

令和 5 年 5 月 26 日現在

機関番号：12601

研究種目：基盤研究(B)（一般）

研究期間：2020～2022

課題番号：20H02062

研究課題名（和文）多成分系の気液界面における蒸発・凝縮の微視的計測とモデリング

研究課題名（英文）Measurement and modeling of evaporation and condensation at the liquid-vapor interface of multicomponent systems

研究代表者

杵淵 郁也（Kinefuchi, Ikuya）

東京大学・大学院工学系研究科（工学部）・准教授

研究者番号：30456165

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 14,100,000円

研究成果の概要（和文）：気液界面から蒸発した直後の水分子の速度分布を実験的に計測することに成功した。測定された速度分布にはMaxwell-Boltzmann分布からのずれが確認され、分子動力学シミュレーションによる予測と同様の傾向を示すことが明らかになった。また、気液界面における溶質分子（クマリンC314）の濃度を第二高調波分光法により計測し、溶質分子の表面被覆率と蒸発流束の関係を定量化した。さらに、多孔体表面からの蒸発に伴う非平衡気体流れの数値解析を実施し、細孔スケールによる蒸発流束の変化をモデル化した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

気液相変化を伴う混相流は工業的に重要な問題であるが、流れを解析する上で必要となる気液界面の境界条件には未だに様々な議論がある。本研究では、気液界面から蒸発した直後の気体分子の非平衡速度分布を計測する世界初の試みに成功した。得られた計測結果は、これまで数値計算では予測されていたものの実験的な実証がなされていなかった学術的に意義深いものであり、今後、当該研究分野にインパクトを与えるものである。また、気液界面における溶質分子の濃度と溶媒の蒸発流束の関係を実験的に定量化した研究はこれまでに例がなく、今後、本研究の成果と分子シミュレーション等の連携による現象理解が進むことが期待できる。

研究成果の概要（英文）：We measured the velocity distribution of water molecules that have just evaporated from a liquid-vapor interface. The velocity distribution exhibits a deviation from the Maxwell-Boltzmann distribution, showing a similar trend predicted from molecular dynamics simulations reported in the literature. In addition, we measured the concentration of solute molecules (Coumarin C314) at a liquid-vapor interface and clarified the relationship between the surface coverage of the solute molecules and the evaporation mass flux. We also conducted numerical simulations of nonequilibrium gas flows induced by the evaporation from porous surfaces and constructed a model that describes the pore size dependence of evaporation mass flux.

研究分野：流体工学

キーワード：分子流体力学 希薄気体流 気液界面 クヌッセン層

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

相変化を伴う気液二相流は、大規模な蒸気プラントからモバイル機器用の固体高分子形燃料電池に至るまで、流体工学の大小さまざまなスケールに現れ、機器の性能を支配する主要な要因となっている。蒸発・凝縮を伴う流れの解析には、気液界面において物質流束や温度ジャンプなどを与える境界条件が必要となる(1)。これまで多くの場合、この気液界面の境界条件として、Hertz-Knudsen の式や Hertz-Knudsen-Schrage の式が用いられてきた。しかし、非平衡下における蒸発・凝縮流束を問題にしているにも関わらず、この式の導出には蒸発分子の速度分布が平衡状態の分布である Maxwell-Boltzmann 分布に従うという仮定がなされており、その物理的妥当性については多くの議論がなされてきた。分子動力学シミュレーションでは、非平衡性の強い条件において蒸発分子が Maxwell-Boltzmann 分布からずれた速度分布を持つ(2,3)ことが報告されている一方で、実験による確認はこれまでに報告されていない。これらの式は、飽和蒸気圧から期待される蒸発流束と実際の蒸発流束の比として定義される蒸発係数と、液面に衝突した気体分子が凝縮する確率に対応する凝縮係数という、2つのパラメータが含まれている。これまでに種々の流体に対してこれらの係数が計測されているが、同一の流体に対しても文献によって値に大きなばらつきがある。例えば水については、報告されている値は 0.001 ~ 1 のオーダーの範囲にわたっている(4)。このようなばらつきが生じる原因として、溶液に含まれる不純物の影響が指摘されている。しかし、実験において界面の状態を正確に規定することが難しいため、不純物の影響については未だ定性的な理解にとどまっている。

