分子動力学法による真空下での蒸発の研究*

長谷川 学^{*1}, 南部 健一^{*1}Study on Evaporation into a Vacuum
by the Molecular Dynamics Method

Manabu HASEGAWA and Kenichi NANBU

Evaporation of an argon liquid layer exposed in a vacuum is analyzed by the molecular dynamics method. The detailed structure of the liquid-vapor interface and angular distribution of evaporated molecules are examined and compared with the results based on the kinetic theory. In equilibrium, a thin transition layer in which density changes continuously appears between the two phases. Upon this density transition layer, another thin layer is found. In this layer, molecules interact with those in the liquid layer, and flow velocity changes quickly but continuously. The angular distribution of evaporated molecules, which is initially close to the cosine distribution, rapidly changes just above the interface because of the interaction among evaporated molecules; they much prefer the normal direction.

Key Words: Rarefied Gas, Numerical Analysis, Evaporation, Molecular Dynamics, Boundary Condition

1. はじめに

気体とその凝縮相の間で起こる蒸発、凝縮現象の解明は、希薄気体力学における基礎的な問題の一つであり、これまで多くの研究者がこの問題に取り組んできた⁽¹⁾。気体論に基づく理論解析においては、気相領域で定義される速度分布関数がボルツマン方程式に従うとして、気体の振る舞いが明らかにされる。その際、凝縮相との界面における境界条件として、凝縮相から蒸発する分子の速度は、その界面の温度、及びその温度に対する飽和蒸気密度で規定される Maxwell 分布に従うと仮定される。この仮定はこれまでの解析において広く標準的に用いられてきた⁽¹⁾。

この気体論に基づく解析は、真空蒸着装置内での蒸発分子の振る舞いの解明にも応用されてきた⁽²⁻³⁾。蒸着材料がその飽和蒸気と平衡状態を保っている場合、蒸発速度は凝縮速度に等しく、蒸発速度の見積りに上で述べた仮定(以下、気体論の境界条件と呼ぶ)を用いることの妥当性は明らかである。実際の蒸着プロセスは真空下で行われ

る非平衡過程であり、蒸発した蒸気は一方向に飛んで行ってしまい戻ってくることはほとんどないのであるが、このような場合でも、気体論の境界条件による蒸発速度の見積りで実用上十分なことは、これまで経験的に認められていた⁽⁴⁾。しかし、真空下での蒸発現象の解析に対して、気体論の境界条件を用いる理論的な根拠はない。このような状況では、凝縮相にある分子が蒸発する際の界面での速度分布を境界条件として与える以外に方法はなく、そのためには、凝縮相を構成している分子が界面を横切って蒸発していく過程を明らかにすることが必要である。

そこで本報では、真空下での蒸発現象を分子動力学法を用いて解析し、蒸発過程の分子レベルでの考察を行った。分子間ポテンシャルとしては、モデル系として広く用いられているレナード-ジョーンズポテンシャルを採用し、アルゴンを想定して解析を行った。アルゴンの系に対する同ポテンシャルの有用性は、平衡系においては広く認められている⁽⁵⁻⁸⁾。このポテンシャルをもつ分子系の時間発展を解析し、界面を横切ったの巨視的物理量の変化、及び蒸発分子の数流束角分布を調べ、気液界面の構造を明らかに

* 原稿受付 平成6年3月14日。

^{*1} 正員, 東北大学流体科学研究所 (〒980 仙台市青葉区片平2-1-1)。

図1 基本セル（原点はセルの中心）。

した。また気体論の境界条件に基づく結果との比較を行った。

2. 解析の概要

2.1 液体層の構成 本報では、真空中におかれた液体層からの1次元の蒸発問題を考察する。図1に示すような $L \times L \times 3L$ の直方体の基本セルを考える。解析にあたって、同図に示すような、セル中心を原点とする直角座標系を採る。基本セル内の分子数は初期時刻 ($t=0$) において $3N$ とする。左右の2つの面に対して自由境界条件を、他の4つの面に対して周期境界条件を課すことにより、無限に広がる厚さ $3L$ の液体層を構成した。初期時刻において、系は温度 T_0 、密度 ρ_0 の静止平衡状態にあるとした。周期 L は、 ρ_0 、 N の値から $L = (mN/\rho_0)^{1/3}$ により定まる。ここに m は分子1個の質量である。

