マルチスケール気液界面モデル*

米 本 幸 弘^{*1}, 功 刀 資 彰^{*2}

Multi-Scale Gas-Liquid Interfacial Model

Yukihiro YONEMOTO and Tomoaki KUNUGI^{*3}^{*3} Department of Nuclear Engineering, Kyoto University,
Yoshida, Sakyo-ku, Kyoto-shi, Kyoto, 606-8501 Japan

At a gas-liquid interface, there are many physics and unknown 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. Currently, the Continuum Surface Force model (CSF) is popular to model a gas-liquid interface in computational fluid dynamics. However, the CSF model cannot explain the physics of the gas-liquid interface because this model is derived by a mechanical energy balance at the interface. In this study, assuming that the interface is a thin fluid-membrane and has a finite thickness, we develop a new gas-liquid interfacial model based on thermodynamics via mathematical approach. In particular, we derive the equation of free energy based on a lattice gas model including the effect of the electric double layer caused by a contamination on the interaction between the bubble interfaces. Finally, we derive a set of new governing equations of fluid motion based on a mesoscopic concept and the free energy is incorporated into the Navier-Stokes equation as the new terms by using Chapman-Enskog expansion.

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

1. 結 言

気相と液相の境界である界面は、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が、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。このような気液界面の持つ多重スケール構造性をいかにモデル化するかが混相流数値解析的研究における長年の課題である。

現在最も広く用いられている Brackbill 等による CSF モデル⁽¹⁾では、界面を力学的釣り合いから計算格子幅程度の遷移領域として捉え、表面張力を遷移領域に働く体積力に置き換えてモデル化しているため、界面の安定性や多重スケール構造等の特徴づける界面の物理を考慮することができない。本来、界面では物理化学や熱・物質移動など、様々な物理が複雑に関係し

ており、特に界面相互作用では界面に付着した汚れ物質による電荷の影響等は考慮すべきであろう⁽²⁾。

近年、材料組織の 2 元合金の相転移に関する研究で用いられている van der Waals 理論⁽³⁾や Cahn-Hilliard 等⁽⁴⁾による理論を数値解析へ応用した Phase Field 法が、流体解析において注目を集めている。これは、界面を有限幅の遷移領域として扱い、不均一系の自由エネルギー汎関数を拡散式に結び付けることにより導出された Cahn-Hilliard 方程式の時間発展を計算する事で現象を扱う方法である。この Phase Field 法のように熱力学的に界面を捉えることは、従来モデル化できなかった界面の物理を考慮できることを意味している。そこで、本研究では、界面をある種の膜と仮定し、界面膜内の自由エネルギーについて熱力学的な観点から考察を行う。そして、気泡合・分裂挙動といった界面間相互作用に深く関係していると考えられる、表面電荷の影響を考慮した自由エネルギー式を微視的なスケールから導出した。そして、得られた式を、Navier-Stokes (NS)方程式に Chapman-Enskog 展開を援用することにより数学的に組み込み、新たな混相流体方程式を導出し、その方程式の可能性を考察した。

* 原稿受付 2007 年 3 月 19 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: kunugi@nucleng.kyoto-u.ac.jp

2. 主な記号

E	: 電気エネルギー [J]
e	: 素電荷 [e]
F	: 自由エネルギー [J]
g	: 重力加速度 [m/s^2]
H	: ハミルトニアン [J]
h	: プランク定数 [$\text{J}\cdot\text{sec}$]
k_B	: ボルツマン定数 [$\text{m}^2\text{kg/s}^2\text{K}$]
L	: 流体運動の代表長さ [m]
l	: イジングモデルにおける格子幅 [m]
N	: 格子点の総数 [-]
P	: 圧力 [N/m^2]
T	: 温度 [K]
t	: 時間 [sec]
u	: 速度 [m/s]
V_e	: 電位 [V]
W_{ij}	: 分子間相互作用ポテンシャル [J]
z_i	: 価数 [-]
δ	: 界面の代表長さ [m]
η	: 秩序変数 [mol/m^3]
μ	: 化学ポテンシャル [J/mol]
ρ	: 密度 [kg/m^3]
σ_i	: 分子の存在を表す変数
τ	: せん断力 [N/m^2]
ϕ	: 分子状態を表す局所的連続関数 [-]
ϕ	: 分子状態を表す巨視的連続関数 [-]
ψ	: 秩序変数 [-]

