分子気体力学に基づく弱い凝縮状態でのメタノールと 水の凝縮係数に関する研究

学位論文内容の要旨

液体が気体になる蒸発, 気体が液体になる凝縮は理工学における基礎過程の一つであるばかりでなく, 工業上でも重要な過程であり, また我々の身近でよく見られる現象でもある。いま, この蒸発・凝縮現象に関して次のような単純な問題が与えられたとする: 気体の温度と圧力および液体の温度が指定されているとき, 気液界面での単位時間, 単位面積あたりの質量輸送量を求めよ。現在のところ, この問題に対して未だ正確な解答を与えることは誰にもできない。それゆえ気液界面での運動量とエネルギーの輸送量も正確に知ることができない。

相変化(蒸発・凝縮)現象は, 気液界面から出て行く分子とその界面に入射してくる分子運動の差異に起因する。このような分子運動の非平衡性によって引き起こされる現象は, いたるところで局所平衡状態であることを仮定する流体力学のみでは解くことができず, 分子の速度分布関数を未知関数とし, それを支配する Boltzmann 方程式を基礎方程式とする分子気体力学を適用して初めて解くことができる。さらに, 上記の問題を解くためには, 気体論境界条件に含まれる未知パラメータを指定しなくてはならない。このパラメータは凝縮係数と呼ばれ, 蒸気側でランダム運動している多数の分子のうち, 気液界面方向に速度成分を持つ分子集団からなるものであり, 気液界面で凝縮する質量流束と気液界面に衝突する分子流束の比を意味する 0 以上 1 以下の値の無次元量として定義される。ここで重要なことは, 凝縮係数が分子の種類や気体や液体の状態(圧力, 温度など)によってどのような値をとるか未だわかっていないということである。それゆえ上記の単純かつ基本的な問題の解を求めることができないのである。

本研究は気体論境界条件中の凝縮係数の値を正確に決定し, 気体論境界条件を確立することを目的としている。これより気液界面での質量・運動量・エネルギー輸送の機構とプロセスを正確に取り扱うことができるようになる。また, 凝縮係数は, 上述したように気体から液体に向かう速度成分を持つ分子集団のみで定義されている値である。その凝縮係数と我々が日常用いている気体や液体の状態量との関係を調べることも本研究の重要な目的のひとつである。これにより, 気液非平衡状態で起こる正味の蒸発・凝縮現象に対してより積極的な制御を可能にすることができると考えられ, 理工学分野での貢献は大きいと考えられる。

分子気体力学解析と衝撃波管実験からなる凝縮係数の決定法が本研究室教授の藤川らによって考案された。この実験が対象としている現象は、反射衝撃波背後における衝撃波管管端での蒸気の膜状凝縮であり、その液膜厚さの時間変化が光学干渉計を用いて測定されている。実験の試料気体にはメタノールと水が使用されている。この実験に対して、分子気体力学に基づく数値解析手法が申請者らによって考案された。これは実験で起こる現象を正確にモデル化し、多原子分子に拡張された Gaussian-BGK Boltzmann 方程式を数値的に解く方法である。申請者らはさらに、実験より得られた正味の凝縮流束を用いて気体論境界条件を書き直して数値計算を行い、凝縮係数を決定する方法を考案した。この方法によって、凝縮係数の値を気液界面の状態の変化に従って一意的に求めることができるようになった。

分子気体力学解析と衝撃波管の実験の融合による本研究を行うことで以下に示す知見を得ることができた。

1. 気液界面が平衡状態に近い場合、常温のメタノールと水の凝縮係数 α_c は蒸発係数 α_e と近い値をとり ($\alpha_e \approx 0.9$)、非平衡状態になるにつれてその値は減少していく。また、メタノールと水の凝縮係数の値の減少傾向はほぼ同じである。

2. 気液界面の速度分布関数が局所平衡分布とほぼ等しくなるほど弱い凝縮過程においては、気液界面における衝突流束 J_{coll} と飽和状態での流束 J_{eq} との比 ($J_{coll}/J_{eq} = \sigma/\rho^*$, $J_{eq} = \rho^* \sqrt{RT_w}/(2\pi)$) を気液界面の蒸気圧力と飽和蒸気圧力の比 p/p^* 、蒸気温度と液体表面温度の比 T/T_w 、蒸気速度 $(v_1 - v_{w1})/\sqrt{2RT_w}$ を用いて書き表すことができる。また、本実験条件下 (弱い凝縮状態) の正味の凝縮流束と σ/ρ^* の間には線形の関係があり、これらの関係と気液界面における質量保存則を用いることで p/p^* , T/T_w , $(v_1 - v_{w1})/\sqrt{2RT_w}$ で記述される凝縮係数に関する式が得られる。この式より、弱い凝縮状態の凝縮係数の値を見積もることができるようになる。

3. 気液界面が平衡状態に近い場合、凝縮係数は気液界面の圧力比 p/p^* のみに強く依存する。

これらの本研究の成果によって、メタノールと水の弱い凝縮をともなう現象に関して、本要旨の冒頭で述べた問題だけでなく、広範な工学的問題に対する定量的に正確な答を求めることが可能となった。この意味において、本研究は流体工学への極めて有意義な貢献を成しえたといえる。