$t=0$ における静止平衡状態は、平衡系の解析で行われるように次のように準備される。まず $3N$ 個の分子を基本セル内に格子状に配列し、これらに温度 T_0 の静止 Maxwell 分布に従う速度を与える。これを初期状態として2.2項で述べる方法により分子系の時間発展を追う。その際基本セルの6つの面すべてに周期境界条件を課す。系の温度は、2.3項で述べる温度補正により常に T_0 に保たれる。分子の運動の追跡と同時に、セル内の分子1個あたりのポテンシャルエネルギーの時間発展を調べる。この値ははじめ減少するが、その後一定値を中心としたゆらぎを示し、系は平衡状態に至る。このようにして得られた平衡状態におけるある時刻の各分子の位置、及び速度のデータを $t=0$ における初期条件として採用する。なお後に述べるように、解析にあたってはいくつかのアンサンブルを考える。これらに対する初期条件としては、上の解析で得られた平衡状態において、互いに相関が無視できるほど隔たった時刻のデータを採用する。

2.2 運動方程式の積分 時刻 t における分子の位置、及び速度をそれぞれ $\mathbf{r}_i(t)$, $\mathbf{c}_i(t)$ ($i=1, 2, \dots, 3N$) で表す。系の時間発展の解析には、以下に示す修正ベルレ法と呼ばれる差分スキームを用いた⁽⁹⁾。

$$\mathbf{r}_i(t + \Delta t) = \mathbf{r}_i(t) + \Delta t \mathbf{c}_i(t) + \frac{(\Delta t)^2}{2m} \mathbf{F}_i(t), \quad (1)$$

$$\mathbf{c}_i(t + \Delta t) = \mathbf{c}_i(t) + \frac{\Delta t}{2m} [\mathbf{F}_i(t + \Delta t) + \mathbf{F}_i(t)]. \quad (2)$$

$\mathbf{F}_i$ は i 番目の分子に働く力で、同時刻における分子の位置 $\mathbf{r}_i = (x_i, y_i, z_i)$ から次式で計算される。

$$\mathbf{F}_i = - \sum_{j(\neq i)} \frac{\partial \phi(\mathbf{r}_{ij})}{\partial \mathbf{r}_i}. \quad (3)$$

ここで、

$$r_{ij} = \sqrt{(x_i - x_j)^2 + (y_i - y_j)^2 + (z_i - z_j)^2},$$

$$\frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_i} = e_x \frac{\partial}{\partial x_i} + e_y \frac{\partial}{\partial y_i} + e_z \frac{\partial}{\partial z_i},$$

e_x 等は基準軸方向の単位ベクトルである。また $\phi(r)$ は分子間ポテンシャルで、レナード-ジョンス型の場合、

$$\phi(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right], \quad (4)$$

と表される。ここで、 ϵ はポテンシャルの井戸の深さに、 σ は分子の大きさに対応する定数である。解析では、式(4)のポテンシャルを $r=3\sigma$ でカットオフする。従って、式(3)の総和は、基本セルを取り囲むイメージセル内の分子も含めて、 $r_{ij} < 3\sigma$ を満たすすべての分子（自分自身は除く）についてとる。

以上の方法は、分子が2つの相のどちらにあっても等しく用いられる。以下、二相を区別することなく取り扱うため、基本セルの左右の気相領域を含めた柱状部分を基本領域とし、4つの柱面に対し周期境界条件を課して考える。

2.3 系の状態の制御 前項までに述べた方法で、沸点の温度、及び密度に対する平衡状態から出発して、 $N=1000$ の系に対して実際に解析を行ってみると、蒸発が進行する一方で、液体層は真空中で安定に存在できず、層全体が左右に振動しながら移動する現象が観察された。これは、液体層自身が内部力を持つことに加えて、蒸発分子が蒸発の際液体層に与える力が無視できず、それが左右の界面で異なることによるものである。今この現象に興味があるのではないので、これを抑制するため、分子レベルで原点（基本セルの中心）に対する点対称性を課した。これは $t=0$ における平衡状態の準備を始める際、まず $z > 0$ の領域に $3N/2$ 個の分子を格子状に配列して初期速度を与え、次にこの各々に対して原点について点対称の

