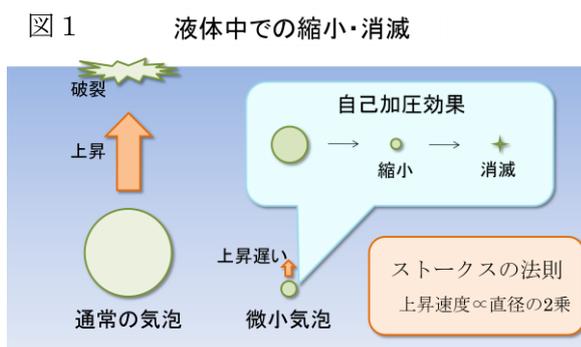


## 分子動力学シミュレーションを用いた微小気泡内圧の解明

(東北大院理) ○高橋秀明 森田明弘

【序】近年、半径がマイクロメートル、ナノメートル単位の微小気泡が様々な分野で注目を集めているが、それは普段身の回りにあるマクロな気泡とは異なったいくつかの非常に興味深い性質をもつためである。その一つとして液体中での縮小・消滅がある。気泡が十分小さいとき、上昇速度は気泡直径の二乗に比例するというストークスの法則に従って上昇が遅くなり、また表面張力が気泡をより縮めようとする自己加圧効果が大きくなるためにこの性質が生じる。気泡が縮小・消滅する際、気泡内部圧力はこういった振る舞いを示すだろうか。気泡の内外圧差は気泡半径に反比例するという式(1)の Young-Laplace 式



$$p_{in} - p_{out} = \frac{2\gamma}{r} \quad \dots (1)$$

$p_{in}$ : 気泡内圧  $p_{out}$ : 気泡外圧  $\gamma$ : 表面張力  $r$ : 気泡半径

が一般的に知られており、これに従うと気泡が縮小して半径が限りなく0に近づくとき圧力差は無窮大ということになる。しかし、気泡が周囲の液体分子程度の大きさになるとマイクロな性質の影響が大きくなるためこの式は満たされなくなると予想される。本研究では実験での観測が難しい微小気泡内部の圧力を分子動力学(MD)シミュレーションにより探っていく。

【方法】シミュレーション中においても安定な微小気泡を生成したりその性質を調べたりすることは容易ではなく、これまでも様々な工夫がなされてきているが、今回は気泡を剛体球でモデル化することを試みる。系の圧力や気泡の大きさ、形状を自由に設定でき、また気泡と液体分子の弾性衝突による運動量変化から式(2)のビリアルを直接計算することで気泡内圧を明確に定義することができる。

$$p_{in} = \left\langle \frac{1}{3V} \sum \mathbf{r} \cdot \mathbf{F} \right\rangle \quad \dots (2)$$

$V$ : 気泡体積  $\sum \mathbf{r} \cdot \mathbf{F}$ : ビリアル

計算を長時間安定して行うことのできるシンプレクティック形式をもつ能勢・ポアンカレおよびアンダーソンの方法によって定温定圧下で MD シミュレーションを行うプログラムを作成し、1atm、85Kでの液体 Ar に適用した。

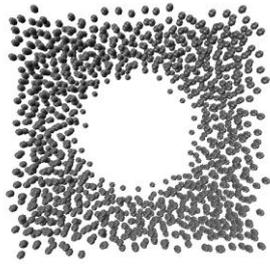


図2 気泡周りの Ar 分子のスナップショット

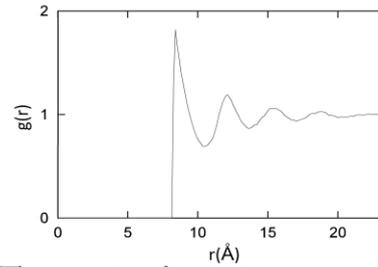


図3 半径 8Å の気泡の中心から見た Ar 分子の動径分布

【結果】気泡半径に対する気泡内圧は図4のようになった。図4中の実線は気泡外圧を 1atm、表面張力を  $2.024 \times 10^{-2} \text{N/m}$  としたときの Young-Laplace 式をプロットしたものである。気泡半径が 10Å より大きいところでは Young-Laplace 式を非常によく満たすが、それより小さいところでは少しずつ下方へずれていく。

