

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 26 日現在

機関番号：52301

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2015～2016

課題番号：15K21583

研究課題名(和文) 不凝縮気体を含む水の蒸発機構の解明に関する非平衡分子動力学解析

研究課題名(英文) Non-equilibrium molecular dynamics analysis for evaporation of water including non-condensable gases

研究代表者

矢口 久雄 (Yaguchi, Hisao)

群馬工業高等専門学校・機械工学科・講師

研究者番号：20568521

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：本研究は、蒸発・凝縮に与える不凝縮気体の影響について分子動力学シミュレーションを用いて調べ、不凝縮気体の界面吸着量が蒸発係数に及ぼす影響について解明することを目的として遂行された。不凝縮性気体のモル分率が高くなるにつれて、表面吸着量及び密度遷移層の厚さは大きくなり、蒸発係数は小さくなるということがわかった。また、ナノ液滴において、D2乗則が定性的に成立することが確認された。さらに、ファインバブルにおいてKelvin効果と考えられる飽和蒸気密度の低下が見られた。

研究成果の概要(英文)：Non-equilibrium molecular dynamics simulations were carried out to investigate evaporation and condensation in vapor-liquid system including non-condensable gas. We clarified the influence of the adsorption of non-condensable gas on evaporation coefficient. It was found that as the molar fraction of the non-condensable gas increased, the adsorption and thickness of transition layer increased and the evaporation coefficient decreased. In addition, it was confirmed that the D2 power law was qualitatively valid in nanodroplets. Furthermore, Kelvin effect was observed in a fine bubble.

研究分野：分子流体力学

キーワード：気液界面 分子動力学 蒸発係数

## 1. 研究開始当初の背景

微細気泡によるドラッグ・デリバリー・システム (DDS) の効率化、液体ロケットエンジン燃料輸送管内のキャビテーション抑制、高速液滴衝突による半導体洗浄の制御、これら最先端の混相流研究にブレイクスルーをもたらすには理論解析による実験の支援が不可欠である。ここで本質的に重要となるのは非平衡状態にある気液界面である。流体力学は気液界面での非平衡現象に対しては無力であり、気液界面近傍の非平衡領域には分子論的扱いが必要である。

Boltzmann 方程式に基づく分子気体力学は非平衡状態にある気体のふるまいを速度分布関数という分子運動の統計量から扱うことができる。また、流体力学の気液界面境界条件を定めることで、微視的解析と巨視的解析を結びつけている (曾根, 青木, 分子気体力学, 朝倉書店, 1994)。しかしながら, 分子気体力学解析にも気液界面での境界条件 (気体論境界条件) が必要で, このことが気液界面を有する混相流の諸問題を本質的に難しくする原因となっている。気体論境界条件には現在も多くの課題が残されているが, 中でも気体論境界条件に含まれる未知パラメータである凝縮係数については, 過去 100 年以上にわたって国内外の様々な研究者によって調べられてきた経緯がある。しかし, その値は研究者によって大きく異なっており, 正確な値は不明であった (Marek and Straub, Int. J. Heat Mass Transer, 2001)。また, もう一方の未知パラメータの蒸発係数については, 凝縮係数と区別することさえ意識される場合が少ない。

Fujikawa らのグループは, 分子動力学と分子気体力学による解析に衝撃波管や超音波の実験を融合させた独自の研究を展開し, 気体論境界条件に含まれる未知パラメータである蒸発係数と凝縮係数の値を正確に決定した (Fujikawa, Yano, and Watanabe, Vapor-Liquid Interfaces, Bubbles and Droplets, Springer, 2011)。また, Ishiyama らは分子動力学シミュレーションを用いて, 気液界面近傍の気相の速度分布関数を明らかにするとともに, 新たな気体論境界条件を提案するに至っている (Ishiyama, Yano, and Fujikawa, Phys. Fluids, 2004)。これらの進展を背景に, 気液界面の問題は次なるステージとして, より応用性の高い多成分系への発展が期待されている。本研究の代表者は, これまでに, Fujikawa らのグループとともに, 曲率を持つ気液界面の研究に従事してきた (矢口, 藤川, 日本流体力学会 ながれ, 2014)。また, 2 成分系に拡張した真空蒸発シミュレーションにも取り組んでおり (Kobayashi, Hori, Yaguchi, and Watanabe, RGD, 2014), 多成分系への拡張に向けた準備を進めてきた。