位置に残りの分子を配置し、これらの分子には、原点について対称位置にある分子の初期速度を反転させたものを与えておくことで満足される。実際の解析においては、半空間において $3N/2$ 個の分子の時間発展を調べていけば十分である。以下 $z > 0$ を解析の対象とする。

このようにして得られた平衡状態から解析を始めると、液体層は真空中に解放された直後は z 軸方向の膨張、収縮をしばらく繰り返すが、それがおさまると新たな温度、密度を持つ液体層からの蒸発が進行する。ところが、液体層の温度を調べると、この値はゆらぎを伴いながら徐々に減少していく。この失われていく分子の熱運動エネルギーは、潜熱として蒸発分子によって奪われていくものであり、温度が下がるにつれ蒸発頻度は減少し、最後には蒸発が停止してしまう。この過程で蒸発する分子の総数は、巨視的物理量の空間分布の解析に十分ではなく、また液体層の温度が一定していないため、気体論の境界条件から得られる結果との比較にも適さない。そこで液体層の温度を一定に保つため、分子速度 c_i が更新されるたびに、それらに共通の因子

$$\sqrt{\frac{T_0}{T}}, \quad (T = \frac{m \langle c_i^2 \rangle}{3k}), \quad (5)$$

をかけて補正を施した⁽⁹⁾。ここに k はボルツマン定数である。補正の対象になるのは液体層内の分子で、具体的には 2.4 項で導入するサンプリングセルのうち、そのセル内の分子数密度が $\frac{1}{10}(\rho_0/m)$ 以上であるセル内の分子とした。式 (5) の $\langle \cdot \rangle$ は 1 分子あたりの平均値を示すものであるが、この平均は補正の対象となる分子に対してとられる。なお、2.1 項で述べた温度補正の場合は、基本セル内のすべての分子が補正の対象となる。

2.4 計算条件及び物理量の解析 前項で述べた補正を行いながら、沸点の温度、密度の平衡状態に準備したアルゴンの液体層の、真空下での蒸発現象を解析した。アルゴンに関する諸量は以下の値を用いた。

$$\epsilon/k = 119.8\text{K}, \quad k = 1.38066 \times 10^{-23}\text{JK}^{-1}$$

$$\sigma = 3.405 \times 10^{-10}\text{m}$$

(以上、文献 10 より)

$$m = 6.63 \times 10^{-26}\text{kg}$$

$$\text{沸点温度} = 87.45\text{K} = T_0$$

$$\text{沸点下の液体の密度} = 1.402 \times 10^3\text{kgm}^{-3} = \rho_0$$

(以上、文献 11 より)

また、 $N = 1000$, $\Delta t = 10^{-2}\sigma(48\epsilon/m)^{-1/2}\text{sec}$ ($\approx 3.11 \times 10^{-15}\text{sec}$) とした。以上の条件から $L = 3.62 \times 10^{-9}\text{m}$ となる。なお、 $z = 61L/6$ の面を越えていった分子は解析の対象外とした。また周期の影響を見るため、基本セルを $2L \times 2L \times 3L$ に採り、 $N = 4000$ とした解析も

一部行った。

あらかじめ平衡状態に準備された液体層は、温度補正を行った場合も、真空中にさらされた直後にしばらく膨張、収縮を繰り返すが、それはやがておさまる。後に示す結果から分かるように、初期の状態よりやや膨張するが、層内部は新たな静止平衡状態に維持され、温度 T_0 の液体層からの蒸発現象が分子レベルで実現される。本報では、分子の位置、速度のデータから、界面を横切ったの分子数密度、分子 1 個あたりの平均速度（流速）、及び分子 1 個あたりの運動エネルギーの空間分布を解析した。また同時に、蒸発していく分子の数流束角分布を解析した。

物理量の空間分布は、基本領域を界面に平行な面でスライスして分割されるサンプリングセルの中でのアンサンブル平均に、時間平均を併用して求めた。サンプリングセルの数は全部で 28 で、 k_c 番目のセルは、

$$\frac{L}{6}(k_c - 1) \leq z < \frac{L}{6}k_c \quad (k_c = 1, 2, \dots, 12),$$

$$\frac{L}{2}(k_c - 9) \leq z < \frac{L}{2}(k_c - 8) \quad (k_c = 13, 14, \dots, 28),$$

