熱力学的界面ジャンプ条件の考察*

米本幸弘^{*1}, 功刀資彰^{*2}Discussion on Thermodynamic
Jump Condition at Gas-Liquid InterfaceYukihiro YONEMOTO and Tomoaki KUNUGI^{*3}^{*3} Department of Nuclear Engineering, Kyoto University,
Yoshida, Sakyo-ku, Kyoto-shi, 606-8501 Japan

At a gas-liquid interface, there are many unknown physical and chemical phenomena related to thermodynamics, electromagnetics, hydrodynamics, and heat and mass transfer. Therefore, a modeling of gas-liquid interface is one of key issues of the numerical research on multiphase flow. In the previous our study, having assumed that the interface is a thin membrane and has a finite thickness, we have developed a new mathematical model of the gas-liquid interface based on thermodynamics and mathematical approach. In that study, we have derived the new equation of free energy based on the lattice gas model including influence of the electric double layer caused by a contamination. In this paper, by using that new interface model, we derive the jump condition at gas-liquid interface treated by thermodynamics. Finally, we compare this thermodynamic jump condition with the conventional one. As a result, we reveal that the conventional jump condition is true under the specific condition and the thermodynamic jump condition is the general formalism rather than the conventional one.

Key Words: Interfacial Phenomena, Multi-Phase Flow, Bubble, Liquid Droplet, Micro-Bubble

1. 結 言

気相と液相の境界である界面は、原子・分子レベルの微視的な観点では両相は連続しているが、巨視的な観点では物性値の不連続性を特徴としてモデル化される。

界面における物理量のジャンプは古くから研究されている^(1,2)。特に運動量に関するジャンプ条件は、力学的釣り合い条件から導出される。具体的には Stokes の定理, Gauss の発散定理及び微分幾何学等を用い、注目している系に検査体積を設けることで導出される。このとき、界面の曲がりにより生じる力は、Young-Laplace の式により関連付けられる。しかしながら、このような力学的な考察では、表面張力係数は実験値を用いること、そして曲率が界面においてどのよ

うに定義されているのかが不明のままである。現在の運動量に関する界面ジャンプ条件式は、上述のような考えを基礎に導出されているため、界面における詳細な物理・化学現象の議論、すなわち、界面における熱・物質移動や電気的な効果を考慮することができない。特に、界面に付着した汚れ物質による電荷は気泡の合一・分裂挙動と関連深いと考えられる⁽³⁾。

Yonemoto ら⁽⁴⁾は、Phase Field 理論⁽⁵⁾を基礎として、界面の汚れ物質により生じる電荷の影響を考慮したマクロおよびミクロスケールにおける界面モデルを構築し、新たなマルチスケール混相流体方程式を導出した。その際、界面は有限の厚みを持つと仮定し、界面内で自由エネルギーを定義した。

本研究では、界面ジャンプ条件式をマクロスケールにおける界面を特徴付ける指標と考え、Yonemoto らにより導出されたマルチスケール混相流体方程式を基礎として、熱力学的側面から検討した新たな界面ジャンプ条件式を導出する。そして、導出した熱力学的界面ジャンプ条件式と従来の力学的ジャンプ条件式を比較・検討することで界面現象を考察する。

* 原稿受付 2007 年 4 月 9 日。

^{*1} 京都大学大学院工学研究科原子核工学専攻(〒606-8501 京都市左京区吉田本町)。^{*2} 正員, 京都大学大学院工学研究科原子核工学専攻。

E-mail: kunugu@nucleng.kyoto-u.ac.jp

2. 主な記号

e	: 素電荷 [C]
F	: 自由エネルギー [J]
g	: 重力加速度 [m/s ²]
L	: 流体運動の代表長さ [m]
$\dot{m}_{g,l}$	: 気相 / 液相の物質移動変化 [kg/(m ² s)]
$\mathbf{n}_{g,l}$	: 気相 / 液相の法線ベクトル [-]
P	: 圧力 [N/m ²]
T	: 温度 [K]
t	: 時間 [sec]
$\mathbf{t}_{1,2}$	: 接線方向の単位ベクトル [-]
$\mathbf{u}$	: 速度 [m/s]
V_e	: 電位 [V]
z_i	: 価数 [-]
δ	: 界面の代表長さ [m]
$\kappa_{1,2}$	: 曲率 [1/m]
ρ	: 密度 [kg/m ³]
σ	: 表面張力係数 [N/m]
τ	: せん断力 [N/m ²]
ψ	: 秩序変数 [-]

3. 気液界面における界面ジャンプ条件

3・1 力学的界面ジャンプ条件 2つの連続媒質の境界面を扱う問題はきわめて狭い遷移層を挟む不連続問題である。

Fig. 1 Interfacial coordinates at gas-liquid interface

界面の曲率半径がこの層の厚さに比べて十分大きいとき、界面を挟む両側の媒質を、それぞれ気相 g 及び液相 l とすれば、図1に示すように2次元的な界面に働く力の釣り合いは界面座標を基準として以下の式で表すことができる。これは2次元的に簡略化された運動量に関する力学的界面ジャンプ条件である。

$$\dot{m}_g \mathbf{u}_g + \dot{m}_l \mathbf{u}_l - \left\{ (-P_g) \mathbf{n}_g + \tau_g \cdot \mathbf{n}_g \right\} - \left\{ (-P_l) \mathbf{n}_l + \tau_l \cdot \mathbf{n}_l \right\} - 2H\sigma \mathbf{n}_g + \frac{d\sigma}{ds} \mathbf{t} = 0 \quad (1)$$

