

分子境界条件としての凝縮係数について*

鶴田 隆治*¹, 長山 暁子*²A Microscopic Formulation of the Condensation Coefficient
for Molecular Scale Interface Transport PhenomenaTakaharu TSURUTA*³ and Gyoko NAGAYAMA^{*3} Department of Mechanical Engineering, Kyushu Institute of Technology,
Sensui-cho, Tobata-ku, Kitakyushu-shi, Fukuoka, 804-8550 Japan

We are proposing a new formulation on the condensation coefficient of vapor molecule at liquid-vapor interface based on molecular dynamics (MD) studies and transition state theory. The equation is a function of translation energy of incident vapor molecule and surface temperature, which indicates that the condensation probability is not uniform for all incident molecules but is dependent on the kinetic situation during the surface-interaction. The dependence of the condensation coefficient on the translation energy plays an important role in the temperature profiles. The transition state theory gives us the general-expression of the condensation coefficient theoretically and it is found that MD data for argon, water and methanol agree with the theoretical expression very well. We should use the formulation instead of the conventional coefficient giving uniform value.

Key Words: Condensation, Mass Transfer, Liquid-Vapor Interface, Condensation Coefficient, Molecular Dynamics, Transition State Theory

1. 緒 言

近年, 気液界面における熱・物質伝達を記述する重要なパラメータである凝縮係数について, 多くの本質的な情報が蓄積されてきた. 特に, 分子動力学法による検討は, 従来のマクロパラメータとしての凝縮係数から, ミクロスケールの界面相互作用を考慮し得る凝縮確率としての凝縮係数の必要性を明らかにしている. すなわち, 気液界面における蒸気分子の凝縮特性は, その分子の運動状態に依存し, 特に界面鉛直方向の並進運動によって決まること^①, また, この依存性を考慮しなければ誤った界面の温度情報を得てしまうことが示されている^②. この特徴は, アルゴンのような単原子分子はもとより, 極性を有する多原子分子である水分子においても共通しており, 分子の並進・回転・振動の運動状態の中で, 並進運動が最も支配的な作用を持つことが明らかとなった^③. さらには, こ

の並進運動の重要性に注目し, 気液界面構造の三次元性を重要視して再構築された遷移状態説理論^④により, 平衡系における平均の凝縮係数が, 遷移状態の存在する界面層の自由体積と蒸気相のそれとの比, 及び活性化エネルギーによって表されることが示された.

本報では, 凝縮確率としての凝縮係数をより一般的に表現するために, 分子動力学的研究において提案した式の経験的係数を, 遷移状態説理論による平均の凝縮係数との比較から理論的に決定する. これにより, 気液界面における凝縮・蒸発の境界条件を総括する.

主な記号

E_0	: 凝縮活性化エネルギー	[J]
F	: 速度分布関数	$[(\text{ms}^{-1})^{-1}\text{m}^3]$
f	: 速度分布関数 (確率密度)	$[(\text{ms}^{-1})^{-1}]$
k_B	: ボルツマン定数	$[\text{J}\cdot\text{K}^{-1}]$
m	: 分子の質量	[kg]
n	: 分子の数密度	$[\text{m}^{-3}]$
T	: 温度	[K]
V	: 分子 1 個あたりの自由体積	$[\text{m}^3]$
V_z	: 界面鉛直方向の分子速度	$[\text{m}\cdot\text{s}^{-1}]$
v	: 比体積	$[\text{m}^3\cdot\text{kg}^{-1}]$
α, β	: 凝縮係数のパラメーター	

* 原稿受付 2004年5月27日.

^{*1} 正員, 九州工業大学工学部(☎804-8550 北九州市戸畑区仙水町1-1).^{*2} 正員, 徳山工業高等専門学校(☎745-8585 周南市久米高城3538).

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

- σ_c : 凝縮係数 (凝縮確率)
- $\bar{\sigma}_c$: 凝縮係数 (平衡状態での平均値)
- 添字
- g : 気体
- l : 液体
- z : 界面鉛直方向
- $*$: 遷移状態にある活性錯合体

2. 分子動力学法による気液界面の境界条件

2.1 凝縮確率としての凝縮係数 平衡系の

分子動力学シミュレーションにより、気液界面に入射する蒸気分子の凝縮確率は、その入射条件に依存し、次式に従うことが明らかとなっている⁽¹⁾。

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

ここに、 m は蒸気分子の質量、 V_z はその界面鉛直方向の速度成分、 k_B はボルツマン定数、 T は界面の温度である。また、 α と β は計算結果を表現できるように決められたいわば実験定数であり、アルゴン⁽¹⁾と水⁽²⁾(SPC/E)に対して表1の値を得ている。式(1)の特徴としては、界面鉛直方向の並進運動エネルギーの大きい分子ほど凝縮確率は高く、逆に液面温度が高くなると反射される確率が高くなることである。

