気液界面における物質伝達機構の分子動力学的研究*

(凝縮・蒸発係数に及ぼす並進エネルギーの影響)

鶴田 隆治^{*1}, 田中 弘之^{*2}
玉島 薫^{*3}, 増岡 隆士^{*1}

Molecular Dynamics Study on Interphase Mass Transfer

between Liquid and Vapor Phases

(Effects of Translational Energy on Condensation and Evaporation Coefficients)

Takaharu TSURUTA, Hiroyuki TANAKA,
Kaoru TAMASHIMA and Takashi MASUOKA

Molecular dynamics simulations have been conducted for a monatomic-molecule system in order to understand the effects of translational motion on condensation and evaporation. The condensation probability of an argon molecule was examined by injecting a test molecule into the liquid system with a different translational energy. For evaporated and reflected molecules, velocity distributions in the vicinity of the liquid surface were measured and compared with the Maxwellian distribution. The results show that both condensation and evaporation coefficients depend on the normal component of translational energy. The condensation coefficient increases with an increase in incident energy because it can penetrate the liquid surface. Likewise, the evaporation coefficient increases with translational energy because of its increasing ability to escape from the liquid surface. It was also found that the velocity distributions of evaporated and reflected molecules should be expressed using the condensation/evaporation coefficient.

Key Words: Condensation, Evaporation, Mass Transfer, Thermophysical Property, Interphase Mass Transfer, Condensation Coefficient, Evaporation Coefficient, Molecular Dynamics, Translational Energy

1. はじめに

凝縮や蒸発現象における気液界面での物質伝達機構は、界面近傍の蒸気相中に設定した面をそれぞれの相方向から通過する分子数の差として記述され、気体分子運動論に基づいた先駆的 Schrage の理論⁽¹⁾、これを修正した Labuntsov の式⁽²⁾が知られている。その特徴は、界面での凝縮・反射特性を示す凝縮係数と、蒸気相へ向かう分子への蒸発分子の寄与を示す蒸発係数の二つの係数を界面情報として導入している点にある。もっとも、平衡系ではこれら二つの係数は等しくあるべきことから、非平衡度の小さい場合に対しても同一の値がとられ、凝縮係数で代表されるのが一般的となっている⁽³⁾。

この凝縮係数の値を決定しようとする研究が、近年、実験^{(4)~(7)}と理論^{(8)~(12)}の両面から進められている。このうち、藤川らのグループは、衝撃波管を利用した実験⁽⁵⁾⁽⁶⁾と遷移状態説に基づく考察⁽⁸⁾から、多原子分子の凝縮係数は液体状態での回転運動の束縛のために

1より有意に小さくなることを示している。またその一方で、松本らの分子動力学法による解析^{(9)~(11)}との比較を行い、会合性液体の自己凝縮の確率は90%程度に高いものの、凝縮分子が液面分子を追い出す粒子交換が顕著となるために凝縮係数が1より大きく低下し、この粒子交換の概念を導入すると衝撃波管による測定値とよく一致すると報告している⁽¹²⁾。

しかしながら、気体分子運動論に基づく界面物質伝達率と凝縮係数との関連を考える限り、著者らは凝縮係数には粒子交換を含めた正味の凝縮割合といった概念は含まれず、純粹に凝縮するか反射するかの情報を示すものであると解釈している。正味の凝縮量は、凝縮と蒸発分子との差をもって物質伝達式で記述されており、したがって物質伝達率の実験値から推定される凝縮係数と粒子交換を考慮した凝縮係数とを直接的に比較することはできないように思われる。

むしろ、凝縮係数の実験値と分子動力学法による結果との整合性を考える場合に、気体分子運動論に適用されてきた境界条件の妥当性を検証しておくことが重要と考える。具体的には、凝縮係数(確率)は液面に飛び込む分子の運動状態によらず一定値をとるのか、また、液面からの蒸発分子の速度分布は実際に Maxwell 分布に従っているのかといった基本的事項の検

