九州大学学術情報リポジトリ
Kyushu University Institutional Repository

分子動力学法を用いた気泡核生成に関する研究

池上, 康之
佐賀大学理工学部

井上, 剛良
佐賀大学理工学部

https://doi.org/10.15017/6649

出版情報：九州大学機能物質科学研究所報告. 8 (1), pp.107-118, 1994-11-10. 九州大学機能物質科学研究所
バージョン：
権利関係：

KYUSHU UNIVERSITY

機能物質科学研究所
報告 第8巻 第1号
pp. 107～118(1994)

分子動力学法を用いた気泡核生成に関する研究

池 上 康 之・井 上 剛 良

Study of Bubble Nucleation using Molecular Dynamics Method

Yasuyuki IKEGAMI and Takayoshi INOUE

The elementary process of bubble nucleation was studied using a molecular dynamics method with a Lennard-Jones (12-6) potential. After the excess energy was given instantaneously to a portion of molecules in a liquid state, the behavior of molecules and the process of bubble nucleation were observed. Simulations are performed for 400 argon using periodic boundary conditions. Behavior, temperature and pressure of argon are showed in this paper.

緒　言

気泡核生成は、種々の沸騰・蒸発現象および減圧現象において重要である。なかでも核沸騰現象においては，この気泡核生成が支配的であり，その解明のためにこれまで精力的に研究が行われてきている。特に，伝熱面からの気泡発生条件，気泡成長，気泡離脱条件およびキャビティの影響などについて数多く研究が行われ，その成果が報告されている[1]。なお，これまでの気泡核生成に関する研究は，気泡核からの気泡成長を定量的に明らかにすることを目的とする0.1msオーダでの実験的研究，および1μmオーダの気泡核からの気泡成長の理論的解析にとどまっている。どのようにして気泡の核が生成され，成長するのかなど，気泡核生成の素過程に関しては十分明らかにされていない。

本研究では気泡核生成の素過程を定性的に明らかにすることを目的として，分子動力学法による気泡核生成過程のシミュレーション実験を行った。分子動力学法を用いて気泡核生成現象をシミュレーションする場合，凝縮現象の場合とは違った問題点が考えられる。例えば，凝縮の場合には分子2個が会合した場合にもダイマーの生成として取り扱うことが可能であるが，気泡核の場合には液体状態の分子集団の中に一部空隙が生成することになるため，これを気泡核と識別するにはその大きさは凝縮核よりもかなり大きくなる必要があると予想できる。また，液体から気体へと相変化することにより分子間距離が10倍程度大きくなることを考えると計算対象とする分子数と基本セルの大きさはかなり大きくしなければならないと考えられる。さらに，このような場合，本質的に圧力一定という条件を課すことが妥当であるのかどうかわからない。また，可能であるにしても圧力の算出にはどのくらいの時間平均を行い，圧力の補正をどのように行うのか，などが問題として考えられる。そこで，本研究ではまず単原子分子で構成される二次元の液体を考え，この平衡状態にある液体の一部に，ある時刻に瞬間的にエネルギーを与えることにより気泡核が生成される過程を考える。これは液体の一部にレーザー光を照射することを模擬したものである。本報では，周りの分子の配置より粗な空間を気泡核と仮定し，この気泡核が生成されるときの(1)基本セルの大きさ，すなわち周期境界条件の影響，(2)圧力の算出などについて検討する。なお，計算に当たっては，Arの液体を想定した。

受理日　1994年7月21日
本論文を名誉教授藤井哲先生に献呈する。
＊佐賀大学理工学部

2．計算モデルと計算方法

計算は，粒子数(N)，温度(T)および体積(V)を一定に保つ孤立系であるNTVアンサンブルで行い，周期境界条件を用いた。分子間にはvan der Waals力が働くとして，次のLennard-Jones (12-6)の二体ポテンシャルを用い，Newtonの運動方程式[2]を解いて，各分子の位置，速度および系のエネルギー，温度，圧力などを求めた。

$$u(r)=4\varepsilon\left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12}-\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{6}\right] \tag{1}$$

ここで，uはポテンシャル，rは分子間距離(分子iと分子jの分子間距離r_{ij}は，$r_{ij}=|\boldsymbol{r}_{ij}-\boldsymbol{r}_j|$)，$\varepsilon$および$\sigma$はそれぞれエネルギーおよび長さの次元を持ったLennard-Jones (12-6) ポテンシャルのパラメータである。分子間力$F(r)$は，式(1)を用いると次式で求められる。

$$F(r)=-\frac{du(r)}{dr}=24\frac{\varepsilon}{\sigma}\left[2\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{13}-\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{7}\right] \tag{2}$$

計算結果に一般性を持たせるために次のように無次元化して計算を行った[2]。

$$r^*=\frac{r}{\sigma} \tag{3}$$

$$t^*=\frac{t}{\sigma\sqrt{m/\varepsilon}} \tag{4}$$

$$v^*=v\sqrt{\frac{m}{\varepsilon}} \tag{5}$$

$$u^*=\frac{u}{\varepsilon} \tag{6}$$

$$E^*=\frac{E}{N\varepsilon} \tag{7}$$

$$T^*=\frac{kT}{\varepsilon} \tag{8}$$

$$P^*=\frac{P\sigma^2}{\varepsilon} \tag{9}$$

$$\rho^*=\frac{N\sigma^2}{V} \tag{10}$$

$$L^*=\frac{L}{\sigma}=\left(\frac{N}{\rho^*}\right)^{\frac{1}{2}} \tag{11}$$

ここで，時間t，速度v，エネルギーE，温度T，圧力P，密度ρ，計算領域V(1辺の長さがLの正方形)であり，*は無次元量を表す。またNは分子数，mは分子1個の質量，kはBoltzmann定数である。

全エネルギーE_t^*は，並進運動の運動エネルギーE_{kin}^*とポテンシャルエネルギーE_{pot}^*の和として次式で求めた。

$$E_t^*=E_{kin}^*+E_{pot}^* \tag{12}$$

E_{kin}^*とE_{pot}^*はそれぞれ次式で求めた[3]。

$$E_{kin}^*=\frac{1}{2N}\sum_i {v_i}^{*2} \tag{13}$$

$$E_{pot}^*=\frac{1}{N}\sum_i\sum_{j\neq i} u^*(r_{ij}^*) \tag{14}$$

温度T^*および圧力P^*は次式で求めた[3]。

$$T^*=\frac{1}{2N}\sum_i {v_i}^{*2} \tag{15}$$

$$P^*=\rho^*\left(T^*-\frac{1}{2N}\sum_i\sum_{i<j} r^*\frac{du^*(r^*)}{dr^*}\right) \tag{16}$$

今回の計算では分子数Nは400個，無次元時間ステップΔt^*は0.001 (Arでは約2.24fs) である。なお，無次元量をArの場合の有次元量に換算する場合には，$\varepsilon/k=117.7$K，$\sigma=3.504$Å，$m=6.63\times10^{-26}$を用いた。計算は，$T^*=0.47$(Arでは55.3K)，$\rho^*=0.75$について行った。このとき$L^*=23.09$ (Arでは$L=80.91$Å)である。この計算条件は，二次元のLennard-Jones(12-6)システムの状態図[4]において液体状態である。