ここで、 H は平均曲率である。 $\dot{m}_k$ ($k=g, l$)は界面を通りての物質伝達(蒸発及び凝縮等)である。 σ は表面張力係数、 s は界面に沿う座標、 $\mathbf{n}_k$ と $\mathbf{t}$ は互いに直交関係にある界面の単位法線ベクトル、接線ベクトル、 P_k は主応力、 τ はせん断力である。

3・2 界面モデル及びマルチスケール混相流体方程式

本節では、熱力学的考察に基づき Yonemoto ら⁽⁴⁾により導出されたマルチスケール混相流体方程式を手短に説明する。

マクロスケールの混相流体運動では、界面は曲率により特徴付けられ、一般に界面は厚みがない不連続面として取り扱われる。

一方で、分子運動のようなミクロスケールでは、様々な物理量は気相から液相間で連続的に変化する。こうした特異性を持った界面を、ミクロ及びマクロスケール両方の特徴を加味しつつモデル化することは非常に困難であった。マルチスケールに亘る気液界面のモデル化は混相流分野における長年の課題の一つであり、本研究の課題である気泡の合一・分裂挙動の解明との関連からも非常に重要である。

Yonemoto らは、Phase Field 理論を基に、図2に示すように界面を厚みのある流体膜と仮定し、界面のモデル化を行った(メゾスケール概念の構築)。また、

Fig. 2 Concept of gas-liquid interface

界面の流体膜内部では流体運動と物質拡散が共存すると仮定し、統計熱力学を用い、メゾスケールから自由エネルギーの議論を行った⁽⁶⁾。

このとき、界面間相互作用に関しては界面に付着した汚れ物質により生じた電荷の効果が重要であると考え、自由エネルギーに電氣的効果を含め考察した。以下は Yonemoto らが導出した自由エネルギーである。

$$F = \int_V \left[f_0(\psi) + \frac{d}{2} (\nabla\psi)^2 \right] dV \quad (2)$$

$$f_0(\psi) = -\frac{a}{2}\psi^2 + \frac{b}{4}\psi^4 - cz_e eV_e \psi \quad (3)$$

ここで、係数 a, b, c 及び d は定数であり温度に関係している。式(3)において、 $cz_e eV_e \psi$ は界面の汚れを表す電氣的な項である。式(2)は、変数 ψ が系を特徴づける秩序変数であり、この変数が密度や濃度等の関数と関連づけられていることから、自由エネルギー汎関数と呼ばれている。また、式(2)の右辺に関して、第1項目は均一場における自由エネルギー、第2項目に関しては不均一場における自由エネルギーである。

次の段階として、導出した自由エネルギーを Navier-Stokes(NS)方程式へ適用する方法を解説する。

界面を伴った解析において、従来の CSF モデルでは、表面張力の評価に関して界面形状を特徴づける曲率を用いていた。しかしながら、巨視的には不連続面である界面が、連続的な密度遷移領域と解釈できるほどの微視的スケールでは、界面形状を特徴づける曲率の定義が困難になり表面張力の評価ができなくなる。そのため、微視的スケールでは、表面張力を界面の形状等で評価するのではなく、エネルギーから求めなければならない^(7,8)。そこで、熱力学的な圧力の定義であるマクスウェルの関係式を用い、この圧力を界面内圧力と解釈する。

$$P = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T \quad (4)$$

よって、式(2)を考慮すると、

$$P_{therm} = - \left[f_0(\psi) + \frac{d}{2} (\nabla\psi)^2 \right], \quad (5)$$

となる。式(5)を界面内圧力と定義すると同時に、本研究では、界面をある種の流体膜と仮定し、さらにその流体膜中における流動様式は、法線方向に関しては拡散のみとし、接線方向では拡散及び流体運動が存在すると仮定する。ここまでの議論では式(5)を NS 方程式に導入する事はできない。これは、微視的スケール及び巨視的スケールの間で起こるスケール間相互作用を考慮しなければならないためである。そこで、本研究ではこの点を考慮するために、Chapman-Enskog 展開⁹⁾を NS 方程式に適用して定式化を試みている。まず、従来の NS 方程式は、

$$\rho \frac{D\mathbf{u}}{Dt} = -\nabla P + \nabla \cdot \boldsymbol{\tau} + \mathbf{g} \quad (6)$$

である。 $\rho, \mathbf{u}, P, \boldsymbol{\tau}, \mathbf{g}$ 及び t は、それぞれ流体の密度、速度、圧力、せん断力、重力加速度及び時間である。ここで、 D/Dt 及び ∇ の時間・空間を表す演算子はマルチスケールとしての扱いが可能であると考え、場のスケールを特徴付ける微小パラメーター ε でそれぞれを展開する。この操作により、

$$\nabla = \nabla^{(0)} + \nabla^{(1)} + \nabla^{(2)} + \dots + \nabla^{(k)} + \dots$$

$$= \nabla^{(0)} + \varepsilon \nabla^{(0)} + \varepsilon^2 \nabla^{(0)} + \dots + \varepsilon^k \nabla^{(0)} + \dots, \quad (7)$$

$$\begin{aligned} \frac{D}{Dt} &= \frac{D}{Dt^{(0)}} + \frac{D}{Dt^{(1)}} + \frac{D}{Dt^{(2)}} + \dots + \frac{D}{Dt^{(k)}} + \dots \\ &= \frac{D}{Dt^{(0)}} + \varepsilon \frac{D}{Dt^{(0)}} + \varepsilon^2 \frac{D}{Dt^{(0)}} + \dots + \varepsilon^k \frac{D}{Dt^{(0)}} + \dots \end{aligned} \quad (8)$$

