熱流体工学における分子動力学法(第 4 回)

Molecular Dynamics Method for Thermofluid Engineering

徳増　崇*,　小原　拓*
*東北大学流体科学研究所

Takashi Tokumasu* and Taku Ohara*
*Institute of Fluid Science, Tohoku University

E-mail:tokumasu@ifs.tohoku.ac.jp

1　序論

近年のコンピュータの発達に伴って，熱流体工学の分野では分子動力学法を用いた大規模数値計算が注目されてきている．この手法は連続体としての仮定が妥当でない流動の解析や分子スケールの現象の解析に非常に有効である．本解説では分子動力学法の一般的な数値計算法と最近の熱流体工学分野における適用例について述べる．第 1 回，第 2 回を通して基本的な分子動力学法(全エネルギ一定のシミュレーション)の手順を解説し,また第 3 回では系の温度や圧力を制御しながら計算する方法や，系に仮想的な外力を与えて物理量の流束を発生させ，この計算系から熱物性を求める方法について解説を行った．第 4 回ではこの分子動力学法を用いて行われている最近の熱流体分野に関する研究を紹介する．紙面の都合上，ここでは概略を述べるにとどめるので，詳細に興味のある読者は各文献を参照されたい．また最近の MD 法に関する研究は文献 1,2 にさらに詳しく述べられているのでこちらも参照されたい．

2　液滴，気泡等の核生成

液滴や気泡の核生成はマイクロバブルや微小液滴などの応用が期待され，工学的に非常に重要である．Yasuoka ら[3-5]は約 1 万個の分子を用いて気体の凝縮プロセスのシミュレーションを行っている．計算は 5000 個のキャリアガス分子中に 5000 個の目標分子(Lennard-Jones 分子あるいは水分子)を入れ，系の温度を下げることにより液滴を生成している．ここで彼らは人工的な温度制御が液滴の生成に影響を与えないようキャリアガスの速度を制御することにより間接的に目標分子の温度制御を行っている．液滴の生成の様子を図 1 に示す．この分子動力学シミュレーションにより得られた核生成速度は従来の古典理論で予測されたものに比べて Lennard-Jones 液体では 2 桁程度速く，水分

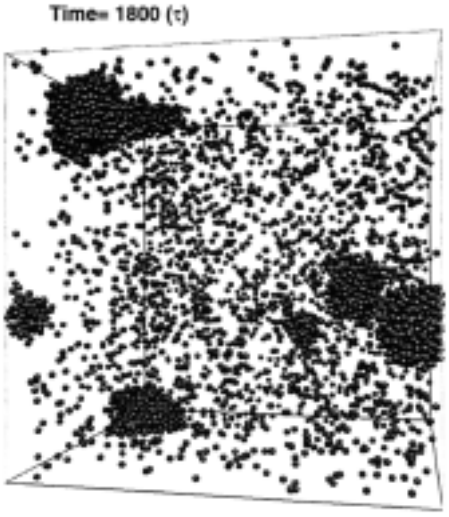

Fig. 1 : Nucleation of droplets.
(Reprinted from Ref. 3.)

©日本数値流体力学会

子では 3 桁程度遅い．また彼らは臨界核の大きさを運動論的に定義し，その大きさを 30-40 分子と見積もっている．これは従来の古典論的に定義された大きさに比べてはるかに大きい．

