

## 逆温度こう配現象の非平衡分子動力学解析\*

徳永敦士\*<sup>1</sup>, 長山暁子\*<sup>2</sup>, 鶴田隆治\*<sup>3</sup>Study on the Inverted Temperature Profile Based on  
Non-Equilibrium Molecular DynamicsAtsushi TOKUNAGA\*<sup>4</sup>, Gyoko NAGAYAMA and Takaharu TSURUTA<sup>4</sup> Department of Mechanical Engineering, Kyushu Institute of Technology,  
1-1 Sensui-cho, Tobata-ku, Kitakyushu-shi, Fukuoka, 804-8550 Japan

Problem of the inverted temperature profile in condensation has been discussed at length in kinetic theory. The possible occurrence of the inverted temperature profile raised serious doubts about the validity of the previous theory, because the result seemed physically unreasonable. In this study, non-equilibrium molecular dynamics (NEMD) simulation with two facing surfaces of evaporation and condensation is carried out in order to obtain further evidence for the occurrence of the inverted temperature profile. Heat and mass transfer rates across the liquid-vapor interface during the condensation of argon are calculated for different non-equilibrium conditions given by changing the temperature of evaporating surface. From a view point of irreversible thermodynamics, the criteria for the inverted temperature profile are examined with the NEMD data and we have a conclusion that the inverted temperature profile may occur without contradiction to the second law of thermodynamics. In addition, we found that the molecular reflection at the condensing surface has an important role in the inverted temperature phenomenon. The reflected molecules do not accommodate with the condensing surface so that those molecules raise the temperature in the vicinity of the condensing surface under the non-equilibrium conditions.

**Key Words:** Condensation, Thermodynamics, Non-Equilibrium, Inverted Temperature Profile, Molecular Dynamics, Condensation Coefficient

## 1. 結 言

蒸気相から低温の凝縮面に向かうにつれて蒸気温度が上昇する現象は、逆温度こう配現象として知られている<sup>(1)</sup>。凝縮潜熱は蒸気側から液相側に輸送されるものの、凝縮界面近傍の蒸気空間においては、凝縮流れと逆方向に熱流束が生じる現象である。1971年に Pao によって初めて指摘<sup>(2)</sup>されて以来、熱力学のパラドックスとして議論され、主として気体分子運動論による検討<sup>(3)(4)</sup>や実験的検証<sup>(7)(8)</sup>が行われている。

気体分子運動論の展開においては、気液界面情報としての境界条件が必要となり、凝縮・蒸発係数によって与えられる。多くは、凝縮係数が1、すなわち完全凝縮の場合や、1以下の一定値を与えて議論が行われているが、鶴田ら<sup>(9)</sup>は分子の運動状態に応じた凝縮確率としての凝縮係数を与えなければ真の温度分布は得られないとして、アルゴン分子に対して直接シミュレーションモンテカルロ法(DSMC)による解析を行い、逆温度こう配現象を否定する報告を行っている。図1にその結果を整理して示すが、凝縮係数が1の場合には、凝縮界面に近づくにつれて蒸気温度がバルクの蒸気温度以上に高くなり、過熱蒸気状態にまでなっている。一方、分子動力学法<sup>(10)(11)</sup>と遷移状態説理論<sup>(12)</sup>によって確立された凝縮確率としての凝縮係数は、後述の式(1)で示されるように、入射分子の界面鉛直方向の並進エネルギーによって速度依存性が表現される。これ

\* 原稿受付 2010年1月4日。

<sup>1</sup> 正員, 九州工業大学大学院工学府機械知能工学専攻(〒804-8550 北九州市戸畑区仙水町1-1)。<sup>2</sup> 正員, 九州工業大学大学院工学府機械知能工学研究系。<sup>3</sup> 正員, フェロー, 九州工業大学大学院工学府機械知能工学研究系。

E-mail: tsuruta@mech.kyutech.ac.jp

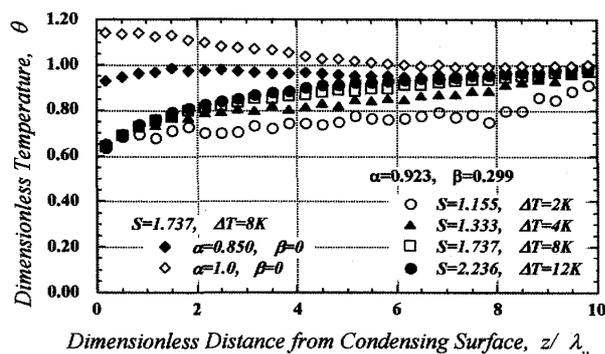


Fig. 1 Comparison of temperature profiles for different boundary conditions at the condensing surface (DSMC results for 102K argon surface)

