

第6節 泡のマイクロシミュレーション（分子動力学法による気泡核発生および成長）

丸山 茂夫（東大工 助教授），木村 達人（神奈川大，助手）

1. はじめに

近年，熱流体现象を分子レベルから取り扱う分子熱流体工学⁽¹⁾によって，気液界面での凝縮・蒸発，固液界面での凝固・融解などの相変化に対する検討が進んでいる⁽²⁻⁵⁾．特に従来から分子レベルでの挙動解明が期待されてきたのが，滴状凝縮における凝縮核生成や，キャピテーションや沸騰における気泡核生成などの問題である．古典核生成理論では，クラスター生成に必要な自由エネルギーが，表面張力（表面エネルギー）とバルクな相変化に要するエネルギーの和で表されると仮定しているが，初期核サイズは，マクロな表面張力を定義できるような気液界面厚さより小さくなることもあり，この仮定に対して疑問が生じる．そこで分子レベルからの知見が求められている．

本章では，固体面近傍における不均質気泡核生成に関して分子動力学法を用いて検討する．具体的には，固体分子と液体分子のポテンシャルのパラメータを変えることにより，固体壁面のぬれやすさを変化させ，それに対応した気泡の発泡に至るまでの挙動，および平衡に至った蒸気泡の形状について検討を行った．最後に，分子動力学法で実現できるナノスケール蒸気泡の安定性に関して議論する．

2. 分子動力学法シミュレーション

図 4.6.1 に示すように，上下面を固体壁面で挟まれ，他の4方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，固体分子間，液体分子-固体分子間の3種類の分子間ポテンシャルを定める必要がある．

核生成現象では領域の大きさが与える影響が非常に大きいため，シミュレーションを行なう際にはなるべく計算領域を大きくして実際の現象に近づける必要がある．そこで本研究では液体分子として分子間相互作用が単純で計算負荷の軽い Lennard-Jones 粒子を用いることにより，多数の粒子を取り扱い，計算領域を大きくとった．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．

$$\phi(r) = 4\epsilon \left\{ \left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right\} \quad (4.6.1)$$

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．図 4.6.2 にその概形を示す．

Lennard-Jones 粒子系では全ての変数を無次元数で取り扱い，一般性のある系を記述することが可能だが，ここでは物理的理解のために対象をアルゴン分子と仮定し，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， $\epsilon_{AR} = 1.67 \times 10^{-21}$ J， $\sigma_{AR} = 0.340$ nm を用い，分子質量は $m_{AR} = 6.63 \times 10^{-26}$ kg とした．

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した．すなわち固体壁面分子間相互作用は，バネ定数を k ，固体結晶における再最近接分子間距離を r_0 として，

$$\phi(r) = \frac{1}{2} k (r - r_0)^2 \quad (4.6.2)$$

という Harmonic ポテンシャルで記述した．固体分子として白金を想定し， $k = 46.8$ N/m， $r_0 = 0.277$ nm，質量 $m_S = 3.24 \times 10^{-24}$ kg とした．

アルゴン分子と固体分子との相互作用も Lennard-Jones ポテンシャルで表現した．これまでの，固体壁面上の液滴の分子動力学シミュレーション^(6,7)によって，このポテンシャルのパラメータによって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 0.3085 nm で一定とし，エネルギーのパラメータ ϵ_{INT} を変化させることにより，壁面のぬれやすさの及ぼす影響について調べた．

なお，実際の計算では計算負荷軽減のために Lennard-Jones ポテンシャルはカットオフ距離 3.5σ で打ち切って計算を行なった．

アルゴン分子と固体分子の時間刻みのスケールは大きく異なり，より小さな固体壁面分子の時間刻みに合

わせて、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は $\Delta t_{AR} = 1.0 \times 10^{-14}$ s、固体分子は $\Delta t_S = 5.0 \times 10^{-15}$ s と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。

本章では 2 種類の温度制御法を用いた。まずは分子動力学法で広く用いられている速度スケージングによる温度制御法で、各分子の速度を

$$v' = v \sqrt{\frac{T_C}{T}} \quad (4.6.3)$$

と v から v' へ補正することで、設定温度を保つ方法である。なお T は現在の温度、 T_C は設定温度を示す。この方法は計算開始から系の温度が落ち着くまでの温度変化を防ぐために導入した。

一方、本章では壁面上での核生成を取り扱うため、壁面近傍での熱の授受が重要になると考えられる。しかしながら上記のスケージングによる温度制御では、分子の速度を直接変更するため、熱の伝達を正確に取り扱うことが出来ない。そこで Langevin 法による温度制御^(3,8,9)を用いた。この方法は、壁面分子の外側にボルツマン分布に従う phantom 分子を配置することにより、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する方法である。

初期条件として $8.31 \times 8.16 \times 5.66$ nm 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ジングによる温度制御を行った後、phantom 分子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 0.5 m/s の速度で徐々に上方に移動させ、系の体積を拡げていった。この拡張速度を予備的な計算において 10 倍、1/2 倍と変えてみたが圧力や温度の変化は、ほぼ不変であり、本研究の拡張速度は極めてゆっくりとした準平衡的なものであると考えられる。また、アルゴン分子と固体分子との間のポテンシャルのパラメータ ϵ_{INT} は上壁面についてはぬれやすくなるように 1.009×10^{-21} J で固定し、下壁面については 0.527×10^{-21} J から 1.009×10^{-21} J まで変化させた。(表 4.6.1 参照)

