

アルゴンのナノ液滴の気液平衡と 真空蒸発に関する分子動力学

学位論文内容の要旨

微小液滴は、インクジェットプリンター、ディーゼルエンジン、水蒸気タービンなどの工学機器に広く関わっている。また、気象学での雲粒生成など、工学以外の分野への関わりも深い。このような例では多数の液滴のふるまいが問題となるが、その基礎となるのは個々の単一液滴のふるまいである。それゆえ、単一液滴とそれを取り囲む蒸気からなる一成分気液二相系は、理想化された系として基本的かつ重要な系である。この系を特徴づける巨視的な現象論に基づく理論式として、蒸気圧と液滴の内部圧力と表面張力の力学的つり合いを意味する Laplace の式、蒸気圧を与える Kelvin の式、表面張力に関する Tolman の式などが知られており、蒸気圧や表面張力などが液滴半径の関数として表されている。巨視的理論は、多数の分子の乱雑な運動の結果として決定される系の状態を、温度や圧力などといった少数の巨視的変数によって記述する立場にあり、気相と液相がそれぞれ十分に多数の分子からなる平衡系であることを前提とする。しかし、半径わずか数ナノメートルの微小液滴(ナノ液滴)の場合には、液滴(液相)を構成する分子数は非常に少ないために、このような前提が崩れて巨視的理論が通用しなくなる可能性がある。ナノ液滴に対して巨視的理論が破綻する可能性は幾人かの研究者によって指摘されてきたが、どのような巨視的理論の関係式がどの程度の液滴半径で破綻するのか、そのときの気液平衡状態の特徴はどのようになるのか、などといったことはいまだ明らかにされていない。また、ナノ液滴がそのような状態でも安定に存在して気液平衡を維持しうるのかも不明である。

また、上記の平衡問題のほか、液滴の気液界面で蒸発あるいは凝縮が生じる非平衡問題も解明されていない。蒸発・凝縮をともなう気体のふるまいを知るためには Boltzmann 方程式を基礎とする分子気体力学によらなければならないが、その解析には気液界面での境界条件(気体論境界条件)が必要となる。しかし、液滴の気液界面における気体論境界条件は分かっていない。これまで用いられてきた気体論境界条件は、真空にさらされた液相から蒸発(真空蒸発)する分子として定義される自発蒸発分子について、その速度分布関数の規格化された関数形を液相の温度に対応した Maxwell 分布と仮定していた。この仮定は、気液界面が平面である場合には、三重点近傍では物理的に正しいことが分子動力学計算から確認されているが、液滴に関して正しいかどうかは不明である。また、気体論境界条件に含まれる蒸発係数と凝縮係数とよばれる2つのパラメータの値も、液滴に関しては全くわかっていない。

はじめに本研究では、巨視的理論が破綻する液滴半径、そのときの気液平衡状態の特徴および液滴の安定性について明らかにする目的で、Laplace の式、Kelvin の式、Tolman の式の成立の可否を様々な大きさのナノ液滴に対して検証する。この検証を行うためには、蒸気圧、液滴の内部圧、表

面張力の正確な値が必要となる。しかし、これらの値を求める実験をナノ液滴について行うことは技術的に困難である。また、検証すべき対象である上記の関係式も一切用いることができない。そこで、研究手法として、分子の運動量と分子間力から圧力を求められる分子動力学法を採用した。表面張力は圧力分布から力学的定義に基づいて求めることができる。