* 原稿受付 1996年9月24日。

^{*1} 正員、九州工業大学工学部 (〒804 北九州市戸畑区仙水町1-1)。

^{*2} 正員、九州工業大学大学院。

^{*3} 元：九州工業大学大学院 [現：三菱自動車工業(株)]。

証が必要と思われる。

そこで本研究では、気体分子運動論がおもに対象としてきた単原子分子について、気液界面での凝縮・反射特性と液面からの蒸発分子の速度分布を分子動力学法によって解析し、気体分子運動論で適用すべき境界条件を明確にすることを目的としている。前半では、液面に入射する分子の並進エネルギーを変えた投入シミュレーションを行い、凝縮と反射の情報を得ることによって凝縮係数の本来の意味である凝縮確率を求め、並進エネルギーの影響を検討する。その後、蒸発分子の速度分布解析を行って蒸発係数の値を検討するとともに、蒸発および反射分子の速度分布関数と蒸発係数との関連性について考察する。

おもな記号

E : エネルギー (ボルツマン定数で除した値) K

F : 速度分布関数

k : ボルツマン定数 J/K

m : 分子の質量 kg

N : 分子数

r : 分子間の中心距離 m

T : 温度 K

V : 速度 m/s

x, y, z : 座標 m or Å

α_c : 凝縮係数

α_e : 蒸発係数

θ : 入射角 °

添 字

in: 入射

out: 反射あるいは流出

2. シミュレーションの方法

2.1 液膜の形成 気液界面に関する正確な情報を得るために、十分な実績を有する松本ら^{(9)~(11)}の方法を採用した。形成した液膜のスナップショットを図1に示す。シミュレーションの対象となる基本セルの形状は、約 $32.4 \times 32.4 \times 97.3$ Å の直方体で、すべての面に対して周期境界条件を用いており、その中心高さ位置に $x-y$ 方向に無限に広がる平衡系液膜が形成されていることになる。使用分子は864個のアルゴン分子であり、分子間ポテンシャルは以下の Lennard-Jones モデルで与えられる。

$$\phi(r) = 4\epsilon \left\{ \left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right\} \quad (1)$$

ここで、 r は2分子間の中心距離であり、ポテンシャルパラメータは $\epsilon = 119.5$ K および $\sigma = 3.405$ Å である。なお、計算の時間ステップは5 fs、力の切断距離

は 3.5σ としている。

本研究で対象とする液膜は、平均温度が84, 90 K および 102 K の3種類であり、図2にそれぞれの z 軸方向密度分布とポテンシャル分布を、平衡状態にある150 ps あるいは 200 ps の間の時間平均値について示す。中央部の液体層の密度は、84, 90, 102 K に対し、それぞれ約 1.35, 1.33, 1.25 g/cm³ となっており、実際の値に近くなっている。なお、102 K の液膜系に見られる分布のずれは、計算過程で系の重心補正を行っていないために生じたものであり、液膜が下方へずれたことによる。また、これらの平衡液膜系においては ± 5 K の温度変動が観察されている。

2.2 投入シミュレーションの方法 気液界面に入射する蒸気分子の動力学的状态と凝縮確率との関係を調べるため、平衡液膜系にテスト分子を投入し、そ

Fig. 1 System snapshots at 84 K, 90 K and 102 K

Fig. 2 Density and potential profiles along z -axis

の運動を追跡することによって界面分子との相互作用に関する情報を得ることにした。テスト分子の投入は、液膜上下のそれぞれの界面に対し、投入速度と液面に対する入射角を設定し、この設定値に対して合計約 100 回の投入を試行することによって行った。入射角 θ の設定値は、液面法線方向(z 軸)から 0, 30, 60° である。なお、投入方法の詳細は文献(13)に報告されている。

3. 凝縮・反射情報と凝縮係数

3.1 分子の軌跡とエネルギー推移 投入分子の軌跡(z 座標値)と各種エネルギーの時間推移を、凝縮と反射の場合の代表例として図 3 に示す。いずれの結果も液膜温度が 102 K の場合であるが、他の温度の場合にもほぼ同様の挙動を示していた。ハッチングを施した領域は、図 2 に示した時間平均の密度分布において明らかに蒸気相の密度と異なる値をとる部分であり、この論文では界面層と呼ぶことにする。すなわち、図 2 より $z=60\sim 78$ Å にある液膜上方の界面層を示している。