を考慮した場合 ( $\alpha=0.923$ ,  $\beta=0.299$ ) には、逆温度こう配は生じず、しかも非平衡度によらず界面の無次元温度分布がほぼ一致する結果を得た。さらに、この場合とほぼ等価な凝縮量を与えるものの、速度依存性を考慮しない一定値 ( $\alpha=0.850$ ,  $\beta=0$ ) を凝縮係数とした場合には、まったく異なる温度分布を示し、わずかに逆温度こう配が確認されている。詳細の説明は文献(9)に譲るが、速度依存性を考慮すれば逆温度こう配現象は生じず、否定される可能性が高いと報告した。

しかしながら、近年の非平衡分子動力学法を用いた研究では、明らかに逆温度こう配現象を観察したものがあ(13)(14)、また非平衡熱力学と分子シミュレーションとを組み合わせた検討からも逆温度こう配の存在が許される可能性のあることが指摘されている(15)(17)。

そこで、今一度、非平衡熱力学と非平衡の分子動力学シミュレーションを用いて検証し、逆温度こう配現象について詳細な検討を行うことにしたい。

## 記号

$F, f$	: 速度分布関数	
$h$	: プランク定数	[Js]
$J$	: 質量流束	[kg/(m <sup>2</sup> s)]
$J_q$	: 熱流束	[J/(m <sup>2</sup> s)]
$k_B$	: ボルツマン定数	[J/K]
$m$	: 分子一個の質量	[kg]
$q^*$	: 温度差のない系での輸送熱	[J/kg]
$R$	: ガス定数	[J/(kgK)]
$T$	: 温度	[K]
$\Delta T$	: 界面における温度跳躍量 ( $=T^l - T^g$ ) もしくは過冷度 ( $=T^l - T$ )	[K]
$U_i$	: テスト粒子を挿入する時のポテンシャルエネルギー	[J]
$V_z$	: 蒸気分子の界面鉛直方向速度成分	[m/s]

$x, y, z$  :  $x$  方向,  $y$  方向,  $z$  方向 (界面鉛直方向)  
[m]

$\alpha, \beta$  : 凝縮係数の式(1)におけるパラメーター

$\lambda_v$  : 平均自由行程 [m]

$\lambda'$  : 界面におけるフーリエ型の熱伝導率  
(次元は異なる) [J/Km<sup>2</sup>s]

$\theta$  : 無次元温度 ( $=(T-T^g)/(T^l-T^g)$ )

$\phi$  : ポテンシャルエネルギー [J]

$\Lambda$  : 熱ド・プロイ波長 [m]

$\mu$  : 化学ポテンシャル [J/kg]

$\bar{\rho}$  : 平均密度 [kg/m<sup>3</sup>]

$\sigma_c$  : 凝縮係数

$\sigma^*$  : 界面におけるエントロピー生成率  
[J/(Km<sup>2</sup>s)]

$l$  : 現象論的係数

$r$  : 抵抗係数

## Superscript

$l$  : 液体

$g$  : 蒸気

## Subscript

$q$  : 熱輸送

$\mu$  : 物質輸送

$r$  : 反射分子

$e$  : 蒸発分子

$z$  :  $z$  方向

## 2. 凝縮・蒸発係数と気液界面の分子境界条件

緒言でも触れたように、凝縮係数には入射分子の速度依存性があり、界面鉛直方向の並進エネルギーによってその挙動が表され、式(1)で与えられる。

$$\sigma_c = \alpha \left\{ 1 - \beta \exp \left( - \frac{mV_z^2}{2k_B T} \right) \right\} \quad (1)$$

これは単原子分子に限らず、水のような極性を有する多原子分子においても並進エネルギーが支配因子となり、成立することが確認されている(10)(11)。加えて、二つのパラメーター $\alpha$ と $\beta$ は、気液の比体積比の三乗根、すなわち長さスケールを持った界面鉛直方向一次元の並進運動の自由度の比によって決定されることが遷移状態説理論より明らかとなっている(12)。

液面からの蒸発分子については、平衡系において凝縮分子と釣り合う必要性から、この凝縮係数を蒸発係数として Maxwell の速度分布を修正することが妥当と考えられ、以下の速度分布が適用される。

$$f_e = \sigma_c n \left( \frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{1/2} \exp \left( - \frac{mV^2}{2k_B T} \right) \quad (2)$$

反射分子に関しては、平衡系からのずれが大きくなければ、蒸発分子とあわせて Maxwell 分布になることから、次式が想定される。

$$f_r = (1 - \sigma_c) n \left( \frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{1/2} \exp\left(-\frac{mV^2}{2k_B T}\right) \quad (3)$$

