

凝縮・蒸発係数の遷移状態説理論と分子動力学*

長山 暁子*¹, 鶴田 隆治*²Transition State Theory and Molecular Dynamics on
Condensation/Evaporation CoefficientsGyoko NAGAYAMA and Takaharu TSURUTA*³*³ Kyushu Institute of Technology, Dept. of Mechanical Engineering,
Sensui-cho, Tobata-ku, Kitakyushu-shi, Fukuoka, 804-8550 Japan

Condensation/evaporation coefficients for interphase mass transfer between liquid and vapor are studied based on the transition state theory and the molecular dynamics simulation (MD). The condensation coefficient is obtained to be a ratio of partition functions for activated complexes to those for vapor molecules. In a similar way the evaporation coefficient is correlated with a ratio of partition functions between the activated complexes and liquid molecules. The transition state theory indicates that the translation motion of the activated complex is dominant compared with the rotational motion even for multi-atomic molecules. Since the activation energy is also important, an evaluation of the activated state is presented by applying our MD results on argon and water molecules. We can find that the theory can explain the MD results on the condensation/evaporation coefficients.

Key Words: Condensation, Evaporation, Mass Transfer, Transition State Theory, Condensation Coefficient, Evaporation Coefficient, Molecular Dynamics, Partition Function

1. 緒 言

凝縮係数と蒸発係数は、気液界面における凝縮や蒸発の熱・物質伝達量を記述するための重要なパラメータである。Knudsen⁽¹⁾がその概念を導入して以来、多くの研究者により議論されている。平衡状態では凝縮・蒸発係数は共に等しい値を持つため、非平衡状態においても凝縮係数で代表される場合が多い。

近年、コンピュータの計算能力の向上によって、相変化を伴う界面現象の分子レベルでの研究が盛んに行われるようになってきている。特に、凝縮・蒸発係数に関する分子動力学シミュレーション (MD) によって、気液界面における凝縮・蒸発機構が徐々に解明されつつある。しかし、凝縮・蒸発係数というマクロパラメータの評価にあたっては、MD による結果の解釈が重要であり、適切な理論的考察が必要と考える。本研究では、そのよりどころを遷移状態説理論に求め、凝縮・蒸発機構の新たな解釈を試みるものである。

遷移状態説理論に基づく凝縮係数の研究は、比較的古

くから行われている。Kincaid-Eyring⁽²⁾は、最初に、液体の自由体積や自由回転角の概念を導入し、その後 Mortensen-Eyring⁽³⁾は、凝縮係数を計算する際、遷移状態である活性錯合体の回転分配関数を液体の分配関数で近似し、最終的に液体と気体分子の回転分配関数の比として表現している。

$$\bar{\alpha}_c = \frac{q_r^*}{q_r^g} \approx \frac{q_r^l}{q_r^g} \dots \dots \dots (1)$$

ここで、 $\bar{\alpha}_c$ は凝縮係数、 q_r^g 、 q_r^* 、 q_r^l はそれぞれ気体、活性錯合体及び液体の回転分配関数である。

藤川・Maerefat⁽⁴⁾はさらに考察を進め、式(1)を気体、液体の統計力学を用いて次式に表現している。

$$\bar{\alpha}_c = \frac{V^g}{V^l} \exp\left(-\frac{\Delta S}{k_b}\right) \dots \dots \dots (2)$$

ここで、 k_b はボルツマン定数、 V^g と V^l は気体分子と液体分子の自由体積、 ΔS は気体と液体との分子のエントロピー差である。この結果より、多原子分子では液体状態での回転運動が気体分子に比べて束縛されているとし、この場合に凝縮係数は1より有意に小さくなり、幡宮・田中⁽⁵⁾、Maerefat・藤川⁽⁶⁾の水や他の多原子分子の実験値と一致することを示している。

* 原稿受付 2000年6月19日。

*¹ 正員,九州工業大学大学院(〒804-8550 北九州市戸畑区仙水町1-1)。*² 正員,九州工業大学工学部。

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

ところで、単原子分子のように回転運動が関与しない場合には、式(1)より凝縮係数は必然的に1となる。一方、アルゴン分子のMD⁽⁷⁾によれば、凝縮係数は1より小さく、かつ界面温度の上昇とともにその値は低下し、式(2)とは異なる挙動を示している。さらには、MDは水分子の凝縮確率として1に近い値を与え、分子交換の概念を導入することの必要性が報告⁽⁸⁾されている。しかし、式(2)は分子交換現象を考慮したものではなく、遷移状態説理論による実験値の解釈とMDからの分子交換による実験値の解釈との間に整合性はなく、これらを総合しても、なお未解明の部分が多い。そこで本報告では、もう一度、遷移状態説理論による凝縮係数の表現法を見直すことから始め、MDによる凝縮過程の詳細と照らし合わせて検討することにした。

