



Title	非凝縮性気体分子の存在下における蒸気分子の蒸発と凝縮に関する平均場運動理論解析
Author(s)	大橋, 広太郎
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(工学)
Dissertation Number	甲第15354号
Issue Date	2023-03-23
DOI	https://doi.org/10.14943/doctoral.k15354
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/96996
Type	doctoral thesis
File Information	Kotaro_Ohashi.pdf



博 士 論 文

非凝縮性気体分子の存在下における
蒸気分子の蒸発と凝縮に関する平均場運動理論解析
Mean-field kinetic theory analysis
on the evaporation and condensation of vapor molecules
in the presence of non-condensable gas molecules

北海道大学大学院 工学院
機械宇宙工学専攻 熱流体物理学研究室

大橋 広太郎

2023 年 3 月 23 日

目次

第 1 章	序論	4
1.1	研究背景	4
1.2	分子気体力学	7
1.3	気体論境界条件	10
1.4	非凝縮性気体分子が蒸発係数と凝縮係数に与える影響	15
1.5	本研究の目的	18
第 2 章	平均場運動理論	21
2.1	概要	21
2.2	Enskog–Vlasov 方程式	22
2.3	分圧の導出	24
2.4	本論文における非凝縮性気体分子の取り扱い	25
2.5	分子間ポテンシャルの設定	26
2.6	数値計算方法	27
2.6.1	(i) サンプル分子の移動	27
2.6.2	(ii) サンプル分子の衝突	28
2.6.3	巨視量の取得	29
2.6.4	分離の原理	30
第 3 章	気液平衡状態	32
3.1	緒言	32
3.2	シミュレーション方法	32
3.3	結果と考察	34
3.3.1	巨視量場	34
3.3.2	分子の質量流束と蒸発・凝縮係数	37

目次

3.3.3	分子の速度分布関数	41
3.3.4	気液界面における分子の反射挙動	42
3.4	結言	44
第 4 章	二液膜問題	45
4.1	緒言	45
4.2	シミュレーション方法	46
4.2.1	シミュレーション系と計算ケース	46
4.2.2	平衡状態の特性	48
4.3	結果と考察	50
4.3.1	巨視量場	50
4.3.2	蒸気の特性	53
4.3.3	分子の質量流束と蒸発・凝縮係数	54
4.4	Boltzmann 方程式解析による検証	61
4.5	結言	63
第 5 章	移動液膜問題	65
5.1	緒言	65
5.2	シミュレーション方法	65
5.2.1	シミュレーション系と計算ケース	65
5.2.2	液膜と共に移動する座標系での分子の分類	68
5.3	結果と考察	69
5.3.1	巨視量場	69
5.3.2	分子の質量流束と凝縮係数	70
5.4	Boltzmann 方程式解析による検証	75
5.5	結言	77
第 6 章	結論	79
	謝辞	82
付録 A	平均場運動理論の分子	83
付録 B	方程式の無次元化	86

目次

付録 C	二体相関関数	89
付録 D	分子が気液界面を通過する時間	92
付録 E	無次元数密度の物理的意味	94
参考文献		94

第 1 章

序論

1.1 研究背景

凝縮性気体 (condensable gas) は蒸気 (vapor) と呼ばれ、液相 (liquid phase) や気相 (vapor phase) を形成する。微視的に見るとこれらの相は蒸気分子から構成される。多数の蒸気分子が液相を形成する一方、比較して気相を構成する分子の数は少ない。このような状況で、蒸気分子が液相から気相へ出ていくことを蒸発 (evaporation)、気相から液相へ入ることを凝縮 (condensation) と呼ぶ [1]。図 1.1(a) は蒸気分子の蒸発・凝縮を模式的に示している。

凝縮・蒸発を起こさない気体を非凝縮性気体 (non-condensable gas) と呼ぶ。この気体は蒸気とともに存在することができる。例えば、水が空気 (非凝縮性気体) 中に蒸発することや、空気中の蒸気が冷たい物体上に凝縮することは私たちが日常的に観察する現象である。図 1.1(b) は非凝縮性気体存在下での蒸気分子の蒸発・凝縮を模式的に示している。非凝縮性気体が存在すると、液相に少量の非凝縮性気体分子が溶解する。また蒸気分子が気液界面付近の非凝縮性気体分子に衝突し反射する挙動があらわれる。この図はこれらも模式的に示している。

蒸発と凝縮は我々の身近に起こる現象であるが、工業にも広く応用されている。例えば、微細燃料液滴の蒸発と燃焼は密接に関連しており、燃焼現象を正しく解析するには正しい液滴蒸発モデルが必要不可欠となる [2, 3]。また、核反応炉、宇宙輸送機、および素粒子物理学などの分野で利用される低圧環境下の容器の設計においても、液体の蒸発を正しく取り扱う必要があることが報告されている [4, 5]。さらに、蒸気の凝縮を利用する熱交換器の効率に対して、非凝縮性気体の存在が影響を与えることは古くから指摘されている [6]。また、レーザーアブレーションと呼ばれる技術はナノ材料の創生などに用いられ、

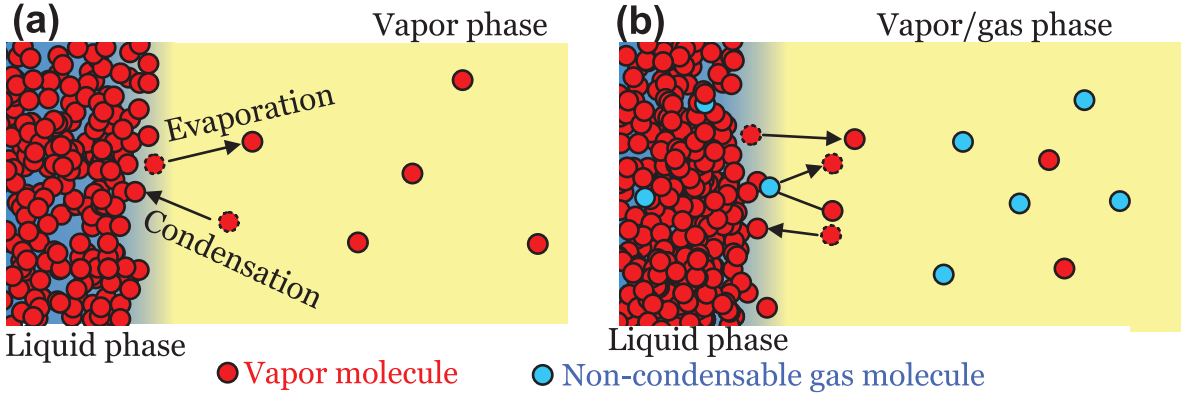


Figure 1.1 Schematics of evaporation and condensation of a vapor molecule: (a) pure vapor system; (b) vapor-gas mixture system. In (b), a small amount of non-condensable gas molecules is dissolved in the liquid phase. A vapor molecule collides with a non-condensable gas molecule and reflects at the vapor/gas-liquid interface.

材料表面にレーザを照射した際、その表面に接した周囲流体には蒸発と凝縮を伴う流れが起こる [7, 8]。これらのように蒸発と凝縮現象は多くの場面で見られ、広く応用・活用されている。

上述の例の他に、工業における蒸発・凝縮現象の応用例として、気泡の崩壊現象が挙げられる。気泡は液相と気相の圧力差により膨張・収縮するが、気泡が激しく収縮し崩壊するとき、その気泡内部の気体には高温かつ高圧の場が発生することが知られている [9–11]。この現象はキャビテーションと呼ばれ、キャビテーションが発生するとその周囲物体へ損傷を与えることが報告されてきたが、近年ではその特殊な圧力場や温度場の性質が様々な工業分野で応用されてきている [12–16]。このキャビテーション気泡は、蒸気の凝縮によって激しく崩壊することが知られている。

このように蒸発・凝縮は私たちの身の回りにあふれる現象だが、連続体力学に基づく流体力学 (fluid dynamics) では、蒸発・凝縮を伴う流れを正確に取り扱うことができない。流体力学では局所平衡状態 (local equilibrium state) を仮定している。局所平衡状態とは局所的には分子間の衝突が十分に起きており、分子群の運動を密度 $\rho(\mathbf{x}, t)$ 、速度 $\mathbf{v}(\mathbf{x}, t)$ 、および温度 $T(\mathbf{x}, t)$ といった巨視量で記述できる状態である [17]。ここで $\mathbf{x} = (x, y, z)$ は直交座標系での空間位置で t は時間である。流体力学は $\rho(\mathbf{x}, t)$ 、 $\mathbf{v}(\mathbf{x}, t)$ 、および $T(\mathbf{x}, t)$ の時間・空間発展を解析するが、蒸発・凝縮は非平衡 (non-equilibrium) な現象である。ここで非平衡とは、分子間の衝突が十分に起きていないことをいう。気液界面において分子間の衝突が十分に起きない場合、気液界面から出てきた分子はそのまま気相へ向かい、

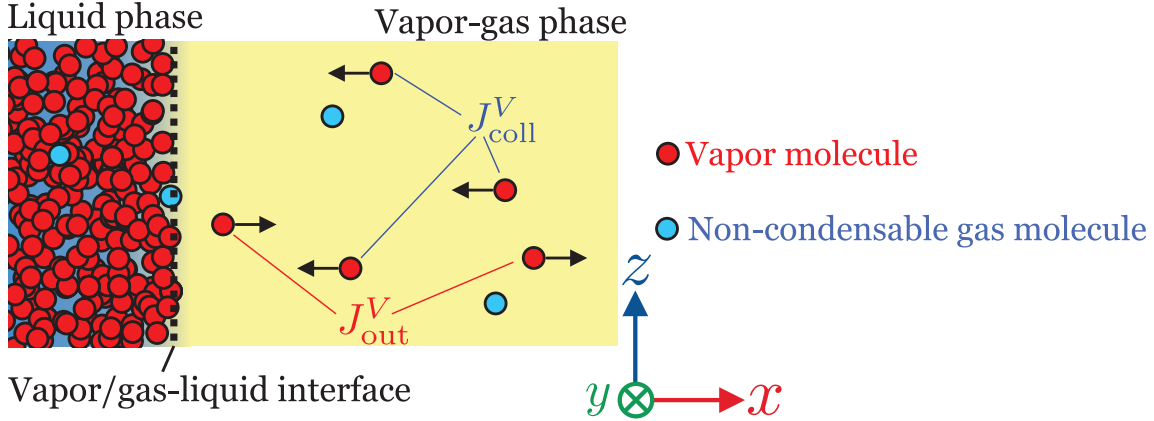


Figure 1.2 Schematic of molecules composed of J_{out}^V or J_{coll}^V , where J_{out}^V is the molecular mass flux outgoing to the vapor-gas phase, and J_{coll}^V is the molecular mass flux colliding with the liquid phase. The arrow indicates the sign of molecular velocity normal to the interface (x -direction), which means outgoing/colliding molecules. These molecular mass fluxes are related to the evaporation/condensation of the vapor molecules.

逆に気相から来る分子はそのまま気液界面に衝突する．このため気液界面から出ていく分子の質量流束 J_{out}^V と気液界面に衝突する分子の質量流束 J_{coll}^V が存在する．図 1.2 はこの状況を模式的に示している．矢印は界面垂直方向（ x 軸方向）の分子の速度の符号を表していて，界面から出ていく方向と界面に衝突する方向を意味している．これらの分子より J_{out}^V と J_{coll}^V を定義できる．これら気液界面の蒸気分子の質量流束は蒸発・凝縮に関係している．一方，連続体力学に基づく流体力学では J_{out}^V と J_{coll}^V を区別することはできない．

図 1.3 に示すように気液界面から局所平衡状態までの領域は Knudsen 層と呼ばれている．Knudsen 層の長さは分子の平均自由行程 λ 程度である．また，ある系において分子間の衝突が起きる度合いを表す無次元数である Knudsen 数は

$$\text{Kn} = \frac{\lambda}{L} \quad (1.1)$$

で定義される [18]．ここで L は系の代表長さである．この Knudsen 層に着目するとき， $\text{Kn} = O(1)$ であり，系の大きさと平均自由行程が同程度の大きさとなっている．したがって分子間の衝突が十分に起きず系が非平衡状態にある．よって，分子間の十分な衝突（ $\text{Kn} \ll 1$ ）を仮定した局所平衡状態に基づく流体力学はこの流れの解析に適していない．蒸発・凝縮を伴う Knudsen 層の非平衡な気体の流れを扱うには分子気体力学（molecular

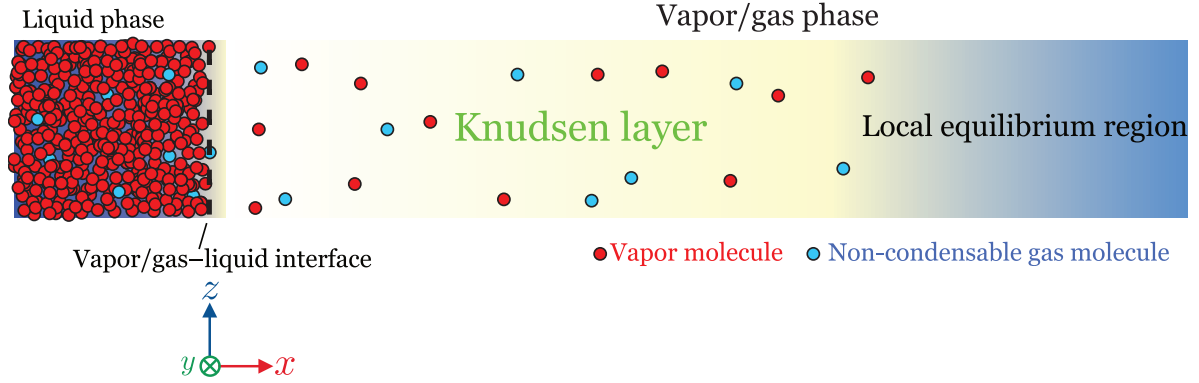


Figure 1.3 Schematic of Knudsen layer. The non-equilibrium region between the vapor/gas-liquid interface and the end of the local equilibrium region is called as Knudsen layer. In this region, the Knudsen number, which represents the ratio of the molecular mean free path to the characteristic length of the system, equals $O(1)$. This means molecular collision does not occur sufficiently; the system cannot be regarded as an equilibrium state. Therefore, fluid dynamics in a macroscopic sense is not suitable for describing the flow in this region. Instead, the non-equilibrium vapor-gas flow in the Knudsen layer, adjacent to the vapor/gas-liquid interface, is treated by the Boltzmann equation in molecular gas dynamics.

gas dynamics) [19] が有用である。

1.2 分子気体力学

蒸発・凝縮をともなう Knudsen 層の非平衡な気体の流れを記述するためには分子気体力学が用いられる。分子気体力学では Boltzmann 方程式を用いて気体の流れを記述する。Boltzmann 方程式は分子集合の運動を統計的に記述して非平衡な気体の流れを取り扱うことができる。したがって流体力学では取り扱うことができない蒸発・凝縮を伴う非平衡な気体の流れを記述するのに適している。

Boltzmann 方程式は分子の速度分布関数 (velocity distribution function, VDF) $f^V(\mathbf{x}, \boldsymbol{\xi}, t)$ の変化を記述する方程式である。ここで $\boldsymbol{\xi} = (\xi_x, \xi_y, \xi_z)$ は直交座標系での分子の速度である。次に示すのが蒸気単成分系の Boltzmann 方程式である。

$$\frac{\partial f^V}{\partial t} + \boldsymbol{\xi} \cdot \frac{\partial f^V}{\partial \mathbf{x}} + \frac{\mathbf{F}^V}{m^V} \cdot \frac{\partial f^V}{\partial \boldsymbol{\xi}} = C_B(f^V, f^V), \quad (1.2)$$

ここで $\mathbf{F}^V = (F_x^V, F_y^V, F_z^V)$ は分子に働く外力である。 C_B は衝突項とよばれ、分子同士

の衝突による f^V の変化を表している． C_B の具体的な形は文献 [19] に示されている．

速度分布関数は以下の式で定義される．

$$dN = f^V(\mathbf{x}, \boldsymbol{\xi}, t) d\mathbf{x} dy dz d\xi_x d\xi_y d\xi_z. \quad (1.3)$$

この式は時間 t における空間範囲 $[\mathbf{x}, \mathbf{x} + d\mathbf{x}]$ かつ分子の速度範囲 $[\boldsymbol{\xi}, \boldsymbol{\xi} + d\boldsymbol{\xi}]$ にある分子の数を表す．

この分子の速度分布関数を全速度で積分すると数密度，速度，温度といった巨視量が得られる．

- 数密度

$$n^V(\mathbf{x}, t) = \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} f^V d\xi_x d\xi_y d\xi_z \quad (1.4)$$

- 質量流束

$$m^V n^V(\mathbf{x}, t) \mathbf{v}^V(\mathbf{x}, t) = \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} m^V \boldsymbol{\xi} f^V d\xi_x d\xi_y d\xi_z \quad (1.5)$$

- エネルギー

$$\frac{3}{2} n^V(\mathbf{x}, t) k_B T^V(\mathbf{x}, t) = \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{1}{2} m^V (\boldsymbol{\xi} - \mathbf{v}^i)^2 f^V d\xi_x d\xi_y d\xi_z \quad (1.6)$$

ここで， m^V は蒸気分子の質量， k_B は Boltzmann 定数である．

分子気体力学における気液界面の蒸発・凝縮の取り扱いについて述べる．上述したように，気液界面に着目すると液相から気相に向かう分子と気相から液相へ衝突する分子が存在する．液相から気相に向かう分子によって J_{out}^V が構成され，気相から液相へ衝突する分子によって J_{coll}^V が構成される．図 1.4(a) は気液界面付近における J_{out}^V と J_{coll}^V を模式的に表している． $\hat{\mathbf{n}} = (1, 0, 0)$ は気液界面の法線ベクトルである． J_{out}^V と J_{coll}^V は次の式で与えられる．

$$\begin{aligned} J_{\text{out}}^V &= \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{\hat{\mathbf{n}} \cdot \boldsymbol{\xi} > 0} m^V (\hat{\mathbf{n}} \cdot \boldsymbol{\xi}) f_{\text{out}}^V d\xi_x d\xi_y d\xi_z \\ &= \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_0^{+\infty} m^V \xi_x f_{\text{out}}^V d\xi_x d\xi_y d\xi_z, \end{aligned} \quad (1.7a)$$

$$\begin{aligned} J_{\text{coll}}^V &= - \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{\hat{\mathbf{n}} \cdot \boldsymbol{\xi} < 0} m^V (\hat{\mathbf{n}} \cdot \boldsymbol{\xi}) f_{\text{coll}}^V d\xi_x d\xi_y d\xi_z \\ &= - \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^0 m^V \xi_x f_{\text{coll}}^V d\xi_x d\xi_y d\xi_z, \end{aligned} \quad (1.7b)$$

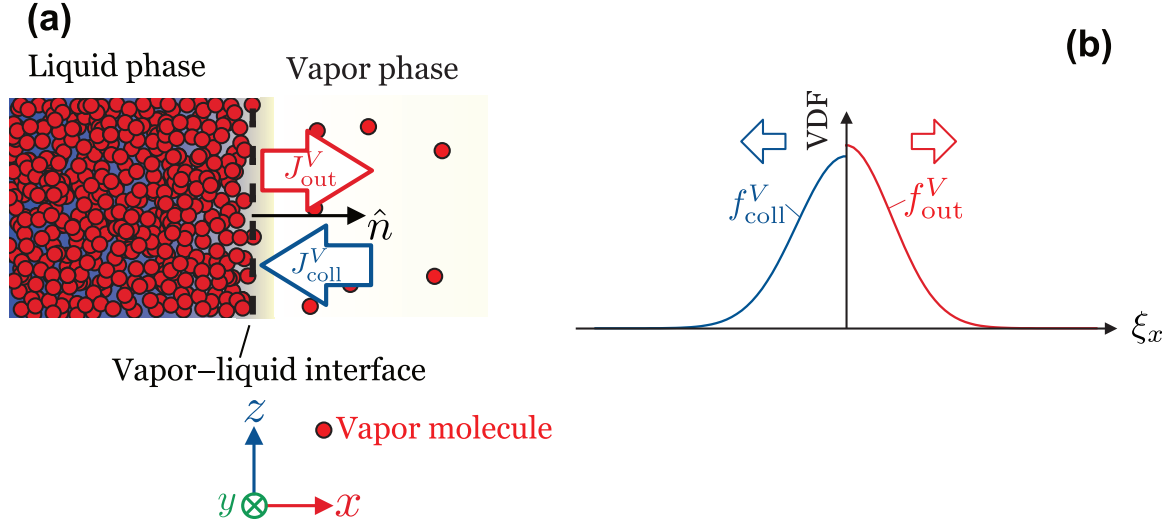


Figure 1.4 (a) Schematic of the molecular mass fluxes at the vapor/gas-liquid interface, J_{out}^V and J_{coll}^V , and (b) schematic of molecular velocity distribution function, f_{out}^V and f_{coll}^V . The outgoing molecules belong to J_{out}^V , and the colliding molecules belong to J_{coll}^V . The area of f_{out}^V corresponds to the number of outgoing molecules, and the area of f_{coll}^V corresponds to the number of colliding molecules. By these molecular velocity distribution functions, we can derive molecular mass fluxes, as shown in Eqs. (1.7). however, f_{out}^V cannot be obtained by molecular gas dynamics framework. It should be given as a kinetic boundary condition by molecular simulations.

ここで f_{out}^V は気液界面から出ていく f^V で $\xi_x > 0$ の速度分布関数, f_{coll}^V は 気液界面へ衝突する f^V で $\xi_x < 0$ の速度分布関数である. 図 1.4(b) はこれらを模式的に示している. f_{out}^V の面積は液相から気相へ向かう分子の数に対応し, f_{coll}^V の面積は気相から液相へ向かう分子の数に対応している. また, これらの分子の速度分布関数は分子の速度の情報を持っているため, 式 (1.7) のように質量流束を求めることができる. しかし分子気体力学の枠組みでは f_{out}^V を求めることができず, 境界条件として与えなければならない. この気液界面における境界条件を気体論境界条件 (kinetic boundary condition, KBC) 呼ぶ. 一般に Boltzmann 方程式を解くためには気液界面において KBC を課す必要がある. 蒸気単成分系の KBC については分子シミュレーションによって多くの研究がなされ, 主要な性質が明らかにされている [20–28]. これらについて次節で述べる.

1.3 気体論境界条件

次に示すのが従来用いられている蒸気単成分系の KBC である [1].

$$f_{\text{out}}^V = [\alpha_e^V n^{V*}(T_L) + (1 - \alpha_c^V) n_{\text{ref}}^V] \hat{f}^*(T_L), \quad (1.8a)$$

$$\hat{f}^*(T_L) = \frac{1}{(2\pi R^V T_L)^{3/2}} \exp\left(-\frac{\xi_x^2 + \xi_y^2 + \xi_z^2}{2R^V T_L}\right), \quad (\xi_x > 0), \quad (1.8b)$$

ここで $n^{V*}(T_L)$ は飽和蒸気数密度, T_L は液相温度, $R^V (= k_B/m^V)$ は蒸気の気体定数である. $\hat{f}^*(T_L)$ は液相から気相へ出ていく分子の速度分布関数で平衡状態を表す Maxwell 分布であり, T_L のみの関数である. n_{ref}^V は気液界面において拡散反射する密度で次の式で与えられる.

$$n_{\text{ref}}^V = -\sqrt{\frac{2\pi}{R^V T_L}} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^0 \xi_x f_{\text{coll}}^V d\xi_x d\xi_y d\xi_z, \quad (1.9)$$

ここで f_{coll}^V は気相から液相へ衝突する分子の速度分布関数である. f_{coll}^V は Boltzmann 方程式解析により得られる. この KBC は蒸発と反射から成り立っている. $\alpha_e^V n^{V*}$ は蒸発であり $\alpha_e^V n^{V*}(T_L) \hat{f}^*(T_L)$ は蒸発する分子の速度分布関数を表している. $(1 - \alpha_c^V) n_{\text{ref}}^V$ は反射であり $(1 - \alpha_c^V) n_{\text{ref}}^V \hat{f}^*(T_L)$ は気液界面において反射する分子の速度分布関数を表している. そして α_e^V は蒸発係数, α_c^V は凝縮係数と呼ばれ, それぞれ蒸発・凝縮する分子の割合を表す. また $0 \leq \alpha_e^V \leq 1$ かつ $0 \leq \alpha_c^V \leq 1$ である. 式 (1.8) を用いて気液界面を通過する正味の質量流束は次で表される.

$$\mathcal{M} = J_{\text{out}}^V - J_{\text{coll}}^V = (\alpha_e^V m^V n^{V*} - \alpha_c^V m^V n_{\text{ref}}^V) \sqrt{\frac{R^V T_L}{2\pi}}. \quad (1.10)$$

α_e^V と α_c^V の値についての研究は古くから行われてきた [1, 4, 29–31]. 蒸発・凝縮係数の概念を導入したのは Maxwell [32, 33] や, Knudsen である [34]. 近年では Meland ら, Ishiyama ら, および Kobayashi らによって分子動力学 (molecular dynamics, MD) 法により α_e^V と α_c^V の計算方法が提案されている. 図 1.5(a) は蒸発・凝縮が起きている気液界面付近の分子の状況を模式的に示している. この図の破線は KBC を課す位置を表しており, 気液界面より少し気相側にある. この KBC を課す位置の付近を拡大したのが図 1.5(b) である. 分子の挙動は蒸発, 反射, および凝縮に分けられる. またこれらの挙動より液相から気相へ出ていく分子・気相から液相へ衝突する分子を表すことができる. 図 1.5(c) は分子の挙動から定義された分子の質量流束を示している. これらの分子の挙動が

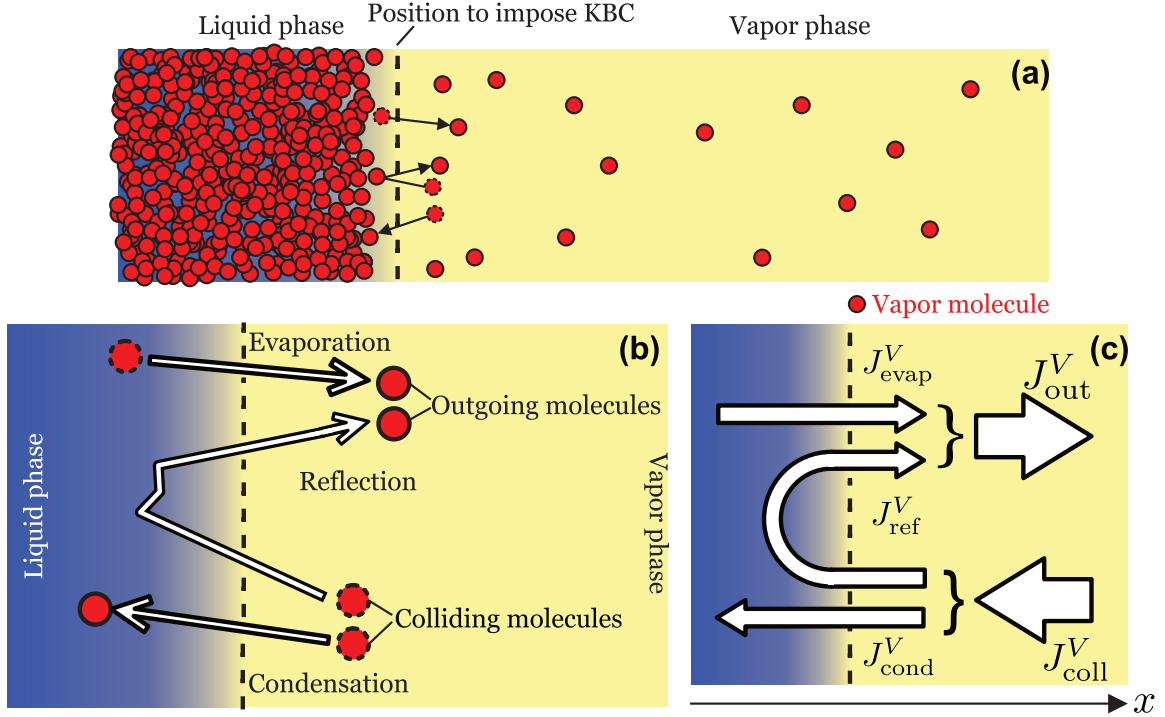


Figure 1.5 Schematics of vapor molecular mass fluxes across a vapor-liquid interface: (a) pure vapor system; (b) classified molecules at the interface; (c) J_{out}^V , J_{coll}^V , J_{evap}^V , J_{ref}^V , and J_{cond}^V are the molecular mass flux outgoing to the vapor phase, a molecular mass flux colliding with the liquid phase, an evaporating molecular mass flux, a reflecting molecular mass flux at the interface, and a condensing molecular mass flux, respectively. The dashed line represents the position to impose the KBC. This line is slightly located in front of the vapor-liquid interface. Further, these molecular mass fluxes crossing the line are defined by counting the number of classified molecules, as shown in (b).

ら蒸発質量流束 J_{evap}^V , 反射質量流束 J_{ref}^V , 凝縮質量流束 J_{cond}^V が定義できる. これらはすべて 0 以上の正の値をとる. また液相から気相へ出ていく質量流束 J_{out}^V と気相から液相へ衝突する質量流束 J_{coll}^V には次の関係がある.

$$J_{\text{out}}^V = J_{\text{evap}}^V + J_{\text{ref}}^V, \quad J_{\text{coll}}^V = J_{\text{cond}}^V + J_{\text{ref}}^V. \quad (1.11)$$

これら質量流束より蒸発係数 α_e^V と凝縮係数 α_c^V は

$$\alpha_e^V = \frac{J_{\text{evap}}^V}{J_{\text{out}}^{V*}}, \quad \alpha_c^V = \frac{J_{\text{cond}}^V}{J_{\text{coll}}^{V*}} \quad (1.12)$$

で定義される. ここで $*$ は平衡状態の値を示している. なお平衡状態では $J_{\text{out}}^V = J_{\text{coll}}^V$,

および $J_{\text{evap}}^V = J_{\text{cond}}^V$ となるため $\alpha_e^V = \alpha_c^V$ となる．また式 (1.11) を用いると式 (1.10) は $\mathcal{M} = J_{\text{evap}}^V - J_{\text{cond}}^V$ となる．

Ishiyama らは MD 法を用いて Ar 分子の真空蒸発系のシミュレーションにより蒸気単成分系の KBC を調べた [20]．この系は KBC の蒸発部分である $\alpha_e^V n^{V*}(T_L) \hat{f}^*(T_L)$ を調べるのに適している．真空蒸発系では $J_{\text{coll}}^V = 0$ である．すなわち $f_{\text{coll}}^V = 0$ であり，式 (1.8) の f_{coll}^V に依存しない $\alpha_e^V n^{V*}(T_L) \hat{f}^*(T_L)$ だけが残る．また，このとき式 (1.11) より $J_{\text{out}}^V = J_{\text{evap}}^V$ となる．式 (1.10) を用いて $\mathcal{M} = J_{\text{out}}^V = J_{\text{evap}}^V = \alpha_e^V m^V n^{V*} \sqrt{\frac{R^V T_L}{2\pi}} = \alpha_e^V J_{\text{out}}^{V*}$ となり， $\mathcal{M}$ を測ることによって α_e^V を計算することができる．計算の結果， J_{evap}^V が T_L の関数として得られた．これより α_e^V も T_L の関数となった． $\alpha_e^V(T_L)$ は低温の場合は 1 に近く T_L の上昇とともに低下した．ここで低温とは Ar 分子の三重点温度 (triple-point temperature) である 83.8 K に近い温度である．また T_L が高温の場合を除いて $\hat{f}^*(T_L)$ が液相温度の Maxwell 分布であることが確認された．ここで高温とは $T_L = 130$ K などの Ar 分子の臨界温度 (critical temperature) $T_{\text{cri}}^V = 150.7$ K に近い温度である ($T_L = 0.863 T_{\text{cri}}^V$)．また， f_{coll}^V から独立した $J_{\text{evap}}^V(T_L)$ は自発蒸発 (spontaneous evaporation) と呼ばれ，KBC の重要な考え方になっている．

次に Ishiyama らは液面に入射する分子の速度分布関数 f_{coll}^V を変え，様々な非平衡凝縮系の KBC を調べた [21]．液相温度は $T_L = 85$ K と低温に設定された ($T_L = 0.564 T_{\text{cri}}^V$)． $J_{\text{cond}}^V = J_{\text{evap}}^V(T_L) - \mathcal{M}$ の関係を用いて式 (1.12) で表される α_c^V を調べ， α_c^V が f_{coll}^V に依存せず平衡状態とほぼ同値であることを示した．平衡状態では $\alpha_e^V = \alpha_c^V$ なので $\alpha^V = \alpha_e^V = \alpha_c^V$ とひとつパラメータに表すことができる．また $\hat{f}^*(T_L)$ を検証した．その結果 $\hat{f}^*(T_L)$ は次の非等方性 Maxwell 分布に置き換えられた．

$$\hat{f}(T_n, T_t) = \frac{1}{(2\pi R^V)^{3/2} T_t \sqrt{T_n}} \exp \left(-\frac{\xi_x^2}{2R^V T_n} - \frac{\xi_y^2 + \xi_z^2}{2R^V T_t} \right), \quad (\xi_x > 0), \quad (1.13)$$

ここで $T_n = T_L$ であり， T_t は気液界面に入射するエネルギー流束 $E_{\text{coll}}^V = \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^0 [m^V (\xi_x^2 + \xi_y^2 + \xi_z^2)/2] \xi_x f_{\text{coll}}^V d\xi_x d\xi_y d\xi_z$ の関数で， E_{coll}^V が大きくなると T_t も線形的に大きくなることが明らかとなった．

Ishiyama らは Boltzmann 方程式解析の際に KBC を課す位置を周囲の物理的状況を踏まえて検討した．図 1.6 は気液界面付近の密度場を示している．液相から気相に密度が遷移する領域は密度遷移層 (density transition layer) と呼ばれ分子直径 σ^V 程度の厚さである．ここで平衡系での密度遷移層の中心位置 X_m と厚さ δ は，次の 10–90 thickness 方

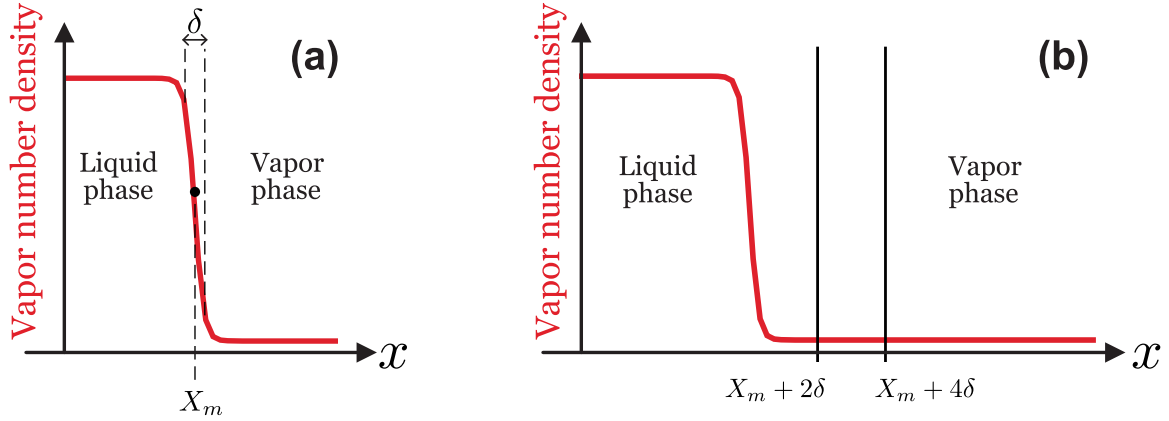


Figure 1.6 Schematics of (a) density transition layer and its thickness, δ , and center position, X_m , and (b) the region to impose KBC considered by Ishiyama et al.[20]. The δ and X_m are obtained by fitting the 10–90 thickness equation to the density profile in the vapor-liquid equilibrium state. The thickness of obtained δ is the order of a molecular diameter. According to Ishiyama et al., the KBC region shown in (b) is thin compared to the molecular mean free path. Hence, the Boltzmann equation analysis in molecular gas dynamics can be conducted without considering the width of this region.

程式を密度場に当てはめることによって得られる（図 1.6(a)）.

$$n^V(x) = \frac{n_{\text{vap}}^V + n_{\text{liq}}^V}{2} + \frac{n_{\text{vap}}^V - n_{\text{liq}}^V}{2} \tanh\left(\frac{x - X_m}{0.455\delta}\right), \quad (1.14)$$

ここで n_{vap}^V 気相密度, n_{liq}^V は液相密度である. この 10–90 thickness 方程式を用いると $\delta = O(\sigma^V)$ となる.

そして Ishiyama らは KBC が $[X_m + 2\delta, X_m + 4\delta]$ の範囲に位置するものと考えた（図 1.6(b)）. これはこの範囲で真空蒸発する質量流束が変わらない, つまり液相を構成する分子群のポテンシャルの影響がないと考えられるからである. またこの領域では巨視量が空間的にほぼ一定で分子間の衝突がほぼ無い. 実際にこの領域の長さ 2δ は平均自由行程 λ に比べて非常に小さい. したがって λ 程度の空間スケールに着目する分子気体力学では, この領域の厚さを無視できる. このため Ishiyama らは $[X_m + 2\delta, X_m + 4\delta]$ の任意の位置に KBC を課してよいと考えた.

Meland ら [35] および Gu ら [36] は図 1.7 に示すような 2 つの境界 ($x = X_{\text{lb}}$ に位置する液相境界と $x = X_{\text{gb}}$ に位置する気相境界) を用いて蒸発, 反射, および凝縮する分子を区別する方法を提案した. この方法は分子の挙動を直接的に区別できるという利点がある.

