

## 二次元Lennard-Jones流体の臨界点近傍における相互拡散

吾郷, 健一 / AGO, Kenichi / 片岡, 洋右 / KATAOKA, Yosuke

---

(出版者 / Publisher)

法政大学計算科学研究センター

(雑誌名 / Journal or Publication Title)

Bulletin of Computational Science Research Center, Hosei University / 法政大学計算科学研究センター研究報告

(巻 / Volume)

11

(開始ページ / Start Page)

17

(終了ページ / End Page)

20

(発行年 / Year)

1998-03-31

(URL)

<https://doi.org/10.15002/00024804>

# 二次元 Lennard-Jones 流体の臨界点近傍における相互拡散

片岡洋右

法政大学工学部物質化学科

吾郷健一

法政大学工学部工学研究科機械工学専攻

われわれは、Taylor 拡散法を用いて超臨界二酸化炭素中のアセトン、ベンゼンの相互拡散係数を求めた。その結果、臨界点近傍において相互拡散係数が 0 に近づくという現象を得た。この現象については、同様の結果がいくつか報告されている。そこで、われわれはその拡散機構を明らかにするため、分子動力学法を用いてシミュレーションを試みた。その結果、臨界点近傍では大きな濃度の揺らぎがこの拡散異常に関係していることが分かった。

## 1. はじめに

われわれは、Taylor 法を用いて超臨界二酸化炭素中のベンゼンの相互拡散係数を測定した[1、2]。その結果、二酸化炭素の臨界点近傍においてベンゼンの相互拡散係数が 0 に近づくという現象を得た。Taylor 法では無限希釈溶液を仮定しているが、拡散係数が化学ポテンシャルの組成勾配に比例するという不可逆過程の熱力学を導入しないとこの現象は説明できない。これは、分子動力学法においても同様で、無限希釈を仮定して溶質の動きのみから拡散係数を求めてもこの現象は再現できない。そこで、今回はできるだけ濃度揺らぎの大きな系を選択してシミュレーションを行い、臨界点近傍での拡散がどのような機構で行われるのかについて検討する。

## 2. 計算方法

### 2.1 拡散理論

自己拡散係数は、(1)、(2)式のように溶質の速度相関関数の長時間積分、または平均自乗変位の長時間における傾きから得られる。

$$D_i = \frac{1}{3} \int_0^\infty \langle v_i(t) \cdot v_i(0) \rangle dt \quad (1)$$

$$D_i = \frac{1}{6} \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\partial}{\partial t} \langle R_i^2(t) \rangle \quad (2)$$

ここで、 $v(t)$ 、 $R(t)$ は、それぞれ時間  $t$  における速度、変位である。一方、相互拡散係数は、(3)式のように動的因子  $L$  と熱力学的因子  $Q$  の積から求められる[3、4、5]。

$$D = L \cdot Q \quad (3)$$

動的因子  $L$  の計算は、以下の式に従う。

$$L = L_0 + x_1 x_2 (D_{11} + D_{22} - 2D_{12}) \quad (4)$$

$$L_0 = x_1 D_2 + x_2 D_1 \quad (5)$$

ここで、 $x$  は組成、 $N$  は分子数である。(4)式中の右辺第二項の  $D_{AB}$  はジョイント拡散係数と呼ばれ、次式で表される。

$$D_{AB} = \frac{N}{3} \int_0^\infty \langle v_{A_i}(t) \cdot v_{B_j}(t) \rangle dt \quad (6)$$

また  $L$  は片成分の重心の平均二乗変位からも求められる。

$$L = \frac{1}{6Nc_1c_2} \left[ \left( \frac{m_1}{m_2} \right) c_1 + c_2 \right]^2 \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\partial}{\partial t} \langle R_{\text{cm}}^2(t) \rangle \quad (7)$$

