

令和 2 年 6 月 17 日現在

機関番号：14401

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2018～2019

課題番号：18K18824

研究課題名（和文）気液界面の非平衡輸送に対する分子動力学に基づく漸近理論

研究課題名（英文）Asymptotic theory based on molecular dynamics of vapor-liquid system

研究代表者

矢野 猛（Yano, Takeru）

大阪大学・工学研究科・教授

研究者番号：60200557

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 4,800,000円

研究成果の概要（和文）：分子数3万、12万、50万、200万の4種類のLJ分子の気液2相平衡系に対する分子動力学計算を実行し、分子運動にもなうゆらぎについて理解を得ることを目的とした解析を行った。温度を三重点温度近傍に設定することにより、気体分子の平均自由行程は分子サイズの数十倍となるが、計算対象の気体領域の大きさは、それよりも十分に大きく設定した。分子数の極限で無視できるゆらぎであっても、数万から数百万程度の分子数の系では、気体と液体の状態に無視できない変動となることを示して、その特性を詳細に調べた。これは、本研究の目指す漸近理論に本質的に有益な情報を与えるものである。

研究成果の学術的意義や社会的意義

液体と気体の各々に対して局所平衡が良い近似で成立しているにもかかわらず、相変化が生じているならば、気液2相は熱力学的相平衡ではあり得ない。このとき、気液界面近傍において、液相から気相へ向かう分子の速度分布と気相から液相へ向かう分子の速度分布はMaxwell分布からずれた非平衡な速度分布関数が形成される。界面領域において非平衡な速度分布関数が形成される過程を記述する法則が見出されていないために、液体領域と気体領域を接続し、界面を横切る非平衡輸送を予測・制御することができない。本研究の漸近理論は、数学的かつ物理的に正当な有効性と有用性をたもちつつ、上記の問題を解決することを目指すものである。

研究成果の概要（英文）：Asymptotic theory based on molecular dynamics simulation requires detailed information of fluctuation properties of macroscopic variables. We therefore executed several molecular dynamics simulations of vapor-liquid two phase equilibrium of LJ molecules, whose system sizes are $N=30000$, 120000 , 500000 , 2000000 , where N is the number of molecules in the system. As a result, we show that spatial and temporal scales of fluctuations of macroscopic variables are definitely large compared with mean free path and mean free time of vapor molecules, respectively. This is essential information for the development of the asymptotic theory.

研究分野：Fluid mechanics

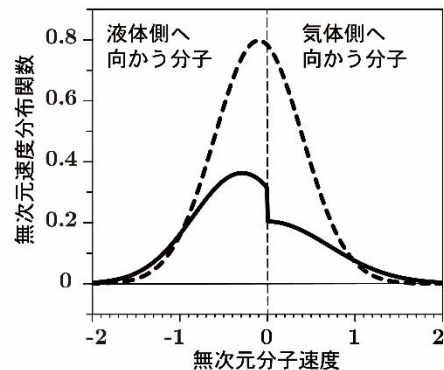
キーワード：非平衡流れ 分子動力学 気液界面 漸近理論 蒸発凝縮

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

気液界面で蒸発あるいは凝縮が生じているとき、界面近傍の気体と液体は熱力学非平衡状態にある。本研究は、蒸発あるいは凝縮が生じている界面に接する非平衡気体の振る舞いを記述する Boltzmann 方程式の解と、気体・気液界面・液体の 3 領域にまたがる非平衡分子動力学計算の解を、Liouville 方程式の理論の枠組みの中で漸近的に接続することを目的とする。これは、気体分子の平均自由行程より遥かに大きなスケールの運動を Navier - Stokes 方程式の解として得るための境界条件を求めて、相変化に関わる広汎な流体力学的、熱工学的問題の解法の選択に決着をつけることを目指すものである。

液体領域と気体領域の各々に対して局所平衡が良い近似で成立しているにもかかわらず、相変化が生じているならば、気液 2 相は熱力学的相平衡 (温度一様、圧力一様) ではあり得ない。このとき、気液界面近傍において、液相から気相へ向かう分子の速度分布と気相から液相へ向かう分子の速度分布は著しく異なり、Maxwell 分布から大きくずれた非平衡な速度分布関数が形成される (右図)。仮に、この非平衡な速度分布関数が与えられたならば、これを境界条件 (気体論境界条件) として Boltzmann 方程式を解くことによって遠方の気体の局所平衡状態を知ることができる。しかしながら現状では、界面領域において非平衡な速度分布関数が形成される過程を記述する法則が見出されていないために、界面近傍の非平衡な速度分布関数を得る術がなく、それゆえ、液体領域と気体領域を接続し、界面を横切る非平衡輸送を予測・制御することができない。



図：凝縮流に対する Boltzmann 方程式の数値解。破線は気液界面から遠方の局所平衡気体の無次元速度分布関数 (局所 Maxwell 分布)、実線は界面における非平衡な無次元速度分布関数。

