

〔連載〕気液界面での質量・運動量・エネルギーの輸送 —分子動力学, 分子気体力学, 実験の融合—

第3章 蒸発・凝縮への分子動力学の適用 (曲率を有する界面)

* 群馬工業高等専門学校 矢口久雄[†]
北海道大学大学院工学研究院 藤川重雄

Chapter 3 Application of Molecular Dynamics Simulation to Evaporation and Condensation at Curved Vapor-Liquid Interface

Hisao Yaguchi, Department of Mechanical Engineering, Gunma National College of Technology

Shigeo Fujikawa, Graduate School of Engineering, Hokkaido University

1 はじめに

本シリーズの第1回と第2回では、平面状の気液界面を対象に気体論境界条件およびその中に含まれる蒸発係数 (evaporation coefficient), 凝縮係数 (condensation coefficient), 温度適応係数 (thermal accommodation coefficient) 等について解説した。しかし、ディーゼルエンジン内の燃料液滴や大気中のエアロゾルなどの微粒子, あるいは液体中の微細気泡のように, 気液界面が曲率を有する例も少なくはない^{1,2)}。このような場合, 気液界面の曲率と飽和蒸気圧 (saturated vapor pressure), 表面張力 (surface tension) および蒸発係数 (evaporation coefficient) の関係についての検討が必要となる。そこで, 今回は曲率を有する界面の例として, 半径数ナノメートルの単一球形液滴 (以下, ナノ液滴 (nanodroplet)) とその蒸気からなる気液二相系を取り上げ, その気液平衡状態 (vapor-liquid equilibrium state) と蒸発係数について議論する³⁻⁶⁾。

気液界面が平面の場合には, 飽和蒸気圧や表面張力などの気液平衡状態の物理量は系の温度だけで決定される。しかし, 単一の液滴とその蒸気からなる気液平衡系では, これらの物理量は系の温度のみならず液滴半径 (droplet radius) にも依存する⁷⁾。本稿では, アルゴンの単一ナノ液滴とその蒸気からなる気液平衡系に関

する分子動力学 (molecular dynamics, MD) シミュレーションから, 蒸発係数や凝縮係数の決定に必要な質量流束 (mass flux) に影響を及ぼす表面張力や飽和蒸気圧の液滴径依存性を定量的に示すとともに, 巨視的な気液平衡条件がどこまで微小な液滴まで成立しうるのであるかを明らかにする。次に, アルゴンのナノ液滴の真空蒸発 (vacuum evaporation) に関する MD シミュレーションより, 液滴から一定距離に位置する検査面で蒸発質量流束 (evaporation mass flux) が平面でのそれと同じ値となることを示す。最後に, ナノ液滴の蒸発係数 (平衡状態における凝縮係数) を液滴半径の関数として定式化し, 曲率を有する界面における蒸発・凝縮の特徴やその取り扱いについて考察する。

2 気液平衡条件

気液平衡状態とは, 気液界面で分割された気相と液相が相対的な静止状態にあり, かつ, 両者が同じ温度の平衡状態で共存している状態である。気液平衡の必要十分条件は, 微視的には, 気相と液相の速度分布関数 (velocity distribution function) が系の至るところでそれぞれ同じ温度の飽和蒸気と飽和液体に対して Maxwell 分布 (Maxwellian distribution) となることである⁸⁻¹⁰⁾。いっぽう, 巨視的には次に述べる力学的平衡条件と熱力学的平衡条件が満たされることが知られている⁷⁻⁹⁾。

力学的平衡条件は, 単一成分からなる液滴と蒸気の気

* 〒371-8530 群馬県前橋市鳥羽町 580

[†]E-mail: yaguchi@mech.gunma-ct.ac.jp

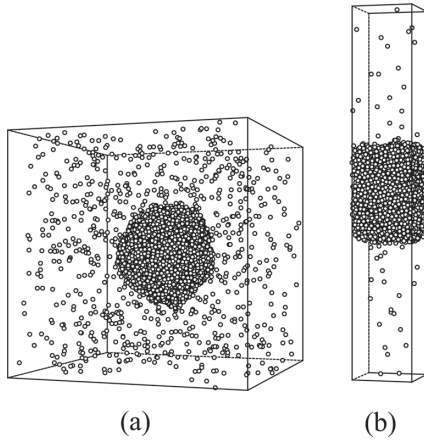


図1 温度 85 K における (a) アルゴンのナノ液滴と蒸気の気液平衡系 (分子数は 8000 個, 液滴半径は約 3.9 nm) と (b) アルゴンの液膜と蒸気の気液平衡系 (分子数は 4000 個, 液膜厚さは約 6.9 nm)。

液二相系の場合においては Laplace の式 (Laplace equation)

$$p_\ell - p_v = \frac{2\gamma_S}{R_S} \quad (1)$$

が満たされることである。ここで, p_ℓ は液相圧力, p_v は気相圧力, γ_S は表面張力, R_S は表面張力の働く面 (張力面 (surface of tension)) にて定義される液滴半径である。

熱力学的気液平衡条件は気相と液相の間で化学ポテンシャル (chemical potential) のつりあい

$$\mu_v = \mu_\ell \quad (2)$$

が満たされることである。ここで, μ_v と μ_ℓ はそれぞれ気相と液相の化学ポテンシャルである。しかし, 式 (1) と式 (2) は, 巨視的現象論に基づく関係であり, 十分に多数の分子からなる平衡系を前提とし, 気液界面は厚みのない不連続面として考えられている。したがって, 液相を構成する分子数が極めて少なく, かつ, 気液界面の微視的な厚さが無視できなくなるナノ液滴の気液平衡系においては, 式 (1) と式 (2) が成立する保証はない。