初期条件として$L^*\times L^*$の基本セル内に格子状に分子を配置(20個×20個)し，それぞれの分子に一様乱数から求まるランダムな速度ベクトルを与えた後，系の温度が指定した値になるように温度のスケーリング[2]を行いながら20000ステップまで計算する。次に温度スケーリングを行わないで22000ステップまで計算を行う。図1に，このときの動径分布関数$g(r^*)$[2]を示す。参考のために，$T^*=0.47$，$\rho^*=0.3$の場合につい

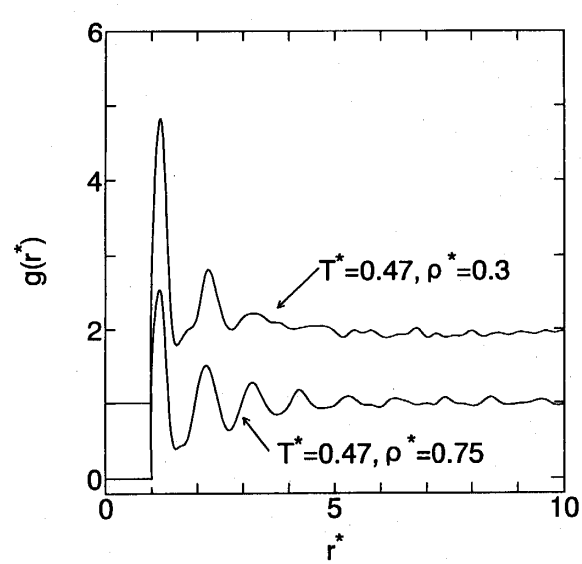
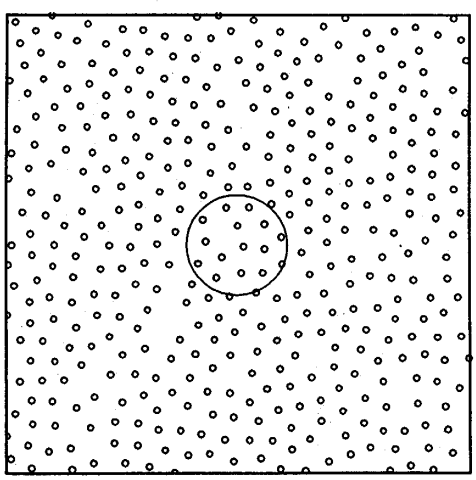
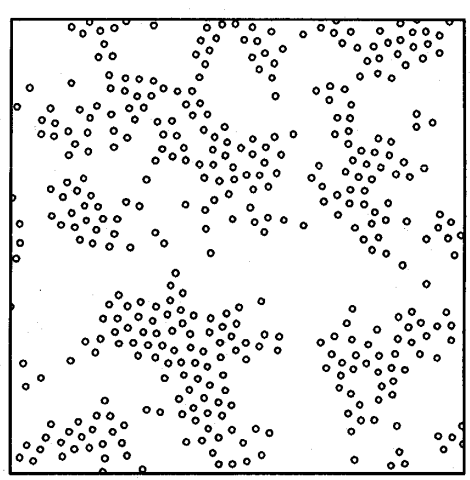


Fig. 1 Radial distribution functions

て同様に求めた動径分布関数もあわせて示している。このとき $L^*=36.51$である。この動径分布関数 $g(r^*)$は，系の相対的な分子の配置を表し，$r=\infty$ で $g(r^*)=1$になるように規格化されており，系の相によって特徴的な分布を示す。$\rho^*=0.75$のときは，典型的な液体の動径分布関数であるが，$\rho^*=0.3$の場合は，第3のピーク（$r^*=3.5$付近）がほとんどなくなっており，完全な液体状態でないと思われる。$T^*=0.47$，$\rho^*=0.3$は，二次元の Lennard-Jones (12-6) システムの状態図[4]において二相状態である。一方，本計算にあたって，この系は20000ステップの温度スケーリングを行えば，以後スケーリングを行わなくても指定した温度の状態を示すことを確認している。このことと，図1の動径分布関数の結果より，本報では22000ステップの系の状態を平衡状態であるとみなす。図2の(a)および(b)に，$\rho^*=0.75$および$\rho^*=0.3$の場合の22000ステップにおける分子の位置を示す。$\rho^*=0.75$のときは，ほぼ均一に分子が配置しているのに対して，$\rho^*=0.3$の場合は，分子が配置する空間が密な部分と粗な部分が存在する。また$\rho^*=0.3$の場合の平衡状態において，このような密と粗の空間が移動し拡大縮小していることが確認できた。



(a) $\rho^*=0.75$, 22000step



(b) $\rho^*=0.3$, 22000step

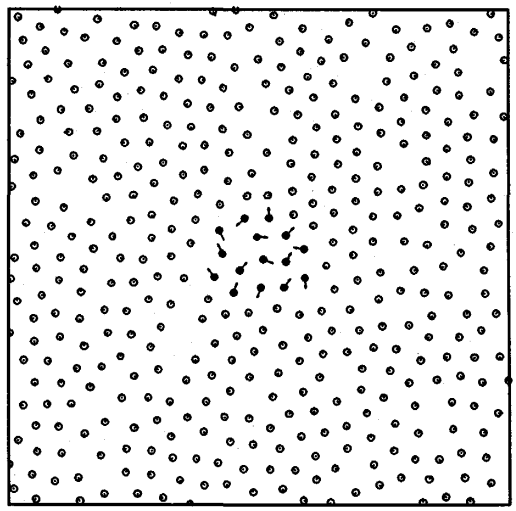
Fig. 2　Molecules in a equilibrium state

22000ステップにおいて，系の中央に位置する半径 $r^*=2.5$の円（図2(a)の中に示された円）の内部に存在する分子についてのみ，速度を瞬間的に系全体の分子の二乗平均速度の5倍，10倍および20倍に変えることによりエネルギーを加えた。この条件において，エネルギーが加えられた分子の数は15個である。なお，エネルギーを加える前の系の二乗平均速度 $\bar{v}^*$ は，$\bar{v}^*=0.98$である。加えたエネルギーΔE^*は，エネルギーを加える前後のE_t^*の変化より，それぞれ0.6, 2.7, 9.3であった。この後30000ステップまで計算を行い，気泡核が生成・消滅する過程を観察した。なお，本報では，周りの分子の配置より粗な空間を気泡核と仮定した。

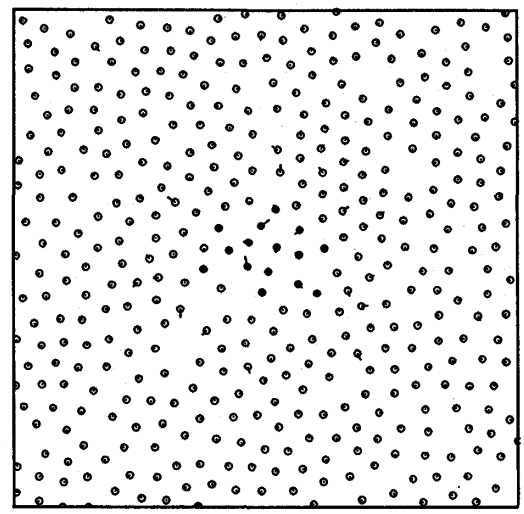
3．計算結果および考察図

図3～図5に，エネルギーを $\Delta E^*=0.6, 2.7, 9.3$加えた場合について，エネルギーを加えてからの分子の配置および無次元速度ベクトルの時間変化を示す。結果は25000ステップまで示した。示した結果のステップ間隔は，紙面の都合上20ステップから1000ステップの間で，エネルギーを加えた直後をできるだけ小さくした。特に，エネルギーを$\Delta E^*=9.3$加えた場合（図5）についてのみ，22000ステップから22100ステップまでの変化を20ステップ間隔で示した。最初にエネルギーが加えられた分子は，図中において●で表している。示している分子の大きさは，見やすくするために実際のスケールより小さくした。無次元速度ベクトルの長さは，図3(a)において最初にエネルギーが加えられた分子の示すベクトルの長さが $v^*=4.9$，図4(a)が $v^*=9.8$，図5(a)が$v^*=19.6$であり，図3～図5まで全て同じスケールで示している。