気体分子運動論を展開する際の界面情報としての凝縮係数は、従来、入射分子の速度依存性を陽に表現したのではなく、ある意味ですべての分子に対して一様の凝縮確率を与えているものと解釈される。従って、真に界面情報を反映させるためには、従来の凝縮係数に代えて、式(1)の凝縮確率を用いる必要がある。なお、両者の関係は平衡系に対して以下のように求まる。つまり、平衡系では蒸気分子は平均速度がゼロのMaxwell分布に従うことから、式(1)の確率で凝縮する場合に、次式でその平均確率、すなわち従来からの定義である凝縮係数が求まる。

$$\bar{\sigma}_c = \frac{1}{(k_B T / 2\pi m)^{1/2}} \int_0^\infty \sigma_c V_z \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{1/2} \exp\left(-\frac{mV_z^2}{2k_B T}\right) dV_z = \alpha \left(1 - \frac{\beta}{2}\right) \dots\dots\dots (2)$$

非平衡度が強くなれば、その度合いに応じて平均速度が変化し、特に凝縮界面と蒸発界面では流れ方向が逆となるため、従来からの凝縮係数を用いる場合には凝縮と蒸発に対して非対称性を生じることになる⁽³⁾。

2.2 蒸発と反射の速度分布関数 平衡系においては、凝縮分子と蒸発分子とは釣り合いを保つべ

Table 1 Parameters (α, β) and mean value of condensation coefficient obtained by MD simulations.

T [K]	α	β	$\bar{\sigma}_c$
Argon (L-J model) ⁽¹⁾			
84	0.971	0.086	0.929
90	0.935	0.220	0.832
102	0.923	0.299	0.785
120	0.750	0.388	0.605
130	0.685	0.554	0.495
Water (SPC/E model) ⁽²⁾			
330	0.990	0.058	0.961
450	0.967	0.280	0.832
474	0.961	0.337	0.799
500	0.808	0.640	0.549
515	0.750	0.650	0.487
550	0.536	0.932	0.286

きことから、蒸発についても凝縮と同一の速度依存性を持つ必要がある。実際、分子動力学シミュレーションによってこれが確認され、界面鉛直方向の並進運動エネルギーの大きい分子ほど蒸発しやすくなり、蒸発分子の速度分布関数はMaxwell分布より高速側にシフトすること、及び式(1)によりそのずれを表現できることが分かった。すなわち、液面を離れる分子のうちの蒸発分子については、式(1)の凝縮(蒸発)確率によってMaxwellの速度分布を修正した以下の式を速度分布関数として適用しなければならない。

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

一方、液面での反射によって液面を離れていく分子については、Maxwell分布が反射分子と蒸発分子から構成されることから、次式によって表現される。

$$f_r = (1 - \sigma_c) \cdot n \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{1/2} \exp\left(-\frac{mV^2}{2k_B T}\right) \dots\dots\dots (4)$$

式(3)、(4)は確率密度関数として表現しておくことと便利であり、界面鉛直方向についてこれを記述すれば、蒸発分子と反射分子に対し、それぞれ以下ようになる。

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

$$F_{r,z} = \frac{1 - \alpha + \alpha \beta \exp\{-mV_z^2 / (2k_B T)\}}{1 - \alpha(1 - \beta) / 2} \times \left(\frac{m}{k_B T}\right)^{1/2} V_z \exp\left(-\frac{mV_z^2}{2k_B T}\right) \dots\dots\dots (6)$$

なお、界面方向の速度成分については Maxwell 分布からの有意な差はなく、界面鉛直方向の並進運動の影響が顕著であることが指摘される。この界面鉛直方向の並進運動が重要になる点については、気液界面が固体面と異なり、密度分布を有した厚みを持つことに関連しており、界面層内における並進運動の自由度が鉛直方向に変化することに起因する。このことは、後述する遷移状態説理論により明確のものとなる。

界面を離れる分子の境界条件としては、これまでは分子の運動学的条件にかかわらず、一様の凝縮（蒸発）係数と、蒸発と反射の両方に対して Maxwell の速度分布が用いられていた。しかし、界面鉛直方向の並進運動の影響を考慮し、上に示す分子境界条件を用いなければ、正しい熱・物質伝達特性を表すことはできない。その意味で、式(5)と(6)におけるパラメーター β の役割が重要であり、Maxwell の速度分布からのずれの程度を表現するものであり、気液の界面構造と密接に関連することが後で示される。

