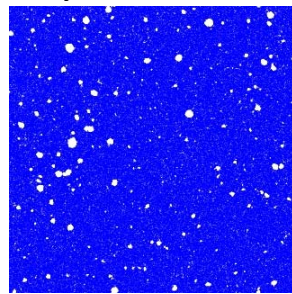




液相からの気泡核生成の大規模分子動力学計算と古典的核生成理論の改良



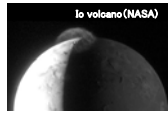
MDによる気泡核生成のスナップショット

田中今日子¹, 田中秀和¹, Juerg Diemand², Raymond Angelil² 1) 北大低温研 2) Univ. of Zurich

気泡核生成過程はマグマの発泡現象において重要な役割を果たすが、その理解は未だ限られている。古典的核形成理論は、核形成過程の巨視的記述を与え広く用いられているが、理論から得られる核生成率は実験や分子動力学(MD)シミュレーションからの得られる核生成率と何桁も一致しないことが指摘されている。我々は超並列計算機を用いて5億体のレナードジョーンズ分子(LJ)から成る液相からの気泡核生成の分子動力学(MD)計算を行った。気泡数の時間進化から初めて直接的に核生成率を導出することに成功した (Deimand et al., Phys.Rev.E, 2014)。我々の結果は古典的核生成率がMD計算と高温で一致する一方、低温ではずれが大きくなることを示す。気泡の表面張力の気泡サイズ依存性とプレファクターの補正により、古典的理論を改良することでMD計算や実験を説明できる (Tanaka et al. Phys. Rev. E, in press)。

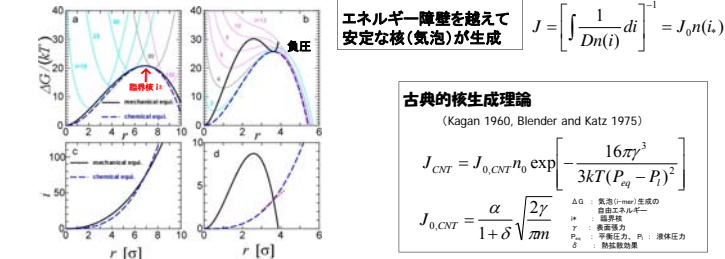
1. 核生成理論の問題点と本研究

- ・マグマの発泡現象 気泡核生成過程
例) 噴火メカニズムと密接に関連 (Toramaru 1995)
- ・古典的核生成理論の問題点
核生成率が実験やMD計算と桁で合わない (e.g. 数桁 $\sim 10^{20}$)
- ・従来の核生成過程のMD計算
 - ・粒子数の少ない小規模計算
 - ・気泡数が少なく核生成率を直接測定できていない
 - MFPT法: 待ち時間から核生成率を評価



本研究: 気泡核生成の大規模MD計算 (5億分子)
→ 核生成率、気泡生成の自由エネルギーを算出
古典的核生成率を検証

2. 核生成理論



核生成率は気泡生成の自由エネルギーと J_0 から決定

3. 気泡核生成のMD計算

LAMMPS (Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator)

- ・分子動力学法コード
- ・並列効率が高い

MD計算設定

- ・Lennard-Jones 分子系 (TSF-LJ)
- ・NVE ($T=97\text{--}140\text{K}$ for Ar)
- ・ $N=5.37 \times 10^8$
- ・ $10^5\text{--}10^7$ time step ($\Delta t=5\text{fs}$)
- ・周期境界条件
- ・初期条件から減圧

\Rightarrow 過飽和の状態から計算 気泡の数の時間進化 \Rightarrow 傾きから核生成率を算出

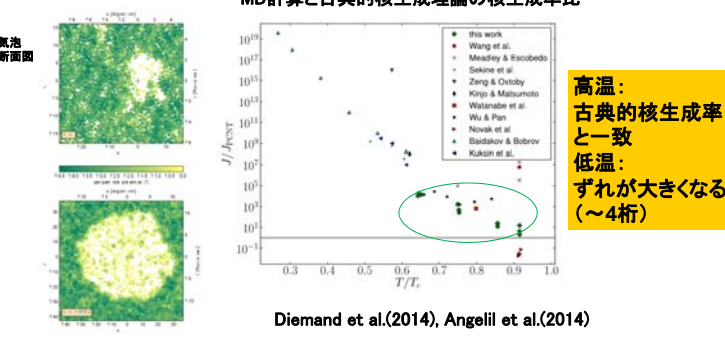
温度 $T^*=0.86$ (138K), $P_{eq}=2.6\text{MPa}$

減圧 $(P_{cur}-P)/P_{eq}=0.7$ 大核生成率 大

減圧 $(P_{cur}-P)/P_{eq}=0.63$

減圧 $(P_{cur}-P)/P_{eq}=0.56$ 小核生成率 小

4. 核生成率



5. 古典的理論の改良 1

プレファクター J_0 は臨界核付近での気泡の成長率により決定

\Rightarrow 正確なプレファクターを導出
粘性による気泡成長の阻害等考慮 (Kagan 1960を改良)

・プレファクターは液体圧力に大きく依存
・従来の見積りより数桁小さくなる
・液体圧力が平衡圧力より小さい場合 (負圧の場合等)、ずれが大きくなる

6. 古典的理論の改良 2

表面張力の補正 (Tolman correction)
臨界核が小さい場合、表面張力は巨視的見積りからずれる

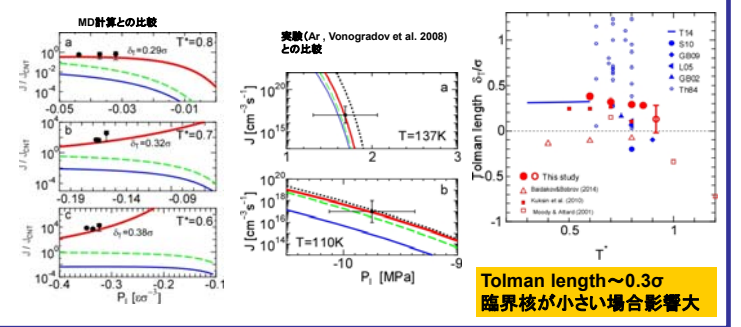
$$\gamma = \gamma_0 \left(1 - \frac{2\delta_T}{r}\right)$$

δ_T : Tolman length

MD計算および実験との比較から Tolman lengthを算出

LJ系(希ガス)の場合

7. 表面張力の補正: Tolman length



8. まとめ

- 液相からの気泡核生成過程の大規模MD計算 (5億分子)
 \Rightarrow 気泡数の時間変化から直接核生成率を測定
- ・核生成率は高温で古典的理論とよく一致
 - ・低温になると桁でずれる (~ 4 桁)
- 古典的核生成理論の改良
- 1 表面張力の気泡サイズ依存性 (Tolman length $\sim 0.3\sigma$)
 - 2 プレファクターの補正 (粘性の効果等)
- 従来の古典的核生成理論が有効な条件
- 1 臨界核が大きい ($> 1\text{nm}$)
 - 2 気泡成長を揮発性分子のメルト内拡散が律速