を得る。ここで、演算子の上付き添え字 (k) ($k=0,1,2,\dots$) は現象のスケールを表しており、数字が増えるほど微視的スケールにおける演算子であると解釈する。微小パラメーター ε は以下のように定義する。

$$\varepsilon = \frac{\delta}{L}. \quad (9)$$

式中、 δ は界面を特徴付ける代表長さであり、 L は流体運動の代表長さである。式(7),(8)の ε の 2 次以上の高次項を省略し NS 方程式(6)に代入すると、

$$\begin{aligned} \rho \frac{D(\mathbf{u} + \varepsilon \mathbf{u}')}{Dt^{(0)}} &= \\ &= -\nabla^{(0)}(P + \varepsilon P') + \nabla^{(0)} \cdot (\boldsymbol{\tau} + \varepsilon \boldsymbol{\tau}') + \mathbf{g}, \end{aligned} \quad (10)$$

となる。式(10)において、 $\mathbf{u}, P, \boldsymbol{\tau}$ は巨視的スケールにおける物理量を表しており、それぞれ流体の速度、機械的圧力、せん断力である。ここで、機械的圧力を P_{mech} と表す。 ε がかかる項は微視的スケールにおける物理量、つまり界面における物理量と解釈し、 P' を式(5)の熱力学的圧力と同一であるとする。 $\mathbf{u}', \boldsymbol{\tau}'$ は界面内における速度、せん断力である。このとき、界面厚さが渦の最小スケールである Kolmogorov スケールより十分に小さいと見做すことにより、界面内の粘性は無視できるものと仮定すれば、 $\boldsymbol{\tau}'$ は無視できる。結局、界面を考慮した微視的及び巨視的挙動を扱うマルチスケール混相流体方程式は、

$$\begin{aligned} \rho \frac{D(\mathbf{u} + \varepsilon \mathbf{u}')}{Dt} &= \\ &= -\nabla(P_{mech} + \varepsilon P_{therm}) + \nabla \cdot \boldsymbol{\tau} + \mathbf{g}. \end{aligned} \quad (11)$$

ここで、上付き添え字(0)は省略している。

3・3 熱力学的界面ジャンプ条件の導出 本節では、前節で紹介したマルチスケール混相流体方程式(11)を基に、界面におけるジャンプ条件を考察する。式(11)のマルチスケール混相流体方程式が自由エネルギーと関連しているため、本節で導出する界面ジャンプ条件を従来のものと区別し、熱力学的界面ジャンプ条件と呼ぶことにする。

まず、界面における蒸発・凝縮等の相変化は今回考慮しないとする。また、界面幅は非常に薄く重力の影響を受けないと仮定し、重力項は省略する。よって、式(11)は以下ようになる。

$$\theta = -\nabla(P_{mech} + \varepsilon P_{therm}) + \nabla \cdot \tau \quad (12)$$

界面ジャンプ条件は界面座標を基準としているため、式(12)を界面座標を基準とした表記に書き換える。そこで、次に述べる数学的準備を行う。まず、図3に示されるように、有限幅を持った界面を複数の要素界面に分割する。それぞれ要素界面は法線方向に直交しているとする。そして、複数の要素界面の中から、代表として界面 $\{i\}$ を考え、界面上点 P に着目する。 s_1, s_2 は接線方向の軸であり n は法線方向の軸である。単位ベクトル t_1, t_2 そして n_k を、それぞれ接線軸及び法線軸に定義する。単位ベクトルは互いに直交関係にある。 n, n_g は図4の界面を基準にして、それぞれ、上向き、下向きと定義する。また、 $n = -n_g = t_1 \times t_2$ である。本研究では局所的な界面に着目しているため、一般共変性は考慮していない⁽¹⁰⁾。

$u = (s_1, s_2, n)$ 及び $x = (x, y, z)$ とすると、演算子 ∇ は以下のように変換される。

$$\nabla = t_1 \frac{\partial}{\partial s_1} + t_2 \frac{\partial}{\partial s_2} + n \frac{\partial}{\partial n}. \quad (13)$$

また、 $\nabla \cdot \nabla$ は、

$$\nabla \cdot \nabla = (\kappa_1 + \kappa_2) \frac{\partial}{\partial n} + \frac{\partial^2}{\partial s_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial s_2^2} + \frac{\partial^2}{\partial n^2}, \quad (14)$$

となる。ここで、議論を簡単にするために、 s_i - n 座標のみに着目する。

式(12)と式(13)から、以下の式を得る。

$$\begin{aligned} \theta = & -t_1 \frac{\partial P_{mech}}{\partial s_1} - t_2 \frac{\partial P_{therm}}{\partial s_2} - n \frac{\partial P_{mech}}{\partial n} \\ & - n \varepsilon \frac{\partial P_{therm}}{\partial n} + t_1 \cdot \frac{\partial \tau}{\partial s_1} + n \cdot \frac{\partial \tau}{\partial n}. \end{aligned} \quad (15)$$

ここで、界面においては、 $\partial \tau / \partial s_1 = 0$ 及び $\partial P_{mech} / \partial s_1 = 0$ であると仮定する。そして、式(15)

Fig. 3 Fluid membrane consists of some elemental interfaces: Interpretation of fluid membrane from the viewpoint of interfacial coordinate

Fig. 4 An elemental interface $\{i\}$ with interfacial coordinates in fluid membrane

