

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年5月18日現在

機関番号：10101

研究種目：基盤研究(A)

研究期間：2009～2011

課題番号：21246031

研究課題名(和文) 異なる三つの法則が支配する非平衡気液界面の分子輸送過程に関する
マルチスケール展開研究課題名(英文) Multiscale study on molecular transport process near nonequilibrium
vapor-liquid interfaces governed by three physical laws

研究代表者

藤川 重雄 (FUJIKAWA SHIGEO)

北海道大学・大学院工学研究院・教授

研究者番号：70111937

研究成果の概要(和文)：本研究は非平衡気液界面での分子輸送過程を理論及び実験の両面からマルチスケール展開に基づいて解明することを目的としてなされたものである。(1) 衝撃波管実験と分子気体力学解析の融合による蒸発係数と凝縮係数の決定、(2) 音波を利用した蒸発係数決定、(3) 分子動力学法による曲率のある気液界面の気体論境界条件の定式化、(4) 分子気体力学方程式に対する気液界面での非定常境界値問題の漸近解析を行い所期の目的を達成した。

研究成果の概要(英文)：This research project has been performed to clarify molecular transport process at vapor-liquid interfaces in nonequilibrium states by multiscale methods. The results can be summarized as follows: (1) Determination of evaporation and condensation coefficients by shock tube and molecular gas dynamics, (2) Determination of evaporation coefficient by sound wave, (3) Formulation of kinetic boundary condition at curved vapor-liquid interface, and (4) Asymptotic analysis of unsteady kinetic boundary condition at arbitrarily-shaped vapor-liquid interface by molecular gas dynamics.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	11,200,000	3,360,000	14,560,000
2010年度	7,700,000	2,310,000	10,010,000
2011年度	4,400,000	1,320,000	5,720,000
2012年度	0	0	0
2013年度	0	0	0
総計	23,300,000	6,990,000	30,290,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：機械工学・流体工学

キーワード：気液界面、蒸発・凝縮、衝撃波管、分子動力学、分子気体力学、気体論境界条件、蒸発係数、凝縮係数

1. 研究開始当初の背景

液体と気体の境界、及びその近傍は密度が液体から気体まで分子スケールで連続的に変化する気液遷移領域、その外側の気体中で平

均自由行路スケールの非平衡領域、さらに外側の局所平衡領域という三つの領域からなっている。気液界面は遷移領域と非平衡領域の境界として定義され、この界面は非平衡状態

にある。これら三つの領域での物理現象は、それぞれ異なる法則に支配されている。非平衡気液界面での質量・運動量・エネルギー輸送は局所平衡を仮定する流体力学では扱えず、Boltzmann 方程式に基づく分子気体力学によらなければならない。しかし、その際に必要とされる「気体論境界条件」は、非平衡気液界面での分子の離脱と付着にかかわる「蒸発係数」と「凝縮係数」の決定、「領域間の接続」という極めて難しい問題と係わっているため未解明のまま今日に至っている。

2. 研究の目的

本研究は非平衡気液界面での蒸発・凝縮を対象として、「衝撃波および音波を利用した実験」と「多原子分子型 ES-BGK Boltzmann 方程式の理論解析 (分子気体力学解析)」の融合により、非平衡気液界面での分子の離脱・付着にかかわる「蒸発係数」と「凝縮係数」の決定、及び「領域間の接続」を行うことを目的としている。ここで、多原子分子型 ES-BGK Boltzmann 方程式とは多原子分子気体の Boltzmann 方程式の中で唯一 H 定理の成立が証明されているものである。具体的には、次の4つの課題が扱われている。

(1) 衝撃波管実験と分子気体力学解析の融合による蒸発係数と凝縮係数の決定 衝撃波管内で生ずる気液非平衡膜状凝縮を対象として、液膜の成長速度測定と液膜成長の分子気体力学解析により、水とメタノールの蒸発係数と凝縮係数を決定する。

