

令和 6 年 6 月 24 日現在

機関番号：52301

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2021～2023

課題番号：21K03866

研究課題名（和文）微小液滴の凝縮係数に関する分子動力学的研究

研究課題名（英文）Molecular dynamics study of condensation coefficient at vapor-liquid interface of nano-droplet

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・准教授

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）：本研究では、分子動力学シミュレーションを用いて、ナノ液滴の気液界面における凝縮係数の値を決定するとともに、凝縮係数に及ぼす液滴半径の影響、不純物がナノ液滴と蒸気の気液二相平衡状態に与える影響、回転するナノ液滴における気液二相平衡状態について検討し、曲率を有する気液界面における蒸発・凝縮に関する基礎的な知見を得た。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究で得られた成果は、気液界面における質量・運動量・エネルギー輸送に関わる基礎的かつ重要な知見であり、今後のこの分野における分子論的アプローチに資する学術的意義を有する。また、蒸発や凝縮をともなう微小液滴のふるまいは、水蒸気タービンやインクジェットプリンタ、液滴衝突を利用した半導体洗浄などの工学的問題において重要な役割を担うばかりでなく、新型コロナウイルス感染拡大における飛沫・エアロゾル伝播や、土砂災害や河川氾濫などの甚大な被害をもたらす集中豪雨・局地的大雨などのメソスケール顕著現象の予測においても注目される。これらの応用分野にも資することから社会的意義も大きい。

研究成果の概要（英文）：The condensation coefficients at the vapor-liquid interface of a nano-droplet and its vapor were studied using molecular dynamics simulations. We investigated the influence of droplet radius on the condensation coefficient, the effect of impurities on the equilibrium state of nano-droplets and vapor, and the vapor-liquid two-phase equilibrium state of a rotating nano-droplet. Through the present study, we obtained fundamental progress in the research of the evaporation and condensation processes at curved vapor-liquid interfaces of droplets.

研究分野：分子流体力学，流体力学，熱物理学

キーワード：気液界面 蒸発・凝縮 分子動力学シミュレーション ナノ液滴

様式 C - 19、F - 19 - 1 (共通)

1. 研究開始当初の背景

蒸発や凝縮をともなう微小液滴のふるまいは、水蒸気タービンやインクジェットプリンタ、液滴衝突を利用した半導体洗浄などの工学的問題において重要な役割を担う。これに加えて、新型コロナウイルス感染拡大における飛沫・エアロゾル伝播や、土砂災害や河川氾濫などの甚大な被害をもたらす集中豪雨・局地的大雨などのメソスケール顕著現象の予測においても注目される。

微小液滴に周囲蒸気が凝縮して成長するときのふるまいを記述する既存の物理モデルには、凝縮係数 α_c と呼ばれる質量・運動量・エネルギー輸送に関わる未知パラメータが含まれている。凝縮係数 α_c は 0~1 までの値をとりうる無次元パラメータであるが、研究者によって 0 に近い値や 1 に近い値など、大きく異なる値が報告されていることが大きな問題となっていた。

このような中、Ishiyama らによって分子動力学シミュレーションを用いた凝縮係数 α_c の決定方法が確立され、アルゴンや水などの気液平衡状態における凝縮係数 α_c は三重点近傍では 1 に近い値であることが明らかになった。しかし、気液界面に曲率を有する微小液滴については十分に研究が進んでおらず、凝縮係数 α_c の液滴半径の影響や不純物の影響などが未解明のままであった。

2. 研究の目的

本研究は、分子動力学シミュレーション(図1)を用いて、微小液滴の気液界面における凝縮係数の値を決定するとともに、凝縮係数に及ぼす液滴半径の影響ならびに不純物による影響を明らかにすることを目的とする。

図2は、気液界面における質量流束の模式図である。ここで、液相から気相に向かう質量流束を J_{out} 、気相から液相に向かう質量流束を J_{coll} としている。いま、温度一定の液相からの自発的に蒸発する分子の質量流束を J_{evap} とすると、気液界面での反射に対応する質量流束は $J_{ref} = J_{out} - J_{evap}$ となり、さらに、気相から液相に凝縮する分子に対応する質量流束は $J_{cond} = J_{coll} - J_{ref}$ となる。

