

# 拡張されたビリアル定理を用いた気液界面の接線方向圧力分布の計算

## Calculation of Tangential Pressure Distribution at Vapor-Liquid Interface by Using Extended Virial Theorem

- 矢口 久雄, 群馬高専, 群馬県前橋市鳥羽町 580, E-mail: yaguchi@mech.gunma-ct.ac.jp  
大島 伸行, 北大, 北海道札幌市北区北 13 条西 8 丁目  
Hisao Yaguchi, National Institute of Technology, Gunma College, Toriba-machi 580, Maebashi, Gunma  
Nobuyuki Oshima, Hokkaido University, Kita 13 Nishi 8, Kita-ku, Sapporo, Hokkaido

Polymer electrolyte fuel cell (PEFC) is widely applied for electric-generating devices such as fuel-cell car and co-generation system. Mass transport problem in PEFC is important issue for its performance. Since thermodynamics and fluid dynamics cannot deal with the nonequilibrium field at vapor-liquid interface in catalytic layer of PEFC, molecular level approach such as molecular dynamics is required. Local pressure and surface tension are fundamental physical quantity in vapor-liquid interface. However, virial theorem cannot give local pressure in non-uniform system. In this study, we suggest novel calculation method for tangential pressure distribution at vapor-liquid interface by using extended virial theorem. Molecular dynamics simulation in argon vapor-liquid two-phase system under the periodic boundary condition are executed to confirm the validity of our method. Results show that local pressures in bulk vapor and liquid agree with saturated vapor pressure and surface tension given by tangential pressure distribution is close to its experimental value.

### 1. はじめに

固体高分子型燃料電池 (Polymer Electrolyte Fuel Cell, 以下, PEFC) は小型化が容易であることや動作温度が低いなどの特長があり, 燃料電池自動車や家庭用コジェネレーションなどへの応用が進んでいるが, 高い電流密度領域における質量輸送損失の改善が重要課題となっている. このような中, 数値シミュレーションによる PEFC 内部における反応物質供給と生成物質散逸に関わる現象の解明と PEFC の設計最適化に向けた貢献が期待されている. 燃料電池内部の触媒層は液相への反応物質の溶解ならびに蒸発・凝縮が起こるナノスケールの非平衡非一様場であり, 局所平衡を仮定する流体力学や熱力学は適用できない. そこで, 本研究では分子一つひとつの運動から系の熱流体解析ができる分子動力学シミュレーションを用いてこれらの問題に取り組んでいる.

反応物質の液相への溶解度や自己拡散係数に圧力の与える影響は大きく, 気液界面も含めたナノスケールでの圧力の分布を正しく評価することが重要である. しかし, 現在広く用いられているビリアル定理による圧力計算手法は, 気液二相系のような非一様系の局所的な圧力分布を求めることが原理的にできない[1]. そこで, 本研究では, 従来のビリアル定理による圧力計算式に対して最小限の変形と近似を適用した新たな計算手法を開発し, 周期境界条件下のアルゴン気液二相系における接線方向圧力分布および表面張力を評価することで計算手法の妥当性について検証する.

### 2. 圧力の計算法

従来のビリアル定理では, 単原子分子からなる単一成分子系の圧力  $p$  は周期境界条件下において以下の式で与えられる:

$$p = \rho RT + \frac{1}{6V} \left\langle \sum_i \sum_{j(i \neq j)}^{i,j \in V} \mathbf{r}_{ij} \cdot \mathbf{F}_{ij} \right\rangle \quad (1)$$

ここで,  $\rho$  は密度,  $R$  は気体定数,  $T$  は温度,  $V$  は系の体積, 分子  $i$  と分子  $j$  の位置ベクトルをそれぞれ  $\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j$  とし  $\mathbf{r}_{ij} = \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j$  とし, 分子間力を  $\mathbf{F}_{ij}$  とする. また,  $\langle \rangle$  は時間平均を表す. 式(1)の右辺の第 1 項は分子運動に伴う運動量輸送による圧力への寄与を表す. 第 2 項はビリアル項と呼ばれており, 分子間相互作用による圧力への寄与を表す. 式(1)で第 2 項を省略すると理想気体の状態方程

式に帰着する. 式(1)は系の一様性が前提となっており[1], 系の全体の圧力を求めることはできるが, 気液二相系のような非一様系への適用や局所的な圧力分布を求めることはできない.

