

論文の内容の要旨

論文題目 固液接触と核生成の分子動力学

氏名 木村 達人

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によって、気液界面での凝縮・蒸発、子液界面での凝固・融解などの相変化に対する検討が進んでいるが、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、キャビテーションや沸騰における気泡核生成などの問題であり、現象自体の小ささからマクロな表面張力などを用いた理論の適用が疑問視されている。均質核生成については分子動力学法を用いた研究が行われており、古典核生成理論との相違が指摘されているが、より工学的に重要となる固体壁面がある場合の不均質核生成についての例は無い。一方、固体壁面上の Lennard-Jones 微小滴について分子動力学法を用いた研究が行われており、固体面のポテンシャルの強さによって接触角が変化するという結果が得られている。

本研究では固液接触と相変化に伴う核生成現象に着目し、理論的・工学的に重要な固体壁面上での不均質核生成および金属面上の水液滴の構造について、分子動力学法を用いた解明を目的とした。

固体壁面上の核生成のシミュレーション

核生成のシミュレーションでは多数の分子を取り扱う必要があるため、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、物理的な理解のためにアルゴン分子を仮定した。また固体壁面分子はバネマス分子で表現し、質量、バネ定数には白金の値を用いた。壁面分子とアルゴン分子との間の相互作用についても Lennard-Jones ポテンシャルで表現し、エネルギーのパラメータ ϵ を変えることにより壁面のぬれ性を変化させた。数値積分には蛙飛び法を用い、時間刻みは 5 fs とした。

液滴核生成のシミュレーションではまず、下面に壁面を配置し、上面は鏡面反射条件、残り 4 側面は周期境界条件とした系に、5760 分子からなるアルゴン気体を用意した。その後 Langevin 法を用いることで壁面温度を下げ、壁面から系を冷却し、Fig. 1 のように核生成を実現した。なおここではわかりやすさのために 5 分子以上からなるクラスターのみを示した。クラスターとは分子間距離が 1.2σ 以下であるような分子の集合体とした。

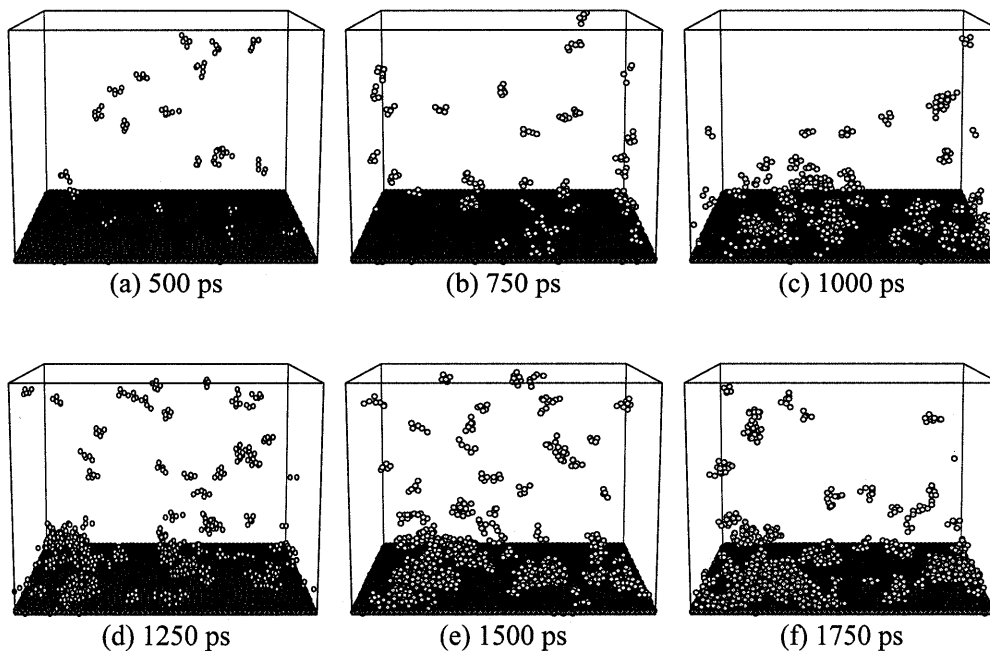


Fig. 1 Snapshots of clusters larger than 5 atoms.