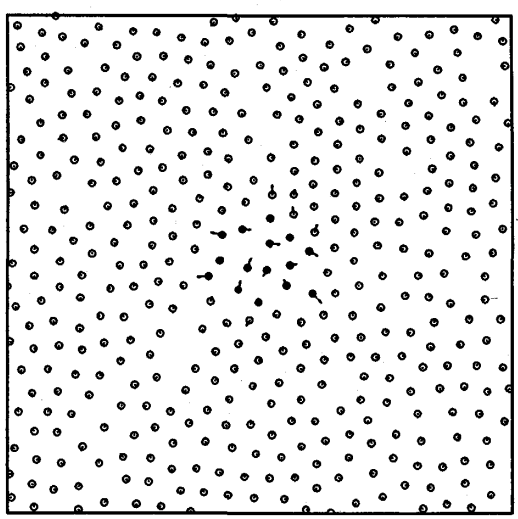
エネルギーを$\Delta E^*=0.6$加えた場合，エネルギーが加えられた分子●は，ほとんど移動せずほぼ基本セルの中央，すなわちエネルギーが加えられた付近にとどまっている。他の分子○の配置もほとんど変化がみら



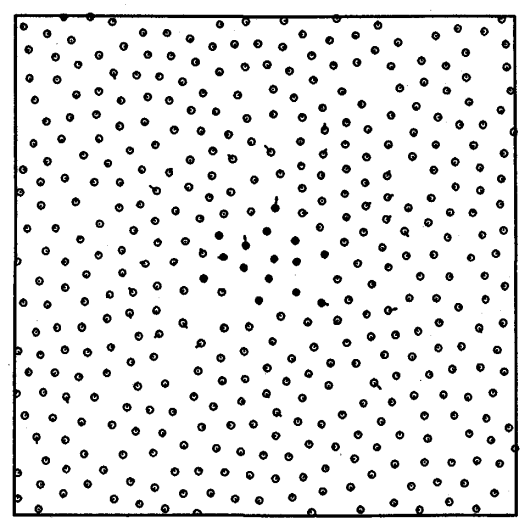
(a) 22000step



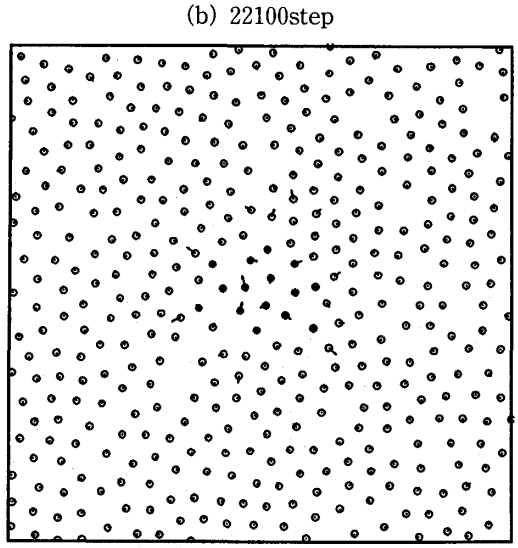
(d) 22300step



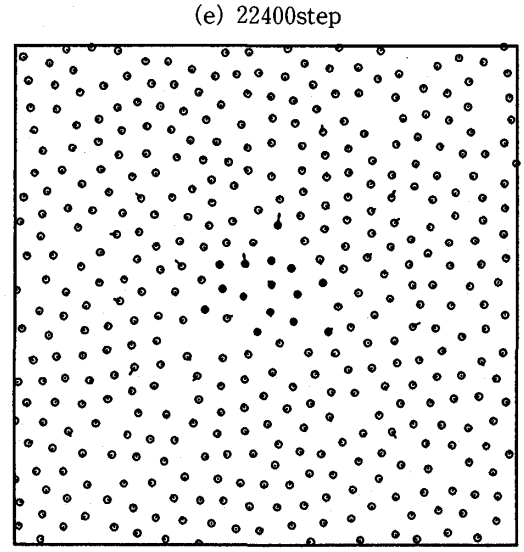
(b) 22100step



(e) 22400step

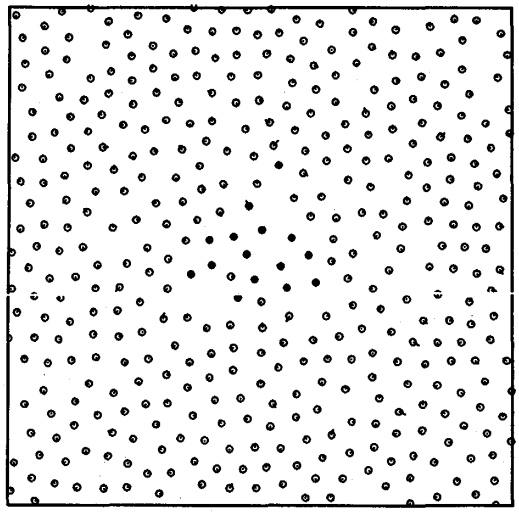


(c) 22200step

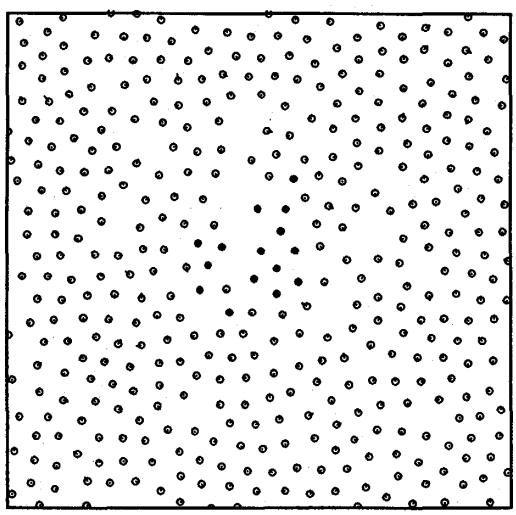


(f) 22500step

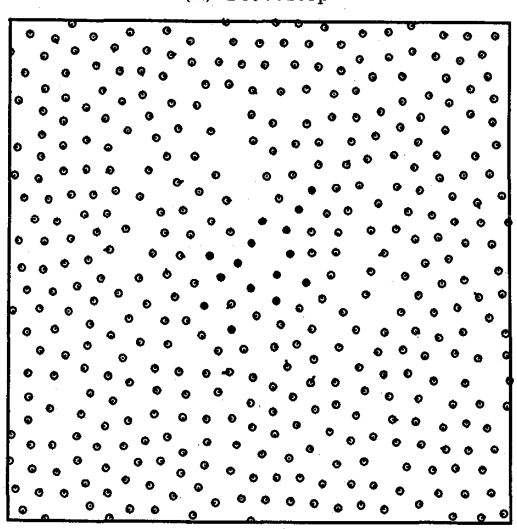
Fig. 3 Molecular motions in the process of bubble nucleation ($\Delta E^*=0.6$)



