子はアルゴンと仮定し、質量 $m_{AR} = 6.63 \times 10^{-26}$ kg, Lennard-Jones ポテンシャル $f(r) = 4\epsilon \left\{ \left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right\}$ のパラメータはそれぞれ $\sigma_{AR} = 3.40$ Å, $\epsilon_{AR} = 1.67 \times 10^{-21}$ J とする。また、壁面分子とアルゴン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。壁面は fcc (111) 面のパネマス分子 3 層 (1 層 1020 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, バネ定数 $k = 46.8$ 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、上面は濡れ易くなるように 1.009×10^{-21} J とし、下面は 0.688×10^{-21} J とした (既報⁽⁵⁾ の E3)。Fig. 1(b)-(d) に示すように、この条件で下面に発達する気泡核の接触角は 68° 程度となり、適度な濡れ特性となる⁽⁵⁾。最

も外側の 3 層目の壁面分子には、4 層目以降に一定温度に保たれた白金の熱浴を擬似的に実現する phantom 分子を結合させた⁽²⁻⁵⁾。非平衡の分子動力学法においては、速度スケールリングや Nosé-Hoover の熱浴による温度制御は物理的な根拠が怪しくなるため、この等温固体面からの熱伝導によってほぼ等温条件を実現した。また、運動方程式の数値積分には Verlet の leap-frog 法を用い、時間刻みは 5 fs とした。

初期条件として $83.10 \times 81.56 \times 56.57$ Å 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 ps の間、設定温度 (100 K) に応じた速度スケール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。なお、アルゴンと接する固体面間距離 h [Fig. 1(a)] を高さの基準とする。

3. 計算結果および考察 Fig. 2 の太実線 (Continuous) は、前報⁽⁵⁾の結果 (E3) であり、 $dh/dt = 5$ Å/ns の一定速度で壁面を拡張した場合の温度、圧力、最大ボイド半径である。ここで、ボイド半径は、 2 Å の格子点から $1.2\sigma_{AR}$ 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 Fig. 1(c),(d) の形状を仮定して求めた。およそ、1500 ps の時点で急激に最大ボイド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。拡張開始 (500 ps) からほぼ単調に減少する圧力は、気泡核急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。拡張によって圧力がほぼ線形に減少している 500 ~ 1000 ps 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⁽¹⁾の断熱膨張の結果 (110 → 100 K) から断熱体積弾性率 B_{Ad} が 471 MPa、これより音速 $\sqrt{(\partial p / \partial \rho)_{Ad}}$ が 602 m/s となり、バルク飽和状態物性値の音速 (696.7 m/s at 105 K) と近い値と

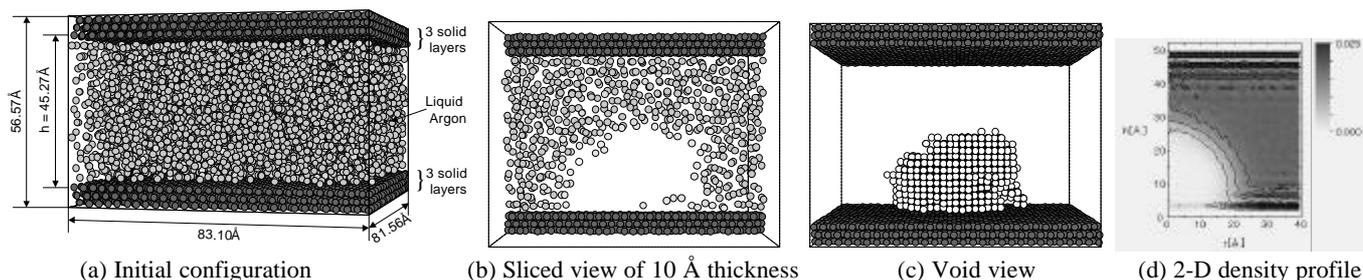


Fig. 1 Various views of vapor bubble nucleation on a solid surface.

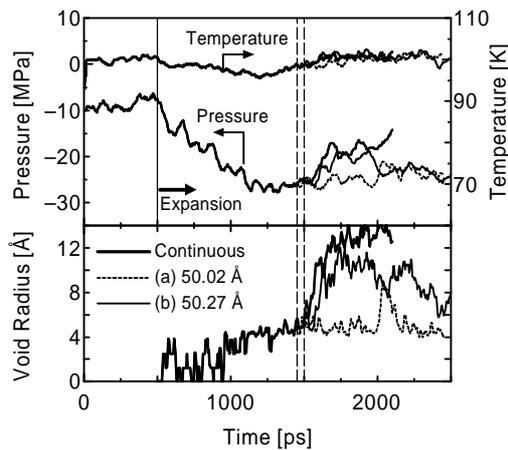


Fig. 2 Nucleation process by stopping expansion at certain point.