2・3 活性化エネルギー 式(1)は、界面に飛び込む分子のうち実際に凝縮する分子の割合を、その速度に対応して与えている。従って、凝縮する分子の持つ平均エネルギーと、平衡時の Maxwell 分布に対する平均エネルギーとの差を求めることができ、活性化エネルギーとして以下の式を得る。

$$E_0 = \frac{1}{\bar{\sigma}_c} \int_0^{\infty} \sigma_c \frac{1}{2} m V_z^2 \left(\frac{m}{k_B T} \right)^{1/2} V_z \exp \left(-\frac{m V_z^2}{2 k_B T} \right) dV_z - k_B T \\ = \left\{ \frac{4-\beta}{2(2-\beta)} - 1 \right\} k_B T \quad (7)$$

この活性化エネルギーは、潜熱の数百分の一から数十百分の一の程度であり、温度とともに単調に増加する。この温度依存性は、一般の活性化エネルギーとは異なるが、その意味は温度上昇とともに界面層の分子運動が活発になり、入射分子の衝突時に受ける抵抗が増大するためと理解される。なお、式(7)より、活性化エネルギーが凝縮確率としての凝縮係数（式(1)）の速度依存性を示すパラメーター β によって特徴づけられることがわかる。

3. 遷移状態説理論による係数の決定

3・1 平均凝縮係数 界面における並進運動の重要性を考慮して再構築した遷移状態説理論⁽⁴⁾によれば、平衡状態における平均の凝縮係数は、主として活性錯合体の自由体積と活性化エネルギーによって次式のように記述される。

$$\bar{\sigma}_c = \frac{V^*}{V^s} \exp \left(-\frac{E_0}{k_B T} \right) \quad (8)$$

V^* と V^s が、それぞれ活性錯合体と気体の自由体積であり、 E_0 が凝縮の活性化エネルギーである。凝縮過程における分子の並進運動の束縛が強い場合に、凝縮係数は小さい値となる。活性錯合体の自由体積としては、気液の界面層にその遷移状態が存在することから、界面層にある分子の自由体積と考えられる。しかし、界面層の密度は気体側から液体へと連続的に変わるため、界面層の自由体積をどう評価するかが問題である。前報の水の凝縮係数についての論文⁽⁵⁾では、遷移状態の自由体積を、気相と液相の比体積を用いて界面層の厚みによって内挿した。しかし、界面層の厚みを与える必要があるため、完全に閉じた表現式とはなっていない。そこで、界面鉛直方向の並進運動の重要性を再認識し、蒸気相の比体積を基にする界面鉛直方向運動の長さスケール $l_g = \sqrt[3]{v_g}$ から、液面の存在によって液体の比体積から評価される長さスケール $l_l = \sqrt[3]{v_l}$ の分だけ並進運動の自由さが制限されると考える。

$$\frac{V^*}{V^s} = \frac{l_g - l_l}{l_g} = 1 - \sqrt[3]{\frac{v_l}{v_g}} \quad (9)$$

つまり、三重点近傍では大きな密度差のために自由体積の比は 1 に近く、固体面と同様、並進運動は拘束されずに遷移状態になり得ることになる。一方、臨界点近傍のように密度差のない場合には大きく拘束される。

以上により、式(8)における自由体積の比を式(9)で表現すれば、遷移状態説理論による平衡状態の平均凝縮係数として以下の式を得る。

$$\bar{\sigma}_c = \left(1 - \sqrt[3]{\frac{v_l}{v_g}} \right) \exp \left(-\frac{E_0}{k_B T} \right) \quad (10)$$

3・2 凝縮係数の一般表現式 遷移状態説理論による式(10)を分子動力学法で示した先の式(2)と比較すれば、経験的なパラメーターであった二つの係数 α と β について、次の関係が成立していることがわかる。