3. 電荷の効果を含んだ自由エネルギー

気液2相間で、バルクの平衡が成り立っている系では、相分離により2相を隔てる界面が存在する。熱力学的には、界面の存在は自由エネルギーの存在を意味する。そこで、本節では、この自由エネルギーを分子間相互作用といった微視的スケールから考察し、具体的な自由エネルギー式の導出を行う⁶⁾。その際、界面に付着した汚れ物質による電荷の影響を含めた議論を行う。

3・1 ハミルトニアン イジングモデルは磁場中の磁性体の相転移を説明するモデルであるが、通常の単純な気体や液体間の相転移現象においても同様な議論が行え、それは格子気体と呼ばれている。まず、図1に示す格子幅 l の2元系3次元立方格子上でイジングモデルを考える。格子点(i)は変数 σ_i を持ち、 σ_i は1か0の値をとるものとする。格子気体モデルでは、

格子点(i)において $\sigma_i = 0$ の時はA分子、 $\sigma_i = 1$ の時はB分子が存在していると考え、また、以下の仮定を前提条件に置いている。

- [1] 1つの位置に2つ以上の分子は存在しない。
- [2] A,B分子間は2体の相互作用のみしか働かない。
- [3] A,B分子のサイズ及び形状は同じ。
- [4] 分子間力は近距離力のみ。

このとき取り扱う溶液は正則溶液を想定している。本研究では、さらに界面に付着した汚れ物質により生じた電荷の影響を電気二重層としてモデル化する。簡単のため、すでに界面上には汚れ物質が存在しており、吸着分布は一樣であると仮定するが、吸着過程は省略する。界面に吸着している汚れ物質による電荷の影響は、点電荷が空間に分布したポテンシャルからの影響と考え、場に作用する力と見なす。上記の議論を基に、自由エネルギー式の導出を行う。

Fig. 1 Two-dimensional lattice in Ising model:

$$\begin{aligned}\sigma_i = 0 &\rightarrow \text{Molecular A,} \\ \sigma_i = 1 &\rightarrow \text{Molecular B, } l = |\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i|.\end{aligned}$$

本体系におけるハミルトニアン H 及び電気エネルギー E は以下ようになる。

$$H = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N Y_{ij} + E, \quad (1)$$

$$E = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N z_i e V_e(\mathbf{r}_i) \sigma_i, \quad (2)$$

$$\begin{aligned}Y_{ij} = & W_{ij}^{AA} (1 - \sigma_i)(1 - \sigma_j) + W_{ij}^{BB} \sigma_i \sigma_j \\ & + W_{ij}^{AB} [\sigma_i (1 - \sigma_j) + \sigma_j (1 - \sigma_i)].\end{aligned} \quad (3)$$

ここで、 N は格子点の総数を表し、 W_{ij} は粒子間相互作用ポテンシャルである。条件[1], [2], [3] 及び[4]を考慮し、式(3)を展開・整理することにより、以下の式を得る。

$$Y_{ij} = -(W_{ij}^{AA} + W_{ij}^{BB} - 2W_{ij}^{AB}) \sigma_i (1 - \sigma_j), \quad (4)$$

$$U_{ij} = W_{ij}^{AA} + W_{ij}^{BB} - 2W_{ij}^{AB}. \quad (5)$$

ここで、 U_{ij} は正味の粒子間相互作用ポテンシャルである。式(4)及び(5)を用いることにより式(1)は以下のようにになる。

$$H = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N U_{ij} \sigma_i (1 - \sigma_j) + E. \quad (6)$$

上式が電荷の効果を考慮したハミルトニアンである。

3・2 自由エネルギーの決定 2体系を除いて一般の多体系では、式(6)の分配関数を厳密に求めることは困難である。そこで、このハミルトニアンの分配関数を直接に求めるのではなく、対象の系を近似する自由エネルギー F をある条件を基準として、近似法により求める。この一連の手順はボゴリョボフ変分定理と呼ばれ、以下のボゴリョボフ不等式がその基準を与える条件である。

$$F \leq F_0 + \langle H - H_0 \rangle_0. \quad (7)$$

H , F は興味ある系におけるハミルトニアン及びヘルムホルツの自由エネルギーであり、 H_0 , F_0 は可解モデル系におけるものである（ここでは、自由エネルギー及び分配関数が既知の系を可解モデル系と呼ぶことにする）。可解モデル系におけるヘルムホルツ自由エネルギー F_0 及び分配関数 Z_0 は、