を法線方向に関して $-\infty$ から $+\infty$ の範囲で積分すると、

$$\begin{aligned} \theta = & -t_1 \int_{-\infty}^{+\infty} \left(\varepsilon \frac{\partial P_{therm}}{\partial s_1} \right) dn \\ & - n \int_{-\infty}^{+\infty} \left(\frac{\partial P_{mech}}{\partial n} + \varepsilon \frac{\partial P_{therm}}{\partial n} \right) dn \\ & + n \cdot \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\partial \tau}{\partial n} dn, \end{aligned} \quad (16)$$

を得る。上式を少し整理し、 P_{therm} が ψ の関数であることを考慮すると、

$$\begin{aligned} \theta = & \int_{-\infty}^{+\infty} \left(-t_1 \frac{\partial \psi}{\partial s_1} - n \frac{\partial \psi}{\partial n} \right) \left(\varepsilon \frac{\partial P_{therm}}{\partial \psi} \right) dn \\ & - n \int_{s_1}^{s_2} dP_{mech} + n \cdot \int_{s_1}^{s_2} d\tau, \end{aligned} \quad (17)$$

となる。式(17)の右辺第2項を計算すると、

$$\begin{aligned} -n_i \int_{P_g}^{P_l} dP_{mech} &= -n_i (P_l - P_g) \\ &= -n_i P_l - n_g P_g, \end{aligned} \quad (18)$$

となる。同様に右边第3項は、

$$n_i \cdot \int_{\tau_g}^{\tau_l} d\tau = n_i \cdot \tau_l + n_g \cdot \tau_g, \quad (19)$$

である。第1項目の $\partial P_{therm} / \partial \psi$ は、

$$\frac{\partial P_{therm}}{\partial \psi} = - \left[\frac{\partial f_0}{\partial \psi} + d \nabla \cdot \nabla \psi \right], \quad (20)$$

で与えられる。式(3)と式(14)を考慮すると、式(20)は、

$$\begin{aligned} \frac{\partial P_{therm}}{\partial \psi} &= - \left[-a\psi + b\psi^3 - \frac{\partial \pi_i}{\partial \psi} \right. \\ &\quad \left. + d \left(\kappa_1 \frac{\partial \psi}{\partial n} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial s_1^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial n^2} \right) \right], \end{aligned} \quad (21)$$

となる。このとき、 $\pi_i = cz_i e V_e \psi$ と置いている。この π_i は気相及び液相における界面の汚れを表している。式(21)を式(17)の第1項目に代入し、 $n = -\infty$ or $+\infty$ で $\partial \psi / \partial n = 0$ の条件の下で計算を行うと、

$$\begin{aligned} 0 &= - \left\{ (-P_g - \varepsilon \pi_g) n_g + n_g \cdot \tau_g \right\} \\ &\quad - \left\{ (-P_l - \varepsilon \pi_l) n_l + n_l \cdot \tau_l \right\} + n_g \varepsilon d \int_{-\infty}^{+\infty} \kappa_1 \left(\frac{\partial \psi}{\partial n} \right)^2 dn \\ &\quad - n_l \varepsilon d \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\partial}{\partial s_1} \left(\frac{\partial \psi}{\partial n} \frac{\partial \psi}{\partial s_1} \right) dn \\ &\quad + n_l \frac{\varepsilon d}{2} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\partial}{\partial n} \left(\frac{\partial \psi}{\partial s_1} \right)^2 dn + t_1 \frac{\varepsilon d}{2} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\partial}{\partial s_1} \left(\frac{\partial \psi}{\partial n} \right)^2 dn \\ &\quad - t_1 \int_{-\infty}^{+\infty} \varepsilon \frac{\partial \psi}{\partial s_1} (-a\psi + b\psi^3) dn + t_1 \int_{-\infty}^{+\infty} \varepsilon \frac{\partial \pi_l}{\partial s_1} dn \\ &\quad - t_1 \frac{\varepsilon d}{2} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\partial}{\partial s_1} \left(\frac{\partial \psi}{\partial s_1} \right)^2 dn \\ &\quad - t_1 \varepsilon d \int_{-\infty}^{+\infty} \kappa_1 \frac{\partial \psi}{\partial s_1} \frac{\partial \psi}{\partial n} dn, \end{aligned} \quad (22)$$

を得る。しかしながら、このままでは、式(1)と式(22)の関係を考察することはできない。そこで、以下の関係式を基に、再度式(22)を書き換える操作を行う。

$$\sigma = d \int_{-\infty}^{+\infty} \left(\frac{\partial \psi}{\partial n} \right)^2 dn. \quad (23)$$

式(23)は、平坦な界面における、自由エネルギーと表面張力係数との関係を表す式である⁽¹¹⁾。この関係式を基に、式(22)の3項目及び6項目は以下のように書き換えられる。

$$n_g \varepsilon d \int_{-\infty}^{+\infty} \kappa_1 \left(\frac{\partial \psi}{\partial n} \right)^2 dn = n_g \varepsilon \sigma \kappa_1. \quad (24)$$

$$\begin{aligned} t_1 \frac{\varepsilon d}{2} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\partial}{\partial s_1} \left(\frac{\partial \psi}{\partial n} \right)^2 dn \\ = t_1 \frac{\varepsilon}{2} \frac{\partial}{\partial s_1} \left\{ d \int_{-\infty}^{+\infty} \left(\frac{\partial \psi}{\partial n} \right)^2 dn \right\} = t_1 \frac{\varepsilon d}{2} \frac{\sigma}{s_1}. \end{aligned} \quad (25)$$