2. 主な記号

\bar{c}	: 分子群の平均速度	[m·s ⁻¹]
E_0	: 凝縮活性化エネルギー	[J]
$\Delta E_{g,l}$: 蒸発・凝縮潜熱	[J]
f	: 最低準位からの分配関数	[-]
h	: プランク定数	[m ² ·kg·s ⁻¹]
I	: 慣性モーメント	[kg·m ²]
j_c	: 凝縮分子の数流束	[m ² ·s ⁻¹]
j_e	: 蒸発分子の数流束	[m ² ·s ⁻¹]
j_{in}	: 凝縮方向への気相分子の数流束	[m ² ·s ⁻¹]
j_{out}	: 蒸発方向への液相分子の数流束	[m ² ·s ⁻¹]
j'_{out}	: 蒸発方向への気相分子の数流束	[m ² ·s ⁻¹]
k_1	: 凝縮方向の反応速度定数	[s ⁻¹]
k_2	: 蒸発方向の反応速度定数	[s ⁻¹]
k_b	: ボルツマン定数	[J·K ⁻¹]
K_c	: 平衡定数	[-]
m	: 分子の質量	[kg]
$[M], n$: 数密度	[m ⁻³]
V	: 分子1個あたりの自由体積	[m ³]
V_c	: エネルギー障壁を通過する活性錯合体の分子数	[m ³ ·s ⁻¹]
q	: 任意の分子種の完全な分配関数	[-]
ΔS	: 分子1個あたりの蒸発エントロピー	[J·K ⁻¹]
T	: 温度	[K]
T_c	: 臨界温度	[K]
$\bar{\alpha}_c$: 凝縮係数	[-]
$\bar{\alpha}_e$: 蒸発係数	[-]
$\bar{\alpha}'_e$: 液体蒸発係数	[-]
σ	: 対称数	[-]
δ	: 活性化エネルギー障壁の厚さ	[m]
τ	: 活性錯合体の平均寿命	[s]

添字

g	: 気体
l	: 液体
$*$: 遷移状態にある活性錯合体

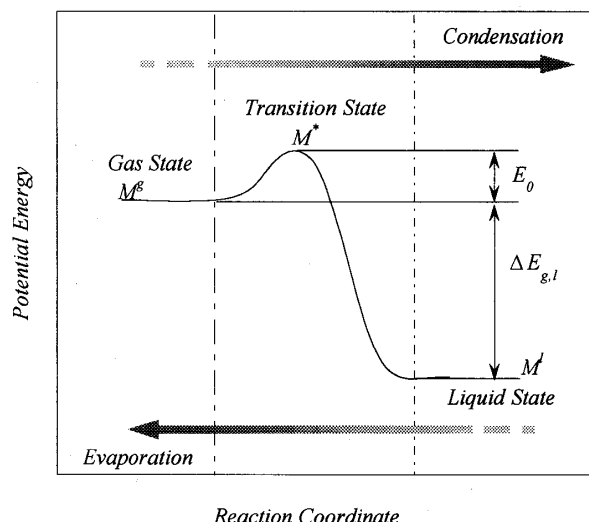


Fig. 1 Potential curve of condensing and evaporating processes

- t : 並進運動
- r : 回転運動
- v : 振動運動

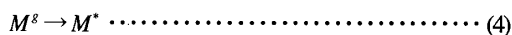
3. 遷移状態説理論による凝縮係数

気液界面での凝縮・蒸発過程を一種の化学反応とみなせば、遷移状態説理論⁽⁹⁾（または絶対反応速度論）によって、凝縮・蒸発速度を化学反応速度として求めることができる。ここでは、平衡状態にある温度 T の気液界面での凝縮過程を考える。

まず、気体分子を M^g 、液体分子を M^l 、中間の遷移状態にある活性錯合体分子を M^* と表現すると、凝縮過程は、



と表わせる。ここで、図1に示すように、十分なエネルギーを持つ気体分子は、活性錯合体を形成することができ、遷移状態のエネルギー障壁を通過してそのすべてが液体分子になるが、活性錯合体を形成できない分子は障壁を通過できず、反射分子になると考える。この場合、凝縮過程は



と簡略化できる。

これより、単位時間、単位体積あたりにエネルギー障壁を通過する活性錯合体の分子数は、

$$V_c = k_1 [M^g] = \frac{[M^*]}{\tau} \dots\dots\dots (5)$$

となる。ここで、 k_1 は反応速度定数、 $[M^g]$ 、 $[M^*]$ は単位体積あたりの気体及び活性錯合体の分子数、 τ は活性錯合体の平均寿命、すなわち活性錯合体がエネルギー障壁を通過するに要する平均時間である。 τ は障壁の厚さ δ を凝縮方向の錯合体の平均速度で割ったものに等しく、系の温度を T 、分子の質量を m とすると、

$$\tau = \frac{\delta}{(\bar{c}/4)} = \delta \cdot \left(\frac{k_b T}{2\pi m} \right)^{-1/2} \dots\dots\dots (6)$$

と求められ、式(5)より次式を得る。

$$k_1 = \frac{[M^*]}{[M^g]} \cdot \left[\left(\frac{k_b T}{2\pi m} \right)^{1/2} \frac{1}{\delta} \right] \dots\dots\dots (7)$$