$$F_0 = -k_B T \ln Z_0, \quad (8)$$

$$Z_0 = \int_{\Gamma} \exp\left(-\frac{H_0}{k_B T}\right) d\bar{\Gamma}, \quad (9)$$

$$d\bar{\Gamma} = \frac{d\mathbf{p} d\mathbf{q}}{(2\pi\hbar)^3}, \quad (10)$$

である。ここで、 $d\bar{\Gamma}$ は位相空間における積分記号を表しており、空間座標 $\mathbf{p}$ 及び運動量 $\mathbf{q}$ から構成される。 $(2\pi\hbar)^3$ は分配関数を規格化するための係数であり、 $\bar{\Gamma}$ 空間の微小体積を表す。この規格化は量子力学の不確定性原理 $dp_i dq_j \cong 2\pi\hbar (i, j = 1, 2, 3)$ の考察に基づいている。 $\hbar = h/2\pi$ であり、 h はプランク定数である。

式(7)は注目している系における自由エネルギーの上限を与え、この式に基づき右辺が最小になる解を求めることにより、最適な自由エネルギーが得られる。 H_0 は、式(6)に平均場理論を適用することにより決まる。これは、双一次形式 $\sigma_i \sigma_j$ を一次形式 $\beta_i \sigma_i$ に置き換えることを意味する。ここで、 β_i は式(7)の右辺を最小に

するための変数である。以上より、可解モデル系におけるハミルトニアン H_0 は、

$$H_0 = \sum_{i=1}^N k_B T \beta_i \sigma_i - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N z_i e V_e(\mathbf{r}_i) \sigma_i \quad (11)$$

となる。 k_B はボルツマン定数、 T は系における温度を表す。式(11)及び $\sigma_i = 1$ or 0 であることを考慮することにより、式(9)は以下のように変形される。

$$Z_0 = \prod_i \sum_{\sigma_i=1,0} \exp(-\bar{\beta}_i \sigma_i), \quad (12)$$

$$\bar{\beta}_i = \beta_i - \frac{z_i e V_e}{2k_B T}. \quad (13)$$

また、式(12)を式(8)に代入することにより、以下の式を得る。

$$F_0 = -\sum_i k_B T \ln [\exp(-\bar{\beta}_i) + 1] \quad (14)$$

注目している系と可解モデル系との間には、条件式(7)が保証されているため、式(6)、式(8)及び式(11)を式(7)に代入すると、

$$\begin{aligned} F &\leq -k_B T \ln Z_0 \\ &+ \frac{1}{2} \sum_i \sum_j U_{ij} \langle \sigma_i (1 - \sigma_j) \rangle_0 \\ &- \sum_i k_B T \beta_i \langle \sigma_i \rangle_0. \end{aligned} \quad (15)$$

を得る。右辺第2項は可解モデル系における σ_i であり、線形化項として取り扱われる。そのため可解モデル系の分配関数によって平均化された $\langle \sigma_i \sigma_j \rangle_0$ は、 $\langle \sigma_i \rangle_0 \langle \sigma_j \rangle_0$ のように分解される。これにより、式(15)は以下ようになる。

$$\begin{aligned} F &\leq -k_B T \ln Z_0 \\ &+ \frac{1}{2} \sum_i \sum_j U_{ij} \langle \sigma_i \rangle_0 (1 - \langle \sigma_j \rangle_0) \\ &- \sum_i k_B T \beta_i \langle \sigma_i \rangle_0. \end{aligned} \quad (16)$$

このとき、 $\langle \sigma_i \rangle_0$ は0から1まで連続値をとる。式(16)の右辺を最小にするように変数 β_i を決めることにより、注目している系における最適な自由エネルギーが求まる。具体的には、 $\langle \sigma_i \rangle_0$ を一定に保ちつつ、式(16)を汎関数微分する。従って、 $\delta F / \delta \beta_i = 0$ より、

$$\langle \sigma_i \rangle_0 = \frac{\exp(-\bar{\beta}_i)}{\exp(-\bar{\beta}_i) + 1} \quad (17)$$

を得る. $\langle \sigma_i \rangle_0 = \phi$ として, 式(17)から β_i を求める. このとき, 式(13)であることを考慮すると, 式(16)は以下ようになる.