以上のことから、前報(9)においては、蒸発分子及び反射分子について、速度依存性を考慮した凝縮係数を重み関数として Maxwell の速度分布関数を修正し、確率密度関数として表現した以下の式<sup>(18)</sup>を適用した。

$$F_{z,r} = \frac{1 - \alpha + \alpha\beta \exp(-mV_z^2/(2k_B T))}{1 - \alpha + \alpha\beta/2} \times \left( \frac{m}{k_B T} \right) V_z \exp\left(-\frac{mV_z^2}{2k_B T}\right) \quad (4)$$

$$F_{z,e} = \frac{1 - \beta \exp(-mV_z^2/(2k_B T))}{1 - \beta/2} \times \left( \frac{m}{k_B T} \right) V_z \exp\left(-\frac{mV_z^2}{2k_B T}\right) \quad (5)$$

すなわち、式(1)により入射分子の凝縮判定を行い、蒸発および反射分子にそれぞれ式(4)と(5)の確率で速度を与え、DSMCによる逆温度こう配現象を検証している。その結果、図1で示したように、逆温度こう配現象は消滅した。なお、式(4)の蒸発分子の速度分布関数は、Maxwell 分布よりも高速側にピークを持ち、式(5)の反射分子は逆に低速側に多く分布する。これらの特性を踏まえた分子運動論を展開することが、逆温度こう配現象を議論する際に重要であることを示した。

しかしながら、近年の非平衡分子動力学シミュレーションにおいて逆温度こう配が観察されていることを重視し、上記分子境界条件を再考すると、蒸発分子は良いとしても、非平衡度の大きい場合に、反射分子が液面の情報を持って反射すると考えるのが妥当であるかは定かではない。また、非平衡熱力学による検討<sup>(16)</sup>においては、DSMC 解析に基づいた定量化が行われており、分子境界条件そのものの影響が反映されていない。そこで次章以降では、非平衡分子動力学シミュレーションを行って分子運動論的な検討を行うとともに、そのデータ解析を通した非平衡熱力学を展開する。これにより、逆温度こう配現象の解明を行うことにする。

### 3. 界面の非平衡熱力学

まず、文献(16)を基に、局所平衡を前提とした気液界面の非平衡熱力学を紹介する。線形近似の成立する

非平衡系においては、熱および物質の流束方程式は次式で表される。

$$J_q^g = -l_{qq}^s \frac{\Delta T}{T^g} - l_{q\mu}^s \Delta\mu(T^l) \quad (6)$$

$$J = -l_{\mu q}^s \frac{\Delta T}{T^g} - l_{\mu\mu}^s \Delta\mu(T^l) \quad (7)$$

ここで、 $\Delta T$  は界面における温度ジャンプ量、 $\Delta\mu$  は化学ポテンシャル差であり、界面を通しての熱流束と質量流束の状況は図2に示すとおりである。なお、駆動力として表現すると、以下のようになる。

$$\frac{\Delta T}{T^g} = -r_{qq}^s J_q^g - r_{q\mu}^s J \quad (8)$$

$$\Delta\mu(T^l) = -r_{\mu q}^s J_q^g - r_{\mu\mu}^s J \quad (9)$$

これらの式における比例係数  $l, r$  を、現象論的係数および抵抗係数と呼び、交差係数の間にはオンサーガーの相反定理が成立する ( $l_{\mu q}^s = l_{q\mu}^s, r_{q\mu}^s = r_{\mu q}^s$ )。

さらに、凝縮の場合に界面における単位面積当たりのエントロピーの生成率  $\sigma^s$  は、

$$\sigma^s = -\frac{J_q^g}{T^l} \frac{\Delta T}{T^g} - \frac{J}{T^l} \Delta\mu(T^l) \quad (10)$$

により与えられる<sup>(15)(16)</sup>。流束方程式(6)、(7)から化学ポテンシャル項を消去すると、

$$J_q^g = -\frac{l_{qq}^s l_{\mu\mu}^s - l_{q\mu}^s l_{\mu q}^s}{l_{\mu\mu}^s} \frac{\Delta T}{T^g} + \frac{l_{q\mu}^s}{l_{\mu\mu}^s} J = -\lambda^s \Delta T + q^* J \quad (11)$$

となり、エントロピー生成率として次式を得る。

$$T^l \cdot \sigma^s = \frac{l_{qq}^s l_{\mu\mu}^s - l_{q\mu}^s l_{\mu q}^s}{l_{\mu\mu}^s} \left[ \frac{\Delta T}{T^g} \right]^2 + \frac{J^2}{l_{\mu\mu}^s} = \frac{1}{r_{qq}^s} \left[ \frac{\Delta T}{T^g} \right]^2 + \frac{J^2}{l_{\mu\mu}^s} \quad (12)$$

