

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 8 日現在

機関番号：17102

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2014～2015

課題番号：26820042

研究課題名(和文) 量子性液体水素における気泡初生の微視的過程の解明

研究課題名(英文) Investigation of Microscopic Process of Bubble Inception in Quantum Liquid Hydrogen

研究代表者

津田 伸一 (Tsuda, Shinichi)

九州大学・工学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：00466244

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,600,000円

研究成果の概要(和文)：液体水素の量子性(水素を構成する原子核の位置と運動量が一意には定まらないという性質)が、気泡の初生速度(発泡のしやすさ)へ及ぼす影響を明らかにすることを目的として、液体水素の状態を分子レベルで再現するシミュレーションを実施した。その結果、本シミュレーションならびに既往の理論から、(1)水素の量子性は、マクロな観点(熱力学的な観点)で評価すると、気泡の初生速度を5～10桁程度下げる作用があること、(2)水素の量子性はミクロな観点(分子論の観点)では分子の大きさを見かけ上大きくする効果があり、この効果が(1)の結果をもたらす一因であること、の二点がわかった。

研究成果の概要(英文)：The aim of this study is a clarification of the effect of quantum nature of liquid hydrogen (uncertainty of the position of the atomic nucleus and momentum) on the bubble inception rate, which is the indicator of the ease of bubble formation. Therefore, molecular simulation to reproduce the liquid hydrogen state in the molecular scale was conducted, and the following two results were obtained. (1)The quantum nature of hydrogen decreases the bubble inception rate by 5-10 orders from a macroscopic point of view (thermodynamic point of view). (2) The quantum nature has an effect to increase the molecular volume apparently from a microscopic (molecular) point of view, and this effect is one of the causes of the above result (1).

研究分野：流体工学

キーワード：量子性 水素 気泡核 キャピテーション

1. 研究開始当初の背景

クリーンエネルギーとしての水素の需要拡大は著しく、水素の貯蔵・輸送システムの整備および高効率化は、燃料電池自動車に代表される分野を中心として極めて重要な課題となっている。水素の貯蔵・輸送においては、少しでも高密度化するのが望ましいが、気体水素の高密度化には限界があるため、最も理想的であるのは高密度の液体水素として貯蔵・輸送する方法である。この観点で、高压化（高密度化）した気体水素と同様に、液体水素としての貯蔵・輸送システムも現在並行して用いられている。一方、水素は酸素と反応して爆発する可能性もあることから、液体水素の安全な貯蔵・輸送システムを設計するうえで、貯蔵タンクや輸送パイプ内の流れ場を事前に詳細に予測しておくことが必要不可欠である。この予測に際して、液体水素はわずかな熱侵入や圧力低下によって容易に気化することから、気液二相流としてのモデリングが必要であるが、そもそも液体水素中における気泡の初生に関しては、以下の点において知見獲得が大幅に遅れている。

(1) 液体水素の極低温性

(2) 液体水素の量子性

(1)については、液体水素の温度が -250 前後という極低温であり、実験的研究にもとづく知見獲得が容易ではないことを意味している。実際に、水素の複雑な気液二相流れを可視化した事例は、過去に NASA でおこなわれた一例のみに限られている (Ball et al., NASA TM X-1360, 1967)。この意味で、CFD に代表される数値計算による現象理解が果たすべき役割は、液体水素の場合には著しく大きい。ところが水素は極低温であるため、液体水素に溶け込むガス不純物はほとんどなく、発泡の起点となる既存気泡核が圧倒的に少ない。このような場合、熱侵入や圧力低下に伴う気泡の初生は分子スケールで生じると考えられるため、微視的気泡の初生条件を明らかにしない限り、CFD の正しい適用はできない。このような初生条件の特定は、実験が困難である以上、分子動力学法に代表される数値実験に頼らざるを得ない。1990 年代以降、分子動力学法やその他の微視的理論解析の進展によって、微視的気泡の初生条件は明らかにされつつある (たとえば Shen and Debenedetti, J. Chem. Phys., 2003)。しかしながら、液体水素には上述(2)の特異性がある。これは、水素の分子量が非常に小さくかつ液体水素が極低温であることに起因して、物質波としての波長（熱的ド・ブロイ波長）が分子径よりも大きくなるという特異性であり、量子効果と呼ばれている。多くの流体の分子運動は古典力学的に記述できるが、液体水素の分子運動は、量子効果に起因して量子力学的に記述しなくてはならない。水素の量子性については理論的・数値的扱いが非常に難しく、2000 年代に入ってようやく基礎的な方法論が固まった状況である (Yonetani and