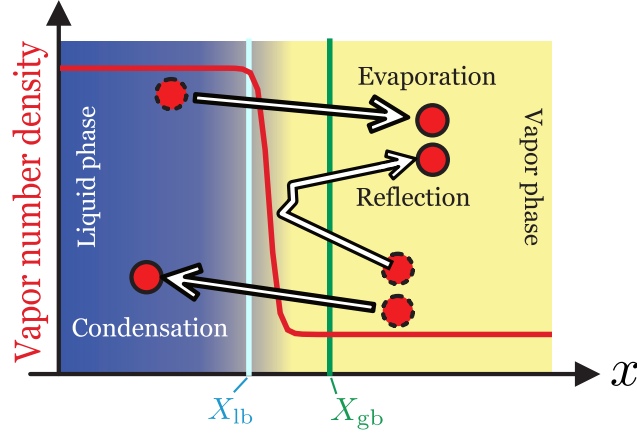


Figure 1.7 Schematic of molecular mass fluxes classified by the interphase boundary method[35, 36]. The classification of molecules can calculate the molecular mass fluxes at the interface directly. Furthermore, these fluxes lead to the evaporation coefficient and the condensation coefficient defined by Eqs. (1.12).

ある。

1. 蒸発分子は最初に液相境界を通過し、次に気相境界を通過する、
2. 反射分子は最初に気相境界を通過し、次に液相境界を通過しないで再び気相境界を通過する。
3. 凝縮分子は最初に気相境界を通過し、次に液相境界を通過する。

これらの分子を数える事によって分子の質量流束は次のように計算できる。

$$J^V = \frac{m^V N}{S \Delta t}, \quad (1.15)$$

ここで N は上記の軌道によって境界を通過した分子の数、 S は系の断面積、 Δt は境界を通過する際の時間刻みで数値計算の時間刻みと等しい。また境界を通過する際の分子の速度を取得する事によって速度分布関数を得られる。この速度分布関数は分子が面を通過するため $(\hat{n} \cdot \xi) f^V$ を取得することに相当する。しかしこの方法は境界の位置により質量流束の値が変化し、 α_e^V と α_c^V の値を正確に決定できないという問題があった。

そこで Kobayashi らは自発蒸発を満たすよう境界の位置を設定した [37]。すなわち液相境界を $X_{lb} = X_m - \delta$ 、気相境界を $X_{gb} = X_m + 3\delta$ とした。この方法は改良 interphase boundary 法と呼ばれる [38]。自発蒸発は KBC の前提であり、自発蒸発により KBC を蒸発部分 $\alpha_e^V n^{V*}(T_L) \hat{f}^*(T_L)$ と反射部分 $(1 - \alpha_c^V) n_{\text{ref}}^V \hat{f}^*(T_L)$ に分けられる [20, 21]。改良 interphase boundary 法により、2 つの境界を用いて分子の挙動から直接的に α_e^V と

α_c^V の値を得ることができるようになった。

Kon は平均場運動理論 (mean-field kinetic theory) に基づく単成分系の Enskog–Vlasov 方程式を用いて二液膜問題として知られる非平衡系により KBC を調べた [27]. 式 (1.8) が適用可能な条件を Boltzmann 方程式解析との比較により検討した. J_{coll}^V がそれほど大きくない場合は式 (1.8) が適用可能で, J_{coll}^V が大きい場合は式 (1.13) のように非等方性 Maxwell 分布となった. また多数の計算により $\alpha^V = \alpha_e^V = \alpha_c^V$ となることを示し, $\alpha^V(T_L)$ は液相温度のみに依存するパラメータで J_{coll}^V によらないことがわかった. これは Ishiyama らの MD 法による結果と同じである. この $\alpha^V(T_L)$ を式 (1.8) に組み込み, 非定常系においても適用可能なことを Boltzmann 方程式解析との比較により示した.

以上のようにさまざまな方法により α_e^V と α_c^V の値が求められてきた. 蒸気単成分系の場合, α_e^V と α_c^V は T_L のみに依存するパラメータで, T_L の上昇に伴い低下する. これは T_L が高くなると気相の密度が高くなることや密度遷移層が厚くなることと関係していると考えられる. これらにより気液界面で反射分子が多くなり, 蒸発・凝縮分子が少なくなると考えられる.

1.4 非凝縮性気体分子が蒸発係数と凝縮係数に与える影響

前節では蒸気単成分系の KBC について説明した. 現実には蒸気中に非凝縮性気体が存在する場合が多い. 非凝縮性気体が存在する系における蒸発・凝縮を解析するには蒸気と非凝縮性気体の二成分系の Boltzmann 方程式を解く必要がある.

$$\frac{\partial f^V}{\partial t} + \boldsymbol{\xi} \cdot \frac{\partial f^V}{\partial \mathbf{x}} + \frac{\mathbf{F}^V}{m^V} \cdot \frac{\partial f^V}{\partial \boldsymbol{\xi}} = C_B(f^V, f^V) + C_B(f^V, f^G), \quad (1.16a)$$

$$\frac{\partial f^G}{\partial t} + \boldsymbol{\xi} \cdot \frac{\partial f^G}{\partial \mathbf{x}} + \frac{\mathbf{F}^G}{m^G} \cdot \frac{\partial f^G}{\partial \boldsymbol{\xi}} = C_B(f^G, f^G) + C_B(f^G, f^V), \quad (1.16b)$$

ここで f^V は蒸気分子の速度分布関数で f^G は非凝縮性気体分子の速度分布関数を表す. 衝突項 C_B の具体的な形は文献 [39, 40] に示されている. またその性質をモデル化した形が提案されている [41, 42].

f^V と f^G による時間 t における空間範囲 $[\mathbf{x}, \mathbf{x} + d\mathbf{x}]$ かつ速度範囲 $[\boldsymbol{\xi}, \boldsymbol{\xi} + d\boldsymbol{\xi}]$ にあるそれぞれの成分の分子の数は次で定義できる.

$$dN^i = f^i(\mathbf{x}, \boldsymbol{\xi}, t) d\mathbf{x} d\mathbf{y} d\mathbf{z} d\boldsymbol{\xi}_x d\boldsymbol{\xi}_y d\boldsymbol{\xi}_z, \quad (1.17)$$

ここで上添字 $i = (V, G)$ は蒸気 (V) または非凝縮性気体 (G) を表す.

f^i を全速度で積分すると数密度, 速度, 温度といった巨視量が得られる.

- 数密度

$$n^i(\mathbf{x}, t) = \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} f^i d\xi_x d\xi_y d\xi_z \quad (1.18)$$

- 質量流束

$$m^i n^i(\mathbf{x}, t) \mathbf{v}^i(\mathbf{x}, t) = \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} m^i \boldsymbol{\xi} f^i d\xi_x d\xi_y d\xi_z \quad (1.19)$$

- エネルギー

$$\frac{3}{2} n^i(\mathbf{x}, t) k_B T^i(\mathbf{x}, t) = \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{1}{2} m^i (\boldsymbol{\xi} - \mathbf{v}^i)^2 f^i d\xi_x d\xi_y d\xi_z \quad (1.20)$$

ここで m^i は蒸気分子または非凝縮性気体分子の質量である。

非凝縮性気体分子に対する気液界面での境界条件は拡散反射 (diffusion reflection) 条件が用いられてきた。

$$f_{\text{out}}^G = n_{\text{ref}}^G \hat{f}^*(T_L), \quad (1.21a)$$

$$n_{\text{ref}}^G = -\sqrt{\frac{2\pi}{RGT_L}} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^0 \xi_x f_{\text{coll}}^G d\xi_x d\xi_y d\xi_z. \quad (1.21b)$$

非凝縮性気体は蒸発・凝縮をおこさず、図 1.8(a) で示されるように脱気 (degassing)・溶解 (dissolving) する。しかし本論文では便宜上、脱気する質量流束を J_{evap}^G 、溶解する質量流束を J_{cond}^G と表す (図 1.8(b))。また α_e^G と α_c^G をそれぞれ非凝縮性気体分子の蒸発係数・凝縮係数と呼び蒸気分子と同じ次の定義 [43] を用いる。

$$\alpha_e^G = \frac{J_{\text{evap}}^G}{J_{\text{out}}^{G*}}, \quad \alpha_c^G = \frac{J_{\text{cond}}^G}{J_{\text{coll}}^G}. \quad (1.22)$$

非凝縮性気体分子の脱気・溶解量は少なく、反射の挙動が大部分であると考えられている。そのため KBC として式 (1.21) が従来用いられてきた。しかし、この式では非凝縮性気体分子が液相にまったく溶解しないという問題もあった。このため気液平衡状態で液相中の非凝縮性気体濃度と気相中の非凝縮性気体の分圧が比例関係にあるという Henry の法則を満たすことができない。

そこで Kobayashi らは Ar-Ne の平衡状態の二成分系 MD 計算を行い蒸気と非凝縮性気体に対する KBC を調べた [43]。Ar 分子が蒸気分子で、Ne 分子が非凝縮性気体分子である。非凝縮性気体分子にも改良 interphase boundary 法を適用することができ、分子の質量流束は次の式で得ることができる。

$$J^G = \frac{m^G N}{S \Delta t}, \quad (1.23)$$

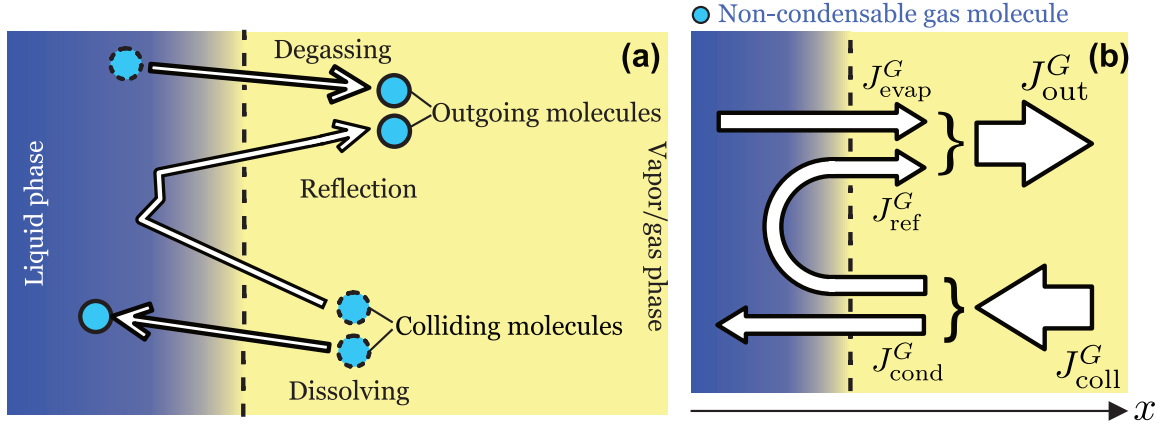


Figure 1.8 Schematics of non-condensable gas molecular mass fluxes across a vapor/gas-liquid interface: (a) classified molecules at the interface; and (b) J_{out}^G , J_{coll}^G , J_{evap}^G , J_{ref}^G , and J_{cond}^G are the molecular mass flux outgoing to the vapor phase, a molecular mass flux colliding with the liquid phase, an degassing molecular mass flux, a reflecting molecular mass flux at the interface, and a dissolving molecular mass flux, respectively. These molecular mass fluxes of non-condensable gas molecules lead to the evaporation coefficient and the condensation coefficient for non-condensable gas molecules. Non-condensable gas molecules cannot evaporate and condense at the interface; non-condensable gas molecules dissolve into or degas from liquid instead. However, for convenience in treating the coefficients, we call those the evaporation and condensation coefficients for non-condensable gas molecules.

Kobayashi らは検討の結果、非凝縮性気体分子の KBC として次の形を提案した。

$$f_{\text{out}}^G = \{\alpha_e^G(c_{\text{liq}}^G, T_L)n^{G*}(c_{\text{liq}}^G, T_L) + [1 - \alpha_c^G(c_{\text{liq}}^G, T_L)]n_{\text{ref}}^G\}\hat{f}^*(T_L), \quad (1.24)$$

ここで n^{G*} は平衡状態時の非凝縮性気体の数密度である。計算の結果、実際に $\alpha_e^G = \alpha_c^G = O(10^{-2})$ と非常に小さい値を持つことが確認された。また液相中の非凝縮性気体濃度 c_{liq}^G が大きくなるほど $\alpha^V = \alpha_e^V = \alpha_c^V$ は低下した。Kobayashi らはこれを Henry の法則と関連づけて考察した。つまり c_{liq}^G が蒸気分子の KBC に与える影響を調べた。上述したように、Henry の法則によれば気液平衡状態において気相中の非凝縮性気体の分圧 p^G と c_{liq}^G が比例関係にある。つまり c_{liq}^G が大きくなると p^G が高くなる。温度一定の気液平衡状態下では非凝縮性気体分子の数が増えることに対応し、気液界面において蒸気分子と増加した非凝縮性気体分子との衝突により α^V が低下したものと考えられる。

Tabe らは Ar-Ne 系で正味の蒸発が起きる非平衡 MD 計算を行い α_e^V の値を調べた [44]。同様に Ar 分子が蒸気分子で、Ne 分子が非凝縮性気体分子である。この系は蒸気分

子からなる液相に少量の非凝縮性気体分子が溶解しており、液相中の蒸気分子が蒸気分子と非凝縮性気体分子で構成される気相中へ蒸発する。気相中の蒸気分子数を一定に制御することによって、定常的に正味の蒸発が起きる非平衡系を作り出した。計算の結果、 α_e^V は非平衡度にかかわらず c_{liq}^G のみに依存することを示した。

1.5 本研究の目的

本研究では特にキャビテーション気泡内部のような非凝縮性気体が存在する非平衡状態における KBC を調べる。キャビテーション気泡の挙動は気液界面における正味の凝縮質量流束 $-M$ に大きく依存している。気泡が収縮から膨張へと運動が切り替わるためには気泡内部の圧力が高くなる必要がある。このためには $-M$ が十分小さいべきだと考えられる。これは蒸発係数 α_e^V と凝縮係数 α_c^V が十分に小さくなることに対応し、蒸気単成分系のこれまでの分子シミュレーションの結果と整合しない。気泡の収縮中のような高速で動く界面上では蒸発・凝縮は抑制されるという仮説も提唱されているが [45]、その真偽は明らかになっていない。Nie らは高速で動く崩壊する気泡の気液界面を模した蒸気単成分系の計算を行い、蒸発・凝縮係数（質量適応係数）が十分に高いことを示した。そしてこの蒸発・凝縮係数（質量適応係数）についての不整合の原因は非凝縮性気体の存在によるものだと推察している [46]。 α_e^V と α_c^V の値には気液界面における非凝縮性気体量が影響を与えると考えられている [47]。また液相には少量の非凝縮性気体が溶解しているため、気泡中には非凝縮性気体が含まれる [11]。Kobayashi らは α_e^V と α_c^V を気液界面における非凝縮性気体量の関数と考え、気泡の崩壊挙動を分子気体力学を用いて解析した [48]。この解析は平衡状態の α_e^V と α_c^V を用いており、キャビテーション気泡中のような非平衡状態における α_e^V と α_c^V の値と気液界面における非凝縮性気体量の関係はわかっていない。以上の背景を受けて本論文では次の 3 つの問題について検討する。

1. 非凝縮性気体が高圧となる平衡状態の問題
2. 二液膜問題として知られる設定を用いた定常な非平衡問題
3. 高速で移動する液膜を用いた非定常な非平衡問題

1 番目の問題は、気液界面に十分多くの非凝縮性気体分子が存在して圧力が高くなるとき実際に蒸気分子の蒸発・凝縮係数が小さくなるかを検討することを目的とする。2 番目の問題は、二液膜問題（two-surface problem）として知られる異なる温度に保たれた二つの液膜間に発生する定常な非平衡流れにおいて、非凝縮性気体分子が蒸発・凝縮係数に及ぼす影響を検討することを目的とする。3 番目の問題は、崩壊する気泡の凝縮界面を模し

た高速で移動する液膜を用いて非定常な非平衡系を作成し、蒸発・凝縮係数が定常な非平衡系と異なる値を持つかどうかを検討する。

これらの正しい理解は巨視的な流体力学の発展にも貢献するものと考える。蒸発または凝縮を伴う蒸気の流れを解析するとき、気液界面においての蒸気分子の蒸発・凝縮、あるいは非凝縮性気体の反射といった分子スケールの運動を巨視的な流体力学に反映することが提案されている [19, 49, 50]。これは微視的な分子の運動の理解が巨視的な流体力学にとって必要であることを意味する。非凝縮性気体の存在下での蒸気分子の蒸発・凝縮係数の理解はキャビテーション気泡の挙動、例として述べた工業で利用される流れ、および流体力学を用いてその他の流れを解析するために有用であると考えられる。

本論文では平均場運動理論 (mean-field kinetic theory) [51, 52] に基づいた蒸気と非凝縮性気体の二成分系 Enskog-Vlasov を用いて、非凝縮性気体が存在する系の KBC を調べる。Enskog-Vlasov 方程式は近似的な運動論 (kinetic theory) 方程式で、Sutherland ポテンシャルで相互作用する単純な流体を記述する。この方程式は運動論的な方程式でありながら気液二相の取り扱いが可能なことが大きな特徴である。気相のみを記述する Boltzmann 方程式と異なり KBC を気液界面に課すことなく、液相と気相を同時に扱える。また Frezzotti らによって提案されたこの方程式の数値計算方法の一つに Enskog-Vlasov モンテカルロ直接 (Enskog-Vlasov direct simulation Monte Carlo, EVDSMC) 法がある [22, 53–56]。この計算方法は Boltzmann 方程式の数値計算法であるモンテカルロ直接法 (direct simulation Monte Carlo, DSMC) 法の拡張である。実際の分子を代表する仮想的な分子 (サンプル分子) を用いて気液界面における蒸発、反射、および凝縮する分子を区別できるため、KBC を調べるのに適している。空間的に一次元の問題を扱うとき、MD 法より 100 倍ほど計算が速いことが大きな利点である。これは Enskog-Vlasov 方程式が分子間引力を近似的に表すことによる。この近似的な分子間力は平均場力 (mean-field force) と呼ばれる。この近似にも関わらず、平衡・非平衡系において MD 法と同様な計算結果を示している。特に本論文で検討する 3 つの問題について本手法は有効である。まず高圧となると分子が密になり、MD 法ではある分子が近くの分子から受ける力を考慮するため計算コストが高くなるが EVDSMC 法では計算コストは一定である。つぎに二液膜問題を設定する際、系を定常とする操作が MD 法に比べて EVDSMC 法は容易である。また多数の計算を行うことにより系統的な結果を取得できる。さらに非定常問題を計算する際、多数のサンプル分子を扱うため精度良く解を得ることができる。以上の点より本研究では Enskog-Vlasov 方程式を用いる。

本論文は次の構成となっている。2 章では平均場運動理論に基づく気液 2 成分系の Enskog-Vlasov 方程式と数値計算方法について説明する。3 章では平衡状態の KBC を

調べる．特にキャビテーション気泡の最終段階のような非凝縮性気体の圧力が高い状態の α_e^V と α_c^V を調べる．4 章では二液膜問題を用いて定常な非平衡状態における非凝縮性気体が KBC に与える影響を調べる．5 章ではキャビテーション気泡の気液界面を模した高速で移動する液膜を用いて，非定常かつ非平衡な系の非凝縮性気体が KBC に与える影響を調べる．6 章は本研究で得られた知見をまとめて結論とする．

なお，本論文は次に出版された論文に基づいている．

- [57] K. Ohashi, K. Kobayashi, H. Fujii, and M. Watanabe, *Sci Rep* 10, 8143 (2020)
- [58] K. Ohashi, K. Kobayashi, H. Fujii, and M. Watanabe, *Phys. Fluids* 33, 122017 (2021)
- [59] K. Ohashi, K. Kobayashi, H. Fujii, and M. Watanabe, *Int. Commun. Heat Mass Transf.* 142, 106622 (2023)

第 2 章

平均場運動理論

2.1 概要

本節では Karkheck と Stell によって提唱された平均場運動理論 [51] の概要を述べる．平均場運動理論とは一体の速度分布関数の時空間発展を記述する Enskog-Vlasov 方程式と，この方程式より導かれる輸送係数や熱力学的特性のことである．ここで一体の速度分布関数とは，空間座標 $\boldsymbol{x} = (x, y, z)$ と分子の速度座標 $\boldsymbol{\xi} = (\xi_x, \xi_y, \xi_z)$ からなる相空間（phase space）を考えたときに，相空間内の点 $(\boldsymbol{x}, \boldsymbol{\xi})$ を中心とした小さい 6 次元の箱 $d\boldsymbol{x}d\boldsymbol{\xi} = dx dy dz d\xi_x d\xi_y d\xi_z$ 内にある分子の数を与える関数である [60]．この理論に基づく Enskog-Vlasov 方程式の導出を簡単に説明する．まず厳密な一体の速度分布関数の時空間発展を表す方程式が二体の速度分布関数を含んだ形で書かれる．この方程式に次のふたつの仮定をおく [22]．(i) 分子間の斥力を表す項に Enskog 方程式の衝突項を用いる．二体の相関には二体相関関数 $Y(n)$ を用いる．(ii) 分子間の引力を表す項の二体の相関は無視する．これに基づく分子間引力は密度場の関数となり平均場力と呼ばれる．この 2 つの仮定により単成分系の Enskog-Vlasov 方程式が導かれる．そして単成分系から多成分系への拡張も行われている [52, 54]．

この Enskog-Vlasov 方程式は分子が Sutherland ポテンシャルで相互作用することを想定している．Boltzmann 方程式と似た運動論的な方程式だが上記の二つの仮定により気液二相を扱うことができる．MD 法と同様に蒸発・凝縮といった相の変化を扱うことが可能なため単成分系において KBC の検討に用いられてきた．図 2.1 は蒸発・凝縮係数を表すパラメータ $\alpha^V (= \alpha_e^V = \alpha_c^V)$ について Enskog-Vlasov 方程式の数値計算法である EVDSMC 法による結果 [27] と 12-6 Lennard-Jones ポテンシャルに基づく MD 法による Ar 分子の結果 [20] を比較したものである． α^V は系の非平衡の度合いに関わらず，液

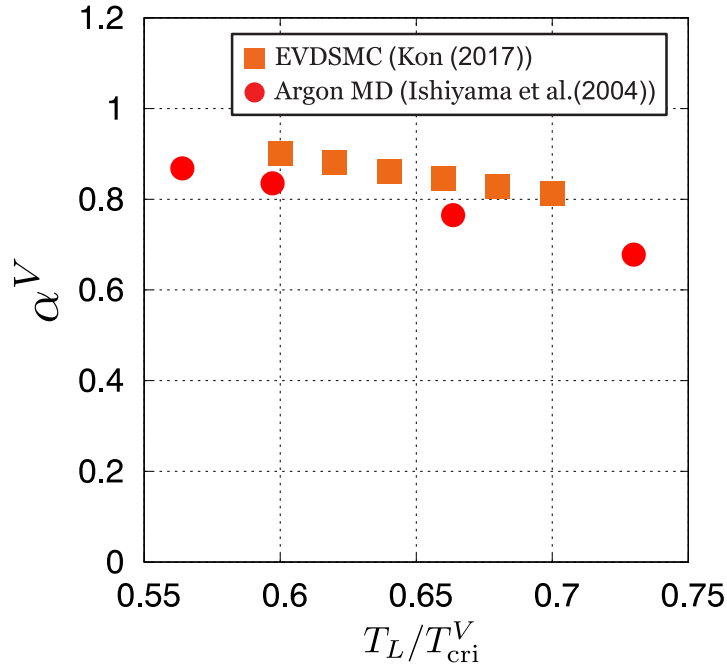


Figure 2.1 Parameter representing the evaporation and condensation coefficient as a function of the reduced liquid temperature, $\alpha^V(T_L/T_{\text{cri}}^V)$. α^V obtained by EVDSMC and Argon MD method is compared. The α^V obtained by two different methods takes a similar value, exhibiting nearly unity at lower liquid temperature and a lower value in increasing the liquid temperature. The EVDSMC result agrees with the Argon MD result. From this result, EVDSMC is a reliable molecular simulation for obtaining the evaporation and condensation coefficients.

相温度 T_L のみの関数であることが Ishiyama らと Kon によって示されている。したがって、平衡状態の値である $\alpha^V (= \alpha_e^V = \alpha_c^V)$ というひとつのパラメータで表すことができる。図より、数値計算方法や分子間ポテンシャルの違いにもかかわらず両者による α^V は近い値をとり T_L/T_{cri}^V の上昇とともに低下している。これより Enskog–Vlasov 方程式は近似的な方程式だが蒸発・凝縮係数を取得するのに信頼できる方法であると考えられる。

2.2 Enskog–Vlasov 方程式

本節では平均場運動理論に基づく Enskog–Vlasov 方程式について説明する。本研究ではこの方程式を用いる。蒸気と非凝縮性気体の二成分系のものについて説明する。

まず Enskog–Vlasov 方程式は分子の速度分布関数 $f^i(\mathbf{x}, \boldsymbol{\xi}, t)$ の変化を記述する方程式である。この $f^i(\mathbf{x}, \boldsymbol{\xi}, t)$ を全速度空間で積分することにより、Boltzmann 方程式と同じ

ように密度，速度，温度といった巨視量を得ることができる．Enskog–Vlasov 方程式において分子同士は次の Sutherland ポテンシャルで相互作用することを想定している．

$$\psi^{ij} = \begin{cases} +\infty & (r \leq \sigma^{ij}) \\ -\phi^{ij} \left(\frac{\sigma^{ij}}{r} \right)^\gamma & (r > \sigma^{ij}), \end{cases} \quad (2.1)$$

ここで上添字 $ij = (VV, VG, GV, GG)$ は蒸気分子間 (VV)，非凝縮性気体分子間 (GG) そして蒸気分子と非凝縮性気体分子間 (VG, GV) の相互作用を表す． σ^{ij} は分子の直径， $r = |\mathbf{x}_1 - \mathbf{x}|$ は分子間の距離， ϕ^{ij} は $r = \sigma^{ij}$ でのポテンシャル井戸の深さ， γ は引力の範囲を決める定数で本研究では $\gamma = 6$ に設定する． $\gamma = 6$ と設定することで 12–6 Lennard–Jones ポテンシャルと同じ漸近挙動となる [54]．

そして次に示すのは蒸気–非凝縮性気体二成分系の Enskog–Vlasov 方程式である．

$$\frac{\partial f^V}{\partial t} + \boldsymbol{\xi} \cdot \frac{\partial f^V}{\partial \mathbf{x}} + \left(\frac{\mathbf{F}^{VV}}{m^V} + \frac{\mathbf{F}^{VG}}{m^V} \right) \cdot \frac{\partial f^V}{\partial \boldsymbol{\xi}} = C_E(f^V, f^V) + C_E(f^V, f^G), \quad (2.2a)$$

$$\frac{\partial f^G}{\partial t} + \boldsymbol{\xi} \cdot \frac{\partial f^G}{\partial \mathbf{x}} + \left(\frac{\mathbf{F}^{GG}}{m^G} + \frac{\mathbf{F}^{GV}}{m^G} \right) \cdot \frac{\partial f^G}{\partial \boldsymbol{\xi}} = C_E(f^G, f^G) + C_E(f^G, f^V), \quad (2.2b)$$

ここで $\mathbf{F}^{ij} = (F_x^{ij}, F_y^{ij}, F_z^{ij})$ は平均場力と呼ばれ分子間の引力を近似的に表す項である． $\mathbf{F}^{ij}$ は具体的には次の形をとる．

$$\mathbf{F}^{ij} = \int_{r > \sigma^{ij}} \frac{d\psi^{ij}}{dx} \frac{\mathbf{x}_1 - \mathbf{x}}{|\mathbf{x}_1 - \mathbf{x}|} n^j(\mathbf{x}_1, t) d\mathbf{x}_1. \quad (2.3)$$

特に空間的に一次元のとき次式となる．

$$F_x^{ij} = 2\pi\phi^{ij} \left[(\sigma^{ij})^\gamma \int_{|x-x_1| > \sigma^{ij}} \frac{(x_1 - x)n^j(x_1, t)}{|x - x_1|^\gamma} dx_1 + \int_{|x-x_1| \leq \sigma^{ij}} (x_1 - x)n^j(x_1, t) dx_1 \right]. \quad (2.4)$$

C_E は Enskog 方程式の衝突項で分子間の衝突による速度分布関数 $f^i(\mathbf{x}, \boldsymbol{\xi}, t)$ の変化を表す． C_E は具体的には次の形をとる [60]．

$$\begin{aligned} C_E(f^i, f^j) = & (\sigma^{ij})^2 \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_0^{4\pi} \left\{ Y \left[n \left(\mathbf{x} + \frac{\sigma^{ij}}{2} \hat{\mathbf{k}} \right) \right] f^j(\mathbf{x} + \sigma^{ij} \hat{\mathbf{k}}, \boldsymbol{\xi}_1^*, t) f^i(\mathbf{x}, \boldsymbol{\xi}^*, t) \right. \\ & \left. - Y \left[n \left(\mathbf{x} - \frac{\sigma^{ij}}{2} \hat{\mathbf{k}} \right) \right] f^j(\mathbf{x} - \sigma^{ij} \hat{\mathbf{k}}, \boldsymbol{\xi}_1, t) f^i(\mathbf{x}, \boldsymbol{\xi}, t) \right\} H(\boldsymbol{\xi}_r \cdot \hat{\mathbf{k}}) (\boldsymbol{\xi}_r \cdot \hat{\mathbf{k}}) d^2 \hat{\mathbf{k}} d\xi_{1x} d\xi_{1y} d\xi_{1z}, \end{aligned} \quad (2.5)$$

ここで $\hat{\mathbf{k}}$ は衝突しているふたつの分子の中心を結ぶ線に沿う単位ベクトル， $Y(n)$ は二体相関関数 (pair correlation function)， H は Heaviside の階段関数， $\boldsymbol{\xi}_r = \boldsymbol{\xi}_1 - \boldsymbol{\xi}$ は衝突

する分子の相対速度で衝突後の分子の速度は次の二体衝突の式で与えられる：

$$\boldsymbol{\xi}^* = \boldsymbol{\xi} + \frac{\omega}{m^i} (\boldsymbol{\xi}_r \cdot \hat{\mathbf{k}}) \hat{\mathbf{k}}, \quad (2.6a)$$

$$\boldsymbol{\xi}_1^* = \boldsymbol{\xi}_1 - \frac{\omega}{m^j} (\boldsymbol{\xi}_r \cdot \hat{\mathbf{k}}) \hat{\mathbf{k}}, \quad (2.6b)$$

$$\omega = \frac{2m^i m^j}{m^i + m^j}. \quad (2.6c)$$

以上が二成分系の Enskog-Vlasov 方程式である。

2.3 分圧の導出

文献 [51] に記載の単成分系の圧力の導出を参考にして二成分系の圧力の導出を行う。式 (2.2) に $\boldsymbol{\xi}$ をかけ、全速度空間で積分すると次の運動方程式が得られる。

$$\frac{\partial(m^V n^V \mathbf{v}^V)}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial \mathbf{x}} [m^V n^V (\mathbf{v}^V)^2 + \mathbf{P}^{V(k)} + \mathbf{P}^{VV(c)} + \mathbf{P}^{VG(c)} + \mathbf{P}^{VV(t)} + \mathbf{P}^{VG(t)}] = 0, \quad (2.7a)$$

$$\frac{\partial(m^G n^G \mathbf{v}^G)}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial \mathbf{x}} [m^G n^G (\mathbf{v}^G)^2 + \mathbf{P}^{G(k)} + \mathbf{P}^{GG(c)} + \mathbf{P}^{GV(c)} + \mathbf{P}^{GG(t)} + \mathbf{P}^{VG(t)}] = 0, \quad (2.7b)$$

ここで $\mathbf{P}^{i(k)}$ は分子運動による応力テンソルで Boltzmann 方程式によるものと同じである。 $\mathbf{P}^{ij(c)}$ は衝突項による応力テンソルであり、 $\mathbf{P}^{ij(t)}$ は平均場項による応力テンソルである。これらの具体的な形については文献 [51] に記載されている。これら応力テンソルに次の静止 Maxwell 分布

$$f_{MB}^i = \frac{n^i}{(2\pi R^i T^i)^{3/2}} \exp\left(-\frac{\xi_x^2 + \xi_y^2 + \xi_z^2}{2R^i T^i}\right) \quad (2.8)$$

を代入すると次の形の圧力になることも文献 [51] により分かっている。静止 Maxwell 分布を代入すると次を得る。

$$p^{i(k)} = n^i k_B T, \quad (2.9a)$$

$$p^{ij(c)} = \frac{2}{3} \pi n^i n^j (\sigma^{ij})^3 k_B T Y^{ij}, \quad (2.9b)$$

$$p^{ij(t)} = -\frac{2}{3} \pi n^i n^j (\sigma^{ij})^3 \frac{\gamma}{\gamma - 3} \phi^{ij}. \quad (2.9c)$$

全圧は次式となる.

$$\begin{aligned}
p &= p^{V(k)} + p^{G(k)} + p^{VV(c)} + p^{VG(c)} + p^{VV(t)} + p^{VG(t)} + p^{GV(c)} + p^{GG(c)} + p^{GV(t)} + p^{GG(t)} \\
&= (n^V + n^G)kT \\
&\quad + \frac{2}{3}\pi[(\sigma^{VV})^3(n^V)^2Y^{VV} + (\sigma^{VG})^3n^Vn^GY^{VG}]k_B T \\
&\quad + \frac{2}{3}\pi[(\sigma^{GG})^3(n^G)^2Y^{GG} + (\sigma^{GV})^3n^Gn^VY^{GV}]k_B T \\
&\quad - \frac{2}{3}\pi\frac{\gamma}{\gamma-3}[(\sigma^{VV})^3(n^V)^2\phi^{VV} + (\sigma^{VG})^3n^Vn^G\phi^{VG}] \\
&\quad - \frac{2}{3}\pi\frac{\gamma}{\gamma-3}[(\sigma^{GG})^3(n^G)^2\phi^{GG} + (\sigma^{GV})^3n^Gn^V\phi^{GV}]. \tag{2.10}
\end{aligned}$$

全圧に対する各成分の寄与を考えると蒸気と非凝縮性気体に対する次の分圧が定義できる.

$$p^V = p^{V(k)} + p^{VV(c)} + p^{VG(c)} + p^{VV(t)} + p^{VG(t)}, \tag{2.11a}$$

$$p^G = p^{G(k)} + p^{GV(c)} + p^{GG(c)} + p^{GV(t)} + p^{GG(t)}. \tag{2.11b}$$

2.4 本論文における非凝縮性気体分子の取り扱い

ここで $\sigma^{ij} = \sigma$, $m^V = m^G = m$ とする. つまり分子直径と分子の質量を蒸気分子と非凝縮性気体分子で等しくする. この仮定は力学的に同一な分子 (mechanically identical molecules) と呼ばれ [39, 40, 49], 非凝縮性気体分子の蒸発・凝縮を起こさないという性質のみに着目することができる. また蒸気分子と非凝縮性気体分子の衝突を同じく取り扱うことができ, 計算が容易であるという利点もある. 平均場運動理論においてこの仮定を用いると, Carnahan と Starling によって提案されている剛体球分子の状態方程式 [61] を単成分系と同様に用いることができ $Y^{ij} = Y(\eta) = \frac{1}{2}\frac{2-\eta}{(1-\eta)^3}$ となる [54]. ここで $\eta = \pi(n^V + n^G)\sigma^3/6$ である. この $Y(\eta)$ を用いると式 (2.10) は次式となる.

$$\begin{aligned}
p(n, T, c^V) &= \\
&(n^V + n^G)\left\{1 + \frac{2}{3}\pi[\sigma^3(n^V + n^G)Y(\eta)]\right\}k_B T \\
&\quad - \frac{2}{3}\pi\frac{\gamma}{\gamma-3}\sigma^3(n^V + n^G)^2[(c^V)^2\phi^{VV} + 2c^V(1-c^V)\phi^{VG} + (1-c^V)^2\phi^{GG}]. \tag{2.12}
\end{aligned}$$

ここで $c^V = n^V/(n^V + n^G)$ を用いた. この式は文献 [54] に示される式と一致しており, van der Waals 型の状態方程式である.

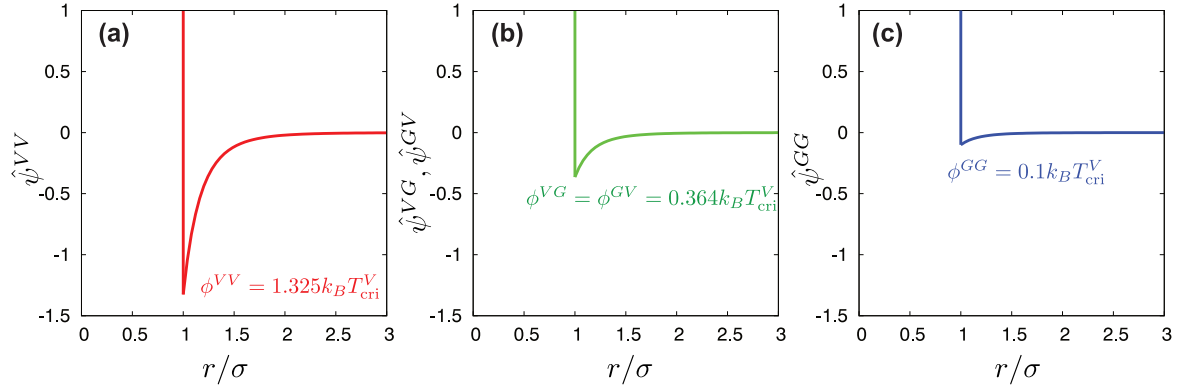


Figure 2.2 Interaction potential of molecules: (a) vapor molecule–vapor molecule; (b) vapor molecule–non-condensable gas molecule; and (c) non-condensable gas molecule–non-condensable gas molecule. ψ^{ij} is normalized by $k_B T_{\text{cri}}^V$, $\hat{\psi}^{ij} = \psi^{ij}/(k_B T_{\text{cri}}^V)$. These settings enable vapor molecules to condense, and non-condensable gas molecules not to condense.