また気泡核の生成では Kinjo ら[6-7]が約 1 万個の分子を用いて Lennard-Jones 液体中の気泡生成プロセスをシミュレートしている．彼らはまずある温度，密度での液体状態を形成し，この計算領域の体積を瞬時に広げることで減圧状態を模擬している．なお，このプロセスの際に分子の位置も同様の比率で拡大することにより計算セル内に局所的に分子の存在しない領域ができることを防いでいる．この分子動力学法により得られた気泡生成速度は古典理論により予測された値に比べて 17 桁程度も速いことを報告している．また Park ら[8]はある温度，密度での液体状態から系の温度を変化させることで液体中の気泡の生成をシミュレートしている．彼らは計算領域のサイズが小さいほどゆらぎの波長が短くなるため気泡生成が起こりにくくなることを報告している．また彼らは一部の分子対についてその Lennard-Jones ポテンシャルの引力項に係数をかけることにより異種分子が混入している系を模擬した計算を行っている．その結果，異種分子が混入している系ではその分子間引力が液体のそれより大きい場合は異種分子は液体中に均一に分布してその濃度が増加するにつれて気泡が生成しやすくなるのに対し，分子間引力が液体のそれより小さい場合は気泡が生成する前に異種分子が 1 箇所に集まりだすことが明らかとなった．Tokumasu ら[9]は気泡核生成のシミュレーションを二原子分子に拡張して解析を行い，二原子分子の持つ内部自由度の気泡核生成に対する影響について解析している．ここで液体中の気泡の生成に関しては Kinjo と同様の方法を用いている．液体は酸素を仮定し，分子モデルとしては回転の影響を考慮するため 2 Center Lennard-Jones ポテンシャルを用いている．この結果，二原子分子液体の熱力学的安定限界，動力学的安定限界は同じ臨界温度，臨界密度を持つ単原子液体とほぼ同じ値をとり，これより二原子分子の回転の自由度は安定限界にはほとんど影響しないことが明らかとなった．また木村ら[10]は固体壁面上の気泡核生成のシミュレーションを行い，壁面の濡れ性の気泡核生成に対する影響について解析を行っている．彼らは液体としてアルゴン，壁面には白金を仮定し，上部の壁面を移動させることにより徐々に液体中の圧力を減少させて気泡を生成している．壁面の濡れ性は白金―アルゴン間のポテンシャルパラメータを調節することにより変化させている．この系での気泡生成の様子を図 2 に示す．この結果，壁面の濡れ性が増すと気泡生成に高い過熱度が必要となり急激な発泡となること，さらに濡れ性が増すと壁面近傍ではなく液体中から

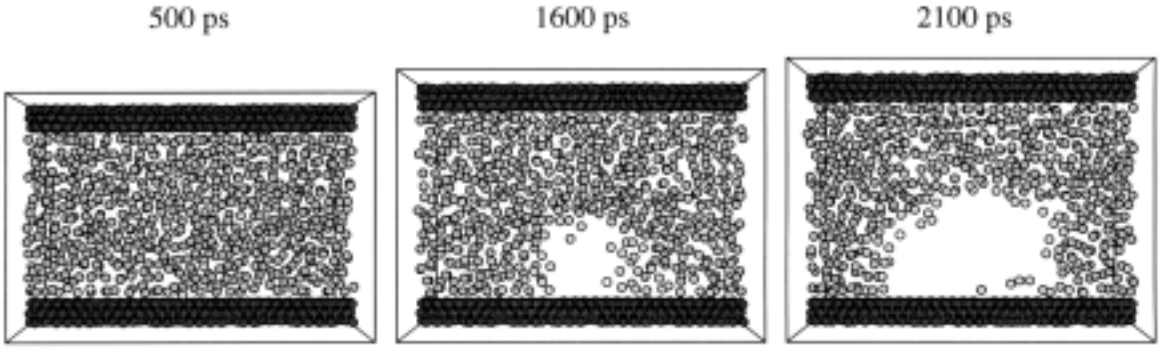

Fig. 2 : Snapshots of bubble formation. (Reprinted from Ref. 10)

©日本数値流体力学会

の発泡が起こり，均質核生成に近い状態になることを明らかにしている．

3　界面現象

界面現象は従来の熱工学においても非常に重要な問題であり，また最近ではナノスケールの薄膜の生成技術の進歩により分子動力学シミュレーションを用いた界面現象のミクロな解析が多数行われている．Yasuoka[11-12]らはアルゴンやメタノールの気液界面での蒸発―凝縮をシミュレートし，蒸発―凝縮時の分子挙動について解析を行っている．これによりたとえばアルゴン分子の界面に衝突する分子の約 90%が界面に取り込まれること，また界面に衝突した分子のエネルギにより液体側の分子が蒸発する，いわゆる“分子交換”プロセスの存在を報告している．このような解析は凝縮係数などマクロな概念がどのように成立しているのかを明らかにする意味で重要であり，マクロな概念が適用できない系での計算にも必須である．

また固体表面の濡れ性の解明は沸騰伝熱や液膜の蒸発などのマクロ現象だけではなく，マイクロマシンの微細機構への水蒸気の凝縮や微細流路を用いたマイクロフルイディクスなど，マイクロテクノロジーにおける諸問題に関連して非常に重要な問題である．Maruyama ら[1,13]は気相雰囲気中の固体表面上における液滴の分子動力学シミュレーションを行っている．この固体には調和振動子型ポテンシャルを用い，1944 個のアルゴン分子により蒸気，液滴を再現している．この解析により彼らは固体分子と液滴分子の分子間力が増加するとより平らな液滴が生じることを報告している．また彼らはこの液滴形状より接触角を測定し分子間ポテンシャルとの関連について解析を行っている．その結果，接触角は固体分子と液滴分子の分子間力が増加するにつれて減少することが明らかとなった．