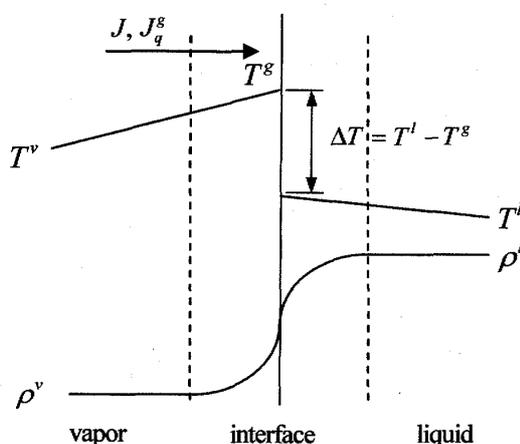


Fig. 2 Temperature and density profiles

したがって、熱力学の第二法則の観点から、

$$r_{qq}^s > 0, l_{\mu\mu}^s > 0, l_{qq}^s l_{\mu\mu}^s - l_{q\mu}^s l_{\mu q}^s > 0 \quad (13)$$

の条件の下に、 $q^* J < \lambda \Delta T < 0$ 、すなわち

$$l_{q\mu}^s J < \left( l_{qq}^s l_{\mu\mu}^s - l_{q\mu}^s l_{\mu q}^s \right) \frac{\Delta T}{T^g} < 0 \quad (14)$$

の場合に逆温度こう配現象が生じることになる。

#### 4. 非平衡分子動力学シミュレーション

非平衡熱力学による検証と分子運動論的考察を行うために、非平衡分子動力学法によるシミュレーションを行う。図3にその計算体系を示すが、Lennard-Jones型の単原子分子であるアルゴンを用い、左方に蒸発面、右方に凝縮面が定常的に維持されるように、液相部に異なる温度を目標とした温度制御を行う。全ての境界には周期境界条件を適用し、温度差を維持したままの非平衡状態にある気液界面を実現する。計算セルの寸法は  $6.486 \times 6.486 \times 131.347 \text{ nm}$  であり、蒸発・凝縮流れ方向の長さはアルゴンの 100K における気体分子平均自由行程の約 30 倍を設定している。計算セルは流れ方向に 110 分割され、各分割領域内でアンサンブル平均を行う。アルゴンの質量は  $m = 6.63 \times 10^{-26} \text{ kg}$ 、直径は  $\sigma = 0.3405 \text{ nm}$ 、ポテンシャル深さは  $\epsilon k_B = 119.8 \text{ K}$  であり、Lennard-Jones(12,6)ポテンシャルとする。

$$\phi_{ij}(r_{ij}) = 4\epsilon \left\{ \left( \frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right\} \quad (15)$$

計算のカットオフ距離は  $3.5\sigma$  とし、運動方程式の数値積分には速度ベレ法を用いて時間刻み 5fs として 150 万ステップの計算を行った。温度条件は、凝縮側制御温度を 100K に固定し、蒸発側を 110K~130K の範囲で変化させた。

#### 5. 結果と考察

**5・1 温度分布** 温度制御部の目標温度を 115K-100K, 125K-100K, 130K-100K とした時の温度分布を図4に示す。いずれのケースにおいても高温側から低温側への流れが生じるため、温度評価においては平均流速を考慮している。界面近傍を除いた蒸気相の温度分布はほぼ一様であるが、凝縮界面近傍では緩やかに上昇しており、その上昇量は非平衡度とともに大きくなっていることがうかがえる。凝縮界面近傍における温度挙動を拡大して示した図5を見れば、界面の蒸気側温度  $T^g$  は、 $T_H = 130 \text{ K}$  の条件下においては 109.4K となり、バルク蒸気温度  $T^v = 104.6 \text{ K}$  と比較して約 5K 上昇している。このとき、界面における液体側温度  $T^l$  として温度制御部から力の切断距離の2倍であ

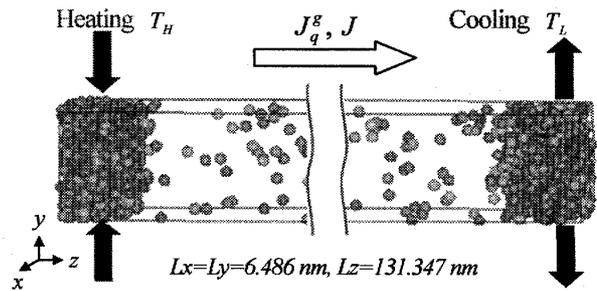
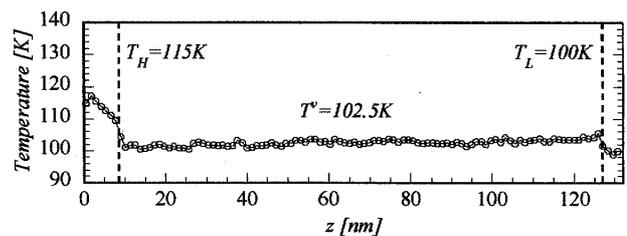
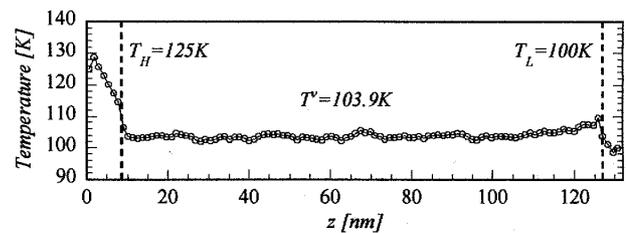