次に熱力学的因子  $Q$  は、(8)式のような化学ポテンシャル  $\mu$  の組成微分で表される。巨視的には化学ポテンシャルの組成勾配は状態方程式からも求められるが、分子動力学法では、(8)~(10)式のように動径分布関数の積分から求める。これは化学ポテンシャルの組成勾配が溶液構造に依存することを示している。

$$Q = (x_1/kT) \left( \partial \mu_1 / \partial x_1 \right)_{P,T} = N/(V\eta) \quad (8)$$

$$\eta = c_1 + c_2 + c_1 c_2 (G_{11} - G_{22} - 2G_{12}) \quad (9)$$

$$G_{ab} = \int (g_{ab}(r) - 1) d^3r \quad (10)$$

ここで、 $c$  は数密度、 $g_{ab}(r)$  は動径分布関数である。

### 2.2 シミュレーション条件

シミュレーションでは、臨界点近傍での拡散機構に重点をおくため、なるべく単純な系を選択した。そこで、系は単原子分子である Ar-Kr 系を採用し、ポテンシャルとして

は Lennard-Jones 型を用いた。Lennard-Jones ポテンシャルは次式で表される

$$\phi(r) = 4\epsilon \left\{ \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right\} \quad (11)$$

$\epsilon$ ,  $\sigma$  はそれぞれポテンシャルの深さ、原子の大きさをあらわすパラメータである。大きな濃度揺らぎを再現するためには分子数を大きくする必要があるが、あまり増やしすぎると計算が巨大になってしまう。そこで、今回は二次元流体を用いて濃度揺らぎの再現、計算時間の短縮を図った。そのためシミュレーションでは、前項の理論式を二次元流体に適用して計算を行った。シミュレーションで使用したポテンシャルパラメータを Table 1 に示す。計算簡易性のために Ar と Kr とは質量が等しいとして計算した。セル内の分子数は合計 1600 個である。単位は Ar を基準とした Lennard-Jones 単位であり、時間単位は以下の単位を使用する。

$$\tau = \sigma \sqrt{m/\epsilon} \quad (12)$$

時間ステップは  $0.0023 \tau$  である。計算には Gear の予測子-修正子法を用い、周期境界条件を適用した。カットオフ距離は平方セルの半分の長さである。シミュレーションは系が平衡に達した後、 $10^4$  回を 1 サイクルとしてそれを 20 回程度行い平均する。

	$\epsilon/k$ [K]	$\sigma$ [Å]
Ar	119.8	3.405
Kr	167.0	3.633

### 2.3 臨界点の決定

今回は、臨界点近傍の組成依存性を調べるため、温度と圧力を一定にして、溶質の組成依存性を調べた。そこで、まず臨界圧力、臨界温度を決定する必要がある。これらの値は分子数 256 個の系における溶質組成が 0.5 のときの PVT 計算から決定したものを採用した。PVT 計算に 256 個の系を採用したのは分子数の多い 1600 個の系ではなかなか平衡状態に達する事ができないからである。Figure 1 の PVT 計算より、この系での臨界点を  $P_c = 0.041 \epsilon/\sigma^2$ ,  $T_c = 0.63 \epsilon/k$  と定め、この状態点でシミュレーションを行う。一般に分子数が大きくなると周期境界条件により臨界圧力、臨界温度とも低くなる事が知られている。従って 256 個の系から決定された臨界点は、1600 個の系でのそれより少し高い、すなわち 1600 個の系において、この状態点は臨界点近傍の超臨界状態であることがいえる。なお、シミュレーションでは比較のために圧力の高い  $P = 0.08 \epsilon/\sigma^2$  でもシミュレーションを行う。

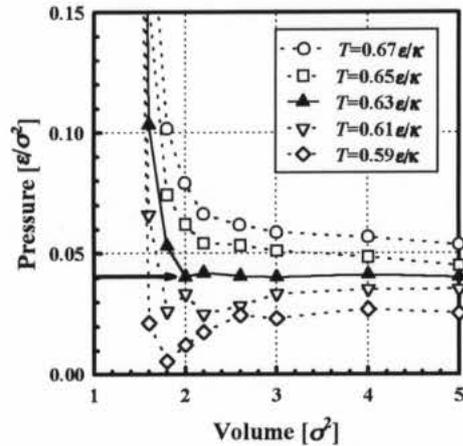


Figure 1. PVT calculation in the case of solute composition 0.5 ( $N = 256$ )

