

液体水素の量子性が均質気泡核生成に及ぼす影響に関する理論的研究

高橋, 竜二

<https://hdl.handle.net/2324/4784614>

出版情報 : Kyushu University, 2021, 博士 (工学), 課程博士
バージョン :
権利関係 :

氏 名 : 高橋 竜二

論 文 名 : 液体水素の量子性が均質気泡核生成に及ぼす影響に関する理論的研究

区 分 : 甲

論 文 内 容 の 要 旨

現在、世界規模で早急に解決しなければならない課題として気候変動問題が挙げられる。その要因と考えられている温室効果ガスの排出量削減のために、化石燃料に代わるクリーンエネルギーとして水素が注目されている。将来の水素エネルギー社会を実現するための重要課題の一つは、水素の輸送・貯蔵の高効率化であり、近年では圧縮水素ガスの代わりに液体水素を輸送・貯蔵するシステムが開発されている。液体水素を用いる流体機器の信頼性確保や効率向上のためには、機器内の気液相変化を伴う水素の熱流動特性の詳細理解が不可欠である。そのためには、水素の熱物性を踏まえた気液相変化特性の理解が必須である。しかしながら、水素の気液相変化を特徴づける量の一つである気泡の初生速度について、その圧力および温度依存性はよくわかっていない。極低温の液体水素は、分子の位置と運動量の不確定性、すなわち量子性を有することが知られている。また、極低温である液体水素中には、一般的な作動流体に比べて液体中に溶存している不純物ガスがほとんど存在しない。そのため、気液飽和線とスピノーダル線の間の準安定状態において、分子の熱運動により生じる水素分子間の空隙を起点に気泡の初生が始まる「均質気泡核生成」が生じ得ると考えられており、このような分子スケールの現象については量子性の考慮が不可欠である。一方、極低温である液体水素は、断熱性を十分に確保した実験的研究が困難である。そこで本研究では、液体水素の量子性に着目し、液体水素を模擬した量子流体および一般的な古典流体を対象に均質気泡核生成の理論解析および数値実験を実施した。とくに、気泡核生成において重要な物理量である「臨界気泡核サイズ」、気泡核の生成に必要な最小仕事である「エネルギー障壁」、単位時間単位体積あたりの生成気泡核数として定義される「気泡核生成速度」に着目し、「対臨界温度」およびある温度のもとで飽和点とスピノーダル点間でスケールリングされた「無次元過熱度」を揃えた条件で、量子性の影響を調査した。本論文は以下の 6 章で構成される。

第 1 章では、気泡核生成が生じる熱力学的状態および液体水素の量子性について説明するとともに、本研究の目的を述べた。

第 2 章では、本研究において理論解析手法として用いた古典核生成理論 (Classical Nucleation Theory: CNT) および密度汎関数理論 (Density Functional Theory: DFT)、数値実験手法として用いた分子動力学 (Molecular Dynamics: MD) 法について述べた。CNT は核生成を扱ううえで重要な理論である一方、気液界面厚みをゼロとみなすキャピラリティ近似を採用していることに起因して、臨界気泡核サイズがミクロスケールとなるスピノーダル点近傍ではエネルギー障壁を適切に評価できない。DFT は界面厚みを考慮した理論であり、スピノーダル点近傍の条件におけるミクロな気泡核に対してもエネルギー障壁を正しく評価できる理論解析手法である。一方、MD 法は個々の分子の動力学を扱う手法であり、ミクロスケールの非平衡現象である均質気泡核生成を直接的に模擬できる。古典流体に対する通常の MD 法および水素分子の量子性を簡便かつ適切に考慮できる経路積分

セントロイド MD 法について説明した。

第 3 章では、DFT を用いて量子流体および古典流体における均質気泡核生成の解析を行い、水素の量子性が気泡核生成に及ぼす影響を評価した。その結果、量子流体の臨界気泡核サイズは古典流体に比べて大きいことがわかった。これは、量子性の影響によって分子間の引力相互作用が弱くなり、また分子径が見かけ上大きくなることに起因すると考えられる。一方、量子性はエネルギー障壁にはほとんど影響しないことがわかったが、実際の気泡核生成速度はエネルギー障壁と分子の熱運動エネルギーの比として定義される無次元エネルギー障壁に指数関数的に反比例する。この無次元エネルギー障壁は、熱運動エネルギーを規定する実次元温度の違いに起因して、量子流体の方が古典流体に比べて大きくなることがわかった。以上の理由により、無次元エネルギー障壁の増加に起因して、水素の量子性は気泡核生成速度を小さくすることを明らかにした。

第 4 章では、古典流体に対して古典 MD 法、量子流体に対して経路積分セントロイド MD 法を適用することで、数値実験としての気泡核生成のシミュレーションを実施し、水素の量子性が気泡核生成速度に及ぼす影響を評価することで、第 3 章で示した DFT 解析の結果を検証した。まず、対臨界温度と無次元過熱度が同じ条件では、量子流体の気泡核生成速度の方が小さいことが確認され、第 3 章で示した DFT 解析の結果と定性的に一致することを確認した。次に水素の量子性が気泡核生成速度を小さくする理由を考察するために、準安定状態における時間平均的な密度構造として、密度ゆらぎおよび分子間の空隙のサイズ分布を評価した。その結果、対臨界温度と無次元過熱度が同じ条件で比較すると、量子流体の方が密度ゆらぎは大きく、水素の量子性は空隙の数密度を大きくすることが確認された。これは量子流体の方が気泡核生成の起点となる空隙が多いことを示唆しており、量子性が気泡核生成速度を小さくするという結果とは整合しない。したがって、気泡核生成速度に対しては、密度構造よりも第 3 章の DFT 解析により示された水素の量子性が臨界気泡核サイズを大きくする効果の方が支配的であることが示唆された。

第 5 章では、液体水素中の気泡核生成速度の実験的評価が困難であることを踏まえ、実験が比較的容易な古典流体の実験結果を参照した液体水素中の気泡核生成速度の予測方法の提示を見据えて、水素の量子性がエネルギー障壁に及ぼす影響のスケーリングを検討した。その結果、温度、表面張力、および臨界気泡核サイズを用いることで、水素の量子性がエネルギー障壁に及ぼす影響の適切なスケーリングが可能であることがわかった。また、水素の量子性が分子間の相互作用を変化させる点に着目して、分子間相互作用を規定する見かけの分子径および分子間平衡エネルギーを用いた、表面張力を含む熱力学的性質および臨界気泡核サイズのスケーリングの可否も検討した。その結果、水素の量子性が熱力学的性質に及ぼす影響の適切なスケーリングは可能であることがわかったが、臨界気泡核サイズに対しては単純なスケーリングは成立しなかった。すなわち、臨界気泡核サイズのスケーリング手法の確立にはより精緻な検討が必要であることが示唆された。

第 6 章では、本研究で得られた知見をまとめた。