2. 研究の目的

前述の背景を踏まえ、気液界面における蒸発・凝縮の微視的メカニズムを明らかにし、流体解析に用いられる気液界面のモデルを構築するための知見を得ることを本研究の目標とした。具体的な取り組みは以下の3点にまとめられる。

気液界面から蒸発する分子の速度分布を計測し、平衡状態における速度分布である Maxwell-Boltzmann 分布からのずれの有無を明らかにする。さらに、得られた速度分布に基づいて、蒸発の微視的メカニズムについて検討を進める。

溶質分子を含む溶液を対象にした計測から、気液界面における溶質分子の濃度と蒸発流束の関係を定量化し、溶質分子の存在が溶媒分子の相変化挙動に与える影響を明らかにする。多孔体表面からの蒸発により表面近傍に生じる非平衡気体流れ(クヌッセン層)の数値解析を行い、多孔体形状が蒸発流束に与える影響を明らかにする。また、多原子分子気体に対する効率的な数値計算手法を構築する。

3. 研究の方法

気液界面から蒸発する気体分子の速度分布計測

本研究では飛行時間 (TOF: Time-of-flight) 法(5)を用いて蒸発分子の速度分布を計測した。TOF 法は真空中を分子が既知の距離進むのに要した時間の分布から速度分布を得る手法である。気液界面から蒸発した分子の非平衡な速度分布を計測するためには、蒸発後の分子間衝突による速度分布の緩和を防ぐ必要がある。先行研究(6)では、直径 50 μm 程度の円柱状ジェット流側面から蒸発した水分子の速度分布が計測されているが、検出までの分子間衝突が 2 ~ 12 回と多く、得られた速度分布は蒸発直後のものとはいえない。本研究では、図 1 に示すようなナノスケール細孔の出口にピン止めされた微小液面を蒸発源として用いた。蒸発後の分子は三次元的に広がり、分子数密度が距離の二乗に反比例して急激に減少するため、従来手法と比較し分子間衝突回数を大幅に低減できる。

ナノ細孔アレイは前述の蒸発源を実現するデバイスであり、サブミクロンスケールの界面を多数配置することで流束を稼ぎつつ、細孔内気液界面の温度分布の均一化 (< 1 K) および分子間衝突の排除 (平均衝突回数約 0.1 回) を実現する。さらに本研究では、飽和蒸気圧と位置水頭を利用し流路内圧力を高めた循環機構により最長数週間にわたる長期間の気液界面保持が可能な実験系を構築したうえで、環境制御型走査電子顕微鏡 (ESEM: Environmental scanning electron microscope) を用いて気液界面が細孔出口に安定して保持されることを確認した。

蒸発が生じている気液界面の第二高調波分光計測

不純物 (溶質) を含む水溶液を対象として、気液界面における溶質分子の濃度を第二高調波発生 (second harmonic generation, SHG) 分光法により計測し、蒸発流束との関係性を評価した。本研究では、気液界面のごく狭い領域に存在する溶質分子を計測する必要がある。これまで一般的に用いられてきた手法として、全反射光学系でのエバネッセント波を利用する方法がある。しかし、エバネッセント波のしみこみ深さは数十 ~ 数百 nm にも及び、本研究で必要とされる空間選択性を満たすことはできない。そこで本研究では SHG 分光を利用して、気液界面に存在する分子のみの計測を実現する。SHG 分光法は、系の対称性が低下する界面においてのみ特異に生じる光学的非線形現象を利用した手法である。入射した波長の 1/2 の波長の光を検出することで、界面吸着分子のみを選択的に計測できる。