近年、液相・気液界面・気相の 3 領域にまたがる非平衡分子動力学計算によって、界面近傍から気体側へ向かう分子の非平衡な速度分布関数 (気体論境界条件) を求めようとする研究が数多くなされている。しかしながら、それらの計算の多くは、液相の温度を人為的に制御して行われるため、界面を横切る質量・運動量・エネルギー輸送を正しく評価できない。さらに、計算過程で恣意的に定められた界面の位置で分子速度のサンプリングを行って気体論境界条件を構成するため、以下に述べる意味で適切であることの保証がない。

そもそも分子動力学計算においては、分子数 N も分子サイズ d (実効的な分子間力の及ぶ距



離) も有限であるが、Boltzmann 方程式は分子数 $N \rightarrow \infty$ かつ分子サイズ $d \rightarrow 0$ の極限において定式化される。理論的枠組みを示すことなく両者を同列で議論しても、木に竹を接ぐ様なものである。そこで本研究では、液体・気液界面・気体の 3 領域を扱うことができる Liouville 方程式を議論の出発点とする。分子動力学計算によって得られる N 個の分子の運動状態は、 $6N$ 次元位相空間の代表点であり、Liouville 方程式の解である分布関数に含まれている。一方、Boltzmann 方程式は、Liouville 方程式に対する Grad 極限 (Nd^2 を固定する $N \rightarrow \infty, d \rightarrow 0$) によって導かれる。この事実を考慮して、本研究では分子動力学計算によって気体論境界条件を構成するのではなく、分子動力学計算の解と、別途用意される Boltzmann 方程式の解の接続によって、Liouville 方程式の近似解を構成する。この近似解を Grad 極限に漸近する近似解と捉えて、本研究課題名を「気液界面の非平衡輸送に対する分子動力学に基づく漸近理論」とした (下図)。

2. 研究の目的

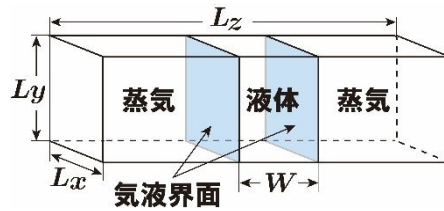
液体領域と気体領域の各々に対して局所平衡が良い近似で成立しているにもかかわらず、相変化が生じているならば、気液 2 相は熱力学的相平衡 (温度一様、圧力一様) ではあり得ない。このとき、気液界面近傍において、液相から気相へ向かう分子の速度分布と気相から液相へ向かう分子の速度分布は著しく異なり、Maxwell 分布から大きくずれた非平衡な速度分布関数が形成される (上右図)。仮に、この非平衡な速度分布関数が与えられたならば、これを境界条件 (気体論境界条件) として Boltzmann 方程式を解くことによって遠方の気体の局所平衡状態を知ることができる。しかしながら現状では、界面領域において非平衡な速度分布関数が形成される過程を記述する法則が見出されていないために、界面近傍の非平衡な速度分布関数を得る術がなく、それゆえ、液体領域と気体領域を接続し、界面を横切る非平衡輸送を予測・制御することができない。

現代の熱流体力学は、小さな時間・空間スケールの流動を扱う必要に迫られている。小さな系では、たとえ平衡状態であっても、「ゆらぎ」の存在によって、同程度の時間周期で生じる非平衡流れと区別できない。これまで「ゆらぎの統計」に取り組んだ研究は少なくないが、ある時刻にある位置に現れた変動成分が、次の時刻に何処でどのように振る舞うのかを議論するための理論的枠組み、すなわち、ゆらぎの動力学は取り組まれた例がない。分子動力学計算によって全

分子の運動を詳細に明らかにすることをとおして、ゆらぎの動力学に対する重要な知見を得て、これを踏まえて気液界面の漸近理論の構成に取り組む。ゆらぎの動力学を明らかにすることができれば、平衡状態がゆらぎによってどのように達成され、ゆらぎが平衡状態によってどのように維持されるのかを議論できるようになる。

3. 研究の方法

図のような計算領域をとり、レナード・ジョーンズ単原子分子の気液2相の分子動力学計算を行う。計算領域長手方向の長さを L_z とし、断面の正方形の辺の長さを $L_x = L_y$ とする。分子数3万、12万、50万、200万の4種類の LJ 分子の気液2相平衡系に対する分子動力学計算を実行し、分子運動にともなうゆらぎについて理解を得ることを目的とした解析を行った。