活性錯合体と気体分子数の比 $[M^*]/[M^g]$ は、遷移状態説理論の活性錯合体と気体との間が常に平衡であるとの仮定を用いれば、平衡定数 K_c で表わされる：

$$K_c = \frac{[M^*]}{[M^g]} = \frac{q^*}{q^g} \dots\dots\dots (8)$$

ここで、 q^* 、 q^g は気体の絶対零度におけるエネルギー量子準位（最低準位）を基準としてとる遷移状態と気体の分子の完全な分配関数である。 q の代りに気体と遷移状態のそれぞれの最低量子準位を基準にとる分配関数 f を用いれば、平衡定数は、

$$K_c = \frac{f^*}{f^g} \exp\left(-\frac{E_0}{k_b T}\right) \dots\dots\dots (9)$$

となる。 E_0 は活性錯合体と気体分子の1個あたりの最低量子準位との差であり、よく活性化エネルギーと呼ばれる。

これより、式(7)の反応速度定数 k_1 は次式となる。

$$k_1 = \left[\left(\frac{k_b T}{2\pi m} \right)^{1/2} \frac{1}{\delta} \right] \cdot \frac{f^*}{f^g} \cdot \exp\left(-\frac{E_0}{k_b T}\right) \dots\dots\dots (10)$$

したがって、エネルギー障壁を通過して、液面に凝縮する分子の数流束は、

$$j_c = k_1 [M^g] \cdot \delta \dots\dots\dots (11-a)$$

$$= n_g \left(\frac{k_b T}{2\pi m} \right)^{1/2} \frac{f^*}{f^g} \exp\left(-\frac{E_0}{k_b T}\right) \dots\dots\dots (11-b)$$

となる。なお、ここでは気体側の数密度 $[M^g]$ を n_g で書き換えている。

一方、気液界面に入射する気体分子の数流束は

$$j_{in} = n_g \cdot \bar{c} / 4 \dots\dots\dots (12-a)$$

$$= \frac{1}{4} n_g \cdot \left(\frac{8k_b T}{\pi m} \right)^{1/2} \dots\dots\dots (12-b)$$

であるから、界面に入射する気体分子のうち実際に液体分子になる割合と定義される凝縮係数は次のように求められる：

$$\bar{\alpha}_c = \frac{j_c}{j_{in}} \dots\dots\dots (13-a)$$

$$= \frac{f^*}{f^g} \exp\left(-\frac{E_0}{k_b T}\right) \dots\dots\dots (13-b)$$

この凝縮係数は式(9)の平衡定数と一致しており、平衡の仮定に基づいた結果であることを反映している。

以上をまとめると、凝縮係数は活性錯合体と気体分子の分配関数の比として表すことができ、その比 f^*/f^g は凝縮係数に対する気体と活性錯合体の自由度の寄与を示している。多くの気体について、あまり高くない温度領域での分子の持つ運動の自由度は、並進、回転、及び振動の自由度であり、式(13)は次のように書き直すことができる。

$$\bar{\alpha}_c = \frac{q^*}{q^g} = \frac{q_t^*}{q_t^g} \cdot \frac{q_r^*}{q_r^g} \cdot \frac{q_v^*}{q_v^g} \dots\dots\dots (14-a)$$

$$= \frac{f_t^*}{f_t^g} \cdot \frac{f_r^*}{f_r^g} \cdot \frac{f_v^*}{f_v^g} \exp\left(-\frac{E_0}{k_b T}\right) \dots\dots\dots (14-b)$$

ここで、 q_t と f_t 、 q_r と f_r 、 q_v と f_v はそれぞれ並進、回転、振動エネルギーに対する分配関数である。遷移状態は気体と液体の中間状態であることから、 f^*/f^g は活性錯合体の自由度の気体に比した束縛の程度を表し、凝縮係数は活性錯合体の並進、回転、振動の束縛の程度で決まることになる。

4. 凝縮係数に対する分配関数の寄与

分配関数は熱力学的性質を得るための強力な統計的手法の基本となるものと言われている。本章では統計力学による分配関数の結果⁽¹⁰⁾⁽¹¹⁾を用いて式(14)の凝縮係数を考えてみる。

まず、並進運動については、3自由度における分子の並進分配関数は、

$$f_t = \left[\frac{(2\pi m k_b T)^{1/2}}{h} \right]^3 V \dots\dots\dots (15)$$

であり、 h はプランク定数、 V は一個の分子が占める体積

Table 1. Partition functions of argon and water

Molecule	T [K]	State	Specific volume [m ³ /mole]	Translational f_t [-]	Rotational f_r [-]	Vibrational f_v [-]
Ar	84K	Gas	1.61×10^{-26}	5.89×10^5	—	—
		Liquid	4.69×10^{-29}	1.71×10^3	—	—
	100K	Gas	3.93×10^{-27}	1.87×10^5	—	—
		Liquid	5.06×10^{-29}	2.40×10^3	—	—
H ₂ O	273K	Gas	6.17×10^{-24}	4.01×10^8	37.51	4.78×10^{-11}
		Liquid	2.99×10^{-29}	1.95×10^3	37.51	4.78×10^{-11}
	373K	Gas	5.02×10^{-26}	5.22×10^9	59.79	2.79×10^{-8}
		Liquid	2.99×10^{-29}	3.12×10^3	59.79	2.79×10^{-8}

