

平成 21 年 3 月 31 日現在

研究種目：基盤研究(B)
研究期間：2005～2008
課題番号：17360074
研究課題名(和文) 分子動力学・分子気体力学・実験の融合による相変化の微視的情報抽出と境界条件の確立
研究課題名(英文) Abstraction of Microscopic Information and Establishment of Boundary Condition on Phase Change by Molecular Dynamics, Molecular Gas Dynamics and Experiment
研究代表者 藤川 重雄 (FUJIKAWA SHIGEO) 北海道大学・大学院工学研究科・教授 研究者番号：70111937

研究成果の概要：本研究は分子動力学、分子気体力学、衝撃波管実験により、非平衡気液界面での相変化について以下のことを明らかにしたものである。(1)物理的に正しい気体論境界条件を分子動力学解析により定式化し、この境界条件を用いた分子気体力学解析により流体力学方程式の気液境界条件を導いた。(2)水とメタノールの凝縮係数は非平衡状態では1よりも小さな値をとり、平衡状態に近づくにつれてそれぞれの蒸発係数の値に漸近する。(3)ナノ液滴の蒸発係数は微小な液滴ほど蒸発係数が小さい。(4)ナノ液滴の飽和蒸気圧は微小な液滴ほど蒸気圧が高い。(5)ナノ液滴の表面張力は微小な液滴ほど表面張力が小さい。

## 交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2005年度	7,300,000	0	7,300,000
2006年度	4,200,000	0	4,200,000
2007年度	1,900,000	570,000	2,470,000
2008年度	1,900,000	570,000	2,470,000
年度	0	0	0
総計	15,300,000	1,140,000	16,440,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：機械工学・流体力学

キーワード：気液界面、相変化、蒸発係数、凝縮係数、分子動力学、分子気体力学

## 1. 研究開始当初の背景

液体と気体の境界とその近傍は、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程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(支配方程式)に従っている。

非平衡気液界面での質量・運動量・エネルギー

一輸送は、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基づかなければならない。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の性質を表す「蒸発係数」と「凝縮係数」の決定、及び「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相変化を対象

として、「衝撃波を利用した実験」と「非平衡分子動力学及び多原子気体に適用可能な Gaussian-BGK Boltzmann 方程式の理論解析」との融合により、以下の3つの問題を扱ったものである：

(1) 分子動力学による平面状及び曲率のある非平衡気液界面での気体論境界条件の確立 平面状及び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する。さらに、ナノ液滴の気液界面における蒸発係数、ナノ液滴と蒸気の気液平衡状態（蒸気圧や表面張力など）を詳細に調べる。

(2) 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、凝縮係数の決定 衝撃波管内で生ずる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。

(3) 音波を利用した蒸発係数決定法の開発 音波共鳴実験と分子気体力学解析により、気液界面での音波吸収を調べ、平衡状態に極めて近い条件で蒸発係数を決定する方法を開発する。

### 3. 研究の方法

(1) 分子動力学による平面状及び曲率のある非平衡気液界面での気体論境界条件の確立 図1に示すように、分子動力学シミュレーションにより、アルゴンの平面状気液界面及びナノ液滴界面の気液平衡及び非平衡状態を実現する。界面から蒸気側に出て行く分子の分布関数を自発蒸発と反射とに分けることにより、蒸発係数と凝縮係数を厳密に定義する。これより蒸気分子の界面での衝突質量流束、実際に凝縮した分子の質量流束、反射分子の質量流束を求めることが可能となり、界面から出て行く分子の分布関数を正確に求めることができる。

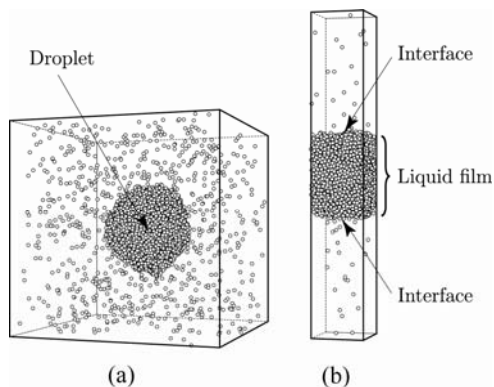


図1 分子動力学シミュレーションの様子(アルゴン) : (a) ナノ液滴, (b) 平面液膜

(2) 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、凝縮係数の決定 図2に示すように、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。