で表される。 10^3 タイムステップおきに、セルごとに分子数、及び各分子の速度を記録して行く。以下、記録時間間隔を $\Delta't$ で表す ($\Delta't = 10^3\Delta t$)。アンサンブル数は $N_e = 10$ で、時間については $10^3\Delta't$ の時間幅にわたってのデータ（データ数 $N_t = 1001$ ）を平均した。すなわち、あるセル（体積 V ）において、時刻 $l \times 10^3\Delta't$ ($l = 1, 2, \dots$) の物理量は、 $l_e = (l - 0.5) \times 10^3$, $l_f = (l + 0.5) \times 10^3$ として、時刻 $l_e\Delta't$ での l_e 番目のアンサンブルにおける分子数 $N^* = N^{(l_e, l_e)}$ 、それらの分子速度 $c_i^* = c_i^{(l_e, l_e)}$ ($i = 1, 2, \dots, N^*$)、サンプル分子総数 $N^{**} = \sum_{l_e=1}^{N_t} \sum_{l_f=l_e}^{l_f} N^*$ から以下の式で計算される。

分子数密度：

$$n = \frac{1}{N_e N_t V} \sum_{l_e=1}^{N_e} \sum_{l_f=l_e}^{l_f} N^*, \quad (6)$$

分子 1 個あたりの平均速度（流速）：

$$v_z = \frac{1}{N^{**}} \sum_{l_e=1}^{N_e} \sum_{l_f=l_e}^{l_f} \sum_{i=1}^{N^*} (c_i^* \cdot e_z), \quad (7)$$

分子 1 個あたりの平均運動エネルギー：

$$v^2 = \frac{1}{N^{**}} \sum_{l_e=1}^{N_e} \sum_{l_f=l_e}^{l_f} \sum_{i=1}^{N^*} (c_i^* \cdot c_i^*). \quad (8)$$

蒸発分子の数流束角分布は、界面に平行に測定面を設け、分子がそこを通過する際の速度の向きの統計量をとるこ

とにより求めた。液体層の状態が安定している時に蒸発した分子として、 $t = 0.5 \times 10^6 \Delta t$ から $3.5 \times 10^6 \Delta t$ の間に通過した分子を対象とした。また4つのアンサンブルにおけるデータを合算した。測定面は5つで、 k_p 番目の面は、

$$z = (12k_p + 1)L/6 \quad (k_p = 1, 2, \dots, 5),$$

で表される。 z 軸を極軸として測った天頂角を θ で表し、 $\theta_0 = 0^\circ, \theta_1 = \Delta\theta, \theta_2 = 2\Delta\theta, \dots, \theta_n = n\Delta\theta = 90^\circ$ とすると、ある測定面での数流束角分布 $f(\theta)$ は、この面を θ_{i-1} と θ_i の間の方向へ運動しながら通過する分子数を N_i 、この間の立体角を $\Delta\omega_i$ として

$$f(\theta)\Delta\omega_i = \frac{N_i}{\sum_{i=1}^n N_i}, \quad (9)$$

から求められる。なお $\Delta\omega_i = 2\pi(\cos\theta_{i-1} - \cos\theta_i)$ である。

3. 結果と考察

3.1 物理量の空間分布 巨視的物理量の空間分布に対する解析結果を図2に示す。図には、時刻 $t = l \times 10^6 \Delta t$ ($l = 1, 2, 3$) における結果を示した。 $t = 0$ における界面の位置は $2z/L = 3.0$ である。結果においては、空間分布は時間の経過と共に界面が左へ移動するだけで、その形状は変化していない。後に示すように、界面の移動速度は、温度 T_0 の時の分子の平均熱速度の約1000分の1である。以上のことから、本報の取り扱いが、一様状態にある液体層からの定常な蒸発過程を実現していることがわかる。

蒸発が始まると液体層の数密度はやや減少する ($nL^3 = 1000 \rightarrow 954$) が、蒸発の起こっている間は一定に保たれる。真空中での蒸発においても、平衡系の場合⁽⁸⁾と同様、2つの相の間に密度の分布が連続的に変化する薄い層（以下、密度遷移層と呼ぶ）が現れ、気体論の境界条件が与えられるような明確な平面は存在しない。

