

ビリアル状態方程式による高圧気体爆轟特性の計算

I. 水分子のビリアル係数のモンテカルロ法による計算

越 光男*, 松為 宏幸*

分子間相互作用に基づいた状態式を用いて高圧気体爆轟の特性値を計算することを目的として、多くの爆発系の平衡生成物として重要な水分子のビリアル係数を現在までに提案されている様々な分子間相互作用ポテンシャルからモンテカルロ法により計算した。低温(1000°K以下)では多極子間相互作用による遠距離引力ポテンシャルがビリアル係数を決めているが高温においてはこの寄与は無視でき、衝突直径と斥力ポテンシャルにより高温の状態式が決定される事がわかった。量子化学計算から得られる斥力ポテンシャルと経験的な遠距離引力ポテンシャルからなる半経験的ポテンシャルを用いて爆轟特性計算に必要な温度域でのビリアル係数を計算した。

1. 緒言

高圧爆轟の特性計算のための状態方程式として種々の経験式が提案されている¹⁾。これらの経験的状态式を用いてChapman—Jouguet (C—J)理論により計算された爆轟速度は一般にある特定の初期密度範囲においては実測の爆速と良く一致する。しかしながらこの一致はむしろこれらの状態式に含まれるパラメータが実測の爆速を基にして決められているという事情を反映しているにすぎず、仮定された状態式の正当性を保証するものではない。同じ程度に実測の爆速との良い一致を示す異なる状態式により計算されたC—J温度、圧力が大きく異なる場合がある²⁾。状態式の非理想性が問題となる圧力領域における爆轟波の温度、圧力測定は極めて困難であり、爆速のみからは状態式を決定できない。またこれらの経験的状态式の適用範囲は必ずしも明確ではなく、低初期密度の気体爆轟から高密度の爆薬の爆轟までの広い範囲を記述できるような状態式は未だ得られていない。このような問題点の解決のために状態式を非経験的に決定する事は極めて重要である。

状態式は原理的には分子間相互作用ポテンシャルに基づいてビリアル状態式の展開係数を計算する事により非経験的に導出する事が可能である³⁾。正確な分子間相互作用ポテンシャルを得る事、及び多体系相互作用

に関するクラスター積分を評価する事が困難であったため、簡単なポテンシャル以外には非経験的状态式は得られていなかったが、近年の量子化学計算の発展により分子間力の異方性、分散力をもとり入れたより実際的な分子間相互作用の計算が可能となってきた。特に水分子に関しては多くのポテンシャルが提案されており^{4)~7)}、1000°K以下においては量子化学計算に基づくポテンシャルを用いたビリアル係数の計算も報告されている^{8)~10)}。

水分子は多くの燃焼、爆発系の化学平衡時において最も多く存在する分子種であり、特に酸素—水素系の高圧爆轟特性値は水の状態式によりほとんど決定されるため、水分子の正確な状態式を知る事は重要である。爆轟特性計算に必要な温度領域において水分子のビリアル係数をより実際的な分子間ポテンシャルを用いて計算する事が本研究の目的であるが、まず実測のビリアル係数が得られている1000°K以下の温度域で現在までに提案されている様々なポテンシャルについて検討し、ついで高温におけるビリアル係数をモンテカルロ法を用いて計算した。