(g) 23000step

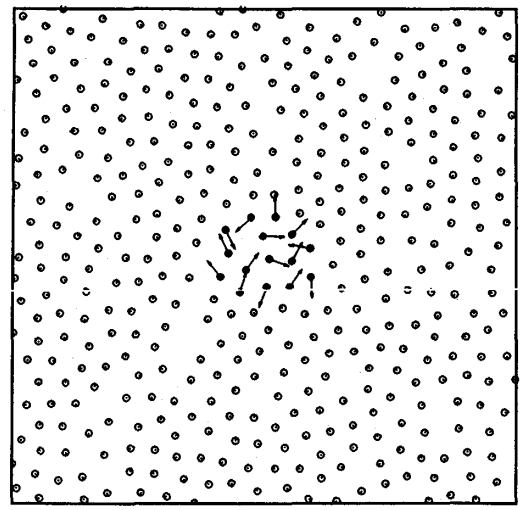


(h) 24000step

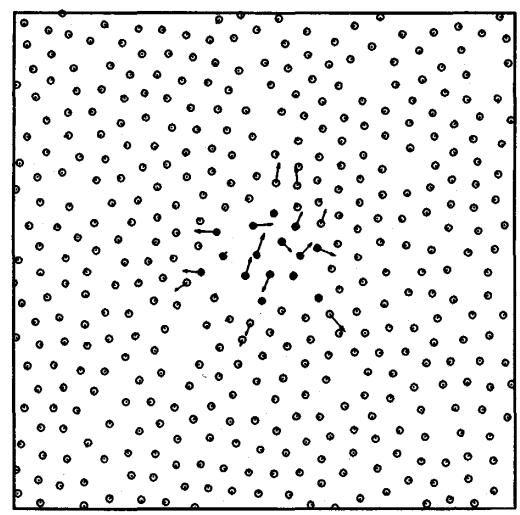


(i) 25000step

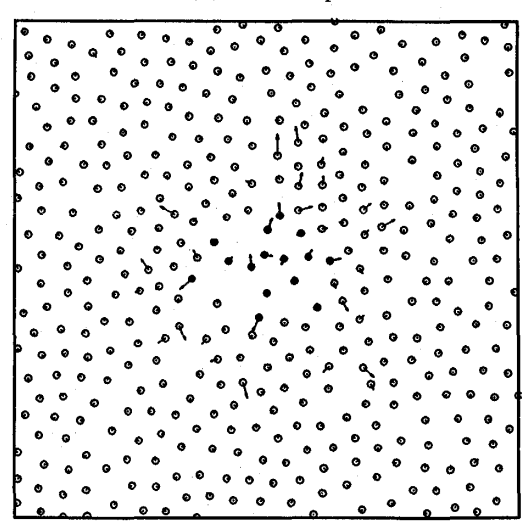
Fig. 3 Molecular motions in the process of bubble nucleation ($\Delta E^*=0.6$) (continued)



(a) 22000step

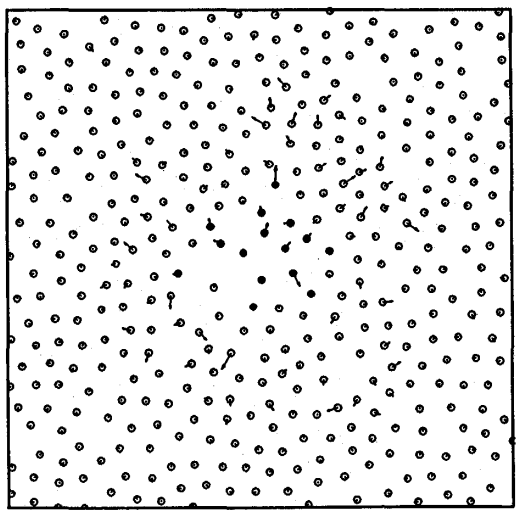


(b) 22100step

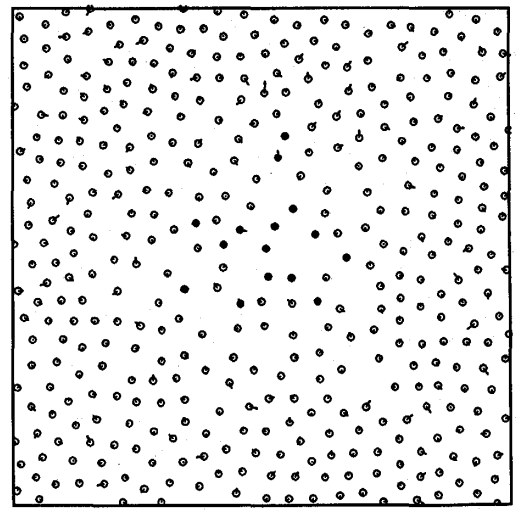


(c) 22200step

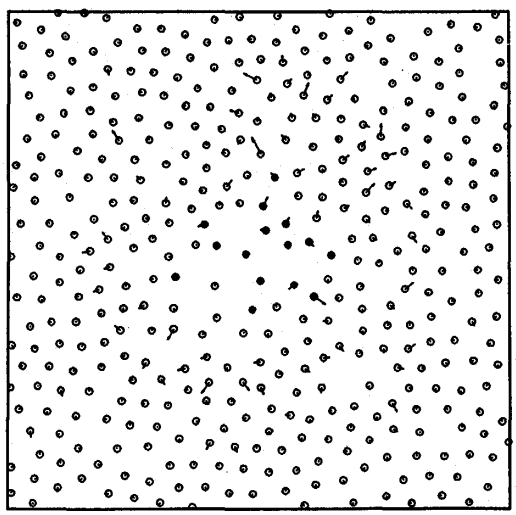
Fig. 4 Molecular motions in the process of bubble nucleation ($\Delta E^*=2.7$)