3 アルゴンのナノ液滴と蒸気の気液平衡

本節では, 式 (1) と式 (2) で表される巨視的な気液平衡条件が, ナノ液滴の気液平衡系に対して適用可能かどうかを検証する。図1はアルゴンの (a) ナノ液滴と蒸気および (b) 液膜と蒸気の気液平衡系のコンフィグレーションである^{3,4)}。分子間ポテンシャルに Lennard-Jones ポテンシャル, 境界条件に周期境界条件を用いる。また, 数値積分法はかえる跳び法 (leap-frog method) で時間刻みは 5 fs である。詳細は文献^{3,4)}を参照されたい。

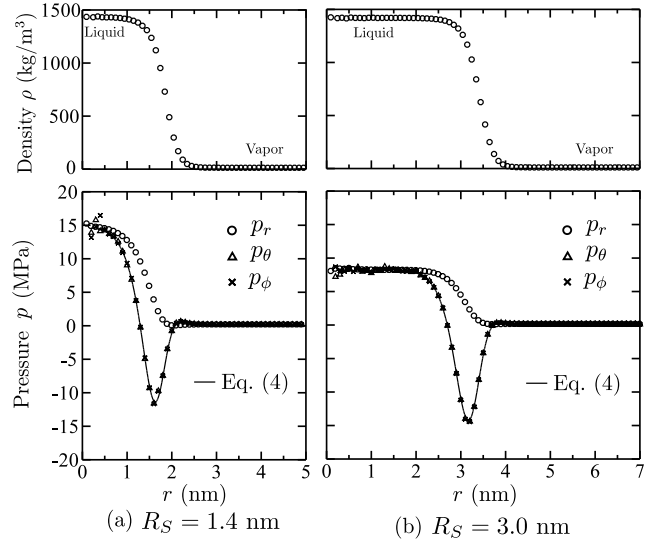


図2 アルゴンのナノ液滴と蒸気の気液平衡系 (温度 85 K) における動径 r 方向の密度分布 (上) および圧力分布 (下)。ただし, (a) は液滴半径 $R_S = 1.4$ nm, (b) は液滴半径 $R_S = 3.0$ nm。

3.1 巨視的物理量の定義と平衡状態の確認

液滴の重心に原点を固定した球座標系 (r, θ, ϕ) を導入し, 任意の点の近傍にとった微小体積内に存在する分子の個数, 運動量, 運動エネルギーについて時間平均された統計量を求めることによって, 各点での密度, 速度, 温度などの巨視的物理量を算出する。ナノ液滴の重心はブラウン運動によって移動し, 気液界面も分子運動に起因したゆらぎによる凹凸が見られるが, 上記の座標系で時間平均された密度の空間分布は原点に対して球対称であり, 時間平均されたナノ液滴の形状は球とみなせる。このとき, 液滴半径や温度などにもゆらぎが見られるが, それらの時間平均は一定値に収束し, 系は定常状態となっている。また, 速度分布関数の時間平均も系の至るところで Maxwell 分布に収束することから, 気液平衡が成立しているものと判断できる。

3.2 密度分布と圧力分布

図2に温度 85 K, (a) 半径 1.4 nm および (b) 半径 3.0 nm のアルゴンのナノ液滴と蒸気の気液平衡系における動径 r 方向の密度分布 (上) と圧力分布 (下) を示す。ここで, (a) と (b) のそれぞれの密度分布において, 右側の密度が低い領域が気相, 左側の密度が高い領域が液相に対応している。以後, 気相密度を ρ_v , 液相密度を ρ_ℓ とする。また, 気相と液相の間で密度が連続的に変化している領域は遷移層 (transition layer) と呼ばれる。これは微視的にとらえた気液界面の姿であり, 有限の厚さをもっていることがわかる。なお, 本研究で扱った最小の液滴は半径約 0.3 nm で, この大きさになると遷移層

の厚さは明らかに液滴半径に対して無視できなくなる。

圧力に関しては、任意の仮想的な面を通過する運動量流束を分子運動から直接計算する方法を用いて、遷移層内部における局所的な圧力変化を各成分ごとに正確に求めている^{3,4)}。液滴の重心を原点Oとした極座標系 (r, θ, ϕ) において、 p_r は気液界面に対する法線方向の圧力（以下、法線圧力）、 p_θ と p_ϕ は接線方向の圧力（以下、接線圧力）を表す。液相と気相においては圧力の各成分は等方的であるが、遷移層においては、接線圧力は局所的には負圧（張力）の極小値をとっており、法線圧力とは分布の様子が大きく異なる。後述するように、この接線圧力の遷移層における負圧の分布を、厚みのない気液界面に単位長さあたりに働く力として巨視的に表現したものが表面張力である。

3.3 力学的平衡条件

アルゴンのナノ液滴と蒸気の気液平衡系において、力学的平衡条件である Laplace の式 (1) が成立するかどうかを検討する^{3,4)}。図3に示す球座標系の微小体積について、動径 r 方向の力のつりあいを考えると

$$p_r(r+\Delta r) \cdot \pi \left[(r+\Delta r) \sin \frac{\Delta\theta}{2} \right]^2 - p_r(r) \cdot \pi \left(r \sin \frac{\Delta\theta}{2} \right)^2 - p_T \cdot \pi [(r+\Delta r)^2 - r^2] \sin^2 \frac{\Delta\theta}{2} = 0$$