2.5 分子間ポテンシャルの設定

分子間ポテンシャルの ϕ^{ij} について $\phi^{VV} = 1.325k_B T_{\text{cri}}^V$, $\phi^{VG} = \phi^{GV} = \sqrt{\phi^{VV}\phi^{GG}} = 0.364k_B T_{\text{cri}}^V$, および $\phi^{GG} = 0.1k_B T_{\text{cri}}^V$ とする. このように設定することで蒸気分子は蒸発・凝縮し, 非凝縮性気体分子はほとんど蒸発・凝縮を起こさないことが期待できる. なお, $\phi^{VG} = \phi^{GV} = \sqrt{\phi^{VV}\phi^{GG}}$ は Lorentz–Berthelot 則により決めた. ここで T_{cri}^V は蒸気の臨界温度で式 (2.10) において $c^V = 1$ ($n^G = 0$) とおいた蒸気単成分の式から求めることができ次となる [22].

$$T_{\text{cri}}^V = 0.094329 \frac{4\gamma}{\gamma - 3} \frac{\phi^{VV}}{k_B}. \quad (2.13)$$

図 2.2 に分子間ポテンシャルを示す. 図 2.2(a) は蒸気分子間, 図 2.2(b) は蒸気分子と非凝縮性気体分子間, 図 2.2(c) は非凝縮性気体分子間の分子間ポテンシャルを示している. 図より, 蒸気分子間はポテンシャルが深く強い引力が働くが, 非凝縮性気体分子間はポテンシャルが浅く, 分子間に働く力はわずかである. これらの設定は蒸気分子・非凝縮性気体分子が蒸発・凝縮する, またはしないというそれぞれの性質を反映するものと考えられる.

2.6 数値計算方法

本節では 2.2 節で説明した Enskog–Vlasov 方程式を解くための数値計算方法を記述する．本研究では数値計算方法として Enskog–Vlasov モンテカルロ直接法 (Enskog–Vlasov direct simulation Monte Carlo method, EVDSMC 法) [22, 53–56] を用いる．この方法は Boltzmann 方程式を解くためのモンテカルロ直接法 (direct simulation Monte Carlo method, DSMC 法) [62–66] の拡張として Frezzotti らによって提案された．

EVDSMC 法において, DSMC 法と同様に速度分布関数は N^i 個のサンプル分子で近似される．これは数学的には次のように Dirac のデルタ関数の重ね合わせで表現される．

$$f^i(\mathbf{x}, \boldsymbol{\xi}, t) = \mathcal{W} \sum_{i=1}^{N^i} \delta[\mathbf{x} - \mathbf{x}_i(t)] \delta[\boldsymbol{\xi} - \boldsymbol{\xi}_i(t)], \quad (2.14)$$

ここで $\mathbf{x}_i$ と $\boldsymbol{\xi}_i$ はそれぞれ i 番目のサンプル分子の位置と速度である．また $\mathcal{W}$ は実際の分子数とサンプル分子数を関連づける重み (weighting factor) である [65]．そしてこの速度分布関数について t から $t + \Delta t$ の変化を求めるために, DSMC 法と同様に次のふたつの手順を踏む．すなわち (i) サンプル分子の移動, 及び (ii) サンプル分子の衝突である．これらふたつの操作を逐次繰り返すことによって速度分布関数の時間発展を求めることができる．EVDSMC 法においては DSMC 法と同様に, 流れ場を多数のセルに分割してそのセルに含まれるサンプル分子の数と速度から巨視量を得る．なお, EVDSMC 法においてセルの大きさは分子直径より小さくとる．これは式 (2.5) により速度分布関数に分子直径程度の空間変化を考慮していることによる．

2.6.1 (i) サンプル分子の移動

サンプル分子の移動については次の式に従う．

$$\mathbf{x}_i(t + \Delta t) = \mathbf{x}_i(t) + \boldsymbol{\xi}_i \Delta t + \frac{\mathbf{F}^i}{m^i} \frac{(\Delta t)^2}{2}, \quad (2.15a)$$

$$\boldsymbol{\xi}_i(t + \Delta t) = \boldsymbol{\xi}_i(t) + \frac{\mathbf{F}^i}{m^i} \Delta t, \quad (2.15b)$$

ここで $\mathbf{F}^i = \mathbf{F}^{ii} + \mathbf{F}^{ij}$ である．

2.6.2 (ii) サンプル分子の衝突

次にサンプル分子の衝突については Enskog 方程式の衝突項をもとにした確率的操作を行う [53]. 全ての分子を衝突させると $O(N^2)$ の計算コストがかかるのでこれは避けたい. そこでまず仮の最大の衝突数を見積もり, 確率に基づき実際に衝突する分子の対を決定する. この方法は $O(N)$ の計算コストであり, DSMC 法における最大衝突数法に対応している. なお, 力学的に同一の分子の仮定により蒸気分子と非凝縮性気体分子を区別することなく衝突させることができる.

Boltzmann 方程式の衝突項と異なり, Enskog 方程式の衝突項はある大きさの分子直径を速度分布関数に考慮している. したがって, それぞれのセルで独立に分子衝突が起こるのではなく, 異なったセルに含まれる分子同士が衝突することも考える. そこで単位時間あたりの系全体の分子同士の最大衝突数 (頻度)

$$\bar{N}_c = \sum_{i=1}^N 2\pi\sigma^2 A_i C_i \quad (2.16)$$

を考える. ここで $N = N^V + N^G$ である. また A_i と C_i は次を満たす.

$$n_m Y \left[n \left(\mathbf{x}_i - \frac{\sigma}{2} \hat{\mathbf{k}} \right) \right] \leq A_i \quad \forall \hat{\mathbf{k}} \in \mathcal{S}_{im}, \forall m, \quad (2.17a)$$

$$|\boldsymbol{\xi}_{m,j} - \boldsymbol{\xi}_i| \leq C_i \quad \forall (m, j), \quad (2.17b)$$

ここで n_m は m 番目のセルの数密度, $\mathcal{S}_{im}$ は $\mathbf{x}_i - \sigma \hat{\mathbf{k}} \in \mathcal{C}_m$ を満たす空間領域, $\mathcal{C}_m$ はセル m の空間領域を表す. 実際には A_i については i によらず系の中で一番大きい n_m を, C_i については考えている問題に対して大きい値 (例えば $C_i = 6\sqrt{2RT_{\text{cri}}^V}$) を全てのサンプル分子に割り当てると $\bar{N}_c = 2\pi N \sigma^2 A_i C_i$ となり計算が容易である.

次に実際にサンプル分子 i と j を衝突させる手順を示す. $\bar{p}_i = 2\pi A_i C_i / \bar{N}_c$ の確率でサンプル分子 i を選ぶ. なお全ての分子に同じ A_i と C_i を用いると等確率 ($\bar{p}_i = 1/N$) となる. 衝突相手のサンプル分子 j は一様乱数を用いて生成する $\hat{\mathbf{k}}$ が指す位値 $\mathbf{x} = \mathbf{x}_i - \sigma \hat{\mathbf{k}}$ を含むセル m から $1/N_m$ の確率で選ぶ. ここで N_m はセル m にあるサンプル分子の数であるので, セル m から等確率でサンプル分子 j を選ぶことを意味している.

衝突サンプル分子対 (i, j) を選ぶと, 実際に衝突する確率は

$$\phi_p(\hat{\mathbf{k}}) = \frac{n_m Y \left[n \left(\mathbf{x}_i - \frac{\sigma}{2} \hat{\mathbf{k}} \right) \right] (\boldsymbol{\xi}_r \cdot \hat{\mathbf{k}}) H(\boldsymbol{\xi}_r \cdot \hat{\mathbf{k}})}{A_i C_i} \quad (2.18)$$

で与えられる．ここで $0 \leq \phi_p(\hat{\mathbf{k}}) \leq 1$ であるので一様乱数 U が $\phi_p(\hat{\mathbf{k}})$ より小さければ，サンプル分子対 (i, j) を衝突させる．すなわち式 (2.6) に従って速度を更新する．

2.6.3 巨視量の取得

以上の操作により f^i が得られたら，巨視量をサンプルする．

- セル $\mathbf{m}$ の i 成分の数密度

$$\begin{aligned}
 n_{\mathbf{m}}^i(t) &= \frac{1}{V_{\mathbf{m}}} \int_{V_{\mathbf{m}}} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} f^i d\xi_x d\xi_y d\xi_z dV_{\mathbf{m}} \\
 &= \frac{\mathcal{W}}{V_{\mathbf{m}}} \int_{V_{\mathbf{m}}} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \sum_{i=1}^{N^i} \delta[\mathbf{x} - \mathbf{x}_i(t)] \delta[\boldsymbol{\xi} - \boldsymbol{\xi}_i(t)] d\xi_x d\xi_y d\xi_z dV_{\mathbf{m}} \\
 &= \frac{\mathcal{W}}{V_{\mathbf{m}}} \sum_{i \in V_{\mathbf{m}}} 1 \\
 &= \frac{\mathcal{W} N_{\mathbf{m}}^i(t)}{V_{\mathbf{m}}}
 \end{aligned} \tag{2.19}$$

ここで $V_{\mathbf{m}}$ はセル $\mathbf{m}$ の体積である．

- セル $\mathbf{m}$ の i 成分の数流束

$$\begin{aligned}
 n_{\mathbf{m}}^i(t) \mathbf{v}_{\mathbf{m}}^i(t) &= \frac{1}{V_{\mathbf{m}}} \int_{V_{\mathbf{m}}} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \boldsymbol{\xi} f^i d\xi_x d\xi_y d\xi_z dV_{\mathbf{m}} \\
 &= \frac{\mathcal{W}}{V_{\mathbf{m}}} \int_{V_{\mathbf{m}}} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \boldsymbol{\xi} \sum_{i=1}^{N^i} \delta[\mathbf{x} - \mathbf{x}_i(t)] \delta[\boldsymbol{\xi} - \boldsymbol{\xi}_i(t)] d\xi_x d\xi_y d\xi_z dV_{\mathbf{m}} \\
 &= \frac{\mathcal{W}}{V_{\mathbf{m}}} \sum_{i \in V_{\mathbf{m}}} \boldsymbol{\xi}_i(t)
 \end{aligned} \tag{2.20}$$

また速度は式 (2.19) を用いて次式となる．

$$\mathbf{v}_{\mathbf{m}}^i(t) = \sum_{i \in V_{\mathbf{m}}} \boldsymbol{\xi}_i / N_{\mathbf{m}}^i(t) \tag{2.21}$$

- セル m の i 成分の温度

$$\begin{aligned}
T_m^i(t) &= \frac{m}{3n_m^i(t)k_B} \frac{1}{V_m} \int_{V_m} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} (\boldsymbol{\xi} - \mathbf{v}^i)^2 f^i d\xi_x d\xi_y d\xi_z dV_m \\
&= \frac{1}{3n_m^i(t)R} \frac{1}{V_m} \int_{V_m} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} [\boldsymbol{\xi}^2 - (\mathbf{v}^i)^2] f^i d\xi_x d\xi_y d\xi_z dV_m \\
&= \frac{\mathcal{W}}{3n_m^i(t)R} \frac{1}{V_m} \int_{V_m} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \\
&\quad [\boldsymbol{\xi}^2 - (\mathbf{v}^i)^2] \sum_{i=1}^{N^i} \delta[\mathbf{x} - \mathbf{x}_i(t)] \delta[\boldsymbol{\xi} - \boldsymbol{\xi}_i(t)] d\xi_x d\xi_y d\xi_z dV_m \\
&= \frac{\mathcal{W}}{3n_m^i(t)R} \frac{1}{V_m} \sum_{i \in V_m} [\xi_x^2 + \xi_y^2 + \xi_z^2 - (v_x^i)^2 - (v_y^i)^2 - (v_z^i)^2] \\
&= \frac{1}{3N_m^i(t)R} \sum_{i \in V_m} [\xi_x^2 + \xi_y^2 + \xi_z^2 - (v_x^i)^2 - (v_y^i)^2 - (v_z^i)^2] \tag{2.22}
\end{aligned}$$

ここで $\boldsymbol{\xi}^2 = \xi_x^2 + \xi_y^2 + \xi_z^2$ と $(\mathbf{v}^i)^2 = (v_x^i)^2 + (v_y^i)^2 + (v_z^i)^2$ を用いた。

以上が数密度，速度（数流束），温度のサンプル方法である．その他の応力や熱流束などのサンプル方法は文献 [67] に記載されている．また数値計算上では無次元量を扱う必要がある．上で述べた巨視量の無次元化方法は付録 C に記述している．ここまで述べた EVDSMC 法の流れ，すなわちサンプル分子の移動，衝突および巨視量のサンプルといった一連の流れを図 2.3 のフローチャートに示す．

2.6.4 分離の原理

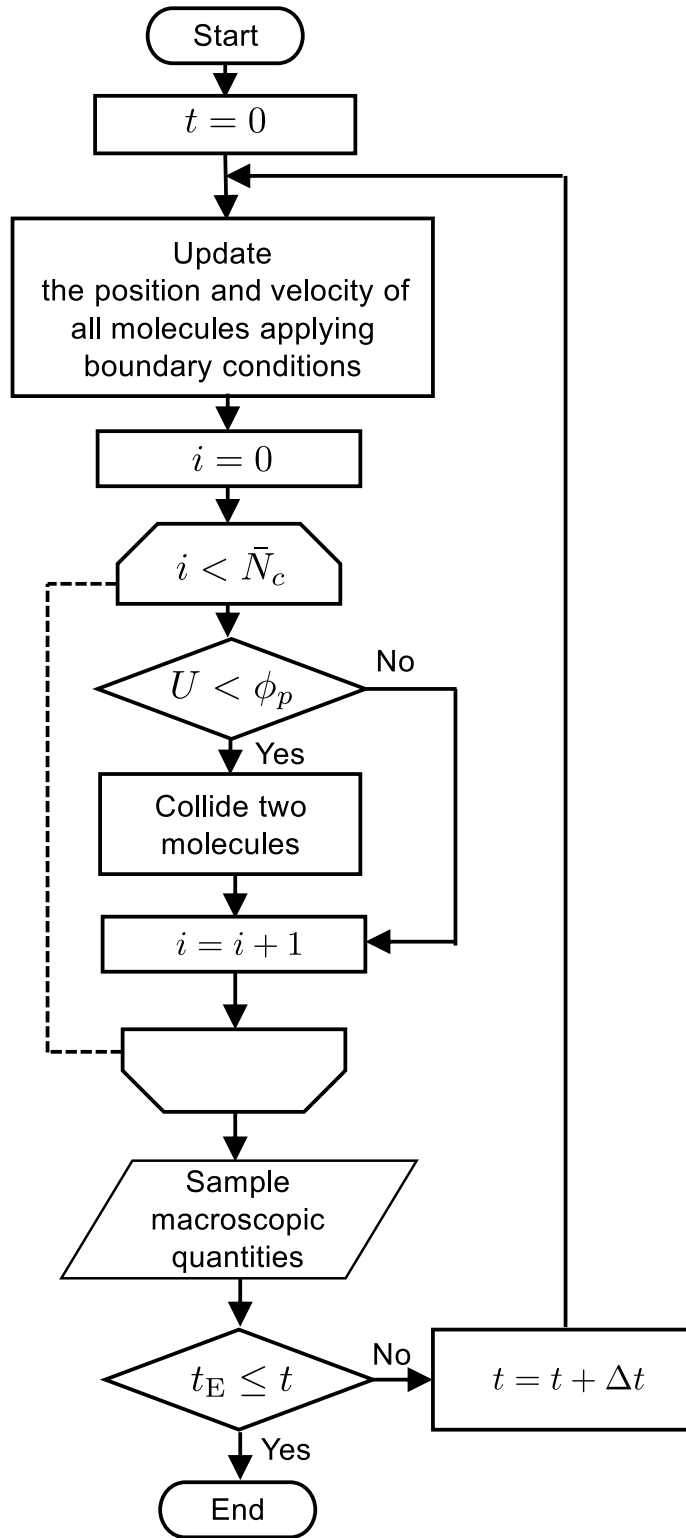
以上の操作について Enskog–Vlasov 方程式との関係を述べる．まず，(i) サンプル分子の移動は次式によって中間の速度分布関数 $\tilde{f}^i$ を得ることに相当する．

$$\frac{\partial f^i}{\partial t} + \boldsymbol{\xi} \cdot \frac{\partial f^i}{\partial \mathbf{x}} + \frac{\mathbf{F}^i}{m^i} \cdot \frac{\partial f^i}{\partial \boldsymbol{\xi}} = 0. \tag{2.23}$$

$\tilde{f}^i$ が得られたら (ii) サンプル分子の衝突により時間 Δt 後の速度分布関数は次のように書ける．

$$f^i(\mathbf{x}, \boldsymbol{\xi}, t + \Delta t) = \tilde{f}^i(\mathbf{x}, \boldsymbol{\xi}, t) + [C_E(\tilde{f}^i, \tilde{f}^i) + C_E(\tilde{f}^i, \tilde{f}^j)] \Delta t. \tag{2.24}$$

以上の手順はサンプル分子の移動と衝突が分離できることに基づいている．これを分離の原理という [63]．

Figure 2.3 Flowchart of EVDSMC method. t_E denotes the end time of the simulation.

第 3 章

気液平衡状態

3.1 緒言

本章では気液平衡状態において非凝縮性気体分子が蒸気分子の蒸発・凝縮係数に与える影響を調べる．ここで気液平衡状態とは，気相・液相からなる系全体が巨視的な意味で静止しており温度も一様な状態である．静止しているので KBC を適用する必要のない系だが，シミュレーションが容易であり，先行研究の MD による結果 [43] とも比較できる．

気液平衡状態においては，系が静止しているので正味の質量流束が無い ($m^V n^V v_x^V = 0$)．すなわち $J_{\text{out}}^V = J_{\text{coll}}^V$ である．図 3.1(a) は左側に液相，右側に蒸気と非凝縮性気体の混合気体を模式的に示している．ここで，破線が KBC を課す位置である．このとき気液界面の分子の質量流束は図 3.1(b) に示すように， J_{out}^V の一部として J_{evap}^V が， J_{coll}^V の一部として J_{cond}^V が存在する．

非凝縮性気体分子が，これらの質量流束およびこれらの質量流束より計算される蒸発係数・凝縮係数に与える影響を検討する．系の中の非凝縮性気体分子の数が多い状態，すなわち高密度・高圧になる状態までを調べる．この状態はキャビテーション気泡の崩壊の最終段階である気泡が十分に収縮したときの気泡内部の気体の状態に対応していると考えられる．

3.2 シミュレーション方法

シミュレーション系を説明する．図 3.2 はシミュレーションする系を模式的に示している．系は空間的に一次元であり，系の大きさは 60σ で中央に厚さ約 20σ の液膜を配置する．系の中心（液相の中心）に x 座標の原点を設置する．ここで液相温度は

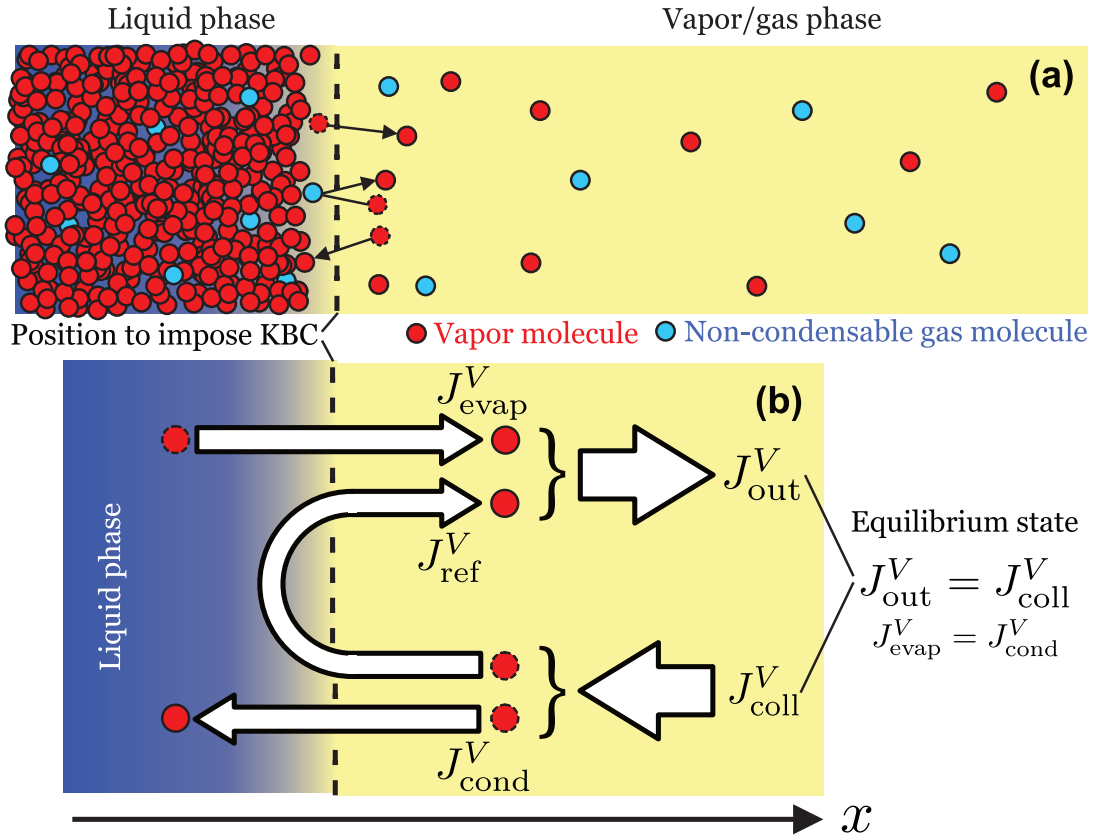


Figure 3.1 (a) Schematic of the liquid phase and the vapor-gas mixture, and (b) Schematic of molecular mass fluxes across the vapor/gas-liquid interface under the equilibrium state. Under the equilibrium state, $J_{\text{out}}^V = J_{\text{coll}}^V$, which indicates $J_{\text{evap}}^V = J_{\text{cond}}^V$.

$T_L = 0.633T_{\text{cri}}^V$ に温度制御する [68]. 気相は蒸気と非凝縮性気体から構成される. 非凝縮性気体の量は計算ケースごとに表 3.1 のように変える. 気相側の非凝縮性気体の量に応じて液相に非凝縮性気体が溶解する. 系の両端 $x = \pm 30\sigma$ に周期境界条件を課す.

この系は次のように作成する. まず表 3.1 に示す N^V 個の蒸気サンプル分子を $[-10\sigma, +10\sigma]$ に配置して液膜を作る. 次にその他の領域に N^G 個の非凝縮性気体サンプル分子を配置する. 液膜の温度を制御しながら [68], 十分な時間が経過したのちに平衡状態となる. 温度 $T^V(x) = T^G(x) = T_L$ と速度 $v_x^V(x) = v_x^G(x) = 0$ の平衡状態となったことを確認したら巨視量をサンプルする. 本計算では 4000 回サンプルし巨視量を時間平均した. また臨界密度に対応する 1 セル当たりの参照サンプル分子数は $N_0 = 500$, 空間刻みは $\Delta x = 0.2\sigma$, および時間刻みは $\Delta t = 0.0005\sigma/\sqrt{2RT_{\text{cri}}^V}$ とした.

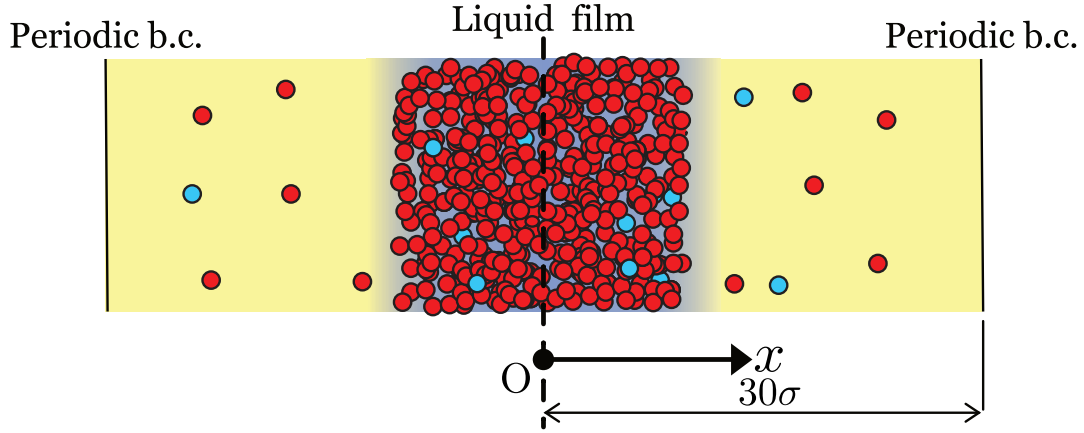


Figure 3.2 Schematic of the present simulation system, whose length is 60σ . The system is symmetric to the origin. The liquid film is set at the center of the system. The vapor-gas mixture surrounds this film. The system is in an equilibrium state specified at the temperature $T^i = 0.633T_{\text{cri}}^V$. The periodic boundary conditions are imposed at $x = \pm 30\sigma$.

Table 3.1 Simulation cases. N^V is the total number of sample vapor molecules in the system, and N^G is the total number of sample non-condensable gas molecules in the system.

Case no.	N^V	N^G
1	125,000	6,250
2	125,000	16,250
3	125,000	31,250
4	125,000	62,500
5	125,000	125,000
6	125,000	156,250
7	125,000	187,500
8	125,000	250,000

3.3 結果と考察

3.3.1 巨視量場

まず巨視量の結果を示す．非凝縮性気体について Henry の法則を満たすか確認する．図 3.3(a) は蒸気成分の無次元数密度 $n^V(x)\sigma^3$ を示す．液膜がおおよそ $x/\sigma = -7.5$

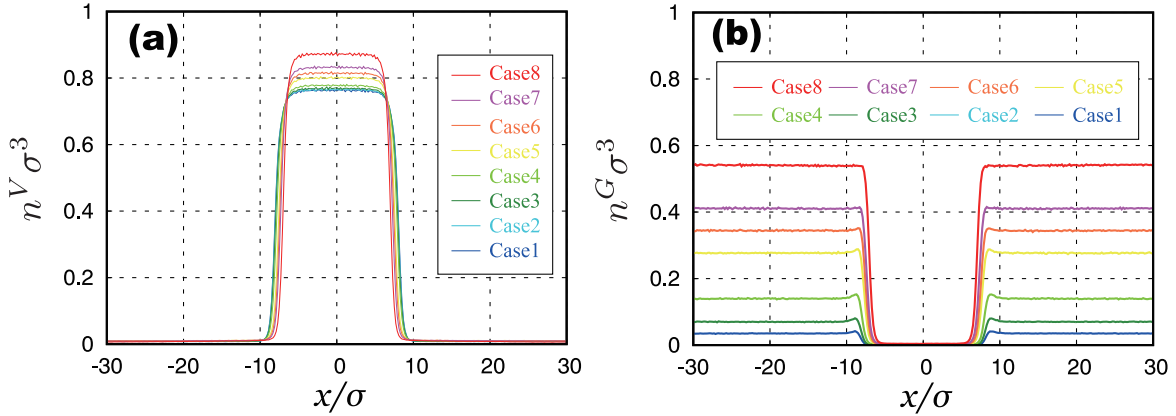


Figure 3.3 Number density profiles of each simulation case: (a) vapor component, $n^V \sigma^3$; and (b) non-condensable gas component, $n^G \sigma^3$. In (a), the liquid phase composed of vapor molecules locates between about $x/\sigma = -7.5$ and $x/\sigma = 7.5$. In (b), The non-condensable gas number density increases in the vapor-gas mixture phase, corresponding to the number of sample non-condensable gas molecules set in the system.

と $x/\sigma = +7.5$ の間に形成されている．図 3.3(b) は非凝縮性気体成分の無次元数密度 $n^G(x)\sigma^3$ を示す．設定した非凝縮性気体の量に応じて気相側の $n^G \sigma^3$ が高くなっている．とくに Case 5–8 では液膜の $n^V \sigma^3$ と比較可能なほど $n^G \sigma^3$ が高くなっている．これは非凝縮性気体の圧力が非常に高い状態と考えられる．また気相の $n^G \sigma^3$ が高くなるほど、液膜の $n^V \sigma^3$ も高くなっている．これは非凝縮性気体の高い圧力によるものと考えられる．

ここで非凝縮性気体が Henry の法則を満たしているかを確認する．液相中の非凝縮性気体の濃度

$$c_{\text{liq}}^G = \frac{n_{\text{liq}}^G}{n_{\text{liq}}^G + n_{\text{liq}}^V} \quad (3.1)$$

を導入する．ここで n_{liq}^V は液相における蒸気成分の数密度、 n_{liq}^G は液相における非凝縮性気体成分の数密度である．1.4 節で述べたように Henry の法則によれば液相中の非凝縮性気体の濃度 c_{liq}^G は気相中の非凝縮性気体の分圧 p^G に比例する．図 3.4 は 2.3 節に記述した非凝縮性気体の無次元分圧を $\hat{p}^G = p^G \sigma^3 / (k_B T_{\text{cri}}^V)$ を液相中の非凝縮性気体濃度 c_{liq}^G で整理したものである．図中の記号は非凝縮性気体の分圧を示し、近くの数字はケース番号を示す．破線は Henry の法則、つまり $\hat{p}^G$ と c_{liq}^G の比例関係を表している．図より $c_{\text{liq}}^G < 0.002$ あたりまでは Henry の法則が満たされているが、 $c_{\text{liq}}^G > 0.002$ 以降は Henry の法則から外れている．無次元飽和蒸気圧力は $\hat{p}^{V*} = 0.004$ で、Case 8 の気相側の非凝縮性気体の無次元圧力は $\hat{p}^G = 1.140$ である．したがって $p^G / p^{V*} = 285$ である．これ

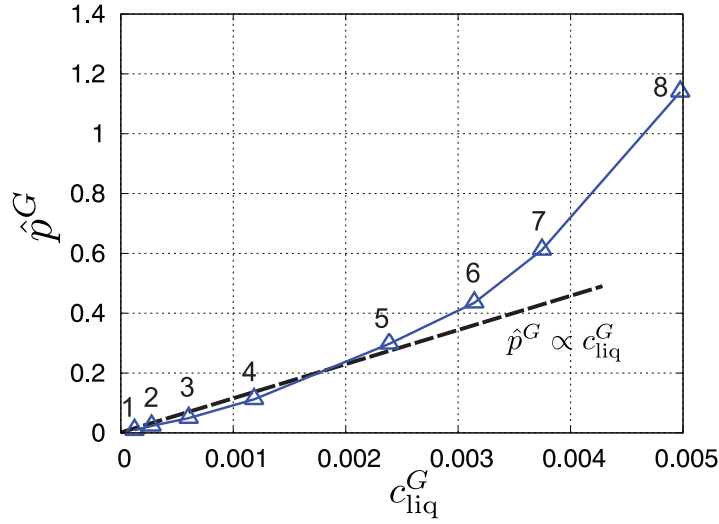


Figure 3.4 Non-dimensional non-condensable gas pressure $\hat{p}^G = p^G \sigma^3 / (k_B T_{\text{cri}}^V)$ as a function of molar fraction of dissolved non-condensable gas molecules c_{liq}^G . Each number near the symbols denotes each case number. The dotted line shows the eye guide (linear relation of Henry's law). When approximately $c_{\text{liq}}^G < 0.002$, $\hat{p}^G$ follows Henry's law. After that $\hat{p}^G$ deviates from Henry's law; we cannot regard the non-condensable gas state as ideal. In this high-pressure condition, the co-volume effect of the gas is considered to appear.

を室温の水-空気系に置き換えると空気の圧力が約 10 atm 相当であることに対応する。ここで、空気の圧力は全圧であるが水の分圧が小さいため、 p^G/p^{V*} と近似的に比較できる。分子種の違いにより定量的な比較は難しいが、気相中の非凝縮性気体の分圧が非常に高くなっていることがわかる。Case 5–8 では気相中の $n^G \sigma^3$ が液膜の $n^V \sigma^3$ と比較可能なほど高いため、空間中に占める分子の体積が無視できない（排除体積効果）。そのため気体を理想気体と考えることができず、 c_{liq}^G が高くなると Henry の法則を満たさないものと考えられる。

図 3.5(a) に Case 8 の巨視量場を示す。対称な系なので図は系の右半分 ($[0\sigma, 30\sigma]$) を示している。また図中に 10–90 thickness 方程式 (式 (1.14)) により得られた気相境界と液相境界も示している。蒸気成分の無次元数密度 $n^V \sigma^3$ より図の左側に液相が形成されていることがわかる。また非凝縮性気体の無次元数密度 $n^G \sigma^3$ より右側に高密度の混合気体が存在していることがわかる。この混合気体は蒸気と非凝縮性気体から構成されているが、 $n^G \sigma^3$ の値より主に非凝縮性気体が占めている。蒸気と非凝縮性気体の無次元速度は系全体で $v_x^V / \sqrt{2RT_{\text{cri}}^V} = v_x^G / \sqrt{2RT_{\text{cri}}^V} = 0$ と静止している。また蒸気と非凝縮性気体の

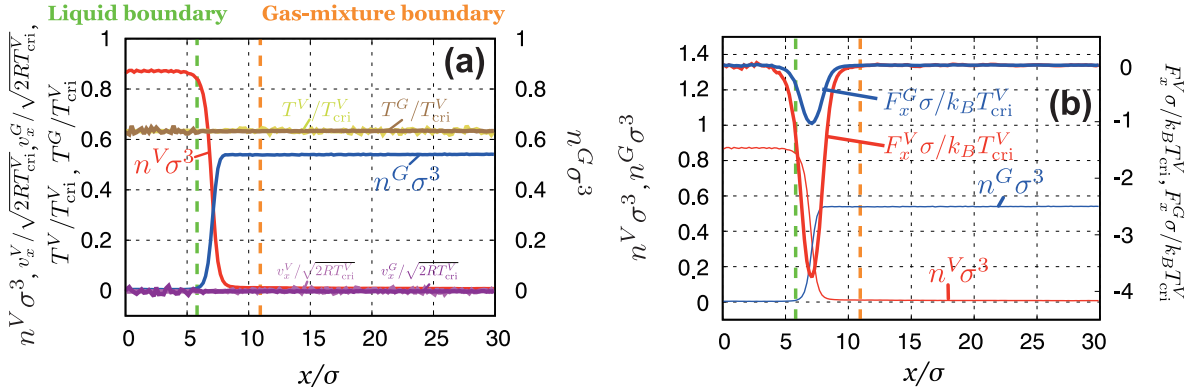


Figure 3.5 Macroscopic quantities of Case 8: (d) number density, velocity, and temperature fields; and (b) mean-field forces of vapor and non-condensable gas molecules. From the velocity and temperature fields, it can be confirmed that the system reaches the equilibrium state specified at T_L .

温度は系全体で一様に $T^V = T^G = T_L = 0.633T_{\text{cri}}^V$ と設定した液相温度になっている。これらの速度と温度より系は気液平衡状態となっていることがわかる。図 3.5(b) に平均場力（引力） $F_x^V = F_x^{VV} + F_x^{VG}$ と $F_x^G = F_x^{GG} + F_x^{GV}$ を $k_B T_{\text{cri}}^V / \sigma$ で無次元化したものを示す。ここで気相境界において平均場力が無くなっており、この位置において分子が液相に引き寄せられないことを意味している。したがって、この位置では Boltzmann 方程式解析において速度分布関数に外力を考慮しなくて良い。このため式 (1.8) と式 (1.21) で表される KBC を課す位置として適していると考えられる。

3.3.2 分子の質量流束と蒸発・凝縮係数

以降では 1.3 節で述べた改良 interphase boundary 法により得られた気液界面における分子の質量流束と、これらより計算される蒸気分子と非凝縮性気体分子それぞれの蒸発係数と凝縮係数を示す。まず、改良 interphase boundary 法により得た結果の精度を検討する。本シミュレーション系は定常状態なので時間平均によって解の精度を高めることができる。ここではその精度が十分かどうかを確認する。図 3.6 は Case 5 の無次元質量流束および蒸発・凝縮係数と平均回数との関係を示す。図 3.6(a) は $\hat{J}_{\text{out}}^V$ および $\hat{J}_{\text{evap}}^V$, (b) は $\hat{J}_{\text{coll}}^V$ および $\hat{J}_{\text{cond}}^V$ を時間平均していく様子を示している。図より、平均回数が多くなるとつれて値が一定値に収束していくことがわかる。図 3.6(c) はこれらの時間平均された無次元質量流束により式 (1.12) で計算した蒸発・凝縮係数を示す。蒸発・凝縮係数も平均回数が多くなるとつれて一定値に収束しており、精度としては十分であると考えられる。

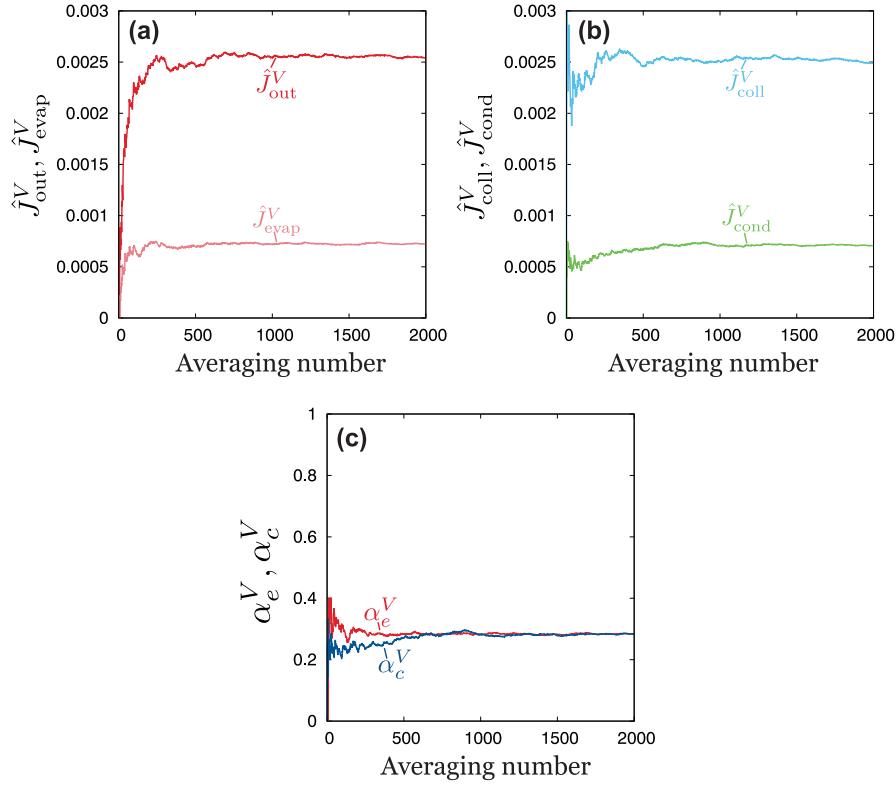


Figure 3.6 Molecular mass fluxes and evaporation/condensation coefficients averaged in time (Case 5): (a) outgoing and evaporating vapor molecular mass fluxes; (b) colliding and condensing vapor molecular mass fluxes; and (c) evaporation/condensation coefficients calculated by the averaged molecular mass fluxes.