Kinugawa, J. Chem. Phys., 2003)。このような経緯により、量子効果を考慮した気泡初生の研究はほとんどおこなわれてきておらず、ゆえに本研究の開始当初の段階では、その知見もほぼ皆無であった。

2. 研究の目的

クリーンエネルギーとしての水素を対象として、液体水素に特有の量子性が、気泡の初生速度に及ぼす影響を明らかにするのが本研究の目的である。具体的には、均質核生成と呼ばれる、バルク液体中において自発的に微視的気泡（気泡核）が生成されるケースを対象とし、その気泡核の生成速度に及ぼす液体水素の量子性の影響を、古典核生成理論 (Blander and Katz, AIChE Journal, 1975) と呼ばれる巨視的理論と量子分子論的な微視的考察に基づいて、マクロおよびミクロの双方の観点から明らかにするのが目的である。

3. 研究の方法

本研究では、液体水素特有の量子性が気泡の初生に及ぼす影響を評価するために、まずは分子シミュレーションにより、量子性を有する水素（量子水素と呼ぶ）と、量子性を有さない仮想の水素（古典水素と呼ぶ）をそれぞれ再現する。具体的には、前者については経路積分セントロイド分子動力学法と呼ばれる量子分子動力学法で、後者については標準的な古典分子動力学法で模擬する。また、水素は二原子分子であるが、単原子分子として近似しても熱力学的性質は十分に再現できることがわかっている (Nagashima et al., J. Chem. Phys., 2014) ため、本研究では、経験的かつ簡便な Lennard-Jones ポテンシャルにより、水素の分子間相互作用を模擬した。このようにして模擬された双方の水素に対して、本研究では以下の 2 つの方法により気泡の初生速度（核生成速度）に対する量子性の影響を評価した。

(1) 古典核生成理論による評価

この方法では、既往のマクロな理論である古典核生成理論により、気泡核の生成速度を評価する。ただし、この理論の適用においては、まずは量子水素と古典水素の双方の状態方程式を求めておく必要がある。そこで、まずは様々な密度・温度条件において分子動力学 (MD) シミュレーションをおこない、その際に得られる圧力および内部エネルギーとの関係を最もよく再現できる状態方程式を構築する。そのうえで、双方の状態方程式を利用して、同一の無次元過熱度（発泡のしやすさを表す尺度の 1 つ (Shen and Debenedetti, J. Chem. Phys., 2001)) および無次元温度（物質ごとに定める臨界温度を用いて無次元化した温度）における、核生成速度の大小を比較することで、液体水素特有の量子性が気泡の初生速度（核生成速度）にもたらす影響を評価する。

(2) 分子シミュレーションによる未臨界気泡核のサイズ分布の評価

上記(1)はマクロな評価法であるのに対し、この方法は分子シミュレーションの結果を直接活用した、ミクロな評価法である。ここでは、気泡生成のしやすさを微視的に特徴づける物理量として、量子水素と古典水素の各分子シミュレーションにおいて観察される未臨界（発泡には至っていない状態）の気泡核数のサイズ分布を比較する。具体的には、量子水素と古典水素において、このサイズ分布を同一の無次元過熱度と無次元温度のもとで比較し、サイズ分布の大小関係から、核生成速度にもたらす影響を判断する。

4. 研究成果

上記の方法にもとづいて研究を進めた結果、以下のことがわかった。

(1) 古典核生成理論による評価結果

少なくとも同一の無次元過熱度および無次元温度で比較する限り、量子液体水素では、古典液体水素に比べて気泡の初生速度（核生成速度）は5~10桁程度低くなる。すなわち、水素特有の量子性は、気泡の初生を大きく遅らせる作用を有する。この結果を具体的に示したのが図1である。

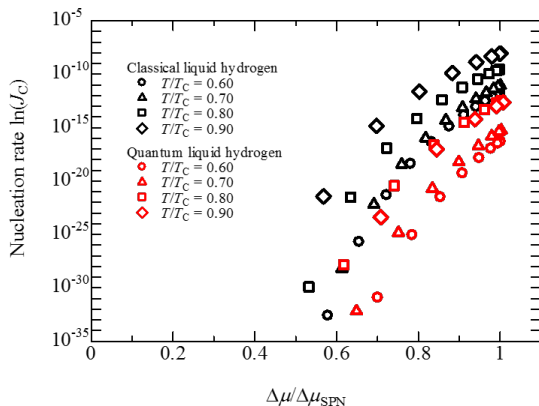


図1 核生成速度の比較結果
(図中の T/T_c は無次元温度、横軸は無次元過熱度を表す。)