分子動力学法を用いて、温度 85~105 K、液滴半径 1~4 nm の範囲で、アルゴンのナノ液滴とそれを取り囲む蒸気の気液平衡系を実現した。その結果、圧力は半径方向の座標に対する連続かつ微分可能な関数であることが確かめられた。そして、このことに基づいた力学的議論によって、本計算で実現されたすべてのナノ液滴に対して Laplace の式が定量的に成立することを示した。表面張力は液滴半径が微小になるほど小さくなり、Tolman の式による表面張力は、分子動力学の結果と定量的に一致しなかった。蒸気圧は液滴半径が微小になるほど高くなり、温度 105 K をのぞいて、液滴半径約 1.5 nm 以上の範囲では、Kelvin の式が定量的によく成立することが確認された。また、Kelvin の式が定量的に成立しなくなり始める液滴半径約 1.5 nm 以下から、気相と液相の化学ポテンシャルのつり合い(巨視的気液平衡条件)が崩れはじめることが分かった。このことは、Kelvin の式をはじめとして、巨視的気液平衡条件に立脚する理論が破綻する原因となる。なお、巨視的気液平衡条件が成立しない原因としては、液相の分子数と遷移層内の分子数が同程度となることが考えられる。また、液滴の安定性については、Kelvin の式が破綻するほど微小な半径 1 nm 程度の液滴であっても、200 ns 以上にわたって気液平衡状態が安定に維持されることが確かめられた。

次に、ナノ液滴の気液界面における蒸発係数、自発蒸発分子の速度分布関数を明らかにすることを目的として研究を行った。蒸発・凝縮に関するこのような非平衡問題を調べるためには、分子動力学法によらなければならない。そこで、液相温度 85~105 K、液滴半径 1~4 nm の範囲でナノ液滴の真空蒸発の分子動力学計算を行った。液相から真空へ蒸発する自発蒸発分子の個数から蒸発質量流束 J_{evap} を求めた結果、平面の気液界面と同じ値の蒸発質量流束 J_{evap} が得られる検査面 R_{evap} が、ナノ液滴近傍の気相に存在することが分かった。さらに、気液平衡状態における気液間の質量流束 J_{eq} を用いて、検査面 R_{evap} において蒸発係数 ($J_{\text{evap}}/J_{\text{eq}}$) を決定した結果、蒸発係数は、液滴半径が微小になるほど小さくなることが明らかとなった。これは、 J_{evap} が液滴半径によらないのに対して、 J_{eq} は液滴半径が小さいほど大きくなるためである。また、Kelvin の式を用いて J_{eq} を表すことによって、液滴の蒸発係数の半径依存性を記述する理論式を得た。この理論式は、温度 85, 90 K において液滴半径約 1.5 nm 以上の範囲で、分子動力学計算による蒸発係数と定量的に良く一致した。一方、検査面 R_{evap} において自発蒸発分子の速度分布関数を求めたところ、その規格化された関数形は気体論境界条件の仮定する Maxwell 分布には一致しないことが確かめられた。

以上の本研究の取り組みによって、アルゴンのナノ液滴と蒸気の気液平衡状態での蒸気圧、表面張力、化学ポテンシャルなどが分子レベルの情報から正確に求められた。また、巨視的理論である Laplace の式、Kelvin の式、Tolman の式の有効性が検証され、とくに Kelvin の式については、適用限界となる液滴半径およびその原因となる系の特徴が示された。さらに、アルゴンのナノ液滴の気液界面での質量流束、蒸発係数、自発蒸発分子の速度分布関数が明らかにされた。これらの研究結果から得られた知見は、微小液滴およびその気液界面に関わる物理を理解する上で有用であるばかりでなく、これらの知見をもとにして気液界面での質量・運動量・エネルギー輸送の解明が進めば、より具体的な問題、たとえば、液滴乾燥、液滴燃焼、核生成などにも資することが期待される。

学位論文審査の要旨

主 査 教 授 藤 川 重 雄
副 査 教 授 大 島 伸 行
副 査 教 授 明 楽 浩 史
副 査 准教授 渡 部 正 夫
副 査 教 授 矢 野 猛 (大阪大学大学院
工学研究科)

学位論文題名

アルゴンのナノ液滴の気液平衡と 真空蒸発に関する分子動力学

液滴と蒸気からなる一成分気液二相系は噴霧流れ, 液滴燃焼, 微粒子生成など工学上の問題と深く係わっている基本的な系の一つである. 本論文は, ナノスケールの液滴 (以下, ナノ液滴) が周囲蒸気と気液平衡状態あるいは非平衡状態にある場合, 蒸気圧, 表面張力, 化学ポテンシャル, 質量流束, 蒸発係数が液滴のサイズによってどのように変化するかを明らかにしたものである. 本論文では, 基本的な以下の二つの問題が分子動力学法に基づいて詳細に調べられている.