表 4.6.1 計算条件

Label	ϵ_{INT} of top surface [$\times 10^{-21}$ J]	ϵ_{INT} of bottom surface [$\times 10^{-21}$ J]
E2	1.009	0.527
E3	1.009	0.688
E4	1.009	0.848
E5	1.009	1.009

3. シミュレーション結果

計算開始 500 ps 後から系を上げ始めると、ある時点で気泡核が発生し、その後成長していく。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 0.2 nm 間隔の検査格子点を取り、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場合にその検査格子点を白丸で表した。その例を図 4.6.3 に示す。中心部分を可視化したスライス図と比較すると、気泡の領域がこの点の集合で表現できることがわかる。

図 4.6.4 と図 4.6.5 にぬれにくい面 E2 およびぬれやすい面 E5 における気泡核生成に至るまでの様子を示す。液滴核生成の場合と同様に、始めのうちは小さな空洞がランダムな位置に出現と消滅を繰り返しており、やがて大きな空洞が成長している。ぬれにくい壁面条件である E2 では空洞が壁面近傍でのみ生成しているが、壁面がぬれやすくなるに従って、液体中에서도空洞が出現するようになる。そして最もぬれやすい条件である E5 では完全に液体中から気泡核生成がおきており、均質核生成のようになっている。また、ぬれやすい条件であるほど急激に気泡が成長していることがわかる。

各計算における圧力と最大気泡の大きさ (Bubble Size)、および E3 におけるアルゴン温度の時間変化を図 4.6.6 に示す。系の拡張を始めると徐々に圧力が下がり始め、あるところで気泡が成長する。この気泡の成長により液体部分の体積が減るため、圧力が回復していく。液体は体積弾性率が極めて大きいため、本シミュレーションで用いたような小さな系ではこの圧力回復量が大きく、最終的に 1 つの気泡しか生成しない。なお温度に関しては、壁面での温度制御の効果によりほぼ一定値となっている。

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 流体の状態方程式から計算された Spinodal 曲線とともに図 4.6.7 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。×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⁽¹⁰⁾の結果である。壁面がぬれやすくなるほど、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、

ぬれやすい壁面状態であるほど発泡するまでに大きな過熱度が必要となっており、これは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。

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、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、二次元密度分布を求めた(図 4.6.8)。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り、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。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⁽⁶⁾と同様に、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 を求めた。図 4.6.9 は、横軸に平均壁面ポテンシャルの深さ $\varepsilon^*_{SURF} = \varepsilon_{SURF} / \varepsilon_{AR}$ 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。

4. ナノスケール気泡の安定性について

近年、分子動力学法による相変化やマイクロ気泡の計算がさまざまな条件で可能となっており、ナノスケール気泡界面などに関する有用な情報が得られるようになりつつある。ところが、分子動力学法シミュレーションで扱うような小さな空間に閉じこめられた気泡はマクロな系における場合と原理的に異なる安定性を有することに注意が必要であり、気泡の安定性やマイクロ発泡の条件を議論するためにマクロな古典核生成理論と対比して考察しておく。古典核生成理論によれば、過飽和液中に半径 r の気泡が生成すると、その体積分だけの液体が蒸気となることで自由エネルギーが $\Delta g V_{gas}$ だけ減少する(好ましい方向)効果と気泡の表面積分の気液界面をつくることで表面エネルギー分 γA だけ自由エネルギーが増大する(好ましくない方向)効果があり、これらの和として半径 r の気泡ができた場合のギブスの自由エネルギーの変化 ΔG_∞ が下記のように表せる。

$$\Delta G_\infty = \gamma A + \Delta g V_{gas} = (4\pi\gamma)r^2 + \left(\frac{4}{3}\pi\Delta g\right)r^3 \quad (4.6.4)$$

ここで、 γ は表面張力、 A は気泡の表面積 $4\pi r^2$ 、 V_{gas} は気泡の体積 $\frac{4}{3}\pi r^3$ である。また、 Δg は液体から気体に变化した場合の単位体積あたりの自由エネルギー変化量であり、過飽和状態では Δg が負となるから発泡が起こることになる。式(4.6.4)の曲線を図 4.6.10 の ΔG_∞ に示す。半径 r が小さいうちは、表面エネルギー項が大きく、 r が大きくなるほど ΔG_∞ が増大するが、ある臨界半径 r_{crit} を超えると ΔG_∞ が減少する。すなわち、 r_{crit} より小さな気泡は不安定であり、統計的なはずみで r_{crit} より大きくなった気泡がどんどん大きくなり続ける。