2. モンテカルロ法によるビリアル係数の計算 ビリアル状態式

$$PV/RT=1+B(T)/V+C(T)/V^2+\dots \quad (1)$$

において第2及び第3ビリアル係数 $B(T)$ 、 $C(T)$ は(2)及び(3)式のように表される³⁾。

$$B(T)=-\frac{N}{2V} \iint f_{12} dq_1 dq_2 \quad (2)$$

昭和62年5月18日受理

*東京大学工学部反応化学科

〒113 東京都文京区本郷 7-3-1

TEL 03-812-2111 内線 7308

$$C(T) = -(N^2/3V) \iiint f_{12} f_{23} f_{31} dq_1 dq_2 dq_3 \quad (3)$$

ここで N はアボガドロ数、 V は体積、 q_i は水分子 i の座標、 f_{ij} は次式で定義される Mayer 関数である。

$$f_{ij} = \exp(-E_{ij}/kT) - 1 \quad (4)$$

E_{ij} は分子 i と分子 j の二体相互作用ポテンシャルである。(3)式において三体相互作用 (E_{ijk}) は二体相互作用 (E_{ij}) の和で表わされる事を仮定した。Lie 等¹⁰⁾の低温における $C(T)$ の計算結果によれば三体相互作用の非加算部分の $C(T)$ に対する寄与は充分小さく、またこの寄与は高温においてはさらに小さくなる事が予想されるためこの仮定は妥当であると考えられる。分子 i の座標 q_i は水分子を剛体と考えた時、重心の位置座標 (x_i, y_i, z_i) 及び主軸に対するオイラー角 ($\alpha_i, \beta_i, \gamma_i$) で表わされるから(2)及び(3)式は各々 12, 18 次元の多重積分となるが、相互作用エネルギー E_{ij} は 2 分子間の相対座標及び配向のみによるので q_2, q_3 は分子 1 に対する相対座標 q_{12}, q_{13} でおきかえる事ができる。さらに q_1 について全空間にわたり積分すると(5), (6)式の 6 次及び 12 次元の多重積分を得る。

$$-B(T) = \frac{N}{16\pi^2} \int_0^\infty r_2^2 dr_2 \int_0^\pi \sin \theta_2 d\theta_2 \int_0^\pi d\phi_2 \int_0^\pi \sin \alpha_2 d\alpha_2 \int_0^{2\pi} d\beta_2 \times \int_0^{2\pi} d\gamma_2 f_{12} \quad (5)$$

$$-C(T) = \frac{N^2}{192\pi^4} \int_0^\infty r_2^2 dr_2 \int_0^\pi r_3^2 dr_3 \int_0^\pi \sin \theta_2 d\theta_2 \int_0^\pi \sin \theta_3 d\theta_3 \times \int_0^\pi d\phi_2 \int_0^\pi d\phi_3 \int_0^\pi \sin \alpha_2 d\alpha_2 \int_0^\pi \sin \alpha_3 d\alpha_3 \int_0^{2\pi} d\beta_2 \int_0^{2\pi} d\beta_3 \int_0^{2\pi} dr_2 \int_0^{2\pi} dr_3 \times f_{12} f_{13} f_{23} \quad (6)$$

ここで (r_i, θ_i, ϕ_i) ($i=2, 3$) は分子 1 に対する分子 i の相対極座標である。(5), (6)式の多重積分を通常の積分公式を用いて評価する事は実際上不可能であるためにモンテ・カルロを用いた。モンテ・カルロ法を適用する為に以下のような変数変換を行なう。

$$\left. \begin{aligned} r_i &= (\xi_{i1})^{1/3} r_{mi} \\ \theta_i &= \cos^{-1}(1 - 2\xi_{i2}) \\ \phi_i &= 2\pi\xi_{i3} \\ \alpha_i &= \cos^{-1}(1 - 2\xi_{i4}) \\ \beta_i &= 2\pi\xi_{i5} \\ \gamma_i &= 2\pi\xi_{i6} \end{aligned} \right\} (i=2, 3) \quad (7)$$

ここで r_{mi} は二体間相互作用エネルギー E_{ij} が零となるような充分に大きな距離、 ξ_{ij} ($i=2, 3, j=1, \dots, 6$) は区間 $[0, 1]$ の乱数である。6 次元のベクトル

(ξ_{2j}) (ξ_{3j}) を各々 $\bar{\xi}_2, \bar{\xi}_3$ と略記すれば(5), (6)式は(8), (9)式に変換されるが各式の積分は M 組の乱数ベクトルにより(9), (10)式を用いて評価できる。

$$-B(T) = (2Nr_{m2}^2\pi/3) \int_0^1 \dots \int_0^1 f_{12}(\bar{\xi}_2) d\bar{\xi}_2 \quad (8)$$

$$\approx (2Nr_{m2}^2\pi/3) (1/M) \sum_{j=1}^M f_{12}(\bar{\xi}_2) \quad (9)$$

$$-C(T) = (16N^2 r_{m2}^2 r_{m3}^2 \pi / 27) \int_0^1 \dots \int_0^1 f_{12}(\bar{\xi}_2) f_{13}(\bar{\xi}_3) f_{23}(\bar{\xi}_2, \bar{\xi}_3) \times d\bar{\xi}_2 d\bar{\xi}_3 \quad (10)$$

$$\approx (16N^2 r_{m2}^2 r_{m3}^2 \pi^2 / 27) (1/M) \sum_{j=1}^M f_{12}(\bar{\xi}_2) f_{13}(\bar{\xi}_3) f_{23}(\bar{\xi}_2, \bar{\xi}_3) \quad (11)$$