また気液界面の表面張力も熱流体現象において非常に重要な役割を担っており，そのミクロな観点からの研究が注目されている．Maruyama らは薄膜[14]や液滴[15]の分子動力学シミュレーションを行い，それらの気液界面に働く表面張力に関する研究を行っている．その結果，ナノスケールでの現象では気液界面の厚みが重要であり，液体の部分が十分厚く(大きく)バルクの性質を示す気液共存状態では明瞭な気液界面が存在するが，核生成などで重要になる非常にサイズの小さいクラスターなどでは表面張力を従来のマクロな評価で取り扱うことには疑問が残ることを指摘している．

4　分子衝突時のエネルギ交換

系の代表長さが分子の平均自由行程と同程度の流れ場は従来の連続体の式で解析することはできず，分子の衝突を考慮した解析を行わなければならない．この領域の解析には Direct Simulation Monte Carlo (DSMC)法が有効であり，CVD や薄膜の蒸着など様々な分野でこの手法が用いられている．この手法の計算精度は衝突後の分子状態を決定する確率モデルに大きく依存し，とりわけ二原子分子など内部自由度を有する気体の解析では分子衝突時のエネルギ遷移を決定する確率モデルが計算結果を大きく左右する．Tokumasu ら[16]は分子動力学法を用いて窒素分子の衝突を計算し，衝突後のエネルギ遷移確率の特性値を求めてその計算結果からモデルを構築している．彼らはある初期エネルギ状態において分子の位相や衝突係数をランダムに変化させて多数の分子衝突を計算し，この計算結果からその初期エネルギで衝突した分子のエネルギ遷移確率を求

©日本数値流体力学会

めている．この分子動力学計算の結果，衝突後のエネルギ遷移確率は図 3 に示すように衝突前のエネルギ付近に鋭いピークを持ち，初期エネルギから離れるに従って指数関数的に減衰していくことを明らかにした．彼らはこの計算結果を指数関数型の分布で近似して確率モデルを構築し，また衝突時の分子の大きさを決定する衝突断面積についてもこの計算結果を用いて決定している．これを用いて衝撃波など強い非平衡を有する流れ場の計算を行ったところ，このように分子に働く力やトルクを考慮して得られた確率分布は，従来の現象論的に得られた確率分布に比べて任意パラメータを用いることなしに衝撃波内部の非平衡状態をより良く再現できることが明らかとなった．また Koura ら[17]は分子の衝突後のエネルギを求める際にこのような確率分布を用いずその都度分子動力学計算を行う方法で同様の衝撃波内部の非平衡を計算し，良好な結果を得ている．また Tokumasu ら[18]は窒素分子と He 分子の衝突についても同様の手法で衝突後のエネルギ遷移確率を求め，これを用いて N_2-He 系の超音速自由噴流場内の流れ場の計算を行っている．

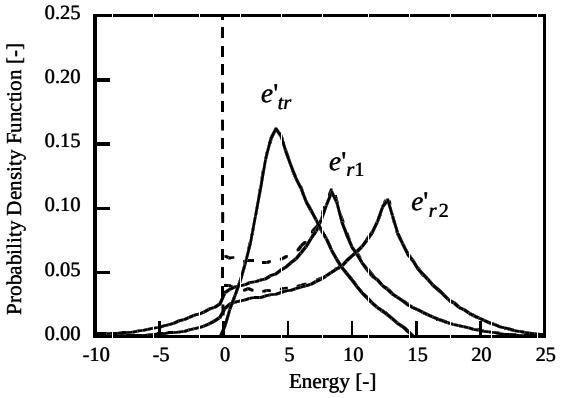

Fig. 3: Probability density function of energy after collision. (Reprinted from Ref. 16)