さて、分子動力学法などの典型的な境界条件であるように、小さな一定体積の領域に閉じ込めたナノ気泡の場合は上記の2つの自由エネルギーのバランスに加えて一定体積の液体の自由エネルギー変化が重要になる。一定体積中で液体が占める体積は、気泡が発生することにより減少し、液体の密度が増大する。体積圧縮率の小さな液体の密度増加は極めて大きな自由エネルギー変化を伴うと考えられ、液体の自由エネルギー変化 ΔG_L が無視できなくなる。すなわち、

$$\Delta G = \Delta G_\infty + \Delta G_L = \gamma A + \Delta g V_{gas} + \Delta g_L V_{liquid} = (4\pi\gamma)r^2 + \left(\frac{4}{3}\pi\Delta g\right)r^3 + \Delta g_L \left(L^3 - \frac{3}{4}\pi r^3\right) \quad (4.6.5)$$

のように、液体の自由エネルギー変化 ΔG_L を全体の自由エネルギー変化に加える必要がある。もちろん、気泡の周りの体積が十分に大きければ、 ΔG_L の変化は無視できて、式(4.6.4)で十分である。図 4.6.10 には、ある程度大きな計算領域での分子動力学計算の場合の ΔG_L の形状と $\Delta G = \Delta G_\infty + \Delta G_L$ の概形もプロットしてある。ここで、 ΔG_L は、過飽和状態から(負の圧力)から気泡が生成するとちょうど飽和状態になるまでは緩やかに減少し、それ以上の気泡成長の場合には急激な自由エネルギー上昇になると考えられる。気泡の半径 r を大きくしていくとちょうど液体と気泡の蒸気が飽和状態となる半径 r_{sat} が考えられる。近似的にはこの半径の位置で ΔG_L が最小となると考えられ、この飽和状態からの体積変化が液体の密度変化となり、自由エネルギーの増加につながると考えられる。よって、液体の密度変化による自由エネルギー変化は以下の式(4.6.6)

で表せる .

$$\Delta g_L = f\left(\frac{\rho_L}{\rho_{sat}}\right) = f\left(\frac{V_{sat}}{V_L}\right) = f\left(\frac{L^3 - \frac{4}{3}\pi r_{sat}^3}{L^3 - \frac{4}{3}\pi r^3}\right) \quad (4.6.6)$$

図 4.6.10 の ΔG_L は、式(4.6.6)の密度比 ρ_L / ρ_{sat} から平均分子間距離の比を $(\rho_L / \rho_{sat})^{1/3}$ と考えて、式(4.6.1)の Lennard-Jones 関数の形に比例して自由エネルギーが増加するとして描いたものである。結果として、 $\Delta G = \Delta G_\infty + \Delta G_L$ は r_{crit} を超えて成長した場合には、 r_{sat} より少し成長したところで自由エネルギーの最小値に落ち込むことになる。ここで、計算領域が大きく r_{crit} よりも r_{sat} が十分に大きければ気泡半径が臨界半径を超える程度までの成長への影響は比較的小さい。一方、計算系の体積が小さい場合や過飽和度が小さい場合には、 r_{sat} が r_{crit} よりも小さくなる。この場合の例を図 4.6.10 の $\Delta G_L'$ と $\Delta G_\infty + \Delta G_L'$ でプロットしている。このような場合にも $\Delta G_\infty + \Delta G_L'$ は極小値と最小値をもつ曲線になるが、この極小値に対応する気泡半径も自由エネルギーも ΔG_∞ のそれらとは大きく異なることに注意が必要である。さらに、計算領域が小さい場合などで、 r_{sat} がより小さくなる条件では、 $\Delta G_\infty + \Delta G_L'$ が極小点を持たずに単調増加の曲線となる。この場合にはいかなる半径の気泡も安定に存在できない。

参考文献

- (1) 小竹進, 「分子熱流体」(1990), 丸善.
- (2) 丸山茂夫, 日本機械学会論文集, 65-630 B (1999), 419-420.
- (3) Maruyama, S., Advances in Numerical Heat Transfer, 2 (2000), 189-226.
- (4) Maruyama, S., Handbook of Heat Exchanger Update, (2002), 2.13.7-1-2.13.7-33.
- (5) Poulidakos, D., Arcidiacono, S. and Maruyama, S., Micro. Thermophys. Eng., 7-3 (2003), 181-206.
- (6) Maruyama, S., Kurashige, T., Matsumoto, S., Yamaguchi, Y. and Kimura, T., Microscale Thermophysical Engineering, 2-1 (1998), 49-62.
- (7) Maruyama, S., Kimura, T. and Lu, M. C., Thermal Science and Engineering, 10-6 (2002), 23-29.
- (8) Tully, J. C., Journal of Chemical Physics, 73-4 (1980), 1975-1985.
- (9) Blömer, J. and Beylich, A. E., Surface Science, 423 (1999) 127-133.
- (10) Kinjo, T. and Matsumoto, M., Fluid Phase Equilibria, 144 (1998), 343-350.