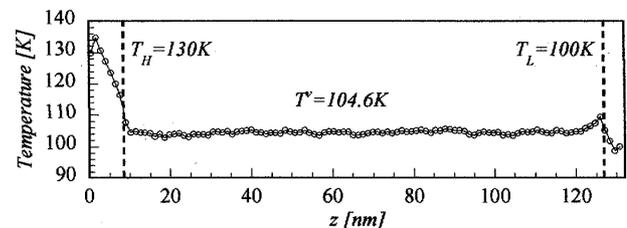
Fig. 3 Non-equilibrium MD simulation system



(a) 115K-100K



(b) 125K-100K



(c) 130K-100K

Fig. 4 Temperature profile

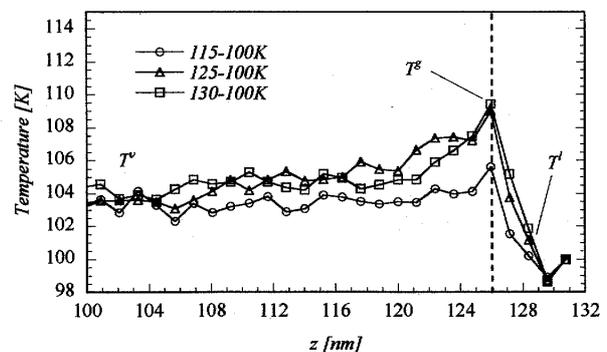


Fig. 5 Details of temperature profiles at condensing surface

る $7\sigma$ だけ界面側に位置する温度をとれば、界面における温度跳躍量 $\Delta T$ は約-7.6Kと評価される。

以上のように、蒸発・凝縮流れの定常な非平衡系において、凝縮界面近傍に凝縮潜熱輸送とは逆方向に温度こう配が生じ、界面において温度跳躍をともなう逆温度こう配現象が観察された。

**5・2 物質輸送量と化学ポテンシャル** 質量流束は、蒸気空間の平均密度と平均流速を乗じることで計算される。

$$J = \overline{\rho v} \quad (16)$$

また、物質輸送の駆動力を表す化学ポテンシャル差は Widom のテスト粒子挿入法<sup>(19)</sup>により NEMD から直接計算した。この方法は、仮想のテスト粒子をシステムに挿入する際のポテンシャルから求める方法であり、次式で表される。

$$\mu = -k_B T \ln \left[ \frac{1}{\rho \Lambda^3 \langle k_B T_m \rangle^{3/2}} \left\langle \left( k_B T_m \right)^{3/2} \exp \left[ -\frac{U_i}{k_B T_m} \right] \right\rangle \right] \quad (17)$$

$U_i$ は、ある瞬間の分子配置に仮想粒子を挿入した際のポテンシャルを表し、ここでのアンサンブル平均はテスト粒子挿入回数と計算時間による平均を意味する。なお、温度 $T$ は長時間平均温度、 $T_m$ は瞬時の温度であり、ポテンシャルの計算には力の切断距離の補正項を考え $U_i = U_{i,MD} - 16\pi/3 \times \rho^* / r_{ic}^3$ で与えている<sup>(20)</sup>。ここで、 $\rho^*$ は無次元密度 ( $\rho^* = \rho \sigma^3 / m$ )、 $r_{ic}^*$ は無次元切断距離 ( $r_{ic}^* = 3.5$ )を表す。

図6に化学ポテンシャルの計算結果を示す。気液それぞれの化学ポテンシャルを計算するにあたり、液相及び界面近傍の蒸気相に検査体積を設置しているが、液相の検査体積は温度制御の影響を考慮して温度制御領域から $7\sigma$ の距離を置いている。本シミュレーションでは1計算ステップあたりに1000回テスト粒子を挿入しているが、蒸気相では結果に多少のばらつきはあるものの、液相においては一様に収束しており、気液の化学ポテンシャル差を評価できるものと考えている。