図 3.7(a) と (b) は全ケースの蒸気分子の無次元質量流束を c_{liq}^G で整理したものである。図より $\hat{j}_{\text{out}}^V = \hat{j}_{\text{coll}}^V$ 、および $\hat{j}_{\text{evap}}^V = \hat{j}_{\text{cond}}^V$ であり、系が平衡状態であることが確認できる。 c_{liq}^G が高くなるほど $\hat{j}_{\text{out}}^V$ 、 $\hat{j}_{\text{coll}}^V$ および $\hat{j}_{\text{ref}}^V$ は増加し、 $\hat{j}_{\text{evap}}^V$ と $\hat{j}_{\text{cond}}^V$ は低下している。 $\hat{j}_{\text{ref}}^V$ の増加が顕著なので式 (1.11) より $\hat{j}_{\text{evap}}^V$ と $\hat{j}_{\text{cond}}^V$ が低下したものと考えられる。

図 3.7(c) と (d) は全ケースの非凝縮性気体分子の無次元質量流束を c_{liq}^G で整理したものである。図より c_{liq}^G の増加に伴い $\hat{j}_{\text{out}}^G$ と $\hat{j}_{\text{coll}}^G$ は線形的に増加している。これらの関係は系に設定した非凝縮性気体量に応じた結果だと考えられる。つまり平衡状態だと $\hat{j}_{\text{out}}^G = \hat{j}_{\text{coll}}^G = n^G \sigma^3 \sqrt{T_L / (4\pi T_{\text{cri}}^V)}$ なので気相中の非凝縮性気体量が多くなると質量流束も大きくなる。また $\hat{j}_{\text{evap}}^G$ と $\hat{j}_{\text{cond}}^G$ は c_{liq}^G に関わらず小さい値となっている。 $\hat{j}_{\text{ref}}^G$ は $\hat{j}_{\text{out}}^G$ と $\hat{j}_{\text{coll}}^G$ にほぼ近い値となっている。これは非凝縮性気体分子が蒸発・凝縮せず反射挙動が大部分であるという性質を、設定した分子間ポテンシャルがよく表しているという

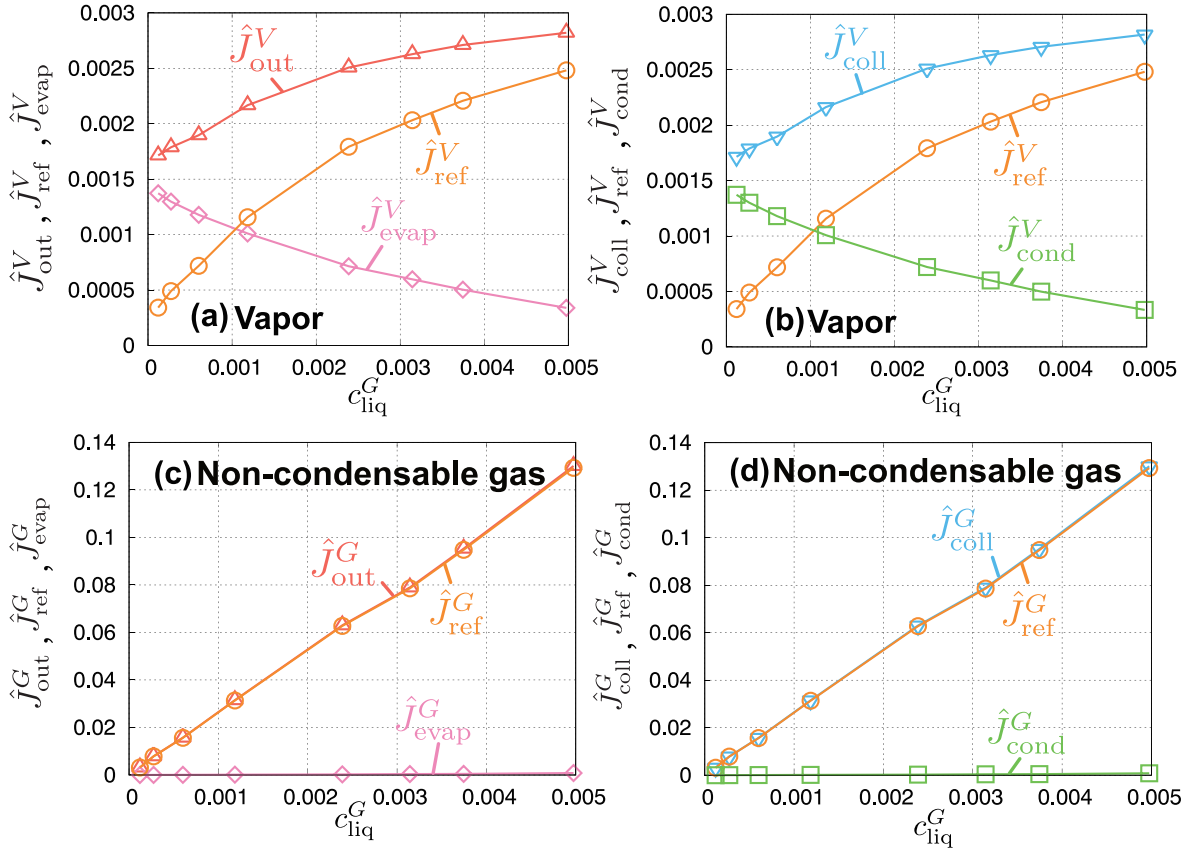


Figure 3.7 Molecular mass fluxes as a function of c_{liq}^G : (a) outgoing, evaporating, and reflecting vapor molecules; (b) colliding, condensing, and reflecting vapor molecules; (c) outgoing, evaporating, and reflecting non-condensable gas molecules; and (d) colliding, condensing, and reflecting non-condensable gas molecules.

ことを示している。

以上の分子の質量流束より式 (1.12) で計算した蒸気分子の蒸発係数 α_e^V と凝縮係数 α_c^V を図 3.8(a) に示す。式 (1.12) より平衡状態時には $\alpha_e^V = \alpha_c^V$ となる。図から本計算においても実際にそのようになっていることが確認できる。 c_{liq}^G が比較的小さいとき $\alpha_e^V = \alpha_c^V$ は 1 に値をとり、 c_{liq}^G の増加に伴い線形的に減少する。これは MD 法の結果 [43] と同じ傾向である。 c_{liq}^G が大きくなると α_e^V と α_c^V が低下して 0 に近づいていった。実験的研究においても、非凝縮性気体分子の存在が蒸気分子の蒸発・凝縮係数を低下させ値が 0 に近づくことが報告されている [47]。したがって、この結果は実験的研究とも整合している。また式 (1.22) で計算した非凝縮性気体分子の蒸発係数 α_e^G と凝縮係数 α_c^G を図 3.8(b) に示す。図より c_{liq}^G に関わらず $\alpha_e^G = \alpha_c^G = O(10^{-3})$ と小さい値を取る。これは

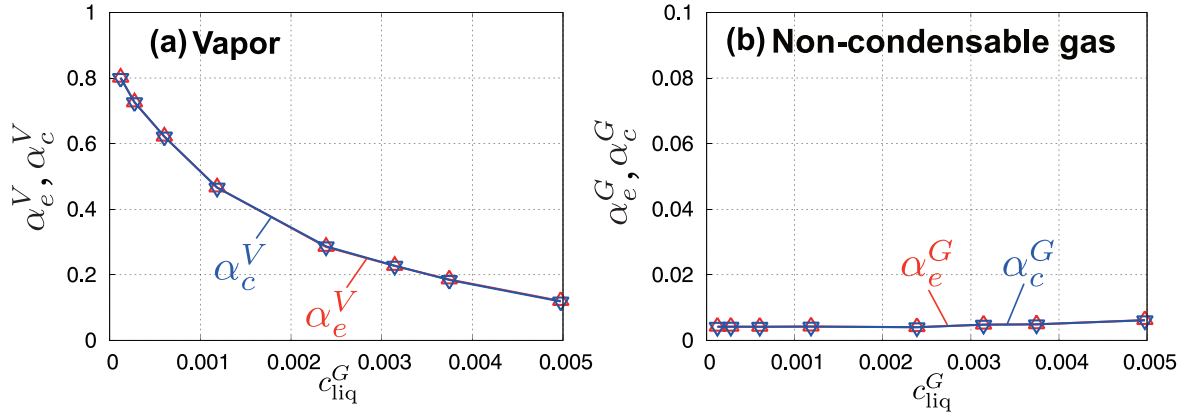


Figure 3.8 Evaporation coefficient, and condensation coefficient of vapor and non-condensable gas molecules as a function of c_{liq}^G : (a) evaporation and condensation coefficients of vapor molecules; (b) evaporation and condensation coefficients of non-condensable gas molecules. The evaporation and condensation coefficients of vapor molecules decrease with c_{liq}^G ; the coefficient values approach close to zero.

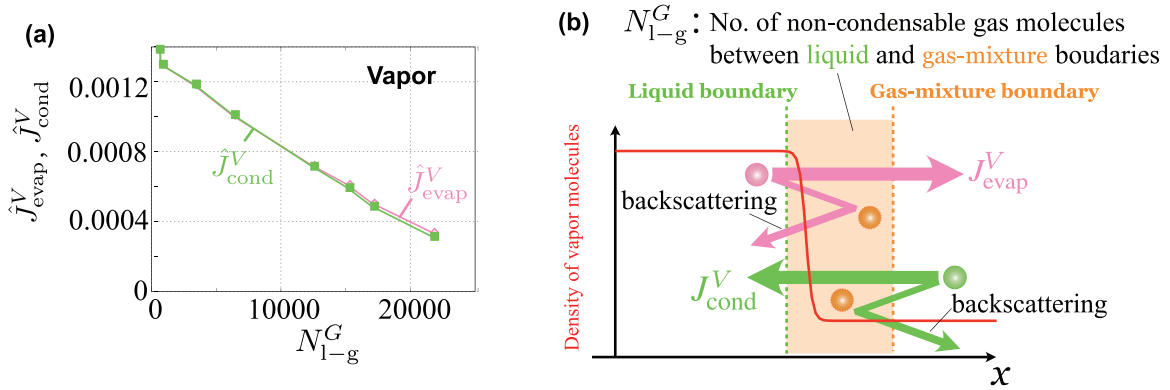


Figure 3.9 (a) Evaporating and condensing molecular mass fluxes as the function of N_{1-g}^G ; and (b) schematic of J_{evap}^V and J_{cond}^V . Due to the collision of molecules between the liquid and mixture gas boundaries, the backscattering for J_{evap}^V and J_{cond}^V increases.

蒸発・凝縮を起こさないという非凝縮性気体の性質を表しており、KBC として式 (1.21) で表される拡散反射条件が適用可能であることを示唆している。これもまた MD 法による結果 [43] と同じ傾向である。

このように c_{liq}^G が高いとき、つまり非凝縮性気体の分圧が高いときに蒸気分子の蒸発・凝縮係数は低下して 0 に近づいていった。この理由を以下のように考察する。図 3.9(a)

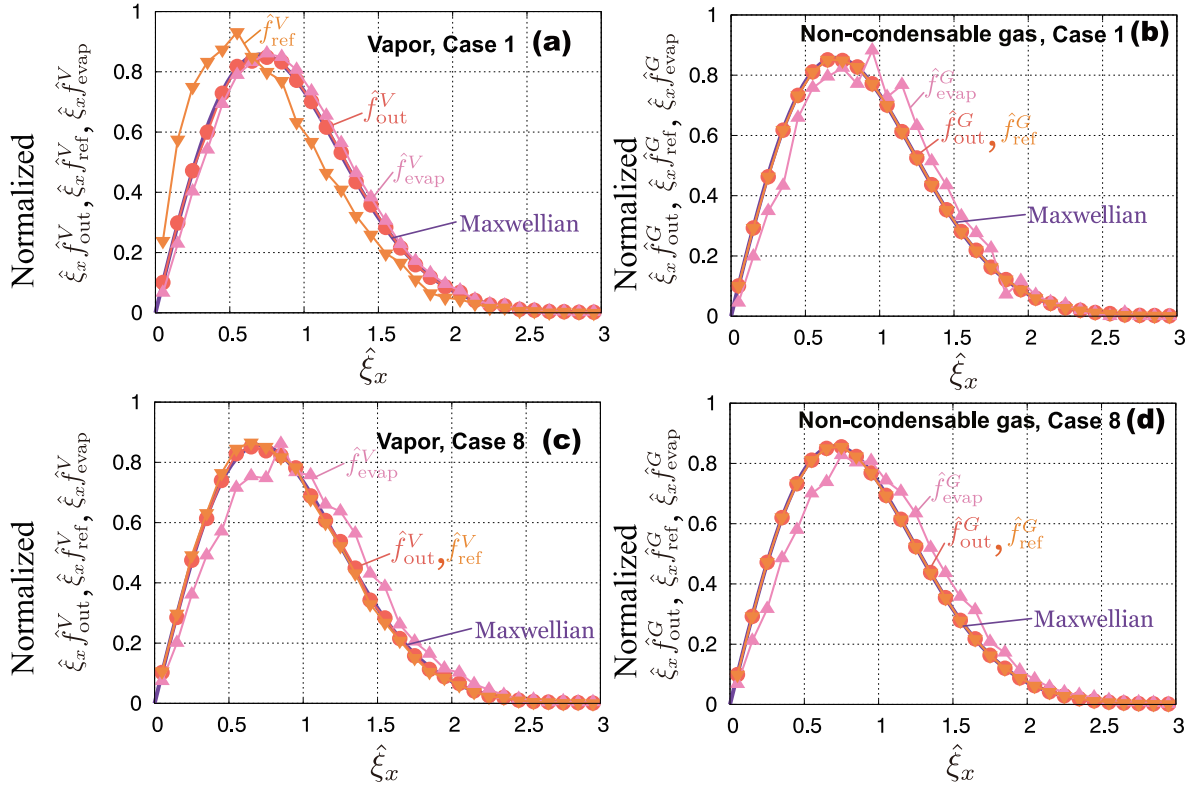


Figure 3.10 Molecular velocity distribution function normalized to unity at the gas-mixture boundary (the position to impose KBC): (a) vapor of Case 1; (b) non-condensable gas of Case 1; (c) vapor of Case 8; and (d) non-condensable gas of Case 8.

は液相境界と気相境界の間の領域 $[X_{lb}, X_{gb}]$ における非凝縮性気体分子のサンプル分子数 N_{l-g}^G と $\hat{J}_{evap}^V$ および $\hat{J}_{cond}^V$ の関係を示したものである。 N_{l-g}^G の増加に伴い $\hat{J}_{evap}^V$ と $\hat{J}_{cond}^V$ は線形的に減少している。Bird によると分子間の衝突頻度は数密度に比例する [62]。そのため N_{l-g}^G に比例して図 3.9(b) のように蒸発・凝縮分子が非凝縮性気体分子と衝突し、液相・気相にそれぞれ戻っていく。これが $\hat{J}_{evap}^V$ と $\hat{J}_{cond}^V$ が線形的に減少した理由だと考えられる。 N_{l-g}^G が大きくなる時、つまり非凝縮性気体の分圧が高いとき、反射して液相・気相にそれぞれ戻っていく挙動が支配的になり $\hat{J}_{evap}^V$ と $\hat{J}_{cond}^V$ が低下して蒸発・凝縮係数は低下して 0 に近づいていったものと考えられる。

3.3.3 分子の速度分布関数

次に高圧の非凝縮性気体が気液界面での蒸気分子の挙動に与える影響を調べる。気相境界 $x = X_{gb}$ において、 x 軸方向の無次元分子速度 $\hat{\xi}_x = \xi_x / \sqrt{2RT_L}$ の無次元速度分布関数

$\hat{f}^i = f^i \sigma^3 (2RT_L)^{3/2}$ を $\hat{f}_{\text{out}}^i$, $\hat{f}_{\text{evap}}^i$, $\hat{f}_{\text{ref}}^i$, ($i = (V, G)$) について取得した. これらは次の関係がある.

$$\hat{f}_{\text{out}}^i = \alpha_e^i \hat{f}_{\text{evap}}^i + (1 - \alpha_c^i) \hat{f}_{\text{ref}}^i. \quad (3.2)$$

図 3.10(a) と (b) に示す Case 1 の場合, $\hat{f}_{\text{out}}^V$ と $\hat{f}_{\text{out}}^G$ は液相温度 T_L の Maxwell 分布である. このことから系が平衡状態に達していることがわかる. 蒸気分子について $\hat{f}_{\text{evap}}^V$ と $\hat{f}_{\text{ref}}^V$ はわずかに Maxwell 分布から外れている. $\hat{f}_{\text{evap}}^V$ による分子の平均的な速さはわずかに速く, $\hat{f}_{\text{ref}}^V$ によるものがわずかに遅いことを意味している. これは MD 法による結果 [43] と同じ傾向である. 非凝縮性気体について $\hat{f}_{\text{ref}}^G$ は液相温度 T_L の Maxwell 分布であるが, $\hat{f}_{\text{evap}}^G$ は外れている. しかし図 3.8(b) に示すように $\alpha_e^G = \alpha_c^G = O(10^{-3})$ であり, $\hat{f}_{\text{evap}}^G$ は式 (3.2) の中で支配的ではない.

図 3.10(c) と (d) に示す Case 8 の非凝縮性気体が高圧の場合, $\hat{f}_{\text{out}}^V$, $\hat{f}_{\text{ref}}^V$ は液相温度 T_L の Maxwell 分布である. 一方 $\hat{f}_{\text{evap}}^V$ は Maxwell 分布から外れており, 図 3.10(b) に示す $\hat{f}_{\text{evap}}^G$ と形が似ている. このことから非凝縮性気体が高圧の場合, 蒸気分子は非凝縮性気体分子のように振る舞うことがわかった. また気液界面に接する方向の分子速度 (y 軸と z 軸方向) の速度分布関数も液相温度 T_L の Maxwell 分布であることを確認した.

3.3.4 気液界面における分子の反射挙動

最後に蒸気分子と非凝縮性気体分子の気液界面での反射挙動を調べるため, 気相境界と液相境界内の分子の反射位置と滞在時間を取得した. 図 3.11(a) に示すように気相境界と液相境界の間に最も液相境界に近づいた位置を反射位置とする. また反射分子が気相境界に入る時間を t_0 , 気相境界から出る時間を t_1 とすると滞在時間は $t_1 - t_0$ で定義される.

図 3.11(b) に Case 1 における分子の反射位置分布を示す. 赤い棒グラフは蒸気分子の反射分子数, 青い棒グラフは非凝縮性気体分子の反射分子数を表す. それぞれ棒グラフの面積の和は 1 になるように正規化されてる. 蒸気分子の反射位置は境界内で一様に分布しているのに対し, 非凝縮性気体分子の反射位置は密度遷移層の近くに多く分布している.

図 3.11(c) に Case 8 における分子の反射位置分布を示す. 蒸気分子と非凝縮性気体分子ともに気相境界近くで反射する分子が多くなっている. これは分子が気相境界に入射したあと, すぐに反射して気相側へ返っていくことを意味している. また蒸気分子と非凝縮性気体分子の反射位置分布は似ている. これは非凝縮性気体が高圧のとき蒸気分子は非凝縮性気体分子のように振る舞うことを示唆している.

図 3.11(d) と (e) に Case 1 と 8 における反射分子の数を無次元滞在時間で整理したものを示す. Case 1 (図 3.11(d)) では非凝縮性気体分子の滞在時間は蒸気分子のものより

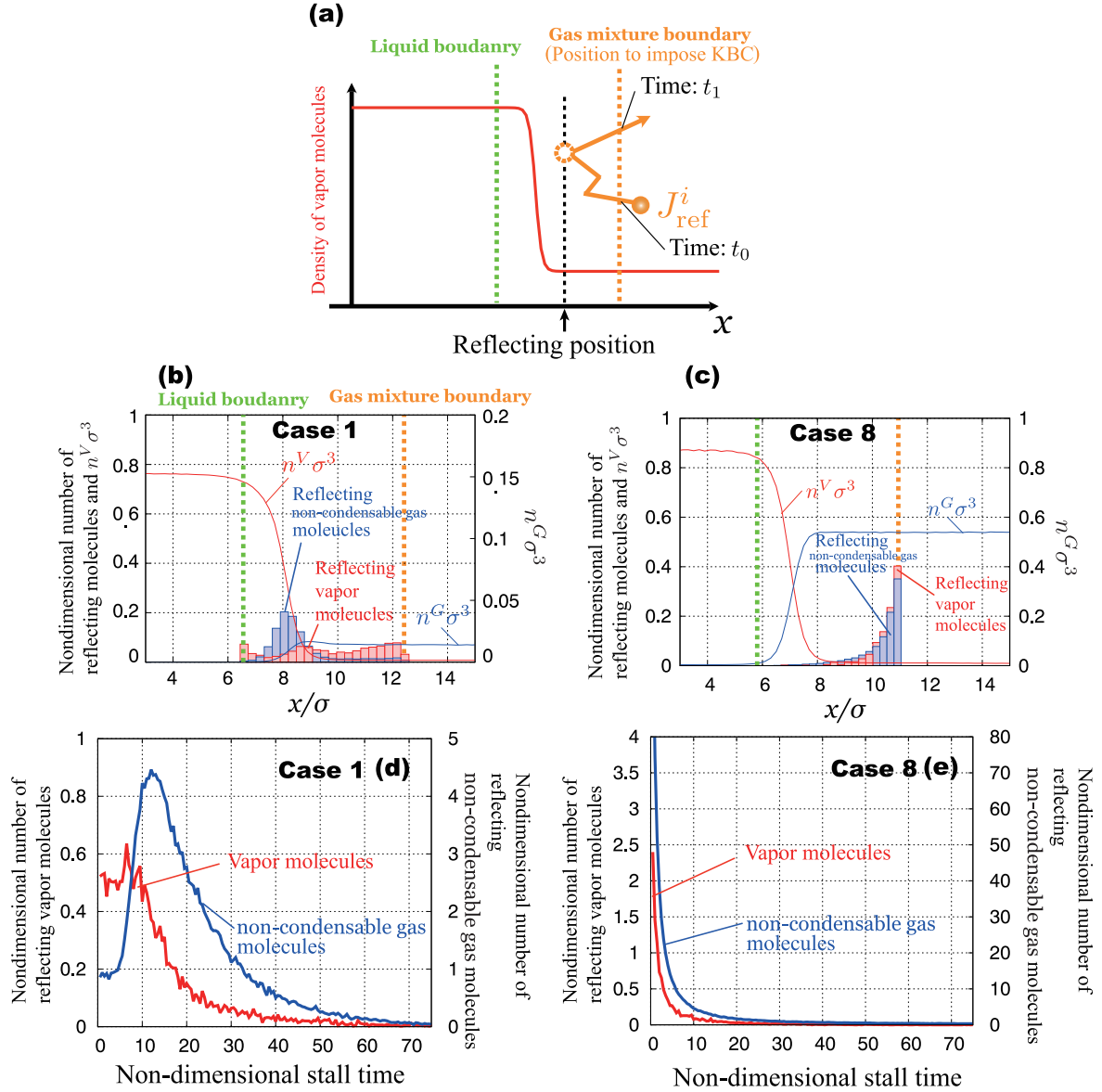


Figure 3.11 Non-dimensional number of reflecting molecules at the interface: (a) definition of reflect position of reflecting molecules between mixture gas and liquid boundaries; (b) non-dimensional number of reflecting molecules in Case 1; (c) non-dimensional number of reflecting molecules in Case 8; (d) non-dimensional stall time of reflecting for vapor and non-condensable gas molecules in Case 1; (e) non-dimensional stall time of reflecting vapor and non-condensable gas molecules in Case 8.

長いものが多い。これは非凝縮性気体分子が液相を構成する蒸気分子に引き寄せられるためと考えられる。一方、Case 8 (図 3.11(e)) では蒸気分子と非凝縮性気体分子はともに滞在時間が短い。これも上述の反射位置分布と同様に分子が気相境界に入射したあと、すぐに反射して気相側へ返っていくことを意味している。この結果も同様に非凝縮性気体が高压のとき蒸気分子は非凝縮性気体分子のように振る舞うことを示唆している。

3.4 結言

蒸気と非凝縮性気体からなる気液二相系の平衡状態について EVDSMC 法を用いて数値シミュレーションをおこなった。特に気液界面にける蒸気分子と非凝縮性気体分子の蒸発係数と凝縮係数を改良 interphase boundary 法を用いて取得した。シミュレーションの結果、非凝縮性気体の分圧が高くなるほど蒸気分子の蒸発・凝縮係数は低下して 0 に近づいていった。これは MD 法による計算の結果や実験的研究の結果と整合する。また非凝縮性気体分子の蒸発・凝縮係数は非凝縮性気体の分圧に関わらず 0 に近い値だった。これは本ポテンシャル設定が非凝縮性気体の蒸発・凝縮しないという性質をよく表している。

蒸発・凝縮係数がこれらの値を取る理由を検討するため気液界面における分子の速度分布関数や反射位置・滞在時間などの挙動を取得した。非凝縮性気体の分圧が高くないとき蒸気分子と非凝縮性気体分子は別々の挙動を示した。すなわち、蒸気分子は蒸発・凝縮を示す挙動が観察され、非凝縮性気体分子は反射を示す挙動が観察された。非凝縮性気体の分圧が高いときは蒸気分子は非凝縮性気体分子に似た挙動を示すことが観察された。すなわち、蒸気分子は気液界面において反射挙動が支配的となることがわかった。したがって蒸発係数・凝縮係数は低下して 0 に近づいていったものと考えられる。この平衡状態の系は非凝縮性気体分子が多く含まれる点において気泡崩壊の最終段階における気泡内部の気体の状態に似ていると考えられる。しかし気泡の崩壊の最終段階は界面に向かう質量流束がある非平衡状態である。次章では二液膜問題として知られる設定により定常な非平衡状態を作成して非凝縮性気体分子が蒸気分子の蒸発・凝縮係数に与える影響を検討する。

第 4 章

二液膜問題

4.1 緒言

前章では気液平衡状態において、界面の非凝縮性気体量が多くなるほど蒸発・凝縮係数が低下することが分かった。本章では二液膜問題（two-surface problem）として知られる問題設定を用いて、非凝縮性気体を含む蒸気の非平衡な定常流れがある際に蒸発・凝縮係数がどのような値を持つかについて調べる。図 4.1 に二液膜問題の模式図を示す。左側に高温液相 ($T_L = T_L^{\text{high}}$) 右側に低温液相 ($T_L = T_L^{\text{low}}$) が配置されている。高温液相側で正味の蒸発、低温液相側で正味の凝縮が発生する。このため高温液相側から低温液相側へ向かって流れが起こる。この系において逆温度勾配（inverted temperature gradient）という現象が起こることが知られている。これは気相中で高温液相側から低温液相側に向かって温度が上昇していく通常とは逆の現象である。この現象は古くから Boltzmann 方程式によって研究されてきた [39, 69–72]。これらの研究においては蒸気分子に完全凝縮条件 ($\alpha_e^V = \alpha_c^V = 1$)、非凝縮性気体分子に拡散反射条件 ($\alpha_e^G = \alpha_c^G = 0$) が用いられている。文献 [19] によると、以下の理由でこの現象が起こる。

正味の蒸発が起こるとき、液相に接する蒸気の温度は液相温度より低くなる。一方、正味の凝縮が起こるとき、液相に接する蒸気の温度は液相温度より高くなる。正味の蒸発によって低下した蒸気の温度が、正味の凝縮によって上昇した蒸気の温度より低くなる時逆温度勾配現象が起こる。

ここで、正味の蒸発によって温度が低下する理由は次のように説明される。KBC（式 (1.8)）により、蒸発面において気相へ向かう分子 ($\xi_x > 0$) の速度分布関数 f_{out}^V の幅はおよそ $\sqrt{RT_L^{\text{high}}}$ である。また、蒸気の流れがあるときその蒸気は速度 $v_x (> 0)$ を持つ。したがって、気相中の蒸気の温度を T^V とすると分子の速度分布関数 f^V は v_x を中心と

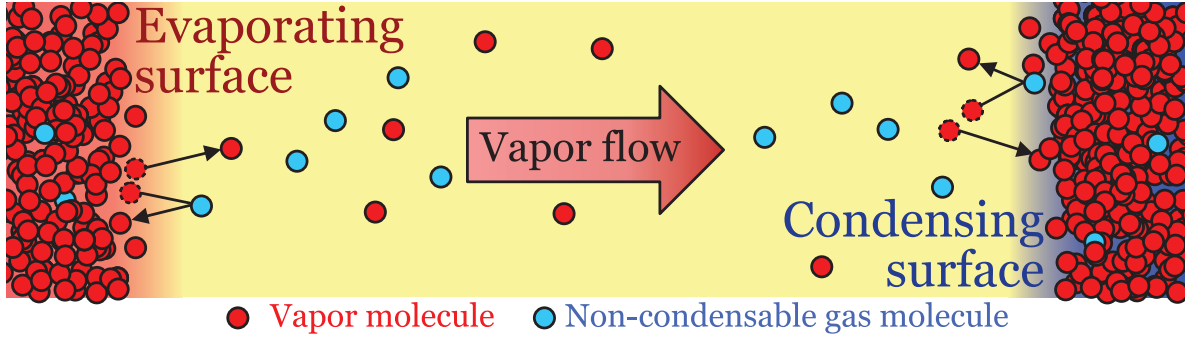


Figure 4.1 Schematic of the two-surface problem.

しておよそ $\sqrt{RT^V}$ の幅を持っている．質量，運動量，エネルギーの保存より，蒸発面と気相中で分子の速度分布関数の幅はほぼ等しい．これによって，気相中で速度 v_x をもつ蒸気分子の速度分布関数 f^V の幅に v_x を足したものは，蒸発面において気相へ向かう分子の速度分布関数 f_{out}^V の幅にほぼ等しい．式で表すと

$$\sqrt{RT_L^{\text{high}}} \simeq \sqrt{RT^V} + v_x \quad (4.1)$$

となる．これは $T^V < T_L^{\text{high}}$ を意味しており，気相中の温度の低下を表している．以上が文献 [19] の説明である．MD 法によってもこの現象は調べられており [73, 74]，近年では Tokunaga と Tsuruta によって，凝縮面に接する蒸気温度の上昇は凝縮面で反射する分子によって引き起こされていると報告されている [75]．つまり凝縮面に入射する分子は液相になじまず，反射してエネルギーを気相に戻す．その結果，凝縮面に接する蒸気の温度が上昇する．本章ではこの二液膜問題を用いた定常な非平衡系において，非凝縮性気体分子が蒸気分子の蒸発・凝縮係数に与える影響を調べる．次節において，Enskog–Vlasov 方程式によるシミュレーション方法を説明する．

4.2 シミュレーション方法

4.2.1 シミュレーション系と計算ケース

図 4.2 にシミュレーション系を示す．系は空間的に一次元である．中央に高温液膜 ($T_L = T_L^{\text{high}}$)，左右に低温液膜 ($T_L = T_L^{\text{low}}$) を配置する．系の長さは 100σ で左右対称である．周期境界条件を $x = \pm 50\sigma$ に設定する．高温液膜で正味の蒸発が起き，低温液膜で正味の凝縮が起きる．これら正味の蒸発・凝縮によって蒸気の流れが発生する．気相には非凝縮性気体を含んでいる．

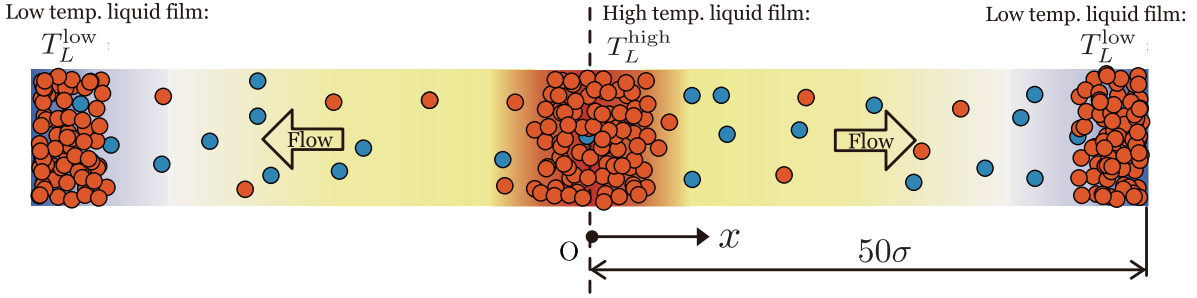


Figure 4.2 Present simulation system. A high-temperature liquid film is at the center, a low-temperature liquid film is on each side of the system, and vapor flows from the former to the latter. The system contains non-condensable gas molecules, and periodic boundary conditions are assumed on both sides of the system.

この系を作るための手順を次に示す.

1. 最初に気相境界と液相境界の位置を決めるため, 異なった 3 つの温度 $T^V(x) = 0.60T_{\text{cri}}^V, 0.64T_{\text{cri}}^V, 0.68T_{\text{cri}}^V$ の蒸気単成分の平衡状態の計算を行う. 系の中央と左右に液膜を配置する. 平衡状態になったのち 10–90 thickness 方程式 (式 (1.14)) を用いて, 密度遷移層の厚さ δ と中心位置 X_m^+ , X_m^- を得る. ここで, X_m^+ は液膜の右側で X_m^- は左側に位置する. なお X_m^- を求める場合, 式 (1.14) の右辺第二項の符号は負となる. これらの厚さと中心位置により気相境界と液相境界の位置を決める. 例えば右側の低温液膜の場合, 気相境界は $X_{\text{gb}}^- = X_m^- - 3\delta$ となり, 液相境界は $X_{\text{lb}}^- = X_m^- + \delta$ となる.
2. 次に $T^V(x) = 0.60T_{\text{cri}}^V$ の平衡状態から左右の液膜温度を $T_L^{\text{low}} = 0.60T_{\text{cri}}^V$ に固定したまま, 中央の液膜温度を $T_L^{\text{high}} = 0.64T_{\text{cri}}^V$ または $0.68T_{\text{cri}}^V$ に変化させて蒸気単成分の非平衡系をつくる. 温度の制御には velocity scaling 法 [68] を用いる.
3. そして表 4.1 に示す計算ケースにしたがって非凝縮性気体サンプル分子を気相領域に加え, 十分な時間が経過した後に定常な系が実現する. なお, 表 4.1 には平衡状態の計算ケースも含めている.

系を定常にするため shift 法 [24, 73] を用いる. 高温液膜側から低温液膜側に流れる分子によって高温液膜が細くなり, 低温液膜が太くなるので系が非定常となる. この shift 法は, 対象とする領域 (例えば系の右半分) の左半分と右半分の分子数を等しくすることによって系を定常とする操作である. この操作は領域内の全ての分子に Δx_s を足して分子数を等しくする. 領域の右側から出た分子は左側に速度を保ったまま挿入する. 例とし

て系の右半分 $[0\sigma, 50\sigma]$ の領域に着目する．この領域の左半分 $[0\sigma, 25\sigma]$ にあるサンプル分子数を N_L ，右半分 $[25\sigma, 50\sigma]$ にあるサンプル分子数を N_R とする．領域 $[0\sigma, 50\sigma]$ にある全ての分子の位置に次の式により得られる距離 Δx_s を足して移動させる．

$$(N_R - N_L)/2 = n_{\text{liq}} S \Delta x_s, \quad (4.2)$$

ここで n_{liq} は高温液相と低温液相の平均数密度， S は系の断面積（付録 B）である． $x = 50\sigma$ からでた分子は $x - 50\sigma$ とすることで $x = 0\sigma$ から速度を保ったまま挿入する． N_R と N_L が近い値になるようにシミュレーション中に確認する．同様の操作を系の左半分 $[-50\sigma, 0\sigma]$ にも行う．

4.2.2 平衡状態の特性

ここで平衡状態の系（Case 1 から 8）の特性を調べる．系を特徴づける代表的な数値を表 4.2 にまとめる． $n_{\text{liq}}^V \sigma^3$ は蒸気成分の無次元液相密度， $n_{\text{vap}}^V \sigma^3$ は蒸気成分の無次元気相密度， $n_{\text{liq}}^G \sigma^3$ は非凝縮性気体成分の無次元液相密度， $n_{\text{gas}}^G \sigma^3$ は非凝縮性気体成分の無次元気相密度である．さらに c_{vap}^V は気相の蒸気成分の濃度で $c_{\text{vap}}^V = n_{\text{vap}}^V / (n_{\text{vap}}^V + n_{\text{gas}}^G)$ で計算される．圧縮因子である Z は理想気体からのずれを表し次の式で定義される．

$$Z = p / n_{\text{vap}}^V k_B T, \quad (4.3)$$

ここで $p(n, T, c^V)$ は式 (2.10) で表される． Z を計算するため温度 $T = 0.60 T_{\text{cri}}^V$ で指定された気相の全圧 $p(n = n_{\text{vap}}^V + n_{\text{gas}}^G, T = 0.60 T_{\text{cri}}^V, c^V = c_{\text{vap}}^V)$ を用いる． λ^{VV} と λ^{VG} は蒸気分子（または非凝縮性気体分子）の平均自由行程で蒸気分子と非凝縮性気体分子に対するものであり次の式で表される．

$$\lambda^{VV} / \sigma = 1 / (\sqrt{2} \pi n_{\text{vap}}^V \sigma^3), \lambda^{VG} / \sigma = 1 / (\sqrt{2} \pi n_{\text{gas}}^G \sigma^3). \quad (4.4)$$

ケース番号が大きくなる，つまり非凝縮性気体分子の数が多くなると c_{vap}^V は減少した．しかし Z は全てのケースでほぼ 1 であり，混合気体は理想気体に近いことが確認できた．また n_{vap}^V がほぼ一定なため λ^{VV} はあまり変化しないが λ^{VG} は非凝縮性気体量に応じて減少した．次節では非平衡系の計算結果について巨視量場から検討していく．

Table 4.1 Simulation cases. $T_L^{\text{high}}/T_{\text{cri}}^V$ and $T_L^{\text{low}}/T_{\text{cri}}^V$ are the reduced temperatures of the high- and low-temperature liquid films, respectively; N^V is the total number of sample vapor molecules in the system, and N^G is the total number of sample non-condensable gas molecules in the system.