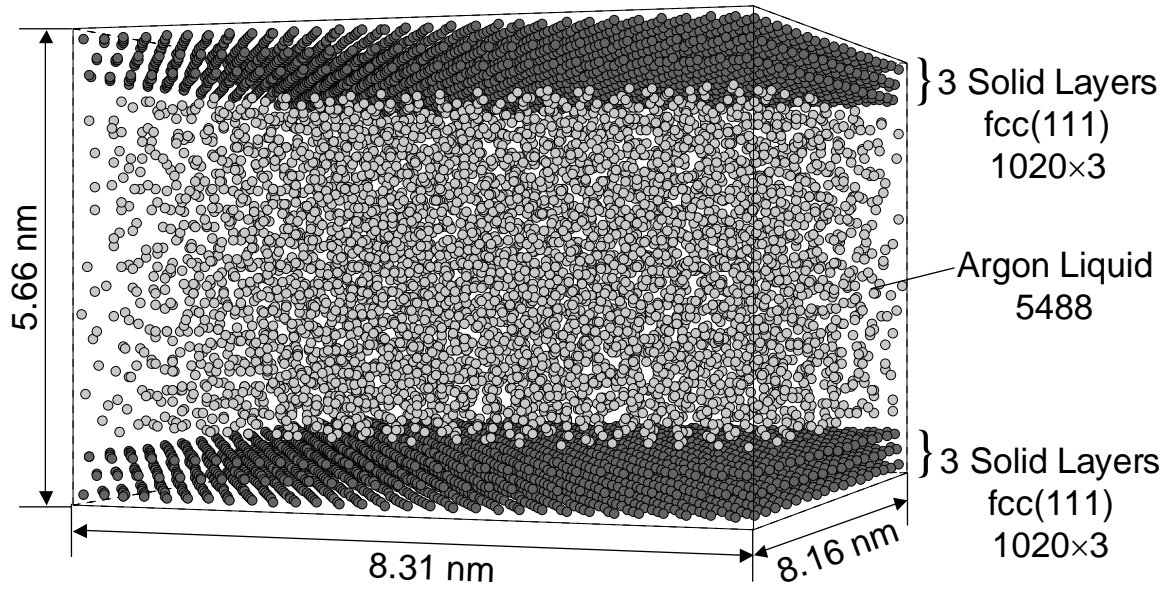


図 4.6.1 分子動力学の計算系

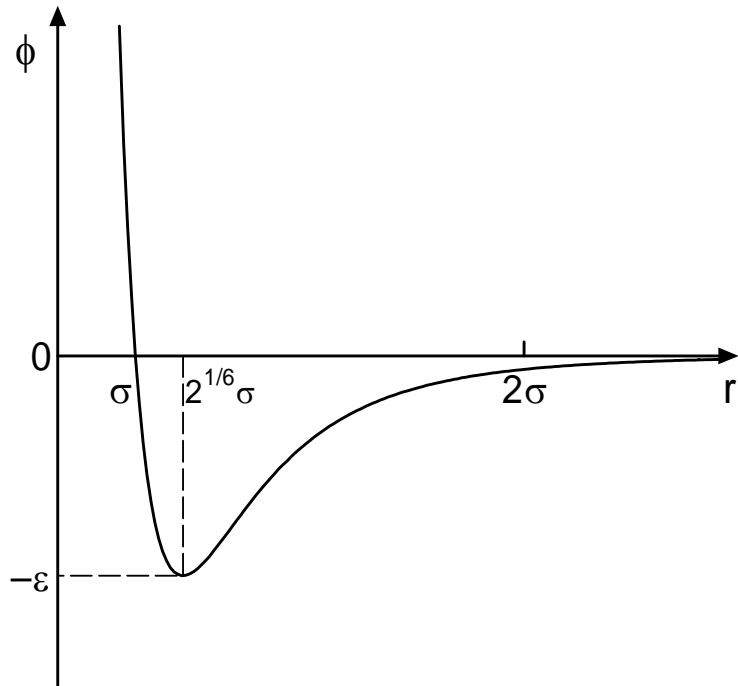
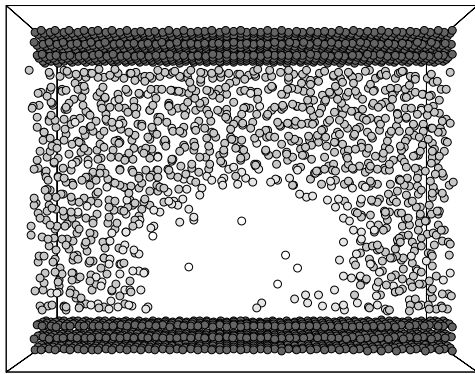
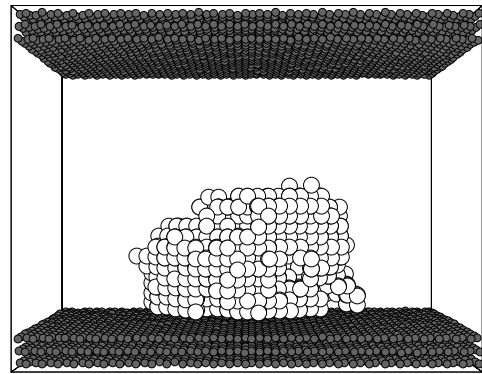


図 4.6.2 Lennard-Jones ポテンシャル.