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、よりぬれにくい壁面条件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、均質核生成に近い状況が観察された。

Fig. 2 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。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てくるのは、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 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おり、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。

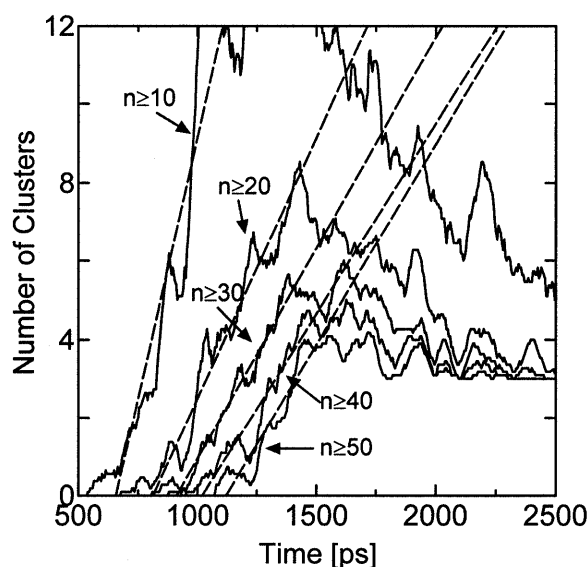


Fig. 2 Variations of number of clusters larger than thresholds.

一方、Fig. 2 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、古典核生成理論による平滑な固体壁面での不均質核生成の核生成速度は $J_{ih} = 4.47 \times 10^{21} \text{ cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ となり、非常によく一致する。

さらにシミュレーションで得られたクラスターサイズ分布から、クラスター生成に必要な自由エネルギーを見積もり、理論との比較を行った (Fig. 3). シミュレーションの結果から見積もった自由エネルギーは臨界核以下でのみ有効であることに注意すると、不均質核生成の理論と壁面に接しているクラスターの分布から得られる自由エネルギーがほぼ一致していることがわかる。

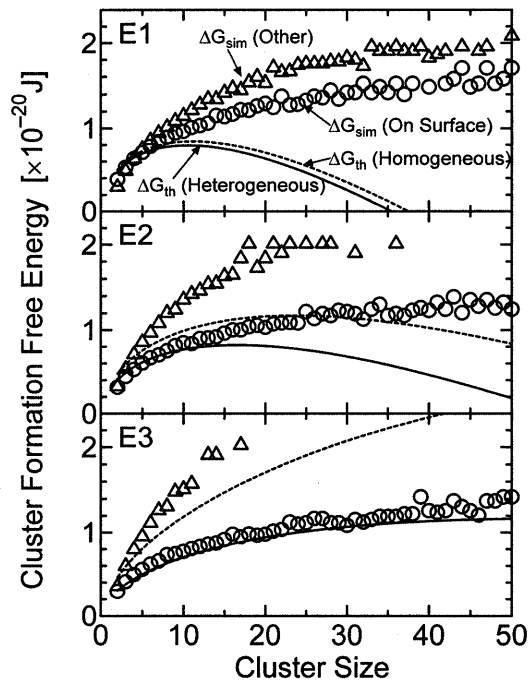


Fig. 3 Cluster formation free energy.

気泡核生成のシミュレーションでは、上下に固体壁面を配置し、4側面を周期境界条件とした系にアルゴン液体を用意し、Langevin法により壁面温度を制御しながら壁面間距離を拡げ、温度一定条件で圧力を下げていった。圧力がある程度まで下がると気泡が生成するが、本研究で用いたような小さな系では、この気泡の成長により圧力が急速に回復してしまうので、最終的に1つの気泡しか生成しない (Fig. 4). また、壁面のぬれ性を変えて計算したところ、ぬれやすい壁面条件であるほどより低い圧力、すなわち高い過熱度が必要となった。