なる．気泡が半径 20.7\AA 程度 (Fig. 1(d)) まで成長すると、圧力上昇は、 $\Delta p = -B_r(\Delta V/V) = 7.7\text{ MPa}$ 程度と予想され、Fig. 2 の圧力回復量とほぼ一致する．この圧力上昇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、これが無視できる程度の大きさの系のシミュレーションが行えれば問題が簡単となる．逆に、Fig. 1(b)-(d) に示す平衡な気泡核が安定に存在するのは、臨界半径を超えた気泡の成長が、成長に伴って増大する圧力上昇によって抑止されるからである．本研究においては、気泡核の急成長開始までのプロセスに特に重点をおいて以下の検討を行う．

上述のシミュレーションでは、気泡核急成長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には一定の圧力条件で気泡核急成長に至るまでの時間を検討したいことから、上述の計算において気泡核急成長に近い条件で系の拡張を止めることを試みた．気泡核急成長の直前 1450 ps 時点 ($h = 50.02\text{ \AA}$) および 1500 ps の時点 (50.27 \AA) で系の拡張を止めた場合の挙動をそれぞれ Fig. 2 の (a), (b) に示す．Fig. 2(b) の場合は拡張を続けた場合より僅かに遅れて気泡核急成長に至るのに対して、(a) の場合はおよそ 2000 ps 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 500 ps の間も急成長に至らなかった．Fig. 2 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 (1600 ps , 50.77 \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急成長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急拡張した後に急成長に至る時間スケールを検討した結果を Fig. 3 に示す．Fig. 2 (a), (b) で固定した体積まで、 100 ps の間に拡張し、その後一定体積での計算を行った．なお、急拡張の際には速度スケールを併用して温度低下を抑えた．Fig. 3(a) の条件では、Fig. 2(a) と同様におよそ 1000 ps の計算中には気泡核生成は観察されなかった．Fig. 3 (b) の体積は Fig. 2(b) と同一であり圧力も同程度まで下がるが、およそ 400 ps に渡る待ち時間の後ようやく急生成に至っている．すなわち、Fig. 2(b) の 1500 ps の時点で、圧力やボイド半径では判別できないがすでに気泡核急成長に至る準備が整っていたと考えられる．一方、より圧力が低い Fig. 3(c) の条件で計算を行った 1000 ps の間には急成長が観察されなかった．

Fig. 3(b) の条件におけるボイドパターンの時間変化を Fig. 4 に示す．気泡核急成長までは、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 1000 ps 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、

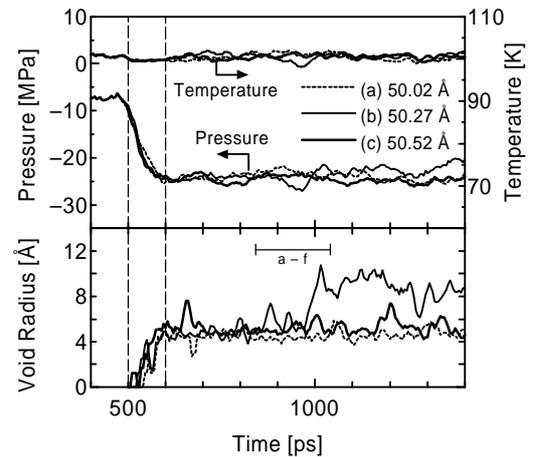


Fig. 3 Nucleation process of rapidly expanded system

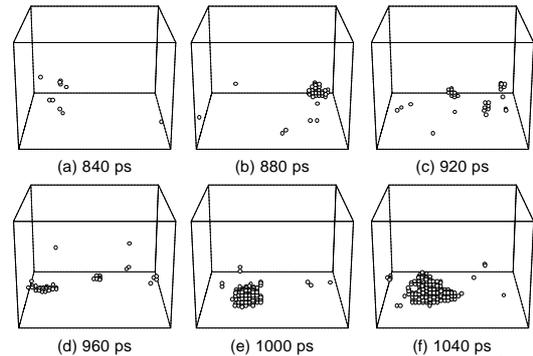


Fig. 4 Time history of void pattern ($h = 50.27\text{ \AA}$)

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が、時間遅れを伴う Fig. 3(b) の場合や 1000 ps では急成長に至らなかった Fig. 3(c) より、急成長までの待ち時間は $\tau = 400\text{ ps}$ 程度よりは大きいと予想される．この遅れ時間から第一次近似的に単位面積あたりの核生成速度を見積もると、 $J_{MD} = 1/(At) = 3.7 \times 10^{21}\text{ cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ 程度より小さいと考えられる．また、Fig. 2 や Fig. 3 で最大ボイド半径がおよそ 8 \AA を越えると気泡核が安定に急成長することから、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、滑らかな固体面上での不均質核生成の核生成速度 J と臨界核半径 r_c とは、以下のように表される⁽⁷⁾．

$$J = N^{2/3} S \sqrt{\frac{2s_{lv}}{\rho m B f}} \exp\left[\frac{-16\text{ps}_{lv}^3 f}{3k_B T (h p_{\text{sat}} - p)^2}\right], \quad r_c = \frac{h p_{\text{sat}} - p}{2s_{lv}} \quad (1)$$

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

ここで、接触角 q として Fig. 1(d) の平衡密度分布から求めたものを用い、Lennard-Jones 流体の物性値⁽⁸⁾ を用いると $J = 2.0 \times 10^{20}\text{ cm}^{-2}\text{s}^{-1}$, $r_c = 7.9\text{ \AA}$ と計算され、シミュレーションの結果とおおよそ一致している．

参考文献 (1) 丸山他, 第 34 回伝熱シンポ (1997), 675. / (2) 丸山・木村, 第 35 回伝熱シンポ (1998), 331. / (3) S. Maruyama & T. Kimura, ASME-JSME Thermal Eng. Conf. (1999), AJTE-6511. / (4) 丸山・木村, 機論, 投稿中. / (5) S. Maruyama & T. Kimura, Proc. Eurotherm Seminar #57 (1999). / (6) T. Kinjo & M. Matsumoto, Fluid Phase Equilibria, 144 (1998), 343. / (7) M. Blander & J. L. Katz, AIChE J., 21 (1974), 833. / (8) J. J. Nicolas, et al., Mol. Phys., 37 (1979), 1429.