である。ここで考えている凝縮の反応系は、始めの状態が気相にあり、終りの状態（遷移状態）が界面層にあるといった不均質な系であるため、気体、活性錯合体はそれぞれ異なる平均的なポテンシャルエネルギーの場の中にあると考える。そのため、ここでは、もともと液体分子が平均的なポテンシャルの場の中で自由に動ける体積と定義される自由体積⁹⁾を気体、活性錯合体に拡張する。したがって、気体、活性錯合体の分子一個あたりの自由体積を V^g , V^* とすると、系の体積でとった単位体積当たりの並進運動の分配関数の比として次式を得る。

$$\frac{f_i^*}{f_i^g} = \frac{V^*}{V^g} \dots\dots\dots (16)$$

すなわち、 f_i^*/f_i^g は活性錯合体と気体との自由体積の比となる。平衡状態における気体分子一個あたりの自由体積は気体分子の比体積によって与えられるが、活性錯合体の自由体積 V^* が未知であるため、 f_i^*/f_i^g を直接求めることは難しい。ただ、遷移状態を気液の中間状態と考えれば、活性錯合体の自由体積は気液の中間値と見積もられる。そこで、液体分子の自由体積を比体積で近似し、表1に飽和状態におけるアルゴン及び水の気体、液体状態の自由体積及びそれより求まる並進分配関数の計算値を示す。気体は液体よりかなり大きな自由体積を持つため、活性錯合体の自由体積は凝縮係数の値を左右する因子となる。実際、 V^* を気体に近似すると、 f_i^*/f_i^g は最大値である1となり、液体に近似すると凝縮係数を過小評価する可能性がある。式(1)及び式(2)では活性錯合体と気体の並進運動を同じと考え、この項を1と近似している。しかし、活性錯合体の並進運動の束縛の程度は、遷移状態におけるその自由体積で評価すべきであり、気液界面構造とのかかわりが重要であって、完全に気体状態でこれを近似することはできないと考える。

回転運動については、もっとも基本的な量が分子の慣性モーメントである。どんな分子でもその構造、すなわち全結合距離と結合角が分かれば、慣性モーメントは計算でき、それから分配関数が求まる。二次元的な二原子分子及び直線形分子の回転分配関数は慣性モーメントに比例して、

$$f_r = \frac{1}{\sigma} \left[\frac{(8\pi^2 k_b T)^{1/2}}{h} \right]^2 \cdot I \dots\dots\dots (17-a)$$

となるが、三次元的な非直線形多原子分子の回転分配関数は

$$f_r = \frac{\sqrt{\pi}}{\sigma} \left[\frac{(8\pi^2 k_b T)^{1/2}}{h} \right]^3 \cdot (I_a I_b I_c)^{1/2} \dots\dots\dots (17-b)$$

となる。ここで、 σ は対称数と呼ばれ、水では $\sigma=2$ である。 I は二原子分子及び直線分子の慣性モーメント、 I_a, I_b, I_c は非線形多原子分子の三つの主慣性モーメントである。分子質量及び内部構造から慣性モーメントを求め、回転分配関数を計算することができる。例えば、水の原子間結合距離や結合角は多くの文献にあり⁽¹²⁾⁽¹³⁾、それによる慣性モーメントからの回転分配関数を表1に示している。並進に比べ、回転の分配関数は小さい値となることが分かる。また、式(17)は温度と分子構造だけに依存するので、凝縮のような過程では、物質生成が含まれる化学反応と違って、分子構造が大きく変わらず、気体と液体の回転分配関数の値に大きな差がないと思われる。したがって、平衡状態の気体分子の凝縮に対して、気体と液体の回転分配関数はほぼ等しく、 f_r^*/f_r^g は1とすることが妥当と考える。

最後に、分子の振動分配関数は各振動の自由度あたり

の分配関数の積となり、1振動自由度あたりの分配関数は

$$f_v = \frac{e^{-h\nu/2k_bT}}{1 - e^{-h\nu/2k_bT}} \dots\dots\dots (18)$$

である。νは各振動自由度の振動数である。温度があまり高くなければ、振動分配関数 f_v は小さく、振動の寄与は無視できる。水は三つの振動自由度を持ち、常温での振動分配関数は表1に示すように、回転よりもかなり小さいことが明らかである。従来の研究でも、凝縮のような過程では分子の内部振動はほとんど影響を受けないとされており⁽⁴⁾、振動の項 f_v^{*}/f_v^g を1と近似する。

以上より、単原子分子の凝縮係数は、並進分配関数の比だけで表せる。

$$\bar{\alpha}_c = \frac{f_t^*}{f_t^g} \exp\left(-\frac{E_0}{k_bT}\right) = \frac{V^*}{V^g} \exp\left(-\frac{E_0}{k_bT}\right) \dots\dots\dots (19)$$