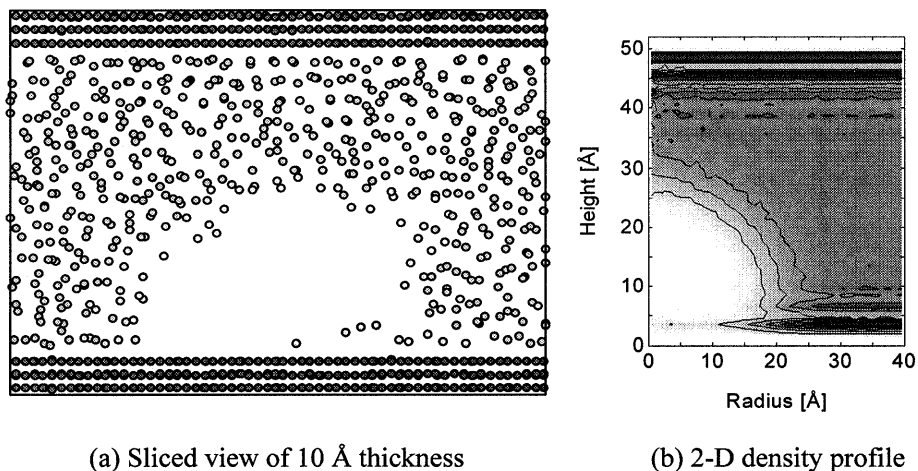


Fig. 4 Vapor bubble on solid surface.

最終的に1つの気泡しか生成しないため、液滴核生成シミュレーションで用いたような手法で核生成速度を見積もることはできない。そこで、系を急激に拡張し、その後体積一定条件で計算することで気泡生成までの待ち時間を計測し、そこからおよその核生成速度を見積もった。得られた核生成速度は $J_{sim} = 3.7 \times 10^{21} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ となり、古典核生成理論の値 $J_{th} = 2.0 \times 10^{21} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ とほぼ一致した。

白金表面上の水液滴のシミュレーション

計算に用いた基本セルは、下面を白金表面、上面を鏡面反射条件、残り四側面を周期境界条件とした。水分子には単純でありながらも、表面張力などをよく再現できる SPC/E モデルを適用した。水 - 白金間のポテンシャルに関しては、1988年に Spohr and Heinzinger によって提案されたポテンシャル（以下 SH ポテンシャル）と、1994年に Zhu and Philpott によって提案されたポテンシャル（以下 ZP ポテンシャル）を用いた。これらのポテンシャルはともに、Holloway and Bennemann による水分子と白金クラスターの拡張 Hückel 計算に基づいて構築されたものであり、白金原子の真上に水分子が位置するような配置が最も安定となるように作られている。

白金表面上中央に水分子を設定温度における飽和液密度で配置し、最初の 100 ps

の間、並進速度、回転速度、それぞれに対する速度スケールリングによる温度制御を行なった後、Langevin 法による白金の温度制御のみで計算を行なっていた。Fig. 5 にそのときの様子を示す。スケールリングによる温度制御を行っている 100 ps の間に、すでに気液間の表面張力により液滴は球形をなしており、その後徐々に水白金界面が拡がり、液滴が白金表面に張り付いていく様子が観察された。