3.5Å 付近で最大値およそ 900atm となり、これより半径が小さくなると急激に下がっていく。こういった振る舞いが見られるのは気泡半径が小さくなるにつれて液体分子の粒子性が顕になり、空孔の形成が比較的容易であることを意味している。内圧が極大値をとる半径 3.5Å の気泡は液体分子と同程度の大きさであり、このサイズ付近で空孔を形成する際に必要な自由エネルギーの様子が大きく異なってくるのがわかる。

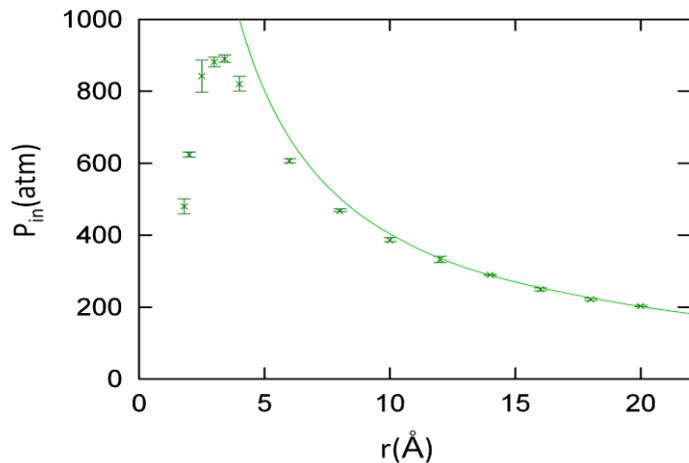


図4 気泡内圧の半径依存性

各点は MD の計算値。エラーバーも示す。  
実線は式 (1) に基づく予想値。

図4の実線における表面張力  $2.024 \times 10^{-2} \text{N/m}$  という値は図5のように気泡半径が十分大きいものの内部圧力から Young-Laplace 式を仮定して求めた値である。今回の結果の妥当性を確認するため、シミュレーションで用いた Ar における平面の気液界面を作成し、表面張力を計算した。平面気液界面の表面張力は  $(1.586 \pm 0.003) \times 10^{-2} \text{N/m}$  となり、今回の気泡モデルの表面張力  $(2.024 \pm 0.017) \times 10^{-2} \text{N/m}$  という値はこれに比べてやや大きくなっている。これは気泡が剛体であり界面の性質が異なることに起因すると考えられ、特に表面構造の緩和が制約されるため、気液界面の表面張力よりも大きくなるのが理解できる。この性質から今回の気泡内圧の結果は実際のものよりもやや大きな値をとっていることが予想できる。

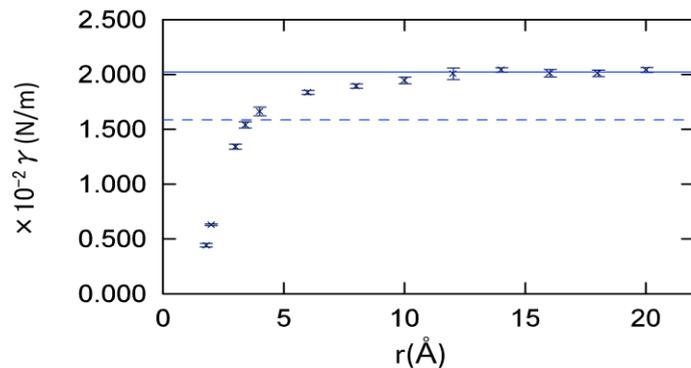


図5 表面張力の半径依存性

各点は MD の計算値。エラーバーも示す。  
実線は半径無限大での表面張力の漸近値。  
点線は平面気液界面での MD の計算値。