

低分子溶液中における気泡生成過程の分子動力学シミュレーション

(京大工) 瀧健太郎, 大嶋正裕

1 はじめに

液体中における気泡の生成は沸騰や脱気(例えば, 炭酸飲料)に見られるように身近な現象である。Ar 原子の Lennard - Jones 粒子系における気泡生成シミュレーションの研究は金城・松本[1]らによって進められてきたが, 鎖状分子系についてはまだなされていない。鎖状分子系が可能になれば, CO_2 -高分子系への拡張にも道が開け, 近年注目されている高分子微細発泡体における気泡生成過程の分子動力学シミュレーションによる解析が可能となる。

本研究では鎖状分子として Propane を選び, CO_2 -Propane 系における気泡生成過程の分子動力学シミュレーションを行った。すなわち, 気液平衡状態にある液側の CO_2 -Propane 溶液を急減圧させ, 生じる相変化(気泡生成)過程のシミュレーションを行った。

2 シミュレーション方法

Propane 分子は, 炭素原子と水素原子をまとめて一つの粒子として扱うことで粗視化を行い CH_2 粒子($\sigma=3.930\text{\AA}$, $\epsilon=45.8\text{K}$)一つと CH_3 粒子($\sigma=3.587\text{\AA}$, $\epsilon=102.6\text{K}$)二つによりモデル化した[2]。 CO_2 分子も同様な粗視化により炭素原子と酸素原子をまとめて粒子($\sigma=3.941\text{\AA}$, $\epsilon=195.2\text{K}$)一つでモデル化した[3]。非結合粒子間相互作用は Lennard-Jones ポテンシャルを用いた。混合則は, Lorentz - Berthelot 法を用いた。また, Propane 分子中の $\text{CH}_3\text{-CH}_2$ 結合間はバネポテンシャル($K_b=802.30\text{kJ/mol}$, $r_0=1.54\text{\AA}$)を用い, $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_3$ 間は結合角バネポテンシャル($K_\theta=519.63\text{kJ/mol}$, $\theta=114.0^\circ$)を用いた。

シミュレーション条件は, この系の泡点を CO_2 -Propane 系の気液平衡の実験データ[4]から選び, 初期条件として 252.95 K , 1.1247 MPa , 全 Lennard-Jones 粒子数 10976 個, モル比 $\text{CO}_2\text{:Propane}=0.322\text{:}0.668$ とした。立方体のセルで三次元周期境界条件を用い, カットオフ距離は $13.6\text{\AA}$ とした。

圧力及び温度一定で十分平衡化を行った後, 気泡を生成させるために Fig.1 のように分子の位置ベクトルを 1.05 倍して系の圧力を下げた。ただし, この変換では, 分子間の距離は変化するが, 分子内の粒子(原子)間距離は変化しない。

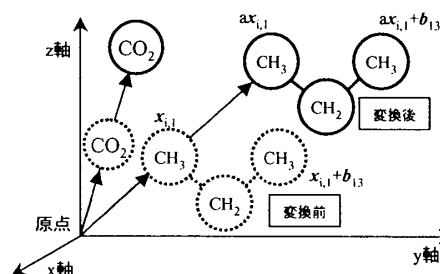


Fig. 1 Transformation of molecules

3. 結果

各時刻における粒子の位置座標からシミュレーションセル内の局所的な非結合ポテンシャルエネルギーを計算し, 相対的に低密度な領域(i.e., 気泡)を探索した。そして, 各時刻における低密度領域の中心座標の相関より低密度領域の時間発展を追跡し, 低密度領域が気泡に成長していく様子を調べた。探索された低密度領域は, シミュレーション開始後 600 個以上に上った。

3. 1 スナップショット

成長を続けることができた低密度領域について, その中心付近から $\pm 7\text{\AA}$ に存在する粒子のスナップショットを Fig. 2 に示す。■は CO_2 分子を表し, ●は 3 粒子で Propane 分子を表す。はじめ, セル内に空隙は存在しなかったが, $20\text{ ps}(=20 \times 10^{-12}\text{ sec})$ 程度経過すると気泡と思われる空隙が出現した。 80 ps 経過後のスナップショットでは気泡(粒子が存在しない部分)が 20 ps に比べて更に拡大し, 界面付近に CO_2 分子が偏在した。

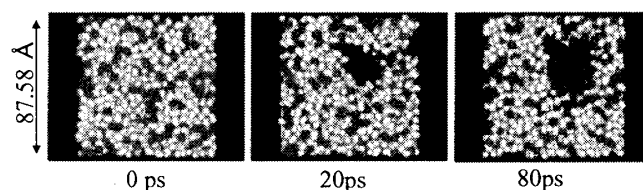


Fig.2 Snapshots

3. 2 気泡の半径方向の密度及び組成

Fig.3 に気泡の中心から半径 r , 厚さ Δr の球殻内に存在する分子数を計数し, セル内の平均密度(全分子数/体積)で規格化した(動径分布関数)値を示す。図より気泡(低密度