$$\alpha = \exp \left(-\frac{E_0}{k_B T} \right) \quad (11)$$

$$\beta = 2 \cdot \sqrt[3]{\frac{v_l}{v_g}} \quad (12)$$

さらに、活性化エネルギー E_0 は、式(7)より β の関数であるから、次式に表現される。

$$E_0 = \frac{1}{2} \frac{1}{\sqrt[3]{v_g/v_l} - 1} k_B T \quad (13)$$

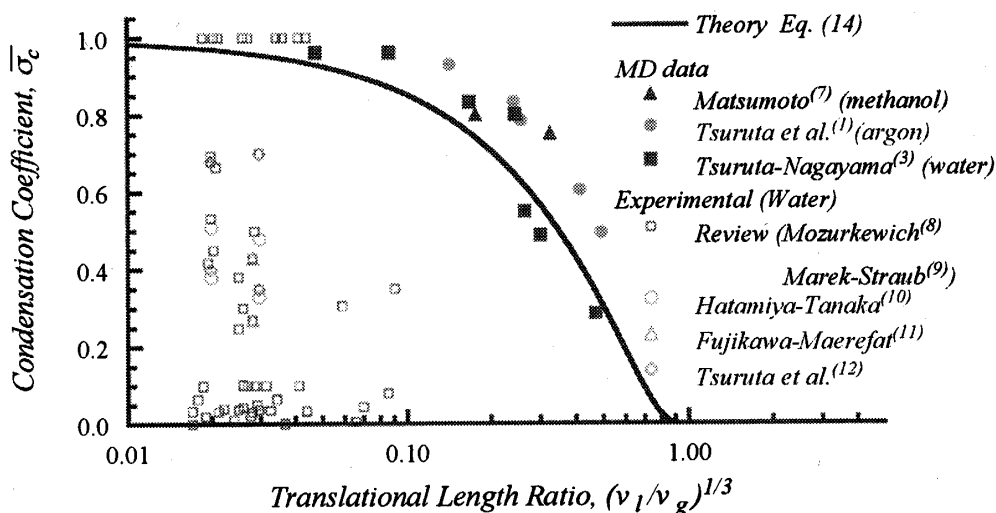


Fig. 1 Mean value of condensation coefficient as a function of translational length ratio.

結局のところ、気液界面の構造により決まる並進運動の長さスケールの比 $l_l/l_g = \sqrt{v_l/v_g}$ によって、凝縮係数が表現されることになる。つまり、液体と気体の比体積から凝縮確率としての凝縮係数が定まる。

図1に分子動力学法によって求めた平均の凝縮係数と本モデルを用いた遷移状態説理論による理論値

$$\bar{\sigma}_c = \left(1 - \sqrt[3]{v_l/v_g}\right) \exp\left(-\frac{1}{2\sqrt[3]{v_g/v_l - 1}}\right) \dots\dots\dots (14)$$

との比較を示す。アルゴン、水、メタノールとも、分子動力学法による結果は理論式とよい一致を示していることがわかる。図1には、水に対して評価された実験値も示しているが、非常に小さな値から1までの間に広く分布しており、結論的なことは言及できない状況にある。しかしながら、実際の水の実験においては不純物の介入の影響が現れやすく、特に非凝縮性気体による凝縮係数の過小評価の可能性が高いと予測される⁶⁾。これに対して、分子動力学シミュレーションは完全なる純粋系で行われたものであり、その意味で理論との一致が見られたものとする。実験による検証は今後の課題である。

4. 結 論

気液界面の分子境界条件としての役割を持つ凝縮確率としての凝縮係数について、分子動力学法と遷移状態説理論による考察を通し、その一般表現式を示した。ここでは、界面層における蒸気分子と界面分子との相

互作用を界面鉛直方向の並進運動の拘束という観点から捉え、液相と気相のそれぞれの比体積を用い、その1/3乗根によって並進運動の長さスケールとすることを提案した。その結果、界面での凝縮・蒸発特性を良く記述し、凝縮係数を物性値として与えることが可能となった。また、平衡に近い状況に対し、気液界面の凝縮と蒸発特性、並びに反射特性の表現式を整理した。

文 献

- (1) Tsuruta, T., ほか2名, *Int. J. Heat Mass Transf.*, 42, (1999), 4107.
- (2) 鶴田隆治・ほか2名, *機論*, 64-618, B(1998), 456.
- (3) 鶴田隆治・長山暁子, *機論*, 68-671, B(2002), 1898.
- (4) 長山暁子・鶴田隆治, *機論*, 67-656, B(2001), 1041.
- (5) Tsuruta, T. and Nagayama, G., *Therm. Sci. Eng.*, 10-1, (2002), 9.
- (6) Tsuruta, T. and Naka, Y., *JSME Int. J., Ser. B*, 46-2, (2003), 557.
- (7) Matsumoto, M., *Fluid Phase Equilibria*, 144, (1998), 307.
- (8) Mozurkewich, M., *Aerosol Sci. Tech.*, 5, (1986), 223.
- (9) Marek, R. and Straub, J., *Int. J. Heat Mass Transf.*, 44, (2001), 39.
- (10) 幡宮重雄・田中宏明, *機論*, 52-477, B(1979), 603.
- (11) Fujikawa, S. and Maerefat, M., *JSME Int. J., Ser. II*, 33-4, (1990), 634.
- (12) Tsuruta, T., ほか2名, *Therm. Sci. Eng.*, 2-1, (1994), 98.