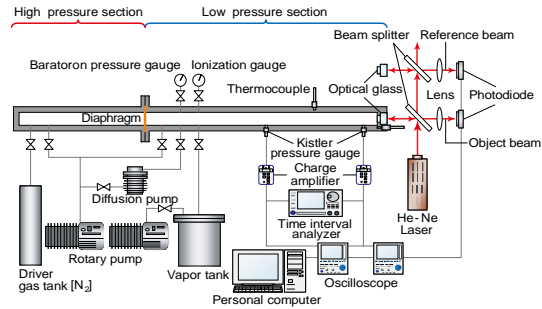


図2 衝撃波管と光干渉計

(3) 音波を利用した蒸発係数決定法の開発 図3は音波共鳴管を示したものである。振動面に絶縁フィルムを介して受信器を取り付けた音源を、試料液体と対向させて設置する。音源から液面までの距離 $L$ は音波の1波長と等しくなるように設定し、音源、液面間は試料の飽和蒸気で満たす。この状態で蒸気中に定在波を発生させると、その振幅は蒸気中での共鳴により大幅に増大する。また液面においては音波によって生じる圧力変動によって蒸発・凝縮が交互に生じ、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、実験と対応する分子気体力学解析(図4)と比較することで蒸発係数を決定する。

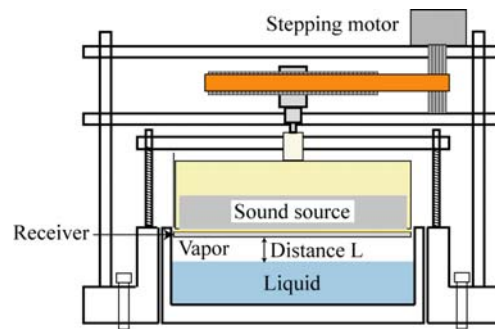


図3 音波共鳴管

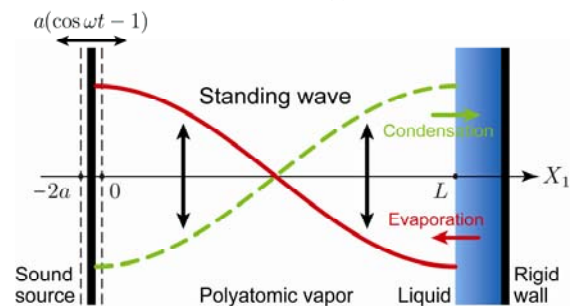


図4 音波によって誘起される気液界面での蒸発・凝縮

#### 4. 研究成果

(1) 分子動力学による平面状及び曲率のある非平衡気液界面での気体論境界条件の確立 平面状気液界面での気体論境界条件は次の式で表れることを明らかにした：

$$f^{\text{out}} = \frac{[\alpha_c \rho^* + (1 - \alpha_c) \sigma]}{(2\pi R)^{3/2} T_i \sqrt{T_i}} \exp\left(-\frac{\xi_x^2 + \xi_y^2}{2RT_i} - \frac{\xi_z^2}{2RT_i}\right)$$

記号の意味は5. の発表論文(3)を参照のこと。

図5は、気液平衡状態における蒸気圧と液滴半径の関係である。系の温度が同じであれば、液滴半径が小さいほど蒸気圧は高い。液滴半径がおよそ1.5 nm以上の範囲では、熱力学理論であるKelvinの式によって、蒸気圧を定量的に記述できることが分かった。なお、1.5 nm以下の液滴半径でKelvinの式が成り立たないのは、基礎となる気相と液相の化学ポテンシャルのつりあいが、この範囲では成り立っていないことに起因している。