式(1)で示される従来のビリアル定理に対し, 最小限の変形と近似を導入し, 局所圧力の計算に適用可能な計算手法を提案する. いま, 系の全体積  $V$  の内部に局所的な検査体積  $V_C$  ( $V_C \in V$ ) をとって式(1)を次のように拡張する:

$$p \approx \rho RT + \frac{1}{6V_C} \left\langle \sum_i \sum_{j(i \neq j)}^{i \in V_C, j \in V} \mathbf{r}_{ij} \cdot \mathbf{F}_{ij} \right\rangle \quad (2)$$

ただし,  $\rho$  と  $T$  は検査体積  $V_C$  内の密度と温度である. 式(2)右辺第 1 項は式(1)と同じ形で運動量輸送の圧力への寄与である. これに対して, 第 2 項は分子  $i$  と分子  $j$  がともに検査体積  $V_C$  内に存在するときは式(1)と同様に分子間相互作用を与えるが, 分子  $i$  が検査体積  $V_C$  内に存在して分子  $j$  が  $V_C$  外に存在しているときはその寄与を 1/2 に近似することを表している. また, 式(2)と同様の近似を用いて圧力の各方向成分を求めるときには

$$\left. \begin{aligned} p_x &\approx \frac{1}{V_C} \left[ \left\langle \sum_i^{i \in V_C} m \xi_{xi}^2 \right\rangle + \frac{1}{2} \left\langle \sum_i \sum_{j(i \neq j)}^{i \in V_C, j \in V} x_{ij} \cdot F_{ij}^x \right\rangle \right] \\ p_y &\approx \frac{1}{V_C} \left[ \left\langle \sum_i^{i \in V_C} m \xi_{yi}^2 \right\rangle + \frac{1}{2} \left\langle \sum_i \sum_{j(i \neq j)}^{i \in V_C, j \in V} y_{ij} \cdot F_{ij}^y \right\rangle \right] \\ p_z &\approx \frac{1}{V_C} \left[ \left\langle \sum_i^{i \in V_C} m \xi_{zi}^2 \right\rangle + \frac{1}{2} \left\langle \sum_i \sum_{j(i \neq j)}^{i \in V_C, j \in V} z_{ij} \cdot F_{ij}^z \right\rangle \right] \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

のように  $x, y, z$  方向の寄与に分解できる. ここで,  $m$  は分子 1 つあたり質量,  $\xi_{xi}, \xi_{yi}, \xi_{zi}$  はそれぞれ分子  $i$  の  $x, y, z$  方向の速度成分である. また,  $x, y, z$  方向の単位ベクトルを  $\mathbf{i}, \mathbf{j}, \mathbf{k}$  とし,  $\mathbf{r}_{ij} = x_{ij}\mathbf{i} + y_{ij}\mathbf{j} + z_{ij}\mathbf{k}$ ,  $\mathbf{F}_{ij} = F_{ij}^x\mathbf{i} + F_{ij}^y\mathbf{j} + F_{ij}^z\mathbf{k}$  とする.

式(2)と式(3)は圧力分布を求めるものであるが, 検査体積  $V_C$  の大きさを分子間相互作用のカットオフ距離以上に設定しないとしないため, 解像度の高い圧力分布を求めることができない. そこで, その解決策として検査体積のとり方を工夫することで, 気液界面の接線方向圧力について, より空間解像度の高い圧力分布を

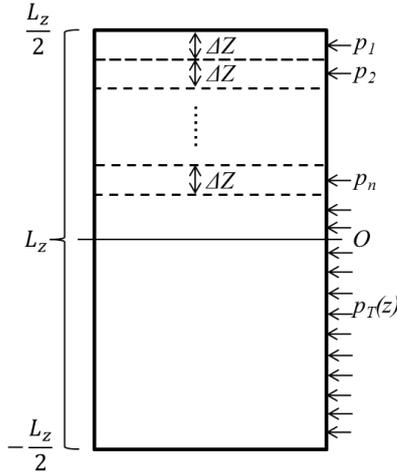


Fig. 1 Schematic of calculation of tangential pressure distribution.

