

Molecular dynamics study of a boundary condition for the Boltzmann equation at a vapor/liquid interface

(Graduate School of Science and Engineering, University of Toyama) ○Tatsuya Ishiyama

【序】

質量・運動量・エネルギー輸送を伴う気液界面における熱・流体力学的境界条件は、例えば大気科学、気泡力学など、物理、化学の分野において基礎的な役割を演じている。気液界面で蒸発・凝縮が生じているような非平衡状態において、界面より気相側のごく近傍(分子の平均自由行程のオーダー)の層(Knudsen 層とよぶ)では局所平衡の仮定が破れることにより連続体近似が破たんするため、境界条件は分子気体力学(気体論)により扱われなければならない。分子気体力学では、Boltzmann 方程式を基礎方程式として以下で定義される速度分布関数 f の輸送が扱われる。

$$dN = \frac{1}{m} f(\mathbf{X}, \boldsymbol{\xi}, t) d\mathbf{X} d\boldsymbol{\xi} \quad (1)$$

ここで、 $\mathbf{X} = (x, y, z)$ 、 $\boldsymbol{\xi} = (\xi_x, \xi_y, \xi_z)$ は、それぞれ、デカルト座標系における分子の位置と速度を表している。また、 dN は、時刻 t における6次元体積要素 $d\mathbf{X}d\boldsymbol{\xi}$ の中の分子数、 m は分子質量を表す。界面に衝突する分子の速度分布関数は Boltzmann 方程式を解くことにより求められるが、界面から出てくる分子の速度分布関数は分子気体力学のレベルでは未知であり、気体論境界条件(kinetic boundary condition, KBC)として与える必要がある。これまで、いくつかの数学モデルに基づく境界条件が使われてきたが、それらの物理的妥当性についてはあまり議論されていなかった。我々は、分子気体力学における気液界面での KBC を、分子動力学(molecular dynamics, MD)シミュレーションにより分子の相互作用ポテンシャルから求める研究を行ってきた^{1 2 3 4}。今回、単原子分子 Argon の気液界面(平面状界面)を扱い、最も基礎的な相互作用ポテンシャル(分散相互作用のみ)から導かれる KBC の関数形 f^{out} について、その物理的起源を踏まえ議論する。

【計算方法】

境界条件 f^{out} を求めるためには、気液非平衡状態において界面から出てくる分子の速度分布関数を求める必要がある。図1のように、直方体直方体 MD セルに Argon 分子 2000 個からなる平板凝縮相を形成させる。 x, y 方向には周期境界条件を課す。凝縮相温度 T_ℓ の非平衡定常蒸発・凝縮系を生成するために、MD 計算系に以下の境界条件を課す。

まず、界面から出ていく分子は z 方向の境界面において消去される。いっぽ

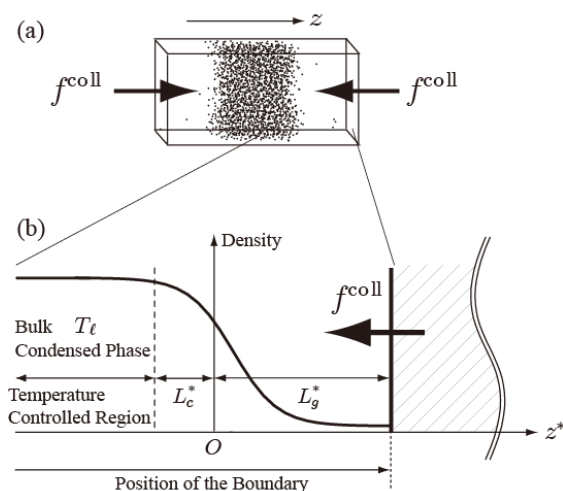


図1: (a)MD 計算系. (b)界面とともに移動する座標系.

う，界面へ衝突する分子は以下の速度分布関数に従う分子速度を確率的に生成させる．

$$f^{\text{coll}} = \beta \rho_v \hat{f}_x^*(\gamma T_\ell) \hat{f}_y^*(\gamma T_\ell) \hat{f}_z^*(\gamma T_\ell) \quad (2)$$

ここで， β と γ は，平衡状態からのずれを表すパラメータであり， $\hat{f}^*(T)$ は温度 T のMaxwell分布， \hat{f} は規格化された速度分布関数を表している． β は飽和蒸気密度 ρ_v からのずれを表し($\rho_v \rightarrow \beta \rho_v$)， γ は凝縮相温度 T_ℓ からのずれを表す($T_\ell \rightarrow \gamma T_\ell$)．平衡状態は $\beta = \gamma = 1$ に対応し，真空蒸発状態¹は $\beta = 0$ のときに実現する．ここでは，非平衡シミュレーションとして， $\beta = 0.5, 1, 2, 3, 4$ と $\gamma = 1, 2, 3, 4$ の20通りの組み合わせに対して，凝縮相温度 T_ℓ を85Kに固定して行った． $\beta > 1$ かつ $\gamma > 1$ の範囲では正味定常凝縮系が， $\beta = 0.5$ で $\gamma < 4$ の範囲では正味定常蒸発系が実現される．