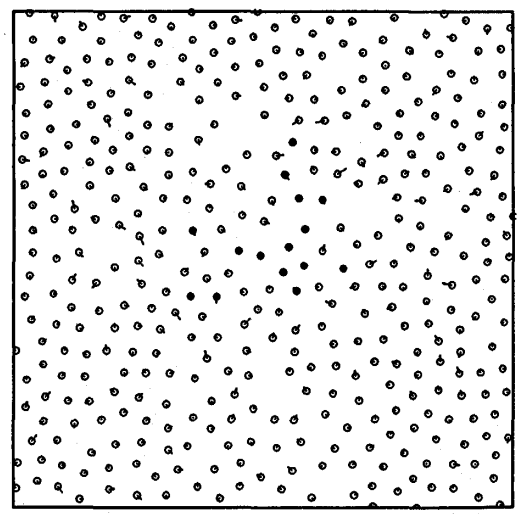
(d) 22300step



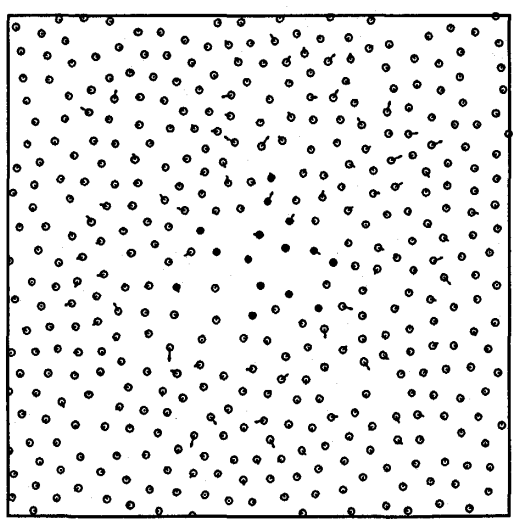
(g) 23000step



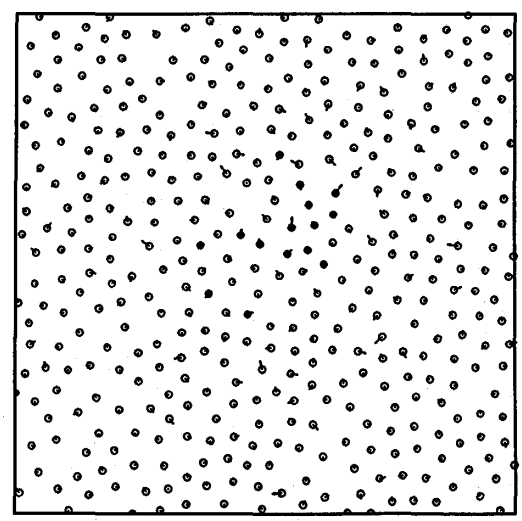
(e) 22400step



(h) 24000step

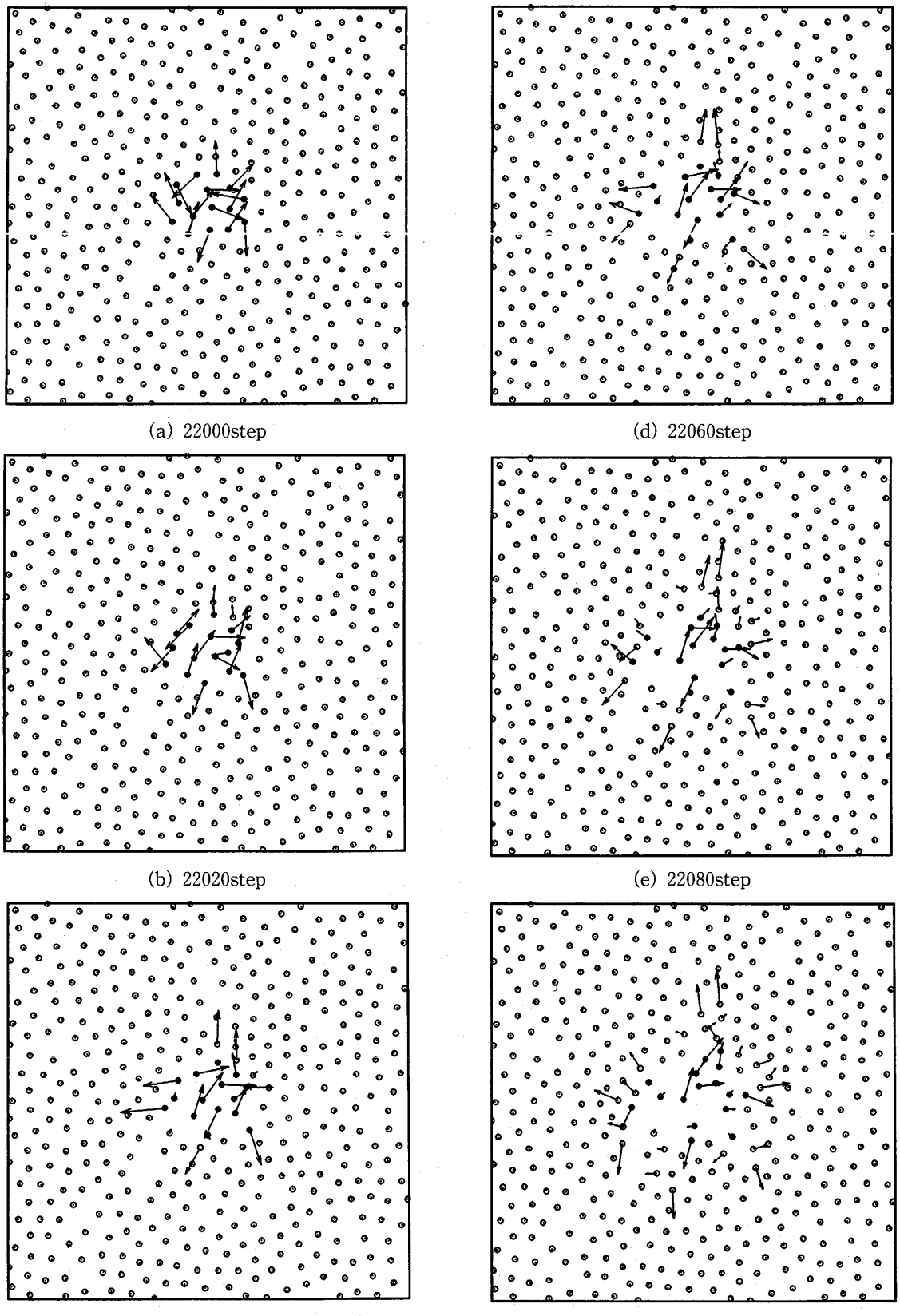


(f) 22500step



(i) 25000step

Fig. 4 Molecular motions in the process of bubble nucleation ($\Delta E^*=2.7$) (continued)

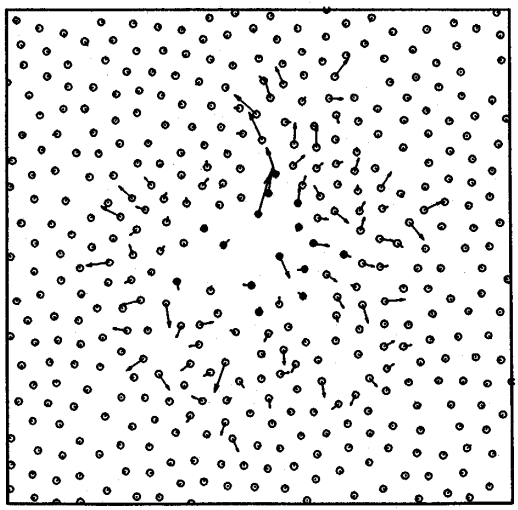


(a) 22000step　(d) 22060step

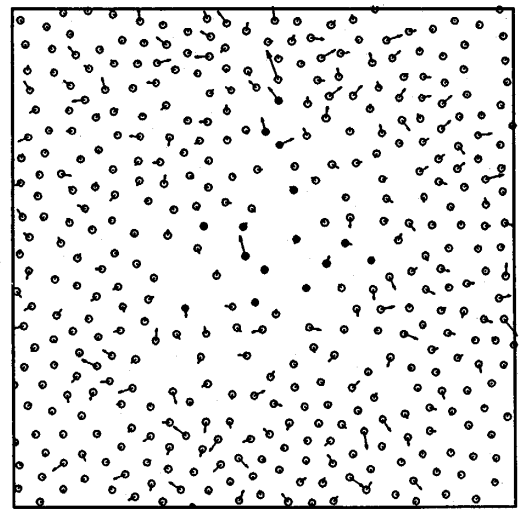
(b) 22020step　(e) 22080step

(c) 22040step　(f) 22100step

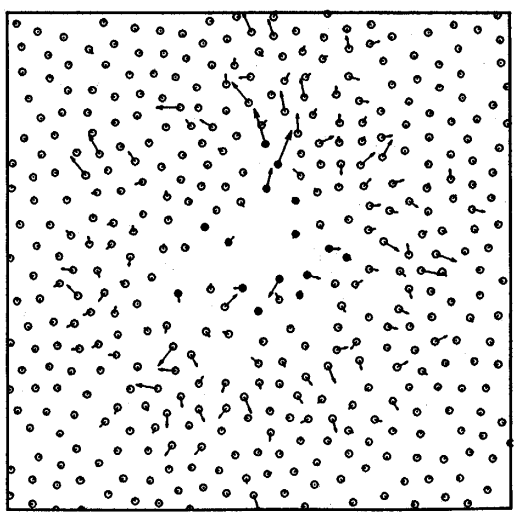
Fig. 5　Molecular motions in the process of bubble nucleation ($\Delta E^*=9.3$)