式(24)で、曲率は s_1, s_2 だけでなく n 方向に依存すると考えられるのだが、本研究では界面が非常に薄いと考え、 n 方向に関しては一意的であるとする。以上の議論から、式(23),(24),(25)及び s_2 方向を考慮すると、式(22)は、

$$\begin{aligned} 0 &= - \underbrace{\left\{ (-P_g - \varepsilon \pi_g) n_g + n_g \cdot \tau_g \right\}}_{(a)} \\ &\quad - \underbrace{\left\{ (-P_l - \varepsilon \pi_l) n_l + n_l \cdot \tau_l \right\}}_{(b)} + \underbrace{n_g \varepsilon (\kappa_1 + \kappa_2) \sigma}_{(c)} \\ &\quad + \underbrace{\varepsilon \left(t_1 \frac{1}{2} \frac{\partial \sigma}{\partial s_1} + t_2 \frac{1}{2} \frac{\partial \sigma}{\partial s_2} \right)}_{(d)} \\ &\quad + \underbrace{n_g \varepsilon d \int_{-\infty}^{+\infty} \left\{ \frac{\partial}{\partial s_1} \left(\frac{\partial \psi}{\partial n} \frac{\partial \psi}{\partial s_1} \right) + \frac{\partial}{\partial s_2} \left(\frac{\partial \psi}{\partial n} \frac{\partial \psi}{\partial s_2} \right) \right\} dn}_{(e)} \\ &\quad - \underbrace{n_g \varepsilon d \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial n} \left\{ \left(\frac{\partial \psi}{\partial s_1} \right)^2 + \left(\frac{\partial \psi}{\partial s_2} \right)^2 \right\} dn}_{(f)} \\ &\quad - \underbrace{\varepsilon \int_{-\infty}^{+\infty} \left(t_1 \frac{\partial \psi}{\partial s_1} + t_2 \frac{\partial \psi}{\partial s_2} \right) (-a\psi + b\psi^3) dn}_{(g)} \\ &\quad + \underbrace{\varepsilon \int_{-\infty}^{+\infty} \left(t_1 \frac{\partial \pi_l}{\partial s_1} + t_2 \frac{\partial \pi_l}{\partial s_2} \right) dn}_{(h)} \\ &\quad - \underbrace{\frac{\varepsilon d}{2} \int_{-\infty}^{+\infty} \left\{ t_1 \frac{\partial}{\partial s_1} \left(\frac{\partial \psi}{\partial s_1} \right)^2 + t_2 \frac{\partial}{\partial s_2} \left(\frac{\partial \psi}{\partial s_2} \right)^2 \right\} dn}_{(i)} \\ &\quad - \underbrace{\varepsilon d (\kappa_1 + \kappa_2) \int_{-\infty}^{+\infty} \left(t_1 \frac{\partial \psi}{\partial s_1} + t_2 \frac{\partial \psi}{\partial s_2} \right) \left(\frac{\partial \psi}{\partial n} \right) dn}_{(j)} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 & -\varepsilon d \int_{-\infty}^{+\infty} \left\{ t_1 \frac{\partial}{\partial s_2} \left(\frac{\partial \psi}{\partial s_1} \frac{\partial \psi}{\partial s_2} \right) + t_2 \frac{\partial}{\partial s_1} \left(\frac{\partial \psi}{\partial s_1} \frac{\partial \psi}{\partial s_2} \right) \right\} dn \\
 & \quad (k) \\
 & -\frac{\varepsilon d}{2} \int_{-\infty}^{+\infty} \left\{ t_1 \frac{\partial}{\partial s_1} \left(\frac{\partial \psi}{\partial s_2} \right)^2 + t_2 \frac{\partial}{\partial s_2} \left(\frac{\partial \psi}{\partial s_1} \right)^2 \right\} dn, (26) \\
 & \quad (l)
 \end{aligned}$$

となる。上式が熱力学的界面ジャンプ条件式である。この条件式は、有限幅の界面を複数の要素界面に分割し、それら要素界面を法線方向に渡り積分することにより導出された。このことは、自由エネルギー式がミクロの考察から導出されたことを考慮すると、界面においてミクロからマクロスケールにわたる物理的考察が行われていることを意味する。以下、式(26)の各項の考察を行う。

(a)項：気相側の静圧，界面における汚れ，せん断力を表す項。

(b)項：液相側の静圧，界面における汚れ，せん断力を表す項。

(c)項：Young-Laplace 式で知られる従来の表面張力を表す項。

(d)項：表面張力の接線勾配項。従来のジャンプ条件に表れる形と異なるが、この違いに関しては3・5節で議論を行う。

(e)項：法線及び接線方向における ψ の勾配の相乗効果を表す項。

(f)項：接線方向における ψ の勾配の法線方向の変化から生じる力を表す項。

(g)項：定数 a, b が温度に関連するため、温度差マランゴニ効果に関連する項。

(h)項：界面汚れの接線勾配を表す項。

(i)項：接線方向の ψ の勾配に関連した項。接線方向の張力に相当すると考えられる。

(j)項：法線及び接線方向における ψ の勾配の相乗効果を表す項。

(k)項：接線の各軸方向における ψ の勾配の相乗効果を表す項。

(l)項：接線方向の ψ の勾配に関連した項。接線方向の張力に相当すると考えられ、(i)項とはその方向依存性が異なる。

3・4 オーダー評価 本節では前節で得られた熱力学的界面ジャンプ条件のオーダー評価を行う。各項を無次元化するため、速度、長さ、密度、粘性係数、界面厚さ、表面張力係数及び電位の代表値を、それぞれ U [m/s], L [m], $\bar{\rho} = (\rho_l + \rho_g)/2$ [kg/m³], μ_0 [Ns/m²],