【結果】

図2に，式(2)による f^{coll} (赤)と界面から出てくる分子の速度分布関数 f^{out} (青)を示す．図2aが界面垂直方向成分，図2bが平行方向成分を表す．図2の一番上のパネルは気液平衡状態であり，下へいくに従い高温蒸気が界面に衝突した場合の結果を表している．結果をみると，界面垂直方向の f^{out} はほとんど f^{coll} の影響を受けることなく凝縮相温度のMaxwell分布に従っているが，平行方向の f^{out} は f^{coll} の影響を受けていることがわかる．これは，界面での分子の異方的緩和を示唆している．図3,4には，本シミュレーションで得られる凝縮係数と温度適応係数の結果⁴を示している．発表当日は，これらについてより詳しい分子論的メカニズムの考察を行う．

【参考文献】

- [1] T. Ishiyama, T. Yano and S. Fujikawa, *Physics of Fluids* **16** (8), 2899 (2004).
- [2] T. Ishiyama, T. Yano and S. Fujikawa, *Physics of Fluids* **16** (12), 4713 (2004).
- [3] T. Ishiyama, T. Yano and S. Fujikawa, *Phys. Rev. Lett.* **95** (8) (2005).
- [4] T. Ishiyama, S. Fujikawa, T. Kurz, W. Lauterborn, *Phy. Rev. E* **88**, 042406 (2013).

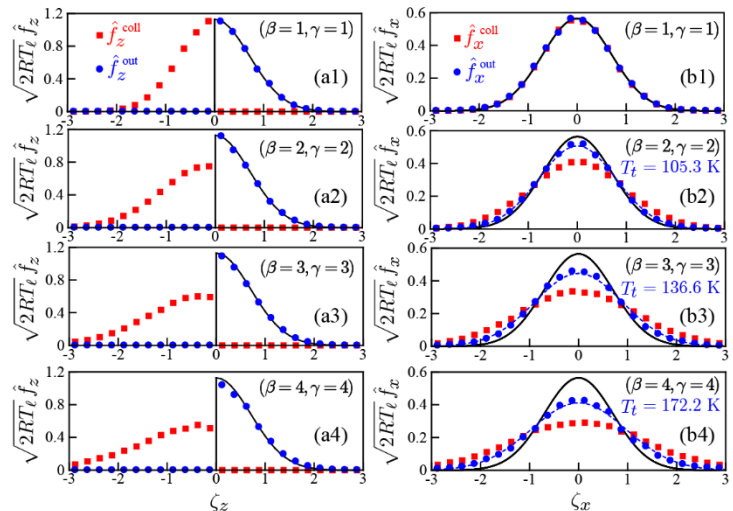


図2: $T_\ell = 85\text{K}$ での界面へ衝突する分子の速度分布関数 f^{coll} と，界面から出ていく分子の速度分布関数 f^{out} ．

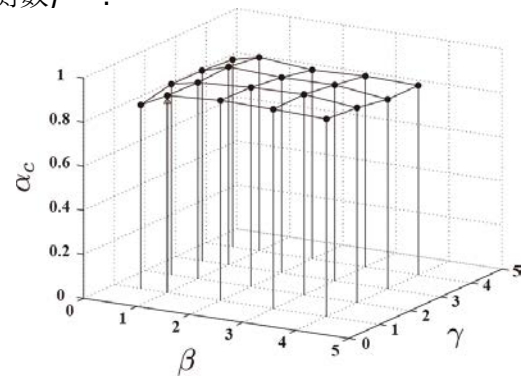


図3: $T_\ell = 85\text{K}$ での非平衡状態における凝縮係数 α_c

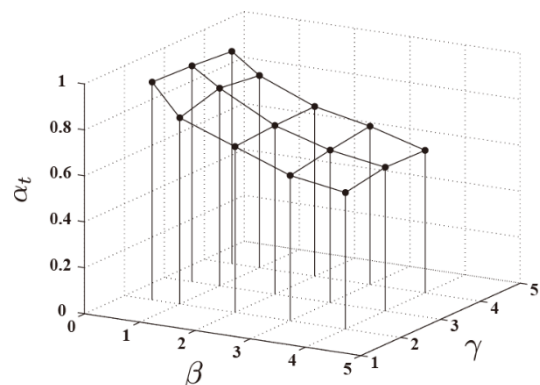


図4: $T_\ell = 85\text{K}$ での非平衡状態における温度適応係数 α_t