Case no.	$T_L^{\text{high}}/T_{\text{cri}}^V$	$T_L^{\text{low}}/T_{\text{cri}}^V$	N^V	N^G
1	0.60	0.60	2,500,000	0
2	0.60	0.60	2,500,000	5,000
3	0.60	0.60	2,500,000	15,000
4	0.60	0.60	2,500,000	25,000
5	0.60	0.60	2,500,000	50,000
6	0.60	0.60	2,500,000	100,000
7	0.60	0.60	2,500,000	150,000
8	0.60	0.60	2,500,000	250,000
9	0.64	0.60	2,500,000	0
10	0.64	0.60	2,500,000	5,000
11	0.64	0.60	2,500,000	15,000
12	0.64	0.60	2,500,000	25,000
13	0.64	0.60	2,500,000	50,000
14	0.64	0.60	2,500,000	100,000
15	0.64	0.60	2,500,000	150,000
16	0.64	0.60	2,500,000	250,000
17	0.68	0.60	2,500,000	0
18	0.68	0.60	2,500,000	5,000
19	0.68	0.60	2,500,000	15,000
20	0.68	0.60	2,500,000	25,000
21	0.68	0.60	2,500,000	50,000
22	0.68	0.60	2,500,000	100,000
23	0.68	0.60	2,500,000	150,000
24	0.68	0.60	2,500,000	250,000

Table 4.2 Vapor-gas/liquid coexistence data of Cases 1-8 (equilibrium simulations).

Case no.	$n_{\text{liq}}^V \sigma^3$	$n_{\text{vap}}^V \sigma^3$	$n_{\text{liq}}^G \sigma^3$	$n_{\text{gas}}^G \sigma^3$	c_{vap}^V	Z	λ^{VV}/σ	λ^{VG}/σ
1	0.791	0.00497	0.00000	0.00000	1.00	0.96	45.3	-
2	0.792	0.00498	0.00000	0.00072	0.87	0.97	45.2	310.6
3	0.791	0.00500	0.00001	0.00211	0.70	0.97	45.1	106.5
4	0.791	0.00501	0.00002	0.00355	0.59	0.98	45.0	63.4
5	0.792	0.00506	0.00003	0.00708	0.42	0.99	44.5	31.8
6	0.792	0.00514	0.00004	0.01420	0.27	1.00	43.8	15.8
7	0.793	0.00522	0.00009	0.02141	0.20	1.01	43.0	10.5
8	0.794	0.00540	0.00016	0.03557	0.13	1.04	41.8	6.3

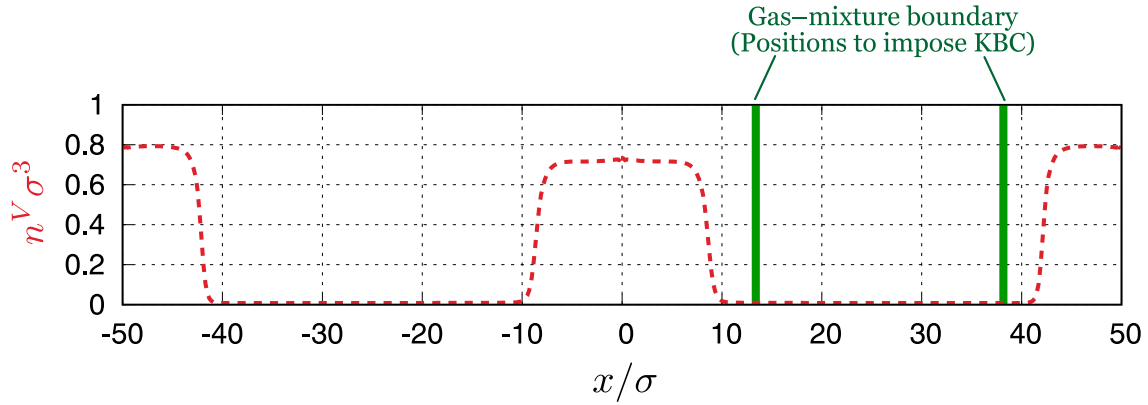


Figure 4.3 Simulation result of Case 17 (pure vapor). The red dotted line represents the non-dimensional number density distribution in the overall system.

4.3 結果と考察

4.3.1 巨視量場

EVDSMC 法によるシミュレーションの結果として得られた巨視量場を示す。図 4.3 は蒸気単成分系（Case 17）における全体の密度分布を示している。系の中央に高温液相、左右に低温液相が形成されている。また 2 つの緑の実線は気相境界を示しており、KBC を課す位置と考えられている。したがって、これらの内側の領域は Boltzmann 方程式で解くことができる。系が対称なので、以降では右半分の領域の巨視量場を示す。

図 4.4 に巨視量場を示す。破線が純粋蒸気（Case 17）、赤の実線が蒸気（Case 21）で

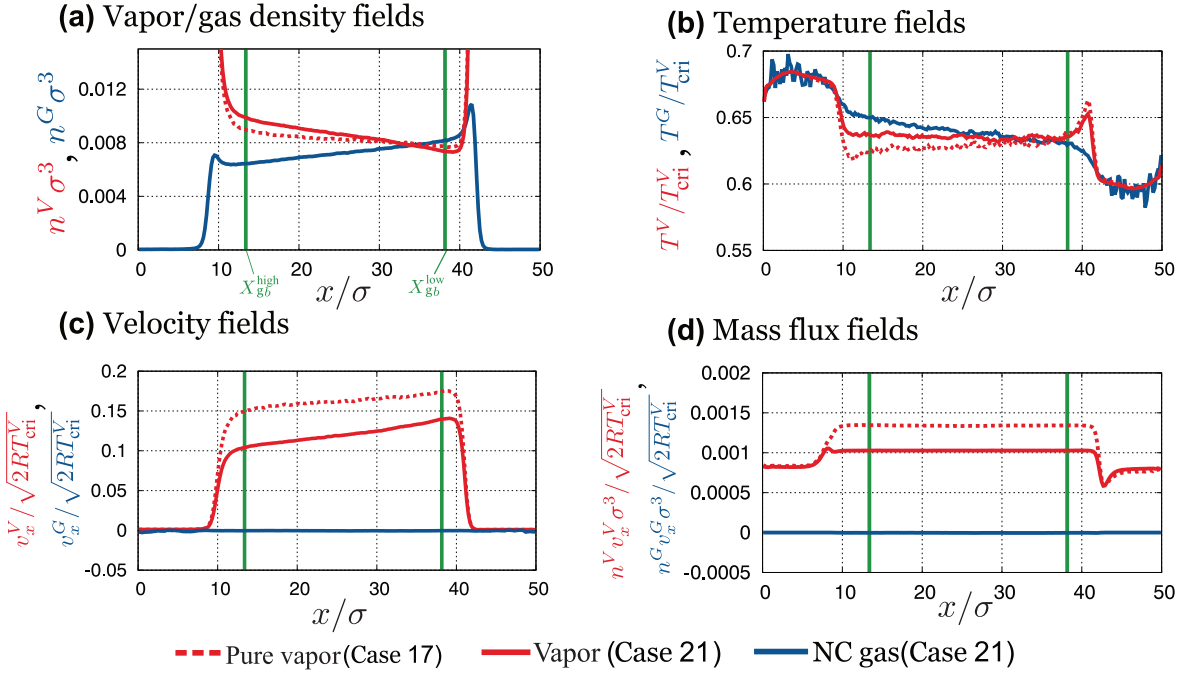


Figure 4.4 Flow-field macroscopic quantities. The red and blue solid lines represent the Case 21 (gas mixture) vapor and non-condensable gas components, respectively: (a) non-dimensional number density fields (vapor/gas region), $n^V \sigma^3$ and $n^G \sigma^3$; (b) non-dimensional temperature fields, T^V/T_{cri}^V and T^G/T_{cri}^G ; (c) non-dimensional velocity fields, $v_x^V/\sqrt{2RT_{cri}^V}$ and $v_x^G/\sqrt{2RT_{cri}^V}$; (d) non-dimensional mass flux fields, $n^V v_x^V \sigma^3/\sqrt{2RT_{cri}^V}$ and $n^G v_x^G \sigma^3/\sqrt{2RT_{cri}^V}$.

青の実線が非凝縮性気体 (Case 21) である。図 4.4(a) は密度場を示している。純粋蒸気と蒸気は高温液相から低温液相に向かって密度が低下し膨張している。一方、非凝縮性気体は密度が増加し圧縮されている。これは、高温液相から低温液相に向かう蒸気によって非凝縮性気体分子が押されていることを示している。この傾向は Boltzmann 方程式を用いた以前の研究にも見られる [39, 71, 72]。

図 4.4(b) に温度場を示す。純粋蒸気の場合、高温液相から低温液相に向かって温度が上昇している。これは 4.1 節で述べた二液膜問題に特有の現象の逆温度勾配である。非凝縮性気体を添加した場合、逆温度の勾配が弱まっている。これは非凝縮性気体分子によって界面での蒸発・凝縮が弱まった結果と考えられる。

図 4.4(c) と (d) にそれぞれ速度場と質量流束場を示す。蒸気成分の速度は純粋蒸気の場合に比べて非凝縮性気体を含んだ場合に低下している。この傾向は Boltzmann 方程式を用いた以前の研究と一致している [39, 71, 72]。また質量流束は気相境界の内側で空間的

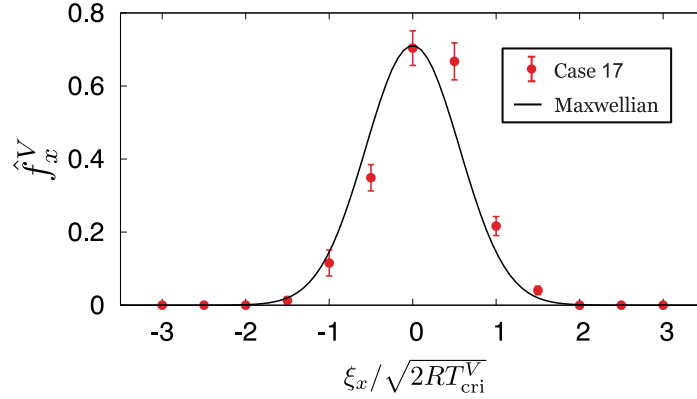


Figure 4.5 VDF normal to the interface at $x = 25.1\sigma$ in Case 17 (pure-vapor, largest temperature difference). The VDF was averaged by 20 samples. The error bar indicates the standard deviation. The VDF deviates from the Maxwellian specified with the temperature at that position without the velocity.

に一樣である．これより質量の保存則によって系が定常状態に達したことが確認できた．また非凝縮性気体の速度場は一樣に $v_x(x) = 0$ で完全に静止している．これは Aoki らと Takata らによると次のように説明される [39, 76]．(i) 非凝縮性気体分子は蒸発・凝縮しないので，界面での質量流束は $mn^G v_x^G = 0$ である．(ii) 定常状態では質量の保存則より $mn^G v_x^G$ が空間的に一樣である．これらふたつの条件より系全体で $n^G v_x^G = 0$ ($v_x^G = 0$) となる．これらの結果より EVDSMC 法による結果は先行研究の結果と整合していることを確認できた．

ここで本シミュレーション設定のサンプル分子数で速度分布関数の非平衡性が解像できているかを確認する．図 4.5 の赤い円は Case 17（純粋蒸気かつ液膜温度差が最大のケース）における面積が 1 に正規化された界面垂直方向（ x 軸方向）の速度分布関数 $\hat{f}_x^V(\xi_x)$ を表す．速度分布関数は 20 サンプルの平均値で，エラーバーは標準偏差を表している．セル $\mathbf{m}$ の $\hat{f}_x^V(\xi_x)$ は次式で定義される．

$$\hat{f}_x^V = \frac{1}{(\mathcal{W}N_{\mathbf{m}}^V \Delta\xi_x)} \int_{V_{\mathbf{m}}} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{\xi_x - \Delta\xi_x/2}^{\xi_x + \Delta\xi_x/2} f^V d\xi_x d\xi_y d\xi_z dV_{\mathbf{m}}, \quad (4.5)$$

ここで $\Delta\xi_x$ は速度空間を ξ_x 軸方向に分割したときのセルの幅で，図 4.5 においては $\Delta\xi_x = 0.5\sqrt{2RT_{\text{cri}}^V}$ に設定した．また，図中の実線は $x = 25.1\sigma$ における温度 T^V の静止 Maxwell 分布を表しており， $\sqrt{T_{\text{cri}}^V/(\pi T^V)} \exp(-\xi_x^2 T_{\text{cri}}^V/T^V)$ で定義される．図より，速度分布関数は静止 Maxwell 分布から流れの方向（ x 軸方向）にずれており非平衡性が確認できる．したがって，本サンプル分子数で非平衡状態の速度分布関数を解像できている

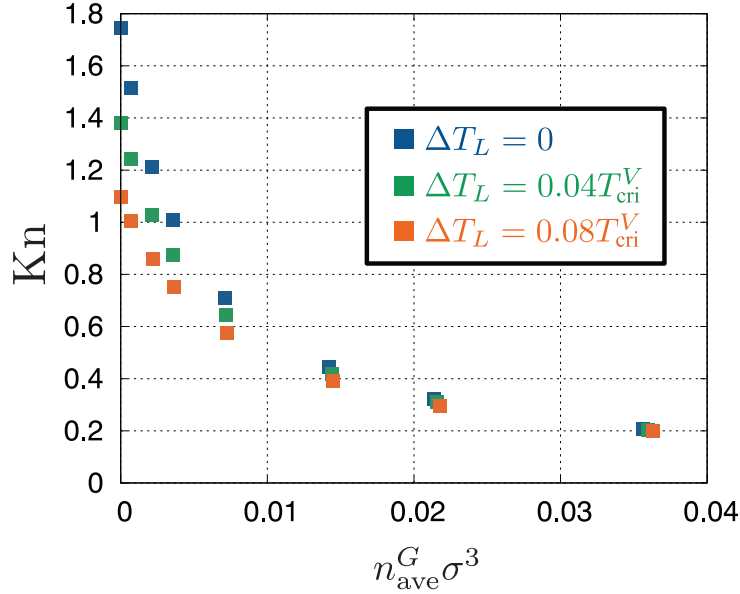


Figure 4.6 Knudsen number for all simulations as functions of average non-condensable gas number density in gas phase, n_{ave}^G . When the average non-condensable number density increased, the Knudsen number decreased due to the decrease in the mean free path in the gas region.

と考えられる。

4.3.2 蒸気特性

全ての計算ケースによる蒸気特性を図 4.6, 図 4.7, および図 4.8 に示す。結果を整理するため気相中の非凝縮性気体の平均数密度 n_{ave}^G , および液膜温度差 $\Delta T_L = T_L^{\text{high}} - T_L^{\text{low}}$ を導入する。図 4.6 に気相中の Knudsen 数を示す。ここで Knudsen 数は

$$\text{Kn} = \frac{\lambda}{L} = \frac{1/[\sqrt{2}\pi\sigma^2(n_{\text{ave}}^V + n_{\text{ave}}^G)]}{X_{\text{gb}}^{\text{low}} - X_{\text{gb}}^{\text{high}}} \quad (4.6)$$

で計算される。ここで n_{ave}^V は蒸気分子の平均数密度, $X_{\text{gb}}^{\text{low}}$ は低温液膜側の気相境界, $X_{\text{gb}}^{\text{high}}$ は高温液膜側の気相境界である。なお $X_{\text{gb}}^{\text{low}}$ と $X_{\text{gb}}^{\text{high}}$ は KBC を課す位置である。 $L = X_{\text{gb}}^{\text{low}} - X_{\text{gb}}^{\text{high}}$ は気相領域の系の大きさである。 λ は平均自由行程である。図に示されるように $n_{\text{ave}}^G \sigma^3$ が大きくなると Kn は小さくなる。これは λ が短くなるためである。

図 4.7 に蒸気成分の無次元質量流束 $n^V v_x^V \sigma^3 / \sqrt{2RT_{\text{cri}}^V}$ を示す。この無次元質量流束は気液界面の蒸発・凝縮によるものである。次の二つの傾向が特徴的である。(i) ΔT_L が大きいほど $n^V v_x^V \sigma^3 / \sqrt{2RT_{\text{cri}}^V}$ が大きい。(ii) $n_{\text{ave}}^G \sigma^3$ が大きくなると $n^V v_x^V \sigma^3 / \sqrt{2RT_{\text{cri}}^V}$

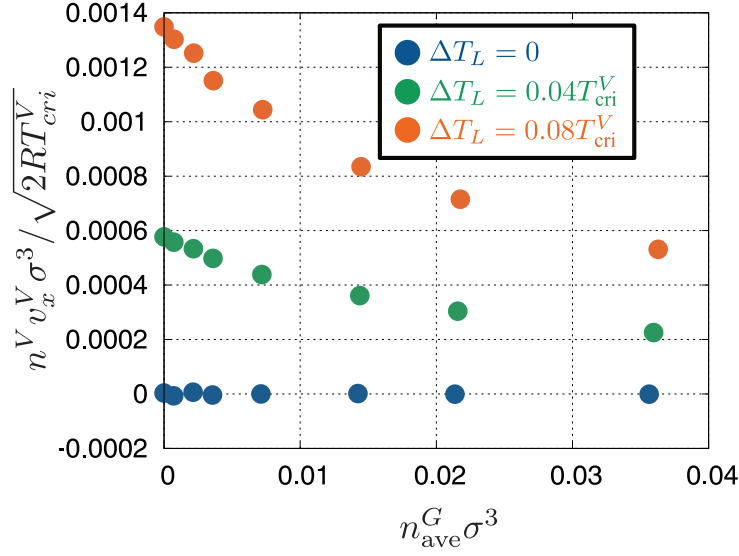


Figure 4.7 Vapor mass flux for all simulations as functions of average non-condensable number density in gas phase, n_{ave}^G . It can be confirmed that the liquid temperature difference causes the mass flux as a result of evaporation/condensation in the gas phase, and the presence of non-condensable gas molecules decreases the mass flux.

が低下する．これらより，液膜温度差により質量流束が発生していること，および非凝縮性気体分子の存在により質量流束の値が低下していることを確認できた．

図 4.8 に気相中の無次元温度勾配 $-\Delta \hat{T}_L / \hat{L}$ を示す．これは $x = X_{gb}^{high}$ の蒸発界面での温度 $T^V(X_{gb}^{high})$ と $x = X_{gb}^{low}$ の凝縮界面での温度 $T^V(X_{gb}^{low})$ を用いて次式で定義される．

$$-\frac{\Delta \hat{T}}{\hat{L}} = \frac{[T^V(X_{gb}^{high}) - T^V(X_{gb}^{low})]\sigma}{\Delta TL} = \frac{[T^V(X_{gb}^{high}) - T^V(X_{gb}^{low})]\sigma}{(T_L^{high} - T_L^{low})(X_{gb}^{low} - X_{gb}^{high})}. \quad (4.7)$$

図より n_{ave}^V が小さく Knudsen 数が高い場合，逆温度勾配が気相中で確認される．しかし $n_{ave}^G \sigma^3$ がおよそ 0.01 を超えたあたりで順温度勾配となる．これは非凝縮性気体の存在により蒸発・凝縮が弱まったためと考えられる（図 4.7）．

4.3.3 分子の質量流束と蒸発・凝縮係数

ここからは改良 interphase boundary 法によって得られる分子の質量流束，およびこれらから計算される蒸発・凝縮係数を示す．ここでは凝縮面に着目しており，液相温度 $T_L = 0.60T_{cri}^V$ である．値を整理するパラメータとして気液界面の非凝縮性気体量を表す $\hat{n}^{G/V*}$ を導入する．気相境界位置 $x = X_{gb}^{low}$ での非凝縮性気体量と蒸気量の比を表す

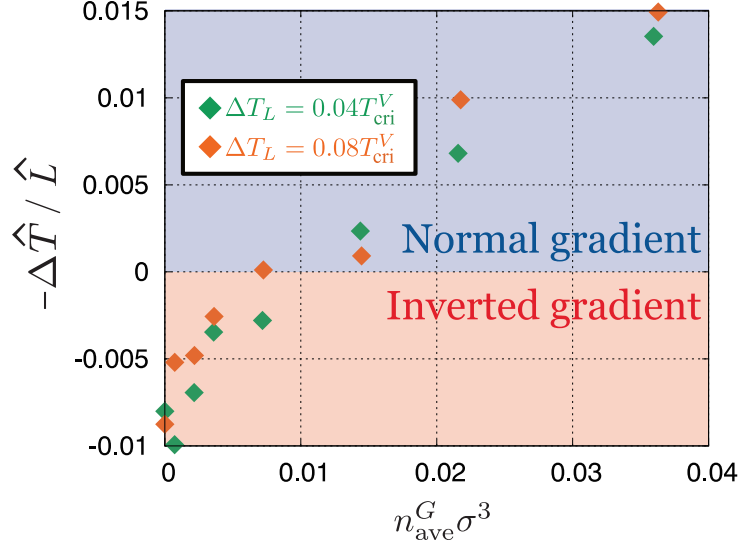


Figure 4.8 Temperature gradient for all simulations as functions of average non-condensable gas number density in gas phase, n_{ave}^G . For small $n_{\text{ave}}^G \sigma^3$, i.e., large Knudsen number cases, an inverted temperature gradient was observed in the gas phase. However, when $n_{\text{ave}}^G \sigma^3$ exceeded approximately 0.01, the temperature gradient became normal because the evaporation and condensation were weakened by the presence of non-condensable molecules.

$\hat{n}^{G/V*}$ は次の式で定義される.

$$\hat{n}^{G/V*} = n^G / n_p^{V*} (T_L = T_L^{\text{low}}), \quad T_L^{\text{low}} = 0.60T_{\text{cri}}^V, \quad (4.8)$$

ここで n_p^{V*} は非凝縮性気体が無い状態での飽和蒸気数密度を表す. 図 4.9 に無次元の飽和蒸気数密度 $n^{V*} \sigma^3$ と $\hat{n}^{G/V*}$ の関係を示す. この $n^{V*} \sigma^3$ は式 (1.11) に示される J_{out}^{V*} の算出に必要である. 図より, $n^{V*} \sigma^3$ は $\hat{n}^{G/V*}$ に対して線形的に増加しており次の式を当てはめることができる.

$$n^{V*} \sigma^3 = 0.0000591 \hat{n}^{G/V*} + 0.00497, \quad \mathcal{R}^2 = 0.999, \quad (4.9)$$

ここで $\mathcal{R}^2$ は決定係数である. 飽和蒸気数密度の増加は非凝縮性気体分子の液相への溶解によって引き起こされたと考えられる.

図 4.10 に凝縮面における分子の質量流束の模式図を示す. 前述したように凝縮面の温度を $T_L^{\text{low}} = 0.60T_{\text{cri}}^V$ に固定して, 蒸発面の温度を $T_L^{\text{high}} = 0.60T_{\text{cri}}^V$, $0.64T_{\text{cri}}^V$, および $0.68T_{\text{cri}}^V$ に設定する. $T_L^{\text{high}} = 0.60T_{\text{cri}}^V$ の平衡状態を除き J_{coll}^V および J_{cond}^V は流れと同じ方向である. 一方, J_{evap}^V は反対の向きである. このような状況で J_{evap}^V , J_{coll}^V , および J_{cond}^V を見ていく.

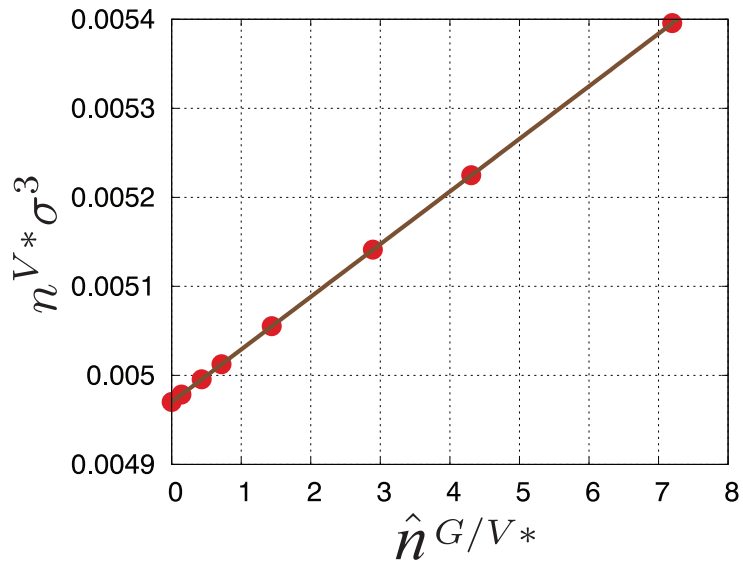


Figure 4.9 Non-dimensional saturated vapor number density, $n^{V*} \sigma^3$.

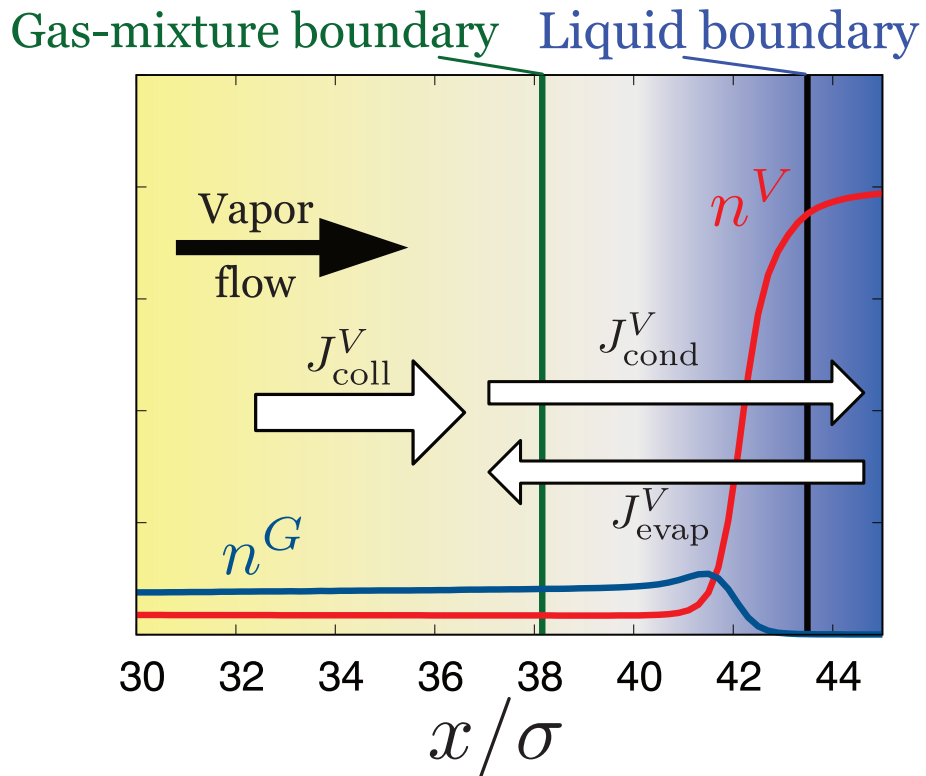


Figure 4.10 Schematic relationship between vapor flow and molecular mass fluxes, J_{coll}^V , J_{cond}^V , and J_{evap}^V

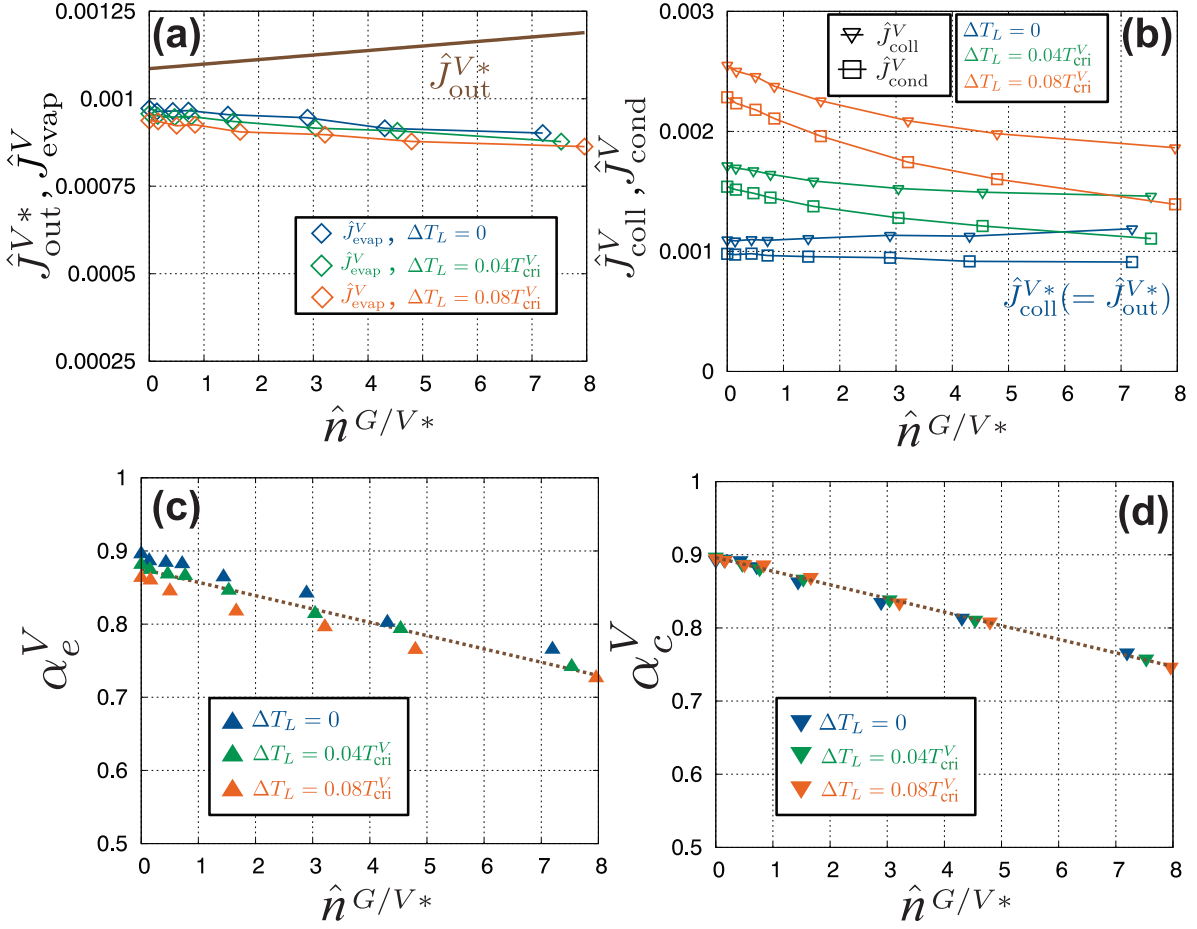


Figure 4.11 Molecular mass fluxes at condensing interface ($T_L^{\text{low}} = 0.60T_{\text{cri}}^V$) and evaporation, α_e^V , and condensation, α_c^V coefficients organized by $\hat{n}^{G/V*}$ under non-equilibrium (including equilibrium) conditions: (a) $\hat{J}_{out}^{V*}$ and $\hat{J}_{evap}^V$; (b) $\hat{J}_{coll}^V$ and $\hat{J}_{cond}^V$; (c) α_e^V ; and (d) α_c^V . The evaporation and condensation coefficients decrease with the non-condensable gas content at the condensing interface regardless of the non-equilibrium degree represented by the liquid temperature difference.

図 4.11(a) に $\hat{n}^{G/V*}$ で整理した $\hat{J}_{out}^{V*} = n^V \sigma^3 \sqrt{T_L / (4\pi T_{\text{cri}}^V)}$ と $\hat{J}_{evap}^V$ を示す. $\hat{\cdot}$ は無次元量を意味している. 図より $\hat{J}_{evap}^V$ は液膜温度差に依らず, $\hat{n}^{G/V*}$ の増加に伴い減少している. これは $\hat{J}_{evap}^V$ が液膜温度差, すなわち非平衡度とは無関係に液相温度と界面の非凝縮性気体量のみによって決まることを示している. つまり自発蒸発の仮定が成り立つことを示唆している. これは正味の蒸発をシミュレーションした MD の結果 [44] とも整合している.

図 4.11(b) に $\hat{n}^{G/V*}$ で整理した $\hat{J}_{coll}^V$ と $\hat{J}_{cond}^V$ を示す. 液膜温度差が大きいほど, $\hat{J}_{coll}^V$

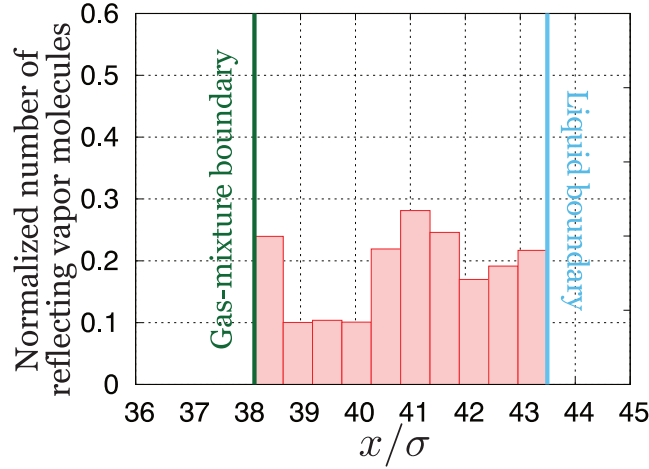


Figure 4.12 Reflecting position distribution of vapor molecules at the condensing liquid interface ($T_L^{\text{low}} = 0.60T_{\text{cri}}^V$) inside the gas mixture and liquid boundaries in Case 1 (pure vapor, equilibrium state).

と $\hat{j}_{\text{cond}}^V$ は大きい値を取っている。また液膜温度差がある非平衡状態の場合、 $\hat{n}^{G/V*}$ が大きくなると両者は小さくなっていき、特に $\hat{j}_{\text{cond}}^V$ の低下が顕著である。一方、液膜温度差が無い平衡状態では $\hat{n}^{G/V*}$ が大きくなるにつれて、 $\hat{j}_{\text{coll}}^V$ は大きくなり $\hat{j}_{\text{cond}}^V$ は小さくなる。なお、平衡状態では $\hat{j}_{\text{evap}}^V = \hat{j}_{\text{cond}}^V$ かつ $\hat{j}_{\text{out}}^V = \hat{j}_{\text{coll}}^V$ である。これらの分子の質量流束より蒸発・凝縮係数を求める。

図 4.11(c) と (d) に式 (1.12) で定義される蒸発・凝縮係数を計算した結果を示す。係数値は液膜温度差に依らず $\hat{n}^{G/V*}$ に対して線形的に減少している。また非平衡状態値と平衡状態値が等しい。つまり、液相温度を固定した場合、蒸発・凝縮係数は非平衡度に依らず非凝縮性気体量のみに依存することを示している。この非凝縮性気体量のみに依存する蒸発・凝縮係数の低下の要因を詳しく調べるため、気相・液相境界内の蒸気分子の反射位置分布を調べた。

図 4.12 と図 4.13 は凝縮面側の気相境界と液相境界の間の領域における蒸気分子の反射位置分布を示す。反射位置は分子が到達する最大位置で定義される。また、グラフは面積の和が 1 になるように正規化されている。図 4.12 が Case 1 の純粋蒸気で平衡状態のものを示しており、図 4.13 は Case 24 の混合気体で非平衡状態のものを示している。Case 24 は非凝縮性気体が最も多い計算ケースである。図 4.13 の非凝縮性気体の数密度分布 $n^G(x)\sigma^3$ 及び内側の図に示す非凝縮性気体濃度分布 $c^G(x)$ により境界内に非凝縮性気体分子が多く含まれていることがわかる。反射位置は Case 1 (図 4.12) において境界内で一様に分布しているのに対し、Case 24 (図 4.13) では気相境界側で反射する分子が多い。

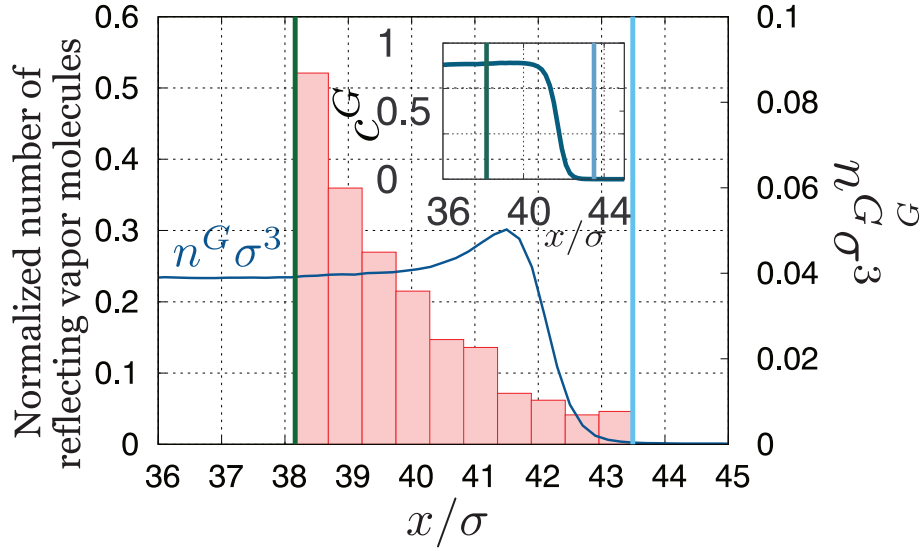


Figure 4.13 Reflecting position distribution of vapor molecules at the condensing liquid interface ($T_L^{\text{low}} = 0.60T_{\text{cri}}^V$) inside the gas mixture and liquid boundaries in Case 24 (vapor–gas mixture, non-equilibrium state). The inset shows the non-condensable gas concentration profile.