となり、これを变形して $\Delta r \rightarrow 0$ の極限をとると

$$\frac{d}{dr}(r^2 p_r) = 2r p_T \tag{3}$$

が得られる。これを p_T について表せば

$$p_T = p_r + \frac{r}{2} \frac{dp_r}{dr} \tag{4}$$

が導出される^{7,11)}。ここで、 p_T は接線圧力で p_θ もしくは p_ϕ を表す。

図2の圧力分布に示された実線が式(4)であり、MDシミュレーションで力学的定義にしたがって直接求めた接線圧力 p_θ および p_ϕ と良く一致していることがわかる。このような一致は液滴半径 R_S が約 0.3 nm から 3.9 nm の範囲で確認されている³⁾。ここで、式(4)に含まれる微分係数 dp_r/dr は、MDシミュレーションで得られた法線圧力 p_r の二次精度中心差分として与えており、式(4)から求めた p_T の離散点をスプライン曲線で補間したものが図2の実線である。この後で述べるように、式(4)の成立は Laplace の式(1)の成立を意味しており、ナノ液滴においても力学的平衡条件が破綻せずに成立していることが、図2における接線圧力と式(4)の一致から示されたことになる。

上で述べたように、式(4)が成立するとき、Laplaceの式(1)が成立する。以下ではこのことを示す。まず、

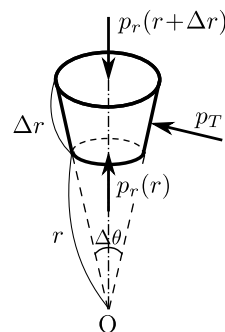


図3 球座標系にとった微小体積における力のつりあい。

前提として、Laplace の式 (1) の右辺における液滴半径 R_S は、表面張力 γ_S が作用する面として定義されており、張力面と呼ばれる。これは気液界面の分割面としてよく知られる Gibbs 分割面 (Gibbs division surface) とは異なる。表面張力 γ_S および液滴半径 R_S は、遷移層内部における接線圧力の分布が作り出す力および力のモーメントとつりあうように、次の二つの式で定義される^{7,11)}：

$$\int_0^{R_S} p_\ell r dr + \int_{R_S}^{R_v} p_v r dr - \gamma_S R_S = \int_0^{R_v} p_T r dr \tag{5}$$

$$\int_0^{R_S} p_\ell r^2 dr + \int_{R_S}^{R_v} p_v r^2 dr - \gamma_S R_S^2 = \int_0^{R_v} p_T r^2 dr \tag{6}$$

ここで、 R_v は遷移層から十分に離れた気相側において圧力が等方的 ($p_r = p_\theta = p_\phi$) となる任意の位置を表す。接線圧力 p_T には p_θ と p_ϕ のどちらを用いてもかまわない。

いま、式(4)が成立するとき、この式と同値である式(3)を用いると、式(5)の右辺は

$$\int_0^{R_v} p_T r dr = \frac{1}{2} \int_{(r=0)}^{(r=R_v)} d(r^2 p_r) = \frac{R_v^2 p_v}{2} \tag{7}$$

となる。ただし、 $r = R_v$ のとき $p_r = p_v$ である。式(7)を式(5)の右辺に代入して計算すると

$$R_S^2 \left(p_\ell - p_v - \frac{2\gamma_S}{R_S} \right) = 0 \tag{8}$$

が得られる（積分計算では p_v と p_ℓ は r に対する定数であることに注意されたい）。式(8)において、明らかに $R_S \neq 0$ であることから Laplace の式(1)の成立が導かれる。なお、導出過程で力のつりあいである式(5)を用いたが、これは表面張力 γ_S および液滴半径 R_S の定義の一部であるため、何ら新しい仮定を加えたことにはなっていない。

3.4 表面張力と蒸気圧の液滴半径依存性

本項では、式(5)と式(6)から表面張力 γ_S と液滴半径 R_S を計算する。まず、前項で述べたように、式(5)

を用いると, 式 (4) が成立するという事実から Laplace の式 (1) が成立する. 次に, 式 (3) を用いると式 (6) の右辺は

$$\begin{aligned} \int_0^{R_v} p_T r^2 dr &= -\frac{1}{2} \int_0^{R_v} r^2 p_r dr + \frac{1}{2} \int_{(r=0)}^{(r=R_v)} d(r^3 p_r) \\ &= -\frac{1}{2} \int_0^{R_v} r^2 p_r dr + \frac{R_v^3 p_v}{2} \end{aligned} \quad (9)$$

となり, 式 (9) を式 (6) の右辺に代入し, 左辺の R_S を Laplace の式 (1) を用いて消去すると

$$\gamma_S^3 = \frac{3(p_\ell - p_v)^2}{8} \int_0^{R_v} r^2 (p_r - p_v) dr \quad (10)$$

が得られる. 式 (10) に, MD シミュレーションで得られた p_r の離散データ, 気相圧力 p_v と液相圧力 p_ℓ を用いて, Simpson の公式による数値積分から表面張力 γ_S を求める. さらに, 得られた γ_S を Laplace の式 (1) に代入して, 液滴半径 R_S を決定する. なお, 積分範囲の上限である R_v は等方的圧力となる気相の位置から任意に選ぶことができ結果に影響はない.