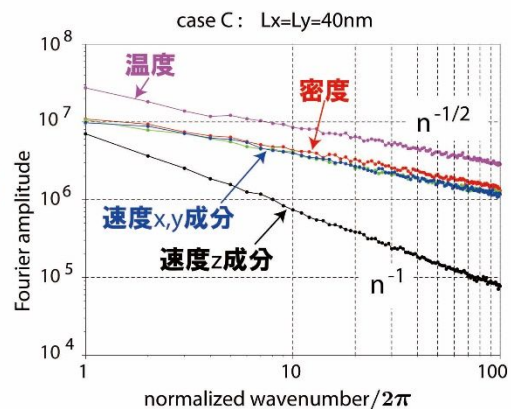
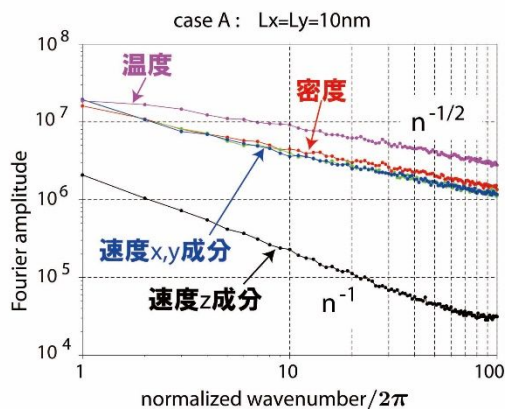
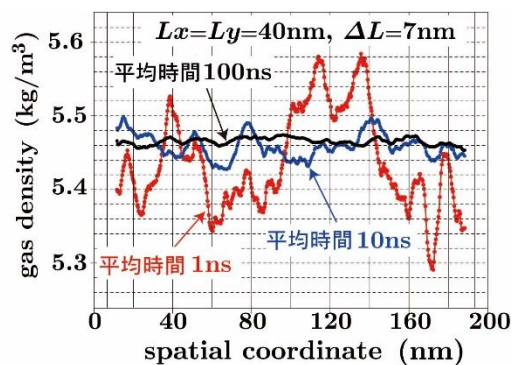
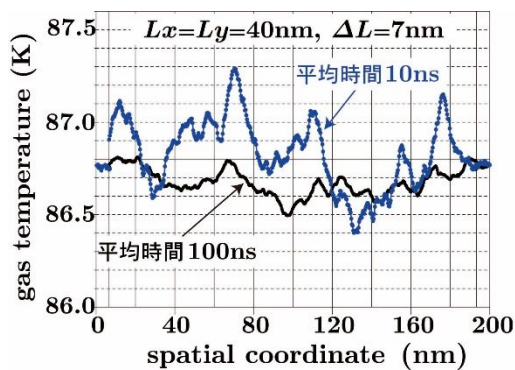


温度を三重点温度近傍に設定することにより、気体分子の平均自由行程は分子サイズの数十倍となるが、計算対象の気体領域の大きさは、それよりも十分に大きい。分子数の極限で無視できるゆらぎであっても、数万から数百万程度の分子数の系では、気体と液体の状態に無視できない変動となって現れる。現代の最先端技術はナノメートルスケールのデバイスの開発と応用に注力している。そのような系の気体と液体のふるまいを、分子数の極限を前提とする解析で取り扱うことは適切ではない。そのような系の気体と液体のふるまいこそ、本研究が主題とするゆらぎに直面するものであり、そのようなゆらぎとナノメートルスケールのデバイスを外側から取り囲む大きなスケールの運動とを接続する漸近理論が本研究にとって本質的重要性をもつものとなる。

上図の直方体の計算セルを用いて、その中央部に LJ 分子からなる液膜を置き、周囲を同じ分子の蒸気で満たす計算を行った。分子間力ポテンシャルには、カットオフ半径を5とする微分連続型 LJ ポテンシャルを用いる。運動方程式の積分には leapfrog スキームを用いて、計算セルの全面を周期境界条件として NVE 一定の計算を行う。計算セルの大きさは、気体領域の縦方向の長さが平均自由行程の10倍程度になるように十分に大きく設定している。一方、横方向の長さは平均自由行程の最大4倍程度とする。これによって、巨視的な意味で空間1次元問題を扱うことになるが、これは分子気体力学における Knudsen 層解析と整合する設定である。ゆらぎを議論するために長時間計算の妥当性も確認した。全エネルギー保存は8桁以上、時間可逆計算は10万ステップ程度である。

4. 研究成果

下図は、分子数約50万の気液平衡の分子動力学計算による気体温度分布(左図)と気体密度分布(右図)である。たとえ平衡状態であっても、波長が数10nmに達する有意の振幅の変動成分が存在し、100ns程度の平均時間では平滑化できず、0.5K程度の振幅の温度変動が100ns程度の時間周期で生じる非平衡流れと区別できない(発表準備中)。



空間変動成分の波数分布の例を上図に示す。波数分布は、計算セル内の分子数、計算セルの形状などに強く支配されることなく、定性的に変わらない傾向を示している。これは、気液界面を離れる分子の速度分布関数の Maxwell 分布のまわりの変動が、独自の周波数依存性を持つためであると考えられる。この特性時間は気体分子の平均自由時間より有意に大きく、長時間の時間平均によって平滑化されるべきではない。ナノメートルスケールの小さい系の工学的応用においてはもちろんのこと、大きいスケールとの接続のための漸近理論の構成に極めて重要な知見である（発表準備中）。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計1件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 矢野 猛
2. 発表標題 気液2相の分子動力学における平衡状態まわりのゆらぎ
3. 学会等名 第65回理論応用力学講演会
4. 発表年 2019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
--	---------------------------	-----------------------	----