(2) 音波を利用した蒸発係数決定 音波を用いた実験と分子気体力学解析により、気液平衡状態に極めて近い気液界面での音波吸収を通して水の蒸発係数を決定する。

(3) 分子動力学法による曲率のある気液界面の気体論境界条件の決定 曲率のある非平衡気液界面での気体論境界条件を定式化し、ナノ液滴の蒸発係数、蒸気圧、表面張力を調べる。

(4) 分子気体力学方程式に対する非定常境界値問題の漸近解析 多原子分子型 ES-BGK Boltzmann 方程式を基礎方程式として、非定常境界値問題の厳密な漸近解析を行、気液界面における非定常な蒸発・凝縮をともなう流れの問題を扱うための一般的な理論的

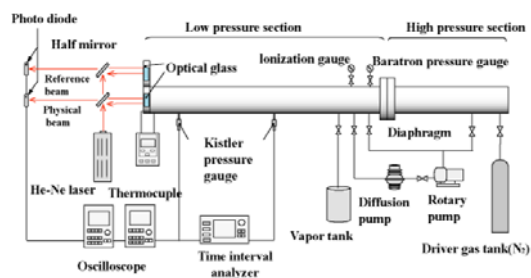


図1 衝撃波管装置

枠組みを構築する。

3. 研究の方法

(1) 衝撃波管実験と分子気体力学解析の融合による蒸発係数と凝縮係数の決定

図1に示す衝撃波管において、衝撃波が衝撃波管の管端 (光学ガラス製) で反射すると、管内に封入された蒸気は管端で過飽和状態となり、凝縮して液膜となる。この液膜の成長速度を光干渉計により測定し、測定結果を分子気体力学解析と融合させて蒸発係数と凝縮係数を決定する。

(2) 音波を利用した蒸発係数決定

図2に示す音波共鳴管装置において、音源と受信器は共鳴管内に対向するように設置されており、受信器面上には試料液膜が存在する。音源から液面までの距離は音波の1波長の長さとして設定し、音源と液面の間を試料の飽和蒸気で満たしておく。蒸気中に定在波を発生させると、蒸気中での共鳴が起こり、液面で蒸発・凝縮が交互に生じて音波の一部は液体中に吸収される。蒸発・凝縮による定在音波の振幅の変化を受信器により測定し、分子気体力学に基づく線形理論解と比較して蒸発係数を決定する。

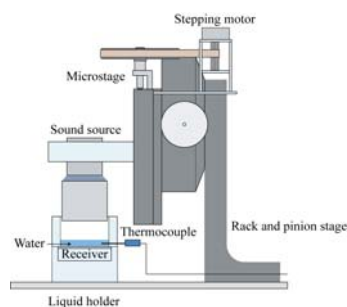


図2 音波共鳴管装置

(3) 分子動力学法による曲率のある気液界面の気体論境界条件の決定

アルゴンのナノ液滴と蒸気の気液二相系

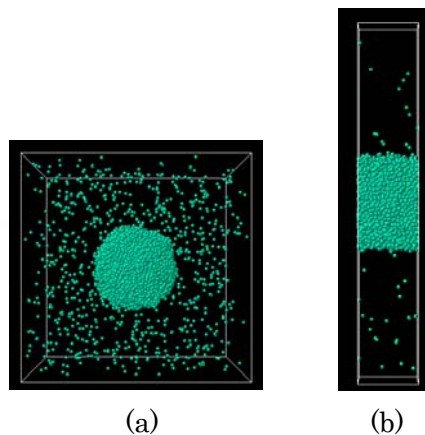


図3 ナノ液滴および平面液膜の気液平衡系 (85 K)