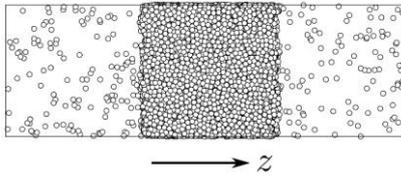


Fig. 2 Molecular dynamics simulation of vapor-liquid equilibrium state between argon liquid and its vapor at 90 K.

求めるための計算手法を提案する。いま、奥行きを単位長さとして図1のように $z$ 方向 $-L_z/2 \sim L_z/2$ の系を $\Delta z$ の間隔で区切り、側面にかかる接線方向圧力 $p_1, p_2, p_3, \dots, p_n$ は以下のように順次求めていく：

$$\left. \begin{aligned} p_1 &= \frac{1}{\Delta z} \left[ \int_{-L_z/2}^{L_z/2} p_T(z) dz - \int_{-L_z/2}^{L_z/2 - \Delta z} p_T(z) dz \right] \\ p_2 &= \frac{1}{\Delta z} \left[ \int_{-L_z/2}^{L_z/2 - \Delta z} p_T(z) dz - \int_{-L_z/2}^{L_z/2 - 2\Delta z} p_T(z) dz \right] \\ &\vdots \\ p_n &= \frac{1}{\Delta z} \left[ \int_{-L_z/2}^{L_z/2 - (n-1)\Delta z} p_T(z) dz - \int_{-L_z/2}^{L_z/2 - n\Delta z} p_T(z) dz \right] \end{aligned} \right\} \quad (4)$$

ここで、式(4)の $p_T$ 含む積分項は式(3)のビリアル定理から求めることができ、気液界面の接線方向を $x, y$ 方向として $p_T = (p_x + p_y)/2$ としている。この手法では、それぞれの検査体積はカットオフ距離よりも大きく設定できる上、空間刻みの $\Delta z$ の大きさには制限はないことから、任意の空間解像度で接線方向の圧力分布を求めることができる。

### 3. 分子動力学シミュレーション

アルゴンを対象物質として、温度 90 K の気液平衡系の分子動力学シミュレーションを行い、式(2)及び式(4)の妥当性を検証する。図2にシミュレーションの様子を示す。系の重心を原点にとり、 $x$ 方向に 10 nm、 $y$ 方向に 10 nm、 $z$ 方向に 30 nm の長さをもつ直方体を計算セルとし、それぞれの境界面に周期境界条件を適用する。系の全分子数 $N=20000$ とし、各分子はNewtonの運動方程式にしたがう質点とする。分子間ポテンシャルにはLennard-Jonesポテンシャルを用いる。アルゴンのポテンシャルパラメータは $\epsilon/k = 119.6$  K ( $k$ はボルツマン定数)及び $\sigma=0.3405$  nmである。分子間の相互作用を打ち切るカットオフ距離は $1.5$  nm( $=4.4\sigma$ )とする。数

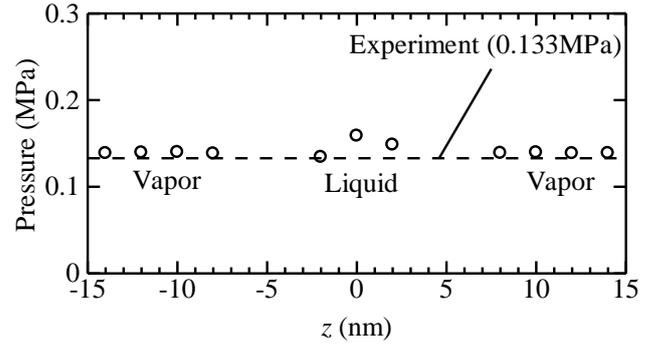


Fig. 3 Pressure of bulk vapor and bulk liquid calculated by Eq. (2).