流速は、密度遷移層を含めた液体層の内部でゼロで、密度遷移層が終わるあたりで急激に増大するが、傾きはすぐに小さくなり、その後はほぼ一定の傾きを保って緩やかに増大する。蒸発分子は、気相に飛び出した後しばらくは液体層内の分子と相互に作用を及ぼしあっており、液体層から引力を受ける。従って液体層との相互作用が小さい領域（本解析ではカットオフポテンシャルを用いており、液体層から 3σ 程度までの領域）では、流れは減速される。以下、この領域を流速遷移層と呼ぶ。この相互作用は、気体論に基づく解析においては考慮されない。液体層から遠ざかると蒸発分子間の相互作用が支配的になり、

(a) $t = 1 \times 10^6 \Delta t$

(b) $t = 2 \times 10^6 \Delta t$

(c) $t = 3 \times 10^6 \Delta t$

図2 物理量の空間分布（基本セル： $L \times L \times 3L$, $N_e = 10$ ）。

これは結果として流速の増大をもたらしている。気相部分の蒸発分子の振る舞いについては角分布の結果とあわせて考察する。

(a) $t = 1 \times 10^6 \Delta t$ 図3 物理量の空間分布 (基本セル: $L \times L \times 3L$, $N_e = 1$) .

図2に現れる2つの遷移層が、サンプリング時間中の界面移動だけによるのではないことは、サンプリング時間内に蒸発した分子数から見積もられる界面の移動距離と、遷移層の厚さを比較すればわかる。これをより正確に見るために、ある1つのアンサンブルから時間平均だけをとった結果を図3に示す。この時間内に $k_p = 4$ の面を通過した分子数は260個で、これから見積もられる界面の移動距離は $L/4$ 程度である。図に現れている遷移層の厚さは、いずれもこれより厚い。なお、このときの界面の移動速度は、約 0.29m/sec となる。

平均運動エネルギーは、液体層の内部ではほぼ一定に保たれるが、密度遷移層にかけてわずかに減少する傾向がある。密度遷移層の終わる(流速遷移層が始まる)あたりで、運動エネルギーはさらに減少するが、その後緩やかに増大する。分子が真空中まで蒸発するためには、液体層からの引力に打ち勝って流速遷移層を突破することが必要で、そのためには十分に z 軸方向に加速されなければならない。この加速は、分子間の斥力によって生み出されるものであり、分子数密度の高い領域の方が起こりやすいと考えられる。結果から判断すると、密度遷移層の終わるあたりの分子の運動は液体層の内部に比べて平均として緩慢で、大部分は他の分子とゆるやかに相互作用を及ぼしあいながら表面を維持しているものと思われる。

周期の影響を見るため、周期を $2L$ にした解析結果を図4に示す。アンサンブルの数 $N_e = 1$ である。周期 L に対する同時刻の結果と比較すると、周期の大きさの影響がほとんど現れていないことがわかる。

温度 T_0 の静止界面から蒸発が起きているとして、界面での流速、及び平均運動エネルギーを気体論の境界条件

(a) $t = 1 \times 10^6 \Delta t$ 図4 物理量の空間分布 (基本セル: $2L \times 2L \times 3L$, $N_e = 1$) .

に基づいて解析すると、

$$v_z' = \sqrt{\frac{\pi k T_0}{2m}}, \quad v^{2'} = \frac{4kT_0}{m}, \quad (10)$$

となり、本報での計算条件と同じ数値を用いると、

$$v_z'(48\epsilon/m)^{-1/2} = 0.155, \quad v^{2'}(48\epsilon/m)^{-1} = 0.061,$$

となる。図2に示す結果においては、気相部分の最も値の大きいところでも、流速で約15%、平均運動エネルギーで約25%これらより小さい。

3.2 蒸発分子の数流束角分布 次に、蒸発分子の数流束角分布に対する解析結果を図5に示す。図にはMaxwell分布に対応する結果、

$$f_1(\theta) = \frac{1}{\pi} \cos \theta, \quad (11)$$

を破線で示してある。これから、界面に近いところでは、分子はMaxwell分布にほぼ近い分布で蒸発していると推測される。しかしこの角分布は、界面から遠ざかるに従い急速に変形し、界面の法線方向により多くの分子が飛んでいくことがわかる。界面から十分離れたと、角分布はほぼ一定の形に落ちつくが、これはMaxwell分布と大きく異なるものである。