多原子分子に関しては、二原子または直線分子と非線形分子に分けて、次式となる。

$$\bar{\alpha}_c = \frac{V^*}{V^g} \cdot \frac{I^*}{I^g} \exp\left(-\frac{E_0}{k_bT}\right) \dots\dots\dots (20-a)$$

$$\bar{\alpha}_c = \frac{V^*}{V^g} \cdot \left(\frac{I_a^* I_b^* I_c^*}{I_a^g I_b^g I_c^g}\right)^{1/2} \exp\left(-\frac{E_0}{k_bT}\right) \dots\dots\dots (20-b)$$

水のような気体と液体の分子内部構造が同じと考えられる多原子分子に対しては、前に述べたように回転の項の寄与は小さく、凝縮係数は結局式(19)で近似できる。

5. 液体蒸発係数

凝縮と同様、逆の蒸発過程に対しても遷移状態説理論による検討が可能であり、液体分子が気体分子になる蒸発割合を求めることができる。ここでは、この蒸発割合を蒸発係数と呼ぶことも可能だが、従来の蒸発係数と区別するため、液体蒸発係数(liquid-evaporation coefficient)と呼ぶことにする。蒸発過程を、



と表すと、図1からわかるように、液体分子が遷移状態に達するためには、凝縮過程よりさらに高い活性化エネルギーが必要である。この潜熱を含むエネルギー障壁を液体分子が乗り越えれば、そのすべては気体分子になる。すなわち、蒸発過程は、



と考えることができる。これより、エネルギー障壁を通

過して、蒸発する液体分子の数流束は、次式となる。

$$j_e = k_2 [M^l] \cdot \delta \dots\dots\dots (23-a)$$

$$= n_l \left(\frac{k_bT}{2\pi m}\right)^{1/2} \frac{f^*}{f^l} \exp\left(-\frac{E_0 + \Delta E_{g,l}}{k_bT}\right) \dots\dots\dots (23-b)$$

ここで、液体側の数密度 [M^l] を n_l で書き換えており、ΔE_{g,l} は気体と液体のポテンシャルエネルギーの差で、蒸発潜熱に相当する。

一方、気液界面に向かう液体分子の数流束を便宜上

$$j'_{out} = n_l \cdot \bar{c}/4 = \frac{1}{4} n_l \cdot \left(\frac{8k_bT}{\pi m}\right)^{1/2} \dots\dots\dots (24)$$

とするならば、界面に向かう液体分子のうち実際に気体分子になる割合と定義する液体蒸発係数は次のように求められる：

$$\bar{\alpha}'_e = \frac{j_e}{j'_{out}} = \frac{q^*}{q^l} = \frac{f^*}{f^l} \exp\left(-\frac{E_0 + \Delta E_{g,l}}{k_bT}\right) \dots\dots\dots (25-a)$$

$$= \frac{f_t^*}{f_t^l} \cdot \frac{f_r^*}{f_r^l} \cdot \frac{f_v^*}{f_v^l} \exp\left(-\frac{E_0 + \Delta E_{g,l}}{k_bT}\right) \dots\dots\dots (25-b)$$

なお、単原子分子と多原子分子についての検討は、凝縮係数と同じように行われるので、ここでは省略する。

系の温度が上昇すると、蒸発潜熱が減少するため、式(25)の蒸発係数は温度とともに大きくなる傾向を示すことになる。式(25)の E₀ を無視して、遷移状態を気体に近似すると、式(25)は藤川・Maerefat が得た凝縮係数の式(2)に帰着する。このことから、式(2)の凝縮係数は、凝縮の活性化エネルギーを潜熱で過大評価していることになり、凝縮特性ではなく、むしろ式(25)の蒸発係数の挙動を示しているものと思われる。

液体の蒸発割合を表す式(25)は、液体の数密度を基準にしている。しかし、従来の蒸発係数 $\bar{\alpha}_e$ は蒸気の数密度を基準にしているため、液体蒸発係数とは気液の密度比だけ、値が異なることになる。

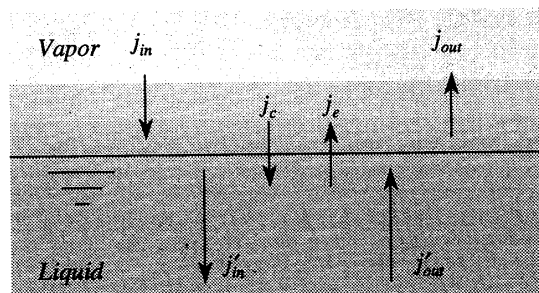


Fig.2 Mass transfer rate at liquid-vapor surface

$$\bar{\alpha}_e = \frac{j_e}{j_{out}} = \frac{j'_{out} \cdot \bar{\alpha}'_e}{j_{out}} = \frac{n_l}{n_g} \cdot \bar{\alpha}'_e \dots \dots \dots (26)$$