(a) スライス図(中央 2 nm)



(b) ボイドの分布

図 4.6.3 条件 E3 において 2100ps 後のスナップショット

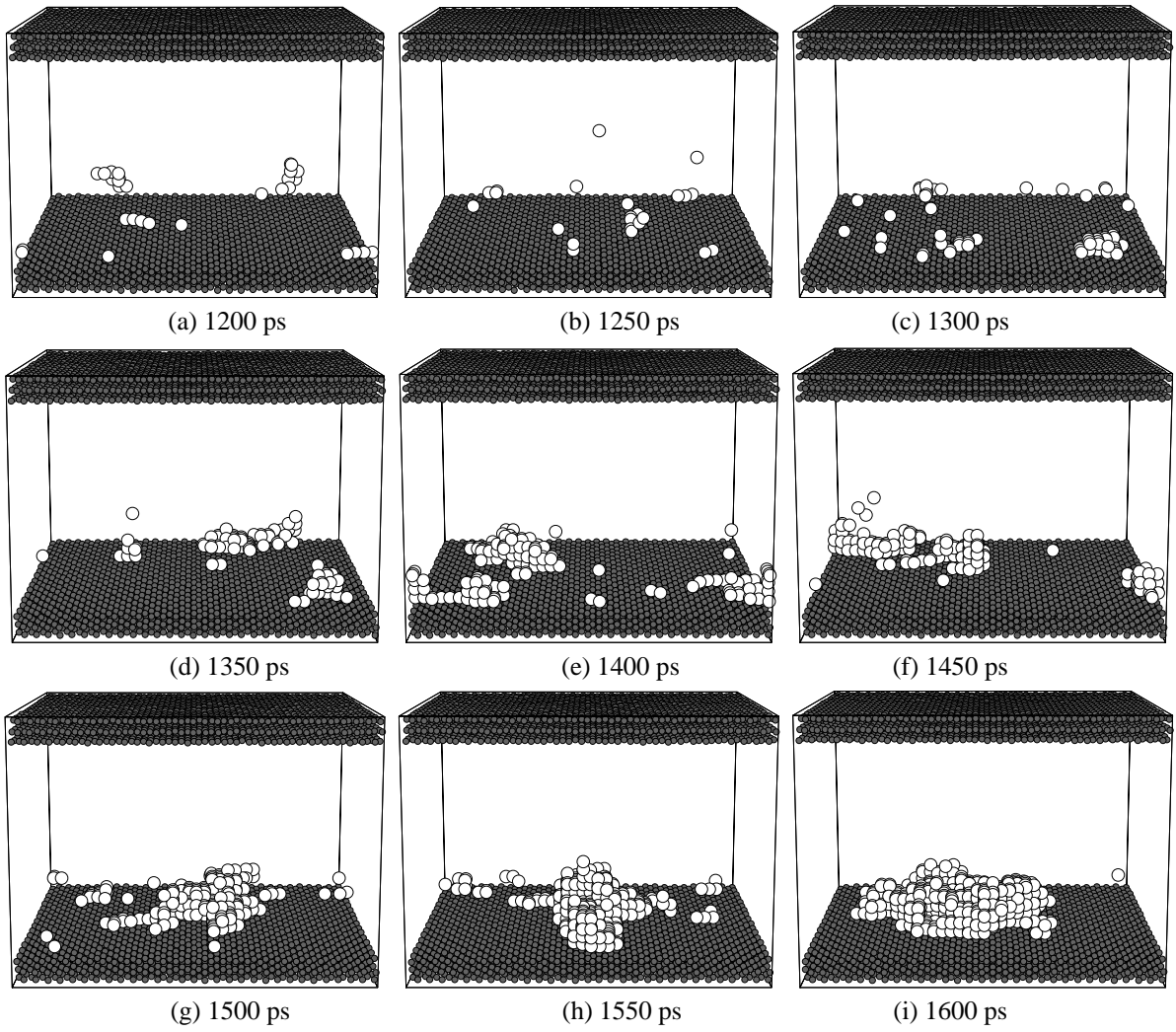


図 4.6.4 濡れにくい面 E2 からの発泡