5　液体中の物質，運動量，熱の輸送

物質、なかでも液体中の質量，運動量，熱の輸送を分子論的に検討することは、これらのマクロな輸送現象を支配する熱物性値やその特性を決定するメカニズムを明らかにして、希望の熱物性値や特性をもつ物質の分子形状を想定してそれを探索したり設計したりすることにつながるだけではなく、マイクロ・ナノシステムや各種界面など連続体の熱物性値がもはや現象を支配していない場における輸送特性を解明することを可能にする。Iwaki ら[19]は液体中の自己拡散を分子動力学法を用いて計算し，分子の相対的挙動を決定するメカニズムを検討している．Ohara[20]は物質中におけるマクロなエネルギの伝搬を，その構成要素である分子間のエネルギのやりとりに分解して解析する分子間エネルギ伝搬の概念を提出し，これを用いて温度勾配下にあるバルク液体水中のマクロな熱伝導を解析している．その結果，水中を熱伝導で伝わるエネルギはその 70%～80%が水分子の回転エネルギを励起する形で伝わっていること，水の水素結合ネットワークを伝って伝搬されるエネルギは全体の 20%程度であることを明らかにしている．また Lennard-Jones ポテンシャルによる単純液体についてより詳細な解析を行い[21]，分子間のエネルギ伝搬が液体構造の影響を受ける結果，一定の分子間距離においてはエネルギの逆流（低温側から高温側へ）が生じていることを明らかにしている．この分子間エネルギ伝搬の概念はミクロな場におけるエネルギの流れの解析にも有効であり，若林ら[22]は温度勾配をもつ固体柱表面における熱流束を求めて，その特性をバルク固体と比較している．分子スケールの運動量伝搬についての解析も同様に行われている[23]．

©日本数値流体力学会

6　液体中の衝撃波

液体中を伝わる衝撃波構造は流体力学の基礎的な問題として，また結石破砕など応用研究の新たな展開として非常に重要な研究課題である．佐藤[24-25]はアルゴン分子を用いて液体中の衝撃波をシミュレートし，衝撃波の内部構造について解析を行っている．その結果，液体中の衝撃波は気体と同様に波面に垂直な方向の温度分布がオーバーシュートを有する分布になること，また波面厚さは衝撃波マッハ数とともに減少し，衝撃波マッハ数が 4 に対して波面厚さは分子直径の約 2 倍程度と非常に薄いことを報告している．また Holian ら[26]は液体中を伝播する衝撃波の二次元計算を行い，衝撃波の輸送特性を表す係数を求めるには衝撃波の進行方向と同方向の温度を使うことを提案している．

また液体中を伝播する衝撃波と気泡との相互干渉を解明することはキャビテーション腐食のメカニズムを解明する上で非常に重要である．大口ら[27]は液体中の気泡を分子動力学法により再現し，この液体中に衝撃波を発生させてその挙動を観察している．

7　フラーレンの生成プロセス

Maruyama ら[28-29]は純粋なフラーレン(C_{60}, C_{70})や金属内包型のフラーレン，またカーボンナノチューブの生成プロセスを分子動力学法を用いてシミュレートしている．図 4 に金属(La)内包型のフラーレンの生成プロセスを示す．彼らは ab initio 計算により金属と炭素の分子間力を求め，炭素ー炭素間のポテンシャルには Brenner ポテンシャルを用いている．この研究により，純粋なフラーレンはまず直鎖状やリング状の炭素クラスター(C-C 結合によって結ばれた炭素原子の集団)が合体することによってポテンシャルエネルギが解放され，このエネルギが分子の挙動を活発にしてエネルギがクラスターの平面構造から入り組んだ複雑な構造への遷移が生じ，それが融合，アニールしてフラーレンが生成することを報告している．またこのような反応が起こる温度範囲についても報告を行っている．これに反して金属内包型のフラーレンでは金属分子がその巨大な

