

## 論文の内容の要旨

論文題目 気泡核生成 成長の分子動力学解析

氏 名 津田 伸一

### 1 緒言

気泡核の生成 成長過程は、キャピテーションや沸騰、蒸気爆発などにおける最初の時系列素過程であり、気泡の初生機構や発泡点の解明において重要である。この素過程は分子論的側面を無視できないが、熱流体工学の分野ではおもに連続体的な観点から研究が進められてきていた。しかし、近年のナノ・バイオテクノロジーの進展にしたがい、熱・流体輸送を促進する観点において、相変化過程としての核生成 成長過程を分子論的側面から明らかにする必要が出てきている。そこで、本研究では(減圧下における)気泡核の生成 成長過程を分子動力学解析によって明らかにすることを目的とする。

### 2 数値実験法

Lennard-Jones液体を対象として、分子数、体積、全エネルギー一定の分子動力学シミュレーションをおこなう。計算領域は立方体であり、周期境界条件を課す。また、本研究では減圧下における気泡核の生成 成長過程を模擬するが、この場合、準安定平衡状態にある低圧力下の液体を生成する必要がある。本研究では、計算領域の等方膨張操作により系の圧力を制御することで、目的とする低圧力下の準安定液体の生成をおこなう<sup>(1)(2)</sup>。また、解析に際しては、気泡核領域を適宜抽

出する必要があるが、これについては丸山・木村の方法<sup>(3)</sup>を用いておこなう。

### 3 単一気泡核の生成過程の解析(核生成速度の逆転現象)

近年、不凝縮ガス混入液体中での気泡核生成においては、温度上昇にともなって核生成速度が低下するという、通常とは定性的に異なる変化(核生成速度の逆転現象)が起こる場合があることが、理論と実験の双方において指摘されている<sup>(4)(5)</sup>。本節では、減圧下の核生成を対象として、逆転現象の機構を不凝縮ガスの分子特性との関係において明らかにすることを目的とする。

まず、核生成速度に比例する量として、核生成確率を計算した<sup>(2)</sup>。その結果、不凝縮ガスの分子間力が弱い場合には、その分子径の違いによって生じる圧力差に対して、核生成確率の変化が逆転する(圧力が低くなるにつれて、核生成確率が低下する)ことがわかった。つぎに、気泡核が生成される前の準安定平衡状態において、ゆらぎによって現れる微小ボイドの分布関数を計算した。その結果、逆転現象が起こる(不凝縮ガスの分子間力が弱い)場合には、その分子径が大きいときほど、より大きなボイドを形成する頻度が高くなることがわかった。このことは、分子間力が弱くて分子径の大きな不凝縮ガスの存在が、より臨界サイズに到達しやすくすることを意味しており、逆転現象が起こる運動論的要因として考えられる。

つぎに、この逆転現象を熱力学的側面から解析した。具体的には、状態方程式(EOS)を計算<sup>(6)</sup>し、EOSから飽和点とスピノーダル点を導出する。ここで、スピノーダル点とは、核生成速度が0になる熱力学的状態点である(飽和点では核生成速度が無限大となる)。結果として、逆転現象が起こりやすい(不凝縮ガスの分子間力が弱い)場合には、分子径の違いが低圧力(高負圧)領域になるほどEOSの差として表れやすくなることがわかった。このことは、スピノーダル圧力の違いが表れやすくなることを意味しており、実際に分子間力が弱い(逆転現象が起こる)場合には、その分子径が大きくなるにつれてスピノーダル圧力は著しく高くなることがわかった。このように、スピノーダル圧力の上昇幅が大きいことは、系の熱力学的状態が(核生成速度が無限大になる)スピノーダル圧力に近くなることを意味しており、逆転現象が起こる熱力学的要因として考えられる。

このような熱力学的背景を踏まえたうえで、飽和圧力とスピノーダル圧力の間で無次元化した過熱度を導入した。この無次元過熱度は、飽和点で0、スピノーダル点で1になるようにスケールングされる。導入した無次元過熱度と核生成確率の変化の関係を調べた結果、圧力で比較した場合と異なり逆転的傾向は表れなくなることがわかった。すなわち、無次元過熱度を導入することで、過熱度の上昇にともない核生成確率も上がるという熱力学的に整合する現象として、核生成速度の逆転現象を記述できることが明らかとなった。

#### 4 複数気泡核の成長過程の解析

本節では、前節よりも計算領域を大きくすることで、複数の気泡核の成長過程を模擬する。計算対象としては、不純物の混入がない一成分系液体アルゴンと、10%のモル分率でヘリウム相当の不凝縮ガスが混入している二成分系の液体アルゴンである。一般に、相転移の動的過程を解析する際には、新しく現れる相が形成する領域(ドメイン)の代表長さを導出し、その時間によるべき乗則に注目する。このとき、べき乗則によってスケールされる指数を成長速度指数と呼ぶが、この指数は対象とする相転移を駆動するユニバーサルな機構を反映していると考えられる。そこで、本節では、各系における気泡核の成長過程を捉えたうえで、成長速度指数との関係に注目した。なお、代表長さとしては平均気泡核半径を導出する。