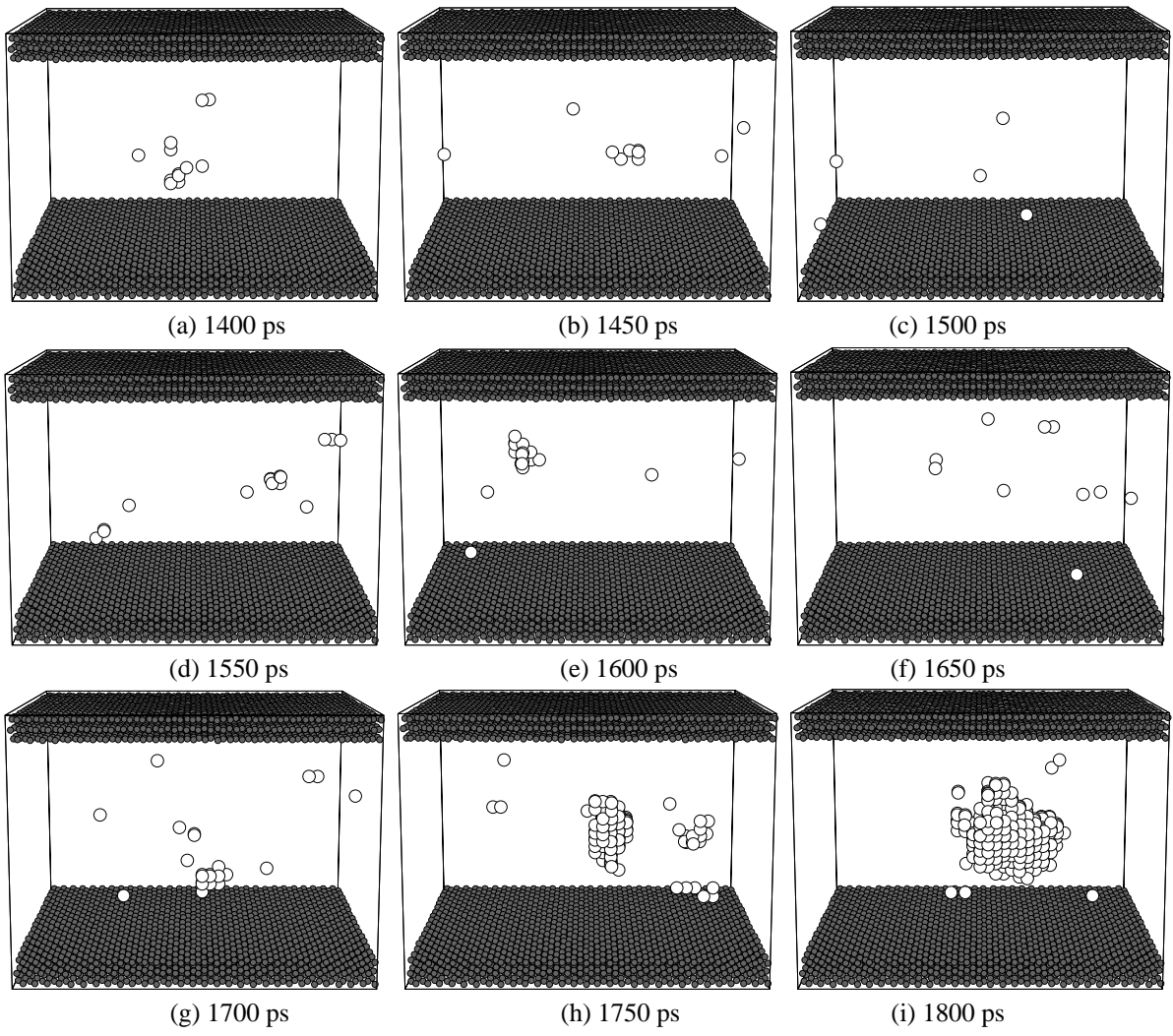


図 4.6.5 濡れやすい面 E5 からの発泡

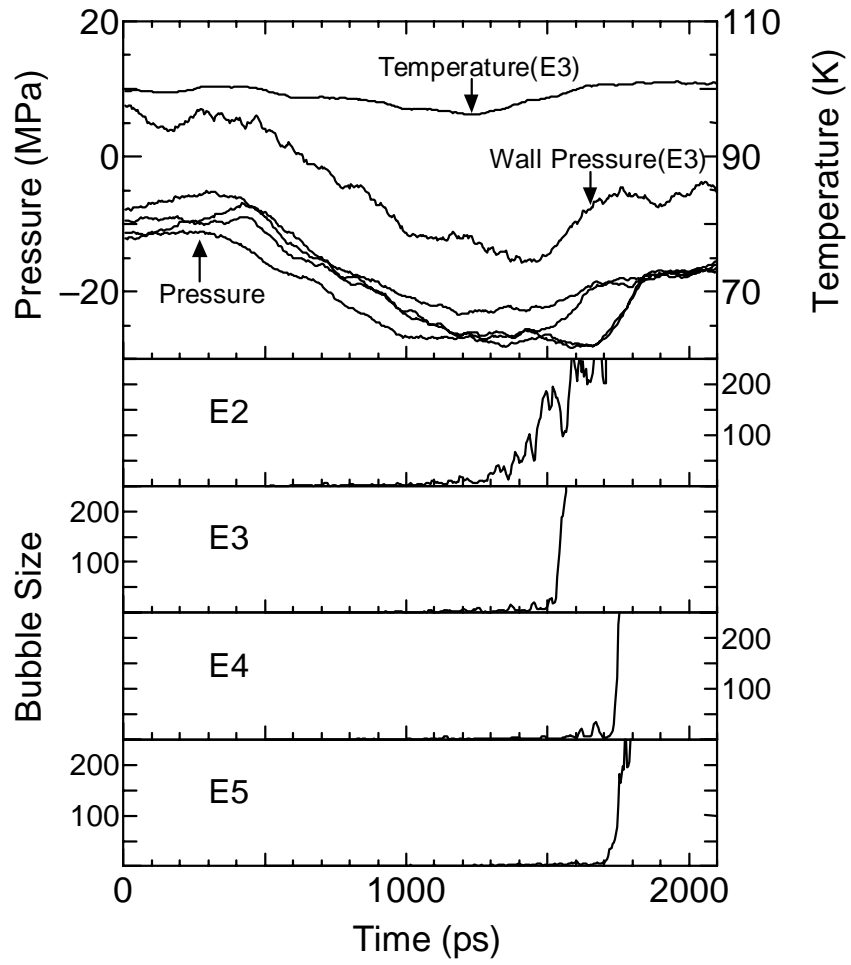


図 4.6.6 発泡に至る温度，圧力，気泡サイズの変化