領域)は20 psまで急激に成長し、20 ps以降は緩やかに成長を続けていることがわかる。

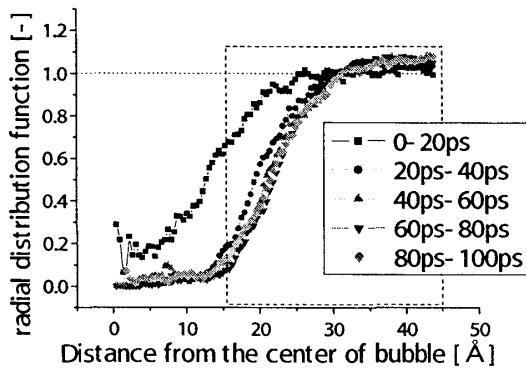


Fig.3 Radial distribution function

分子スケールでは、分子が絶えず運動しているため気泡界面を瞬間的な分子の配置で定義することは難しい。そこで、気泡界面に働く表面張力 γ の時間平均を計算し、表面張力の定義式(Laplace の式)を用いて気泡界面 R_s を定義した[5]。この R_s 面では、統計力学的に液側と蒸気側の圧力が表面張力を介して釣り合うとして、次のように定義される。

$$R_s = \frac{2\gamma}{p_l - p_g} \quad (1)$$

ただし、表面張力 γ は次式で計算される。 p_l と p_g は界面から十分離れた液側と蒸気側の圧力をそれぞれ表す。

$$\gamma^3 = -\frac{1}{8}(p_l - p_g)^2 \int_0^\infty r^3 \frac{dP_N(r)}{dr} dr \quad (2)$$

ここで、 $P_N(r)$ は法線圧力を表し、気泡の中心から距離 r の球面上に作用する法線方向の圧力であり50 ps以降の時間平均値を用いた。この法線圧力 $P_N(r)$ は運動エネルギーに由来する項($P_N^K(r)$)とポテンシャルエネルギーに由来する項($P_N^U(r)$)の和で表される。計算結果をFig.4に示す。

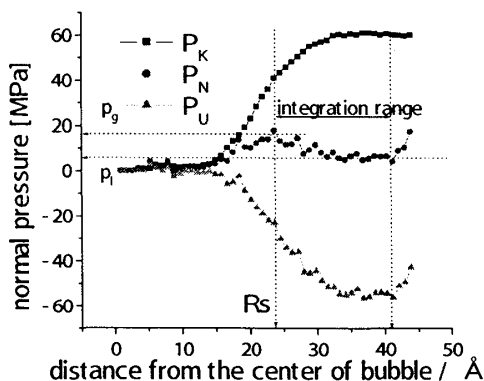


Fig.4 Normal pressure

Fig.2 で見られた CO_2 分子の気泡界面付近($\sim R_s$)への偏在と気液平衡との関係を調べるために、気泡の中心から15 Å-45 Åの領域(Fig. 3 中の矩形部分)で CO_2 分子のモ

ル組成を計算した(Fig. 5)。

CO_2 分子のモル組成は気泡の中心に近くなるほど時間の経過とともに平均組成より増加した。特に、17 Å付近の増加は著しい。

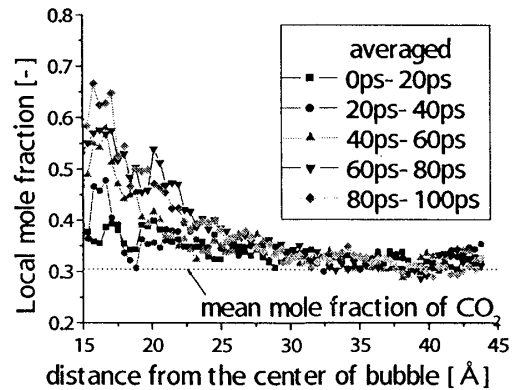


Fig.5 CO_2 -mole fraction

4 考察

Fig.2 のスナップショットから二成分系の気泡生成過程は、気泡の核となる空隙が現れた後、空隙の界面付近(R_s)に CO_2 分子が偏在しつつ進行するよう見える。この CO_2 分子の偏在について、前節の解析をもとに考察する。

Fig.5で17 Å付近における CO_2 分子のモル組成が著しく増加しているが、Fig.3の動径分布関数は20 ps以降では緩やかに変化している。これは、17 Å付近に存在する分子数がほとんど変化していないにもかかわらず、 CO_2 分子の割合が増加したことを表しており気泡界面付近で CO_2 分子とPropane 分子の入れ換えが進行していると考えられる。この入れ換えにより、二相間のケミカルポテンシャルが近くなり、気泡は熱力学的に安定な状態へ近づいていくと考えられる。

5 おわりに

鎖状分子としてPropaneを選び、 CO_2 -Propane系で気泡生成過程の分子動力学シミュレーションを行った。気泡生成過程は、空隙が現れた後、その界面に CO_2 分子が集まりつつ進行することが明らかになった。

参考文献

- [1] T. Kinjo et al., Fluid Phase Equilibria, 144, 343-350 (1998)
- [2] Shyanal K Nath et al., J. Chem. Phys., 108, 9905-9911(1998)
- [3] R.C.Reid et al., "The Properties of Gases and Liquids", 4th Ed. MacGraw-Hill(1987)
- [4] K.Nagahama et al., J Chem. Eng. Japan, 7,323-329(1974)
- [5] S.M..Thompson et al., J. Chem. Phys., 81,530-542(1984)