実験系の構成を図2に示す。溶媒として水、溶質としてクマリン314を用いた。実験は室温で行い、溶質濃度は0~30 $\mu\text{mol/L}$ とした。中心波長約800 nm, パルス幅約100 fs, 時間平均出力約1 Wのフェムト秒レーザーを液面に照射し、発生した第二高調波を光電子増倍管を用いて計測した。微弱な信号を検出するため、入射レーザーは機械式チョッパーにより約1000 Hzに変調し、光電子増倍管の信号はロックインアンプを用いて検出した。試料溶液の質量を電子天秤で計測し、質量の時間変化から蒸発流束を評価した。

多孔体表面からの蒸発に伴う非平衡気体流れの解析とモデリング

細孔アレイ膜からの蒸発を利用した気化冷却デバイスに関して、非平衡気体流れの解析、液体の流動解析、固体内の熱伝導解析を連成させた解析の結果を整理した。非平衡気体流れの解析に分散低減型モンテカルロ法を用いることで、幅広いクヌッセン数を対象とする解析を実現した。

また、回転自由度を持つ多原子分子の低マッハ数流れに対して、分散低減型モンテカルロ法と粒子数削減法を併用することにより効率的に解析を行うアルゴリズムを開発した。

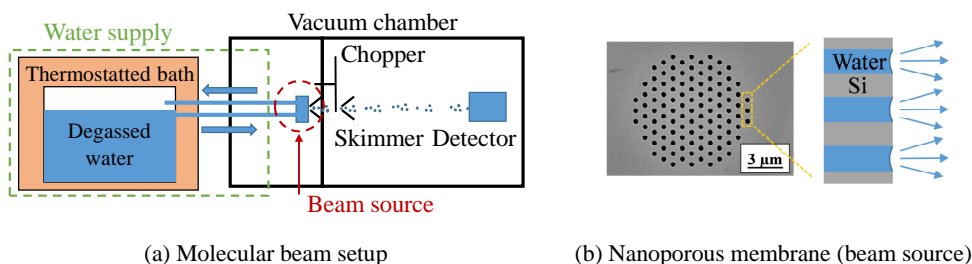


図1 蒸発分子の飛行時間分布計測のための実験系

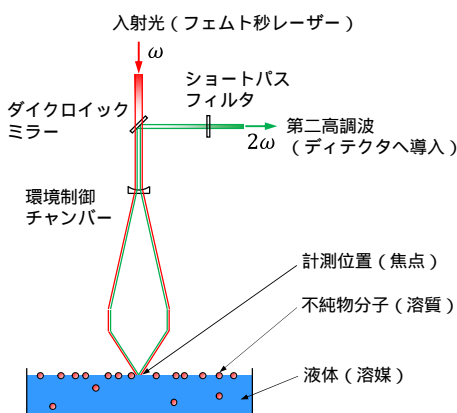


図2 気液界面の分光計測の実験系

4. 研究成果

気液界面から蒸発する気体分子の速度分布計測

真空容器内のバックグラウンドガスによるノイズを排除するため、試料には重水 (D_2O) を用いた。図3に本実験系で計測された D_2O の速度分布を示す。図中の赤実線は蒸発源の温度 (305 K) における Maxwell-Boltzmann 分布である。測定された速度分布には Maxwell-Boltzmann 分布からのずれが見られ、遅い分子の割合が少なく、速い分子の割合が多い結果となった。この結果は、分子動力学シミュレーションで報告されている非平衡速度分布(2,3)に対応するものであると考えられる。今後、計測の信頼性について検証を進め、蒸発源の温度を変化させたときの速度分布を吟味することで、蒸発直後の分子の速度分布について理解が進むものと考えている。

蒸発が生じている気液界面の第二高調波分光計測

本研究課題において新規に構築した実験系を用いて、溶媒分子 (クマリン314) の界面濃度の計測が可能であることを確認した。クマリン314の室温の水への飽和濃度は $30 \mu\text{mol/L}$ 、このときの気液界面における分子の面密度は $5 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ と報告されている(7)ことから、クマリン314分子は気液界面に著しく集積する傾向があることがわかる。したがって、溶媒の蒸発流束はバルクにおける溶質濃度ではなく、気液界面における溶質濃度 (表面被覆率) で整理することが妥当であると考え、溶質分子の表面被覆率と蒸発流束の関係を整理した (図4)。溶質分子の表面被覆率が増加するにつれて、液面からの蒸発流束が減少することが確認された。溶質 (不純物) 濃度と蒸発流束の関係を実験的に定量化した研究は他になく、気液界面における蒸発の微視的メカニズムを明らかにするための重要なデータが得られたと考えている。今後、分子動力学シミュレーションなどによる解析もあわせて実施することで、気液界面における蒸発の微視的メカニズムが明らかになると期待される。

