

アルゴン-ネオン二成分系における気体論境界条件に関する

分子動力学シミュレーション

Molecular dynamics simulation on kinetic boundary condition of argon-neon binary system

- 佐々木清文, 北大工, 札幌市北区 13 条西 8 丁目, E-mail:kiyosasaki@eis.hokudai.ac.jp
今美沙紀, 北大工, 札幌市北区 13 条西 8 丁目, E-mail:konmi@eng.hokudai.ac.jp
小林一道, 北大工, 札幌市北区 13 条西 8 丁目, E-mail:kobakazu@eng.hokudai.ac.jp
藤井宏之, 北大工, 札幌市北区 13 条西 8 丁目, E-mail:fujii-hr@eng.hokudai.ac.jp
渡部正夫, 北大工, 札幌市北区 13 条西 8 丁目, E-mail:masao.watanabe@eng.hokudai.ac.jp
Kiyofumi Sasaki, Hokkaido Univ., Kita 13 Nishi 8, Kita-ku, Sapporo, Hokkaido
Misaki Kon, Hokkaido Univ., Kita 13 Nishi 8, Kita-ku, Sapporo, Hokkaido
Kazumichi Kobayashi, Hokkaido Univ., Kita 13 Nishi 8, Kita-ku, Sapporo, Hokkaido
Hiroyuki Fujii, Hokkaido Univ., Kita 13 Nishi 8, Kita-ku, Sapporo, Hokkaido
Masao Watanabe, Hokkaido Univ., Kita 13 Nishi 8, Kita-ku, Sapporo, Hokkaido

The aim of the present study is to investigate the kinetic boundary condition (KBC) for a binary system composed of condensable and non-condensable gases in a vapor-liquid equilibria at 85K of liquid temperature by using the molecular dynamics simulations. This study utilized argon as condensable gas and neon as non-condensable gas. Evaporating, reflecting and condensing molecules were counted with the method using two boundaries (gas and liquid boundaries) proposed by the recent study. From the results, we constructed the KBCs for condensable and non-condensable gases as the function of the solution of non-condensable gas in the bulk liquid phase.

1. 諸言

液体の蒸発, 蒸気の凝縮を伴う気体の流れの解析は, 分子気体力学の基礎方程式である Boltzmann 方程式に気液界面における分子の速度分布関数 f_{out} を気体論境界条件 (Kinetic Boundary Condition, KBC) として課すことでその解析が行われてきた⁽¹⁾. これまで凝縮性気体の単成分系に対する KBC を確立するために様々な研究が行われてきたが, 凝縮性気体と非凝縮性気体で構成される 2 成分系の KBC に関しては, 非凝縮性気体の液体への溶解が考慮されていない等, 十分な検討は行われていないのが現状である.

凝縮性気体の単成分系に対する KBC には, 液体から気体に向かう分子の速度分布関数として, 以下の式が与えられてきた⁽²⁾.

$$f^{out}(T_L) = [\alpha_e \rho^* + (1 - \alpha_c) \sigma] \hat{f}(T_L) \quad (1)$$

ここで, α_e と α_c はそれぞれ蒸発係数, 凝縮係数と呼ばれる 0 以上 1 以下のパラメータであり, 様々な研究によってその値が求められている. また, ρ^* は液体温度 T_L における飽和蒸気密度, \hat{f} は液体温度 T_L で指定される密度で規格化された Maxwell 分布, σ は気体から気液界面へ向かう分子の質量流束と関連した密度の単位を持つパラメータであり $\sigma = -\sqrt{2\pi/RT_L} \int_{\xi_z < 0} \xi_z f^{coll} d\xi$ で定義される. ここで, R はガス定数, ξ_z は気液界面法線方向の分子速度, f^{coll} は気液界面から液体へ向かう分子の速度分布関数を表す. また, これまでの研究では, 非凝縮性気体の KBC には以下の式が与えられてきた.

$$f^{out}(T_L) = \sigma \hat{f}(T_L) \quad (2)$$

この KBC は全ての非凝縮性気体が気液界面近傍で拡散反射するということを意味する.

式(1)において, 対象となる問題が 2 成分系となった場合, α_e と α_c が非凝縮性気体の影響を受けてどのような値をとるかはこれまで報告されていない. また式(2)において, この KBC では非凝縮性気体の液体への溶解を記述することはできず, 正確に気体の溶解を記述する KBC の構築が必要である.