**5・3 熱流束** 凝縮界面近傍での熱流束の算出には、Irving-Kirkwoodの方法<sup>(21)</sup>を用いた。これは、計算システム内に検査体積を設置し、その内部で以下の計算を行うことで熱流束を求める方法である。

$$J_q = J_k + J_p + J_i \quad (18)$$

$$J_k = \frac{1}{V} \sum_i^B \left( \frac{1}{2} m_i v_i^2 \right) v_i$$

$$J_p = \frac{1}{V} \sum_i^B \phi_i v_i$$

$$J_i = -\frac{1}{2V} \sum_i^B \sum_j^{\text{all}} (F_{ij} v_i) R_{ij}$$

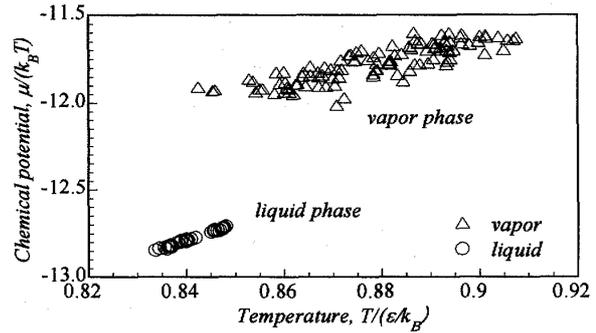


Fig. 6 Chemical potential in the vicinity of the condensing surface

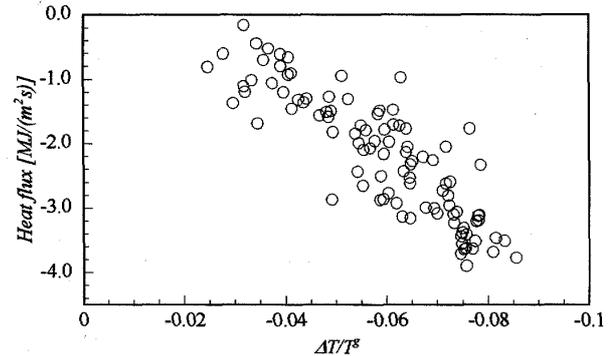


Fig. 7 Heat flux in the vicinity of the condensing surface

式(18)の右辺第一項は分子の運動エネルギー、第二項はポテンシャルエネルギー、第三項は分子間相互作用により輸送されるエネルギーである。凝縮界面近傍における熱流束の計算結果を図7に示す。全ての計算条件に対して負の値となっており、先に示した温度分布とあわせて逆温度こう配現象が発生していることが確認できる。

**5・4 非平衡熱力学からの検討** 上述した熱および物質輸送量の結果を、計算条件を含めて表1に示す。また、これらの計算結果を基に求めた非平衡熱力学における現象論的係数および抵抗係数を表2に示す。

凝縮界面の場合、温度差 $\Delta T$ は負であり、化学ポテンシャルの差も負の値となるが、質量流束は正となるものの蒸気相部での熱流束 $J_q^g$ は負となっている。界面におけるエントロピーの生成率を式(10)から計算すると、表1に見られるように全ての条件で正の値を示しており、熱力学の第二法則を満足することになる。さらに現象論的係数からの検討においても、表2に示すように第二法則の条件である式(13)を満足する結果となっており、本 NEMD の結果および現象論的係数の評価値の妥当性が確認できる。

なお、凝縮界面近傍での蒸気相部の熱流束が負になる条件である式(14)についても表3において検証して

Table 1 Heat and mass fluxes adjacent to condensing surface

$T_H - T_L$	$T^s$ [K]	$J$ [kg/(m <sup>2</sup> s)]	$\Delta T/T^s$ [-]	$\Delta\mu(T^l)$ $\times 10^4$ [J/kg]	$J_q^s$ $\times 10^6$ [J/(m <sup>2</sup> s)]	$\sigma^s$ [kJ/(K·m <sup>2</sup> s)]
110-100	103.2	666.8	-0.0317	-1.092	-1.11	72.5
115-100	105.4	869.3	-0.0493	-1.114	-1.82	95.7
120-100	107.6	1133.6	-0.0646	-1.156	-2.62	128.5
125-100	109.0	1442.8	-0.0724	-1.163	-2.96	163.9
130-100	109.4	1740.3	-0.0692	-1.289	-2.25	218.7

Table 2 Phenomenological coefficients and resistivity coefficients derived from NEMD

$l_{qq}^s$ [J/(m <sup>2</sup> s)]	$l_{q\mu}^s$ [kg/(m <sup>2</sup> s)]	$l_{\mu\mu}^s$ [kg <sup>2</sup> /(Jm <sup>2</sup> s)]	$r_{qq}^s$ [m <sup>2</sup> /J]	$r_{q\mu}^s$ [m <sup>2</sup> /kg]	$r_{\mu\mu}^s$ [Jm <sup>2</sup> /kg <sup>2</sup> ]
$6.65 \times 10^9$	$-5.86 \times 10^4$	0.64	$8.21 \times 10^{-10}$	$6.92 \times 10^{-5}$	7.80

$l_{qq}^s l_{\mu\mu}^s - l_{q\mu}^s l_{\mu q}^s$ [kg <sup>2</sup> /(m <sup>4</sup> s <sup>2</sup> )]	$q^*$ [J/kg]	$\lambda^s$ [J/(m <sup>2</sup> sK)]	$r_{\mu\mu}^s / r_{q\mu}^s$ [J/kg]
$8.42 \times 10^8$	$-9.12 \times 10^4$	$1.28 \times 10^7$	$112.7 \times 10^3$