図4に対応する、周期が倍の解析で得られた結果を図6に示す。 $t = 0.5 \times 10^6 \Delta t$ から $1.5 \times 10^6 \Delta t$ の間に通過した分子を対象とした。周期の大きさの影響は、角分布に対しても特に認められない。(図5と比較すると、界面に最も近いところ($k_p = 1$)で分布の様子が異なっているように見えるが、これは次のような事情により統計的なゆらぎによるものと判断できる。界面の法線方向に通過する

分子をとらえる立体角 $\Delta\omega_i$ は、接線方向のそれに比べてはるかに小さい。したがって、通過分子数 N_i の、真の数流束分布を与える値からのずれが、数流束分布 $f(\theta)$ に与える影響は、法線方向でより大きくなる（式 (9) 参照）。図 5 の場合に比べて、図 6 で用いたデータ数は少なく、真の分布に対するばらつきが大きい。図 5 の $k_p = 1$ の場合でも、1つのアンサンブルからの結果では、鉛直方向に近いところで分布はばらつく。）

気相部分の蒸発分子の平均的な振る舞いについては次のように考察される。界面に近いところでは分子は Maxwell 分布にほぼ近い分布で蒸発していくが、界面の法線方向に飛んでいく分子に比べて、接線方向に飛んでいくものは、後から蒸発してきた分子との間で強く相互作用を及ぼしあう機会が多く、運動方向が変化しやすい。気相中においても、分子が界面と平行に飛び続けることは難しく、角分布は気相内で相互作用を及ぼしあっているうちに法線方向にコリメートされた分布に落ちつく。コリメートされるに従い、強い斥力を及ぼしあうような相互作用は減っていく。従って、エネルギーがポテンシャルエネルギーとして蓄えられる状態が、平均として界面に近い方で多く発生

し、遠ざかるに従いそれは運動エネルギーに移行していると考えられる。実際解析結果によれば、運動エネルギーは界面から遠ざかるに従ってわずかながら増加している。界面から遠ざかることによって分子の持つ運動エネルギーが平均として増し、同時に運動方向はコリメートされるので、この間流速は増大する。

図 5 及び 6 の (e) には $\cos^2\theta$ 、及び $\cos^3\theta$ の形の分布

$$f_2(\theta) = \frac{3}{2\pi} \cos^2\theta, \quad f_3(\theta) = \frac{2}{\pi} \cos^3\theta, \quad (12)$$

をあわせて示した。得られた結果はこの 2つの分布の中間にある。界面からわずか数 $100\text{\AA}$ のあたりで1つの角分布に到ることは、モンテカルロ法などで蒸着装置内の物理現象を解析する際の界面での境界条件として、この分布を与えるのがより妥当であることを示唆している。

3.3 蒸発量 最後に、蒸発量について簡単に吟味する。 t_s 時間に、ある測定面を通過する分子数を N_s とすると、単位面積からの、単位時間あたりの蒸発量 Γ は、

$$\Gamma = \frac{mN_s}{t_s L^2}, \quad (13)$$

図 5 蒸発分子の数流束角分布（基本セル： $L \times L \times 3L$, $N_e = 4$ ）. 測定面 $z = (12k_p + 1)L/6$.

○：解析結果，---： $f_1(\theta) = \frac{1}{\pi} \cos \theta$ (Maxwell 分布)，++： $f_2(\theta) = \frac{3}{2\pi} \cos^2 \theta$ ，
###： $f_3(\theta) = \frac{2}{\pi} \cos^3 \theta$.

図 6 蒸発分子の数流束角分布（基本セル： $2L \times 2L \times 3L$, $N_e = 1$ ）.

で計算される。10⁶ タイムステップの間に $k_p = 4$ の面を通過する分子数の平均は約 270 個であり、これから、

$$\Gamma = 0.439 \times 10^3 \text{ kg/m}^2 \text{ sec},$$

となる。一方、気体論の境界条件に従えば、蒸発量 Γ' は、

$$\Gamma' = \rho_g \sqrt{\frac{kT_0}{2\pi m}}, \quad (14)$$

で計算される。ここに ρ_g は、温度 T_0 に対する飽和蒸気密度で、アルゴンの場合、平衡する液相の密度 ρ_l との間に、次式が良い精度で成り立つことが知られている⁽¹²⁾。

$$\frac{\rho_l + \rho_g}{2} = 209.56 - 2.6235(T_0 - 273.15). \quad (15)$$

ρ_l を蒸発が進行中の液体層の密度 ($nL^3 = 954$) から見積もると $\rho_l = 1.338 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$ となり、これから $\rho_g = 0.055 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$ と計算される。従って、

$$\Gamma' = 2.962 \times 10^3 \text{ kg/m}^2 \text{ sec},$$

となる。本報の結果は、気体論の境界条件から得られる値より 1 桁小さい。なお ρ_g の値に対応する数密度は $nL^3 = 39$ となるが、液体層上にこの値を持つ飽和蒸気の層は認められない。