δ [m], σ_0 [N/m], V_0 [V]と表す。また、代表圧力を $\bar{\rho}U^2$ もしくは P_0 [N/m²]、代表界面波長を λ_1 と λ_2 [m]とする。

まず、式(26)を $\bar{\rho}U^2$ で割り、その後、定義した代表値で無次元化する。特に、 n , κ_1 , κ_2 は δ によって、また、 s_1, s_2 は λ_1 , λ_2 で無次元化する。この操作により、式(26)は以下に無次元化される。

$$\begin{aligned}
 0 = & - \left\{ \left(-\frac{1}{E} P_g^* - \frac{1}{4N} \pi_g^* \right) n_g + \frac{1}{Re} n_g \cdot \tau_g^* \right\} \\
 & \quad (a') \\
 & - \left\{ \left(-\frac{1}{E} P_l^* - \frac{1}{4N} \pi_l^* \right) n_l + \frac{1}{Re} n_l \cdot \tau_l^* \right\} \\
 & \quad (b') \\
 & + n_g \frac{1}{We} (\kappa_1^* + \kappa_2^*) \sigma^* + \varepsilon \left\{ t_1 \frac{1}{We_1} \frac{1}{2} \frac{\partial \sigma^*}{\partial s_1^*} + t_2 \frac{1}{We_2} \frac{1}{2} \frac{\partial \sigma^*}{\partial s_2^*} \right\} \\
 & \quad (c') \quad (d') \\
 & + n_g \varepsilon d^* \int_{-\infty}^{+\infty} \left\{ \frac{Kn_1}{We_1} \frac{\partial}{\partial s_1^*} \left(\frac{\partial \psi}{\partial n^*} \frac{\partial \psi}{\partial s_1^*} \right) + \frac{Kn_2}{We_2} \frac{\partial}{\partial s_2^*} \left(\frac{\partial \psi}{\partial n^*} \frac{\partial \psi}{\partial s_2^*} \right) \right\} dn^* \\
 & \quad (e') \\
 & - n_g \varepsilon d^* \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial n^*} \left\{ \frac{Kn_1}{We_1} \left(\frac{\partial \psi}{\partial s_1^*} \right)^2 + \frac{Kn_2}{We_2} \left(\frac{\partial \psi}{\partial s_2^*} \right)^2 \right\} dn^* \\
 & \quad (f') \\
 & - \varepsilon \int_{-\infty}^{+\infty} \left\{ t_1 \frac{Kn_1}{E} \frac{\partial \psi}{\partial s_1^*} + t_2 \frac{Kn_2}{E} \frac{\partial \psi}{\partial s_2^*} \right\} (-a^* \psi + b^* \psi^3) dn^* \\
 & \quad (g') \\
 & + \int_{-\infty}^{+\infty} \left\{ t_1 \frac{Kn_1}{4N} \frac{\partial \pi_l^*}{\partial s_1^*} + t_2 \frac{Kn_2}{4N} \frac{\partial \pi_l^*}{\partial s_2^*} \right\} dn^* \\
 & \quad (h') \\
 & - \frac{\varepsilon d^*}{2} \int_{-\infty}^{+\infty} \left\{ t_1 \frac{Kn_1}{We_1} \frac{\partial}{\partial s_1^*} \left(\frac{\partial \psi}{\partial s_1^*} \right)^2 + t_2 \frac{Kn_2}{We_2} \frac{\partial}{\partial s_2^*} \left(\frac{\partial \psi}{\partial s_2^*} \right)^2 \right\} dn^* \\
 & \quad (i') \\
 & - \varepsilon d^* (\kappa_1^* + \kappa_2^*) \int_{-\infty}^{+\infty} \left\{ t_1 \frac{1}{We_1} \frac{\partial \psi}{\partial s_1^*} + t_2 \frac{1}{We_2} \frac{\partial \psi}{\partial s_2^*} \right\} \left(\frac{\partial \psi}{\partial n^*} \right) dn^* \\
 & \quad (j') \\
 & - \varepsilon d^* \int_{-\infty}^{+\infty} \left\{ t_1 \frac{Kn_1^2}{We_1} \frac{\partial}{\partial s_2^*} \left(\frac{\partial \psi}{\partial s_1^*} \frac{\partial \psi}{\partial s_2^*} \right) + t_2 \frac{Kn_2^2}{We_2} \frac{\partial}{\partial s_1^*} \left(\frac{\partial \psi}{\partial s_1^*} \frac{\partial \psi}{\partial s_2^*} \right) \right\} dn^* \\
 & \quad (k')
 \end{aligned}$$

$$+ \frac{\varepsilon d^*}{2} \int_{-\infty}^{+\infty} \left\{ t_1 \frac{Kn_1^2}{We_1} \frac{\partial}{\partial s_1^*} \left(\frac{\partial \psi}{\partial s_2^*} \right)^2 + t_2 \frac{Kn_2^2}{We_2} \frac{\partial}{\partial s_2^*} \left(\frac{\partial \psi}{\partial s_1^*} \right)^2 \right\} dn^* \quad (27)$$

