

機関番号：32612

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2008～2010

課題番号：20560198

研究課題名（和文） 分子動力学シミュレーションによる気相・液相核生成のナノスケール解析

研究課題名（英文） Nano-scale Analysis of Vapor-Liquid/Liquid-Vapor Nucleation by Molecular Dynamics Simulations

## 研究代表者

泰岡 顕治 (YASUOKA KENJI)

慶應義塾大学・理工学部・教授

研究者番号：40306874

## 研究成果の概要（和文）：

分子動力学シミュレーションを用いて気相からの液滴核生成および液相からの気泡核生成について研究を行った。気相からの液滴核生成については、水/硫酸および水/硫酸イオン/オキシニウムイオンについて計算を行い、核生成速度、液滴核の生成自由エネルギー、臨界核を見積もった。また、立方体のシードが入った系においても計算を行い、同様の解析を行った。液相からの気泡核生成については、2種類の核生成速度の計算方法を提案し、最低限必要なシステムサイズを見いだした。

## 研究成果の概要（英文）：

Molecular dynamics simulations are applied to cluster nucleation in vapor phase and bubble nucleation in liquid phase. For cluster nucleation a sulfuric acid / water vapor mixture system were simulated and nucleation rate, formation free energy, and critical nucleus were estimated. We calculated a heterogeneous nucleation with a cubic seed. For bubble nucleation we estimated the nucleation rate by using two different estimations and found the minimum system size for estimating the nucleation rate.

## 交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	1,700,000	510,000	2,210,000
2009年度	1,100,000	330,000	1,430,000
2010年度	700,000	210,000	910,000
年度			
年度			
総計	3,500,000	1,050,000	4,550,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：機械工学・熱工学

キーワード：核生成，分子動力学，気相，液相

## 1. 研究開始当初の背景

核生成現象は相変化現象の初期に起こる重要な現象であり、核生成現象の理解は気象変動予測やキャビテーションなどを理解する上でかかすことができないものである。気象変動予測においては、近年地球シミュレーターなどを用いて全地球規模の計算が行われているが、エアロゾルの核生成の部分においては、従来の古典核生成理論が用いられているが、核生成現象に古典理論をあてはめる

ことでは不十分であることが指摘されており、新たな理論的な研究が求められている。また、キャビテーションの初期段階では気泡核生成の現象が重要であり、核生成現象の理解は近年注目されているナノバブル生成についての重要な鍵を握ると考えられている。

核生成の研究は古くから行われており、1930年代に発表された古典核生成理論を用いて現象を理解することが進められてきた。核生成現象がみられる限界の過飽和度（平衡

状態に近いもの)を予測することにおいては、古典核生成理論は実験結果をほぼ説明することができていた。しかし、1980年代に入り、主に気相からの核生成現象において核生成速度を計測することが実験的に可能となり、その結果が古典核生成理論と整合しないことが明らかになってきた。特に、実験による核生成速度と理論から予測される核生成速度の比は温度に強くよることが分かってきた。さらに近年の実験結果では、物質によって温度に強くよるものとよらないものが報告されており、更なる精度の高い実験が求められている。

一方、核生成現象を分子シミュレーションで理解しようとする試みがある。一つは申請者らはじめて行った方法で現在国内外の数グループが本方法を用いて研究を進めているもので、分子動力学シミュレーションにより直接的に核生成現象を計算し、結果を解析することから核生成速度、臨界核、核生成の自由エネルギーを算出するものである。もう一つは Ohio 州立大学の Kusaka 准教授や Nebraska-Lincoln 大学の Zeng 教授らが行った方法で、モンテカルロシミュレーションにより、核生成の自由エネルギーおよび臨界核を算出するものである。モンテカルロシミュレーションでは直接的に核生成速度が求められないため、さらに臨界核での成長速度を別途分子動力学計算で算出し、両者を併せることで核生成速度を求めている。前者は核生成速度を直接算出できる上に、臨界核および核生成の自由エネルギーを求めることができる利点がある。一方、分子動力学シミュレーションによる方法では、核生成速度が非常に大きな場合にしか計算ができない欠点がある。後者は、核生成速度が小さく自由エネルギーが大きな条件においても計算が可能である利点があるが、核生成速度を直接計算することが難しく、計算システムのサイズの問題や、平衡状態を模擬する方法に根本的な問題があるのではないかと疑問があり、両者の間で方法の妥当性を検討する必要がある。