そこで本研究では 2 成分系の凝縮性気体に対する KBC を以下

のように提案する.

$$f^{out}(S, T_L) = [\alpha_e^c(S) \rho^*(S) + (1 - \alpha_e^c(S)) \sigma] \hat{f}(T_L) \quad (3)$$

また, 2 成分系における非凝縮性気体に対する KBC は以下のように提案する.

$$f^{out}(S, T_L) = [\alpha_e^{nc}(S) \rho'(S) + (1 - \alpha_e^{nc}(S)) \sigma] \hat{f} \quad (4)$$

上添え字の c, nc はそれぞれ凝縮性気体, 非凝縮性気体を表す. ρ^* は凝縮性気体の飽和蒸気密度であり, ρ' は平衡状態における非凝縮性気体の気体密度である. S は液体中への非凝縮性気体の溶解度を表している.

式(4)は, 凝縮性気体と同じ関数を仮定していることから, 非凝縮性気体分子の液体への溶解を記述できる. さらに式(3)(4)をネオンの溶解度の関数として指定することで, 非凝縮性気体分子が凝縮性気体の KBC に与える影響を考慮した境界条件となっている. しかし, α_e^c , α_e^{nc} , α_e^c , α_e^{nc} , ρ^* , ρ' に関しては溶解度 S をパラメータとした関数で記述できるかは確認されておらず, またその値も未知である. そこで本稿では, 非凝縮性気体の液体への溶解度を変化させて, 上述した KBC 中の各値を気液平衡状態に対して分子動力学法により算出し, 式(3), (4)式について検討した結果について報告する.

2. 気体論境界条件の決定法と計算手法

本計算では, 凝縮性気体にアルゴン, 非凝縮性気体にネオンを用いて液体温度 85K の気液平衡状態の分子動力学計算を行った⁽³⁾. 分子間力には 12-6 Lennard-Jones ポテンシャル $\phi(r_{ij})$ を用いる (以下に示す).

$$\phi(r_{ij}) = 4\epsilon \left\{ \left(\frac{\sigma'}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma'}{r_{ij}} \right)^6 \right\} \quad (10)$$

ここで, ϵ と σ' はポテンシャルパラメータである. 本計算で用いたポテンシャルパラメータの値を表 1 に示す.

Table.1 12-6 Lennard-Jones potential parameters of the binary mixture

	Ar-Ar	Ne-Ne	Ar-Ne
σ' (nm)	0.3405	0.2750	0.3136
ε/k_B (K)	119.8	35.05	58.03

ここで、 k_B はボルツマン定数である。また、アルゴン-ネオンの異種分子間に働くポテンシャルパラメータ σ'_{Ar-Ne} と ε_{Ar-Ne} は以下に示す Lorentz-Berthelot 則に従う。

$$\sigma'_{Ar-Ne} = a \frac{\sigma'_{Ar} + \sigma'_{Ne}}{2} \quad (11)$$

$$\varepsilon_{Ar-Ne} = b \sqrt{\varepsilon_{Ar} \cdot \varepsilon_{Ne}} \quad (12)$$

ここで、係数 a 、 b はアルゴン-ネオンの全圧とネオンの溶解度との関係がヘンリーの法則と一致するように Baidakov ら⁽⁴⁾によって決定された値であり、 $a = 1.01903$ 、 $b = 0.89554$ である。まず、初期条件として適当な分子の初期配置、分子の初期速度に関するデータを用いて、温度制御を行いながら十分な時間計算し（約 200ns 程度）、平衡化を行う。その後、温度制御を行わずに計算を行い、 α_e^c 、 α_c^c 、 α_e^{nc} 、 α_c^{nc} 、 ρ^* 、 ρ' を算出した。また、アルゴン分子の総数を 6000 と固定し、ネオンの分子数 0~3000 まで 600 刻みで変えることにより、溶解度 S が異なる条件を 5 つ計算し、得られた結果を比較した。 S は以下の式で定義した。

$$S = \frac{N_{Ne}}{N_{Liquid}} \quad (13)$$

ここで、 N_{Ne} は十分バルクなアルゴン液体中のネオンの分子数密度であり、 N_{Liquid} は十分バルクなアルゴン液体の分子数密度である。

次に気体論境界条件の決定法について述べる。本稿では、 α_e^c 、 α_c^c 、 α_e^{nc} 、 α_c^{nc} 、 ρ^* 、 ρ' の値を求めることで気体論境界条件を決定する。簡単のために単成分系を考える。まず、 α_e と α_c の取得方法について説明する。気液界面近傍には図 1 のような分子の質量流束が存在する。各質量流束には以下のような関係がある。