この無次元化により、以下の無次元数が導出される。

$$E = \frac{\bar{\rho} U^2}{P_0}, \quad (28) \quad N = \frac{L \delta^2 \bar{\rho} U^2}{z_i e V_0}, \quad (29)$$

$$Re = \frac{\bar{\rho} U L}{\mu_0}, \quad (30) \quad We = \frac{\bar{\rho} U^2 \delta}{\sigma_0}, \quad (31)$$

$$We_1 = \frac{\bar{\rho} U^2 \lambda_1}{\sigma_0}, \quad (32) \quad We_2 = \frac{\bar{\rho} U^2 \lambda_2}{\sigma_0}, \quad (33)$$

$$Kn_1 = \frac{\delta}{\lambda_1}, \quad (34) \quad Kn_2 = \frac{\delta}{\lambda_2}. \quad (35)$$

この無次元数の中で、特に式(29)、式(32)及び式(33)に関する考察を行う。

まず、気泡が合一するか反発するかを、界面の電気的反発力に流体力によって輸送されてきた気泡が打ち勝つかどうかという点から考察することを試みる。すなわち、(a)', (b)' 及び (h)' 項に表れる、界面の汚れにより生じる電位と流体力との関係を表す無次元数 N について考察する。まずは、相対速度差を有する2つの気泡 A, B が相互作用する場合を考える。ここで、界面の電位を、実験的に測定されている値、数十 mV と仮定する⁽¹²⁾。密度のオーダーは $10^3 [\text{kg/m}^3]$ で、界面幅は $10^9 [\text{m}]$ 、素電荷は $10^{-19} [\text{C}]$ である。もし代表長さを気泡の直径 1mm と仮定し、代表速度を気泡速度と考え、その相対速度差を 1m/s とすると、無次元数 N の逆数のオーダーは 10^2 となる。これは、界面における汚れの効果は流体運動に比べて無視しうることを意味する。一方で、代表速度を 0.01m/s とすると、無次元数 N の逆数のオーダーは 10^2 となり、流体力に比べて界面汚れによる効果が支配的であると見積れる。この見積から、どちらか一方の気泡を基準とした界面電位及び気泡速度に着目した場合、無次元数 N は気泡の合一挙動に関連する可能性があることを示唆していると考えられる。また、気泡間に相対速度差が無い、例えばマイクロバブルの気泡流状態の運動と N との関連を考察する。代表速度に気泡自身の速度を選ぶとする。気泡の速度が 0 に近づき、さらに気泡直径が 0 に近づくにつれ、 N の逆数は大きな値をとる。この見積から、気泡流中のマイクロバブルの場合、流体力に比

べて界面の汚れによる効果ははるかに大きく、これは、電位の大きさにもよるが、式中ではこの項が他の項よりも支配的になることを意味する。このため、電気的もしくは物質移動以外の相互作用では気泡の変形は生じにくくなり、ほぼ球形を保った状態で存在すると考えられる。従って、この場合における無次元数 N は、小さな気泡ほど界面形状の変形による気泡の分裂は生じにくいという事を示唆している。

次に、気泡ではなく、河川のような重力によって上下層にわかれた密度の異なる二相流、つまり水平層状二相流に着目し、式(32)、(33)のウェーバー数に関して考察を行う。この二つの無次元数に関して、代表長さは界面波であり、従来の We の定義とは少し異なる。室温の水-空気系における気液界面では、表面張力係数のオーダーは $10^2 [\text{N/m}]$ である。仮に流体の代表速度が 1m/s で、界面波長も同じオーダーであるとき、 $We_k (k=1, 2)$ の逆数のオーダーは 10^5 となり、この項は無視できる。一般に波は、水深を $h [\text{m}]$ 、波長 $\lambda [\text{m}]$ とした場合、この比により大まかに分類され、 We_k の考察は、水深が波長に比べて極端に浅い長波 ($h/\lambda \ll 1$) の場合、接線方向の表面張力の依存性はほぼ無視できることを示唆している。一方で、深水波 ($h/\lambda \rightarrow \infty$) のような場合では、 We_k の逆数のオーダーは大きくなり、接線方向の表面張力の依存性は無視できなくなることの意味していると考えられる。

3・5 (d)項の考察 熱力学的界面ジャンプ条件は、(a),(b)項内の汚れ項と(e)(f)項を除けば、式(1)の界面ジャンプ条件と類似の形であることがわかる。しかし、厳密に見ると、(d)項に関してはその形が異なることがわかる。本節ではこの(d)項に関する考察を行う。

図5のような界面座標を再び設定する。そして、3・3節で用いた記号 n, s_1, s_2 を用いる。 l は t_1+t_2 の関係を満たす l 軸における接線ベクトルであり、 t_1, t_2 は s_1, s_2 軸における単位接線ベクトルである。

Fig. 5 Statistical local interface

Fig. 6 Vector diagram in s_1 - s_2 tangential plane

しかしながら、図5の界面は図4の要素界面を積分した後の巨視的界面（平面や球面といったような視覚的に認識できるスケール）を表しており、図4の界面座標とは少し解釈が異なる。以上の議論を基に(d)項の考察を行う。

まず、式(26)の(d)項を、 s_1, s_2 接線方向の表面張力の合力 f と置く。つまり、

$$f = \left(t_1 \frac{1}{2} \frac{\partial \sigma}{\partial s_1} + t_2 \frac{1}{2} \frac{\partial \sigma}{\partial s_2} \right). \quad (36)$$