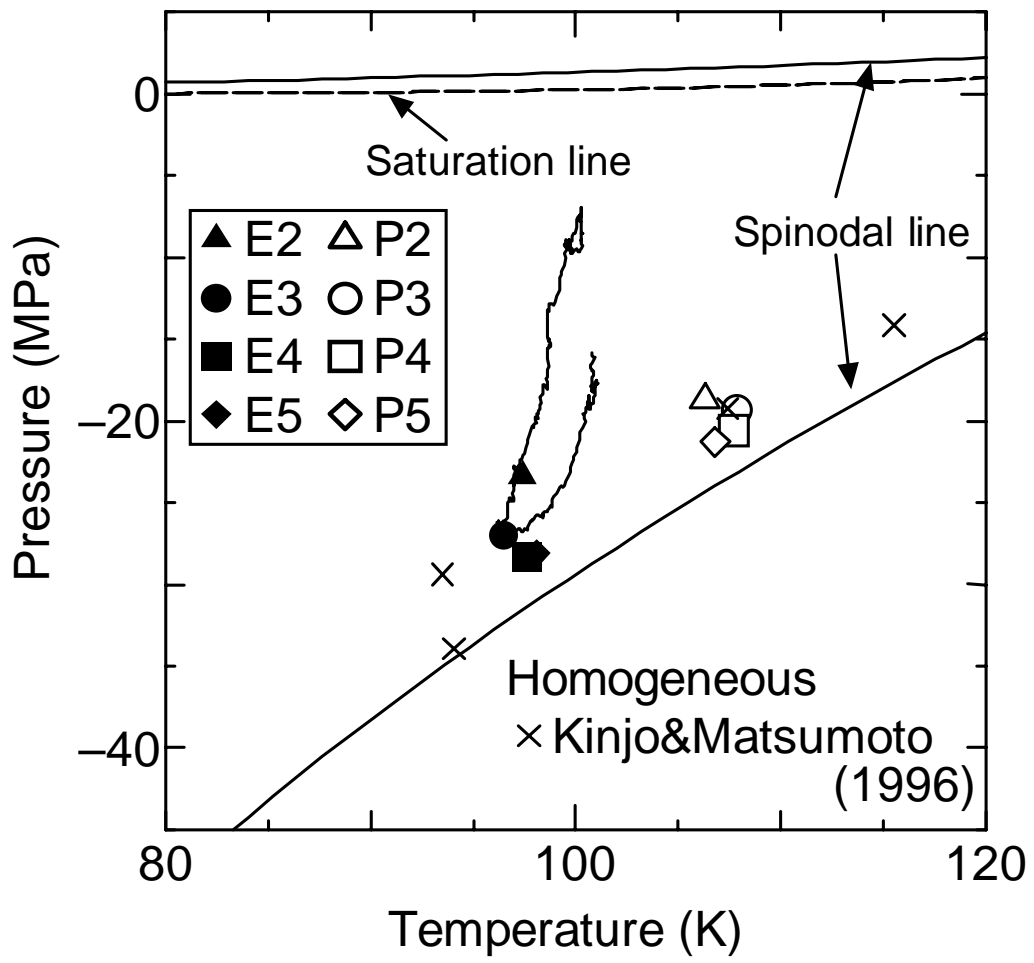


図 4.6.7 スピノダル線と発泡条件

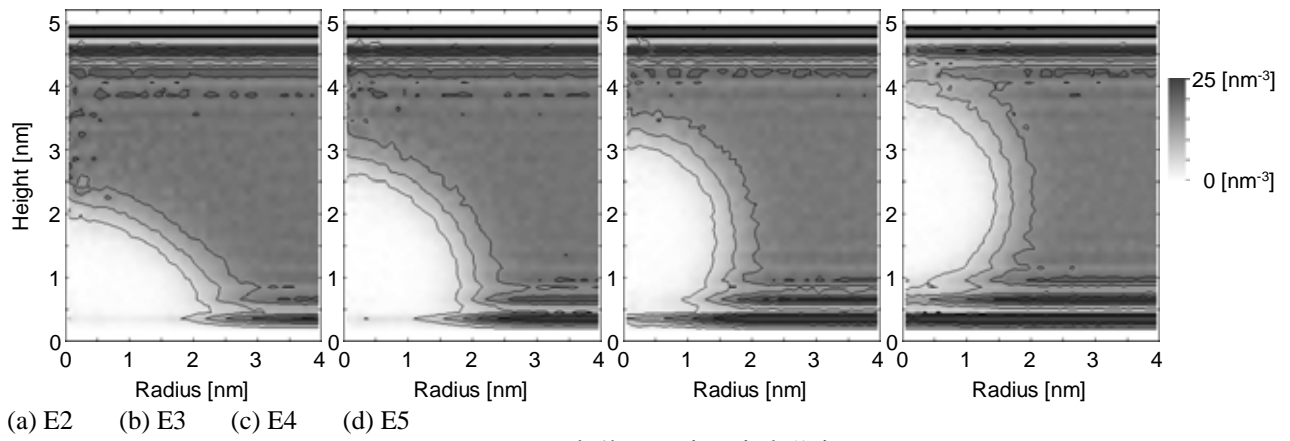


図 4.6.8 気泡の二次元密度分布