### 3. 計算結果

組成に対する自己拡散係数  $L_0$ 、及び相互拡散係数  $D$  を Figure 2 に示す。この図より  $P$  が  $0.041 \epsilon/\sigma^2$  のとき、臨界点近傍では相互拡散係数  $D$  が自己拡散係数  $L_0$  より小さくなっているが、極小値ははっきり見受けられない。 $P = 0.08 \epsilon/\sigma^2$  のときは  $D$  と  $L_0$  はどの組成でもほぼ同じ値をとる。ここで、実際に  $x = 0.5$  付近が臨界点近傍であるかを検討する。Figure 3 に各組成に対する密度を示す。この図から  $P = 0.041 \epsilon/\sigma^2$  のとき組成が 0.5 付近で密度が大きく変わっている。これは、気相から臨界点近傍を通過して液相へ変化するの相転移を示しているといえる。一方  $P = 0.08 \epsilon/\sigma^2$  では密度は組成が増えるにつれて減少しているがそれほど大きな変化は見られない。

次に臨界点近傍での拡散機構を考察するために、 $L$  を  $L_0$  で割って換算した動的因子  $L/L_0$ 、熱力学的因子  $Q$  を導入する。これは、均相領域では、 $L/L_0$  も  $Q$  も 1.0 付近の値をとるため臨界異常性をそこから議論するためである。

まず動的因子  $L$  について検討する。Figure 4 に溶質の組成に対する  $L/L_0$  を示す。この図より  $P = 0.041 \epsilon/\sigma^2$  のとき  $x = 0.5$  近傍において  $L/L_0$  は最大値をとっているのが分かる。これは、同じ種の分子同士で拡散しやすいことを意味しており、式(4)より次式で表現される。

$$D_{11} + D_{22} > 2D_{12} \quad (13)$$

次に熱力学的因子  $Q$  について考察する。Figure 5 に溶質の組成に対する  $Q$  を示す。この図から  $P = 0.041 \epsilon/\sigma^2$  のとき熱力学的因子  $Q$  は  $x = 0.5$  近傍において最小値をとっている。これは、臨界点近傍では同じ種の分子の周辺に、それと同じ種の分子が多く存在することを意味し、式(9)より次式で表現される。

$$G_{11} + G_{22} > 2G_{12} \quad (14)$$

$P = 0.08 \epsilon/\sigma^2$  のときは、 $L/L_0$ 、 $Q$  ともに全濃度域で 1.0 付近をとっており異常性は見受けられない。したがって、Figure

6に示すように $L/L_0$ が増えても $Q$ が小さくなるため、(3)式より $D/L_0$ もその範囲において最小値をとる。臨界点近傍において相互拡散係数が0に近づくということは、単純に分子が拡散しにくくなるということではなく、大きな濃度揺らぎがその拡散異常に依存するということが確認できた。

References

1. Nishiumi H.; Fujita, M.; Ago, K. *Fluid Phase Equil.*, 1996, 117, 356
2. Nishiumi, H.; Ago, K. *Proc. 7th APCChE, Taipei*, 1996, 777
3. Jolly, D. L.; Bearman, R. J. *J. Mol. Phys.* 1980, 41 137
4. Ben Naim, A. *Water and Aqueous Solution - Introduction to a Molecular Theory*, Plenum Press, New York, 1974
5. Kato, T. *J. Phys. Chem.*, 1985, 89, 5750

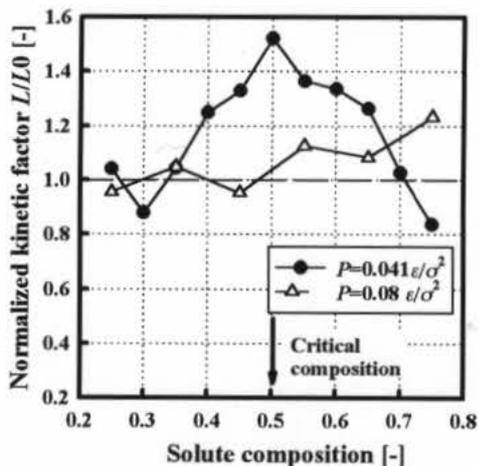


Figure 4 Composition dependence of normalized kinetic factor  $L/L_0$  ( $T = 0.63 \epsilon/k$ )