ここで、図 2 に示すように、 j_{out} は界面を離れる蒸発方向への気体の数流束であり、平衡状態では j'_{out}/j_{out} は液体と気体の数密度の比となる。また、平衡における正味の凝縮量と蒸発量が等しいことから、蒸発係数と凝縮係数は次の関係にある。

$$\bar{\alpha}_e = \frac{j_e}{j_{out}} = \frac{j_{in} \cdot \bar{\alpha}_c}{j_{out}} = \bar{\alpha}_c \dots \dots \dots (27)$$

6. MD による遷移状態の考察

遷移状態にある活性錯合体の自由体積や活性化エネルギーは分かっているため、式(19)と(25)の凝縮係数と液体蒸発係数を直接求めることは現段階では難しい。そこで、本章ではアルゴン分子¹⁴⁾と水分子¹⁵⁾に対する MD の結果を用いることにより、凝縮過程の遷移状態を考察することにする。

まず最初に、単原子分子であるアルゴンの MD¹⁴⁾で得られた凝縮挙動から考える。図 3 はアルゴンの蒸気分子が気液界面に入射して凝縮していく過程の(a)軌跡、(b)ポテンシャルエネルギー、そして(c)並進エネルギーの変化を液膜温度が 84K の場合を例として示している。気液の中間に、密度変化を示す有限幅の界面層が存在し、この領域での衝突を経てポテンシャルエネルギーと並進エネルギーが液膜の平均値に到達し、凝縮していることがわかる。つまり、この界面層が凝縮するか否かに重要な役割を演じ、ここでの衝突によって遷移状態となり、これを通過して液体方向に向かう分子が凝縮することになると考えることができる。特にポテンシャルエネルギーにおいては、界面層の分子との衝突の際にポテンシャルの障壁に相当する顕著なエネルギーの跳躍がみられ、この障壁を乗り越える時に並進エネルギーを失い、凝縮している。したがって、遷移状態が界面層に存在し、活性錯合体の自由体積としては界面層における分子の自由体積を考えれば良いことになる。ここで、慶伊の解説¹⁶⁾によれば、気液界面は二次元であり、界面鉛直方向の自由度はなく、並進運動の自由度を 2 としたうえで、凝縮係数を回転の分配関数の比として説明している。しかしながら、MD から見た気液界面は 2 次元ではなく、3 次元的構造を持ち、遷移状態にある分子の並進の自由度も 3 である。この点で、藤川・Maerfat¹⁴⁾の論文における小竹の指摘のように、遷移状態での自由度が重要になってくる。以上のことから、式(19)における活性錯合体の自由体積

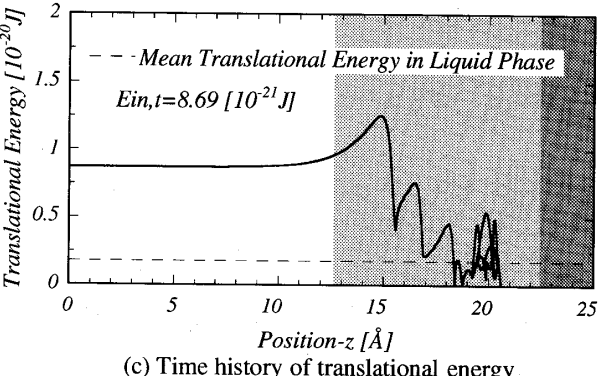
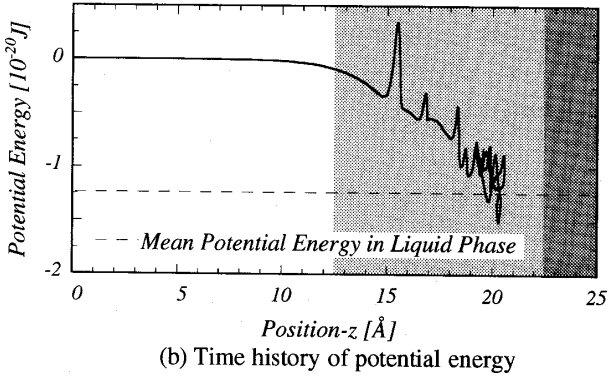
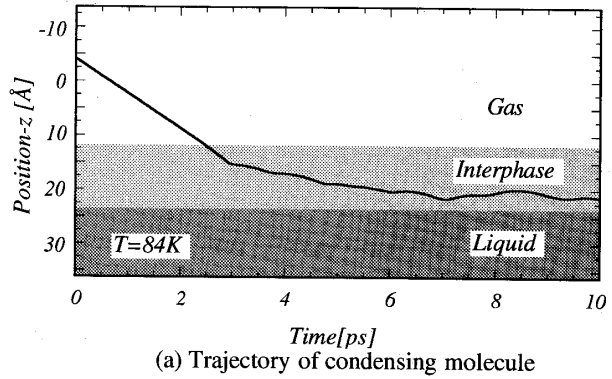


Fig.3 Typical condensing process of argon at 84K

Table.2 Activation energy for condensation of argon

T[K]	84	90	102	120	130
E_0 [10^{-23} J]	2.55	7.70	12.39	19.87	34.50
$\Delta E_{g,l}$ [10^{-23} J]	1079.16	1054.32	983.94	840.14	725.88