これまでに前者においては申請者らの方法を用いて核生成速度などを計算した例は国内外で数例ある。これらは主に単純液体(アルゴン)である Lennard-Jones ポテンシャルを用いたもので、水やアルコール等の会合生液体や硫酸や硝酸を含むような複雑な系の計算は、申請者らの水の結果以外はほとんどない。これは Lennard-Jones ポテンシャルを用いた計算は、単純でかつ高速にできるが、会合生液体の場合はクーロン力を扱う必要があるため、計算時間が非常に多くかかる。本研究においては分子動力学専用計算機を用いることで計算を汎用の計算機の約 300 倍の速度での計算が可能となり、これまで難しかった

た会合性液体の系における核生成現象のシミュレーションが可能となる。また、Ohio 州立大学の Kusaka 准教授および Nebraska-Lincoln 大学の Zeng 教授と情報交換を密に行うことで、モンテカルロシミュレーションによる方法と比較検討し、新たな理論構築に向けて、分子レベルでの解析を行う。

## 2. 研究の目的

大規模分子動力学シミュレーションを用いて、気相からの液相核生成および液相からの気相核生成の現象を解析し、他のシミュレーション手法とも比較検討の上、新たな理論構築を行う。

## 3. 研究の方法

当初考えた研究方法について述べ、その後変更点を含めた結果を結果の章で述べる。分子動力学専用計算機を用いて、気相からの液相核生成(液滴核生成)および液相からの気相核生成(気泡核生成)現象に対して分子動力学法を用いてシミュレーションする。得られた計算結果を解析し、核生成速度、臨界核、核生成の自由エネルギーを算出する。モンテカルロ法を用いた方法と比較して、分子シミュレーションによる方法を確立する。さらに、既存の理論の問題点を明らかにし、新たな理論の構築を目指す。

### (1) 液滴核生成

本研究を提案するまでに既に、単純液体である Lennard-Jones 流体について一つの条件(温度・過飽和度)において、また水について様々な条件下で計算を行ない、結果を発表済みである。Lennard-Jones 流体、メタノール、エタノールについて、様々な条件(温度・過飽和度)において、同様の計算を行い、核生成速度、臨界核、核生成の自由エネルギーを計算する。具体的には粒子数(分子数)を1万から4万として、高温で計算すべき密度条件で平衡化を行う。その後、核生成がおこる温度領域へ急冷し核生成が起るまで待つ。核生成が起りクラスターが生成してくることが観察できれば、単位時間単位体積あたりにできる臨界核を超えるクラスターの数をカウントすることにより、核生成速度を算出することが可能である。また、各クラスターサイズにおいて、クラスターサイズの増減を計算することにより、臨界核を計算することが可能である。臨界核より大きなサイズでは、クラスターは大きくなる方が優位であり、逆に臨界核より小さいサイズではクラスターは小さくなる方が良いからである。分子動力学計算機を導入することにより、一つの条件の計算が1週間弱で終わることから、Lennard-Jones 流体、メタノール、エタノール、をそれぞれ4つの温度3つの過飽和度条件(合計12条件)で行うことが可能である。

単成分系から2成分および3成分系の計算を行う。エアロゾルのモデル化を念頭に置き、水/硫酸、水/硫酸/二酸化窒素、の系について計算を行う。ただし、2成分系、3成分系については理解がほとんど進んでいないのが現状なので、より基本的な