図 4 に表面張力 γ_S の液滴半径 R_S に対する依存性を示す. ここで, R_S が ∞ の位置に平面液膜の気液界面での表面張力 γ_S^∞ を示している. 一般に, 十分に大きな液滴の場合においては, 表面張力 γ_S が液滴半径 R_S に依存して変化する影響は考慮されない場合も多いが, 図 4 より, 半径数 nm のナノ液滴の範囲についてはその影響は無視できる程度ではなく, 液滴半径 R_S が小さくなるほど表面張力 γ_S が顕著に小さくなっていくことが確認できる.

いっぽう, 熱力学によると, 液滴とその蒸気からなる気液平衡系での蒸気圧は液滴半径 R_S に依存し, 次の Kelvin の式 (Kelvin equation) によって理論的に与えられることが知られている⁷⁾:

$$p_v = p^\infty \exp\left(\frac{2\gamma_S}{\rho_\ell R T R_S}\right) \quad (11)$$

ここで, p^∞ は平面液膜と蒸気の気液平衡状態における飽和蒸気圧, R は気体定数, T は系の温度である. 図 5 に MD シミュレーションで直接求めた蒸気圧 p_v と Kelvin の式 (11) から求めた理論値の比較を示す. ただし, 表面張力 γ_S などの Kelvin の式 (11) の計算に必要な量は MD シミュレーションによる結果を用いている. 図 5 より, 液滴半径 R_S が約 1.5 nm 以下の領域において, MD シミュレーションの結果と Kelvin の式 (11) による理論値は一致しなくなり, 約 1.0 nm 以下では定性的にも大きく異なる傾向を示している. 付録にて述べるように, Kelvin の式 (11) は熱力学的平衡条件である式 (2) に依拠しており^{3,7)}, 極めて小さなナノ液滴において同式が成立しなくなる理由は熱力学的平衡条件の破綻にある. 次項ではこのことを議論する.

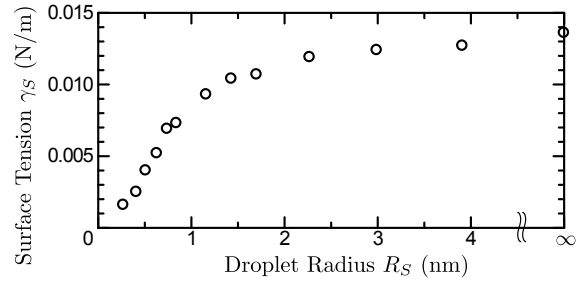


図 4 表面張力 γ_S の液滴半径 R_S への依存性 (温度 85 K).

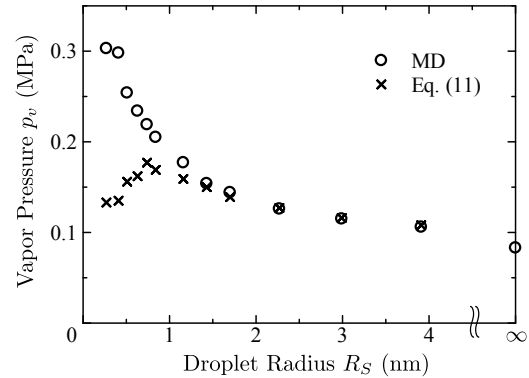


図 5 蒸気圧 p_v の液滴半径 R_S への依存性 (温度 85 K).

3.5 熱力学的平衡条件

アルゴンのナノ液滴と蒸気の気液平衡系 (温度 85 K) において, 式 (2) に示される熱力学的平衡条件が成立するかどうかを検討する⁵⁾. いま, 温度一定 ($dT=0$) で液滴半径 R_S のみが変わる場合を考える. このとき, 気相および液相の化学ポテンシャルの微小変化はそれぞれ次のようになる:

$$d\mu_v = \frac{dp_v}{\rho_v} \quad (12)$$

$$d\mu_\ell = \frac{dp_\ell}{\rho_\ell} \quad (13)$$

ここで, dp_v と dp_ℓ は液滴半径 R_S の微小変化に対する気相と液相の圧力の微小変化である.

図 6 に気相の比体積 $1/\rho_v$ と圧力 p_v の関係を示す. 各点の番号が大きいくほど液滴半径 R_S の小さなナノ液滴の気液平衡系に対応する. また, 黒丸は平面液膜の気液平衡系における比体積 $1/\rho_v^\infty$ および飽和蒸気圧 p^∞ であり, これらは液滴半径が無限大の場合に相当する. 実線はフィッティング関数 $1/\rho_v = A/p_v + B$ とし, フィッティングパラメータ A は各離散点に対する非線形最小二乗法によって, B は曲線が黒丸で示した平面液膜の点を通過するという条件から定めている. このフィッティング関数を式 (12) の右辺に代入し, 液滴半径無限大 (平面液膜) から R_S までの範囲で定積分すると

$$\mu_v - \mu_v^\infty = A \ln \frac{p_v}{p^\infty} + B(p_v - p^\infty) \quad (14)$$

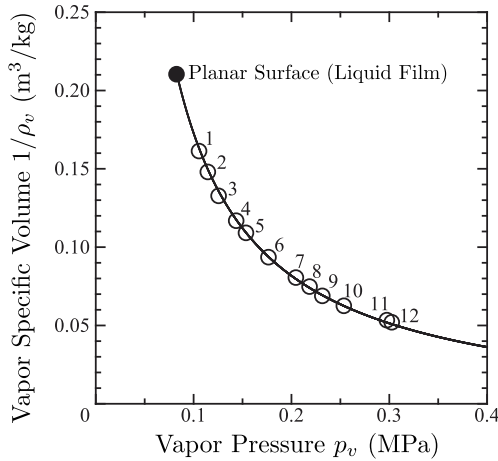


図6 気相の比体積 $1/\rho_v$ と圧力 p_v (温度 85 K).