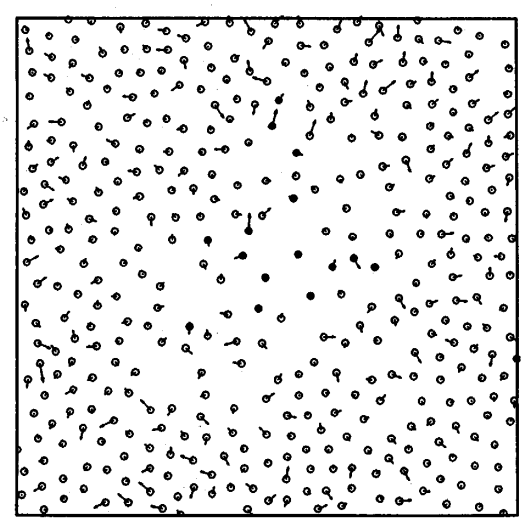
(g) 22200step



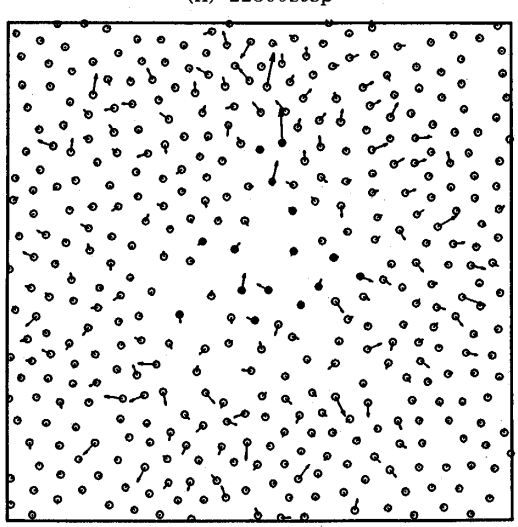
(j) 22500step



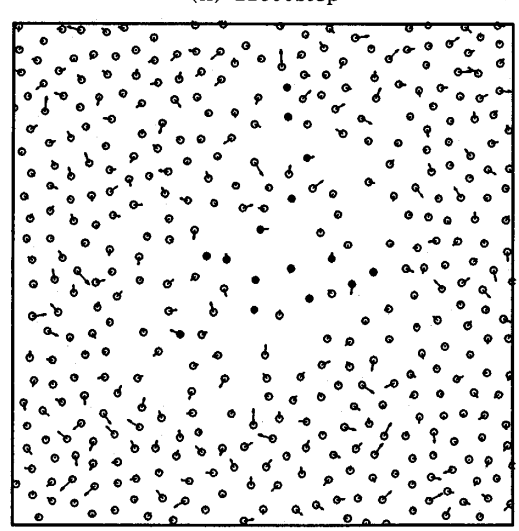
(h) 22300step



(k) 22600step

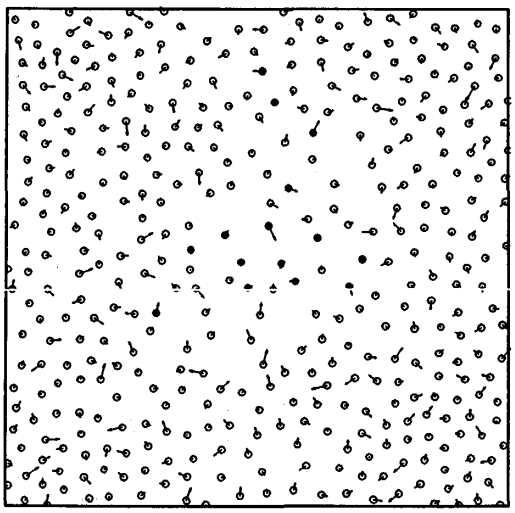


(i) 22400step

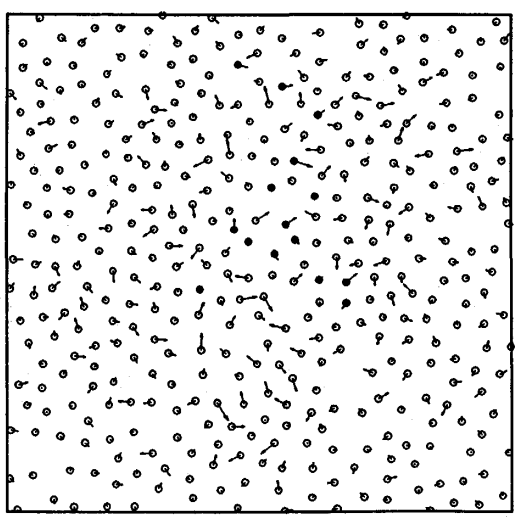


(l) 22800step

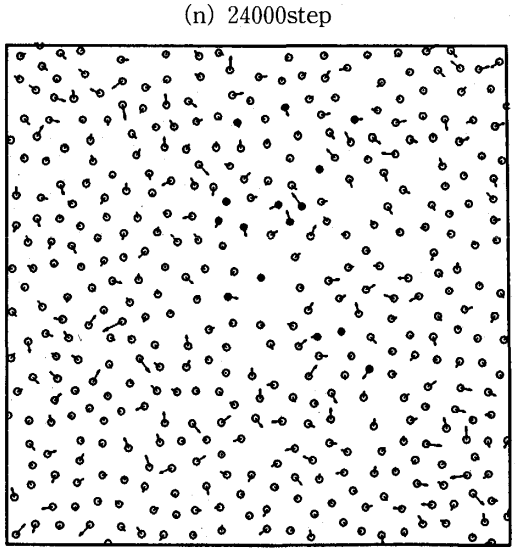
Fig. 5 Molecular motions in the process of bubble nucleation ($\Delta E^*=9.3$) (continued)



(m) 23000step



(n) 24000step



(o) 25000step

Fig. 5 Molecular motions in the process of bubble nucleation ($\Delta E^*=9.3$) (continued)

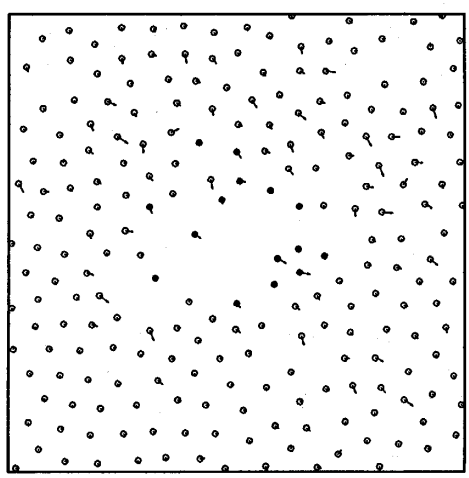
れない。エネルギーが加えられた分子の運動エネルギーは，急速に周りの分子に移動し均一化されているのがわかる。23000ステップでほぼ運動エネルギーが均一化されている。

