

学 位 論 文 題 名

Molecular Dynamics Study of Kinetic Boundary Condition at an Interface between Vapor and Its Condensed Phase

（蒸気とその凝縮相界面での気体論境界条件に関する分子動力学的研究）

学位論文内容の要旨

近年、マイクロ・ナノテクノロジーが注目される中、これまで巨視的にしか扱われてこなかった物理現象の原子・分子レベルでの微視的解明やメソスケール（微視的スケールと巨視的スケールとの中間スケール）での解明が急速に進展しつつある。理工学における基礎プロセスの一つである蒸気とその凝縮相界面での蒸発・凝縮過程もまた原子・分子レベルでの微視的解明が必要とされている研究テーマであり、さらに現実の諸問題への応用という点から、とくに非平衡蒸発・凝縮過程の微視的情報を巨視的記述に組み込むことが要求されている。

界面での蒸発・凝縮過程を扱うにあたっては、連続体仮説に基づく流体力学はまったく用をなさず、気体分子運動論（以下、「気体論」という）や分子動力学を用いる必要がある。このうち気体論は分子集団の速度分布関数を扱うことにより、分子運動の統計的性質を求める気体力学である。これによれば気液界面で熱・物質輸送をともしなう問題を原理的には分子レベルで扱うことができる。つまり、気体論における支配方程式である Boltzmann 方程式を解けばよいのであるが、問題は界面での境界条件にあり、当該分野の現状は以下に述べる仮定に基づいた境界条件を使用せざるを得ない状況にある。

気体論における境界条件（以下、「気体論境界条件」という）は、界面において凝縮相（固相もしくは液相）から蒸気相（気相）へ向かう分子の速度分布関数を指定することによって与えられる。この速度分布関数は、凝縮相から蒸発するものと蒸気相から界面に入射した分子が界面で反射するものの和として表される。このうち、蒸発の速度分布関数は蒸気の状態にかかわらず凝縮相温度の平衡分布(Maxwell 分布)に等しいと仮定されている。また、気体論境界条件には気体論のレベルでは未知のパラメータである凝縮係数が含まれており、この値が具体的にどのような値をとるのかは未だ明らかではない。

本研究は、上記の2つの問題、すなわち、蒸発の速度分布の関数形と凝縮係数の値を、気体論よりも第一原理に近い立場である分子動力学法を用いることにより明らかにすることを目的としてなされたものである。

本論文は全5章で構成されており、各章の概要は以下のとおりである。

第1章は序論であり、関連する従来の研究を総括し、本研究の背景と目的について述べた。また、本研究において提案する蒸発、凝縮の定義を簡潔にまとめるとともに、真空への蒸発現象に注目した理由を明確に述べた。

第2章では本研究で用いた計算手法である分子動力学法について記述した。本研究では、単原子分子であるアルゴンに加えて、多原子分子である水とメタノールのシミュレーションも行う。シミュレーションに必要な Newton の運動方程式の差分解法、多原子分子の計算に必要な回転運動に対する剛体分子モデルの分子動力学アルゴリズムを詳細に記述した。さらに、平衡状態、非平衡状態(真空への蒸発)のシミュレーションで用いる境界条件および密度、温度、圧力、速度分布関数等の統計量の定義について述べた。

第3章では単原子分子であるアルゴンの平衡状態と真空への蒸発シミュレーションの方法、結果について記述した。その中で、蒸発の速度分布の関数形と、平衡状態の凝縮係数(蒸発係数)の値を評価した。真空への蒸発下において、蒸発の速度分布関数は、凝縮相温度がアルゴンの3重点温度近傍の場合には半 Maxwell 分布になること、さらに凝縮相温度が上昇するにつれて半 Maxwell 分布からずれることを示した。また、平衡状態の凝縮係数は、凝縮相温度の減少関数であることを明らかにし、凝縮相温度が3重点以下の温度で1に近づくこと、臨界点に近づくに従って0に近づくことを明らかにした。