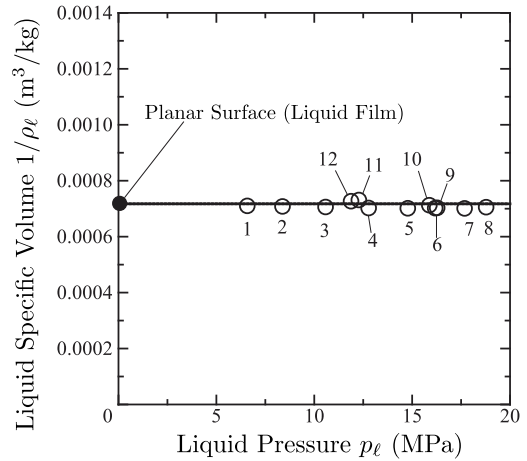


図7 液相の比体積 $1/\rho_l$ と圧力 p_l (温度 85 K).

が得られる．ここで、 μ_v^∞ は平面液膜と蒸気の気液平衡状態における気相の化学ポテンシャルである．

図7に液相の比体積 $1/\rho_l$ と圧力 p_l の関係を示す．ここで $1/\rho_l$ は p_l に対してほぼ一定とみなせるので、平面液膜での比体積 $1/\rho_l^\infty$ を用いて $1/\rho_l \cong 1/\rho_l^\infty$ と近似し、式(13)の右辺に代入して、先ほど同様に、液滴半径無限大(平面液膜)から R_S までの範囲で積分すると

$$\mu_l - \mu_l^\infty = \frac{p_l - p^\infty}{\rho_l^\infty} \quad (15)$$

が得られる．ここで、 μ_l^∞ は平面液膜と蒸気の気液平衡状態における液相の化学ポテンシャルである．また、平面液膜の気液平衡状態では、力学的平衡条件として、液相圧力が飽和蒸気圧 p^∞ と等しいことを用いている．

図8に式(14)と式(15)から求めた気相と液相の化学ポテンシャルの比較を示す．ただし、平面液膜と蒸気の気液平衡状態においては熱力学的平衡条件である式(2)が成立することを前提に

$$\mu_v^\infty = \mu_l^\infty \equiv \mu^\infty$$

としている．液滴半径 R_S が約 1.5 nm より大きなナノ液滴の気液平衡系においては、気相と液相の化学ポテンシャルには定量的な一致が見られる一方で、それよりも小さなナノ液滴においては、力学的な気液平衡条件(1)が成立している場合であっても、両者は一致せず、 R_S が小さくなるほどその差は広がっていくことが確認できる．特に、 R_S が約 1 nm 以下の範囲では定性的にさえ合わない．この結果から、約 1.5 nm よりも液滴半径 R_S が小さい範囲では、式(2)の熱力学的気液平衡条件は破綻することが明らかになり、この関係を用いる理論や関係式(たとえば Kelvin の式)はすべて破綻することが示されたといえる．

熱力学的気液平衡条件が破綻する理由としては、液滴半径 R_S が遷移層の厚さと同程度まで小さくなると、

バルクな液相領域がほとんどなくなってしまい、液滴側の化学ポテンシャルを扱う上で遷移層の存在が無視できなくなるためと考えられる．図8の比較においても、液滴半径 R_S が小さくなるほど化学ポテンシャルが大きくなるという定性的な傾向が、液滴半径 R_S が約 1 nm 以下の範囲で顕著に変わるのは液相の化学ポテンシャルの方である．このことから、上記の範囲においては、気相の化学ポテンシャルとのつりあいを議論する上で液相のみの化学ポテンシャルでは不十分であり、液相と遷移層の両者をあわせて液滴の化学ポテンシャルに相当する量を考えていく必要があることが示唆される．詳細の解明は今後の課題である．

4 アルゴンのナノ液滴の真空蒸発

ナノ液滴の球面状気液界面における蒸発係数を評価し、液滴半径 R_S への依存性を明らかにするために、アルゴンのナノ液滴の真空蒸発に関する MD シミュレーションで得られた結果について紹介する^{5,6)}．分子間ポテンシャルや時間刻みなどの計算条件は気液平衡状態の MD シミュレーションと同じであり^{3,4)}、真空蒸発シミュレーションの手法については Ishiyama ら¹²⁾ による平面液膜の真空蒸発に関する MD シミュレーションを

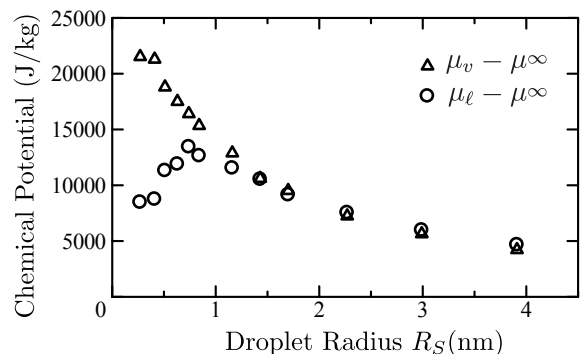


図8 気相と液相の化学ポテンシャルの比較 (温度 85 K).