Table 3 Verifications of Eq. (14)

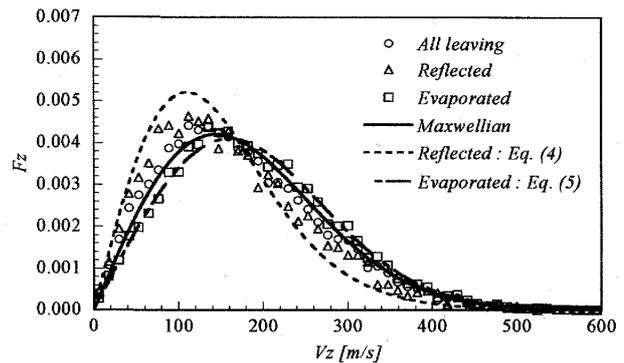
	$l_{q\mu}^s J$	$(l_{qq}^s l_{\mu\mu}^s - l_{q\mu}^s l_{\mu q}^s) \frac{\Delta T}{T^s}$
110-100	$-3.91 \times 10^7$	$-2.67 \times 10^7$
115-100	$-5.09 \times 10^7$	$-4.15 \times 10^7$
120-100	$-6.64 \times 10^7$	$-5.44 \times 10^7$
125-100	$-8.45 \times 10^7$	$-6.10 \times 10^7$
130-100	$-1.02 \times 10^8$	$-5.83 \times 10^7$

いるが、いずれも満足するものとなっている。

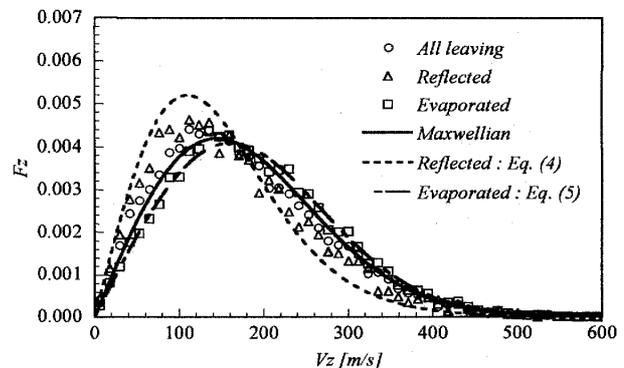
以上のことから、本シミュレーションで観察された逆温度こう配現象は、熱力学の第二法則に反するものではなく、現実に存在する現象であると結論づけられる。

**5・5 速度分布関数からの検討** 先に述べたように、逆温度こう配現象を否定した論文<sup>(9)</sup>では、平衡系の分子動力学シミュレーションによって構築された界面の分子境界条件を適用し、DSMC法による検証を行っている。そこでは、運動状態を考慮した凝縮確率としての凝縮係数を与えるとともに、蒸発分子と反射分子の速度分布を与える必要がある。そこで、非平衡系における速度分布を調べることにより、平衡系との差が生じているかどうかの検討を行う。

図8に非平衡度が大きな条件 125K-100K および 130K-100K の2ケースについて、凝縮界面近傍での反射分子と蒸発分子、ならびに両者を合わせた界面から遠ざかる全ての分子に対しての速度分布関数を示す。



(a) 125K-100K



(b) 130K-100K

Fig. 8 Velocity distribution in the vicinity of the condensing surface

平衡系におけるそれぞれの速度分布関数も示しているが、二つのケースにおいても、蒸発分子は平衡系の速度分布関数とほとんど一致している。しかしながら、反射分子においては有意な差の生じていることがわかる。すなわち、反射分子が最も多く、分布のピークを示す 100m/s 程度の低速度領域において、平衡系よりも少ない分布となり、その差は非平衡度とともに大きくなっている。逆に 300m/s 程度の高速領域においては、平衡系よりも分布量が多くなっていることが確認できる。低速域の分子の存在確率が下がり、高速域の存在確率が上がっており、液面温度に十分に適応した状態で反射するという前提が崩れ、液面へのエネルギー伝達が制限され、平衡系よりも大きなエネルギーを持って反射していると判断される。その結果、界面の蒸気側温度が高くなり、反射分子の持つ余剰エネルギーが気相側への熱伝導により戻されることで逆温度こう配現象が生じるものと考えられる。なお、界面を離れる全ての分子に対する速度分布関数には有意な差が見られないようであるが、蒸発分子との差が小さいことからわかるように、全分子に占める反射分子の割合が少ないことに起因すると考える。

## 6. 結 論

凝縮における逆温度こう配現象を検証するために、アルゴン分子による非平衡分子動力学シミュレーションを行い、非平衡熱力学に基づく検討と凝縮界面の分子境界条件に対する考察から、以下の知見を得た。