第4章では多原子分子である水とメタノールの平衡状態と真空への蒸発シミュレーションの方法と結果について記述した。水やメタノールは、アルゴンと比較して分子構造が複雑であり、分子内電荷の分極に伴うクーロン力が働く。それにもかかわらず、凝縮相温度が低温の場合には、アルゴンの場合と同様の結果が得られた。すなわち、蒸発の並進速度分布関数が半 Maxwell 分布となること、回転角速度分布が Maxwell 分布となること、平衡状態の凝縮係数が1に近い値をとることを明らかにした。水やメタノールに特有の会合性が顕著にあらわれるのは、凝縮相温度が比較的高温の場合であり、クラスター形成に伴う分布関数のずれが見られることを示した。しかし、平衡状態の凝縮係数は臨界点近づくに従って0に近づくことなど、その振る舞いはアルゴンの場合と定性的に同じであることが明らかとなった。真空蒸発下における界面での水とメタノール分子の配向性についても調べ、凝縮相温度が低温になるほど配向性が強くなることを明らかにした。

第5章は結論であり、本研究で得られた結果を総括した。

学位論文審査の要旨

主査	教授	藤川	重雄
副査	教授	武田	靖
副査	教授	明楽	浩史
副査	助教授	矢野	猛

学位論文題名

Molecular Dynamics Study of Kinetic Boundary Condition at an Interface between Vapor and Its Condensed Phase

(蒸気とその凝縮相界面での気体論境界条件に関する分子動力学的研究)

蒸気とその凝縮相界面での蒸発・凝縮は、理工学の分野で数多く見られる基礎的物理現象の一つである。例えば、天体現象、大気現象、キャピテーション現象、化学蒸着等は、蒸発・凝縮と深くかかわっており、これらを理論的に扱う際には、相界面での蒸発・凝縮を適切に考慮する必要がある。しかし、蒸発・凝縮は相界面での微視的スケールの物理に支配されており、流体を連続体として扱う流体力学では記述できず、Boltzmann 方程式に基づく分子気体力学により解析されなければならない。

本研究は、分子気体力学で用いられる蒸気とその凝縮相界面での境界条件(以下、気体論境界条件という)を、さらに微視的な理論である分子動力学を用いて定式化することを目的としてなされたものである。気体論境界条件を定式化する際には、蒸発・凝縮といった原子・分子レベルでの微視的現象をいかに定義するかということが最も困難な問題である。この問題に対して、著者は、蒸発現象が蒸気の状態に関わらず凝縮相のみの状態によって決まるものと定義し、真空蒸発の分子動力学シミュレーションを行うことにより、境界条件の蒸発部分を明らかにした。シミュレーションは、分子構造が比較的単純な単原子分子(アルゴン)と、それがより複雑な多原子分子(水とメタノール)に対してなされた。本論文で得られた成果を要約すると次のようになる。

- (1) アルゴンの真空への蒸発シミュレーションにおいて、凝縮相温度が 3 重点温度近傍のときには、蒸発の速度分布関数が半 Maxwell 分布になり、さらに凝縮相温度が上昇するにつれてそれが半 Maxwell 分布からずれる。また、蒸発係数は、凝縮相温度の減少

関数であり、凝縮相温度が3重点以下の温度で1に近づく。

- (2) 水やメタノールは、アルゴンと比較して分子構造が複雑であり、分子内電荷の分極に伴うクーロン力が働く。それにもかかわらず、凝縮相温度が低温の場合には、アルゴンの場合と同様の結果となる。すなわち、蒸発の並進速度分布関数は半 Maxwell 分布となり、回転角速度分布が Maxwell 分布となる。また、蒸発係数は1に近い値をとる。水やメタノールに特有の会合性が顕著にあらわれるのは、凝縮相温度が比較的高温の場合であり、クラスター形成に伴う分布関数のずれが見られる。しかし、蒸発係数が凝縮相温度の減少関数となることなど、その振る舞いはアルゴンの場合と定性的に同じである。

以上の結果に基づき、著者は、気体論境界条件の蒸発部分が、凝縮相温度が臨界点に近くない限り、蒸発係数と凝縮相温度の飽和蒸気の Maxwell 分布との積で記述されることを明らかにした。この結果は、蒸発・凝縮にかかわる分子気体力学、さらには界面科学の発展に貢献するところ大なるものがある。よって、著者は北海道大学博士（工学）の学位を授与される資格があるものと認める。