気相境界側で反射する分子が多いということは、液相境界に到達する分子が少ないと推測される。これは境界内の非凝縮性気体分子の存在によるものと考えられる。

そこで、蒸発・凝縮係数の低下は境界内の非凝縮性気体分子数と関係があるのではないかと考えた。このことを確かめるため、気相・液相境界内の非凝縮性気体サンプル分子数と蒸発・凝縮係数の関係を調べた。

図 4.14 は気相・液相境界内の非凝縮性気体サンプル分子数 N_{1-g}^G を凝縮面の気相境界 $x = X_{\text{gb}}^{\text{low}}$ における非凝縮性気体量 $\hat{n}^{G/V*}$ で整理したものを示している。図より液膜温度差に関わらず、 N_{1-g}^G は $\hat{n}^{G/V*}$ に比例している。したがって、図 4.11(c) と (d) に示す蒸発・凝縮係数は気相・液相境界内の非凝縮性気体サンプル分子数に対して線形的に減少しているとも言える。ここで、Bird[62] によると分子間の衝突数は分子数に比例する。このことから蒸気分子の蒸発・凝縮係数は境界内の非凝縮性気体分子との衝突によって低下していると考えられる。

これらの結果及び考察をまとめると、蒸気分子の蒸発・凝縮は非凝縮性気体分子と衝突することにより反射して妨げられる。蒸気分子の衝突数は境界内の非凝縮性気体分子数に比例する。したがって、蒸発・凝縮係数は境界内の非凝縮性気体分子数に対して線形的に減少するものと考えられる。

図 4.15 に蒸発面（液相温度 $T_L^{\text{high}} = 0.60T_{\text{cri}}^V$, $0.64T_{\text{cri}}^V$, 及び $0.68T_{\text{cri}}^V$ ）における蒸発

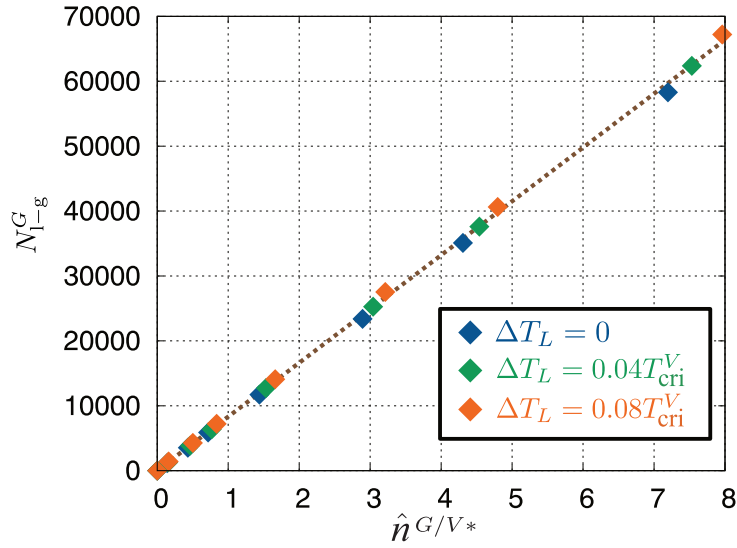


Figure 4.14 Total number of non-condensable gas molecules, N_{l-g}^G , between liquid and gas-mixture boundaries as a function of $\hat{n}^{G/V*}$.

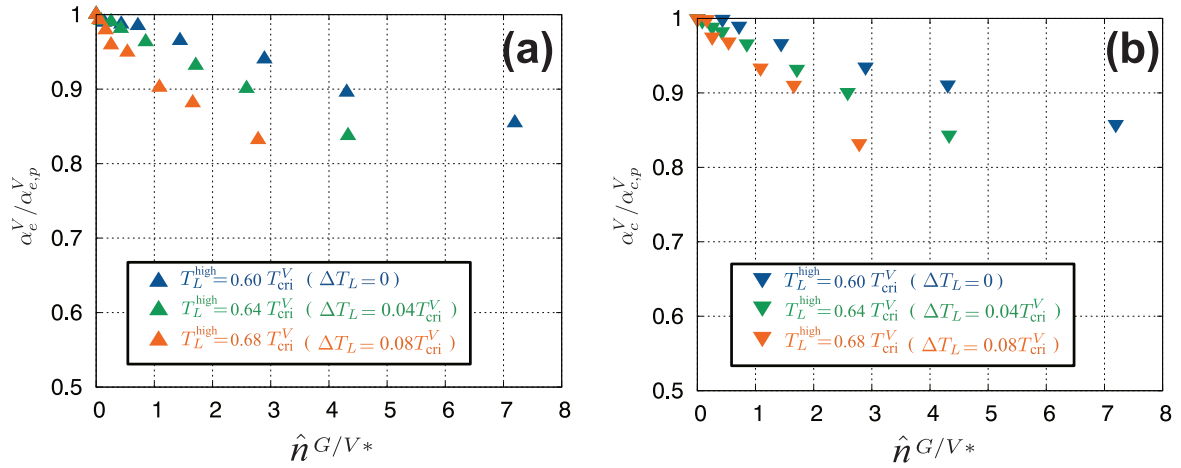


Figure 4.15 Evaporation and condensation coefficients at the high-temperature liquid interface as functions of $\hat{n}^{G/V*}$: (a) α_e^V normalized by $\alpha_{e,p}^V$ at $T_L^{\text{high}} = 0.60 T_{cri}^V$, $0.64 T_{cri}^V$, and $0.68 T_{cri}^V$, where $\alpha_{e,p}^V$ is the evaporation coefficient in the pure-vapor case; and (b) α_c^V normalized by $\alpha_{c,p}^V$ at $T_L^{\text{high}} = 0.60 T_{cri}^V$, $0.64 T_{cri}^V$, and $0.68 T_{cri}^V$, where $\alpha_{c,p}^V$ is the condensation coefficient in the pure-vapor case. Depending on each liquid temperature, both coefficients decreased linearly with increased $\hat{n}^{G/V*}$.

係数 α_e^V を単成分の係数 $\alpha_{e,p}^V$ で正規化したもの、凝縮係数 α_c^V を単成分の係数 $\alpha_{c,p}^V$ で正規化したものを示す。蒸発面においても凝縮面と同様に、係数は各液相温度に応じて非凝縮性気体量 $\hat{n}^{G/V*}$ に対し線形的に減少することがわかる。また正規化した蒸発係数・凝縮係数はほぼ等しい値となった。これらのことから、蒸発面でも凝縮面と同様に蒸気分子が境界内の非凝縮性気体分子と衝突することによって蒸発・凝縮係数が低下したと考えられる。

蒸発・凝縮係数が非平衡度に関わらず界面の非凝縮性気体量のみに依存するなら、流れの解析にとって非常に有用である。非平衡計算を行い、蒸発・凝縮係数を求める必要がなく、平衡状態の値を使えば良いからである。次節では実際にこのことを Boltzmann 方程式解析によって確かめる。

4.4 Boltzmann 方程式解析による検証

前節において、非平衡状態における蒸発・凝縮係数は界面の非凝縮性気体量にのみ依存し平衡状態と同じ値を取ることが示唆された。このことを確かめるため、平衡状態の係数である $\alpha^V (= \alpha_e^V = \alpha_c^V)$ を KBC に用いて Boltzmann 方程式による解析を行う。Enskog–Vlasov 方程式と Boltzmann 方程式の解が一致すれば、平衡状態の蒸発・凝縮係数を非平衡流れの解析に使用可能なことが確認できる。

Boltzmann 方程式を数値的に解くために DSMC 法を用いる。気相の大きさ L を計算領域として L の中にある非凝縮性気体分子数を計算に設定した。本シミュレーション設定は蒸気単成分系において KBC が等方性 Maxwell 分布である範囲の非平衡の大きさである [24]。実際に EVDSMC 法によって KBC が Maxwell 分布であることを確認したので次の蒸気分子の KBC を各気相境界 $x = X_{\text{gb}}^{\text{high}}$ および $x = X_{\text{gb}}^{\text{low}}$ に設定した。

$$f_{\text{out}}^V(x = X_{\text{gb}}^{\text{high}}) = [\alpha^V n^{V*} + (1 - \alpha^V) n_{\text{ref}}^V] \hat{f}^*(T_L^{\text{high}}), \quad (\xi_x > 0), \quad (4.10a)$$

$$f_{\text{out}}^V(x = X_{\text{gb}}^{\text{low}}) = [\alpha^V n^{V*} + (1 - \alpha^V) n_{\text{ref}}^V] \hat{f}^*(T_L^{\text{low}}), \quad (\xi_x < 0). \quad (4.10b)$$

後述するように、 α^V は各液相温度における $\hat{n}^{G/V*}$ の関数である。また n^{V*} は EVDSMC 法による結果を用いた。非凝縮性気体分子の KBC には次の拡散反射条件を用いた。

$$f_{\text{out}}^G(x = X_{\text{gb}}^{\text{high}}) = n_{\text{ref}}^G \hat{f}^*(T_L^{\text{high}}), \quad (\xi_x > 0), \quad (4.11a)$$

$$f_{\text{out}}^G(x = X_{\text{gb}}^{\text{low}}) = n_{\text{ref}}^G \hat{f}^*(T_L^{\text{low}}), \quad (\xi_x < 0). \quad (4.11b)$$

DSMC 法の分子モデルには剛体球を用い、最大衝突数法により計算を行った。

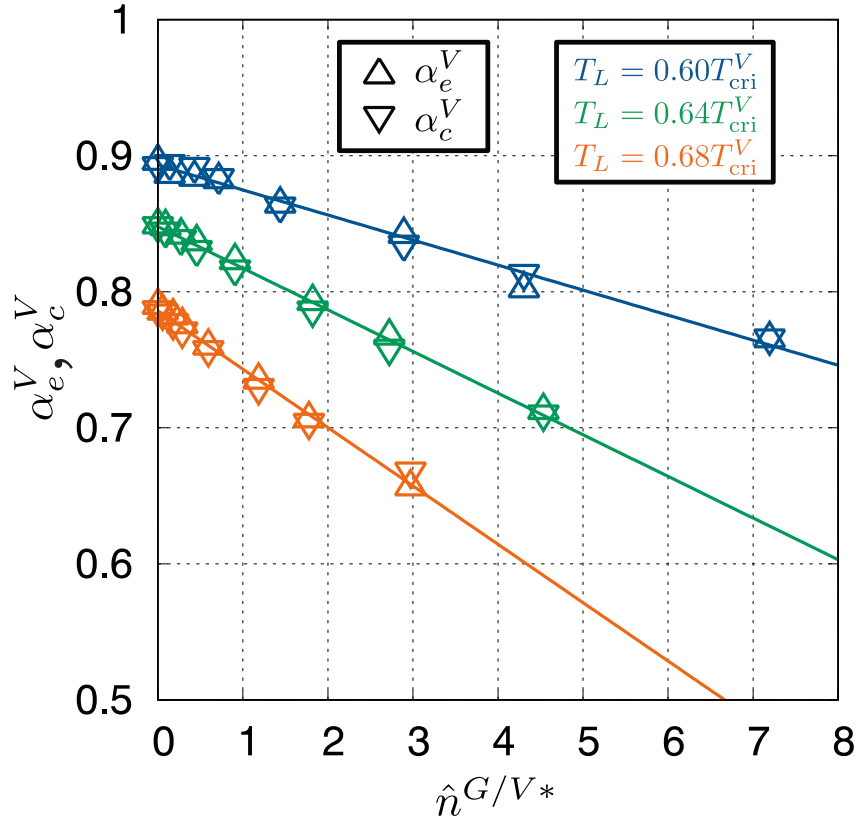


Figure 4.16 Evaporation and condensation coefficients in each equilibrium state specified at $T_L = 0.60T_{\text{cri}}^V$, $T_L = 0.64T_{\text{cri}}^V$, and $T_L = 0.68T_{\text{cri}}^V$. These coefficients can be represented by the parameter $\alpha^V (= \alpha_e^V = \alpha_c^V)$.

図 4.16 は EVDSMC 法による各液相温度における平衡状態の α_e^V と α_c^V である。これらの α_e^V と α_c^V は $\hat{n}G/V^*$ の線形関数なので、次の式を当てはめることができる。

$$\alpha^V(T_L, \hat{n}G/V^*) = A\hat{n}G/V^* + B, \quad (4.12)$$

ここで $A(T_L)$ と $B(T_L)$ は定数で $T_L = 0.60T_{\text{cri}}^V$ のとき $A = -0.0184$ かつ $B = 0.893$, $T_L = 0.64T_{\text{cri}}^V$ のとき $A = -0.0306$ かつ $B = 0.848$, $T_L = 0.68T_{\text{cri}}^V$ のとき $A = -0.0429$ かつ $B = 0.786$ である。図 4.17 に Boltzmann 方程式と Enskog-Vlasov 方程式による Case 10 と Case 21 の巨視量場の結果を比較する。巨視量場には新しい座標系 $\chi = (x - X_{\text{gb}}^{\text{high}})/(X_{\text{gb}}^{\text{low}} - X_{\text{gb}}^{\text{high}})$ が導入されている。 $\chi = 0$ が正味の蒸発面、 $\chi = 1$ が正味の凝縮面に対応する。図 4.16 に示されるように Case 10 では正味の蒸発面で $\alpha^V = 0.845$, 正味の凝縮面で $\alpha^V = 0.890$, Case 21 では正味の蒸発面で $\alpha^V = 0.763$, 正味の凝縮面で $\alpha^V = 0.863$ を設定した。

開いた円が Boltzmann 方程式によるもの、実線が Enskog–Vlasov 方程式によるものである。赤色が蒸気、青色が非凝縮性気体を示している。密度場、速度場、温度場の全てにおいて α^V を用いた KBC による Boltzmann 方程式の結果は Enskog–Vlasov 方程式による流れ場の特徴をよく再現しており、両者は良好な一致を示した。これにより平衡状態値 α^V を用いた KBC を非平衡流れの解析に十分使用できることがわかった。

4.5 結言

Enskog–Vlasov 方程式を用いた二液膜問題により定常かつ非平衡な流れ場を設定して、気液界面における非凝縮性気体分子が蒸気分子の蒸発・凝縮係数に及ぼす影響を調べた。数値計算の結果、平衡・非平衡状態に関わらず界面の非凝縮性気体量を表すパラメータ $\hat{n}^{G/V*}$ のみの関数として係数値は線形的に減少した。そこで平衡状態の蒸発・凝縮係数である α^V を用いた KBC により、Boltzmann 方程式解析を行った。その結果、Enskog–Vlasov 方程式による流れ場とよく一致した。このことにより、平衡状態の係数値を非平衡な流れの解析に使用可能なことが確認できた。またこの結果は蒸発・凝縮係数が非平衡度に関わらず単に気液界面における非凝縮性気体量に依存していることを示唆している。この示唆は流れの解析において有用である。なぜなら、非平衡計算を行い係数値を求める必要がなく、界面の非凝縮性気体量がわかれば係数値の算出が可能であるからである。

本問題設定において系の巨視量は時間的に変化が無い定常状態であった。しかし、巨視量が時間的に変化するような非定常な系にも α^V が適用可能かどうかは重要な問題である。なぜなら、1 章で述べたような物理現象、特にキャビテーション等は非定常な現象だからである。次章では崩壊するキャビテーション気泡を模した非定常な系において、蒸発・凝縮係数を求め α^V の適用性を検討する。

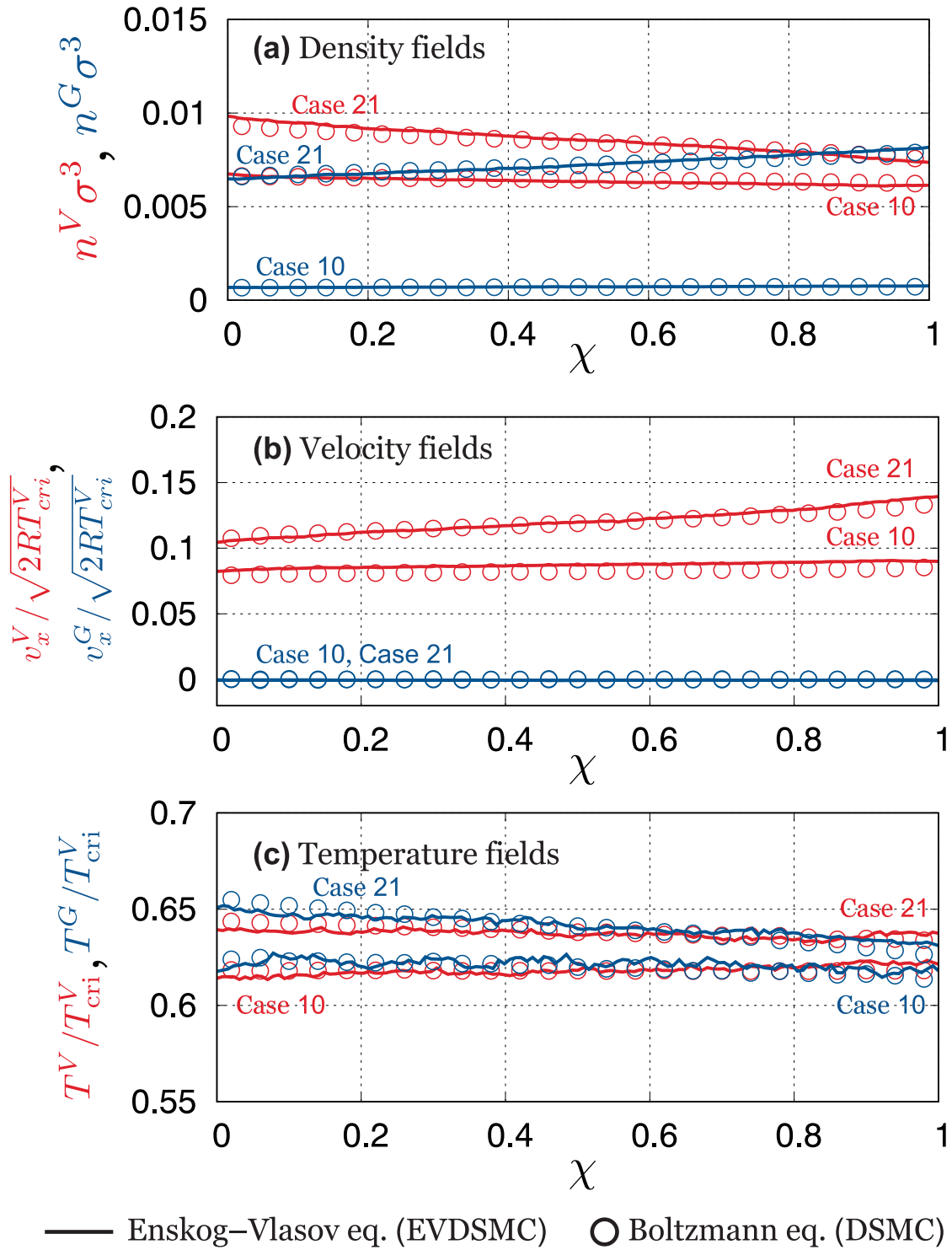


Figure 4.17 (a) Density fields, (b) velocity fields, and (c) temperature fields obtained from Boltzmann equation (DSMC method) and Enskog–Vlasov equation (EVDSMC method). The results of the Boltzmann equation well agreed with those of the Enskog–Vlasov equation.

第 5 章

移動液膜問題

5.1 緒言

系の巨視量が時間的に変化する非定常問題において、4 章で得られた KBC が適用可能かどうかは重要な問題である。1.5 節で述べたような実際の蒸発・凝縮現象は非定常であることが多いからである。本章では崩壊する気泡の気液界面を模した高速で移動する液膜を用いて凝縮界面における KBC を検討する。図 5.1 は本章でシミュレーションする系を模式的に示している。気泡が崩壊するときには気液界面において凝縮が起こる。気相に非凝縮性気体が含まれている場合、液相の運動により気液界面に非凝縮性気体分子が溜まり凝縮を阻害すると考えられる。このときの KBC を EVDSMC 法を用いて調べる。本問題は非定常問題であり、精度良く巨視量を得るためには MD 法では計算コストの面から難しく EVDSMC 法が適している。また後述するように気液界面位置を計算中に捕捉する必要がある、MD 法ではこの処理は難しいと考えられる。多数のサンプル分子を高速で計算でき気液界面位置を捕捉可能な EVDSMC 法によりこの問題の KBC を得ることができる。また得られた KBC を DSMC 法による Boltzmann 方程式解析との比較により検証する。

5.2 シミュレーション方法

5.2.1 シミュレーション系と計算ケース

本計算でシミュレーションする系を説明する。図 5.2 は系を模式的に表したものである。系は空間的に一次元であり中心に x 座標の原点を置き、長さ $L = 1000\sigma$ の系の中央に液膜を配置する。気相は蒸気分子と非凝縮性気体分子から構成されている。周期境界条

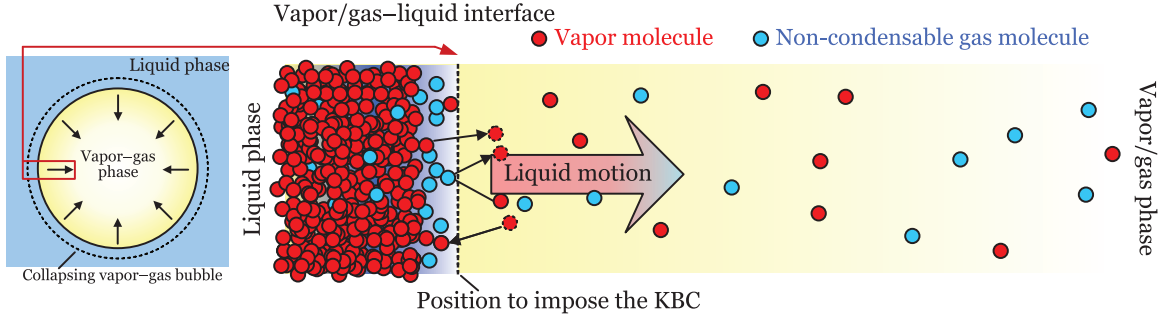


Figure 5.1 Schematic of collapsing vapor-gas bubble and moving liquid film in vapor-gas mixture system.

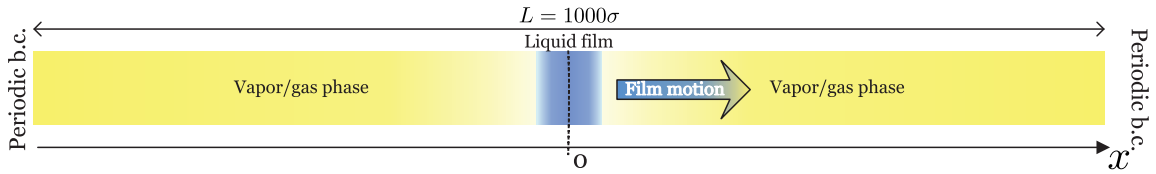


Figure 5.2 Present simulation system. The liquid film moves toward the x -direction by the given velocity as the initial condition. The net condensation occurs in front of the moving liquid film, and the net evaporation occurs behind the moving liquid film. Periodic boundary conditions are assumed at both ends of the system.

件を系の両端の $x = \pm 500\sigma$ に課す．初期条件である平衡状態は次の手順で作成する．

1. 飽和蒸気数密度に対応する数の蒸気のサンプル分子数を $[-15\sigma, +15\sigma]$ の外側の領域に一樣に配置する．また平衡状態の液相密度に対応する数の蒸気分子のサンプル分子数を $[-15\sigma, +15\sigma]$ の内側の領域に一樣に配置する．
2. 次に非凝縮性気体のサンプル分子を $[-15\sigma, +15\sigma]$ の外側の領域に一樣に配置する．サンプル分子数は計算ケース毎に変える．
3. $T_L = 0.60T_{\text{cri}}^V$ に液相の温度を制御しながら [68], 十分な時間が経過したのち系全体が平衡状態となる．

平衡状態が得られた後，気相中の音速（speed of sound）と同程度の速さの x 軸方向速度 $V_x(t=0)$ を液膜に与える．図 5.3(a) は液膜中心位置 X_m^- と X_m^+ と液膜厚さ δ を示している．速度は無次元時間 $\hat{t} = t\sqrt{2RT_{\text{cri}}^V}/\sigma = 0$ に $[X_m - \delta/2, X_m + \delta/2]$ の領域内にあるサンプル分子に与える． X_m^- , X_m^+ , および δ は式 (1.14) で表される 10–90 thickness

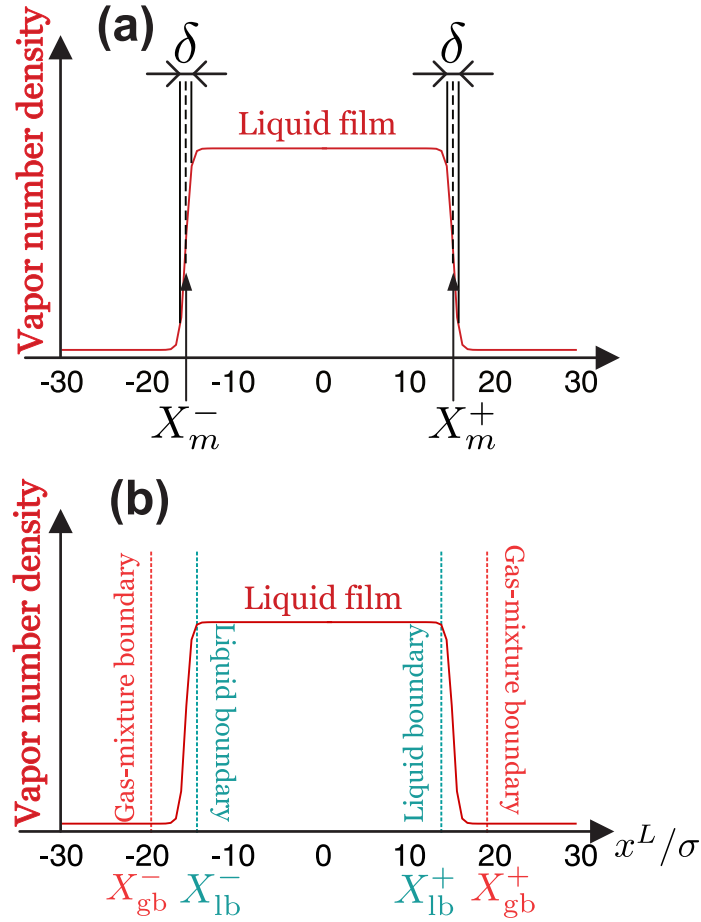


Figure 5.3 (a) Center position, $X_m^\pm$, and thickness, δ , of the density transition layer; and (b) liquid boundary, $X_{lb}^\pm$, and gas-mixture boundary, $X_{gb}^\pm$.

方程式を平衡状態の計算結果と比較することで取得した。

上述の手順で高速で移動する液膜の非平衡系を構築する。液膜の運動により、例えば図 5.2 の液膜の左側の界面で正味の蒸発が起き、右側の界面で正味の凝縮が起きる。正味の蒸発は正味の凝縮による液膜温度上昇を抑制する役割がある。また非凝縮性気体分子は凝縮界面に溜まることが予想される。

シミュレーションは非凝縮性気体分子の数と初期の液膜速度 $V_x(t=0)$ を変えて表 5.1 に示す 9 つのケースを行った。それぞれのケースに対して 4 つの計算を行い結果のアンサンブル平均を取得した。また臨界数密度に対応する 1 セル当たりの参照サンプル分子数は $N_0 = 1500$ 、空間刻みは $\Delta x = 0.2\sigma$ 、および時間刻みは $\Delta t = 0.0005\sigma/\sqrt{2RT_{\text{cri}}^V}$ とした。

Table 5.1 Simulation cases. $V_x(t=0)$ is the initial film velocity, N^V is the total number of sample vapor molecules in the system, and N^G is the total number of sample non-condensable gas molecules in the system.

Case no.	$V_x(t=0)/\sqrt{2RT_{\text{cri}}^V}$	N^V	N^G
1	0.50	858,420	50,000
2	0.50	858,420	150,000
3	0.50	858,420	450,000
4	1.00	858,420	50,000
5	1.00	858,420	150,000
6	1.00	858,420	450,000
7	1.25	858,420	50,000
8	1.25	858,420	150,000
9	1.25	858,420	450,000

5.2.2 液膜と共に移動する座標系での分子の分類

蒸発, 反射, および凝縮する分子の分類には 1.3 節で述べた改良 interphase boundary 法を用いる. 本計算において, この方法は移動する液膜の中心位置に固定した座標系

$$x^L = x - X^L \quad (5.1)$$

で行う. ここで $X^L(t) = (X_t^- + X_t^+)/2$ である. $X^-(t)$ と $X^+(t)$ はそれぞれ液膜左側, 右側の界面位置で数密度が $(n_{\text{vap}}^V + n_{\text{liq}}^V)/2$ に等しい. $X^-(t)$ と $X^+(t)$ は一度計算を実行し記録する. 記録した $X^-(t)$ と $X^+(t)$ を多項式で近似して, 2 回目の計算で座標変換を行い改良 interphase boundary 法を適用する. $x^L = X_{\text{gb}}^+ = X_t^+ + 3\delta$ を気相境界, $x^L = X_{\text{lb}}^+ = X_t^+ - \delta$ を液相境界に設定する. ここで δ は液相温度の関数なので最初の計算により得られた液相温度により求める. また $x^L = X_{\text{gb}}^+$ は KBC を課す位置と考えられる. 本節で述べた方法によりシミュレーションを行った.

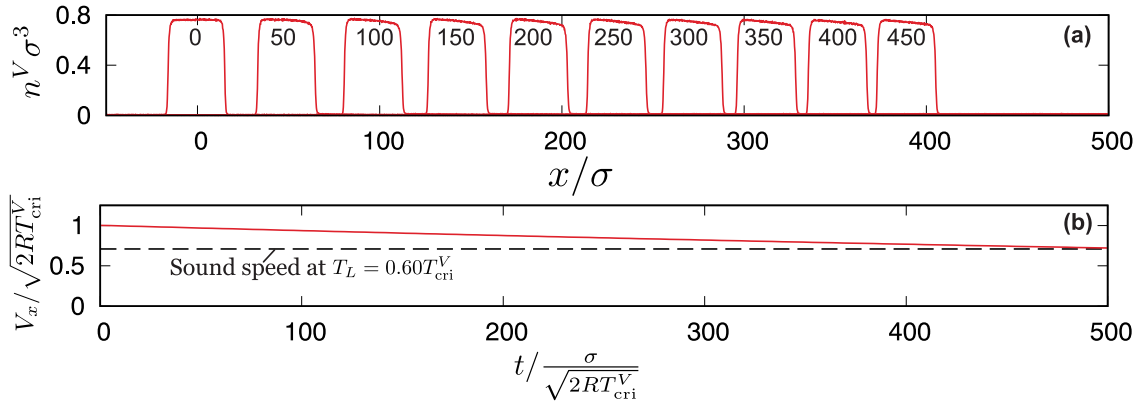


Figure 5.4 (a) Moving liquid film from the simulation (Case 5), and (b) film velocity as a function of time. In (a), the numbers denote the non-dimensional time. In (b), the dotted line denotes the speed of sound of the gas mixture at the initial condition.

5.3 結果と考察

5.3.1 巨視量場

図 5.4 に例として Case 5 の液膜の運動を示す．図 5.4(a) は移動する液膜の時間変化を示している．数字は無次元時間を表す．図より液膜が速度 $V_x(t)$ で時間の経過とともに移動している．液膜が移動すると液膜の右側の密度が減少し，密度場が負の勾配となっている．これは正味の凝縮により液膜右側の温度が上昇し，正味の蒸発により液膜左側の温度が低下した結果だと考えられる．図 5.4(b) は液膜の速度 $V_x(t) = dX^L/dt$ を示している．破線は初期状態 ($T^V = T^G = T_L = 0.60T_{\text{cri}}^V$) の気相中の音速 $\sqrt{(5RT_L^V)/3}/\sqrt{2RT_{\text{cri}}^V} = 0.707$ を表している．蒸気と非凝縮性気体で構成される混合気体の抗力により $V_x(t)$ は低下したが音速以上の速度を保っている．

図 5.5(a) と (b) はそれぞれ蒸気と非凝縮性気体の無次元密度場 $n^V\sigma^3$ と $n^G\sigma^3$ を示す．液体の運動により，図 5.5(a) の右側界面にある蒸気は液膜の運動により圧縮され，その圧縮領域が時間の経過とともに前方へ広がる．また非凝縮性気体は界面において蓄積が観察される．これらの挙動は崩壊する蒸気と非凝縮性気体からなる気泡を数値的にシミュレーションした先行研究においても観察されている [48, 77]．

図 5.6(a) と (b) はそれぞれ蒸気と非凝縮性気体の界面垂直方向の無次元速度場 $v_x^V/\sqrt{2RT_{\text{cri}}^V}$ と $v_x^G/\sqrt{2RT_{\text{cri}}^V}$ を示す．初期の段階では蒸気と非凝縮性気体の速度は

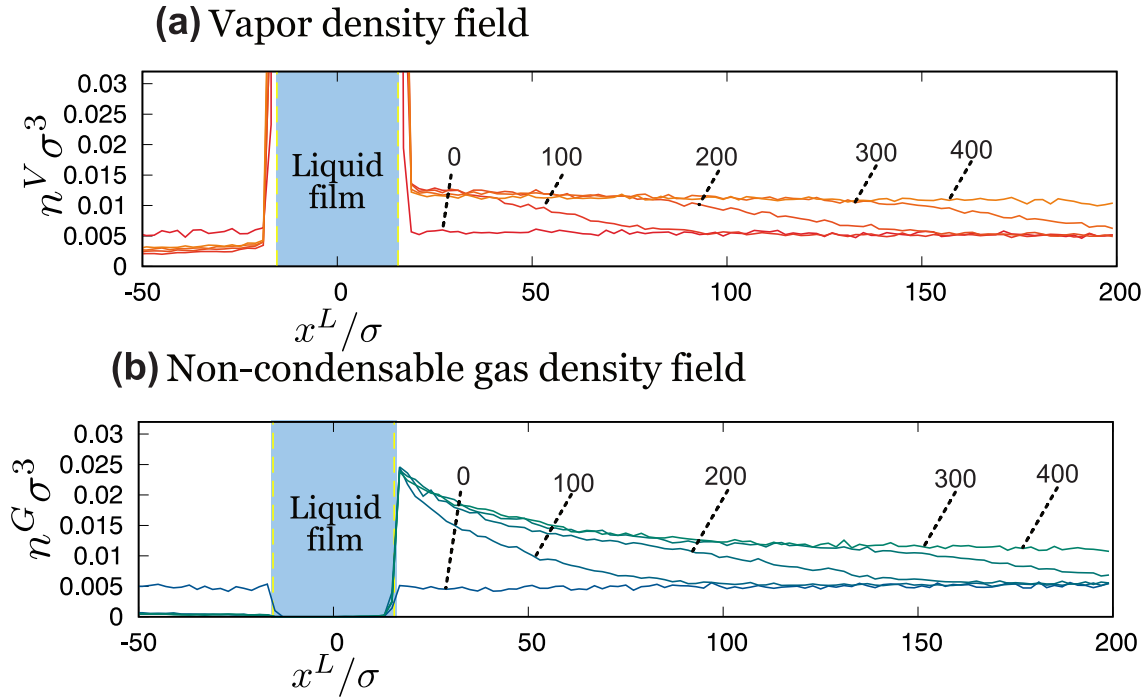


Figure 5.5 Results of density fields for Case 5: (a) the vapor, $n^V \sigma^3$, and (b) the non-condensable gas, $n^G \sigma^3$. The numbers denote the non-dimensional time.

$-V_x(0)$ で表すことができる。時間の経過とともに速度は低下している。特に液膜近くではその傾向が顕著である。これは蒸気と非凝縮性気体が液膜とともに移動していることを示唆している。

図 5.7(a) と (b) はそれぞれ蒸気と非凝縮性気体の無次元温度場 T^V/T_{cri}^V と T^G/T_{cri}^V を示す。混合気体の圧縮により凝縮界面の前方に臨界温度に近い高い温度場が形成されている。その後、高温領域が前方に広がっていく。

これら巨視量場の結果は分子気体力学 [19, 49] で研究されている半無限領域問題に対応していると考えられる。次節では気液界面において得られた分子の質量流束の結果を示す。

5.3.2 分子の質量流束と凝縮係数

分子の質量流束は液相温度と非凝縮性気体の影響を受けるため、まず液相温度と気液界面での非凝縮性気体の量の時間変化を示す。その後、改良 interphase boundary 法により得られた分子の質量流束の時間変化を示す。表示されている全ての値は時間間隔

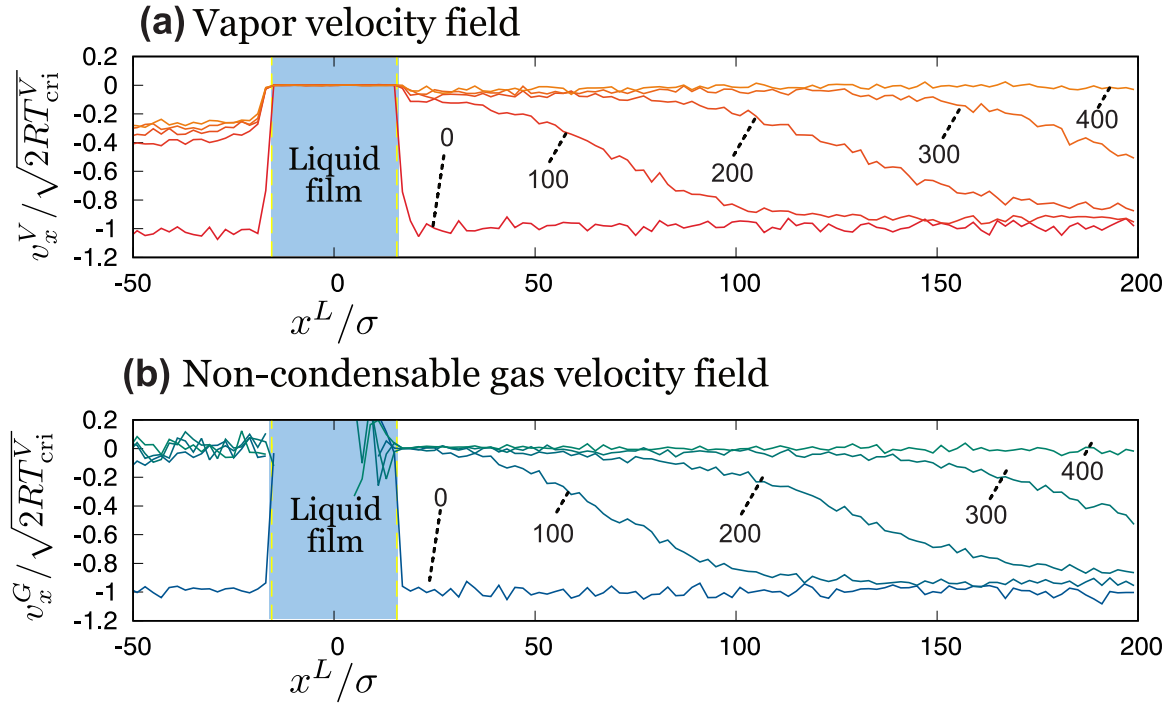


Figure 5.6 Results of velocity fields for Case 5: (a) the vapor, $v_x^V / \sqrt{2RT_{\text{cri}}^V}$, and (b) the non-condensable gas, $v_x^G / \sqrt{2RT_{\text{cri}}^V}$. The numbers denote the non-dimensional time.