を対象に分子動力学シミュレーションを行う (図 3 (a))。温度 T_l の気液平衡系における気相密度 ρ_v を求めることで、液相から気相に向かう分子の質量流束 $\rho_v \sqrt{RT_l/(2\pi)}$ が求められる。続いて、温度を一定の T_l に保ったナノ液滴を真空中で蒸発 (真空蒸発) させて、蒸発質量流束 J_{evap} を得る。これらの質量流束から、球面状の気液界面における蒸発係数 $\alpha_e = J_{\text{evap}} / \rho_v \sqrt{RT_l/(2\pi)}$ が決定される。また、平衡状態での質量流束 $\rho_v \sqrt{RT_l/(2\pi)}$ を Kelvin の式を用いて記述し、蒸発質量流束 J_{evap} の結果と合わせることで、蒸発係数 α_e の液滴半径 R_s への依存性を定式化する。さらに、アルゴンの平面液膜 (図 3 (b)) を真空蒸発させて、圧力分布が蒸発によってどのような影響を受けるのかを調べる。

(4) 分子気体力学方程式に対する非定常境界値問題の漸近解析

次の問題を理論解析する。① 図 4 に示すように、蒸気と任意形状の凝縮相が接している初期に静止平衡状態にある。② 蒸気が占める領域は有界であっても非有界であって

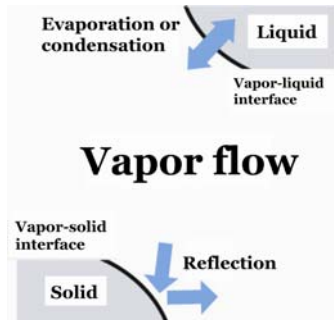


図 4 静止平衡状態にある蒸気と任意形状の凝縮相

もよい。③ 蒸気は任意形状の固体境界と接しているもよい。④ ある時刻から、凝縮相の温度変動あるいは運動、固体境界の温度変動あるいは運動、また、無限遠方の状態の変動などにより、蒸気の振動的な流れが励起される。⑤ 気液界面に振動的な蒸発・凝縮が誘起され、蒸気全体の流れに影響を与える。

上記の問題に対して、

$$\text{Kn} \ll 1, \text{Ma} \ll \text{Kn}, \text{Sh} = 0 \quad (1)$$

の場合の多原子分子型 ES-BGK Boltzmann 方程式の非定常境界値問題の漸近解析を行い、気体領域を支配する巨視的方程式系とそれらに対する巨視的境界条件系を厳密な理論によって導出する。ただし、 Kn は代表長さに対する分子の平均自由行程比、 Ma は音速に対する気体の巨視的速度の比、 Sh は音速と代表時間の積に対する代表長さの比を表す。

式(1)の第 1 の条件 $\text{Kn} \ll 1$ はほとんどの領域の気体の運動が巨視的方程式系で記述可能であることを意味し、第 2 の条件 $\text{Ma} \ll \text{Kn}$ は気体中に誘起される巨視的速度が十分に小さいことを意味し、第 3 の条件は気体中を音速で移動する変動成分すなわち音波に注

目することを意味する。厳密な意味で定常問題でなかったとしても、 $\text{Sh} \ll 1$ すなわち代表長さと言速の比が代表時間に比べて十分に小さければ、結果として生じる流れはほぼ定常流れとみなされて、既存の定常問題の解析結果に従う。逆に代表時間が十分に小さい場合には、たとえ $\text{Kn} \ll 1$ であっても巨視的方程式系では気体の運動を記述できない。

4. 研究成果

(1) 衝撃波管実験と分子気体力学解析の融合による蒸発係数と凝縮係数の決定

図 5 は水とメタノールに対して凝縮係数の非平衡度依存性を示したものである。横軸は非平衡度 σ/ρ^* 、縦軸は凝縮係数 α_c 、青丸と赤四角はそれぞれ水とメタノールの結果である。凝縮係数は平衡状態に近づくほど水の場合には 1 に、メタノールの場合には 0.86 に漸近している。これらの値は分子動力学によって決定された平衡状態における凝縮係数 (= 蒸発係数) の値と一致している。また、水、メタノールともに平衡状態から離れるほど凝縮係数は減少している。