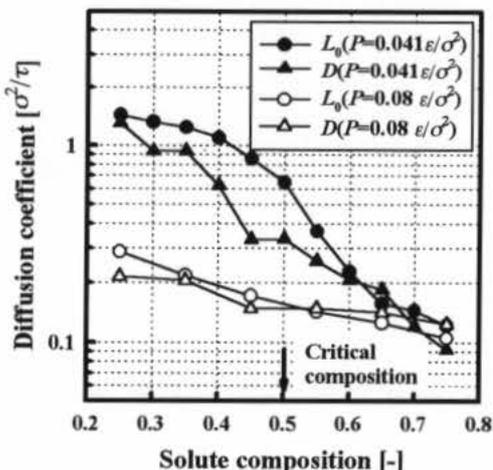


Figure 2 Composition dependence of self diffusion coefficient  $L_0$  and diffusion coefficient  $D$  ( $T = 0.63 \epsilon/k$ )

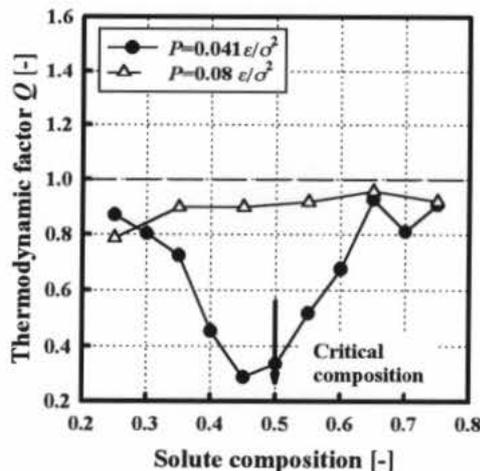


Figure 5 Composition dependence of thermodynamic factor  $Q$  ( $T = 0.63 \epsilon/k$ )

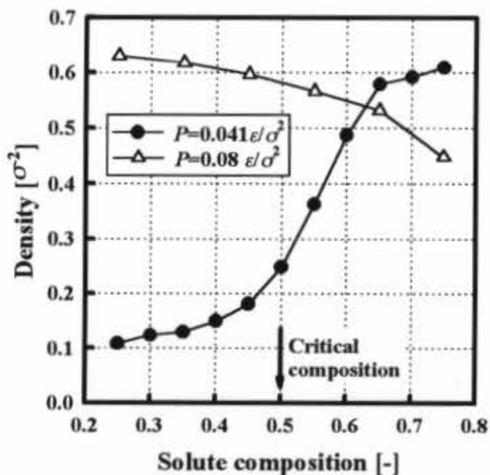


Figure 3 Composition dependence of density ( $T = 0.63 \epsilon/k$ )

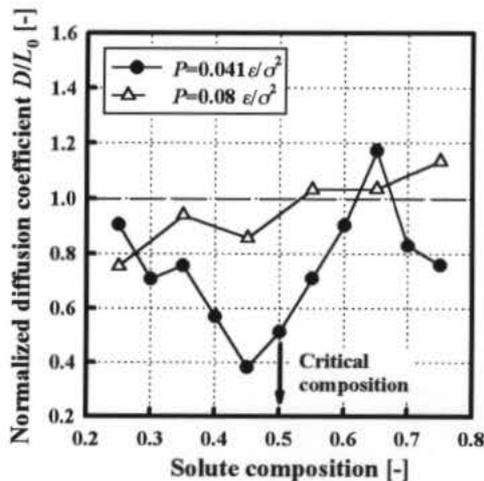


Figure 6 Composition dependence of normalized diffusion coefficient  $D/L_0$  ( $T = 0.63 \epsilon/k$ )

キーワード.

分子動力学法、Lennard-Jones ポテンシャル、相互拡散係数、臨界点

.....

**Summary.**

**Mutual Diffusion Near the Critical Point of Two Dimensional Lennard-Jones Solution**

Yosuke Kataoka

Department of Material Chemistry, College of Engineering, Hosei University

Ken-ichi Ago

Mechanical Engineering Major, Engineering Division, Hosei University

Measuring diffusion coefficients of acetone, benzene in supercritical carbon dioxide by the Taylor dispersion method, we observed that the diffusion coefficients approached zero near the critical pressure of the mixture. Some papers on the anomalies of diffusion coefficient near the critical point have been reported. Molecular dynamics simulations were carried out in order to reveal the mechanism of critical diffusion. As a result, we found that diffusion drop near the critical point was related to the high concentration fluctuation near the critical point.

**Keywords.**

molecular dynamics method, Lennard-Jones potential, mutual diffusion coefficient, critical point,