$$J_{out} = J_{evap} + J_{ref} \quad (5)$$

$$J_{coll} = J_{cond} + J_{ref} \quad (6)$$

ここで、 J_{evap} は液体から気体へ向かう蒸発分子で構成される質量流束、 J_{ref} は気体から気液界面に向かい、気液界面で反射し再び気体へ向かう反射分子で構成される質量流束、 J_{cond} は気体から液体へ向かう凝縮分子で構成される質量流束を表す。これらの質量流束を用いて、 α_e と α_c は以下のように定義される。

$$\alpha_e = \frac{J_{evap}}{J_{out}} \quad (7)$$

$$\alpha_c = \frac{J_{cond}}{J_{coll}} \quad (8)$$

ここで*は平衡状態を表す。上式よりわかるように α_e と α_c の値を取得するためには、各質量流束の値を取得する必要がある。そこで本研究では 10-90 遷移層厚さ δ と遷移相中心 Z_m を用いて図 2 の赤の点線のような液相境界と気相境界を設定した⁽⁵⁾⁽⁶⁾。ここで気相境界が KBC である。黒の実線はアルゴンの密度を表している。 δ と Z_m は以下の式で定義される。

$$\rho(z) = \frac{\rho_V + \rho_L}{2} + \frac{\rho_V - \rho_L}{2} \tanh\left(\frac{z - Z_m}{0.455\delta}\right) \quad (9)$$

ここで、 z は物理座標、 ρ_V は凝縮性気体の密度、 ρ_L は凝縮性気体の液体密度を表す。二つの境界を設定したことにより、図 2 のように系を液相、Interphase、気相に分け、分子がどのような経路を辿ったかを基に、各質量流束の値を求めた。この方法を凝縮性気体および非凝縮性気体の双方に行うことで α_e^c 、 α_c^c 、 α_e^{nc} 、 α_c^{nc} の値を決定する。 ρ^* 、 ρ' に関しては、分子動力学計算により得られた気相における各気体の密度から算出した。

液相境界、気相境界の位置に関しては、アルゴンの真空蒸発シ

ミュレーション⁽²⁾とアルゴン単成分における平衡状態シミュレーションとの結果を比較することによって液相境界は Z_m から δ の距離、気相境界は Z_m から 3δ の距離に設定した。これら詳細は文献(7)を参照されたい。 Z_m と δ については S の関数であり、以下に値を示す。原点は全て液体の重心としている。

Table.2 The values of δ and Z_m

S	0.000	0.005	0.011	0.016	0.021	0.024
δ (nm)	2.93	2.93	2.93	2.94	2.95	2.95
Z_m (nm)	0.67	0.68	0.71	0.73	0.75	0.77

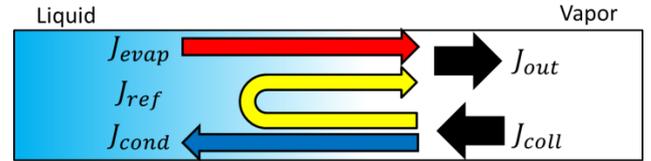


Fig. 1 Mass flux relation in the vicinity of the vapor-liquid interphase.

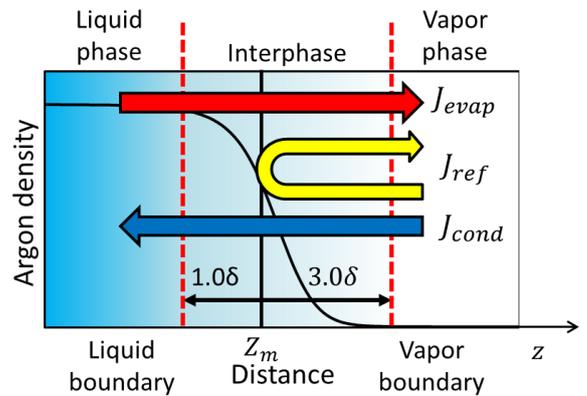


Fig. 2 Schematic of liquid and vapor boundaries.