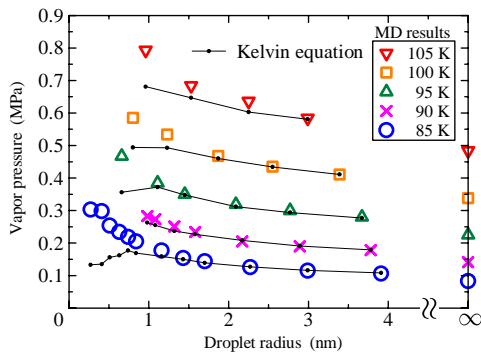


図5 蒸気圧と Kelvin の式

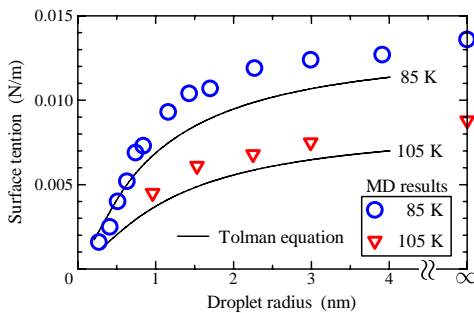


図6 表面張力と Tolman の式

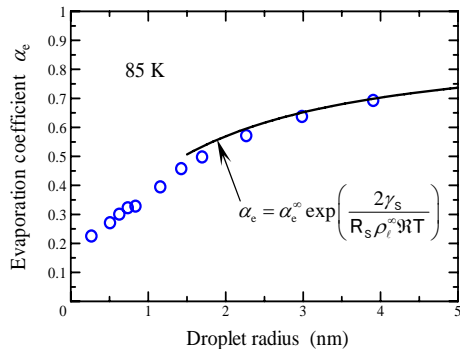


図7 ナノ液滴の蒸発係数とその理論式

図6は、気液平衡状態における表面張力と液滴半径の関係である。系の同じ温度であれば、液滴半径が小さいほど表面張力は小さい。表面張力の液滴半径依存を熱力学によって記述する Tolman の式は、定性的には成り立つが、定量的な一致は良くないことが分かった。

図7は、温度85 Kにおいて、アルゴンのナノ液滴の気液界面での蒸発係数を決定した結果である。液滴半径が小さいほど、蒸発係数が小さくなることが明らかとなった。また、真空中での蒸発によって得られる質量流束  $J_{\text{evap}}$  に関しては、液滴半径によらず平面の気液界面での  $J_{\text{evap}\infty}$  と等しい  $J_{\text{evap}}$  が得られる検査面が、ナノ液滴の気液界面近傍に存在することが分かった。この知見に加えて、気液平衡状態の質量流束  $J_{\text{eq}}$  を Kelvin の式と気体論を用いて理論的に表すことによって、液滴の気液界面における蒸発係数を記述する理論式を得た。図7の実線は、Kelvin の式の有効範囲を考慮し、液滴半径1.5 nm以上で示したこの理論式のグラフである。理論式は分子動力学計算による蒸発係数を定量的に記述できていることが分かる。

#### (2) 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、凝縮係数の決定 水とメタノールの凝縮係数  $a_c$  の決定を行った結果、凝縮係数は平衡状態に近づくほど水の凝縮係数は1、メタノールの凝縮係数は0.86に近づく(図8)。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  $a_e$ ) の値と一致する。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くことがわかった。この凝縮係数の減少を表す実験式として

$$a_c = \frac{r^*}{s} (a_e - A) + A$$

が得られた。水の場合  $A=0.47$ 、メタノールの場合  $A=0.50$  である。また、 $r^*$  は液膜の温度で決まる飽和蒸気密度、 $s$  は密度の次元をもつ量で分子気体力学解析によって得られる物理量である。

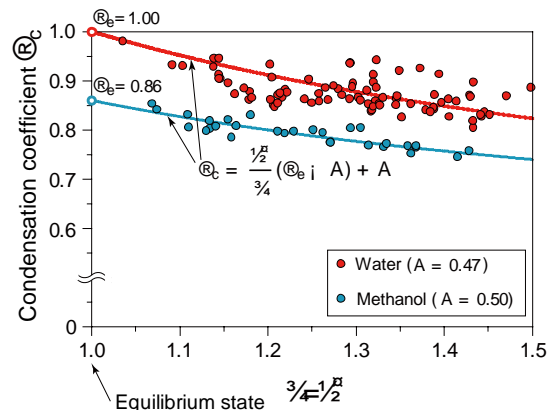


図8 凝縮係数の非平衡度 ( $\sigma/\rho^*$ ) 依存性

(3) 音波を利用した蒸発係数決定法の開発 図9は大気圧、常温、水液膜条件に対して音源から試料液面までの距離 $L$ を変化させた際に、各距離で受信器から得られた出力電圧を駆動周波数、2次高調波、3次高調波の成分ごとに分けて示したものである。図の横軸は測定開始点からの距離を示し、縦軸は左側が駆動周波数成分 $f$  (201 kHz)、右側が2次高調波成分 $2f$  (402 kHz)及び3次高調波成分 $3f$  (603 kHz)にそれぞれ対応する。図中の $T$ は測定時における周囲温度を示す。図から $L=0.13, 1.03$  mmにおいて、赤の実線で示した2次高調波成分の出力が大幅に増加していることが分かる。これは蒸気中における共鳴現象によって、非線形効果が生じたためである。一方、黒の破線で示した駆動周波数成分に注目すると、その出力は $L$ の変化に対してほとんど変化しない。これは音源から駆動周波数と等しい周波数で発生するノイズの影響を受けているためと考えられる。このことから蒸発係数の決定に関して、共鳴点で生じる2次高調波成分を用いることの有効性が確認された。