凝縮係数 α_c は $\alpha_c = J_{cond} / J_{coll}$ と定義され、気相分子が液相に衝突する際に凝縮する確率に対応する。本研究では液滴と蒸気からなる気液二相系の分子動力学シミュレーションにおいて、気相側に設けた「真空境界条件」によって系から出ていく分子を消去する手法を用い、それにより液相からの自発蒸発流束を正確に求めて凝縮係数 α_c を決定する。

3. 研究の方法

アルゴン(分子量 39.95)を対象物質とし、系の温度を 85 K とする。アルゴンの分子間相

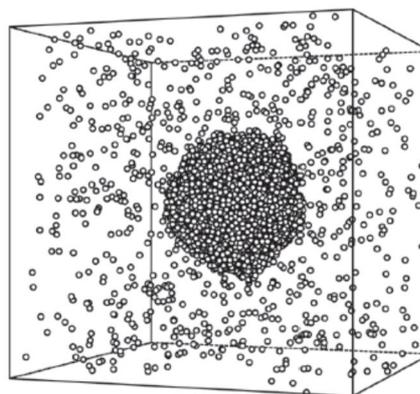


図1 ナノ液滴のシミュレーション

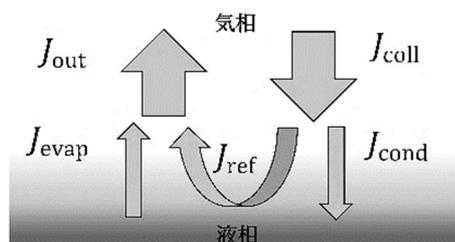


図2 気液界面の質量流束

相互作用を 12-6Lennard-Jones ポテンシャルで与え、ポテンシャルパラメータは $\sigma = 0.3405 \text{ nm}$, $\varepsilon/k=119.8 \text{ K}$ (k は Boltzmann 定数)を用いる。各分子の Newton の運動方程式を Leap-frog 法で数値積分することで、全分子の位置と速度の時間発展を求める。ここで、時間刻みは $\Delta t = 5.0 \text{ fs}$ とする。液滴半径 R_0 は Gibbs 分割面 (等モル分割面) で与え、気液密度遷移層における $10\text{-}90$ 厚さ δ を遷移層厚さとする。

不純物による影響の検討においては、任意の分子数のネオン (分子量 20.18) をアルゴンのナノ液滴と蒸気の気液二相系に混入させることで二成分系を再現する。ここで、ネオンの分子間相互作用も 12-6Lennard-Jones ポテンシャルで与えるが、ポテンシャルパラメータは $\sigma = 0.2749 \text{ nm}$, $\varepsilon/k=35.6 \text{ K}$ (k は Boltzmann 定数)を用いる。また、アルゴンとネオンの異種分子間の相互作用については Lorentz–Berthelot 則にしたがうものとする。

4. 研究成果

前述したように、液相から自発的に蒸発する分子の質量流束 J_{evap} を真空蒸発によって決定することにより気液界面における質量流束を全て求めることができる (図 2)。しかし、液滴の場合には J_{evap} を評価する検査面の面積が半径によって変わるために、 J_{evap} も検査面の半径に依存する。これについては、先行研究において著者らは平面の気液界面における J_{evap} と同じ値をとりうる検査面が Gibbs 分割面の近傍にあることを発見しており、本研究においても、そのような面を蒸発評価面と定義して質量流束の検査面として採用する。

図 3 に蒸発評価面の半径 R_{evap} を位置について検討した結果を示す。ここで、 δ^∞ は平面の気液界面における遷移層厚さである。図 3 から Gibbs 分割面半径 R_0 の近傍に上記の定義にしたがった蒸発評価面が存在しており、さらに、その位置は液滴が大きくなるにつれて、 R_0 から $2\delta^\infty$ 程度離れた位置に漸近していくことがわかった。さらに液滴が大きくなると R_0 と比較して $2\delta^\infty$ の距離は無視できるほどであり、 $R_0 \approx R_{\text{evap}}$ とみなせる十分に大きな液滴が存在しうることが示唆される。