3. 平衡状態の密度分布

図 3 に溶解度 S が 0.011 の場合の密度分布を示す。赤線がアルゴンであり、青線がネオンである。アルゴン液体において高い密度の値を持つ領域が液相であり、遷移層を挟んで密度が低い領域が気相である。この図からわかるように、アルゴンの遷移層付近において、ネオン分子が多く溜まっていることがわかる。また、アルゴンのバルク液相中にて、ネオンが溶解していることがわかる。さらに本研究は平衡状態の計算なので、バルク液相およびバルク気相の密度分布は一樣となっていることが確認できる。

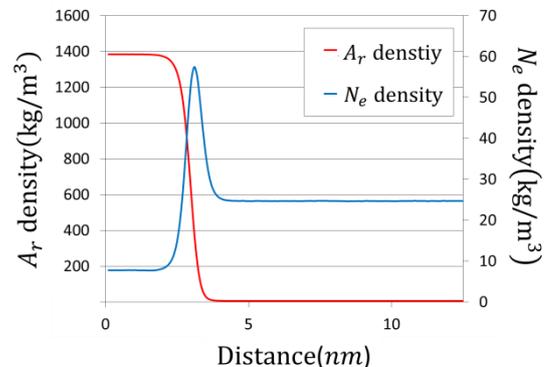


Fig. 3 Density distribution of argon and neon.

The red line and the blue line denote argon density and neon density, respectively.

4. α_e^c 、 α_c^c 、 α_e^{nc} 、 α_c^{nc} について

α_e^c 、 α_c^c 、 α_e^{nc} 、 α_c^{nc} と溶解度 S の関係を調べた結果について図 4、図 5 に示す。各図とも横軸がネオンの溶解度 S を表しており、横

軸 0 の場合はアルゴンのみの単成分の結果を示している。この結果より、アルゴン、ネオン共に、 S の値が増加するにつれて $\alpha_e^e, \alpha_c^e, \alpha_e^{nc}, \alpha_c^{nc}$ の値は単調減少していることがわかる。つまり、これらの値は S に対して線形の減少関数で表すことが出来ることを確認できた。 S の増加に伴い、特に α_e^e, α_c^e の値が減少する理由として、Interphase 中のネオンの分子数が影響していると考えられる。よって図 6 に Interphase におけるネオンのモル濃度 M_{Ne} と溶解度 S の関係を示し、図 7 に気相境界におけるアルゴンの J_{evap}^e と S の関係を示す。図 6 より溶解度が増加するにつれてネオンのモル濃度 M_{Ne} も増加し、さらに図 7 より J_{evap}^e の値も単調に減少していることがわかる。これらの図より、Interphase におけるネオン分子数の増加が液相から気相に移動しようとするアルゴン分子の動きを阻害することで、図 7 のようにアルゴンの J_{evap}^e が減少し、 α_e^e と α_c^e の値が減少したと考えられる。

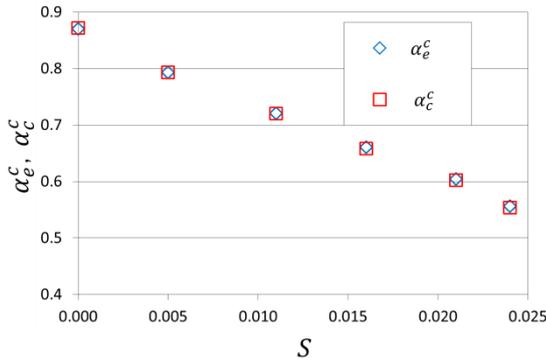


Fig. 4 Evaporation coefficient and condensation coefficient of argon. The diamonds and squares denote the evaporation and condensation coefficients of argon, respectively.

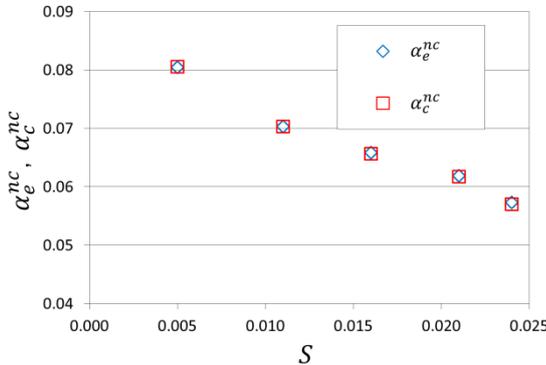


Fig. 5 Evaporation coefficient and condensation coefficient of neon. The diamonds and squares denote the evaporation and condensation coefficients of neon, respectively.

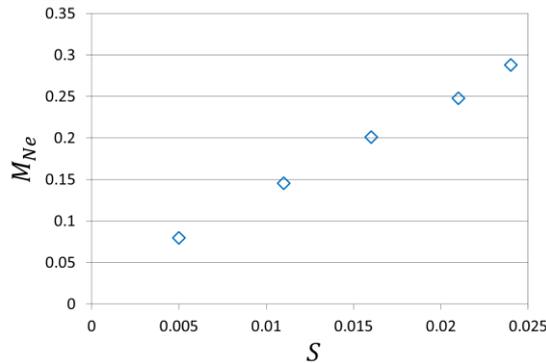


Fig. 6 Mole concentration of neon as the function of solution of neon in the interphase.