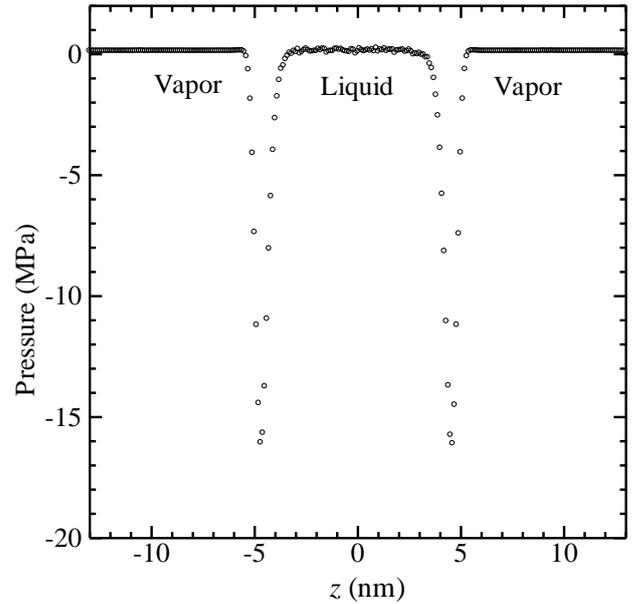


Fig. 4 Profile of tangential pressure calculated by Eq. (4).

値積分には蛙跳び法を用い、時間刻みは 5 fs とする。全分子の位置及び速度のデータを 1 ps (=200 step) 間隔で保存し、時間 45 ns の計算を行う。これは 900 万サンプルに相当するデータ量である。なお、系の全分子数 $N$ 、体積 $V$ 、全エネルギー $E$ は保存される( $NVE$ 一定)。

### 4. 結果と考察

図3に式(2)より求めたバルク気相とバルク液相の圧力を示す。気相と液相ともに点線で示した飽和蒸気圧の実験値[2]に近い値が得られていることがわかる。ただし、先に述べたように、検査体積を分子間力のカットオフ距離よりも大きくとる必要があるため、これ以上の空間分解能での表示には限界がある。図4に式(4)から求めた接線方向圧力の分布を示す。ここで、接線方向圧力とは気液界面に水平な方向である $x, y$ 方向の圧力成分に相当する。式(2)では計算することができなかった遷移層における接線方向圧力分布が式(4)の方法によって高い空間分解能で求められていることがわかる。特に、気液遷移層において圧力が約  $-15$  (MPa)まで急激に下がっており、表面張力が発生する原因となる微視的な圧力分布が捉えられていることがわかる。図4の圧力分布を用いて、力のつりあいと力のモーメントのつりあいから表面張力や張力面位置が計算できる[3]。表1に本研究で得られた表面張力と実験値[3]の比較を示す。両者は近い値となっており、表面張力の計算に用

Table. 1 Surface tension

Present study	0.0127 N/m
Experiment [2]	0.0118 N/m

いた式(4)の圧力分布の計算手法について、その妥当性が示されたと考える。

## 5. おわりに

分子動力学シミュレーションを用いて、従来のビリアル定理による圧力計算式を拡張した新しい計算手法を提案し、周期境界条件下のアルゴン気液二相系における検証を行った。その結果、バルクな気相と液相の圧力分布では、飽和蒸気圧の実験値に近い値が得られた。また、気液界面に対する接線方向圧力の詳細な圧力分布を求めた結果、遷移層において圧力の急激な低下を捉えられることができ、表面張力は実験値と近い値が得られた。これらの結果から、本研究で提案した新しい圧力計算手法の妥当性が確認されたと考える。

## 参考文献

- (1) Haile, J. M., "Molecular Dynamics Simulation, Elementary Methods," Wiley-Interscience (1992).
- (2) Tegeler, Ch. et al, J. Phys. Chem. Ref. Data, Vol. 28, No. 3 (1999).
- (3) 矢口久雄, 矢野猛, 藤川重雄, アルゴンのナノ液滴と蒸気の気液平衡状態の分子動力学, 日本機械学会論文集 (B 編) 75 巻 752 号(2009).