## 2. 研究の目的

本研究は, 不純物である不凝縮性気体を含む 2 成分系において気液界面での蒸発・凝縮及び界面吸着の動的過程を分子動力学シミュレーションにより数値解析し, 不凝縮気体の界面吸着量が蒸発係数ならびに速度分布関数に及ぼす影響について解明することを目的としている。最終的に目指すところは, 不純物の界面吸着量が蒸発係数や速度分布関数に与える影響を解明し, それらを定式化して 2 成分系の気体論境界条件を完成させることである。水の分子モデルには, 固体結晶を精密に再現する目的で開発された 6 サイトモデル (Nada and Furukawa, J. Crystal Growth, 283(1-2), 2005) を採用することで, 液相の物理量を従来モデルよりも正確に再現を目指す。また, 同モデルについては計算負荷が非常に高いことが予想されるため, GPGPU (General Purpose computing on Graphics Processing Units) を活用することで計算の大幅な高速化を実現する。

## 3. 研究の方法

多原子分子に適用可能な 2 成分系の分子動力学計算プログラムを GPGPU 用に開発する。多原子の分子構造は剛体とし, 回転は四元数を用いたオイラー角によって評価する (上田顕, コンピュータシミュレーション, 朝倉書店, 1990)。水の分子モデルとして 6 サイトモデル (Nada and Furukawa, J. Crystal Growth, 2005) を採用する。分子間相互作用として 12-6 Lennard Jones ポテンシャルモデルと Modified Lorentz-Berthelot 則, そして, クーロン力には Harvey と Fabritiis による Particle Mesh Ewald 法の GPGPU への適用手法を採用する (Harvey and Fabritiis, J. Chem. Theory Comput., 2009)。

不純物を混入させた気液平衡状態を分子動力学シミュレーションによって再現し, 界面吸着量を定量的に評価する。不純物の界面吸着量は Gibbs 分割面 (等モル分割面) で密度分布を気相と液相とに不連続分割した際の表面過剰量として定義される (小野, 表面張力, 共立出版, 1980)。液相からの自発的な蒸発分子をとらえるためには, 気相側を仮想的な真空状態とし, 気相から液相に衝突する分子をなくさなければならない (Ishiyama, Yano, and Fujikawa, Phys. Fluids, 2004)。このような状況を作り出すには, まず, 液相の両側に真空境界条件を与え, ここを主成分の分子が通過する際には系から消去し, 不純物の分子は周期境界条件として通過させるハイブリッド型の境界条件を開発する。不純物の分子は系の中を循環させられるため, その分子数や運動量は保存されて静止平衡状態を維持できる。

真空蒸発シミュレーションを実行し, 真空境界にて消去される分子の個数をカウントすることで, 蒸発分子の質量流束を取得し, 気液平衡状態における飽和蒸気密度の結果

とあわせて蒸発係数を決定する．さらに，蒸発分子の速度を統計処理することによって，速度分布関数の関数形を明らかにする．得られた結果から蒸発係数と速度分布関数が不凝縮気体の界面吸着量からどのような影響を受けるのかを定量的に検討する．

#### 4. 研究成果

従来の水分子モデル (TIP3P 及び TIP4P) 及び 6 サイトモデルを用いた気液平衡シミュレーションを行い，それぞれのモデルについて比較した．表 1 に飽和蒸気密度，表 2 に飽和液相密度を示す．表 1 より，飽和蒸気密度に関してはどの温度においても，従来モデルの方が実験値に比較的近い値を再現しているものの，いずれのモデルにおいても温度が高くなるほど実験値との差が大きくなっており，蒸気相の再現性には課題があることがわかる．一方，表 2 の飽和液相密度については 6 サイトモデルが実験値を非常に正確に再現していることがわかる．蒸発・凝縮を微視的にとらえるならば，蒸発は液相からの分子の遊離であり，凝縮は液相への分子の衝突による吸着である．実際にはこれに液相表面での分子の反射や不純物の吸着が加わり，現象そのものは非常に複雑となるが，いずれにしても蒸発・凝縮を支配する分子間相互作用は液相表面で生じている．このことから，液相密度をより正確に再現できる 6 サイトモデルは従来モデルと比較して，気液界面における蒸発・凝縮にともなう分子運動の動的解析を行う上ではより適切な分子モデルと考えられる．

表 1 水の飽和蒸気密度

温度 (K)	実験値	TIP3P	TIP4P	6 site
	(kg/m <sup>3</sup> )			
273	0.005	0.006	0.021	0.018
283	0.009	0.028	0.019	0.062
293	0.017	0.043	0.047	0.076
303	0.030	0.092	0.061	0.120
313	0.051	0.131	0.129	0.233
323	0.083	0.187	0.166	0.313
333	0.130	0.241	0.240	0.445

表 2 水の飽和液相密度

温度 (K)	実験値	TIP3P	TIP4P	6 site
	(kg/m <sup>3</sup> )			
273	999.8	998.3	998.5	989.5
283	999.7	989.8	993.6	996.3
293	998.2	980.4	989.2	997.3
303	995.6	971.7	983.2	995.5
313	992.2	961.7	975.9	993.2
323	988.1	951.2	967.7	987.8
333	983.2	939.7	959.2	980.8