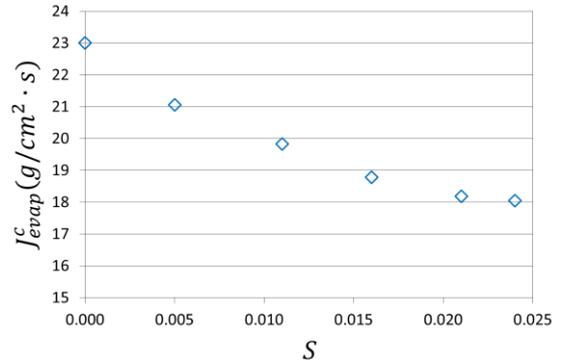


Fig. 7 Evaporating molecular mass flux of argon as the function of the solution of neon at the vapor boundary.

4. ρ^*, ρ' について

ρ^*, ρ' を算出した結果について図 8 に示す。横軸が溶解度 S を表しており、横軸 0 はアルゴンのみの単成分の結果を示している。このとき、 ρ^* の値は単成分アルゴンの飽和蒸気密度と一致し⁽⁸⁾、 ρ' の値はゼロとなる。図 7 より、 ρ^* と ρ' 共に溶解度が増加するにつれて、その値が単調に増加することがわかる。これより ρ^*, ρ' は溶解度 S の関数であることが確認できた。

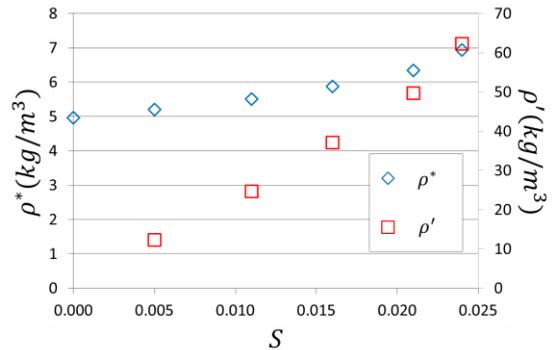


Fig. 8 Saturated vapor density of argon and vapor density of neon as the function of the solution of neon.

5. 結言

液体温度が 85K の平衡状態において、凝縮性気体であるアルゴンと非凝縮性気体であるネオンを用いて分子動力学計算を行い、2 成分系の KBC の構築を行った。その結果、 $\alpha_e^e, \alpha_c^e, \alpha_e^{nc}, \alpha_c^{nc}, \rho^*, \rho'$ の値は溶解度 S の関数であることを確認し、気液平衡状態において式(3), (4)を構築することが出来た。また、 α_e^e と α_c^e が減少する理由としては Interphase のネオンの溶解度が増加することにより、 J_{evap}^e が減少することが原因であると考えられる。

6. 参考文献

- (1) 曾根良夫, 青木一生, “分子気体力学”, 朝倉書店, (2012).
- (2) T.Isiyama, T.Yano and S.Fujikawa, “Molecular dynamics study of kinetic boundary condition at an interface between argon vapor and its condensed phase”, *Physics of Fluids* **16**, 2899 (2004).
- (3) 上田 顕, “コンピュータ・シミュレーション”, (朝倉書店, 1990). 11111111
- (4) Baidalov, B.G., Protsenko S.P., “Molecular-Dynamics Investigation of Phase Equilibrium and Surface Tension in Argon-Neon System”, *The Journal of Physical Chemistry C*, **112**, No.44 (2008).

- (5) Gu, K., Watkins, C.B., Koplik, J., "Molecular dynamics simulation of the equilibrium liquid-vapor interphase with solidification", *Fluid Phase Equilibria*, **297**, (2010).
- (6) Meland, R., Frezzotti, A., Ytrehus, T., Hafskjold, B., "Nonequilibrium molecular-dynamics simulation of net evaporation and net condensation, and evaluation of the gas-kinetic boundary condition at the interphase", *Physics of Fluids* **16**,223 (2004).
- (7) K., Kobayashi, K., Hori, M., Kon, K., Sasaki, M., Watanabe, "Molecular dynamics study on evaporation and reflection of monatomic molecules to construct kinetic boundary condition in vapor-liquid equilibria", *Heat and Mass transfer*, accepted for publication.
- (8) NIST Chemistry WebBook, <http://webbook.nist.gov/>.