$$F = \sum_i k_B T \left[(1-\phi_i) \ln(1-\phi_i) + \phi_i \ln \phi_i \right] - \sum_i \frac{1}{2} z_i e V_e \phi_i + \frac{1}{2} \sum_i \sum_j U_{ij} \phi_i (1-\phi_j). \quad (18)$$

式(18)は注目している系での自由エネルギーであり, 局所連続関数 ϕ を用いた自由エネルギーの離散型方程式である. ここまでの熱力学の手順によって, 図2-(a)で0もしくは1で表現されていた分子状態が, 図2-(b)のように局所的に分布を持った状態で表現されることになる. 局所的に連続とは言え, このスケールでは依然微視的スケールであるため, 巨視的連続スケールの自由エネルギーを得るために, 式(18)に連続極限を適用し, 微分方程式に書き換える操作を行う. この操作により, 図2-(b)で表現される局所的に分布した分子の状態が, 図2-(c)のような格子幅 l が認識できないほどの巨視的連続スケールに極限近似されることになる.

Fig. 2 Concept between micro- and macroscale: (a) shows lattice points (Distribution of σ_i) in which black point is molecular A and white one is molecular B, (b) shows local continuum (Distribution of ϕ), (c) shows continuum limit (Distribution of ϕ).

まず, 式(18)の右边第3項の格子点 i と j の相互作用を表す項を以下のように変形する.

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} \sum_i \sum_j U_{ij} \phi_i (1-\phi_j) &= \\ \frac{1}{4} \sum_i \sum_j U_{ij} \left[(\phi_i - \phi_j)^2 - \phi_i^2 - \phi_j^2 + 2\phi_i \right]. \end{aligned} \quad (19)$$

もし, 隣り合う分子との相互作用が近距離間相互作用のみであるなら, 最も近づく分子間距離を l と仮定することで, 式(19)の右边第1項は $l \rightarrow 0$ の極限操作により以下のように変形される.

$$(\phi_i - \phi_j) \mathbf{n} = \left(l \frac{\phi_i - \phi_j}{l} \right) \mathbf{n} \xrightarrow{l \rightarrow 0} l \nabla \phi. \quad (20)$$

つまり,

$$(\phi_i - \phi_j)^2 = l^2 (\nabla \phi)^2 \quad (21)$$

である. ここで, $\phi_i \rightarrow \phi$, $\phi_j \rightarrow \phi$ とし, $\mathbf{n}$ は ϕ_i と ϕ_j 間での単位ベクトルである. さらにこのとき, 連続極限 ($N \rightarrow \infty$, $l \rightarrow 0$) をとれば,

$$\frac{l^3 \sum_i}{l^3} = \frac{l^3 N}{l^3} \xrightarrow{l \rightarrow 0} \frac{dV}{l^3} \quad (22)$$

となる. 結局, 以上の議論から, 式(18)は以下のようになる.

$$F = \int_V \left[f_0(\phi) + \frac{S}{2} (\nabla \phi)^2 \right] dV, \quad (23)$$

$$\begin{aligned} f_0(\phi) &= \frac{1}{l^3} \left\{ k_B T \left[\phi \ln \phi + (1-\phi) \ln(1-\phi) \right] \right. \\ &\quad \left. + \frac{U}{2} \phi(1-\phi) \right\} - \frac{1}{2l^3} z_i e V_e \phi, \end{aligned} \quad (24)$$

$$S = \frac{U}{2l}, \quad (25)$$

$$U = \sum_j U_{ij}. \quad (26)$$

式(23)は連続スケールの領域 dV における自由エネルギーである. この式は, ϕ が濃度の関数と関連しているため, 自由エネルギー汎関数と呼ばれている. 式(23)の右边に関して, 第1項は均一場における自由エネルギーであり, 第2項は不均一場における自由エネルギーを表す. ここで, 通常 $\phi = 1/2$ は2相が区別できない臨界状態を表すのであるが, 本研究では, 系が室温状態である場合でも $\phi = 1/2$ は気液界面を表すと解釈する. そこで, 式(23)に関して, $\psi = \phi - 1/2$ の臨界点近傍で4次のテーラー展開を行うと, 次式を得る.