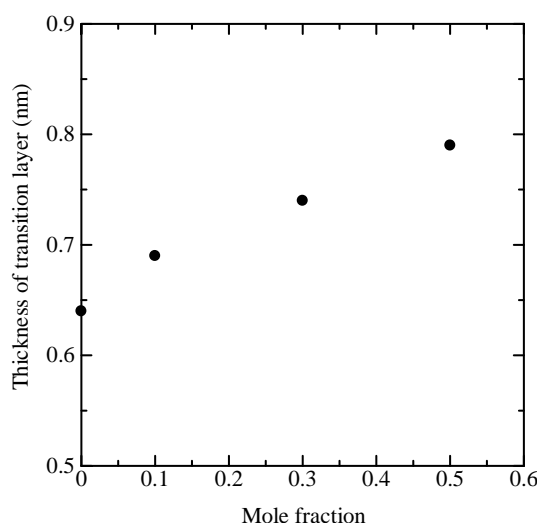


図 1 遷移層厚さ

図 1 に，温度 85 K におけるアルゴンの気液二相系に不純物としてネオンを混入させた平衡シミュレーションで得られたアルゴンの密度遷移層厚さ (10-90 厚さ) とネオンのモル分率との関係を示す．ここで，横軸にとったネオンのモル分率の増加は，系の中に存在するネオンが多くなることに対応している．図 1 より，ネオンのモル分率が大きくなるほど，密度遷移層はより厚くなることが確認できる．このことから，ネオンのモル分率が大きくなることでアルゴン液相に対するネオンの表面吸着量 (表面過剰) が増え，結果として，気液界面近傍におけるアルゴンとネオンの相互作用が大きくなったことがアルゴン液相の蒸発・凝縮に影響を及ぼしていることが示唆される．

平衡系の気相側に真空境界条件を適用して真空蒸発シミュレーションを実行することで，自発的な蒸発分子の質量流束が得られる．これにより，蒸発係数の評価が可能となるが，本研究ではここに不純物を混入させたときの影響を明らかにすることを目的としているため，不純物については真空境界条件を適用せずに，系の中を循環させる手法を導入し，これにより不純物のモル分率を維持させながら液相のみの蒸発を実現した．ただし，この方法では不純物のモル分率が高いほど，気液界面における表面吸着が蒸発の影響を受けて一定状態を保てないことがわかったため，データ取得に供するシミュレーション時間を短く設定し，サンプル不足に対しては同様のシミュレーションを多数回行って平均をとることで対応した．

図 2 に不純物 (ネオン) のモル分率と蒸発係数の関係を示す．図 2 より不純物のモル分率が大きいほど蒸発係数は小さくなることがわかる．これは，不純物のモル分率が大きくなるほど，その表面吸着量も大きくなることで不純物の存在が蒸発分子の運動を妨げているものと考えられる．また，液相の遷移層厚さが大きくなることも，蒸発係数の減少

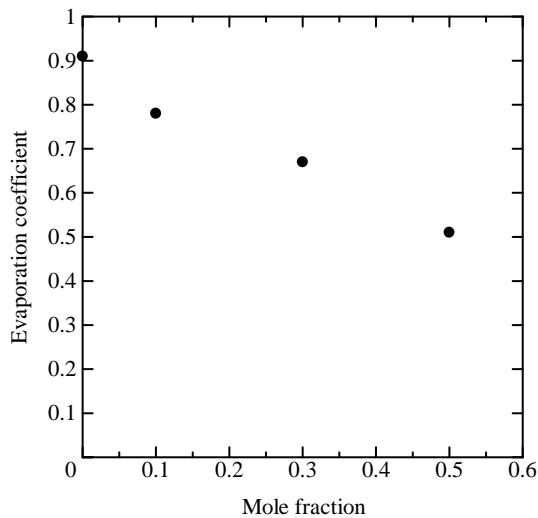


図2 蒸発係数

に影響していると考えられる。たとえば，単成分気液二相系の蒸発係数においても，温度の増加とともに遷移層厚さの増加があり，それともなう蒸発係数の減少が見られる (Ishiyama, Yano, and Fujikawa, Phys. Fluids, 2004). 遷移層の厚さの増加そのものが気液界面における相互作用が強くなることに対応していると考えられる。なお，蒸発分子の速度分布関数は，不純物のモル分率が増えるにつれて，半マクスウェル分布との差異が大きくなることもわかった。