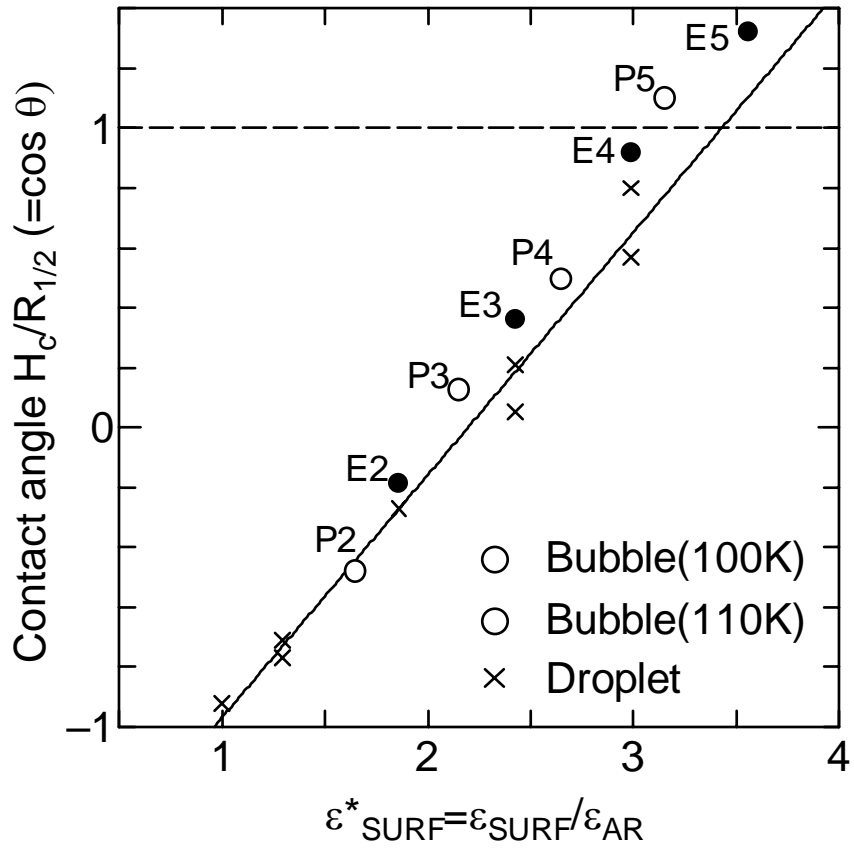


図 4.6.9 エネルギースケール ϵ^*_{SURF} によって整理された接触角

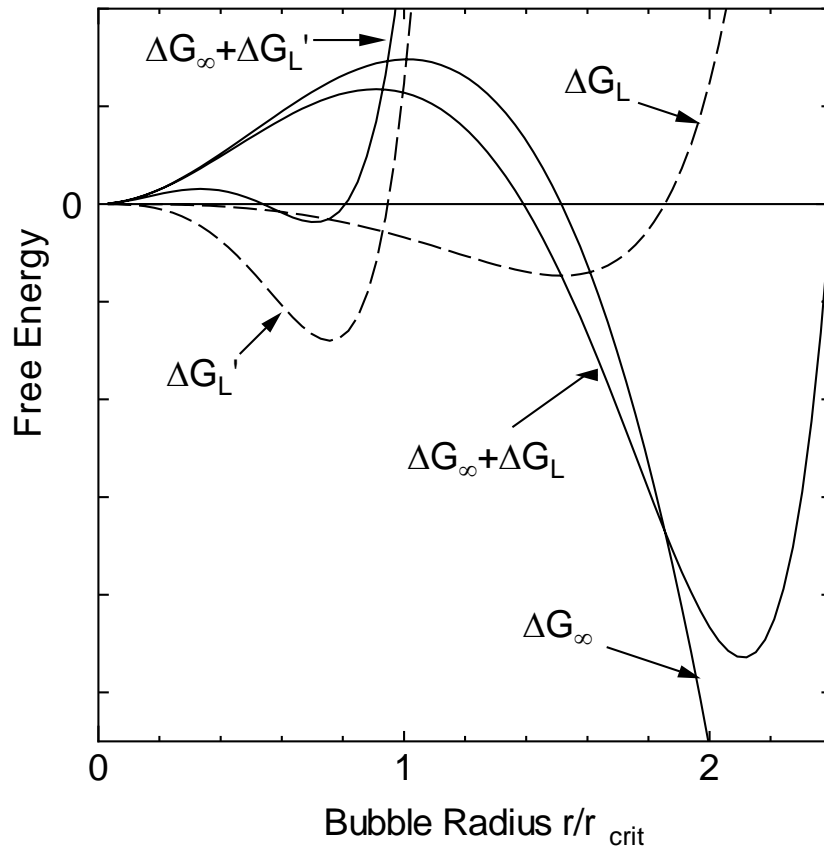


図 4.6.10 小さな閉空間における気泡発生の古典核生成理論