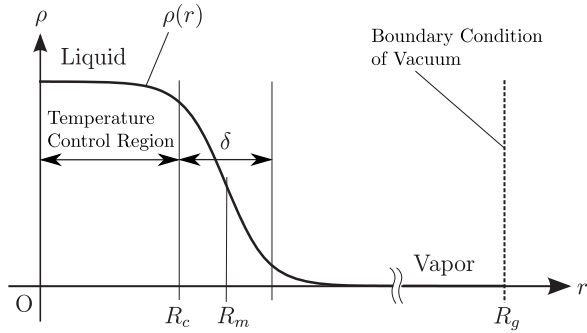


図9 真空蒸発シミュレーションでの密度分布と真空境界および温度制御領域の模式図。

参考になっている。

4.1 蒸発質量流束と蒸発係数

温度 85 K のアルゴンのナノ液滴と蒸気の気液平衡系で得られた分子のコンフィグレーションを初期条件として用い、ナノ液滴の周囲を球状の真空境界で取り囲むことで仮想的な真空を作り出す。ここで、真空境界とは境界を越えた分子を消去する境界条件を課した系の境界面であり、ナノ液滴の重心を中心とした半径 R_g の球面とする。また、真空蒸発によって液相（ナノ液滴）からは蒸発潜熱が一方的に奪われることになるので、液相温度を一定の 85 K に保つために液相に速度スケールング法による温度制御をかけている。温度制御をかける領域はナノ液滴の重心を中心とした半径 R_c の球よりも内側とする。

図9に真空蒸発シミュレーションでの密度分布と真空境界および温度制御領域の模式図を示す。真空蒸発シミュレーションでは、一定時間おきに動径 r 方向の密度分布の時間平均を求め、その密度分布に

$$\rho(r) = \frac{\rho_v + \rho_\ell}{2} + \frac{\rho_v - \rho_\ell}{2} \tanh\left(\frac{r - R_m}{0.455\delta}\right) \quad (16)$$

をフィッティングし、フィッティングパラメータとして

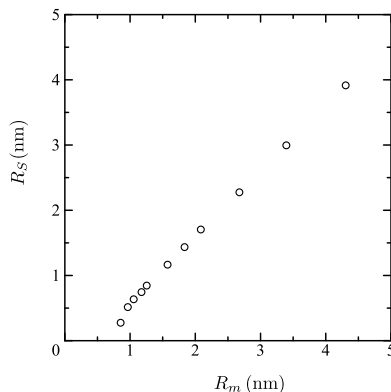


図10 遷移層の中心位置 R_m と液滴半径 R_S の関係。

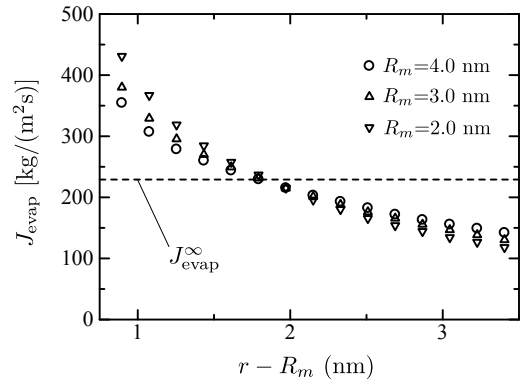


図11 各検査面における蒸発質量流束 J_{evap} 。

遷移層の中心位置 R_m および 10-90 厚さ δ を非線形最小二乗法によって得る。真空蒸発初期のナノ液滴は $R_m = 4.3$ nm であり、このときに張力面で定義される液滴半径は $R_S = 3.9$ nm である。図10に気液平衡状態において得られた R_m と R_S の関係を示す。両者にはほぼ直線的な関係があることがわかる。蒸発する液滴は時間とともに小さくなるが、ここでは圧力分布の収束に十分なサンプル数が得られないため、時間変化していく R_S を求めていくことは難しい。そこで、式(16)から一定時間おきに得られる遷移層の中心位置 R_m を基準として、初期配置における 10-90 厚さ $\delta_0 = 0.72$ nm を用いて、真空境界の位置を $R_g = R_m + 5\delta_0$ 、温度制御をかける領域の半径を $R_c = R_m - 0.5\delta_0$ のように与えている。

図11は、ナノ液滴が真空蒸発していく過程において、 $R_m = 2.0, 3.0, 4.0$ nm となった際にナノ液滴を取り囲む各検査面で観測された蒸発質量流束 J_{evap} の結果である。蒸発質量流束 J_{evap} は、ナノ液滴の重心を中心とする半径 r の球状検査面を時間 Δt の間にナノ液滴側から真空側に向かって通過する分子の個数 ΔN_{out} を観測することで

$$J_{\text{evap}} = \frac{m\Delta N_{\text{out}}}{4\pi r^2 \Delta t} \quad (17)$$