以上の結果から，多成分系の気体論境界条件構築における基礎的かつ重要な知見が得られたが，工学的には微小気泡や微小液滴のように気液界面が曲率をもつ場合の蒸発・凝縮も重要となる。そこで，これまでに本研究によって得られた知見を研究の基盤とし，今後の応用的側面からの展開の準備として，ナノ液滴及びファインバブルのふるまいに関する法則についての検討を行った。

図3はアルゴンのナノ液滴が蒸発する際の液滴直径  $D$  の2乗の時間変化を表している。このシミュレーションでは，液滴の蒸発にあわせて系のサイズを徐々に大きくしていくことで気相密度が一定となる制御を行っている。図3において Case 1 は気相温度 130 K，Case 2 は気相温度 200 K とし，いずれの気相密度も  $5 \text{ kg/m}^3$  に保っている。この密度は温度 90 K，半径 4.3 nm のアルゴンのナノ液滴の気液平衡状態における気相密度の半分に相当する。この条件下では，系は非平衡状態となって液滴から正味の蒸発が進行する。図3に示す液滴直径  $D$  の2乗の時間変化から Case 1 と 2 とともにグラフが直線的に減少していることがわかる。このことから，液滴の蒸発速度を規定する基本法則である  $D^2$  乗則が，ナノ液滴においても定性的に成立することがわかった。

図4に，ファインバブルの気液平衡状態における気泡内の蒸気密度と気泡半径の関係を示す。ただし，対象物質はアルゴン，系の

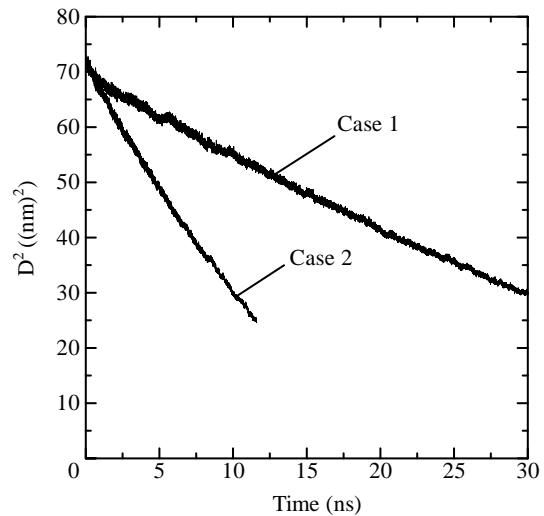


図3 ナノ液滴の蒸発速度

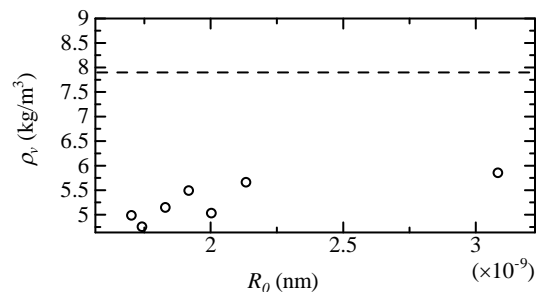


図4 ファインバブル内部の蒸気密度

温度 90 K である。図4における破線は通常の気液平衡状態における温度 90 K の飽和蒸気密度を表している。いずれの場合においても気泡内の蒸気密度はそれよりも低くなっていることがわかる。これは，気泡が小さいほどそれと平衡となる蒸気密度が低下する Kelvin 効果が定性的に現れているものと考えられる。この結果は，気泡の平衡状態における質量流束が通常よりも低いことを意味しており，蒸発係数にも影響を与えていることが示唆される。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計1件)

Kazumichi Kaobayashi, Kazuki Konno, Hisao Yaguchi, Hiroyuki Fujii, Toshiyuki Sanada, Masao Watanabe, Early stage of nanodroplet impact on solid wall, Physics of Fluids 28(032002), 2016. 査読有り

〔学会発表〕(計4件)

矢口久雄, 中村篤人, 蒸発係数決定の実験と数値計算による融合的マルチスケール展開, 平成 28 年度全国高専フォーラム, 2016.8/25-27, 岡山  
 矢口久雄, 宮澤拓也, 大島伸行, 分子動力学法の局所圧力計算に対するピリア

ル定理の適用に関する基礎的検討，日本  
流体力学学会第 29 回数値流体力学シンポ  
ジウム，2015.12.15-17，福岡  
矢口久雄，微小気泡の運動に関する分子  
動力学解析，日本機械学会第 93 期流体  
工学部門講演会，2015.11.7-8，東京  
矢口久雄，中村篤人，蒸発係数決定の実  
験と数値計算による融合的マルチスケ  
ール展開，平成 27 年度全国高専フォー  
ラム，2016.8/26-28，仙台

## 6．研究組織

### (1)研究代表者

矢口 久雄 (YAGUCHI, Hisao)  
群馬工業高等専門学校・機械工学科・講師  
研究者番号：20568521