多孔体表面からの蒸発に伴う非平衡気体流れの解析とモデリング

図 5 に液面温度と蒸発流束の細孔直径依存性を示す。実線は細孔直径が小さい極限でのモデルから得られる結果を示す。このモデルは開口率と等しい蒸発・凝縮係数をもつ仮想的な液面からの蒸発を考えることで蒸発流束を求めるモデルである。また、点線は細孔直径が大きい極限でのモデルから得られる結果を示す。このモデルは検査体積を設定し、気液界面での境界条件に 1 次元解析の結果を用いて保存則を解くことによって蒸発流束を求めるモデルである。どちらのモデルでも、1 次元の熱伝導方程式を解くことで細孔膜内部の熱輸送を考慮した。非平衡気体流れの解析に分散低減型モンテカルロ法を用いることで、幅広い細孔スケールに対して蒸発流束を定量化することが可能となった。

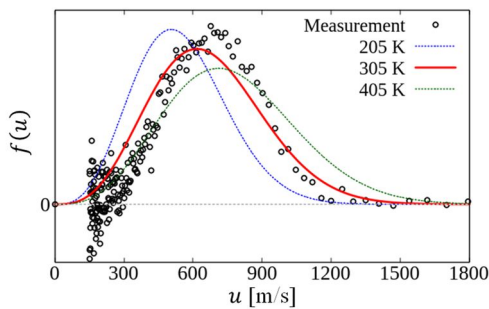


図 3 蒸発分子の飛行時間分布

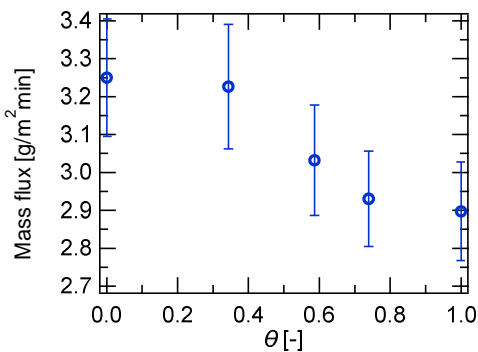


図 4 溶質の表面被覆率と蒸発流束の関係

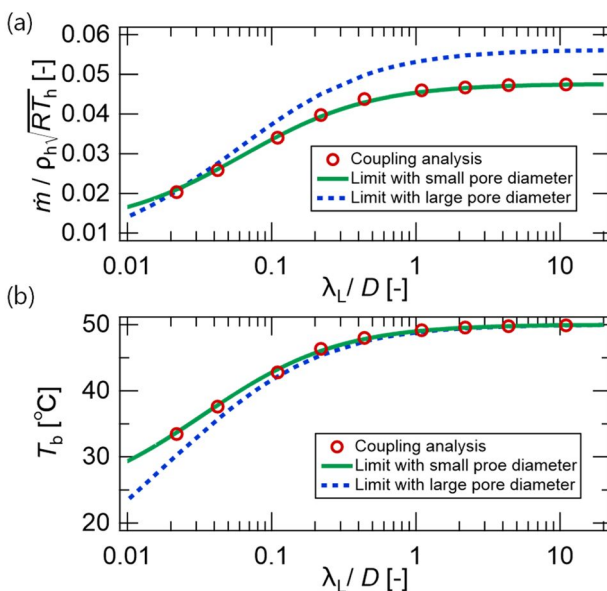


図 5 蒸発流束および表面温度

< 引用文献 >

(1) E. Aursand and T. Ytrehus, “Comparison of kinetic theory evaporation models for liquid thin-films,” Int. J. Multiph. Flow 116, 67 (2019).

