

## 水及び液体アルゴン中における微小気泡内圧の解明

(東北大院・理) 高橋 秀明、 森田 明弘

A molecular dynamics study on inside pressure of microbubbles  
in liquid argon and water

(Graduate School of Science, Tohoku University)

Hideaki Takahashi, Akihiro Morita

【序】近年、マイクロメートル以下のサイズをもつ微小気泡が多く分野で注目を集めているが、それはマクロな気泡とは異なる興味深い性質をもち、様々な応用が期待されているためである。しかしながら、微小気泡の性質については未解明の部分も少なくない。そのひとつに気泡内部の圧力が挙げられる。気泡内圧に関して一般的に Young-Laplace(Y-L)式

$$p_{in} - p_{out} = \frac{2\gamma}{r}$$

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

が知られているが、これはマクロな気泡に対して定義された式である。気泡半径が小さくなり周囲の液体分子の粒子性の影響が大きくなるとこの式は満たされなくなると予想できる。本研究では Y-L 式の適用限界と、適用範囲外での気泡内圧に焦点を当てる。

微小気泡はその小ささや不安定性から性質を調べることは容易ではない。これは実験に限らずシミュレーションにおいてもあてはまる。これまで微小気泡内圧を求める分子動力学(MD)シミュレーションが行われてきたが、球状の気液界面を生成して気泡として安定させる方法ではいくつか困難な部分があった。気泡を維持するために気泡外部の圧力を負に制御する点、気泡内部の気体分子数が少ないために内圧計算の際にバルクでの経験的な状態方程式を用いる点、Y-L 式を満たさないような極めて小さいサイズの気泡を維持することができない点である。本研究ではこれらを克服するために気泡として剛体の球を用いた。これは気液界面を再現するものではないが、系の任意圧力への制御、ビリアルによる内圧の計算、任意サイズの気泡の維持が可能となった。

液体分子による微小気泡内圧の違いを調べるため、液体分子として単原子分子のアルゴンと強い極性分子である水を用いた。

【MD シミュレーション】微小気泡内圧は、周囲の液体分子と剛体球との弾性衝突による運動量変化からビリアルを計算することにより求めた。

$$p_{in} = \left\langle \frac{1}{3V} \sum |\mathbf{r} \cdot 2\mathbf{p}| \delta(t-t') \right\rangle$$

$V$ : 気泡体積  $\mathbf{r}$ : 気泡表面の座標  $\mathbf{p}$ : 衝突した液体分子の運動量  $t'$ : 衝突した時刻

液体分子のアルゴンと水にはそれぞれ Lennard-Jones(L-J)粒子、TIP4P モデルを用いた。また、水では長距離力をエwald法により計算した。能勢・ポアンカレ・アンダーソンの手法により定温定圧下でシミュレーションを行うプログラムを作成し、アルゴンでは 1 atm、85 K、水では 1 atm、298K、さらに温度による内圧の変化について考察するため 353K の高温条件下で、気泡半径ごと

に内圧を測定した。

【結果】 1 atm、85 Kにおけるアルゴン中、及び 1 atm、298 Kにおける水中での気泡内圧の結果は図 1 のようになった。図中の青線は表面張力をそれぞれ 19.8 dyne/cm、65.0 dyne/cm としたときの Y-L 式をプロットしたものである。また、気泡半径 0 での値は理論的な漸近値  $\rho kT$  である。

Y-L 式の適用限界と適用範囲外での気泡内圧については、アルゴン中、水中ともによく似た振る舞いを示した。気泡半径が分子サイズの数倍 (8 ~ 10 Å) より大きいところでは Y-L 式を非常によく満たすが、それより小さいところでは下方へずれていった。そして 3 Å 付近で最大値をとった。ただし、内圧の最大値は液体の種類によって大きく異なり、アルゴン中と水中でそれぞれおよそ 900 atm、3000 atm となった。平衡状態における気泡内圧の最大値は液体分子の表面張力の大きさに依存すると考えられる。

気泡半径 0 の理論値への漸近の仕方には僅かながら有意な差がみられた。アルゴン中では気泡半径 2 Å、1 Å で気泡内圧は大きく減少し、1 Å でほぼ漸近値をとったのに対し、水中では比較的なだらかに減少した。353 K の高温の水ではアルゴンに似た漸近的振る舞いとなったことから、漸近の仕方が水素結合の影響を大きく受けると考えられる。

今回はある半径の気泡が安定して存在する場合の内圧を求めたが、実際の微小気泡は自己加圧効果により縮小していき、消滅する。今後はこのような縮小、消滅を扱った非平衡状態でのシミュレーションを行うことにより、縮小、消滅時に形成される高温高压反応場の解明を目指す。

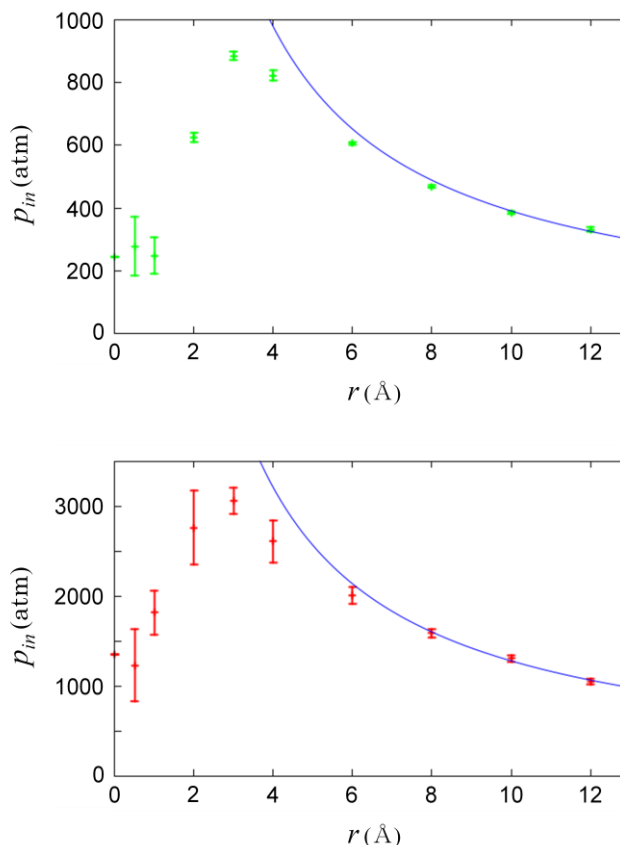


図 1 : 気泡半径ごとの液体アルゴン中 (上) 及び水中 (下) における気泡内圧。青線は Y-L 式をプロットしたもの。  $r=0$  での値は理論値  $\rho kT$ 。

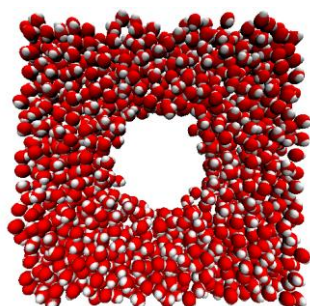


図 2 : 水中における半径 12 Å の微小気泡のスナップショット。