としては、界面層における自由体積を適用することにする。

アルゴンの活性化エネルギーについては、以下に述べる方法により評価した。すなわち、凝縮と蒸発がつり合う平衡系に対する MD 計算により蒸発分子の速度分布関数を求めているが¹⁴⁾、これより求まる蒸発分子の平均エ

エネルギーは平衡系の Maxwell 分布から求まる平均エネルギーより大きくなっている。平衡系では、凝縮分子も同

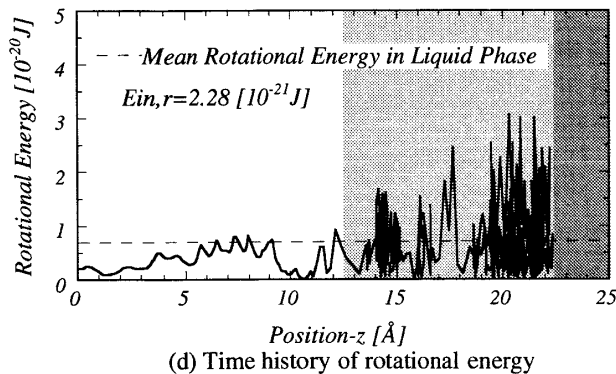
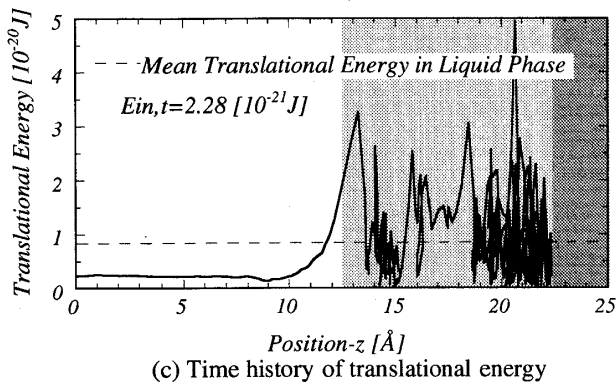
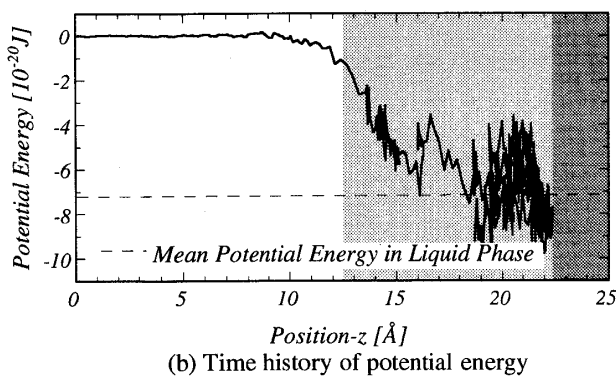
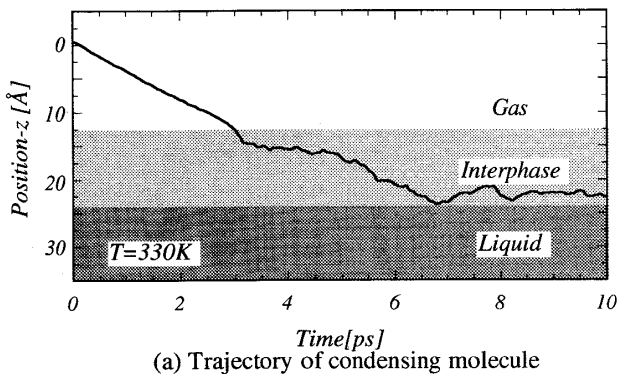


Fig.4 Typical condensing process of water at 330K

じ平均エネルギーを持つことから、その差が活性化エネルギーに等しいものと考えた。その結果を表 2 に示す。凝縮の活性化エネルギーは、潜熱の数百分の一から数十分の一の程度であり、温度とともに増加する傾向にある。そのため、式(19)から分かるように、凝縮係数は温度とともに減少することになる。その意味は、温度とともに界面層の分子が活発となり、入射分子との衝突の際の抵抗が増大し、凝縮確率を低下させることにある。

次に、水の場合の凝縮挙動をアルゴンと比較して検討する。図 4 に、330K の水の液膜に対し、並進および回転エネルギーを初期条件として与えた場合の凝縮挙動⁹⁾を示すが、界面層に到達する過程で、気液間の大きなポテンシャルエネルギーの差によって、大きく加速されているのが特徴である。また、図 4(b)を 3(b)と比較するとわかるように、水の場合には界面層に顕著なエネルギー障壁はほとんど観察されていない。加速された入射分子の大きな並進エネルギーによって界面層の分子との衝突の抵抗が問題にならない程度になるためと考えられる。したがって、水の凝縮の際の活性化エネルギーは極めて小さく、無視できると思われる。なお、図 4(d)に示す回転エネルギーでは、入射の前後で大きな変化がなく、回転運動の寄与は小さいと判断される。