- (2) T. Ishiyama, T. Yano and S. Fujikawa, "Molecular dynamics study of kinetic boundary condition at an interface between argon vapor and its condensed phase," *Phys. Fluids* 16, 2899 (2004).
- (3) T. Ishiyama, T. Yano and S. Fujikawa, "Molecular dynamics study of kinetic boundary condition at an interface between a polyatomic vapor and its condensed phase," *Phys. Fluids* 16, 4713 (2004).
- (4) A. H. Persad and C. A. Ward, "Expressions for the Evaporation and Condensation Coefficients in the Hertz–Knudsen Relation," *Chem. Rev.* 116, 7727 (2016).
- (5) G. Scoles ed., *Atomic and Molecular Beam Methods*, Oxford University Press (1992).
- (6) M. Faubel, S. Schlemmer and J. P. Toennies, "A molecular beam study of the evaporation of water from a liquid jet," *Zeitschrift für Physik D Atoms, Molecules and Clusters* 10, 269 (1988).
- (7) D. Zimdars, J. I. Dadap, K. B. Eisenthal, T. F. Heinz, "Femtosecond dynamics of solvation at the air/water interface," *Chem. Phys. Lett.* 301, 112 (1999).

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計24件（うち招待講演 1件 / うち国際学会 5件）

1. 発表者名 今井 宏樹, 吉本 勇太, 高木 周, 杵淵 郁也
2. 発表標題 細孔アレイ膜からの蒸発熱流束のモデリング
3. 学会等名 第59回日本伝熱シンポジウム
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 白石 剛大, 今井 宏樹, 吉本 勇太, 高木 周, 杵淵 郁也
2. 発表標題 粒子数削減法を用いた多原子分子希薄気体流れの分散低減型モンテカルロ解析
3. 学会等名 第59回日本伝熱シンポジウム
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Hiroki Imai, Yuta Yoshimoto, Shu Takagi, Ikuya Kinefuchi
2. 発表標題 Analysis of non-equilibrium gas flows with evaporation from porous array membranes
3. 学会等名 32nd International Symposium on Rarefied Gas Dynamics (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Takehiro Shiraishi, Hiroki Imai, Yuta Yoshimoto, Shu Takagi, Ikuya Kinefuchi
2. 発表標題 Low-variance deviational Monte Carlo simulation of polyatomic rarefied gas flow using reduction method
3. 学会等名 32nd International Symposium on Rarefied Gas Dynamics (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 今井 宏樹, 吉本 勇太, 高木 周, 杵淵 郁也
2. 発表標題 細孔直径が細孔アレイ膜からの蒸発に与える影響のモデル化
3. 学会等名 日本機械学会 2022年度 年次大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 松嶋 篤志, 吉本 勇太, 高木 周, 杵淵 郁也
2. 発表標題 蒸発直後の水分子の非平衡速度分布計測系の構築
3. 学会等名 日本機械学会 2022年度 年次大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 白石 剛大, 今井 宏樹, 吉本 勇太, 高木 周, 杵淵 郁也
2. 発表標題 分散低減型モンテカルロ法を用いた多原子分子希薄気体流れの高速計算
3. 学会等名 日本機械学会 2022年度 年次大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 松嶋 篤志, 白石 剛大, 吉本 勇太, 高木 周, 杵淵 郁也
2. 発表標題 液面から蒸発する水分子の速度分布計測の試み
3. 学会等名 日本流体力学会 年会2022
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 今井 宏樹, 吉本 勇太, 高木 周, 杵淵 郁也
2. 発表標題 細孔内の液体流れが細孔膜表面からの蒸発流束に与える影響の評価
3. 学会等名 日本流体力学会 年会2022
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 松嶋 篤志, 白石 剛大, 吉本 勇太, 高木 周, 杵淵 郁也
2. 発表標題 蒸発水分子の非平衡速度分布計測
3. 学会等名 日本機械学会 熱工学コンファレンス2022