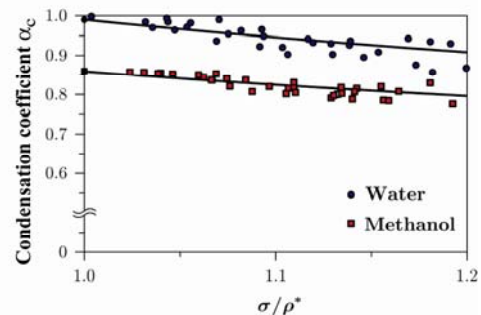


図 5 凝縮係数の非平衡度依存性

(2) 音波を利用した蒸発係数決定

図 6 は音源-液面間の距離 L を音波の半波長 (約 7 mm) から 1 波長程度まで変化させて得られた、各距離に対する受信器の出力電圧 (pp 値) を示す。破線は実験データであるが、共鳴によるピークが不明瞭である。この原因は音源駆動に伴い音源から放射される電磁

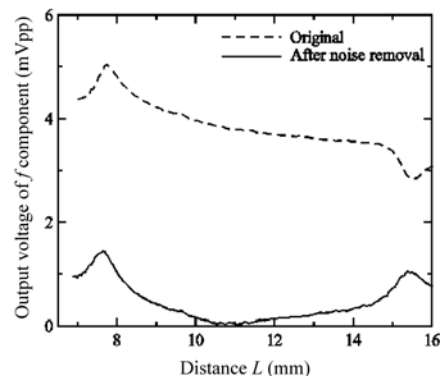


図 6 音源-液面間距離に対する出力電圧

ノイズが受信回路に乗ったことによる。そこで、非共鳴条件における受信器出力波形をノイズによる信号とみなして実験データからノイズ成分の除去を行った。図の実線はノイズ除去後の結果である。ノイズ除去により共鳴による明瞭な2つのピークが得られる。

図7は実験結果と理論解析との比較により、実際に水の蒸発係数を測定した結果を示す。横軸は液体温度、縦軸は音圧である。赤丸は実験結果、実線は分子気体力学に基づく線形理論解（蒸発係数=0.6、0.8、1.0の場合）である。この図より、295 K から 305 K の液体温度では、蒸発係数の値はほぼ1であることがわかる。一方、分子動力学計算でも、常温での水の蒸発係数はほぼ1であることが明らかにされており、本測定値は分子動力学による計算値と一致している。

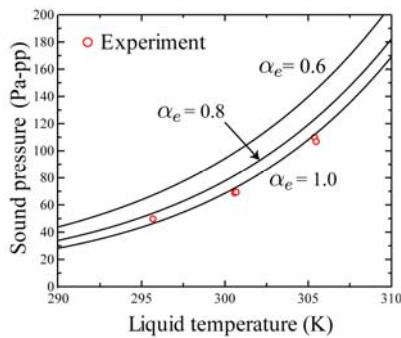


図7 常温での蒸発係数と共鳴による音圧変化

(3) 分子動力学法による曲率のある気液界面の気体論境界条件の決定

図8は温度 85 K 及び 105 K でのアルゴンのナノ液滴の気液界面での蒸発係数の値である。液滴半径が小さく、温度が高いほど、蒸発係数は小さくなることが明らかとなった。ここでの最も重要な結果は、蒸発質量流束 J_{evap} が液滴半径 R_s によらずに液相温度 T_l のみで決まるような検査面が、Gibbs 分割面近傍に存在することが三重点付近の温度範囲 (85, 90, 95, 100, 105 K) で確認されたことである。曲率のある気液界面においては、これまでも張力面や Gibbs 分割面といった特別な物理的意味をもつ分割面が導入されているが、本研究ではこれを「蒸発面」と呼び、液滴の気液界面における蒸発係数を評価す