投入分子は、液膜系分子と衝突するまではほぼ一定

のエネルギー状態に保たれるが、界面層に接近するにつれて界面層の分子から受けるポテンシャルエネルギーに応じた運動エネルギーの増加が見られ、液膜系分子との個々の衝突の瞬間にポテンシャルエネルギーは極大値を示す。凝縮する場合には、図 3(a)に見られるように界面層内部に侵入し、液膜系分子との複数回の衝突を繰返しながら液膜の平均エネルギーレベルになっている。一方、液膜系分子との衝突によって反射される場合には、図 3(b), (c)に示すように界面表層部で反射しており、衝突回数が少ないのが特徴である。また、図 3(b)のように、いったん凝縮の方向に向かったものが後続の衝突によってエネルギーをもらい、液膜から受けるポテンシャル力を振り切って蒸気相中へ飛び出す場合も観察されている。なお、図 3(d)では界面層外の領域で反射しているが、気液界面を明確に定義することが難しいことから、この場合も反射のケースとして数えることにした。当然、温度の低い系ではこの反射形態は少なくなっている。

3.2 凝縮係数 この論文では、凝縮係数の定義「界面に飛び込む蒸気分子のうちで実際に液面で捕らえられて凝縮するものの割合」に従い、各投入条件ご

(a) Case of condensation

(b) Case of reflection after several collisions

(c) Case of reflection by one collision

(d) Case of reflection by collisions at outer surface

Fig. 3 Typical time histories of incident test molecules in 102 K system
(Initial incident energy: $E_{in}=300$ K, Incident angle: $\theta=0$ degree)

Fig. 4 Condensation coefficient as a function of normal component of incident energy

との凝縮確率を凝縮係数として求め、分子の並進運動の影響を評価している。その結果を、初期投入エネルギーの界面鉛直方向成分について整理し、図4に示す。液面温度が84 Kの場合には凝縮係数の値は大きく、ほぼ0.9以上の値をとるが、温度上昇とともに凝縮係数は小さくなり、温度が102 Kの液膜ではおよそ0.65~0.95の値に低下している。また、凝縮係数は入射エネルギーの界面鉛直成分の関数となっていることがわかり、そのエネルギー成分が小さくなるほど凝縮係数も小さくなっている。前節の凝縮挙動、ならびに界面温度の上昇によって凝縮係数が低下することを合わせて考えると、界面鉛直方向の並進エネルギーが十分に大きい場合には界面層の液体分子を押しのかけて内部に侵入しやすく、内部での複数回の衝突が可能となるために凝縮係数が大きくなると考えられる。逆に、並進エネルギーの小さい分子は界面表層部で反射されやすく、また温度が高くなって界面層分子のエネルギーが相対的に大きくなると反射される割合が増え、凝縮係数は低下するものと思われる。

凝縮係数が並進エネルギーの界面鉛直方向成分とともに大きくなり、界面温度が高くなると低下するという点を考慮し、さらに凝縮係数が分子間衝突といった確率的な要因を含んでいることから、反射の確率がボルツマン分布に従うと考え、凝縮係数の鉛直方向並進エネルギー成分と界面温度への依存性を次式で整理することを試みた。

$$\alpha_c = \alpha \left\{ 1 - \beta \exp \left(- \frac{E_{in,z}}{kT} \right) \right\} \dots \dots \dots (2)$$

ここに、 k はボルツマン定数であり、二つの定数 α と

Table 1 Parameters α and β in Eq. (2)

	α	β
84K	0.971	0.086
90K	0.935	0.220
102K	0.923	0.299

β には各液膜に対して表1に示す値が求められた。その結果が図4に実線で示されたものであり、シミュレーション結果を比較的よく表していることがわかる。このように凝縮係数が、単に系の温度・圧力等によって変わるというだけでなく、並進エネルギーの界面鉛直方向成分に依存するということは従来の報告にない新しい知見であり、後で述べるように、単に凝縮特性のみならず、界面近傍での蒸気分子の速度分布に関する詳細な情報を与えることになる。