以上を総合し、図 5 に遷移状態説理論から評価した凝縮係数と MD から直接求めた凝縮係数とを比較して示す。アルゴンについては、界面層における自由体積を気体で近似する場合と気体と液体との平均値で近似する場合の両方を示している。MD による凝縮係数と比較すると、温度の低い場合には気相で近似する場合との差が無く、束縛の度合いは低いが、温度上昇とともにその程度が増し、気液の平均値で自由体積を評価する結果に漸近している。これは、温度上昇とともに界面層が厚くなり、密度分布にゆるやかなこう配を生じ、自由体積に液体の密

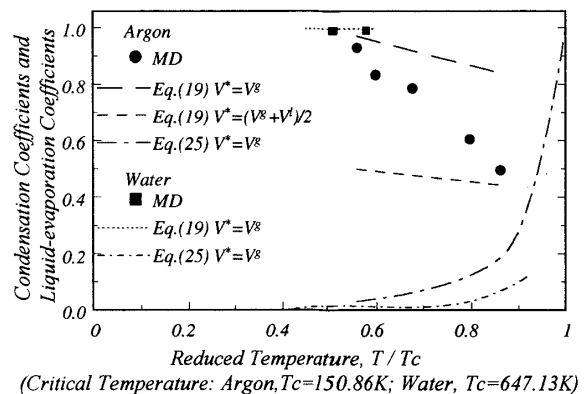


Fig.5 Condensation coefficients and liquid-evaporation coefficients

度の影響が現れやすくなったためと考える。さらに、式(25)で求まる液体蒸発係数も図中に示しているが、潜熱を無視できないので温度とともに増加する傾向を持つ。

水については、その活性化エネルギーの寄与は小さく、大きな並進エネルギーをもって界面層に入射することから、並進自由度の束縛が弱くなり、遷移状態説理論は1に近い凝縮係数を与えている。MDによる結果もこれとほぼ同じ値を与えており、水の凝縮係数は今回の温度範囲では1に近いと思われる。ただ、より高温になると、界面分子の運動も活発になり、界面層の幅も厚くなることから、凝縮係数は低下してくるものと予想される。この領域での更なるMD計算が必要である。

7. 結 論

遷移状態説理論を気液界面における凝縮過程に適用し、単原子分子及び多原子分子の凝縮係数に関する理論を再構築した。また、分子動力学法によるシミュレーション結果を用い、凝縮機構の新たな視点からの説明を試み、以下の結論を得た。

- (1) 凝縮係数は、気体と活性錯合体との自由体積の比、及び活性化エネルギーによって表され、特に並進運動の束縛の程度が支配的となって決定される。また、蒸発係数は、液体と活性錯合体の自由体積、及び蒸発潜熱の関数となる。
- (2) 気液の界面層に遷移状態が存在し、その自由体積が活性錯合体の自由体積となる。
- (3) アルゴンの凝縮係数には、界面層の自由体積と活性化エネルギーが影響を及ぼしやすい。一方、水の場合には、界面層に入射する際に大きく加速されることから、自由体積の束縛の程度は小さく、かつ活性化エネルギーの影響もなく、凝縮係数は1に近い値となる。

最後に、本研究は文部省科学研究費補助金〔基盤研究(C)(2)11650228〕によって行った。また、水の分子動力学シミュレーションに協力された元本学大学院生の間手野久君〔三井化学(株)〕に謝意を表す。

文 献

- (1) Knudsen, M., *Ann. Phys.*, 47 (1915), 697.
- (2) Kincaid, J. F. and Eyring, H., *J. Chem. Phys.*, 6(1938), 620.
- (3) Mortensen, E. M. and Eyring, H., *J. Phys. Chem.*, 64(1960), 846.
- (4) 藤川重雄・Maerefat, M., 機論(B), 56-525(1990), 1376.
- (5) 幡宮重雄・田中宏明, 機論, 52-477, B(1986), 2214.
- (6) Maerefat, M., ほか4名, *Exp. Fluids*, 7(1989), 513.
- (7) 鶴田隆治・ほか2名, 機論, 63-612, B(1997), 2276.
- (8) 藤川重雄・ほか3名, 機論(B), 61-581, (1995), 215.
- (9) Glasstone, S., Laidler, K. J. and Eyring, H., 絶対反応速度論, (1985), chap.1, chap.4, chap.9, 吉岡書店.
- (10) Walter J. Moore, ムーア基礎物理化学, (1998), 280-291, 東京化学同人.
- (11) Gordon M. Barrow, バーロー物理化学, (1999), 216-280, 東京化学同人.
- (12) D. Eisenberg and W. Kauzmann, 水の構造と物性, (1975), 4-13, みすず書房.
- (13) 上平恒, 水の分子工学, (1998), 46-53, 講談社サイエンティフィク.
- (14) Tsuruta, T., Tanaka, H. and Masuoka, T., *Int. J. Heat Mass Transf.*, 42(1999), 4107.
- (15) Tsuruta, T., Fukumoto, T., Nagayama, G. and Masuoka, T., *Proc. 5th ASME/JSME Thermal Eng. Conf.*, (1999), AJTE99-6509.
- (16) 慶伊富長, 反応速度論, (1981), 87-90, 東京化学同人.