$5\sigma / \sqrt{2RT_{\text{cri}}^V}$ で平均されている．例として Case 5 の結果を示す．図 5.8(a) は $x^L = X_{\text{lb}}^+$ における無次元液相温度 $T_L / T_{\text{cri}}^V = T^V(x^L = X_{\text{lb}}^+, t) / T_{\text{cri}}^V$ を示す．図より初期に急な温度上昇があるが最大に達した後，ゆるやかに温度が低下している．正味の凝縮による液膜温度の上昇が液膜凝縮界面と反対側の界面で起こる正味の蒸発によりある程度下がった結果だと考えられる．図 5.8(b) は $x^L = X_{\text{gb}}^+$ における非凝縮性気体量を表すパラメータ $\hat{n}^{G/V*} = n^G(x^L = X_{\text{gb}}^+, t) / n_p^{V*}$ を示す．図よりパラメータの値は無次元時間 $\hat{t} = 100$ 以降ほぼ一定である．一定量の非凝縮性気体が凝縮界面において蓄積されていることを示唆している．

図 5.9 は分子の無次元質量流束を示している．これらの値は時間窓 $\hat{t} = 1$ でサンプルされた．これは 2,000 回の時間ステップに相当する．図 5.9(a) に $\hat{j}_{\text{coll}}^V$ と $\hat{j}_{\text{cond}}^V$ ，図 5.9(b) に $\hat{j}_{\text{evap}}^V$ を示している．図より $\hat{t} = 100$ 以降はほぼ一定である． $\hat{j}_{\text{coll}}^V$ と $\hat{j}_{\text{cond}}^V$ はわずかに減少している．また分子の質量流束は 0 から始まっている．これは初期において蒸発，反射，および凝縮する分子を分類することができないからである．しかし $\hat{t} = 100$ 以降はこのような分子はなく，分類が可能であることを確認した（付録 D）．したがって蒸発・

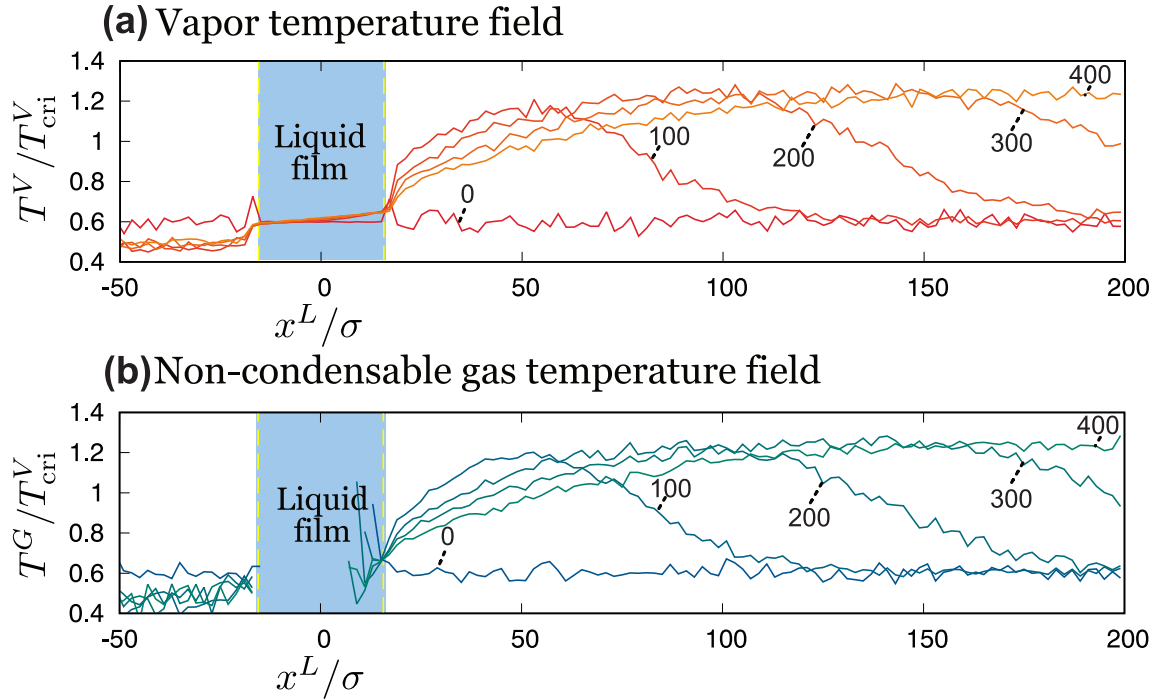


Figure 5.7 Results of temperature fields for Case 5: (a) the vapor, T^V/T_{cri}^V , and (b) the non-condensable gas, T^G/T_{cri}^V . The numbers denote the non-dimensional time.

凝縮係数の計算には $\hat{t} = 100$ 以降の結果を用いる．なお蒸発係数に必要な $\hat{J}_{out}^{V*}$ については評価することが難しい． $\hat{J}_{out}^{V*}$ は平衡状態の値で液相温度と非凝縮性気体量に依存する．本シミュレーションは非定常状態であり液相温度と気液界面の非凝縮性気体量が境界内で時間・空間的に変化する．そのため $\hat{J}_{out}^{V*}$ の決定に必要な液相温度と気液界面での非凝縮性気体量の参照値を決めることが難しい．本節では凝縮係数のみを示し蒸発係数についてはその後に議論する．

図 5.10 は図 5.9(a) の質量流束から式 (1.12) により計算した蒸気分子の凝縮係数を示している．図より，質量流束は時間的に変化するが凝縮係数の値はほぼ一定である．前章の結果より，凝縮係数値は液相温度と界面の非凝縮性気体量の影響を受けるが，本シミュレーションにおいてこれらはほぼ一定である（図 5.8）．そのため，凝縮係数値がほぼ一定になったと考えられる．

全ケースの凝縮係数を式 (1.12) を用いて計算する．その際，液相温度が一定とみなせる時間で分子の質量流束を平均する．例えば Case 5 において $100 \leq \hat{t} \leq 200$ の間は T_L/T_{cri}^V がほぼ一定と考えられる（図 5.8(a)）．そこで，この間で凝縮係数を計算する．サ

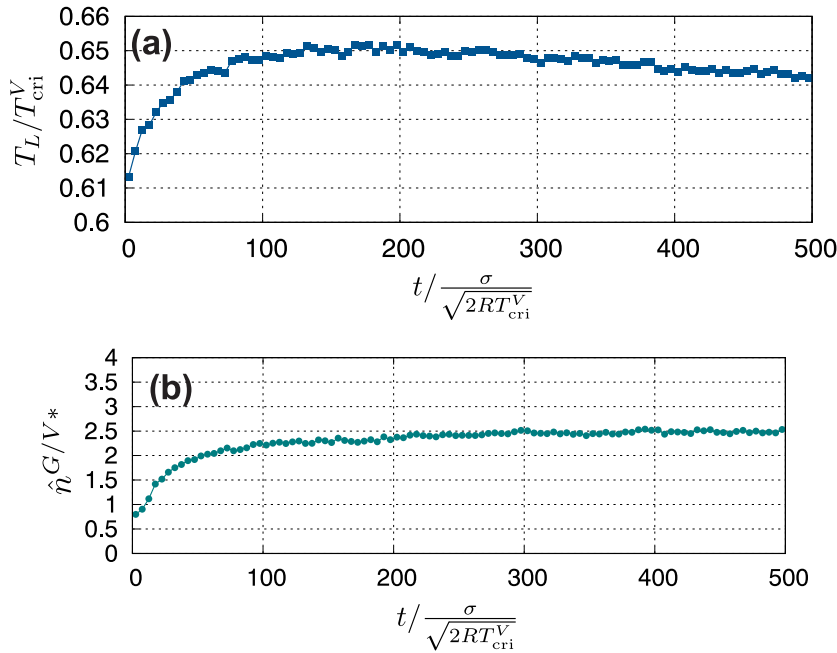


Figure 5.8 Time history results for Case 5: (a) reduced liquid temperature at the liquid boundary $T_L/T_{\text{cri}}^V = T^V(x^L = X_{\text{lb}}^+, t)/T_{\text{cri}}^V$, and (b) non-condensable gas content at the gas-mixture boundary $\hat{n}^{G/V*}(x^L = X_{\text{gb}}^+, t)$.

ンプリング間隔と結果を表 5.2 と図 5.11 に示す．バーは時間平均した値であることを表している．

図 5.11 の黒い円は気液界面における非凝縮性気体量 $\hat{n}^{G/V*}$ と液相温度 T_L/T_{cri}^V の関数としての凝縮係数を示している．黒い円の近くの数字はケース番号を表している．赤い面は 3 つの液相温度の平衡状態値（図 4.15）から作成した蒸発・凝縮係数で次の式で表される．

$$\alpha^V = A(T_L/T_{\text{cri}}^V)^2 + B(T_L/T_{\text{cri}}^V)\hat{n}^{G/V*} + C(T_L/T_{\text{cri}}^V) + D\hat{n}^{G/V*} + E, \quad (5.2)$$

ここで $A = -5.438$, $B = -0.306$, $C = 5.623$, $D = 0.165$, および $E = -0.523$ である．4 章の結果より, $\alpha^V = \alpha_e^V = \alpha_c^V$ とひとつのパラメータに表すことができる．

図 5.11 より本シミュレーションで得られた凝縮係数 $\bar{\alpha}_c^V$ は $\bar{\hat{n}}^{G/V*}$ と $\bar{T}_L/T_{\text{cri}}^V$ に依存し, これらの増加とともに $\bar{\alpha}_c^V$ も減少している．さらに $\bar{\alpha}_c^V$ は $\alpha^V(\bar{\hat{n}}^{G/V*}, \bar{T}_L/T_{\text{cri}}^V)$ に近い値を取っている．この結果は液膜が移動するような非定常な系においても平衡状態の蒸発・凝縮係数 α^V が適用可能なことを示唆している．また, 本シミュレーションの界面速度の範囲では文献 [45] で提唱されている蒸発・凝縮の抑制効果は確認されなかった．次節では

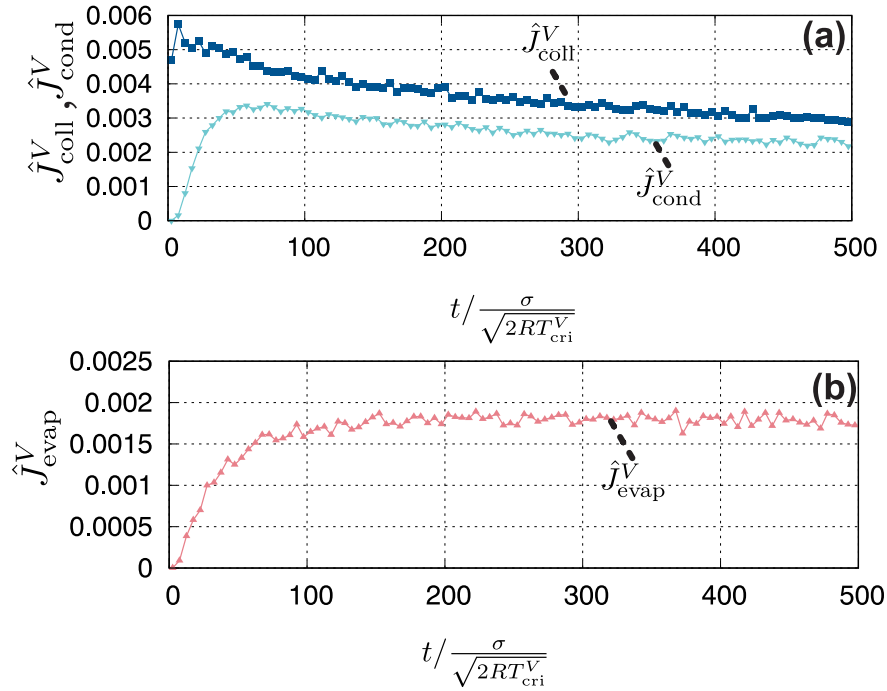


Figure 5.9 Time history results for Case 5: (a) non-dimensional molecular mass fluxes for the condensation coefficient $\hat{j}_{\text{coll}}^V$ and $\hat{j}_{\text{cond}}^V$, and (b) non-dimensional molecular mass fluxes for the evaporation coefficient $\hat{j}_{\text{evap}}^V$.

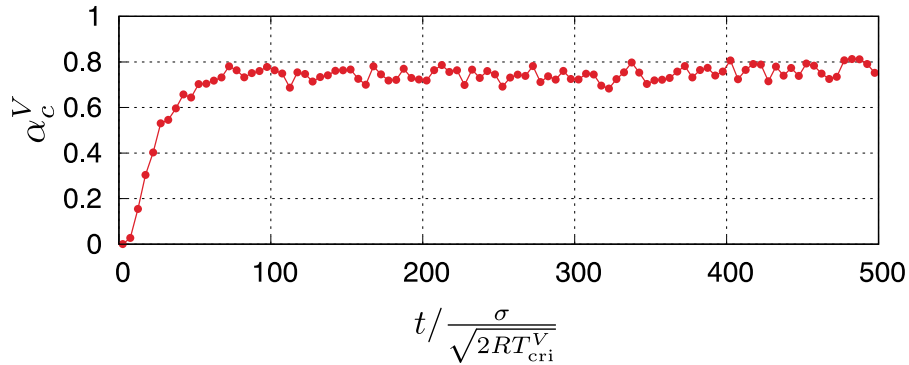


Figure 5.10 Time history results for Case 5: the condensation coefficient.

Boltzmann 方程式解析により $\alpha^V(\hat{n}^{G/V*}, T_L/T_{\text{cri}}^V)$ の検証を行う. $\alpha^V(\hat{n}^{G/V*}, T_L/T_{\text{cri}}^V)$ を用いた Boltzmann 方程式の結果と Enskog-Vlasov 方程式の結果が一致すれば本シミュレーションでは得られなかった蒸発係数値にも平衡状態値である α^V を適用可能なことがわかる.

Table 5.2 Simulation results of the time-averaged condensation coefficient, compared with values obtained under equilibrium states. The condensation coefficients obtained in the present simulation agree well with the equilibrium state values.

Case no.	Sampling interval	$\bar{n}^{G/V*}$	$\bar{T}_L/T_{\text{cri}}^V$	$\bar{\alpha}_c^V$	α^V
1	$200 \leq \hat{t} \leq 400$	0.665	0.621	0.834	0.855
2	$200 \leq \hat{t} \leq 200$	1.896	0.617	0.817	0.831
3	$100 \leq \hat{t} \leq 200$	4.981	0.618	0.759	0.756
4	$100 \leq \hat{t} \leq 200$	0.825	0.653	0.768	0.801
5	$100 \leq \hat{t} \leq 200$	2.289	0.650	0.739	0.757
6	$100 \leq \hat{t} \leq 200$	5.718	0.648	0.674	0.646
7	$100 \leq \hat{t} \leq 200$	0.858	0.675	0.707	0.760
8	$100 \leq \hat{t} \leq 200$	2.328	0.670	0.672	0.710
9	$100 \leq \hat{t} \leq 150$	5.522	0.669	0.577	0.587

5.4 Boltzmann 方程式解析による検証

本節では式 (1.8) を用いて非定常な Boltzmann 方程式解析を行う．液膜に固定した座標系 x^L で EVDSMC 法によるシミュレーションを模擬する．蒸気分子の KBC に $\alpha_e^V = \alpha_c^V = \alpha^V(\bar{n}^{G/V*}, \bar{T}_L/T_{\text{cri}}^V)$ を設定し $x^L = X_{\text{gb}}^+$ に課す．Case 5 を計算ケースとし $\hat{t} = 200$ までをシミュレーションの対象とする．初期条件は $T^i = 0.60T_{\text{cri}}^V$ の平衡状態とし， x 方向の速度として $-0.938\sqrt{2RT_{\text{cri}}^V}$ を一様に与える．この初期速度は $\hat{t} = 200$ 以前の液膜速度を平均したものである．遠方の境界条件として $x^L = X_{\text{gb}}^+ + 1000\sigma$ から飽和蒸気数密度と x 方向の速度をもつ Maxwell 分布に従うサンプル分子を入射する．非凝縮性気体分子については $x^L = X_{\text{gb}}^+$ に式 (1.21) で表される拡散反射条件を課す．遠方の境界条件として $x^L = X_{\text{gb}}^+ + 1000\sigma$ に初期条件と同じ Maxwell 分布でサンプル分子を入射する．

Boltzmann 方程式を解くため，DSMC 法を用いた．セルの大きさは $\Delta x = 4\sigma$ で時間刻みは $\Delta t = 0.001\sigma/\sqrt{2RT_{\text{cri}}^V}$ とした．KBC に用いる液相温度は計算を通して $T_L = 0.65T_{\text{cri}}^V$ に固定した．

図 5.12 は蒸気成分の DSMC 法による結果を EVDSMC 法による結果と比較している．図中の数字は無次元時間を示している．黒の実線が EVDSMC 法による結果，閉じた黒の

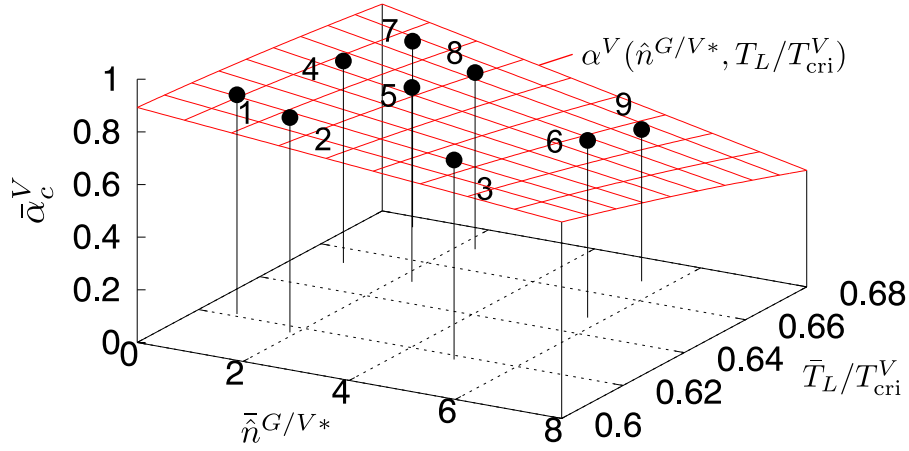


Figure 5.11 Time-averaged condensation coefficients obtained from simulation results, and equilibrium value surface $\alpha^V(\hat{n}^{G/V*}, T_L/T_{\text{cri}}^V)$ obtained from the previous chapter. The number near each result represents the case number. These values are shown in Table 5.2. The condensation coefficients obtained in the present simulation decrease with the non-condensable gas content at the condensing interface, $\hat{n}^{G/V*}$, and the liquid temperature, T_L . This trend is the same as the evaporation and condensation coefficients for the equilibrium state, α^V . To verify α^V , the Boltzmann equation analysis is conducted by applying α^V to the KBC at the condensing interface.

円を実線で結んだものが DSMC 法による結果である。また、DSMC 法による結果はふたつのセルの平均を出力している。図より密度場，速度場，温度場すべてにおいて DSMC 法による結果は EVDSMC 法による結果をよく再現している。これより EVDSMC 法による計算では得ることができなかった蒸発係数に平衡状態値を使用可能であること，また KBC に式 (5.2) で表される平衡状態値を適用可能なことがわかった。

これらの結果に基づいて，液膜が移動するような非定常な非平衡系においても蒸発係数と凝縮係数に式 (5.2) で表される平衡状態値が適用可能なことを結論とする。もし液相温度場が巨視的な方程式（例えば移流拡散方程式など）によって解かれれば，気相と液相を分子シミュレーションを行わずに解くことができる。これは計算速度の面から大きな利点である。さらに本知見は気液界面を通しての質量，運動量，およびエネルギーの輸送を正しく記述するための流体力学方程式の境界条件に寄与することが期待できる。

5.5 結言

蒸気と非凝縮性気体からなる気相中を高速で移動する液膜について EVDSMC 法を用いて数値シミュレーションを行った。この系は液膜前方において正味の凝縮が起き、崩壊する気泡の気液界面を模擬している。時間の経過とともに移動する気液界面位置を補足し、液膜位置の履歴を求めた。これにより液膜座標系において改良 interphase boundary 法を適用し分子の質量流束を求めた。この手順は MD 法に比べて EVDSMC 法で行うことが適している。なぜなら多数のサンプル分子を効率よく計算でき非定常問題の扱いが容易だからである。計算コストの面から MD 法ではこの手順を実行することは難しいと考えられる。計算の結果、分子の質量流束から求めた凝縮係数は平衡状態のものに近い値をとった。この結果より平衡状態値の蒸発・凝縮係数を KBC に組み込み DSMC 法による計算に適用した。この DSMC 計算は液膜前方の気相領域における非平衡凝縮流れを近似的に再現するよう条件を設定した。KBC を用いた DSMC 計算は EVDSMC 計算による結果をよく再現できた。これより高速で移動する液膜のような非定常な系においても平衡状態の蒸発・凝縮係数を使用可能であることがわかった。この結果より、液相の温度場が巨視的方程式で解かれれば、分子シミュレーションを必要とせずに液相と気相を解くことができる。これは計算コストの面から大きな利点である。また気液界面を通しての質量・運動量・エネルギーの輸送を正しく記述するための流体力学方程式の境界条件の構築に寄与することが期待できる。

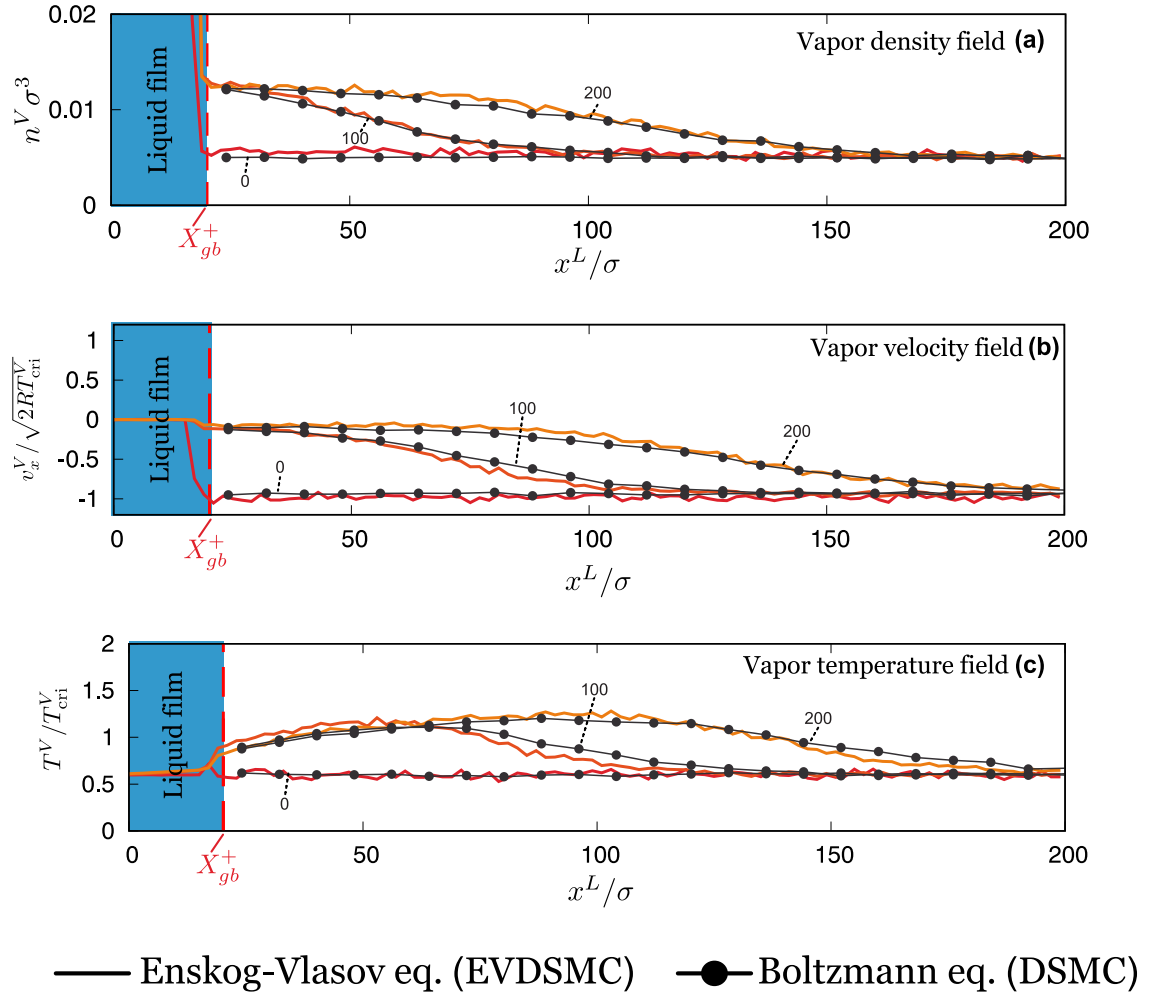


Figure 5.12 Comparison of time history results between the Enskog–Vlasov and Boltzmann equations for (a) vapor density fields, (b) vapor velocity fields, and (c) vapor temperature fields, considering Case 5. The numbers denote the non-dimensional time. As a result of Boltzmann equation analysis, all macroscopic flow fields reproduce the Enskog–Vlasov equation results. This result confirms that the equilibrium state coefficient can be applied to the unsteady non-equilibrium gas flow.

第 6 章

結論

1 章で述べたように流体の蒸発・凝縮という現象は自然界に発生するだけでなく、キャビテーション気泡に代表されるように工業的にも応用される。一般に、流体现象が工業において応用される際には機能の担保や性能の向上のため流れ場の解析が必要になる。蒸発・凝縮を伴う気体の流れを解析するには Boltzmann 方程式を用いる。この際、気液界面において KBC を課す必要がある。蒸気単成分の KBC については多くの研究がなされ、KBC に含まれる蒸発・凝縮係数の値について明らかにされてきた。しかしキャビテーション気泡に代表されるように流れ場には蒸気のほかに非凝縮性気体を含む場合が多い。そして気泡の崩壊中に形成されるような高圧場および非平衡な場において非凝縮性気体分子が係数値に及ぼす効果はわかっていない。そこで本論文では 2 章で述べた平均場運動理論を用いて

1. 3 章では非凝縮性気体が高圧となる平衡状態の問題
2. 4 章では二液膜問題を用いた定常な非平衡問題
3. 5 章では高速で移動する液膜を用いた非定常な非平衡問題

について蒸気分子の蒸発・凝縮係数をそれぞれ検討した。

3 章においては平衡状態の系において非凝縮性気体が高圧となるほど、蒸気分子の蒸発・凝縮係数が低下して 0 に近づいていった。これは高圧の非凝縮性気体によって気液界面における蒸気分子の挙動は反射が支配的になり、分子の蒸発・凝縮流束が低下したことによる。

4 章においては二液膜問題として知られる設定を用いて定常な非平衡系を作成し、非凝縮性気体分子が蒸発・凝縮係数に与える影響を調べた。数値計算の結果、液膜温度差で設定された非平衡度に関わらず蒸発・凝縮係数は平衡状態のものと同じ値を取った。また気

液界面の非凝縮性気体分子の量に応じて係数値は低下した．非平衡状態においても蒸発・凝縮係数の値は平衡状態と同じ値を取ったことにより，平衡状態の蒸発・凝縮係数を表すパラメータ $\alpha^V (= \alpha_e^V = \alpha_c^V)$ を非平衡計算に導入することができると考えた．そこで α^V を KBC に用いて Boltzmann 方程式解析を行った．解析の結果，Boltzmann 方程式解析の巨視量場は Enskog-Vlasov 方程式によるものと一致した．これより平衡状態の蒸発・凝縮係数を非平衡な流れ場の解析に適用可能なことが確認できた．

5 章においては高速で移動する液膜に誘起される非平衡かつ非定常な凝縮界面において凝縮係数の値を調べた．数値計算の結果，このような系においても係数値は平衡状態に近い値を取ることが明らかとなった．そこで α^V を用いた KBC を凝縮界面に課した Boltzmann 方程式解析を行った．解析の結果，Boltzmann 方程式解析の巨視量場は Enskog-Vlasov 方程式によるものと良好な一致を示した．これにより，4 章とは異なる系においても平衡状態の蒸発・凝縮係数を解析に使用可能なことが確認できた．

以上より，非凝縮性気体の存在下で気液界面付近が非平衡な流れ場だとしても KBC に平衡状態の蒸発・凝縮係数を使用可能なこと，および気液界面での非凝縮性気体の分圧（密度）が高くなると係数値は小さくなることが明らかとなった．この平衡状態の蒸発・凝縮係数をあらわすパラメータは界面での非凝縮性気体分子量 $\hat{n}^{G/V*}$ と液相温度 T_L/T_{cri}^V の関数で次の式で表される．

$$\alpha^V = A(T_L/T_{\text{cri}}^V)^2 + B(T_L/T_{\text{cri}}^V)\hat{n}^{G/V*} + C(T_L/T_{\text{cri}}^V) + D\hat{n}^{G/V*} + E,$$

ここで A, B, C, D, E は係数である．この知見は蒸発・凝縮を伴う流れを解析する際に有用である．ある非平衡系に固有の係数を求める必要がなく，液相を流体力学方程式で解き， α^V を組み込んだ KBC を気液界面に課して気相を Boltzmann 方程式で解けば，分子シミュレーションを同時に行わずに気液二相の解析が可能である．これは計算コストの面から大きな利点である．また気液界面を通しての質量，運動量，エネルギー輸送量を正しく記述するための流体力学方程式に対する境界条件に係数を組み込むことが分子気体力学において提案されており，本論文の結果はこれに寄与することが期待できる．平衡状態の係数値をこれらへ応用することで気泡力学や気液二相流などの研究分野のさらなる発展および蒸発・凝縮を伴う流れを利用する工業分野の発展に貢献することが期待される．

本研究において分子は力学的に同一な分子の仮定に基づいた．つまり蒸気分子と非凝縮性気体分子の直径と質量を等しく設定した．しかし実際の蒸気分子と非凝縮性気体分子は質量と直径が異なっている．また本研究では扱う分子を単原子分子とした．しかしキャビテーション等は水と空気のもとで起こる場合が多い．ここで水は多原子分子であり空気を構成する分子も多原子分子である．今後はより現実的な分子のモデル，つまり異なる分

子の直径・質量，および多原子分子への拡張を取り入れることによって本研究のさらなる発展が望まれる．平均場運動理論の異なる分子種への拡張については付録 C に説明する．また単成分系の Enskog–Vlasov 方程式の多原子分子への拡張は Busuioc と Gibelli によって提案されている [78]．これらを取り入れることによって本研究がより現実に近い設定に発展することが期待できる．

謝辞

学士・修士課程からお世話になり、本研究を行うにあたって直接ご指導を頂き、また公私共にアドバイスを下さった本論文の主査である小林一道先生に心より感謝申し上げます。

学士・修士課程からお世話になり、社会人として再度、熱流体物理学研究室に入らせて頂き、本研究を行う機会を下さった本論文の副査である渡部正夫先生に心より感謝申し上げます。

お忙しい中、本論文の副査を引き受けて下さった大島伸行先生、村井祐一先生に心より感謝申し上げます。

ゼミでは有益なアドバイスを頂き、学会発表の際には励ましのメッセージを下さった藤井宏之先生に心より感謝申し上げます。

博士課程の田部広風海さん、修士課程の村松幹大さんに心より感謝申し上げます。また直接お会いする機会は少なかったのですが、熱流体物理学研究室の皆様にも心より感謝申し上げます。

会社員として働きながら大学院での勉強・研究にご理解とご協力を頂いた株式会社三井 E & S マシナリーの山口為久主管、深沢恵志主管、加藤秀治グループ長、佐々木潤グループ長、小野純二主管、岩崎博さん、ソリューション事業推進部設備機械技術室の皆様にも心より感謝申し上げます。

最後に、いつも私を支えて下さる家族と愛する妻の瑞華に心より感謝申し上げます。

2023 年 3 月 23 日

大橋 広太郎

付録 A

平均場運動理論の分子

ここでは平均場運動理論で想定される分子に対応する実際の分子を文献 [79] を参考に検討する．まず単成分の Enskog-Vlasov 方程式による圧力 [22] は式 (2.10) において $n^G = 0$ ($c^V = 1$) とおいた次の式である．

$$p(n, T) = n^V k_B T \left[1 + \frac{2}{3} \pi \sigma^3 n^V Y(\eta) \right] - \frac{2}{3} \pi \frac{\gamma}{\gamma - 3} \sigma^3 (n^V)^2 \phi^{VV}. \quad (\text{A.1})$$

これを文献 [79] に示される圧力の式と比較すると，分子間ポテンシャルに関する Vlasov パラメータは

$$\frac{4}{3} \pi \frac{\gamma}{\gamma - 3} \sigma^3 \phi^{VV} \quad (\text{A.2})$$

で表される．

平均場運動理論より求めた貴ガス (noble gas) の Vlasov パラメータと分子直径の値を Avogadro 定数 $N_A = 6.022 \times 10^{23}$ と三重点の液相数密度 $n_{tp} = 1000 \rho_{tp} / (N_A M)$ でそれぞれ正規化した値である $\frac{4}{3} \pi \frac{\gamma}{\gamma - 3} \sigma^3 \phi^{VV} N_A^2$ と $\sigma^3 n_{tp}$ が文献 [79] に示されている．ここで M は分子量で ρ_{tp} (kg/m³) は三重点の液相密度である．示されている $\sigma^3 n_{tp}$ の値を用いて計算した分子直径 σ の結果を表 A.1 に示す． σ は実際の分子直径に近い値をとっている．次に，示されている Vlasov パラメータ $\frac{4}{3} \pi \frac{\gamma}{\gamma - 3} \sigma^3 \phi^{VV} N_A^2$ の値を用いて ϕ^{VV} を計算した結果とこれを $k_B T_{\text{cri}}$ で正規化した $\phi^{VV} / (k_B T_{\text{cri}})$ の値を表 A.2 に示す．ここで Boltzmann 定数 $k_B = 1.38 \times 10^{-23}$ を用いた．この ϕ^{VV} (J) の値についても実際の分子を模擬するのに十分な値であると考えられる．例として Ar 分子について表 A.1 と表 A.2 の値を用いた Sulterland ポテンシャルと文献 [20] で用いられた 12-6 Lennard-Jones ポテンシャルを比較したものを図 A.1 に示す．図より平均場運動理論の Sulterland ポテンシャルは 12-6 Lennard-Jones ポテンシャルによく似ている．

Table A.1 Molecular diameters for noble fluids derived from mean-field kinetic theory. M is the molecular weight, ρ_{tp} is the triple-point density in the liquid phase, n_{tp} is the triple-point number density in the liquid phase, and σ is the molecular diameter.

Molecule	M	ρ_{tp} (kg/m ³)	n_{tp} (1/m ³)	$\sigma^3 n_{tp}$	σ (m)
Ne	20.18	1249.7	3.729×10^{28}	0.94	2.932×10^{-10}
Ar	39.95	1416.8	2.136×10^{28}	0.98	3.580×10^{-10}
Kr	83.798	2446.6	1.758×10^{28}	0.98	3.820×10^{-10}
Xe	131.293	2966.2	1.361×10^{28}	0.98	4.161×10^{-10}

Table A.2 Sutherland potential well depth for noble fluids derived from mean-field kinetic theory. $\frac{4}{3} \frac{\pi\gamma}{\gamma-3} \sigma^3 \phi^{VV} N_A^2$ is the Vlasov parameter normalized by N_A^2 , where N_A is Avogadro constant. T_{cri}^V is the critical temperature, and ϕ^{VV} is the well depth of Sutherland potential.

Molecule	$\frac{4}{3} \frac{\pi\gamma}{\gamma-3} \sigma^3 \phi^{VV} N_A^2$ (Jm ³ /mol ²)	T_{cri}^V (K)	ϕ^{VV} (J)	$\phi^{VV}/(k_B T_{\text{cri}}^V)$
Ne	0.052	44.4	6.790×10^{-22}	1.108
Ar	0.326	150.87	2.338×10^{-21}	1.123
Kr	0.552	209.41	3.260×10^{-21}	1.127
Xe	0.988	289.77	4.515×10^{-21}	1.128

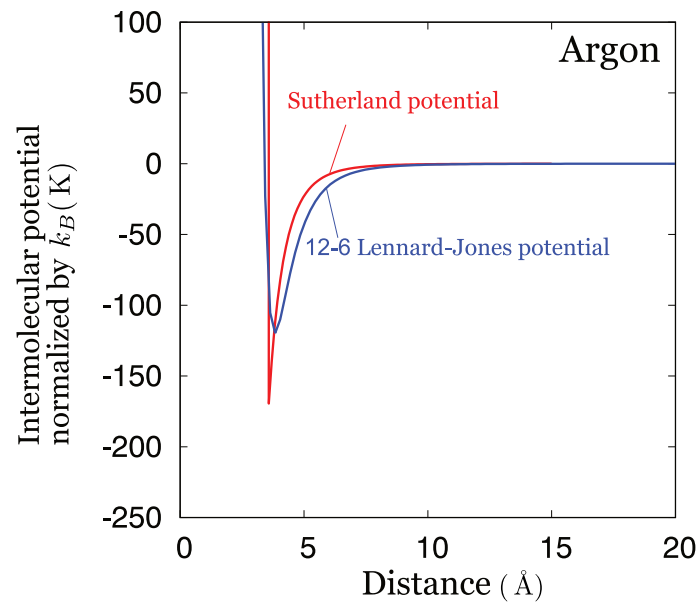


Figure A.1 Comparison of the intermolecular potential for Argon between Sutherland potential (mean-field kinetic theory) and 12–6 Lennard-Jones potential. The molecular diameter and potential well depth for Sutherland potential are derived by the mean-field kinetic theory. The derived potential is similar to 12–6 Lennard-Jones potential.