として求めている。ここで、 m は分子1個あたりの質量である。図11の横軸は $r - R_m$ であり、遷移層の中心位置 R_m を基準として各検査面における J_{evap} を示している。また、比較のために平面状気液界面における蒸発質量流束 J_{evap}^∞ もあわせて示している。図11から、ナノ液滴の大きさが変化しても R_m から約 1.8 nm 離れた検査面では、平面状気液界面における蒸発質量流束 J_{evap}^∞ と同じ質量流束が得られていることがわかる。図10より R_m と液滴半径 R_S はほぼ一定の位置関係にあるため、液滴半径 R_S が定義される張力面に対しても上記の検査面が一定の位置に存在していることになる。

上記の検査面を採用することで、蒸発質量流束は液滴半径 R_S によらず一定とできる。蒸発係数 α_e は真

空蒸発において得られる蒸発質量流束と、気液平衡状態の気相において液相側から気相側に向かう質量流束 $\rho_v \sqrt{RT/(2\pi)}$ との比率として定義されるので¹²⁾、本研究で扱ったナノ液滴の蒸発係数 α_e は

$$\alpha_e = \frac{J_{\text{evap}}^{\infty}}{\rho_v \sqrt{RT/(2\pi)}} \quad (18)$$

として求められる。図 12 に、式 (18) にしたがって MD シミュレーションで求めた蒸発係数 α_e を示す。ここで、 α_e^{∞} は平面液膜における蒸発係数を表している。図 12 から液滴半径 R_S が小さくなるほど蒸発係数 α_e は小さくなることがわかる。蒸発係数 α_e は気液平衡状態の凝縮係数 α_c と等価であるので、気液界面の曲率が大きいほど液相に衝突した分子の凝縮確率は小さくなり、界面で反射される分子の割合が増えることを意味する。上の議論で重要なのは、検査面を適切に設定することによって、蒸発係数 α_e の液滴半径 R_S に対する依存性を気液平衡状態の蒸気密度 ρ_v のみに帰着させられることである。次項ではこのことを用いて蒸発係数 α_e の液滴半径依存性を定式化を試みる。

4.2 蒸発係数の液滴半径依存性の定式化

これまでの結果を用いて蒸発係数 α_e の液滴半径依存性を定式化する。Kelvin の式 (11) に理想気体の状態方程式を適用すると

$$\rho_v = \rho_v^{\infty} \exp\left(\frac{2\gamma_S}{\rho_\ell R T R_S}\right) \quad (19)$$

となる。ここで、 ρ_v^{∞} は平面液膜の気液平衡状態における飽和蒸気密度を表す。いっぽう、平面状気液界面の蒸発係数 α_e^{∞} は飽和蒸気密度 ρ_v^{∞} を用いると

$$\alpha_e^{\infty} = \frac{J_{\text{evap}}^{\infty}}{\rho_v^{\infty} \sqrt{RT/(2\pi)}} \quad (20)$$

であるので、式 (19) と式 (20) を用いて式 (18) を変形すると

$$\alpha_e = \alpha_e^{\infty} \exp\left(-\frac{2\gamma_S}{\rho_\ell R T R_S}\right) \quad (21)$$

が得られる。式 (21) は Kelvin の式 (11) に基づいているため、その適用範囲は先述したように $R_S > 1.5 \text{ nm}$ となる。なお、式 (21) に含まれる表面張力 γ_S については、MD シミュレーションで得られた表面張力 γ_S の離散点 (図 4) にフィッティング関数 $\gamma_S = \gamma_S^{\infty} - C/R_S$ をあてはめて計算する。ここで、 γ_S^{∞} は平面状気液界面での表面張力、定数 C は非線形最小二乗法によって決められるフィッティングパラメータである。

図 12 に式 (21) を実線として示す。液滴半径 R_S が $1.5 \sim 3.9 \text{ nm}$ の範囲では MD シミュレーションと実線は

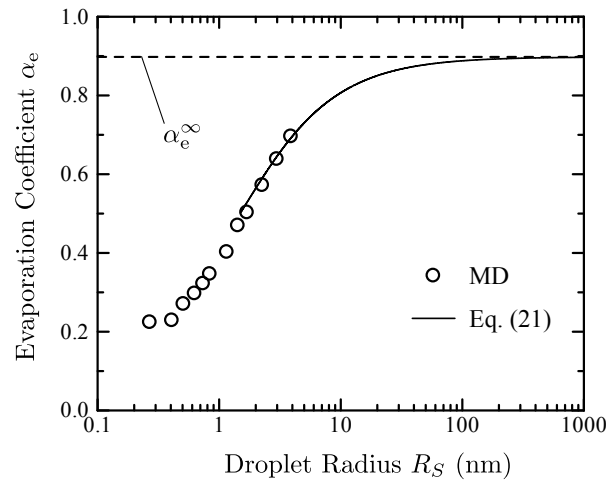


図 12 蒸発係数 α_e に及ぼす液滴半径 R_S の影響 (温度 85 K)

よく一致していることがわかる。さらに、式 (21) を用いてより大きな液滴半径 R_S の領域での蒸発係数 α_e を外挿すると、液滴半径 R_S が 100 nm 以上で液滴の蒸発係数 α_e は、ほぼ平面状気液界面における蒸発係数 α_e^{∞} と同程度の値となることが予想される。したがって、マイクロスケール以上の液滴であれば、蒸発係数に与える界面曲率の影響はおおむね無視でき、分子気体力学解析においては平面状気液界面と同じ蒸発係数を用いることができると考えられる。