図 4 に気液平衡状態における凝縮係数 α_c の液滴半径への依存性を示す。ここで、図中の破線は平面気液界面における凝縮係数 $\alpha_c^\infty (=0.906)$ である。図 4 より、ナノ液滴の気液界面においては凝縮係数 α_c が平面の凝縮係数 α_c^∞ よりも値が小さく、液滴半径 R_0 が大きくなるほど凝縮係数 α_c が大きくなり、平面の凝縮係数 α_c^∞ に漸近していくことがわかった。このときの質量流束 J_{coll} は Kelvin の式によって記述される蒸気圧の液滴半径依存性 (以下、Kelvin 効果) に支配されていることから、図 4 における凝縮係数 α_c の液滴半径依存性も Kelvin 効果の影響として考えることができる。

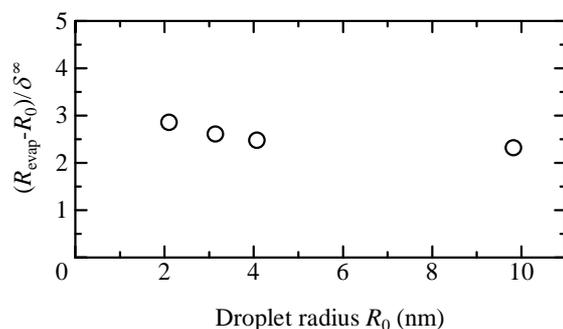


図 3 蒸発評価面の半径 R_{evap}

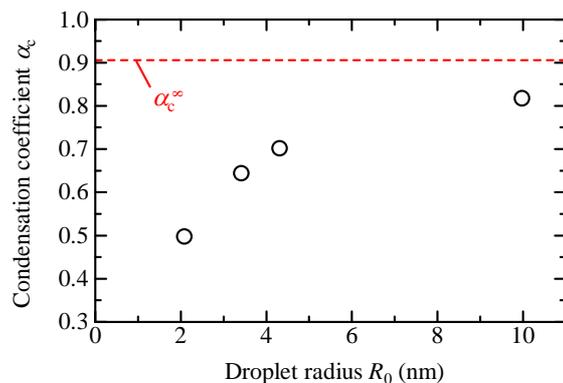


図 4 凝縮係数 α_c の液滴半径依存性

系に不純物を含む場合の検討として、アルゴンのナノ液滴（液相）と蒸気（気相）からなる気液二相平衡系に、任意の個数のネオン分子を混入させた二成分系を分子動力学シミュレーションにより再現する。アルゴンのバルク液相とバルク液相において、不純物として含まれるネオン分子の密度分布をそれぞれ求め、アルゴンの気液平衡状態に与える影響を検討した。

図5に、アルゴンの気相と液相におけるネオン密度の関係を示す。ここで、気相内のネオン分圧と液相内のネオン濃度はともに密度に比例すると考えられる。これらのことから、図5に見られる直線的な関係はHenryの法則に対応すると考えられる。また、アルゴンのナノ液滴の半径が大きいほど、気相のネオン密度に対して液相のネオン密度が高いことから、不純物に対してもKelvin効果に相当する液滴半径依存性があることが示唆された。

図6は、気相内のネオン密度に対するアルゴンのバルク気相とバルク液相の密度である。液滴半径 $R_0=3$ nm と $R_0=4$ nm を比較すると、Kelvin効果によって小さい液滴半径の方がアルゴン気相の密度は大きい。気相におけるネオン密度の変化に対しては、ほぼ変化していないことがわかる。同様に、アルゴンの液相密度にも気相のネオン密度には依存していない。

図7に、気相におけるネオン密度に対する気液密度遷移層の厚さ δ を示す。気相におけるネオン密度の変化に応じて液相のネオンの密度も変化しているが（図5）、図7の結果より、これらの密度変化に遷移層厚さは影響を受けていないことがわかった。