エネルギーを$\Delta E^*=2.7$加えた場合，エネルギーが加えられた分子●は，$\Delta E^*=0.6$の場合の動きと比較して移動している。分子●の運動エネルギーは，周りの他の分子○に伝わりながら，エネルギーが加えられた位置を中心に外向きに広がっていることが確認できる。22300ステップから22500ステップの間に，エネルギーが加えられた位置を中心に，周りの分子の配置よりも粗な空間が形成されていることがわかるが，その境界は明確でない。この粗な空間はしだいに縮小し，25000ステップのときは，基本セル全体が均一な分子の配置となっている。

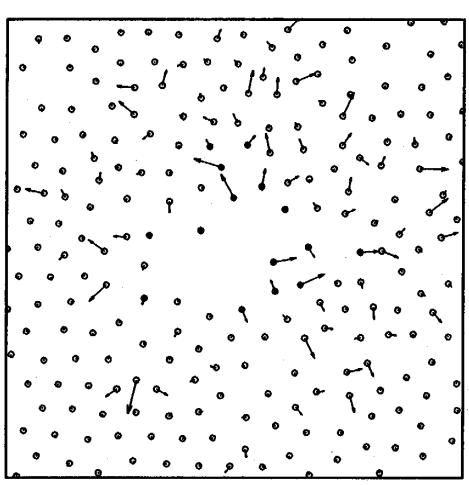
エネルギーを$\Delta E^*=9.3$加えた場合，加えたエネルギーが比較的大きく，22000ステップから22100ステップまでの変化を20ステップ間隔で示しているためにより明確に，分子●および分子○を問わず，エネルギーを得た分子が移動するとともに分子衝突によってこのエネルギーを周囲の分子に伝えているのが確認できる。分子衝突によって周りの分子にエネルギーを伝えた分子は，急激に運動エネルギーを失い，エネルギーを得た分子は運動エネルギーが大きくなっている。この運動エネルギーが大きくなった分子もまた，周りの分子にエネルギーを伝え，急速に運動エネルギーを失う。これらのエネルギーの伝達を行いながら，エネルギーは基本セル全体に広がり均一化される。25000ステップのとき，無次元速度は，若干分布があるものの基本セル内のほとんどで均一である。このときの分子の配置もほぼ均一である。一方，22080ステップから22300ステップの間に，エネルギーが加えられた位置を中心に，周りの分子の配置よりも粗な空間が存在し，気泡核が生成されてしだいその空間が広くなっていることが確認できる。粗な空間の大きさは，$\Delta E^*=2.7$の場合より広く，その境界はより明確である。この空間は22300ステップを最大として，それ以降この気泡核は消滅している。これは，エネルギーが加えられた当初，エネルギーが加えられた位置を中心に外向きの大きな速度ベクトルを持っていた分子が，エネルギーの授受を行いながらこの方向に広がりをみせ，一方では，時間の経過とともに基本セルの境界に達した分子が，周期境界条件によってこれまでとは逆方向の速度ベクトル，すなわち内向きの速度ベクトルを持った分子となり境界

より流入してくるためである。その後，この流入する分子と外向きに広がる分子とが分子衝突を行いながら，エネルギーが系全体に拡散している。このことより，加えたエネルギーによって気泡核が生成されこの核が大きくなる場合，周期境界条件によって比較的運動エネルギーの大きな分子の流入がおこり，気泡核生成にかなりの影響を与えるため，計算に際しては，この影響を考慮して十分大きな基本セルの設定が必要であることがわかる。この条件では，22400ステップから，比較的運動エネルギーの大きい分子が，基本セルの境界付近において内向きに流入しはじめていることが確認できる。

加えたエネルギーと気泡核の大きさに関して，計算対象とする分子数が気泡核生成に及ぼす影響を明らかにするために，分子数 $N=225$ 以外は本計算条件(温度 $T^*=0.47$，密度 $\rho^*=0.75$) と同じ条件でシミュレーションを行った。このとき $L^*=17.32$ である。またシミュレーションでは，本計算と同様22000ステップにおいて，系の中央に位置する半径 $r^*=2.5$ の円の内部に存在する分子についてのみ，速度を瞬間的に系全体の分子の二乗平均速度の10倍および20倍に変えることによりエネルギーを加えた。このとき加えたエネルギー ΔE^* は，E_t^* の変化よりそれぞれ $\Delta E^*=4.0$ および $\Delta E^*=15.5$ であった。図6に，このシミュレーションにおいてエネルギーを加えた後，気泡核が最大になったと考えられる時刻の分子の配置および無次元速度ベクトルを示す。図6 (a)は，エネルギーを $\Delta E^*=4.0$，図6 (b)は $\Delta E^*=15.5$ 加えた場合であり，図6 (a)は22400ステップ，図6 (b)は22200ステップの状態を示している。図中の無次元速度ベクトルの長さは，図3～図5と同じスケールで示している。$N=400$ で二乗平均速度の20倍の速度を与えた場合 ($\Delta E^*=9.3$) の最大の気泡核の大きさ (図5 (h)，22300step) と図6 (b)の気泡核の大きさは，無次元長さで比較するとほぼ同じである。一方，分子数 $N=400$ の場合は，加えたエネルギーの強さ ($\Delta E^*=2.7$ と $\Delta E^*=9.3$) によって気泡核の大きさに違いが見られたが，分子数 $N=225$ の場合は，$\Delta E^*=4.0$ および15.5ともほぼ同じ大きさである。これは，加えたエネルギーに対して系が小さいため，すなわち分子数が少ないため，気泡核が生成される早期の段階で周期境界条件の影響が現れたためと考えられる。



(a) $\Delta E^*=4.0$ ($N=225$, 22400step)



(b) $\Delta E^*=15.5$ ($N=225$, 22200step)

Fig. 6 Molecular motions in the process of bubble nucleation

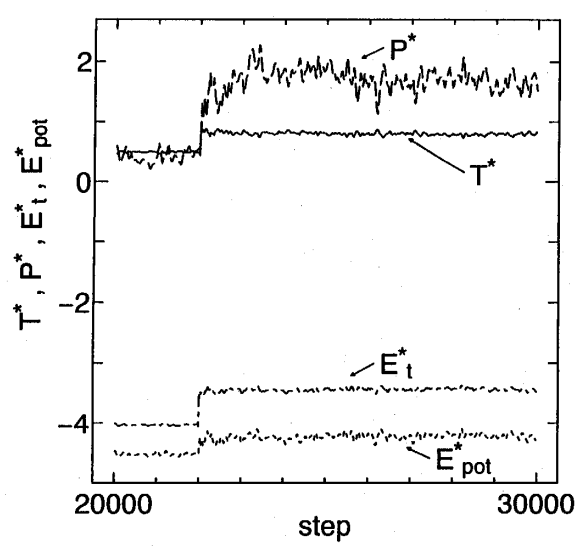


Fig. 7 Time history of T^*, P^*, E_t^*, E_{pot}^* ($\Delta E^*=0.6$)