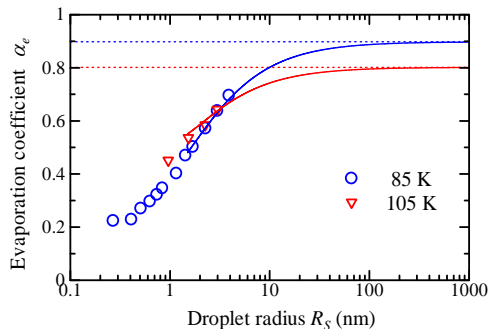


図8 ナノ液滴の蒸発係数の計算値と理論式(実線)の比較。破線は平面気液界面における蒸発係数 α_e^∞

る分割面として新たに提案した。

蒸発面の存在によって、Kelvin の式を用いて蒸発係数 α_e の液滴半径 R_s への依存性を記述することが可能となり、次の式を導出した。

$$\alpha_e = \alpha_e^\infty \exp\left(\frac{2\gamma_s}{R_s \rho_l^\infty R T_l}\right) \quad (2)$$

ここで α_e^∞ は平面気液界面における蒸発係数、 γ_s は表面張力、 ρ_l^∞ は液相密度、 R は気体定数である。図8における2本の実線は式(2)により描かれたものである。なお、Kelvin の式の有効範囲を考慮して、液滴半径 1.5 nm 以上で示している。この理論式から、アルゴンなどの単原子分子からなる液相に対して、任意の液滴半径で気体論境界条件に必要な蒸発係数の値を予測できるようになった。

図9は真空蒸発する温度 85 K のアルゴン平面液膜において、気液界面に垂直な圧力成分について分布を求めた結果である。グラフの左側が液相領域、右側が気相領域(真空)に対応しており、横軸 $z - Z_m = 0$ の位置が Gibbs 分割面である。気液界面において非平衡性の強い真空蒸発が生じているにもかかわらず、液相内部の圧力は一定で、その値は気液平衡状態における飽和蒸気圧と等しいことが分かった。一方、Gibbs 分割面から気相側に離れるにつれて徐々に圧力は下がり、十分に離れた位置において、ほぼ一定値に収束することが確認された。

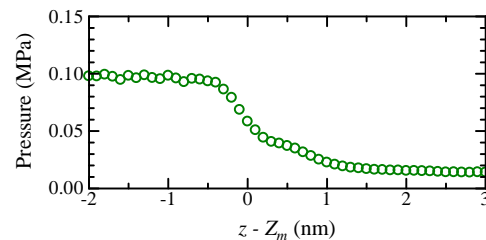


図9 真空蒸発するアルゴン平面液膜の圧力分布。 $z - Z_m = 0$ の位置は Gibbs 分割面

(4) 分子気体力学方程式に対する非定常境界値問題の漸近解析

多原子分子型 ES-BGK Boltzmann 方程式を基礎として、 $Kn \ll 1$, $Ma \ll Kn$, $Sh = 0(1)$ の条件を満たす非定常境界値問題を設定し、厳密な漸近解析を行った。その過程で、解析方法に関する重要な成果が得られた。すなわち、Knudsen 層において分子速度の変数変換を行うことにより、非定常 Knudsen 層問題を、既に解の存在と一意性が証明されている定常 Knudsen 層問題に帰着させ得ることを示した。結果として、定常 Boltzmann 方程式の解を用いて非定常 Boltzmann 方程式の解を構成することが可能となった。Knudsen 層問題の解は、巨視的境界条件系の構成および巨視的境界条件に含まれるすべりの係数の決定に不可欠である。それゆえ、上述の変数変換によって非定常 Boltzmann 方程式の解が得られたこ

とは特筆に値する。この事実によって、Knudsen 層だけでなく全気体領域の非定常境界値問題の漸近解析を厳密に実行することが可能となった。

漸近解析によって得られた成果は、以下のようにまとめられる。(1) 最も主要な近似における巨視的方程式系の導出。(2) 最も主要な近似における巨視的境界条件系の導出と、これに含まれる「すべりの係数」の水の場合の数値の決定。(3) 高次近似に現れる非平衡効果。(4) 基本的な例題の解析を通して、巨視的方程式系と巨視的境界条件系の数理解構を明らかにし、一般的な応用における解の構成のための処方箋を示した。