$$F = \int_V \left[f_0(\psi) + \frac{d}{2} (\nabla \psi)^2 \right] dV, \quad (27)$$

$$f_0(\psi) = -\frac{a}{2} \psi^2 + \frac{b}{4} \psi^4 - cz_e V_e \psi, \quad (28)$$

$$a = \frac{U - 4k_B T}{l^3}, \quad (29)$$

$$b = \frac{16k_B T}{3l^3}, \quad (30)$$

$$c = \frac{1}{2l^3}, \quad (31)$$

$$d = \frac{U}{2l}. \quad (32)$$

この臨界点近傍での展開を Ginzburg-Landau 展開と呼び、 ψ は注目している系を特徴づける秩序変数である。

4. 自由エネルギーの解釈

本節では、NS 方程式における自由エネルギーの解釈及び圧力項への導入方法を考察する。

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となり、表面張力の評価ができない。このため、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^(6,7)。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。

$$P = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T. \quad (33)$$

よって、式(27)を考慮すると、

$$P_{therm} = f_0(\psi) + \frac{d}{2} (\nabla \psi)^2 \quad (34)$$

となる。式(34)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ているので、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。この時点では式(34)を NS 方程式に導入することはできない。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、

Chapman-Enskog 展開⁽⁸⁾を NS 方程式に適用してマルチスケールの相互作用を考慮した支配方程式の定式化を試みる。まず、従来の NS 方程式は、

$$\rho \frac{D \mathbf{u}}{Dt} = -\nabla P + \nabla \cdot \boldsymbol{\tau} + \mathbf{g} \quad (35)$$

である。 ρ , $\mathbf{u}$, 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られる。そこで、場のスケールを特徴付ける微小パラメーター ε でそれぞれの演算子を展開すると、

$$\begin{aligned} \nabla &= \nabla^{(0)} + \nabla^{(1)} + \nabla^{(2)} + \dots + \nabla^{(k)} + \dots \\ &= \nabla^{(0)} + \varepsilon \nabla^{(0)} + \varepsilon^2 \nabla^{(0)} + \dots + \varepsilon^k \nabla^{(0)} + \dots \end{aligned} \quad (36)$$

$$\begin{aligned} \frac{D}{Dt} &= \frac{D}{Dt^{(0)}} + \frac{D}{Dt^{(1)}} + \frac{D}{Dt^{(2)}} + \dots + \frac{D}{Dt^{(k)}} + \dots \\ &= \frac{D}{Dt^{(0)}} + \varepsilon \frac{D}{Dt^{(0)}} + \varepsilon^2 \frac{D}{Dt^{(0)}} + \dots + \varepsilon^k \frac{D}{Dt^{(0)}} + \dots \end{aligned} \quad (37)$$

ここで、演算子の上付き添え字 ($k=0,1,2,\dots$) 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。

$$\varepsilon = \frac{\delta}{L}. \quad (38)$$

式中、 δ は界面を特徴付ける代表長さであり、 L は流体渦運動の代表長さである ($\delta \ll L$)。式(36)、式(37)の ε の2次以上の高次項を省略して NS 方程式(35)に代入すると、

$$\begin{aligned} \rho \frac{D(\mathbf{u} + \varepsilon \mathbf{u}')}{Dt^{(0)}} = \\ -\nabla^{(0)}(P + \varepsilon P') + \nabla^{(0)} \cdot (\boldsymbol{\tau} + \varepsilon \boldsymbol{\tau}') + \mathbf{g}, \end{aligned} \quad (39)$$

となる。式(39)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 が掛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でき、 P' は式(34)の熱力学的圧力と同一である。 $\mathbf{u}'$, $\boldsymbol{\tau}'$ 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 Kolmogorov スケールといった渦の最小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、界面での微視的及び巨視的挙動を考慮可能なマルチスケール混相流体方程式が次式のように得られる。

$$\rho \frac{D(u + \varepsilon u')}{Dt} = -\nabla \cdot (P_{mech} + \varepsilon P_{therm}) + \nabla \cdot \tau + g. \quad (40)$$