図7～図9に，エネルギーをそれぞれ$\Delta E^*=0.6$, 2.7, 9.3加えた場合について，エネルギーを加えてからのT^*, P^*, E_t^*, E_{pot}^*の時間変化を示す。これらの物理量はすべて各時刻における瞬間値である。ΔE^*が2.7および9.3の場合，圧力がエネルギーを加えた後，一つの大きなピークを持つ。その後，圧力が減少しほぼ一定値になる。この圧力がピークになる時間は，加えたエネルギーが大きいほど早い。これは，基本セルの大きさが同じ場合，加えたエネルギーが大きいほど，大きな運動エネルギーを持った分子が早く基本セルの境界に達し，周期境界条件の影響を受け易いためと考えられる。周期境界条件の影響が現れるステップは，$\Delta E^*=9.3$の場合の図5の結果とあわせて考察すると，エネルギーを加えてから圧力がピークになるステップまでの1/2から1/3である。エネルギーを加えてからのエネルギーE^*および温度T^*の変化は，$\Delta E^*=9.3$の場合を除いて，初めステップ応答的な変化をした後，若干の振動を示すものの一定している。$\Delta E^*=9.3$の場合，エネルギーE^*および温度T^*の変化は24000ステップ以降ほぼ一定している。

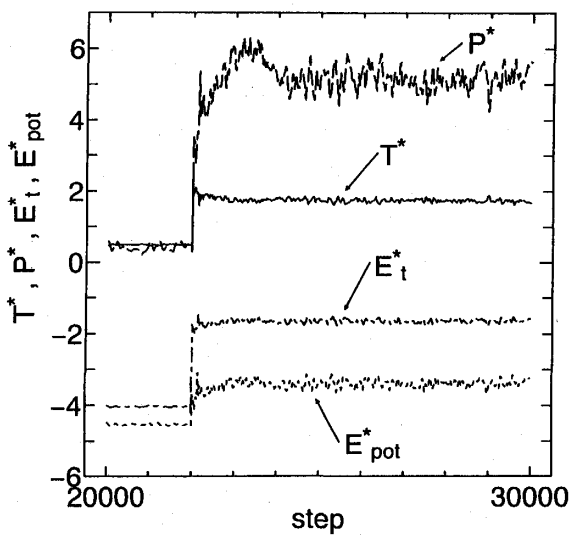


Fig. 8　Time history of T^*, P^*, E_t^*, E_{pot}^* ($\Delta E^*=2.7$)

圧力に関しては本質的に時間平均した値を示すべきであるが，図7～9では，瞬間値を示した。図10は，圧力を時間平均して求める場合の時間間隔が圧力の算出にどのように影響するかを明らかにするために，エネルギーを$\Delta E^*=9.3$加えた場合について，圧力を平均するステップ間隔Δstepが100（Arでは約224fs），500，1000，2000のときの圧力P^*の変化を示している。時間平均は22000ステップ以降について行い，時間平均した圧力の値は時間平均したステップ間の中間ステップでの値とした。なお，参考のためにステップ間隔Δstep＝0，すなわち時間平均を行わない瞬間値もあわせて示している。当然ではあるが，時間平均するステップ間隔Δstepが大きいほど，一定した圧力の値を示している。図より，この系において系の圧力をより正確に評価するためにはΔstep＝1000以上の時間平均が必要であることが確認できる。しかし，Δstep＝1000以上の時間平均を行うと，今回のシミュレーションにおけ

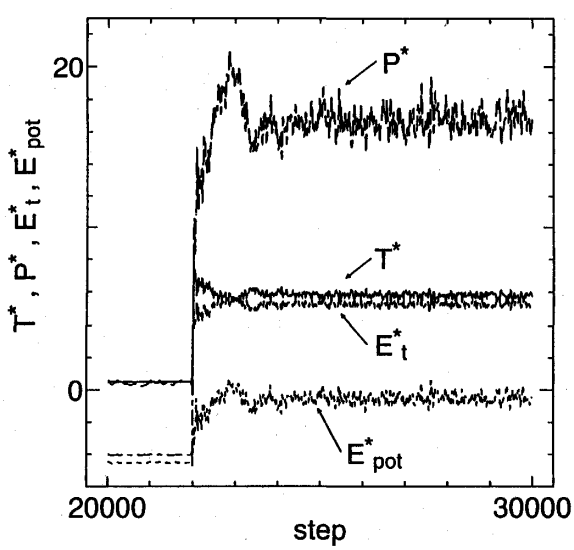


Fig. 9　Time history of T^*, P^*, E_t^*, E_{pot}^* ($\Delta E^*=9.3$)

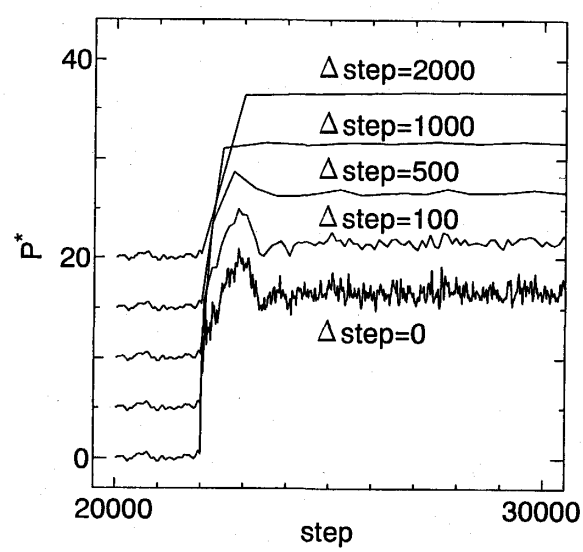


Fig. 10　Effect of how to calculate P^* on time history of P^*($\Delta E^*=9.3$)

る22000ステップから24000ステップまでのような瞬間的な系の変化にともなう圧力の急激な変化は評価できない。このような場合，どのように圧力を評価するべきであるかは，今後の課題である。

結　言

本研究では，分子動力学法を用いて気泡核生成過程に関するシミュレーション実験を行った。本報では，平衡状態にある液体の一部に，ある時刻に瞬間的にエネルギーを与えることにより気泡核が生成される過程を考え，この気泡核が生成されるときの(1)基本セルの大きさ，すなわち周期境界条件の影響，(2)圧力の算出などについて検討を行い以下のことが明らかとなった。

エネルギーを加えた位置には，分子の分布が粗になる部分が生成されることが確認できた。分子数が$N=400$の場合，この分子の配置が粗になる部分は，加えたエネルギーが強いほど大きくなり，$N=225$の場合，エネルギーの強さによる影響は確認されなかった。また，これらの結果が周期境界条件の影響を受け易いことが明らかとなった。分子動力学法を用いて気泡核生成について考える場合，どのように周期境界条件の影響を考慮すべきかは今後の課題である。今回の系で圧力をより正確に算出するには，1000ステップ以上の時間平均が必要であることが明らかとなった。一方，このような時間平均を行うと，気泡核が生成されるような瞬間的な系の変化にともなう圧力の急激な変化は評価できないことが確認できた。このような場合，どのように圧力を評価するべきであるかは今後の課題として残る。本報では，第一段階として周りの分子の配置より粗な空間を気泡核と仮定し議論を進めてきたが，より定性的な気泡核の定義などについては十分検討する必要がある。

文　献

1．日本機械学会,沸騰熱伝達と冷却，(1989).
2．J.M.Haile, Molecular Dynamics Simulation, A Wiley-Interscience Publication (1992).
3．小竹進，分子熱流体，丸善 (1990).
4．J.A.Barker et al., Physica 106A, (1981), pp. 226-258.