Lennard-Jones 粒子を用いた計算を先に行い、知見を得る。

## (2) 気泡核生成

既存の核生成速度の計算方法は気泡生成までの待ち時間を計測することで核生成速度を算出しているが、本研究においては、初期条件を変えて20回のシミュレーションを行うことでより正確な核生成速度の計算を可能にする方法を導入する。これは1万粒子程度の系ではできる気泡の数が2・3個と少なく、液滴核生成で用いた方法を使うことは難しいからである。また、臨界核および核生成の自由エネルギーについては液滴核生成のシミュレーションと同様の方法で、可能である。Lennard-Jones 流体と水について様々な計算条件(温度・密度)で計算を行う。これも液滴核生成より若干時間がかかる(20回の計算が必要なため)が一つの条件で約2週間で終了するので、それぞれの物質で5条件ほどの計算を考えている。具体的な計算方法は、計算を行いたい温度で平衡化し、瞬間的に体積を広げることで負圧条件である気泡生成条件を実現する。気泡が生成した後に、圧力が上がることを観察し、核生成の待ち時間を測定する。待ち時間を平均し、待ち時間の逆数から核生成速度を見積る。

Lennard-Jones 流体および水について行い、その知見を生かして、酸素や窒素等の気体が混入した系についてのシミュレーションを行う。また、溶液の2成分系についても行う。

## 4. 研究成果

### (1) 液滴核生成

既に行っていた水、Lennard-Jones 流体以外の物質として、水+硫酸、水+硫酸イオンについて、様々な条件(温度・過飽和度)において、液滴核生成の計算を行い、核生成速度、臨界核、核生成の自由エネルギーを計算した。具体的には高温で計算すべき密度条件で平衡化を行い、その後、核生成がおこる温度領域へ急冷し核生成が起るまでまった。核生成が起り、クラスターが生成してくることを観察し、単位時間単位体積あたりにできる臨界核を超えるクラスターの数をカウントすることにより、核生成速度を算出した。また、各クラスターサイズにおいて、クラスターサイズの増減を計算することにより、臨界核を計算した。また、核生成の自由エネルギーの計算も行った。

図1は水+硫酸、水+硫酸イオンについての計算のスナップショットである。

(a)-(c)は水+硫酸、(d)水+硫酸イオン+オキソニウムイオンの結果である。はこの結果は J. Chem. Phys.に投稿し、採択・掲載された。(雑誌論文(1))

メタノール分子についていくつかの温度・過飽和度下で核生成現象の分子動力学シミュレーションを行った。計算時間を考慮して、メタノール分子を4000分子とし、凝縮潜熱を取り去るためにアルゴンを非凝縮ガスとして4000分子用いた。核生成速度は臨界核を超えるクラスターサイズの個数を数えることにより、その数の時間変化から算出した。この方法は、泰岡が既に発表している方法(Yasuoka and Matsumoto, J. Chem. Phys., 1998.)を用いた。その結果、いくつかの条件下で核生成速度を計算することができた。古典核生成理論と分子動力学シミュレーションの結果を比較するために、平衡状態の表面張力、気相の密度、液相の密度について計算を行った。気液平衡状態の表面張力、気相の密度、液相の密度について計算を行い、古典核生成理論と比較した。

上述の均一核生成のシミュレーションの他に、種となる結晶状の物質を入れた場合のシミュレーションを行った。立方体の形のものを入れて、核生成速度等の値を見積もった。均一核生成が起こるよりも小さい過飽和度条件(臨界過飽和度より小さい条件)においては、不均一核生成を観察し、核生成速度を計算した。この結果、この条件においては、核生成速度は過飽和度によらなかった。また、臨界過飽和度より大きい条件では、不均一核生成と均一核生成の両方の現象を観察することができた。

### (2) 気泡核生成

既存の核生成速度の計算方法は気泡生成までの待ち時間を計測することで核生成速度を算出しているが、本研究においては、Lennard-Jones 流体について初期条件を変えて20回以上のシミュレーションを行うことでより正確な核生成速度の計算を可能にする方法を導入した。臨界核および核生成の自由エネルギーについては液滴核生成のシミュレーションと同様の方法で計算を行った。具体的な計算方法は、計算を行いたい温度で平衡化し、瞬間的に体積を広げることで負圧条件である気泡生成条件を実現した。気泡が生成した後に、圧力が上がることを観察し、核生成の待ち時間を測定した。待ち時間を平均し、待ち時間の逆数から核生成速度を見積った。圧力一定の条件