また、上記の差異をもたらす原因を調べるために、無次元過熱度と無次元温度のそれぞれが核生成速度に及ぼす影響を評価したところ、温度によらず、無次元過熱度さえ等しければ、気泡核を生成するために必要なエネルギー障壁（このエネルギー障壁が大きいほど発泡しにくくなる）は、量子水素でも古典水素でも、ほぼ同じになることがわかった。一方で、量子水素と古典水素の無次元温度が同一だとしても、量子水素の方が実次元温度は低い(Nagashima et al., J. Chem. Phys., 2014)ため、エネルギー障壁を乗り越えるのに必要となる熱エネルギーも低い。そのため、同一の無次元過熱度と無次元温度で比較すると、量子水素の方が核生成速度は低くなることわかった。

(2) 分子シミュレーションによる評価結果

少なくとも同一の無次元過熱度および無次元温度で比較する限り、量子液体水素では、古典液体水素に比べて未臨界気泡核の数が原則として多くなることがわかった。図2は結果の一例であり、低温の場合は量子水素の方が気泡核数は多く、また高温の場合でも、量子水素の方が相対的に大きな気泡核の数は多くなっていることがわかる。

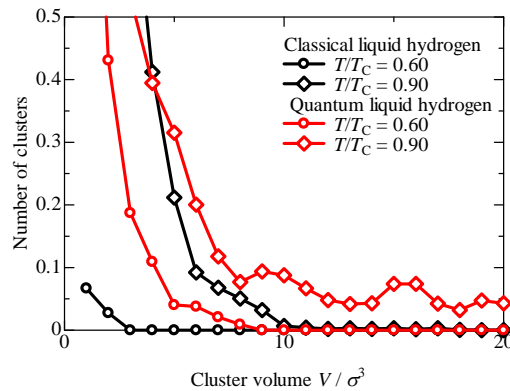


図2 気泡核数のサイズ分布の比較結果
(図中の T/T_c は無次元温度であり、横軸は気泡核の体積に相当する。)

ここで、同一の無次元過熱度および無次元温度で比較する際には、より大きなサイズの未臨界気泡核がより多数現れている方が、核生成速度は低くなるという性質がわかっている(片山 千春, 九州大学大学院工学府機械工学専攻修士論文, 2016)。すなわち、水素特有の量子性は、分子シミュレーションの結果を直接活用した微視的観点においても、気泡の初生を大きく遅らせる作用を有することがわかった。また、図1の結果をもたらす直接的な原因は、水素の量子性によって分子の大きさが見かけ上大きくなり、気泡核の形成領域の大半を占める空隙領域が大きくなりやすいことにあることも明らかとなった。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔学会発表〕(計 5 件)

片山 千春, 永島 浩樹, 徳増 崇, 渡邊 聡, 津田 伸一, 準安定な液体水素の量子性が密度揺らぎに及ぼす影響の評価, 第 53 回日本伝熱シンポジウム 2016年5月24日~26日, グランキューブ大阪(大阪府大阪市)。

片山 千春, 永島 浩樹, 徳増 崇, 渡邊 聡, 津田 伸一, 準安定な液体水素の量子性が密度揺らぎに及ぼす影響の評価, 第 29 回数値流体力学シンポジウム, 2015年12月15日~17日, 九州大学筑紫キャンパス(福岡県春日市)。

Chiharu Katayama , Hiroki NagashimaTakashi Tokumasu, Satoshi Watanabe, Shin-ichi Tsuda, A Discussion on the Effect of Quantum Nature on Density Structure of Liquid Hydrogen using Molecular Simulation, Twelfth International Conference on Fluid Dynamics, 2015年10月27日～29日, 仙台国際センター(宮城県仙台市).

片山 千春, 永島 浩樹, 徳増 崇, 渡邊 聡, 津田 伸一, 分子シミュレーションによる液体水素内の気泡初生に及ぼす量子性の影響の検討, 日本機械学会 2015 年度年次大会, 2015年9月13日～16日, 北海道大学工学部(北海道札幌市).

津田 伸一, 気泡の初生および崩壊過程の分子動力的解析, 第23回LBM研究会, 福岡大学図書館ホール(福岡県福岡市).

〔その他〕

ホームページ等

<http://hyoka.ofc.kyushu-u.ac.jp/search/details/K005500/research.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

津田 伸一 (TSUDA, Shinichi)

九州大学・大学院工学研究院・准教授

研究者番号: 00466244