本解析では、蒸発速度、蒸発量ともに気体論の境界条件に基づく結果より小さい値が得られた。しかし、これを直ちに気体論に基づく結果との差とみなすことはできない。蒸発しようとする分子は他よりも大きな運動エネルギーを持っており、このとき液体層の温度は、 T_0 より高いほうに揺らいでいる場合が多いと考えられる。従って 2.3 項で述べた温度補正は、蒸発分子の運動エネルギーを減らす方向に作用していると考えられる。また、液体層の密度は実測値 ρ_0 より小さく、この原因として、液体層の厚みが十分でないこと、引力をカットオフしていることなどが考えられる。これらの影響を見るためには、さらに計算方法を工夫していくが必要になる。

4. 結 論

真空中での蒸発現象の分子動力学法による解析を行い、気液界面の構造を明らかにした。また気体論の境界条件に基づく結果との比較を行った。ここでは以下の結論を得た。

(1) 真空中での蒸発においても、気液相間に密度の遷移層が現れ、密度は界面を横切って連続的に変化する。さらにこの密度遷移層の外側には、流速遷移層と呼ぶべき別の薄い層が存在し、ここでは流速が連続的に、急激に変化する。この遷移層内の蒸発分子は、液体層内の分子と相互作用を及ぼしあっている。

(2) 分子が蒸発するためには、流速遷移層を通過し得るだけ分子が加速されねばならず、これは液体層表面よりも、内部の密度の高い領域で起こりやすいと考えられる。液体層表面の分子はゆるやかに運動し、表面を維持していると考えられる。

(3) 蒸発分子の界面での角分布は Maxwell 分布に近いと考えられる。しかし界面の上方で急速に分布が変化して、界面の法線方向に蒸発していく分子の割合が増す。これは気相中での、蒸発分子間の相互作用によるものである。

(4) 角分布は、界面からわずか数 100Å 離れたあたりで 1 つの分布に到った。このことは、モンテカルロ法などで蒸着装置内の物理現象を解析する際の界面での境界条件として、この分布を与えるのがより妥当であることを示唆している。

本研究の一部は、平成 5 年度文部省科学研究費補助金(奨励研究 (A), No. 05855024) の援助によるものである。

文 献

- (1) 例えば, Beylich, A. E. (ed.), Proc. 17th Intern. Symp. Rarefied Gas Dynamics, (1991), VCH.
- (2) 渡部安雄, 南部健一, 機論, 54-498, (1988), 459.
- (3) Watanabe, Y., Nanbu, K. and Igarashi, S., Rarefied Gas Dynamics: Physical Phenomena, (1989), 403, AIAA.
- (4) 麻蒔立男, 薄膜作成の基礎, 第 2 版, (1984), 11, 日刊工業新聞社.
- (5) Rahman, A., Phys. Rev. 136, (1964), A405.
- (6) Verlet, L., Phys. Rev. 159, (1967), 98; *ibid.* 165, (1968), 201.
- (7) Hansen, J. P. and Verlet, L., Phys. Rev. 184, (1969), 151.
- (8) Rao, M. and Levesque, D., J. Chem. Phys. 65, (1976), 3233.
- (9) 上田 顯, コンピュータシミュレーション, (1990), 28, 35, 朝倉書店.
- (10) Hirschfelder, J. O., Curtiss, C. F. and Bird, R. B., Molecular Theory of Gases and Liquids, (1954), 1110, John Wiley & Sons.
- (11) 日本化学会編, 化学便覧基礎編 I, 改訂 2 版, (1975), 56, 丸善.
- (12) 戸田盛和, 松田博嗣, 樋渡保秋, 和達三樹, 液体の構造と性質, (1976), 18, 岩波書店.