においても同様に計算を行った。

上記の方法以外にも気相からの液滴核生成において使用した Yasuoka と Matsumoto が使用した方法を用いて気泡核生成速度を見積もった。結果、どちらの方法も同様の計算結果を得ることができた。系が小さくなると正しく核生成速度が計算できないことを確認した。密度等の計算条件によって最低限必要な粒子数の値は変わることを見いだした。液滴核生成の場合と同様に、臨界核、核生成の自由エネルギーを求めるために、気液平衡の分子動力学シミュレーションを行った。

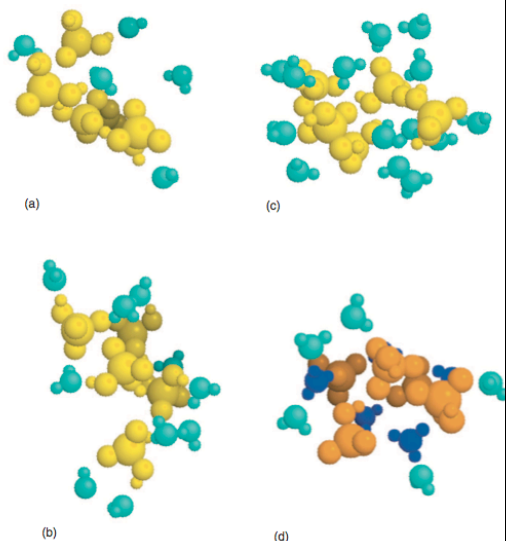


図1 気相からの核生成のスナップショット。水(黄色), 硫酸(黄色), 硫酸イオン(オレンジ), オキソニウムイオン(青)。(雑誌論文(1)の Fig. 14 から採録)

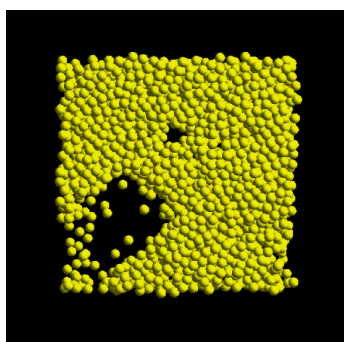


図2 気泡核生成のスナップショット

## 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)

[雑誌論文] (計 1 件)

- (1) H. Matsubara, T. Ebisuzaki, and K. Yasuoka, "Microscopic insights into nucleation in a

sulfuric acid-water vapor mixture based on molecular dynamics simulation", J. Chem. Phys., 130, 104705(2009). (査読有り)

[学会発表] (計 8 件)

- (1) D. Suh, "Molecular Dynamics Simulation of Three-Dimensional Heterogeneous Nucleation", 8th ASME/JSME Thermal Engineering Joint Conference, Hawaii, USA, Mar. 16, 2011.
- (2) 都築孝明, "Lennard-Jones 流体の気泡核生成現象における分子動力学法と古典核生成理論の比較", 第 24 回分子シミュレーション討論会, 2010 年 11 月 24 日, 福井.
- (3) D. Suh, "Seed characteristics analysis for heterogeneous nucleation", 第 24 回分子シミュレーション討論会, 2010 年 11 月 24 日, 福井.
- (4) K. Yasuoka, "Molecular dynamics simulation for vapor-liquid homogeneous nucleation", The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies, Hawaii, USA, Dec. 16, 2010.
- (5) D. Suh, "Seed Characteristics Analysis of Nanoparticle Growth by Heterogeneous Nucleation", The 21st IUPAC International Conference on Chemical Thermodynamics, 2010 年 8 月 4 日, Tsukuba.
- (6) 都築孝明, "気泡核生成現象における核生成速度の計算方法の比較", 第 30 回日本熱物性シンポジウム, 2009 年 10 月 28 日, 米沢.
- (7) H. Matsubara, "Effect of Sulfuric Acid Molecules on Nucleation of Water Vapor : A Molecular Dynamics Study", 15th International Conference on the Properties of Water and Steam, Berlin, Germany, Sep. 9, 2008.
- (8) 関根希仁, "分子動力学法を用いた Lennard-Jones 流体の均一気泡核生成現象の解析", 第 45 回日本伝熱シンポジウム, 2008 年 5 月 22 日, つくば.

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

泰岡 顕治 (YASUOKA KENJI)  
慶應義塾大学・理工学部・准教授  
研究者番号: 40306874

### (2) 研究分担者

該当なし

### (3) 連携研究者

該当なし