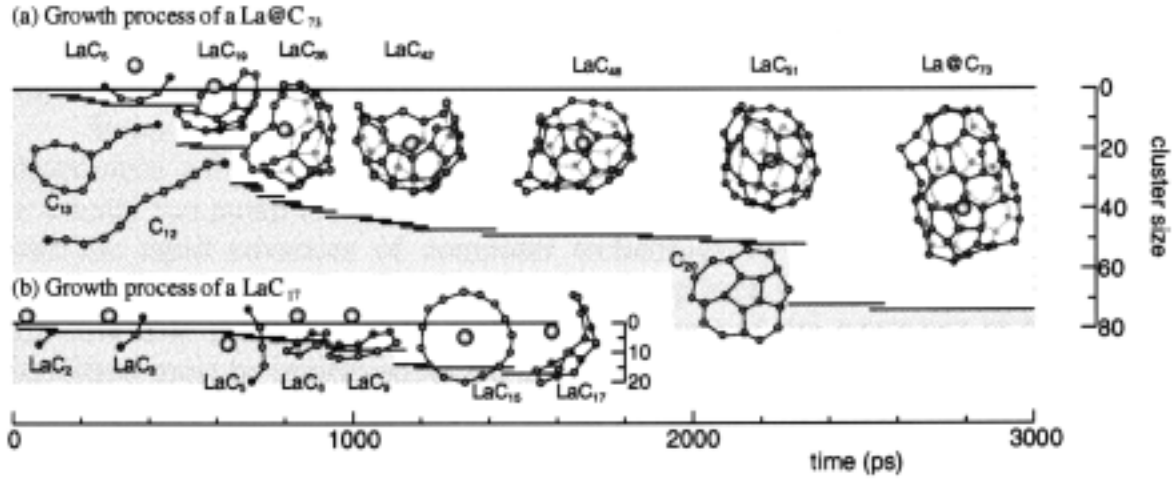

Fig. 4 : Growth process of La attached clusters: (a)La@C_{73} and (b)La@C_{17}
(Reprinted from Ref. 1)

©日本数値流体力学会

クーロン力によりフラーレン生成の核となっていることなどを明らかにしている.

参考文献

[1] Maruyama, S., Advances in Numerical Heat Transfer, 2 (2000), Chapter 6
[2] Ohara, T., Micro. Thermo. Eng., **4** (2000), 213.
[3] Yasuoka, K., Doctoral thesis, Nagoya University. (1997)
[4] Yasuoka, K. and Matsumoto, M., J. Chem. Phys., **109** (1998), 8451
[5] Yasuoka, K. and Matsumoto, M., J. Chem. Phys., **109** (1998), 8463
[6] Kinjo, T., Doctoral Thesis, Nagoya University. (1998)
[7] Kinjo, T. and Matsumoto, M., Fluid Phase Equilibria, **144** (1998), 343
[8] Park, S., Weng, J.G. and Tien C.L., Micro. Thermo. Eng. **4** (2000), 161
[9] Tokumasu, T., Kamijo, K., Oike, M. and Matsumoto, Y. Proc. of CAV2001, (2001), A1-005
[10]木村達人，修士論文，東京大学大学院工学系研究科 (1999)
[11]Yasuoka, K., Matsumoto, M. and Kataoka, Y., J. Chem. Phys. **101** (1994), 7904
[12]Matsumoto, M., Yasuoka, K. and Kataoka, Y., J. Chem. Phys. **101** (1994), 7912
[13]Maruyama, S., Kurashige, S., Matsumoto, S., Yamaguchi, Y. and Kimura, T., Micro. Thermophys. Eng., **2** (1998), 4
[14]Maruyama, S., Matsumoto, S. and Ogita, A., Thermal Sci. Eng., **2** (1994), 77
[15]Maruyama, S., Matsumoto, S., Shoji, M. and Ogita, A., Proc. of the 10th International Heat Transfer Conference, **3** (1994), 409
[16]Tokumasu, T., and Matsumoto, Y., Phys. Fluids, **11** (1999), 1907
[17]Koura, K., Phys. Fluids, **9** (1997), 3543
[18]Tokumasu, T., and Matsumoto Y., Thermal Sci. Eng. **7** (1999), 17
[19]Iwaki, T., Thermal Sci. Eng., **6** (1998), 11
[20]Ohara, T., J. Chem. Phys., 111 (1999), 6492
[21]Ohara, T., J. Chem. Phys., 111 (1999), 9667
[22]若林，鈴木，松本，牧野，Thermal Sci. Eng., **7**-6 (1999), 21
[23]Ohara, T. and Suzuki, D., Micro. Thermo. Eng., **4** (2000), 189
[24]佐藤，日本機械学会論文集 B 編，58 巻 549 号(1992), 1419
[25]佐藤，日本機械学会論文集 B 編，59 巻 557 号(1993), 73
[26]Holian, B. L., Patterson, C. W. Mareschal, M. and Salomons, E., Phys. Rev. E **47** (1993), 24
[27]大口，松本，日本機械学会流体工学部門講演会講演概要集，(2001), 118
[28]Yamaguchi, Y. and Maruyama, S., Chem. Phys. Lett., **28** (1998), 336
[29]Maruyama, S. and Yamaguchi, Y., Chem. Phys. Lett., **28** (1998), 343

©日本数値流体力学会