結果として、一成分系においては、個々の気泡核の成長がある程度進んだ時点で、小さな気泡核は収縮 崩壊に至る一方、大きな気泡核は成長し続ける様子が確認された。これに対して、二成分系では合体による成長が続きつぎと起こり、一成分系で見られた収縮 崩壊過程は明確には確認されなかった。このように一成分系と二成分系で成長の様子が大きく異なるにも関わらず、成長速度指数はともに  $n=1/2$  となった。そこで、成長速度指数を決めるパラメータである、気泡核半径の総和値と総気泡核数に対するスケール指数に注目した。その結果、これらのスケール指数は大きく異なることがわかり、気泡核半径の総和値や総気泡核数が成長機構の違いを反映する適切なパラメータになることが示された。また、この2つのパラメータは、サイズ分布関数  $f(R,t)$  の半径  $R$  に対する1次と0次のモーメントをそれぞれ積分した値であることから、サイズ分布関数を介して各スケール指数と成長機構との対応づけを図ることも可能である。

#### 5 サイズ分布関数の漸近挙動解析

本節では、個々の気泡核の時間変化の定式化を試みるとともに、ある一定の制約条件のもとで示される気泡核のサイズ分布関数の時間発展則をLifshitz & Slyozov<sup>(7)</sup> が示した漸近挙動解析にもとづいて導出する。対象は、前節の一成分系液体中での気泡核である。

まず、各気泡核の半径変化が従う方程式を考える。連続体スケールでは、気泡半径はNavier-Stokes方程式を気泡表面と非圧縮性の周囲液体に対して適用したRayleigh-Plesset方程式<sup>(8)</sup>に従って変化する。前節のシミュレーションでは、直径が高々10nm程度の気泡核を対象としているため、Rayleigh-Plesset方程式に単純に従う半径変化をしているとは考えにくい。まずはマクロな気泡の半径変化が従う本方程式にどの程度合致するのかを確かめた。結果として、前節の各気

泡核の半径変化はRayleigh-Plesset方程式に単純には従わないことがわかった。また、この原因は、表面張力の曲率依存性を正確に考慮できていない点にあり、気泡核の表面層を含めた局所圧力テンソルの計算が重要であることを述べた。

一方、表面張力を単純にフィッティングパラメータとして用いた場合には、各気泡核の半径変化はRayleigh-Plesset方程式によく従うため、少なくとも本方程式の枠組みは適用可能であることがわかった。また、このときRayleigh-Plesset方程式の各項の寄与を比較したところ、慣性項の影響が他の表面張力項や圧力項、粘性項と比較して小さいこともわかった。以上の点を踏まえて、慣性項を無視したRayleigh-Plesset方程式に対して漸近挙動解析と次元解析をおこなった結果、得られる成長速度指数は $n=1$ となった。これは、第4章で得られた成長速度指数( $n=1/2$ )とは異なっており、その原因としてRayleigh-Plesset方程式とは異なる数学的構造が存在すること(表面張力の曲率依存性など)や、計算領域依存性の問題があることを指摘した。

## 6 結言

減圧下における気泡核の生成過程と成長過程を分子動力学シミュレーションにより再現し、核生成速度に及ぼす不凝縮ガスの分子特性の影響や、不凝縮ガスがもたらす成長機構への影響を成長速度指数との関係において明らかにした。また、気泡核のサイズ分布関数の時間発展則を明らかにするうえで重要となる、気泡核半径の時間変化の定式化を試み、Rayleigh-Plesset方程式の有効性と問題点を指摘した。

### 参考文献

- (1) T. Kinjo, M. Matsumoto, *Fluid Phase Equilibria*, **144**, 343, 1998.
- (2) 津田ら, 機論 B 編, **71**, 1893, 2005.
- (3) 丸山・木村, 機論 B 編, **65**, 3461, 1999.
- (4) V. Talanquer, D. W. Oxtoby, *J. Chem. Phys.*, **102**, 2156, 1995.
- (5) P. G. Bowers et al., *Journal of Colloid and Interface Science*, **215**, 441, 1999.
- (6) Y. Kataoka, *J. Chem. Phys.*, **87**, 589, 1987.
- (7) I. M. Lifshitz, V. V. Slyozov, *J. Phys. Chem. Solids*, **19**, 35, 1961.
- (8) M. S. Plesset, *J. Appl. Mech.*, **16**, 277, 1949.