以下に、上記の4つの成果のそれぞれに対して簡単な説明を与える。(1) 最も主要な近似において、境界近傍を除くほとんどの領域の気体の振る舞いは、線形化された Euler 方程式に従う。ここで、初期に静止平衡状態にあったことを考慮すると、線形化された Euler 方程式は線形波動方程式に帰着する。すなわち、気体中のほとんどの領域が音波の領域となる。気液界面および単純固体壁近傍では、速度の境界に対する接線方向成分と温度の境界層を支配する放物型方程式に従う。境界層内では速度の法線方向成分と圧力は法線方向に変化しない。(2) 最も主要な近似において、単純固体壁面上では「速度のすべり」も「温度のとび」もない境界条件が得られ、気液界面では、蒸気速度が界面に直交することが示され、「温度のとび」と飽和蒸気圧と気体の圧力の差が、ともに界面に対する蒸気の相対速度に比例する境界条件が得られた。2つの比例定数は Knudsen 層解析を通して、水の場合 $C_4^* = -2.095$ 、 $d_4^* = -0.270$ と決定された。(3) 最も主要な近似に対する Kn のオーダーの補正項を合わせれば、巨視的支配方程式は線形化された Navier-Stokes 方程式系となる。より高次の補正項には、熱応力などの非平衡効果が含まれる。また、高次近似まで考慮すれば、静止平衡状態以外では統計力学におけるエネルギー等分配則が破れていることも示される。(4) 例題として、正弦振動する単純固体壁と気液界面に挟まれた一次元有界領域の定在音波と共鳴の問題を取り上げて、蒸発・凝縮の効果が、気液界面近傍の狭い領域にとどまらず、気体領域全域の解の振る舞いに影響を与えることを示した。この解析は蒸発係数の同定問題と深い関係がある。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 10 件)

① Inaba, M., Yano, T., Watanabe, M., Linear Theory of Sound Waves with Evaporation and Condensation, *Fluid Dynamics Research*, Vol. 44, No. 2, pp. 662-663, 2012.

(査読有)

② Yaguchi, H., Yano, T., Fujikawa, S., Molecular Dynamics Study of Vapor-Liquid Equilibrium State of an Argon Nanodroplet and Its Vapor, *Journal of Fluid Science and Technology*, Vol. 5, No. 2, pp. 180-191, 2010. (査読有)

〔学会発表〕(計 17 件)

① 藤川重雄, 弱い非平衡状態の気液界面近傍におけるマイクロとマクロの接続: 気泡力学への応用, 第 15 回日本学術会議キャビテーションに関するシンポジウム, 2010 年 11 月 22 日, 大阪府立大学. (招待講演)

② 藤川重雄, 気液界面研究の現状と今後, 日本機械学会 2010 年度年次大会, 2010 年 9 月 8 日, 名古屋工業大学. (招待講演)

③ Fujikawa, S., Molecular Transport Phenomena and the Kinetic Boundary Condition at the Vapor-Liquid Interface, *The 7th World Conference on Experimental Heat Transfer, Fluid Dynamics and Thermodynamics*, 2009 年 7 月 1 日, Krakow (Poland). (招待講演)

〔図書〕(計 2 件)

① Fujikawa, S., Yano, T., Watanabe, M., *Vapor-Liquid Interfaces, Bubbles and Droplets; Fundamentals and Applications*, Springer-Verlag, pp. 1-227, 2011.

〔その他〕

<http://mech-me.eng.hokudai.ac.jp/~info/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

藤川 重雄 (FUJIKAWA SHIGEO)
北海道大学・大学院工学研究院・教授
研究者番号: 70111937

(2) 研究分担者

矢野 猛 (YANO TAKERU)
大阪大学・大学院工学研究科・教授
研究者番号: 60200557
渡部 正夫 (WATANABE MASAO)
北海道大学・大学院工学研究院・教授
研究者番号: 30274484
小林 一道 (KOBAYASHI KAZUMICHI)
北海道大学・大学院工学研究院・助教
研究者番号: 80453140

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

彭 國義 (PENG GUOYI)
日本大学・工学部・准教授
研究者番号: 90295527