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Ikuya Kinefuchi, Atsushi Matsushima, Takehiro Shiraishi, Yuta Yoshimoto, Shu Takagi
2. 発表標題 Constructing a measurement system for the nonequilibrium velocity distribution of evaporating water molecules from a liquid-vapor interface
3. 学会等名 75th Annual Meeting of the APS Division of Fluid Dynamics (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Hiroki Imai, Yuta Yoshimoto, Ikuya Kinefuchi
2. 発表標題 Modeling of the pore diameter dependence of water evaporation from porous array membranes
3. 学会等名 75th Annual Meeting of the APS Division of Fluid Dynamics (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Hiroki Imai, Hiroshi Matsumoto, Yuta Yoshimoto, Zhengmao Lu, Shu Takagi, Ikuya Kinefuchi
2. 発表標題 Analysis of nonequilibrium gas flows induced by evaporation from porous surfaces
3. 学会等名 7th Micro and Nano Flows Conference (MNF2021) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 今井 宏樹, 佐々木 優太, 松本 浩史, 吉本 勇太, 高木 周, 杵淵 郁也
2. 発表標題 ナノ多孔体表面からの蒸発により生じる非平衡希薄気体流れの解析
3. 学会等名 第58回日本伝熱シンポジウム
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 今井 宏樹, 佐々木 優太, 松本 浩史, 吉本 勇太, 高木 周, 杵淵 郁也
2. 発表標題 ナノ細孔アレイからの蒸発の数値シミュレーション：液相と非平衡気体流れの連成解析
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 松嶋 篤志, 吉本 勇太, 高木 周, 杵淵 郁也
2. 発表標題 蒸発分子の非平衡速度分布計測系の構築：ナノ細孔アレイを用いた蒸発界面保持の検討
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 今井 宏樹, 吉本 勇太, 高木 周, 杵淵 郁也
2. 発表標題 細孔アレイ膜からの蒸発熱流束モデルの検討
3. 学会等名 第35回数値流体力学シンポジウム
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 今井 宏樹, 吉本 勇太, 高木 周, 杵淵 郁也
2. 発表標題 細孔アレイ膜からの蒸発に伴う非平衡気体流れの解析
3. 学会等名 日本機械学会関東支部 第28期総会・講演会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Ikuya Kinefuchi
2. 発表標題 Application of the low-variance Monte Carlo method to the analysis of highly non-equilibrium evaporating gas flows
3. 学会等名 The 6th Symposium on Theoretical and Applied Mechanics (第6回理論応用力学シンポジウム)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 松嶋 篤志, 村田 健吉, 吉本 勇太, 高木 周, 杵淵 郁也
2. 発表標題 ナノ細孔アレイを用いた蒸発分子の速度分布計測系の開発
3. 学会等名 日本機械学会 2020年度年次大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 石原 聖也, 今井 宏樹, 吉本 勇太, 高木 周, 杵淵 郁也
2. 発表標題 多孔体表面からの蒸発に伴う非平衡気体流れの解析
3. 学会等名 日本機械学会 2020年度年次大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 今井 宏樹, 石原 聖也, 吉本 勇太, 高木 周, 杵淵 郁也
2. 発表標題 ナノ多孔体表面からの蒸発により生じる非平衡気体流れの解析
3. 学会等名 日本流体力学会 年会2020
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 今井 宏樹, 佐々木 優太, 松本 浩史, 吉本 勇太, 高木 周, 杵淵 郁也
2. 発表標題 ナノ細孔膜からの蒸発に伴う非平衡希薄気体流れの解析
3. 学会等名 日本機械学会関東支部 第27期総会・講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 杵淵 郁也, 松本 浩史, 今井 宏樹, 堀 琢磨, 吉本 勇太
2. 発表標題 分散低減型モンテカルロ法を用いた蒸発界面近傍の非平衡気体流れの解析
3. 学会等名 第11.0回相変化界面研究会(招待講演)
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
研究 分担 者	吉本 勇太 (Yoshimoto Yuta) (90772137)	東京大学・大学院工学系研究科(工学部)・講師 (12601)	

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		
米国	マサチューセッツ工科大学		