静止平衡系からの拡張として、ナノ液滴に任意の角速度を与えた際の影響について検討した。アルゴンのナノ液滴と蒸気の気液二相平衡系において、ナノ液滴の重心を原点とする球座標系 (r, θ, φ) を設定し、原点から半径 $R_0=2$ nm より内側のバルク液相に位置する分子の熱運動を凍結させて、これら

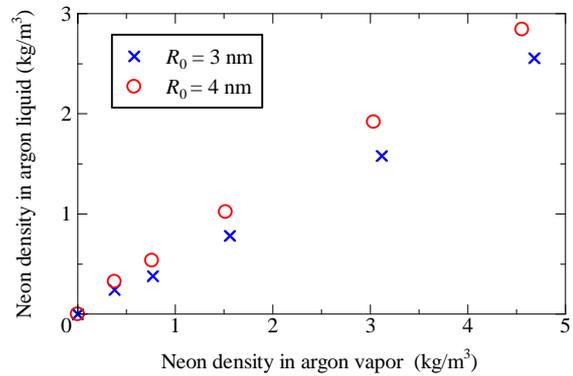


図5 気相と液相におけるネオン密度

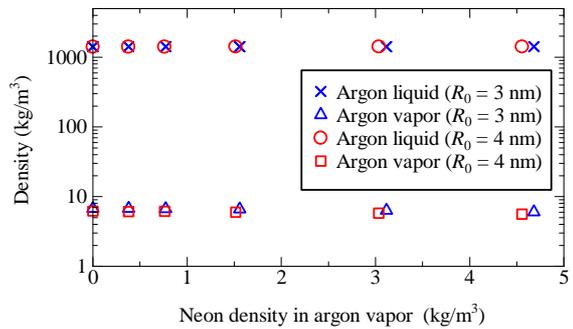


図6 アルゴンの気相と液相の密度

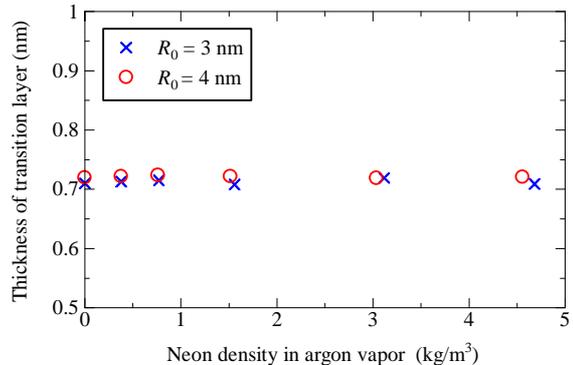


図7 遷移層厚さ

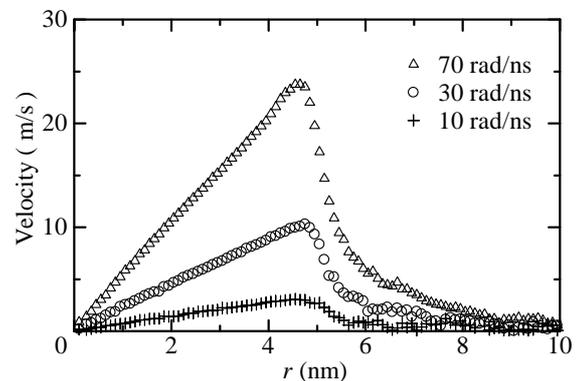


図8 回転ナノ液滴の φ 方向速度成分

の分子を φ 方向に剛体回転させることで、液相全体を回転させる制御を行った。

図 8 に液滴半径 4 nm の回転ナノ液滴における φ 方向速度成分の分布を示す。ここで、 φ 方向速度が動径 r に比例して増加していることから、液滴全体が剛体回転していることが確認できる。その一方で、遷移層外側の気相領域では φ 方向速度が動径 r の増加に対して減少に転じており、液相や遷移層に比べて回転の影響を受けにくいことがわかる。さらに、角速度が大きいほど φ 方向速度が大きいが、それぞれの液相領域と遷移層における速度分布の形は、ほぼ相似になっていることが確認できる。