式(36)中の第1項を f_1 、第2項を f_2 とする。 f_1, f_2 は s_1, s_2 軸の接線勾配に関する表面張力である。この f ベクトルのベクトル図を図6に示す。通常、 f_1, f_2 が異なれば f ベクトルは s_1, s_2 平面内の任意の方向を指す。しかしながら、 f_1 と f_2 が等しい場合、

$$\frac{\partial \sigma}{\partial s_1} = \frac{\partial \sigma}{\partial s_2}, \quad (37)$$

f ベクトルは l 軸に重なる。そこで、 f ベクトルを l 軸で定義されている単位ベクトル $\tilde{t}$ で再度定義し直す。

$$\begin{aligned} f &= \left(t_1 \frac{1}{2} \frac{\partial \sigma}{\partial s_1} + t_2 \frac{1}{2} \frac{\partial \sigma}{\partial s_2} \right) \\ &= \frac{1}{2} \frac{d\sigma}{dl} \left(t_1 \frac{\partial l}{\partial s_1} + t_2 \frac{\partial l}{\partial s_2} \right) \\ &= \frac{\sqrt{2}}{2} \frac{d\sigma}{dl} (t_1 + t_2) \\ &= \frac{\sqrt{2}}{2} \frac{d\sigma}{dl} t \\ &= \frac{d\sigma}{dl} \frac{t}{\sqrt{2}} \end{aligned}$$

$$= \frac{d\sigma}{dl} \tilde{t}. \quad \because \tilde{t} = t / |t| \quad (38)$$

こうして得られた(d)項を、式(26)のものと入れ替えると、(e)-(l)項を除いて熱力学的界面ジャンプ条件は簡略化された界面ジャンプ条件とほぼ一致することがわかる。(e)項の符号が、式(1)と異なっているが、この点は曲率自身が基準としている法線ベクトルを考慮すれば、式(1)の界面ジャンプ条件の曲率項と問題なく一致する。以上の考察により、次の知見を得た。

- (1) l 軸は、 s_1 - s_2 平面内の s_1, s_2 軸それぞれに対して $\pm 45^\circ$ (or $\mp 45^\circ$)の関係にある。
- (2) 簡略化された界面ジャンプ条件は、熱力学的に導出された界面ジャンプ条件式において、式(23),(37)の条件の下で成立する。

4. 結論

本研究では、Phase Field 理論を基に我々が構築したマルチスケール混相流体方程式を用いて、熱力学的界面ジャンプ条件を導出した。そして、簡略化された界面ジャンプ条件との比較・検討を行った。その結果、以下の知見を得た。

- (1) 熱力学的界面ジャンプ条件の導出で得られた余剰項(e)-(l)には、温度差マランゴニや界面汚れに起因した電位の効果を含む項が現れた。
- (2) 熱力学的界面ジャンプ条件の無次元化から、新たな無次元数 N を得た。この N は界面の電位と流体運動との関係を表しており、帯電した気泡間の合一挙動との関連が考えられる。
- (3) (d)項の考察によって、式(1)の界面ジャンプ条件は、熱力学的観点から導出された界面ジャンプ条件式において、式(23),(37)の条件の下で成立する。そのとき、 l 軸は s_1, s_2 軸それぞれに対して $\pm 45^\circ$ (or $\mp 45^\circ$)の関係にある。

数学的に、より一般的な議論を行うためには一般座標等を用いたさらなる議論が必要であろう。

文 献

- (1) Scriven, L. E., Dynamics of a fluid interface: Equation of motion for Newtonian surface fluids, *Chem. Eng. Sci.*, Vol. 12 (1960), pp. 98-108.
- (2) Delhay, J. M., Jump conditions and entropy surfaces in two-phase systems. Local instant formulation, *Int. J. Multiphase Flow*, Vol. 1 (1974), pp. 395-409.
- (3) Craig, V. S. J., Bubble coalescence and specific-ion effects, *Curr Opin Colloid Interface Sci*, Vol. 9 (2004), pp. 178-184.

- (4) Yonemoto, Y. and Kunugi, T., Discussion of jump condition, *American Physical Society 59th Annual Meeting of the Division of Fluid Dynamics*, Vol. 51, No.9 (2006), p. 236.
 - (5) Cahn, J. W. and Hilliard, J. E., Free energy of a nonuniform system, I. Interfacial energy, *J. Chem. Phys.*, Vol. 28, No.2 (1958), pp. 258-267.
 - (6) Safran, S. A., *Statistical Thermodynamics of Surfaces, Interfaces, and Membranes*, (1994), pp. 63-66, Addison-Wesley Publishing Company.
 - (7) Fialkowski, M., et al., Scaling of the Euler Characteristic, Surface Area, and Curvatures in the Phase Separating or Ordering Systems, *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 86, No.2 (2000), pp. 240-243.
 - (8) Yonemoto, Y., et al., Study on bubble shape interacted with vortex motion via mathematical approach, *American Physical Society 58th Annual Meeting of the Division of Fluid Dynamics*, Vol. 50, No.9 (2005), p. 250.
 - (9) Chapman, S. and Cowling, T., *The Mathematical Theory of Non-Uniform Gases*, (1970), 3rd Edn. Cambridge University Press
 - (10) Aris, R., *Vectors, Tensors and the Basic Equations of Fluid Mechanics*, (1962), Prentice-Hall
 - (11) Rowlinson, J. S. and Widom, B., *Molecular theory of capillarity*, (1984), Oxford University Press
 - (12) Takahashi, M., ζ Potential of Microbubbles in Aqueous Solutions: Electrical Properties of the Gas-Water Interface, *J. Phys. Chem. B*, Vol. 109 (2005), pp. 21858-21864.
-