3.3 反射分子のエネルギー変化 界面近傍における蒸気分子の分子運動論的挙動を理解するためには、界面で凝縮せず反射する分子の速度情報を知ることでもある。そこで、84 K と 102 K の液膜系について反射分子が失ったエネルギー量 $-\Delta E$ を、界面鉛直成分と水平成分に分けて図5に示す。なお、 ΔE は反射分子が計算セルを z 方向に飛び出すときのエネルギー E_{out} と初期投入エネルギー E_{in} との差から求めたエネルギー変化 $\Delta E = E_{out} - E_{in}$ であり、図5の負の領域は界面分子との衝突によってエネルギーを得た場合を意味している。初期投入エネルギーが大きい場合には、複数回の衝突を経るためにエネルギーの多くを失って飛び出しており、鉛直・水平の両成分とも反射の前後でエネルギーが保存される傾向は見られない。一方、初期投入エネルギーが小さい場合には界面分子からエネルギーをもらって飛び出す分子が多くなっている。それぞれのエネルギー損失は、図5の二つの鎖線が示すように、入射エネルギーの大半を失う場合を上限としてある一定の範囲内にあり、その範囲のエネルギー幅と反射時にエネルギーを得る分子が出現する入射エネルギーの値とはほぼ一致しており、液膜温度の高い102 Kの場合のほうが大きな値となっている。つまり、反射分子には液膜分子の影響が強く現れており、かなりの界面情報をもって反射されていると思われる。

確認のために、反射分子がエネルギーの適応係数が1の散乱反射を行うと仮定し、液膜温度に相当するMaxwell分布に従って反射されるとした場合のエネルギー変化の分布曲線を図5の中に示しておく。今回のシミュレーションでは反射のケースが少なく、分布

Fig. 5 Energy losses of reflected molecules at 84 K and 102 K surfaces

形を直接比較できるほどのサンプル数はないが、反射分子のエネルギー損失量の多くはこの分布曲線で示した範囲にあることがわかり、反射分子の多くは液膜界面の状態に適応して反射している可能性が高いと考えられる。なお、厳密には、後述するように z 方向成分に関して Maxwell 分布を凝縮係数で修正する必要があるが、これを行った場合のエネルギー分布は点線で示される程度であり、大きな差には至っていない。

4. 蒸発・反射分子の速度分布と蒸発係数

4.1 速度分布の解析法 蒸発係数は、「界面に近い面を界面から離れる方向に通過する分子のうち実際に液面から蒸発するものの割合」と定義されており、平衡系においては蒸発係数と凝縮係数とは等しい値をとるはずである。そこで、投入シミュレーションで示された凝縮係数の並進エネルギーへの依存性が蒸発係数にどのような形で現れるのかを、平衡系での蒸発分子と反射分子の速度分布を求めることにより、以下に検討する。

速度分布の解析のために、投入シミュレーションで用いた温度 102 K の平衡液膜系をさらに 1 000 000 ス

Fig. 6 Number of incoming and outgoing molecules during 5 000 ps in 102 K-system

テップ (5 000 ps) の間、全分子を温度調節せずに自由に運動させ、この間に気液界面にほぼ平行な八つの面を出入りする分子の数と速度を計測した。その結果を図 6 に示す。界面から離れる向きに各面を通過する分子数 N_{out} と界面方向に流入する分子数 N_{in} を示して

いるが、各面における流入・流出分子数がほぼ釣り合っており、平衡状態に近いことがわかる。また、下方の界面近傍に上方に比べ活発な動きのあることがうかがえる。

さて、界面から離れる分子数 N_{out} には、実際に液膜から蒸発した分子と界面での反射分子とが含まれる。そこで、蒸発分子と反射分子とを識別するため、界面に最も近い上下の二面 ($z=17.03 \text{ \AA}$ と $80.27 \text{ \AA}$) において、界面方向に流入した分子が投入シミュレーションと同じ 20 ps の時間内に再びこの面から流出する場合を反射とみなし、その数を図 6 のかっこ内に示した。残りを蒸発分子と考え、その数が右端に示されている。