表 1 に、角速度 ω を 0~100 rad/ns の範囲で変化させた場合の各系におけるアルゴンの液相密度 ρ_L 、気相密度 ρ_V の結果を示す。液相密度の減少は角速度 $\omega=100$ rad/ns の系においても約 3% である。これは、ナノ液滴では表面張力の影響が大きく、液相に作用する圧縮力が大きいことが理由として考えられる。その一方で、気相密度は角速度に大きく依存している。角速度が大きいほど気相密度は高く、角速度 $\omega=100$ rad/ns の系においては約 70% の増加がみられる。

表 1 回転ナノ液滴の液相と気相の密度

ω (rad/ns)	ρ_L (kg/m ³)	ρ_V (kg/m ³)
0	1380	10.2
10	1380	10.2
20	1379	10.4
30	1376	10.7
40	1375	11.0
50	1371	11.6
60	1368	12.2
70	1361	13.3
80	1356	14.3
90	1348	15.8
100	1341	17.3

< 引用文献 >

- H. R. Pruppacher and J. D. Klett, *Microphysics of Clouds and Precipitation*, Springer, 1978.
- R. Marek and J. Straub, Analysis of the evaporation coefficient and the condensation coefficient of water, *Int. J. Heat Mass Transer*, Vol. 44(1), 2001, pp.39-53.
- T. Ishiyama, T. Yano, S. Fujikawa, Molecular dynamics study of kinetic boundary condition at an interface between argon vapor and its condensed phase, *Physics of fluids*, Vol 16, No. 8, 2004, pp. 2899-2906.
- 矢口久雄, 矢野 猛, 渡部正夫, 藤川重雄, ナノ液滴の球面状気液界面における蒸発係数の評価, *日本機械学会 第23回計算力学講演会講演論文集*, CD-ROM, 2010.
- H. Yaguchi, T. Yano and S. Fujikawa, 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, 2010, pp. 180-191.
- 小野周, *表面張力*, 共立出版, 1980.
- W. J. Moore, *Physical Chemistry 4th edition*, Pearson Education Limited, 1972.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Toshihide Fujikawa, Ryu Egashira, Kamel Hooman, Hisao Yaguchi, Hisashi Masubuchi, Shigeo Fujikawa	4. 巻 54
2. 論文標題 Theory of dynamical cavitation threshold for diesel fuel atomization	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Fluid Dynamics Research	6. 最初と最後の頁 45505
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1088/1873-7005/ac830d	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計5件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 3件）

1. 発表者名 Keita Shimizu, Hiroyuki Abo, Masaki Sato, Hisao Yaguchi
2. 発表標題 Experiment with a Prototype of Vertical-axis Small Wind Turbine with a Wind Lens
3. 学会等名 IEEE 12th Global Conference on Consumer Electronics（国際学会）
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Shigeo Fujikawa, Toshihide Fujikawa, Ryu Egashira, Hisao Yaguchi, Hisashi Masubuchi
2. 発表標題 A Patching Solution of Creeping Jet from a Tube of Finite Length
3. 学会等名 ASME-JSME-KSME Joint Fluids Engineering Conference（国際学会）
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Keita Shimizu, Taiga Yoshinari, Yamato Muto, Hiroyuki Abo, Hisao Yaguchi
2. 発表標題 Improvement of Generating Efficiency of Vertical-axis Wind Turbine with Wind Lens
3. 学会等名 IEEE 11th Global Conference on Consumer Electronics（国際学会）
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 藤川重雄, 藤川俊秀, 江頭竜, 増淵寿, 矢口 久雄
2. 発表標題 出口での圧力と速度の非一様性を考慮したストークス自由噴流の理論とCFD検証
3. 学会等名 日本機械学会 2021年度 年次大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 増淵寿, 藤川俊秀, 矢口久雄, 亀山義宗, 江頭竜
2. 発表標題 微細テーバ管内の極低レイノルズ数流れの理論
3. 学会等名 日本機械学会 2021年度 年次大会
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------