- (1) 非平衡分子動力学シミュレーションにおいて、逆温度こう配現象が観察される。
- (2) 非平衡熱力学から導き出された条件を満たすことから、逆温度こう配現象は熱力学の第二法則に違反せずに起こり得る。
- (3) 分子運動論からみれば、液面に適応しない反射分子の寄与によって界面蒸気側温度が上昇し、逆温度こう配が生じる。

## 文 献

- (1) Sone, Y. and Aoki, K., *Molecular Gas Dynamics*, (1994), p.196, Asakura Shoten.
- (2) Pao, YP., Application of Kinetic Theory to the Problem of Evaporation and Condensation, *Physics of Fluids*, Vol. 14, No. 2 (1971), pp. 306-312.
- (3) Sone, Y. and Onishi, Y., Kinetic-Theory of Evaporation and Condensation - Hydrodynamic Equation and Slip Boundary-Condition, *Journal of the Physical Society of Japan*, Vol. 44, No. 6 (1978), pp. 1981-1994.
- (4) Aoki, K. and Cercignani, C., Evaporation and Condensation on 2 Parallel Plates at Finite Reynolds-Numbers, *Physics of Fluids*, Vol. 26, No.5 (1983), pp. 1163-1164.
- (5) Hermans, L.J.F. and Beenakker, J.J.M., The Temperature Paradox in the Kinetic Theory of Evaporation, *Physics of Fluids*, Vol. 29, No. 12 (1986), pp. 4231-4232.
- (6) Ytrehus, T., Molecular-Flow Effects in Evaporation and Condensation at Interface, *Multiphase Science and Technology*, Vol. 9, No. 3 (1997), pp. 205-327.
- (7) Shankar, P. and Deshpande, MD., On the Temperature Distribution in Liquid-Vapor Phase Change Between Plane Liquid Surfaces, *Physics of Fluids A-Fluid Dynamics*, Vol. 2, No. 6 (1990), pp. 1030-1038.
- (8) Fang, G. and Ward, CA., Temperature Measured Close to the Interface of An Evaporating Liquid, *Physical Review E*, Vol. 59, No. 1 (1999), pp. 417-428.
- (9) Tsuruta, T. et al., Negative Verification of the Inverted Temperature Profile in Condensation (Application of New Boundary Conditions Based on Molecular Dynamics Study), *Transactions of the Japan Society of Mechanical Engineers, Series B*, Vol.64, No.618 (1998), pp. 456-462.
- (10) Tsuruta, T. et al., Condensation/Evaporation Coefficient and Velocity Distributions at Liquid-Vapor Interface, *International Journal of Heat and Mass Transfer*, Vol. 42, No. 22 (1999), pp. 4107-4116.
- (11) Tsuruta, T. and Nagayama, G., Molecular Dynamics Studies on the Condensation Coefficient of Water, *Journal of Physical Chemistry B*, Vol. 108, No.5 (2004), pp. 1736-1743.
- (12) Nagayama, G. and Tsuruta, T., A General Expression for the Condensation Coefficient Based on Transition State Theory and Molecular Dynamics Simulations, *The Journal of Chemical Physics*, Vol. 118, No. 3 (2003).
- (13) Frezzotti, A. et al., Evidence of an Inverted Temperature Gradient during Evaporation/Condensation of a Lennard-Jones Fluid, *Physics of Fluids*, Vol. 15, No. 10 (2003), pp. 2837-2842.
- (14) Meland, R., Molecular Dynamics Simulation of the Inverted Temperature Gradient Phenomenon, *Physics of Fluids*, vol. 15, No. 10 (2003), pp. 3244-3247.
- (15) Bedeaux, D. et al., Slow Evaporation and Condensation, *Physica A*, Vol. 169, No. 2 (1990), pp. 263-280.
- (16) Kjelstrup, S. et al., The Inverted Temperature Profile Across a Vapor/Liquid Surface Analyzed by Molecular Computer Simulations, *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 256, No. 2 (2002), pp. 451-461.
- (17) Johannessen, E. and Bedeaux, D., Integral Relations for the Interfacial Heat and Mass Transfer Resistivities and the Inverted Temperature Gradient, *Physics of Fluids*, Vol. 19, No. 1 (2007), pp. 017104-1-7.
- (18) Tsuruta, T. and Nagayama, G., A Microscopic Formulation of Condensation Coefficient and Interface Transport Phenomena, *Energy*, Vol. 30, No. 5 (2005), pp. 795-805.
- (19) Widom, B., Some Topics in the Theory of Fluids, *Journal of Chemical Physics*, Vol. 39, No. 11 (1963), pp. 2808-2812.
- (20) Haile, J.M., *Molecular Dynamics Simulation*, (1992), John Wiley & Sons.
- (21) Irving, J.H. and Kirkwood, J.G., The Statistical Mechanical Theory of Transport Processes. IV. The Equations of Hydrodynamics, *Journal of Chemical Physics*, Vol. 18, No. 6 (1950), pp. 817-829.