分子気体力学解析により、図10に示すように音源における音波の圧力振幅は蒸発係数の増加に伴い減少することを明らかにした。気液界面における蒸発・凝縮に起因する蒸気の流れが音波の振る舞いに影響を与えることがわかった。

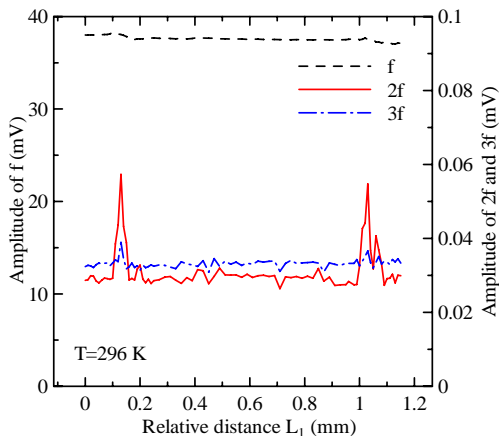


図9 音源、試料液面間の距離 $L$ を変化させた際に各点で得られた受信器出力

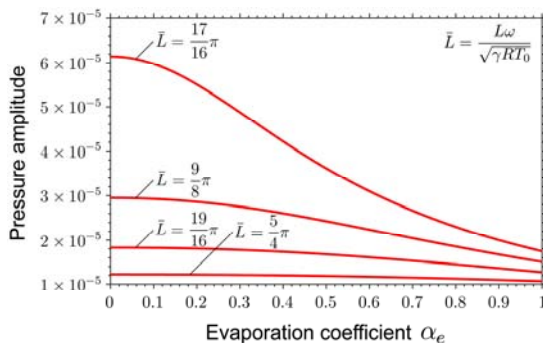


図10 音源における無次元圧力振幅の蒸発係数依存性

## 5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計11件)

- (1) 矢口久雄・矢野 猛・藤川重雄, アルゴンのナノ液滴と蒸気の気液平衡状態の分子動力学, 日本機械学会論文集(B), 2009年4月号に掲載決定. (査読有)
- (2) Inaba, M., Fujikawa, S. and Yano, T., Molecular Gas Dynamics on Condensation and Evaporation of Water Induced by Sound Waves, *Rarefied Gas Dynamics (AIP Proceedings)*, Vol.1084, 2009, pp. 671-676. (査読有)
- (3) Kobayashi, K., Watanabe, S., Yamano, D., Yano, T. and Fujikawa, S., Condensation Coefficient of Water in a Weak Condensation State, *Fluid Dynamics Research*, Vol. 40, 2008, pp. 585-596. (査読有)
- (4) Ishiyama, T., Yano, T. and Fujikawa, S., Kinetic Boundary Condition at a Vapor-Liquid Interface, *Physical Review Letters*, Vol. 95, 2005, pp. 084504 (1-4). (査読有)

[学会発表] (計27件)

- (1) Fujikawa, S., Molecular Transport Phenomena and the Kinetic Boundary Condition at the Vapor-Liquid Interface, The 7<sup>th</sup> World Conference on Experimental Heat Transfer, Fluid Mechanics and Thermodynamics, Jagiellonian University's Auditorium Maximum, Krakow, Poland, 2009. 7. 1, (招待講演)
- (2) Yaguchi, H., Yano, T. and Fujikawa, S., Dependence of Saturated Vapor Pressure and Surface Tension Coefficient on Radius for an Argon Nanodroplet, *The XXII International Congress of Theoretical and Applied Mechanics (ICTAM)*, the Adelaide Convention Centre, Adelaide, Australia, 2008. 8. 24-29 (査読有)

[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・大学院工学研究科・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

一條真古人 (ICHIJO MAKOTO)  
北海道大学・大学院工学研究科・助教  
研究者番号: 50001988

ただし、一條は 2005、2006 年度の 2 年間のみ。

理由：定年退職のため。

(3) 連携研究者

なし