学位論文審査の要旨

主査 助教授 矢野 猛
副査 教授 藤川 重雄
副査 教授 大島 伸行
副査 教授 明楽 浩史

学位論文題名

分子気体力学に基づく弱い凝縮状態でのメタノールと 水の凝縮係数に関する研究

液体が気体になる蒸発, 気体が液体になる凝縮, すなわち相変化は物理学における基礎過程の一つであるばかりでなく, 工学的に非常に重要な過程であり, また我々の身近でよく見られる現象でもある。19世紀に物質の分子説が受け入れられた後, 相変化は, 分子集団からなる物質の性質および形態の変化として研究され続けている。しかしながら, 物質の相が変化するという動的な過程において, 分子という微視的対象がどのようにして巨視的な熱力学的特徴を生み出すに至るかという根源的な問題は多くの未解決の問題を含んでいる。本研究は, 相変化を巨視的な現象論として捉えるのではなく, 微視的な分子運動論によって取り扱い, それによって工学的に重要な巨視的現象を精密に記述する方法論を確立することを目指すものである。

気相と液相間の相変化現象は, 巨視的観点からは, 液相に接する蒸気の圧力と凝縮相の温度に対応する飽和蒸気圧の大小関係によって生じ, その結果として気体の流れを誘起する。気体や液体の圧力と温度と速度は流体力学によって記述されることから, 過去には相変化も流体力学の問題として認識されていた。しかしながら, そもそも, 相変化(蒸発・凝縮)現象は, 気液界面から出て行く分子集団とその界面に入射してくる分子集団の集団的運動の差異に起因する。これは分子集団の非平衡性に他ならない。それゆえ, いたるところで局所的平衡状態であることを仮定する流体力学のみでは問題を解くことができない。近年では, 気液の相変化に非平衡性が本質的であることへの理解が進み, 分子の速度分布関数を未知関数とする Boltzmann 方程式を基礎に置く分子気体力学に基づいた解析が行われるようになってきている。原理的には, 多体衝突が無視できるような気体であれば, どのような非平衡状態でも Boltzmann 方程式の解として求めることができる。ここで, Boltzmann 方程式に対する気液界面の境界条件をどのように与えるべきかという問題が重要となってくる。これに対しても, これまでさまざまな取り組みがなされてきた結果として, 現在では, 蒸発係数と凝縮係数とよばれる2つの未知パラメータを含む形の境界条件が, 物理的に妥当なモデルとして広く受け入れられるに至っている。しかし, 蒸発係数に対しては, 近年の分子動力学研究によってその性質がほぼ明らかになっているのに対して, 凝縮係数については, これが分子集団運動の非平衡性とどのような関係

があるのか、与えられた非平衡状態でどのような値をとるのか、などが全く分かっていなかった。

凝縮係数とは、蒸気側でランダム運動している多数の分子のうち、気液界面方向に向かう速度成分をもつ分子数に対する気液界面で凝縮する分子数の比を意味する 0 以上 1 以下の無次元数として定義される。凝縮係数の値を正確に決定し、境界条件を確定することができれば、気液界面での質量・運動量・エネルギー輸送を正確に取り扱うことができるようになり、直ちに工学の諸問題に適用できる。本研究は、とくにメタノールと水という常温で比較的高い飽和蒸気圧をもつ身近な物質の弱い凝縮過程において、上記の問題を解決し、Boltzmann 方程式の境界条件の確立に大きな貢献をなした研究である。

本研究は、その研究遂行の方法論においても特筆すべき点がある。極めて高精度に制御された衝撃波管を用いた実験によって管内に生じる凝縮液膜の厚さをナノメートルの精度で測定する一方で、多原子分子に拡張された Gaussian-BGK Boltzmann 方程式を数値的に解き、衝撃波管内の気体の流れの速度、温度、密度、圧力を正確に再現し、実験データと数値計算結果をフィッティングすることによって凝縮係数を求めている。一般には、このような実験結果と数値計算結果のフィッティングの際には、数値的な蓋然性あるいは任意性の除去が困難であることが多いが、本研究では、実験結果より正味の凝縮流束を求め、これを用いて凝縮係数を消去した形の境界条件に変換して Boltzmann 方程式の数値計算を行ったため、上述の蓋然性あるいは任意性は混入する余地がない。

得られた結果の中でも、とくに重要なものとして、(i) 常温のメタノールと水の凝縮係数は蒸発係数と近い値をとり (およそ 0.9)、非平衡性の増大とともにその値は減少していく。(ii) 凝縮係数は気液界面の圧力比のみに強く依存する、という 2 点を挙げておく。本研究は、精密な数理解析によって、上記に代表されるような凝縮係数の本質的特徴を明らかにしたものである。これを要するに、著者は、凝縮係数について新知見を得たものであり、相変化にかかわる流体工学に対して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あるものと認める。