4.2 蒸発分子の速度分布 界面に最も近い二面から流出する分子数を合算し、各速度成分ごとのヒストグラムとして図 7 に示す。ハッチング部が蒸発分子数を示し、その割合から蒸発係数の並進運動への依存性を知ることができる。界面に平行な x 方向および y 方向成分に関しては大きな特徴はないが、界面鉛直方向成分については速度の小さい領域に占める蒸発分子の割合が低く、速度とともにその割合は増加している。界面鉛直方向速度の大きい分子が蒸発しやすく、

速度の小さい領域では反射分子の割合が高いこととなる。

より定量的な検討を行うために、全流出分子と蒸発・反射分子の各速度分布関数を図 8 に示し、以下の Maxwell 分布と比較することにする。

$$F_i = \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{1/2} \exp \left(-\frac{mV_i^2}{2kT} \right), \quad (i=x \text{ or } y) \quad \dots\dots\dots (3)$$

$$F_z = \left(\frac{m}{kT} \right) V_z \exp \left(-\frac{mV_z^2}{2kT} \right) \quad \dots\dots\dots (4)$$

これによると、全流出分子については界面方向および界面鉛直方向とも Maxwell 分布にほぼ一致し、平衡系の速度分布が Maxwell 分布に従うことが確認される。一方、蒸発分子と反射分子に関しては、界面方向の速度分布においては Maxwell 分布にほぼ一致するものの、界面鉛直方向では明らかに Maxwell 分布からの系統的な差のあることがわかる。すなわち、蒸発分子では界面鉛直方向速度の大きいものは Maxwell 分布より高くなっており、反射分子では逆に界面鉛直方向速度の小さい領域の分布が高くなっている。この蒸発と反射分子の二つの特徴的な速度分布が重なって平衡系の Maxwell 分布を構成しているといえる。

4.3 蒸発係数と速度分布関数 蒸発係数と凝縮係数との関係、および蒸発・反射分子の速度分布関数と蒸発係数との関連を調べることにする。まず蒸発係数の定義に従い、界面に最も近い面から蒸気相中へ流出した分子のうち実際に液面から蒸発したものの割

Fig. 7 Histograms of outgoing molecules from periodic boundary in 102 K system

Fig. 8 Velocity-distribution functions of outgoing molecules in 102 K system

Fig. 9 Evaporation coefficient of argon at 102 K

合を求め、その値を界面鉛直方向の運動エネルギーの関数として整理した結果を図9に示す。サンプル数を多くする意味で上下両面を合せた結果と個々の面に対する結果とを示しているが、いくぶんかの差は見られるものの、蒸発係数も凝縮係数と同様、並進エネルギーの界面鉛直方向成分の関数であり、鉛直速度成分の大きい分子はほとんどが蒸発分子で、遅い速度領域ではおよそ6割程度にその割合が減少しているのがわかる。比較のために投入シミュレーションで求めた凝縮係数を実線で示すが、異なるシミュレーション法にもかかわらず蒸発係数と凝縮係数との差は小さく、平衡系における両者の一致が確認されたものと考えられる。

最後に、並進エネルギーの界面鉛直方向成分の関数として表された蒸発・凝縮係数と蒸発分子および反射分子の速度分布関数との関係について考察する。式(2)の関数形を蒸発係数にも適用すれば、蒸発分子と反射分子の界面鉛直方向の速度分布関数はMaxwell分布を修正することによって求められる。規格化の条件を用いれば、それぞれ以下の式となる。

$$F_{z,e} = \frac{1 - \beta \exp(-mV_z^2/(2kT))}{1 - \beta/2} \left(\frac{m}{kT} \right) \times V_z \exp\left(-\frac{mV_z^2}{2kT}\right) \dots\dots\dots (5)$$

$$F_{z,r} = \frac{1 - \alpha + \alpha\beta \exp(-mV_z^2/(2kT))}{1 - \alpha + \alpha\beta/2} \left(\frac{m}{kT} \right) \times V_z \exp\left(-\frac{mV_z^2}{2kT}\right) \dots\dots\dots (6)$$