ここで、上付き添え字(0)は省略している。現在、Phase Field 法を流体解析に応用している研究では、NS 方程式中に熱力学的圧力 P_{therm} の他に、非対角項 $\nabla \psi \otimes \nabla \psi$ が存在する^{(9)~(11)}。この項は格子気体モデルにおいて、隣接格子点だけでなく、対角の格子点の相互作用を考慮に入れることで人工的に取り入れられていると考えられる⁽¹²⁾。一方で、熱力学的な観点からこの非対角項を導出している研究もある⁽¹³⁾。しかしながら、式(40)中の ∇P_{therm} 項のテンソル解析から、本研究における手法においても非対角項及びそれに付随する項が含まれていることが明らかになった。以下がテンソル解析により変形された ∇P_{therm} 項である。

$$-\nabla P_{therm} = \nabla \left(f_0(\psi) + \frac{d}{4} |\nabla \psi|^2 - \frac{d}{2} \psi \nabla \cdot \nabla \psi \right) + \frac{d}{2} \nabla \cdot (\nabla \psi \otimes \nabla \psi) + \frac{d}{2} \psi \nabla (\nabla \cdot \nabla \psi). \quad (41)$$

この考察により、 ∇P_{therm} 項が熱力学的な圧力を表すより一般的な式形と結論できる。

本研究で導出したマルチスケール混相流体方程式で拡散などの物質移動を取り扱う際には、自由エネルギーを汎関数微分して得られる以下の化学ポテンシャルが重要となる。

$$\mu = \frac{\delta F}{\delta \eta} = \frac{\delta \psi}{\delta \eta} \frac{\delta F}{\delta \psi}. \quad (42)$$

ここで、 $\delta \psi / \delta \eta$ は ψ と η で関連付けられた係数である。 $\delta F / \delta \psi$ から zeV_e 項が導出でき、この項は電気化学における電気化学ポテンシャルに相当すると考えられる。式(42)は流体運動のスケールだけでなく物質拡散のスケールでも重要である。

5 結論

本研究では、界面をある種の流体膜と仮定し、熱力学及び数学的観点から気液界面のマルチスケールモデルの構築を試みた。具体的には、界面に想定した汚れ物質による電気二重層の効果を考慮に入れ、自由エネルギーを導出した。そして、その自由エネルギーを Chapman-Enskog 展開を用いて時間・空間スケールを区別することにより NS 方程式に適用し、メソスケールの概念に基づいた新たなマルチスケール混相流体方程式を導出した。この界面モデルは、気泡の合一・分裂挙動、フォームの二次元膜内流動、界面動電現象等の界面現象の解明に繋がるものと考えられる。さら

に、物理及び化学的過程は自由エネルギーを介して関連付けることが可能であり、式(42)を応用することにより実現できると考えているが、流体運動及び物質拡散の両者を数値解析の中で同時に扱うには、式(40)中における式(42)の時間・空間スケールに関する更なる考察が必要であると考えている。

文 献

- (1) Brackbill, J. U., et al., Continuum method for modeling surface tension, *J. Comput. Phys.*, Vol. 100 (1992), pp. 335-354.
- (2) Craig, V. S. J., Bubble coalescence and specific-ion effects, *Curr Opin Colloid Interface Sci*, Vol. 9 (2004), pp. 178-184.
- (3) Rowlinson, J. S. and Widom, B., Molecular theory of capillarity, (1984), *Oxford University Press*
- (4) 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.
- (5) Safran, S. A., Statistical thermodynamics of surfaces, interfaces, and membranes, (1994), pp. 63-66, Addison-Wesley Publishing Company.
- (6) 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.
- (7) 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.
- (8) Chapman, S. and Cowling, T., The mathematical theory of non-uniform gases, (1970), 3rd Edn. Cambridge University Press.
- (9) Jacqmin, D., Calculation of Two-phase Navier-Stokes flows using phase-field modeling, *J. Comput. Phys.*, Vol. 155 (1999), pp. 96-127.
- (10) Swift, M. R., et al., Lattice Boltzmann simulation of nonideal fluids, *Phys. Rev. Lett.* Vol. 75 (1995), pp. 830-833.
- (11) Takada, N., et al., A phase-field method for interface-tracking simulation of two-phase flows, *Math. Comput. Simulation*, Vol. 72 (2006), pp. 220-226.
- (12) Evans, R., The nature of the liquid-vapour interface and other topics in the statistical mechanics of non-uniform, classical fluids, *Adv. Phys.*, Vol. 28 (1979), pp. 143-200.
- (13) Antanovskii, L. K., Microscale theory of surface tension, *Phys. Rev. E*, Vol. 54, No.6 (1996), pp. 6285-6290.