付録 B

方程式の無次元化

本研究で用いた数値計算について、方程式の無次元化を説明する。セル m の数密度は次式から求まる（式 (2.19)）。

$$n_m^i = \mathcal{W} \frac{N_m^i}{V_m}. \quad (\text{B.1})$$

2 章で述べたように、 $\mathcal{W}$ は実際の分子数とサンプル分子の数を関連づける重み、 N_m^i はセル m のサンプル分子数、 V_m はセル m の体積である。

これを蒸気分子の臨界数密度 n_{cri}^V で無次元化する。

$$\frac{n_m^i}{n_{\text{cri}}^V} = \frac{N_m^i/V_m}{N_0/V_m} = \frac{N_m^i}{N_0}. \quad (\text{B.2})$$

ここで N_0 は臨界数密度に対応する参照サンプル分子数である。また σ^3 で数密度 n_m^i を無次元化する場合、臨界充填率 $\eta_c = \pi n_{\text{cri}}^V \sigma^3 / 6 = 0.130443$ （文献 [22]）を用いて

$$n_m^i \sigma^3 = \frac{N_m^i}{N_0} n_{\text{cri}}^V \sigma^3 = \frac{N_m^i}{N_0} \frac{6}{\pi} 0.130443 \quad (\text{B.3})$$

となる。

ここで系の断面積 S について考えてみる。臨界数密度から出発する。

$$n_{\text{cri}}^V = \mathcal{W} \frac{N_0}{V_m} = \mathcal{W} \frac{N_0}{\Delta x S}. \quad (\text{B.4})$$

この式の両辺に σ^3 をかけると

$$n_{\text{cri}}^V \sigma^3 = \mathcal{W} N_0 \frac{\sigma^3}{\Delta x S} \quad (\text{B.5})$$

となる。これより

$$\frac{S}{\sigma^2} = \mathcal{W} N_0 \frac{\sigma}{\Delta x} \frac{1}{n_{\text{cri}}^V \sigma^3} \quad (\text{B.6})$$

となる。仮に $\mathcal{W} = 1$, $N_0 = 5000$, $\Delta x/\sigma = 0.2$ だとすると次の値を得る。

$$\frac{S}{\sigma^2} = 5000 \frac{1}{0.2} \frac{1}{0.130443} \sim 191,655 \quad (\text{B.7})$$

断面が正方形だとすると、一辺が約 $\Delta y = \Delta z = \sqrt{191,655\sigma^2} = 438\sigma$ のセルを考えていることになる。

次に式 (2.15a) で表されるサンプル分子の移動について無次元化を行う。まず式 (2.3) で表される平均場力 $\mathbf{F}^{ij}$ については $k_B T_{\text{cri}}^V/\sigma$ で無次元化する。

$$\frac{\mathbf{F}^{ij}\sigma}{k_B T_{\text{cri}}^V} = \int_{r/\sigma > 1} \frac{d(\psi^{ij}/k_B T_{\text{cri}}^V)}{d(x/\sigma)} \frac{\mathbf{x}_1 - \mathbf{x}}{|\mathbf{x}_1 - \mathbf{x}|} n^j \sigma^3 \frac{d\mathbf{x}_1}{\sigma^3}. \quad (\text{B.8})$$

同様に、式 (2.4) で表される空間的に一次元の平均場力 F_x^{ij} も $k_B T_{\text{cri}}^V/\sigma$ で無次元化できる。

$$\begin{aligned} \frac{F_x^{ij}\sigma}{k_B T_{\text{cri}}^V} &= \frac{2\pi\phi^{ij}}{k_B T_{\text{cri}}^V} \left[\int_{|x-x_1|/\sigma > 1} \left(\frac{\sigma}{|x-x_1|} \right)^\gamma \frac{(x_1-x)}{\sigma} n^j(x_1, t) \sigma^3 \frac{dx_1}{\sigma} \right. \\ &\quad \left. + \int_{|x-x_1|/\sigma \leq 1} \frac{(x_1-x)}{\sigma} n^j(x_1, t) \sigma^3 \frac{dx_1}{\sigma} \right]. \end{aligned} \quad (\text{B.9})$$

そしてサンプル分子の移動について式 (2.15a) を無次元化する。サンプル分子の位置 x を分子直径 σ , サンプル分子の速度 ξ を最頻速さ $\sqrt{2RT_{\text{cri}}^V}$, 時間刻み Δt を $\sigma/\sqrt{2RT_{\text{cri}}^V}$ で無次元化する。以上より無次元化した式 (2.15a) は次式となる。

$$\frac{\mathbf{x}_i(t + \Delta t)}{\sigma} = \frac{\mathbf{x}_i(t)}{\sigma} + \frac{\xi(t)}{\sqrt{2RT_{\text{cri}}^V}} \frac{\Delta t \sqrt{2RT_{\text{cri}}^V}}{\sigma} + \frac{1}{4} \frac{\mathbf{F}^i \sigma}{k_B T_{\text{cri}}^V} \left(\frac{\Delta t \sqrt{2RT_{\text{cri}}^V}}{\sigma} \right)^2. \quad (\text{B.10})$$

式 (2.15b) を無次元化する。変数は式 (2.15a) を式 (B.10) へ無次元化したのと同様にする。

$$\begin{aligned} \frac{\xi_i(t + \Delta t)}{\sqrt{2RT_{\text{cri}}^V}} &= \frac{\xi_i(t)}{\sqrt{2RT_{\text{cri}}^V}} + \frac{\sigma \mathbf{F}^i}{2mR^V T_{\text{cri}}^V} \frac{\Delta t \sqrt{2RT_{\text{cri}}^V}}{\sigma} \\ &= \frac{\xi_i}{\sqrt{2RT_{\text{cri}}^V}} + \frac{\sigma \mathbf{F}^i}{2k_B T_{\text{cri}}^V} \frac{\Delta t \sqrt{2RT_{\text{cri}}^V}}{\sigma}. \end{aligned} \quad (\text{B.11})$$

同じように，衝突数を表す式 (2.16) を無次元化すると次式となる．

$$\bar{N}_c \Delta t = \sum_{i=1}^N 2\pi A_i \sigma^3 \frac{C_i}{\sqrt{2RT_{\text{cri}}^V}} \Delta t \frac{\sqrt{2RT_{\text{cri}}^V}}{\sigma}. \quad (\text{B.12})$$

付録 C

二体相関関数

分子直径の異なる 2 成分系の Enskog–Vlasov 方程式を解く際に、二体相関関数が必要になる。その二体相関関数が文献 [80] に示されているので単成分の場合 [22] と比較した。この二体相関関数は Grundke–Henderson–Lee–Levesque の頭文字をとって GHLL 二体相関関数と呼ばれる。

まず Enskog–Vlasov 方程式の衝突項において関数 $Y(n)$ がある。この $Y(n)$ は分子間の衝突に関連している。この関数 $Y(n)$ について説明する。文献 [60] によると Y は統計力学の二体相関関数と同じとされ、次のように説明される。一体の速度分布関数 f_1 より n_1 は次のように定義される。

$$n_1(\mathbf{x}_1, t) = \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} f_1(\mathbf{x}_1, \boldsymbol{\xi}_1, t) d\boldsymbol{\xi}_1. \quad (\text{C.1})$$

これは数密度 n に等しい ($n = n_1$)。また二体の速度分布関数 f_2 より二体分布関数と呼ばれる n_2 が定義できる。

$$n_2(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, t) = \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} f_2(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \boldsymbol{\xi}_1, \boldsymbol{\xi}_2, t) d\boldsymbol{\xi}_1 d\boldsymbol{\xi}_2. \quad (\text{C.2})$$

$\mathbf{x}_1$ と $\mathbf{x}_2$ が離れているとき $n_2 = n^2$ であることが予想される。

$$\lim_{x_{12} \rightarrow \infty} n_2(x_{12}, t) = n^2, \quad (\text{C.3})$$

ここで $x_{12} = |\mathbf{x}_2 - \mathbf{x}_1|$ である。しかし $\mathbf{x}_1$ と $\mathbf{x}_2$ が近いとき、体積 $d\mathbf{x}_1$ にある分子は体積 $d\mathbf{x}_2$ にある分子の数に影響を与える。したがって n_2 を次のように表す。

$$n_2(x_{12}, t) = n^2 [1 + g(x_{12}, t)]. \quad (\text{C.4})$$

ここで g は二体相関関数と呼ばれ、統計力学によると、この g を用いて剛体球分子からなる流体の圧力は

$$p_{\text{stamech}}^{(c)} = bk_B T n^2 g(\sigma) \quad (\text{C.5})$$

と表される。ここで $b = 2\pi\sigma^3/3$ である。

一方、Enskog 方程式を用いると、平衡状態の圧力は次のように表される。

$$p = p^{(k)} + p^{(c)} = nk_B T + \frac{2\pi\sigma^3}{3} k_B T n^2 Y(n), \quad (\text{C.6})$$

ここで $p^{(k)}$ は分子の運動による圧力、 $p^{(c)}$ 分子の衝突（つまり剛体球の斥力ポテンシャル）によるものである。 $p^{(c)}$ は統計力学による式 (C.5) の圧力と同じ形であることがわかる。このことから関数 $Y(n)$ は二体相関関数と呼ばれている。Frezzotti らは剛体球の Carnahan と Starling[61] の状態方程式を用いて二体相関関数を次のように表した [22]。

$$Y(n) = \frac{1}{nb} \left(\frac{p}{nk_B T} - 1 \right) = \frac{1}{2} \frac{2 - \eta}{(1 - \eta)^3}. \quad (\text{C.7})$$

二成分剛体球分子の二体相関関数について述べる。文献 [80] に剛体球の多成分系の圧力が示されている。特に蒸気分子 (V) と非凝縮性気体分子 (G) の系の場合、圧力は次になる。

$$\begin{aligned} \frac{p}{nk_B T} = 1 + \frac{2}{3} \pi n [& c^V c^V (\sigma^{VV})^3 g^{VV}(\sigma^{VV}) + c^V c^G (\sigma^{VG})^3 g^{VG}(\sigma^{VG}) \\ & + c^G c^V (\sigma^{GV})^3 g^{GV}(\sigma^{GV}) + c^G c^G (\sigma^{GG})^3 g^{GG}(\sigma^{GG})]. \end{aligned} \quad (\text{C.8})$$

ここで c^i は i 成分の濃度なので、 $n^i = c^i n$ の関係を用いると式 (C.8) は次になる。

$$\begin{aligned} p = nk_B T + \frac{2}{3} \pi [& n^V n^V (\sigma^{VV})^3 g^{VV}(\sigma^{VV}) + n^V n^G (\sigma^{VG})^3 g^{VG}(\sigma^{VG}) \\ & + n^G n^V (\sigma^{GV})^3 g^{GV}(\sigma^{GV}) + n^G n^G (\sigma^{GG})^3 g^{GG}(\sigma^{GG})]. \end{aligned} \quad (\text{C.9})$$

特に蒸気成分のみに注目してみると式 (C.9) は $p = nk_B T + \frac{2\pi}{3} (\sigma^{VV})^3 k_B T n^V n^V g^{VV}(\sigma^{VV})$ であり、Enskog 方程式から導かれる式 (C.6) の圧力と全く同じ形であることがわかる。

二体相関関数を紹介する前に、分子の充填率を次のように定義しておく。

$$\eta = \frac{\pi}{6} n^V (\sigma^V)^3 + \frac{\pi}{6} n^G (\sigma^G)^3. \quad (\text{C.10})$$

2 成分系の二体相関関数について紹介する。文献 [80] に二体相関関数もまた示されている (GHLL 二体相関関数)。

$$g^{ij}(\sigma^{ij}) = \frac{1}{2\pi} \left(\Lambda + \frac{1}{2} \Lambda' \frac{\sigma^i \sigma^j}{\sigma^{ij}} + \frac{1}{18} \frac{\Lambda'^2}{\Lambda} \frac{(\sigma^i)^2 (\sigma^j)^2}{[(\sigma^{ij})^2]} \right), \quad (\text{C.11})$$

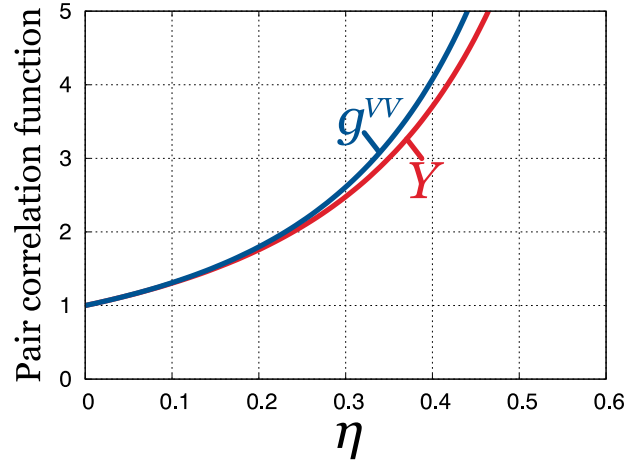


Figure C.1 Comparison of the pair correlation function between Ref. [80] and Ref. [22].

ここで $\Lambda = 2\pi/(1 - \eta)$, $\Lambda' = \pi^2(n^V(\sigma^V)^2 + n^G(\sigma^G)^2)/(1 - \eta)^2$ である.

特に $i = V$, $j = V$ の (単成分系) とし次の形を考えてみる.

$$g^{VV}(\sigma^V) = \frac{1}{2\pi} \left(\frac{2\pi}{1 - \eta} + \frac{1}{2} \frac{\pi^2 n^V (\sigma^V)^3}{(1 - \eta)^2} + \frac{1}{18} \frac{1}{2} \frac{\pi^3 (n^V \sigma^V)^3}{(1 - \eta)^3} \right) \quad (C.12)$$

$$= \frac{1}{1 - \eta} + \frac{3}{2} \frac{\eta}{(1 - \eta)^2} + \frac{\eta^2}{(1 - \eta)^3} \quad (C.13)$$

$$= \frac{1}{2} \frac{2 - \eta + \eta^2}{(1 - \eta)^3}. \quad (C.14)$$

これを Frezzotti らの式 (C.7) と比較したものが図 C.1 である. 実際の計算では $\eta \sim 0.4$ 程度の値が上限である. したがって最大で約 8% GHLL 二体相関関数の方が大きくなるが形としてはよく似ている.

付録 D

分子が気液界面を通過する時間

5 章の計算において改良 interphase boundary 法を無次元時間 $\hat{t} = 100$ 以降に適用した。これはこの時間以降に蒸発・凝縮分子を区別することができるからである。ここではこの根拠を示す。図 D.1 は無次元時間 $\hat{t} = 105$ において分子が境界を通過するのにかかった時間を示す。棒グラフは分子の個数であり面積の和は 1 になるように正規化してある。図 D.1(a) が蒸発分子で図 D.1(b) が凝縮分子について示す。境界を通過するのにかかった時間は $t_1 - t_0$ で定義される。ここで t_1 は蒸発分子の場合は気相境界を通過した時間で、凝縮分子の場合は液相境界を通過した時間である。一方、 t_0 は蒸発分子の場合は液相境界を通過した時間で、凝縮分子の場合は気相境界を通過した時間である。図を見ると、蒸発・凝縮分子ともに $20\sigma/\sqrt{2RT_{\text{cri}}^V}$ の通過時間のものが多く、平均的には $34\sigma/\sqrt{2RT_{\text{cri}}^V}$ の通過時間である。また通過時間が長くなるにつれて分子の数は減っていき $100\sigma/\sqrt{2RT_{\text{cri}}^V}$ の分子はほとんどない。このことから無次元時間 $\hat{t} = 100$ 以降ではほとんどの分子は気相または液相境界を通過しており、蒸発・凝縮分子の区別が可能であると考えられる。

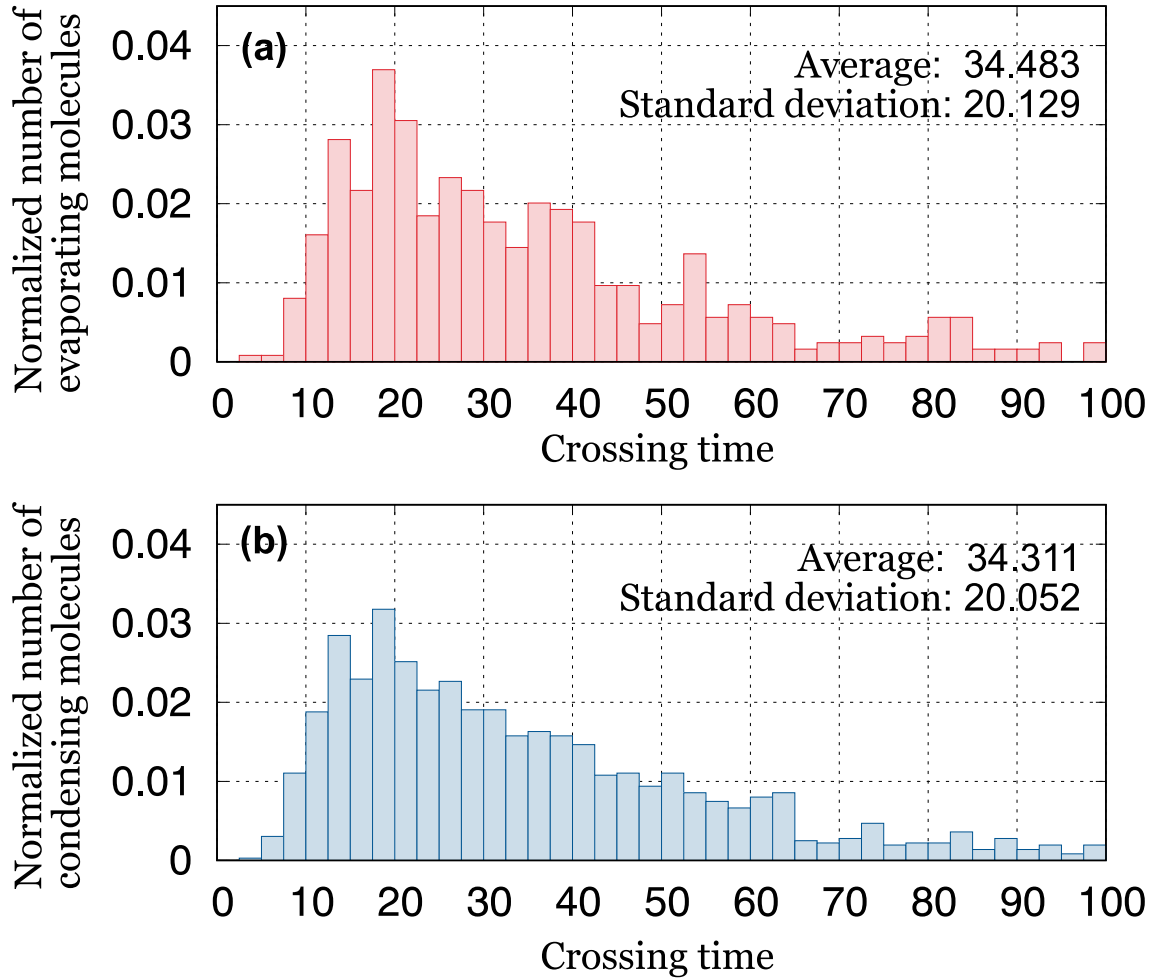


Figure D.1 Dimensionless crossing time through the two boundaries measured at $\hat{t} = 105$ of Case 5 in Chapter 5: (a) evaporating molecules; and (b) condensing molecules. The crossing time is defined by $t_1 - t_0$, where t_1 represents the outgoing time ($= 105\sigma/\sqrt{2RT_{\text{cri}}^V}$) and t_0 represents the incoming time. At $\hat{t} = 105$, it is observed that almost molecules cross the two boundaries within dimensionless time 100. Hence, the improved interphase boundary method is available approximately after this time, i.e., molecules can be classified into three types.

付録 E

無次元数密度の物理的意味

本研究において数密度 n は分子直径 σ を用いて無次元化している ($n\sigma^3$)。この意味について考えてみる。数密度 n は単位体積当たりの分子の数なので、数密度の逆数 $1/n$ は分子ひとつ当たりの体積になる。この体積を立方体のものとするで一辺の長さは $\mathcal{D} = (1/n)^{1/3}$ となる。これは分子間の平均的な距離と考えられる。これを分子直径 σ で正規化すると

$$\frac{\mathcal{D}}{\sigma} = \frac{(1/n)^{1/3}}{\sigma} = \frac{1}{(n\sigma^3)^{1/3}} \quad (\text{E.1})$$

となる。つまり、 $n\sigma^3$ は分子間の平均的な距離に関係した数値であると考えられる。本研究で考える蒸気成分数密度のおよその値を表 E.1 に示す。分子間の平均的な距離はおよそ 4σ から 6σ である。

Table E.1 Average distance between molecules.

$n^V \sigma^3$	$\mathcal{D}/\sigma = (n^V \sigma^3)^{1/3}$
0.0050	5.848
0.0075	5.109
0.0100	4.642
0.0125	4.309

参考文献

- [1] S. Fujikawa, T. Yano, and M. Watanabe. *Vapor-liquid Interfaces, Bubbles and Droplets: Fundamentals and Applications*. Springer Science & Business Media, 2011.
- [2] Y. Onishi. The spherical-droplet problem of evaporation and condensation in a vapour-gas mixture. *Journal of Fluid Mechanics*, Vol. 163, p. 171–194, 1986.
- [3] G. Xiao, Luo K. H., X. Ma, and S. Shuai. A molecular dynamics study of fuel droplet evaporation in sub- and supercritical conditions. *Proceedings of the Combustion Institute*, Vol. 37, No. 3, pp. 3219–3227, 2019.
- [4] Y. B. Zudin. *Non-equilibrium Evaporation and Condensation Processes: Analytical Solutions*. Springer Nature, 2019.
- [5] Y. Jiang, Y. Li, D. Xiao, T. Zhao, Z. Chen, Z. Du, and D. Fang. Experimental and numerical study on implosion protection of large format photo-multiplier tubes. *International Journal of Mechanical Sciences*, Vol. 163, p. 105099, 2019.
- [6] J. Huang, J. Zhang, and L. Wang. Review of vapor condensation heat and mass transfer in the presence of non-condensable gas. *Applied Thermal Engineering*, Vol. 89, pp. 469–484, 2015.
- [7] A. V. Gusarov and I. Smurov. Thermal model of nanosecond pulsed laser ablation: Analysis of energy and mass transfer. *Journal of Applied Physics*, Vol. 97, No. 1, p. 014307, 2005.
- [8] Z. Yan, X. Mei, W. Wang, A. Pan, Q. Lin, and C. Huang. Numerical simulation on nanosecond laser ablation of titanium considering plasma shield and evaporation-affected surface thermocapillary convection. *Optics Communications*, Vol. 453, p. 124384, 2019.
- [9] L. Rayleigh. Viii. on the pressure developed in a liquid during the collapse of

- a spherical cavity. *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, Vol. 34, No. 200, pp. 94–98, 1917.
- [10] M. S. Plesset and A. Prosperetti. Bubble dynamics and cavitation. *Annual Review of Fluid Mechanics*, Vol. 9, No. 1, pp. 145–185, 1977.
- [11] C. E. Brennen. *Cavitation and Bubble Dynamics*. Oxford University Press, 1995.
- [12] R. K. Nalla, I. Altenberger, U. Noster, G.Y. Liu, B. Scholtes, and R.O. Ritchie. On the influence of mechanical surface treatments—deep rolling and laser shock peening—on the fatigue behavior of ti-6al-4v at ambient and elevated temperatures. *Materials Science and Engineering: A*, Vol. 355, No. 1, pp. 216–230, 2003.
- [13] G. Loraine, G. Chahine, C.-T. Hsiao, J.-K. Choi, and P. Aley. Disinfection of gram-negative and gram-positive bacteria using dynajets® hydrodynamic cavitating jets. *Ultrasonics Sonochemistry*, Vol. 19, No. 3, pp. 710–717, 2012.
- [14] G. L. Chahine, A. Kapahi, C.-T. Hsiao, and J.-K. Choi. Coupling bubble and material dynamics to model cavitation peening and pitting. *Journal of Fluid Science and Technology*, Vol. 11, No. 4, pp. JFST0023–JFST0023, 2016.
- [15] G. L. Chahine, A. Kapahi, J.-K. Choi, and C.-T. Hsiao. Modeling of surface cleaning by cavitation bubble dynamics and collapse. *Ultrasonics Sonochemistry*, Vol. 29, pp. 528–549, 2016.
- [16] K. Ohtani and T. Ogawa. Expansion wave and cavitation bubble generation by underwater shock wave reflection from the interface. *Mechanical Engineering Journal*, Vol. 3, No. 6, pp. 16–00298–16–00298, 2016.
- [17] 丹生慶四郎. ガス力学. 機械工学大系 28. コロナ社, 1974.
- [18] 藤川重雄, 武田靖, 矢野猛, 村井裕一. 工学の基礎 流体力学. 培風館, 2005.
- [19] 曾根良夫, 青木一生. 分子気体力学. 流体力学シリーズ 3. 朝倉書店, 1994.
- [20] T. Ishiyama, 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*, Vol. 16, No. 8, pp. 2899–2906, 2004.
- [21] T. Ishiyama, T. Yano, and S. Fujikawa. Kinetic boundary condition at a vapor-liquid interface. *Physical Review Letters*, Vol. 95, p. 084504, 2005.
- [22] A. Frezzotti, L. Gibelli, and S. Lorenzani. Mean field kinetic theory description of evaporation of a fluid into vacuum. *Physics of Fluids*, Vol. 17, No. 1, p. 012102, 2005.

- [23] K. Kobayashi, K. Ohashi, and M. Watanabe. Numerical analysis of vapor-liquid two-phase system based on the Enskog-Vlasov equation. *AIP Conference Proceedings*, Vol. 1501, No. 1, pp. 1145–1151, 2012.
- [24] M. Kon, K. Kobayashi, and M. Watanabe. Method of determining kinetic boundary conditions in net evaporation/condensation. *Physics of Fluids*, Vol. 26, No. 7, p. 072003, 2014.
- [25] M. Kon, K. Kobayashi, and M. Watanabe. Liquid temperature dependence of kinetic boundary condition at vapor-liquid interface. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, Vol. 99, pp. 317 – 326, 2016.
- [26] M. Kon, K. Kobayashi, and M. Watanabe. Kinetic boundary condition in vapor-liquid two-phase system during unsteady net evaporation/condensation. *European Journal of Mechanics - B/Fluids*, Vol. 64, pp. 81 – 92, 2017.
- [27] M. Kon. *Mean-field kinetic theory based study of boundary condition at vapor-liquid interface*. PhD thesis Hokkaido University, 2017.
- [28] V. V. Zhakhovsky, A. P. Kryukov, V. Y. Levashov, I. N. Shishkova, and S. I. Anisimov. Mass and heat transfer between evaporation and condensation surfaces: Atomistic simulation and solution of Boltzmann kinetic equation. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, Vol. 116, No. 37, pp. 18209–18217, 2019.
- [29] I.W. Eames, N.J. Marr, and H. Sabir. The evaporation coefficient of water: a review. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, Vol. 40, No. 12, pp. 2963–2973, 1997.
- [30] R. Marek and J. Straub. Analysis of the evaporation coefficient and the condensation coefficient of water. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, Vol. 44, No. 1, pp. 39–53, 2001.
- [31] D. N. Gerasimov and E. I. Yurin. *Kinetics of Evaporation*. Springer, 2018.
- [32] J. C. Maxwell M.A. V. illustrations of the dynamical theory of gases.—part i. on the motions and collisions of perfectly elastic spheres. *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, Vol. 19, No. 124, pp. 19–32, 1860.
- [33] J. C. Maxwell M.A. II. illustrations of the dynamical theory of gases. *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, Vol. 20, No. 130, pp. 21–37, 1860.

- [34] M. Knudsen. *The kinetic theory of gases*. Methuen, 1934.
- [35] R. Meland, A. Frezzotti, T. Ytrehus, and B. Hafskjold. Nonequilibrium molecular-dynamics simulation of net evaporation and net condensation, and evaluation of the gas-kinetic boundary condition at the interphase. *Physics of Fluids*, Vol. 16, No. 2, pp. 223–243, 2004.
- [36] K. Gu, C. B. Watkins, and J. Koplik. Molecular dynamics simulation of the equilibrium liquid–vapor interphase with solidification. *Fluid Phase Equilibria*, Vol. 297, No. 1, pp. 77–89, 2010.
- [37] K. Kobayashi, K. Hori, M. Kon, K. Sasaki, and 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*, Vol. 52, No. 9, pp. 1851–1859, 2016.
- [38] 今美沙紀, 小林一道, 佐々木清文, 渡部正夫. 非平衡蒸発・凝縮下の気液界面における蒸発流束の評価. 混相流, Vol. 29, No. 5, pp. 493–500, 2016.
- [39] K. Aoki, S. Takata, and S. Kosuge. Vapor flows caused by evaporation and condensation on two parallel plane surfaces: Effect of the presence of a noncondensable gas. *Physics of Fluids*, Vol. 10, No. 6, pp. 1519–1533, 1998.
- [40] S. Taguchi, K. Aoki, and S. Takata. Vapor flows condensing at incidence onto a plane condensed phase in the presence of a noncondensable gas. I. subsonic condensation. *Physics of Fluids*, Vol. 15, No. 3, pp. 689–705, 2003.
- [41] V. Garzó, A. Santos, and J. J. Brey. A kinetic model for a multicomponent gas. *Physics of Fluids A: Fluid Dynamics*, Vol. 1, No. 2, pp. 380–383, 1989.
- [42] P. Andries, K. Aoki, and B. Perthame. A consistent BGK-type model for gas mixtures. *Journal of Statistical Physics*, Vol. 106, No. 5, pp. 993–1018, 2002.
- [43] K. Kobayashi, K. Sasaki, M. Kon, H. Fujii, and M. Watanabe. Kinetic boundary conditions for vapor–gas binary mixture. *Microfluidics and Nanofluidics*, Vol. 21, No. 3, p. 53, 2017.
- [44] H. Tabe, K. Kobayashi, H. Fujii, and M. Watanabe. Molecular dynamics simulation of evaporation coefficient of vapor molecules during steady net evaporation in binary mixture system. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, Vol. 188, p. 122663, 2022.
- [45] S. Fujikawa and T. Akamatsu. Effects of the non-equilibrium condensation of vapour on the pressure wave produced by the collapse of a bubble in a liquid.

- Journal of Fluid Mechanics*, Vol. 97, No. 3, pp. 481–512, 1980.
- [46] J. Nie, A. Chandra, Z. Liang, and P. Keblinski. Mass accommodation at a high-velocity water liquid-vapor interface. *The Journal of Chemical Physics*, Vol. 150, No. 15, p. 154705, 2019.
- [47] B. Murray, J. F. Matthew, and S. Narayan. Analyzing interfacial transport for water evaporating into dry nitrogen. *Applied Thermal Engineering*, Vol. 202, p. 117910, 2022.
- [48] K. Kobayashi, T. Nagayama, M. Watanabe, H. Fujii, and M. Kon. Molecular gas dynamics analysis on condensation coefficient of vapour during gas-vapour bubble collapse. *Journal of Fluid Mechanics*, Vol. 856, pp. 1045–1063, 2018.
- [49] Y. Sone, K. Aoki, and T. Doi. Kinetic theory analysis of gas flows condensing on a plane condensed phase: Case of a mixture of a vapor and a noncondensable gas. *Transport Theory and Statistical Physics*, Vol. 21, No. 4-6, pp. 297–328, 1992.
- [50] A. Frezzotti and P. Barbante. Kinetic theory aspects of non-equilibrium liquid-vapor flows. *Mechanical Engineering Reviews*, Vol. 4, No. 2, pp. 16–00540–16–00540, 2017.
- [51] J. Karkheck and G. Stell. Mean field kinetic theories. *Journal of Chemical Physics*, Vol. 75, p. 1475, 1981.
- [52] J. Karkheck, E. Martina, and G. Stell. Kinetic variational theory for mixtures: Kac-tail limit. *Physical Review A*, Vol. 25, pp. 3328–3334, 1982.
- [53] A. Frezzotti. A particle scheme for the numerical solution of the Enskog equation. *Physics of Fluids*, Vol. 9, No. 5, pp. 1329–1335, 1997.
- [54] A. Frezzotti, L. Gibelli, D. A. Lockerby, and J. E. Sprittles. Mean-field kinetic theory approach to evaporation of a binary liquid into vacuum. *Physical Review Fluids*, Vol. 3, p. 054001, 2018.
- [55] A. Frezzotti, P. Barbante, and L. Gibelli. Direct simulation Monte Carlo applications to liquid-vapor flows. *Physics of Fluids*, Vol. 31, No. 6, p. 062103, 2019.
- [56] S. Busuioc, L. Gibelli, D. A. Lockerby, and J. E. Sprittles. Velocity distribution function of spontaneously evaporating atoms. *Physical Review Fluids*, Vol. 5, p. 103401, 2020.
- [57] K. Ohashi, K. Kobayashi, H. Fujii, and M. Watanabe. Evaporation coefficient and

- condensation coefficient of vapor under high gas pressure conditions. *Scientific Reports*, Vol. 10, No. 1, p. 8143, 2020.
- [58] K. Ohashi, K. Kobayashi, H. Fujii, and M. Watanabe. Mean-field kinetic theory analysis of vapor flow between evaporating and condensing interfaces in the presence of non-condensable gas molecules. *Physics of Fluids*, Vol. 33, No. 12, p. 122017, 2021.
- [59] K. Ohashi, K. Kobayashi, H. Fujii, and M. Watanabe. Vapor condensation induced by fast-moving liquid film in the presence of noncondensable gas molecules. *International Communications in Heat and Mass Transfer*, Vol. 142, p. 106622, 2023.
- [60] P. Resibois and M. De Leener. *Classical Kinetic Theory of Fluids*. Wiley, 1977.
- [61] N. F. Carnahan and K. E. Starling. Equation of state for nonattracting rigid spheres. *The Journal of Chemical Physics*, Vol. 51, No. 2, pp. 635–636, 1969.
- [62] G. A. Bird. *Molecular gas dynamics and the direct simulation of gas flows*. Clarendon press Oxford, 1994.
- [63] 保原充, 大宮司久明. 数値流体力学—基礎と応用. 東京大学出版会, 1992.
- [64] 数値流体力学編集委員会編. 燃焼・希薄流・混相流・電磁流体の解析. 東京大学出版会, 1995.
- [65] 日本機械学会編. 原子・分子の流れ—希薄気体力学とその応用. 共立出版, 1996.
- [66] 日本機械学会編. 原子・分子モデルを用いる数値シミュレーション. コロナ社, 1996.
- [67] J. Montanero and A. Santos. Monte carlo simulation method for the enskog equation. *Physical Review E*, Vol. 54, pp. 438–444, 1996.
- [68] M. P. Allen and D. J. Tildesley. *Computer Simulation of Liquids*. Oxford, 1987.
- [69] Y. P. Pao. Application of kinetic theory to the problem of evaporation and condensation. *Physics of Fluids*, Vol. 14, No. 2, pp. 306–312, 1971.
- [70] L. D. Koffman, M. S. Plesset, and L. Lees. Theory of evaporation and condensation. *Physics of Fluids*, Vol. 27, No. 4, pp. 876–880, 1984.
- [71] J. C. Haas and G. S. Springer. Mass transfer through binary gas mixtures. *Journal of Heat Transfer*, Vol. 95, No. 2, pp. 263–265, 1973.
- [72] T. Soga. Kinetic analysis of evaporation and condensation in a vapor-gas mixture. *Physics of Fluids*, Vol. 25, No. 11, pp. 1978–1986, 1982.
- [73] R. Meland. Molecular dynamics simulation of the inverted temperature gradient phenomenon. *Physics of Fluids*, Vol. 15, No. 10, pp. 3244–3247, 2003.

- [74] J. J. Wleklinski. Verification of the inverted temperature gradient condition via molecular dynamics simulation. *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*, Vol. 360, No. 2, pp. 151–158, 2006.
- [75] A. Tokunaga and T. Tsuruta. Nonequilibrium molecular dynamics study on energy accommodation coefficient on condensing liquid surface—molecular boundary conditions for heat and mass transfer. *Physics of Fluids*, Vol. 32, No. 11, p. 112011, 2020.
- [76] S. Takata and K. Aoki. Two-surface problems of a multicomponent mixture of vapors and noncondensable gases in the continuum limit in the light of kinetic theory. *Physics of Fluids*, Vol. 11, No. 9, pp. 2743–2756, 1999.
- [77] Y. Hao, Y. Zhang, and A. Prosperetti. Mechanics of gas-vapor bubbles. *Physical Review Fluids*, Vol. 2, p. 034303, 2017.
- [78] S. Busuioc and . Gibelli. Mean-field kinetic theory approach to langmuir evaporation of polyatomic liquids. *Physics of Fluids*, Vol. 32, No. 9, p. 093314, 2020.
- [79] E. S. Benilov and M. S. Benilov. Energy conservation and H theorem for the Enskog-Vlasov equation. *Physical Review E*, Vol. 97, p. 062115, 2018.
- [80] S. B. Yuste, A. Santos, and M. López de Haro. Structure of multi-component hard-sphere mixtures. *The Journal of Chemical Physics*, Vol. 108, No. 9, pp. 3683–3693, 1998.