5 おわりに

曲率を有する気液界面における蒸発・凝縮への分子動力学の適用として、アルゴンのナノ液滴と蒸気の気液平衡状態およびアルゴンのナノ液滴の真空蒸発について検討した。温度 85 K 、液滴半径 $0.3 \sim 3.9 \text{ nm}$ の範囲におけるアルゴンのナノ液滴と蒸気の気液平衡状態において、Laplace の式で記述される力学的平衡条件は成立する。いっぽう、気相と液相の化学ポテンシャルのつりあいである熱力学的平衡条件については、液滴半径約 1.5 nm 以下のナノ液滴では満たされず、熱力学的平衡条件の成立を前提とする Kelvin の式などの理論式が破綻することがわかった。

アルゴンのナノ液滴の真空蒸発においては、平面状気液界面における蒸発質量流束と同じ値の蒸発質量流束が得られる検査面が、液滴半径によらずに遷移層の中心位置から約 1.8 nm の位置に存在することがわかった。このような特別な検査面を用いることで蒸発係数の液滴半径依存は、気液平衡状態における蒸気密度の液滴半径依存に帰着させることができ、液滴半径が小さいほど蒸発係数が小さくなることが示された。また、液滴半径 1.5 nm 以上においては Kelvin の式を用いることが可

能であるため, 蒸発係数の液滴半径依存を定式化して, より大きな液滴半径の場合について外挿を行った. その結果, 液滴半径約 100 nm 以上の液滴の球面状気液界面においては, 蒸発係数はほぼ平面状気液界面におけるそれと等しくなることが示唆された.

付録

熱力学的平衡条件の式 (2) から Kelvin の式 (11) を導出する. 式 (2) の微分は

$$-s_v dT + v_v dp_v = -s_\ell dT + v_\ell dp_\ell \quad (22)$$

となる. ここで s_v および s_ℓ は気相および液相における単位質量あたりのエントロピー, v_v および v_ℓ は気相および液相における単位質量あたりの体積である. いま, 式 (1) の微分

$$dp_\ell - dp_v = d \left(\frac{2\gamma_S}{R_S} \right) \quad (23)$$

を用いて, 式 (22) から dp_ℓ を消去すると

$$dp_v = \frac{s_v - s_\ell}{v_v - v_\ell} dT + \frac{v_\ell}{v_v - v_\ell} d \left(\frac{2\gamma_S}{R_S} \right) \quad (24)$$

が得られる. 式 (24) の右辺第 1 項は温度変化 dT の寄与を表し, 第 2 項は液滴半径と表面張力の変化 $d(2\gamma_S/R_S)$ による寄与を表す. なお, 気液界面が平面のときには $R_S \rightarrow \infty$ となり, 式 (24) は Clapeyron-Clausius の式となる⁸⁾.

式 (24) において $v_v - v_\ell \approx v_v$ と近似するとともに, 気相を理想気体として状態方程式 $p_v v_v = RT$ を適用し, その上で, v_ℓ の変化は無視できるとして温度一定のもとで両辺を不定積分する. 積分定数を気液界面が平面のときの飽和蒸気圧 p^∞ を用いて定めることで, Kelvin の式 (11) が導出できる.

謝辞

本研究を遂行するにあたり, 終始ご指導を賜りました大阪大学大学院工学研究科の矢野 猛 教授に心から謝意を表します.

引用文献

- 1) Garret, B. C., Schenter, G. K. & Morita, A.: Molecular simulations of the transport of molecules across the liquid/vapor interface of water, *Chem. Rev.* **106** (2006) 1355–1374.
- 2) Fujikawa, S. & Akamatsu, T.: Effects of the non-equilibrium condensation of vapour on the pressure wave produced by the collapse of a bubble in a liquid, *J. Fluid Mech.* **97** (1980) 481–512.

- 3) 矢口久雄, 矢野 猛, 藤川重雄: アルゴンのナノ液滴と蒸気の気液平衡状態の分子動力学, *日本機械学会論文集 B 編* **75** (2009) 658–667.
- 4) Yaguchi, H., Yano, T. & Fujikawa, S.: Molecular dynamics study of evaporation of nanodroplets, *Proc. 6th Int. Conf. Multiphase Flow* (2007) CD-ROM (S4 Thu D 59).
- 5) 矢口久雄, 矢野 猛, 渡部正夫, 藤川重雄: 分子動力学法を用いたアルゴンのナノ液滴の気液界面における蒸発係数の評価, *日本流体力学学会年会講演論文集 2009* (2009) 217.
- 6) Fujikawa, S., Yano, T. & Watanabe, M.: *Vapor-Liquid Interfaces, Bubbles and Droplets – Fundamentals and Applications* (Springer, 2011).
- 7) 小野 周: 表面張力 (共立出版, 1980).
- 8) 原島 鮮: 熱力学・統計力学 改訂版 (培風館, 1978).
- 9) 小林秋男, 小川岩雄, 富永五郎, 浜田達二, 横田伊佐秋 共訳: ランダウ・リフシツ統計物理学 第 3 版 (岩波書店, 1980).
- 10) 曾根良夫, 青木一生: 分子気体力学 (朝倉書店, 1994).
- 11) Rowlinson, J. S. & Widom, B.: *Molecular Theory of Capillarity* (Clarendon Press, Oxford, 1982).
- 12) Ishiyama, T., Yano, T. & Fujikawa, S.: Molecular dynamics study of kinetic boundary condition at an interface between argon vapor and its condensed phase, *Phys. Fluids* **16** (2004) 2899–2906.