この蒸発と反射分子に対する速度分布関数を示したものが図8(b)の破線と点線であり、蒸発係数(平衡系では凝縮係数)と速度分布関数とが密接に関連するものであることを強調したい。また、図5の反射分子のエネルギー変化に関して、式(6)の速度分布関数を使用した場合のエネルギー変化が図5の点線で示されているが、平衡系における結果と投入シミュレーションに

よる結果との差が小さいことからエネルギーの適応係数は1に近いと思われる。

以上をまとめるに、境界条件としての界面情報を伝える蒸発分子と反射分子に対し、蒸発・凝縮係数によって補正された速度分布関数を適用することが必要かつ可能であり、蒸気相側の分子運動論を展開する際の重要な情報になると考える。

5. 結 論

Lennard-Jones形の単原子分子であるアルゴンを対象に、気液界面での凝縮、蒸発および反射特性を分子動力学法を用いて解析し、凝縮・蒸発係数に及ぼす並進エネルギーの影響に関する以下の結論を得た。

(1) 凝縮係数は、入射分子のもつ並進エネルギーの界面鉛直成分に依存し、そのエネルギー成分が大きい分子ほど液体層内部に侵入しやすく、複数回の衝突を経て凝縮することができる。入射エネルギーの小さい分子は界面表層部で反射されやすく、また界面温度が高くなると反射の割合も高くなる。

(2) 蒸発係数も凝縮係数と同様に界面鉛直方向並進エネルギーの関数であり、そのエネルギー成分が大きい分子ほど蒸発しやすい。平衡系においては、界面近傍を離れる蒸気分子はMaxwellの速度分布に従うが、界面鉛直方向速度の大きい領域では蒸発分子が大半を占め、遅い速度領域では反射分子の割合が高い。

(3) 気液界面における反射は、エネルギーの適応係数が1の散乱反射に近い。したがって、蒸発および反射分子の速度分布関数は界面温度に対応するMaxwell分布で記述できるが、界面鉛直方向成分については蒸発係数による修正が必要である。

最後に、本研究は文部省科学研究費補助金[一般研究(C)(06650259, 08650267)]によって行ったことを記し、謝意を表する。

文 献

- (1) Schrage, R.W., *A Theoretical Study of Interphase Mass Transfer*, (1953), 32-43, Columbia Univ. Press.
- (2) Labuntzov, D. A., *High Temp.*, 5(1967), 579-647.
- (3) 例えば, Tanasawa, I., *Proc. 10th Int. Heat Transf. Conf.*, 1(1994), 297-296.
- (4) Tanaka, H. and Hatamiya, S., *Proc. 8th Int. Heat Transf. Conf.*, 4(1986), 1671-1676.
- (5) Fujikawa, S., ほか3名, *J. Fluid Mech.*, 183(1987), 293-324.
- (6) Maerefat, M., ほか3名, *Exp. Fluids*, 7(1989), 513-520.
- (7) Tsuruta, T., ほか2名, *Therm. Sci. Eng.*, 2-1(1994), 98-103.
- (8) Fujikawa, S. and Maerefat, M., *JSMF Int. J.*, 33-4(1990), 634-641.
- (9) Matsumoto, M. and Kataoka, Y., *J. Chem. Phys.*, 88-5

- (1988), 3233-3245.
- (10) Matsumoto, M. and Kataoka, Y., *J. Chem. Phys.*, **90** 4 (1989), 2398-2407.
- (11) Matsumoto, M., ほか 2 名, *Therm. Sci. Eng.*, **2**-1 (1994), 64-69.
- (12) 藤川重雄・ほか 3 名, *機論*, **61** 581, B (1995), 215-222.
- (13) Tsuruta, T., ほか 2 名, *Therm. Sci. Eng.*, **3**-3 (1995), 85-90.
-