I ナノ液滴とその蒸気の気液平衡系での液滴内圧力, 蒸気圧, 表面張力, 化学ポテンシャル

気液平衡系における液滴内圧力, 蒸気圧および表面張力などの巨視的物理量は系の温度と液滴半径の関数として記述される. 気液平衡系での液滴内圧力と蒸気圧の力学的釣り合いに関する Laplace の式, 蒸気圧の液滴径依存に関する Kelvin の式, 表面張力の液滴径依存に関する Tolman の式は, 連続体力学と熱力学に基づいて導かれている. 連続体力学と熱力学は十分に多数の分子から構成される平衡系を前提とし, 系の状態を巨視的物理量によって表現している. しかし, ナノ液滴のように極めて微小な液滴の場合, 液相の分子数は著しく少なく, この前提が成り立たなくなる可能性がある. 本研究では, 温度 85 K から 105 K までのアルゴンのナノ液滴と蒸気の気液平衡状態に関する分子動力学計算を注意深く行い, 以下の知見を得た.

- (1) 液滴半径が 1 nm よりも小さなナノ液滴が長時間にわたって安定に存在し得る. 液滴半径の下限は, 例えば 85K で 0.3nm 程度である.
- (2) 長時間平均として定義される法線圧力は座標の連続関数であるだけでなく, 微分可能ななめらかな関数であり, ナノ液滴に対しても Laplace の式は成立する.
- (3) 半径 1 nm 程度のナノ液滴は, 気液平衡状態であっても, バルク気相とバルク液相の化学ポテンシャルは釣り合わない. したがって, 化学ポテンシャルを用いて導出される Kelvin の式も成立しない. これは, バルク液相を構成する分子数と遷移層内の分子数が同程度であることが原因である

(4) Tolman の式による表面張力の値は分子動力学の計算値と 10% 程度異なる。

II ナノ液滴の気液界面における質量流束および蒸発係数

蒸発・凝縮をともなう気体のふるまいを記述するには Boltzmann 方程式を基礎とする分子気体力学によらなければならないが、その気液界面における境界条件 (気体論境界条件) には蒸発係数、凝縮係数という 2 つのパラメータが必要となる。しかし、ナノ液滴の気液界面におけるこれらの係数は全く分かっていない。また、分子気体力学の気体論境界条件が正しいことはこれまで平面の気液界面について確認されているが、ナノ液滴の気液界面に関しては不明である。本論文では、アルゴンのナノ液滴の真空蒸発に関する分子動力学計算によって、液相から自発的に蒸発する分子の質量流束である蒸発質量流束が求められ、ナノ液滴の気液界面における蒸発係数 (気液平衡状態での凝縮係数) が明らかにされた。また、気体論境界条件において自発的に蒸発する分子の規格化された速度分布関数を液相温度に対応した Maxwell 分布と仮定することの是非が、ナノ液滴の気液界面に対して詳細に調べられた。その結果、以下のことが明らかとなった。

(1) ナノ液滴の気液界面近傍に、液滴半径に依存せず平面液膜と同じ値の蒸発質量流束が得られる面が存在する。

(2) その面での蒸発質量流束の規格化された速度分布関数は、気体論境界条件が仮定する液相温度に対応した Maxwell 分布にはならない。

(3) 液滴半径が微小になるほど、液滴の気液界面における蒸発係数 (気液平衡状態での凝縮係数) が小さくなる。これは、蒸発質量流束が液滴半径に依らないのに対して、気液平衡状態における気液間の質量流束は液滴半径が小さいほど大きくなるためである。

以上を要するに、本論文はナノ液滴に対する気液平衡での液滴の安定性、表面張力、蒸気圧および化学ポテンシャルを分子動力学法に基づいて正確に計算し、連続体力学および熱力学に基づいて導出された従来の結果の適用限界を明らかにした。さらに、真空蒸発に関する気液非平衡系での質量流束を正確に計算し、液滴の気液界面における蒸発分子の速度分布関数および蒸発係数を正確に求めた。これらの成果は機械工学、航空宇宙工学、化学工学、海洋工学、さらには気象学に大きく貢献するものである。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。