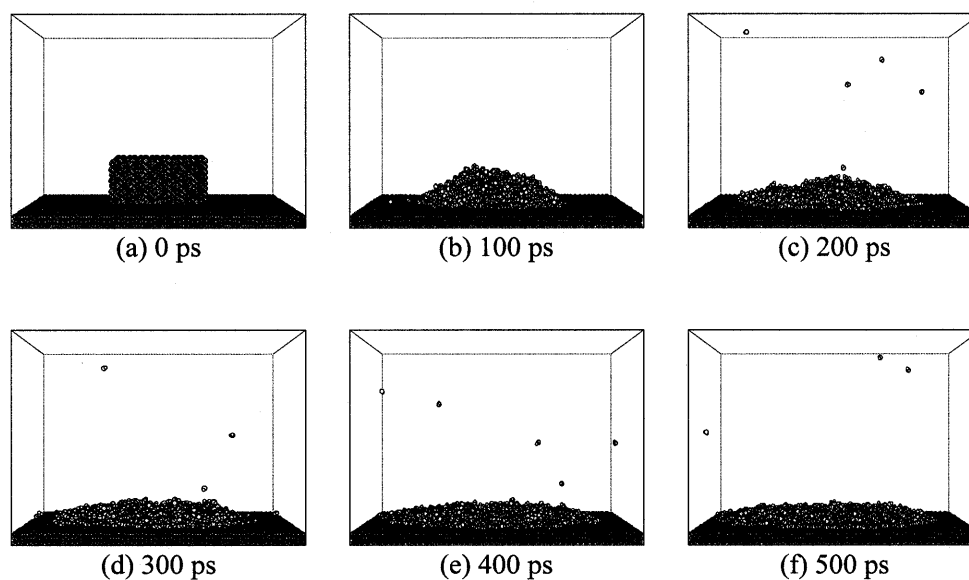


Fig.5 Snapshots of water droplet on fcc(111) platinum surface (SH potential).

このときの水 - 白金界面面積の時間変化を調べたところ、スケールリングによる温度制御を行っている最初の 100 ps を除外すると、接触面積が最初は時間の 1/3 乗に比例 ($A \propto t^{1/3}$) しており、その後時間の 1/5 乗に比例 ($A \propto t^{1/5}$) して変化していることがわかった。Lennard-Jones ポテンシャルを用いた分子動力学法シミュレーションでは、時間の対数に比例 ($A \propto \log(t)$)、あるいは時間の 2 乗に比例 ($A \propto t^2$) するという結果が得られており、本研究の水液滴の広がり速度は、これらの結果に比べて遅く、水 - 白金界面の抵抗がかなり大きい影響であると考えられる。

SH ポテンシャルを用いた計算では、最終的な液滴の構造は Fig.6 (a) のようにはほぼ 1 層のみの状態となり、接触角を測定するには至らなかった。一方、より強いポテンシャルである ZP ポテンシャルを用いた計算では Fig. 6 (b) のように 1 層目の

上に接触角を持った状態で液滴が存在し，測定したところおよそ 43° であった．

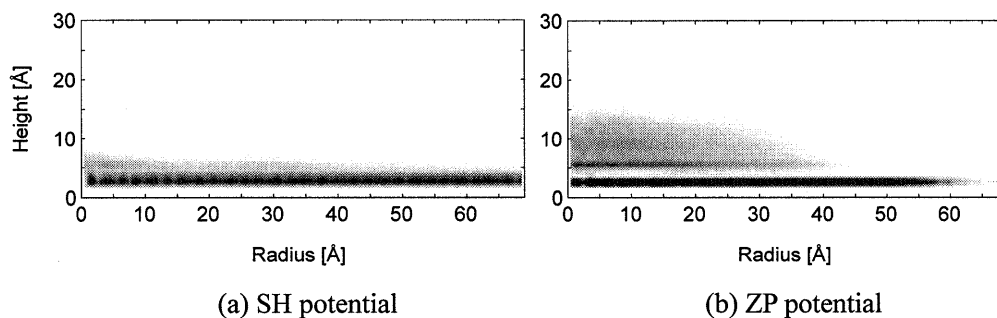


Fig.6 Two-dimensional density profile of water droplet on fcc(111) platinum surface.

このように壁面のポテンシャルが強いほど接触角が大きくなるという，Lennard-Jones 液滴の場合とは逆の傾向が得られた．液滴第1層目の構造をみると ZP ポテンシャルでは，ほぼ白金表面を覆うように水分子が並んでおり，かなりの高密度となっている．この影響で Fig. 6 (b)に示されているように，2層目以降をはじく効果が現れ，結果的に接触角が大きくなったと考えられる．また，白金表面の結晶方向を変えて計算した結果，最も白金密度の高い fcc(111)面よりも，fcc(110)面の方が液滴第1層目の密度が高くなり，最も接触角が大きくなることが示唆された．