乱数として区間 $[0, 1]$ の一様乱数を用いた場合(単純モンテ・カルロ法)、(9)及び(11)式の和が収束する為には各々 $M \sim 10^6$ 及び 10^8 程度が必要とされた。この計算には大型計算機 (MELCOM COSMO 800 III) で数～十数時間の CPU 時間を必要とし実用的ではない。計算時間の短縮を図る為に層別サンプリングを行なった。即ちに r_2, r_3 を $0 \sim 2, 2 \sim 5, 5 \sim 10, 10 \sim 20 \text{ \AA}$ の 4 区間に分け、各々の区間に対してモンテ・カルロ法を適用した。またさらに乱数として準乱数を用いる方法¹¹⁾(ハイゼルグロヴ法)を用いた。この結果、大巾な計算時間の短縮が図られ $B(T)$ の計算では各区分間当り $2 \sim 5 \times 10^4$ 回、 $C(T)$ では 10^5 回程度のサンプリングで収束させる事が可能となった。

3. 水の分子間ポテンシャル

(9)及び(11)式により $B(T), C(T)$ を計算する為には水分子の二体間相互作用ポテンシャル E_{ij} を知る事が必要である。従来ビリアル係数の計算のための分子間ポテンシャルとしては無極性分子に対して lennard-Jones (LJ) ポテンシャル

$$E_{ij} = 4\epsilon[(\sigma/r_{ij})^{12} - (\sigma/r_{ij})^6] \quad (12)$$

また極性分子に対しては Stockmayer (S) ポテンシャル

$$E_{ij} = 4\epsilon[(\sigma/r_{ij})^{12} - (\sigma/r_{ij})^6] - (\mu/r_{ij}^3) \times [2 \cos \alpha_i \cos \alpha_j - \sin \alpha_i \sin \alpha_j \cos(\beta_i - \beta_j)] \quad (13)$$

が良く用いられてきた³⁾。ここで σ は分子径、 ϵ はポテンシャルの深さ、 μ は双極子モーメント、($\alpha_i, \beta_i, \theta_i$) は分子 i のオイラー角である。水のような極性分子に LJ ポテンシャルを適用する事はできないが、双極子相互作用を考慮している S ポテンシャルを用いて計算された第二、第三ビリアル係数は低温 (1000°K 以下)における実測値とは大きく異なっている。この矛盾の主な原因としてポテンシャルの異方性、分散力が適切に考慮されていない事が挙げられている。水分子

に関してはこれらの異方性, 分散力を考慮した多くの経験的, 非経験的なポテンシャルが提案されており, Reimer等¹²⁾により詳細に検討されているが, これらのより実際のポテンシャルを用いた第三ビリアル係数の計算例は少なく, また爆轟特性計算に必要な温度域での計算は全くない。本研究では経験的ポテンシャルである Johnson-Spurling (JS) ポテンシャル¹³⁾, 配置間相互作用を取入れた量子化学計算(SCF-CI)に基づく Matsuoka-Clementi-Yoshimine (MCY) ポテンシャル⁴⁾, 及びその改良版である Yoon-Morokuma-Davidson (MCY-YMD) 及び Reimer-Watts-Klein (RWK2)¹²⁾による半経験的ポテンシャルについて検討した。以下にこれらのポテンシャルを列挙する。

i) JSポテンシャル¹³⁾

特に低温域の水の状態式に対してはポテンシャルの引力部分が重要と思われるが, Johnson, Spurling はLJポテンシャルに多極子間相互作用を加えた次のようなポテンシャルを提案している。

$$\begin{aligned}
 E_{ij} = & 4\epsilon[(\sigma/r_{ij})^{12} - (\sigma/r_{ij})^6] \\
 & - (\mu^2/2r_{ij}^3) [2C_i C_j - S_i S_j C_{ij}] \\
 & + (3\mu\theta/2r_{ij}^3) [(C_j - C_i)(3C_i C_j - 2S_i S_j C_{ij} + 1)] \\
 & + (3\theta^2/4r_{ij}^3) [1 - 5C_i^2 - 5C_j^2 + 17C_i C_j \\
 & - 16C_i C_j C_{ij} - 2S_i^2 S_j^2 C_{ij}^2] \\
 & - (\mu^2\alpha/2r_{ij}^3) [3C_i^2 + 3C_j^2 + 2] \\
 & - (9\theta^2\alpha/8r_{ij}^3) [S_i^2 + 4C_i^2 + S_j^2 + 4S_j^2] \\
 & + 4D\epsilon(\sigma/r_{ij})^{12} [3C_i^2 + 3C_j^2 - 2] \\
 & + 4\epsilon(\sigma/r_{ij})^6 [\kappa - \frac{3}{2}\kappa(1-\kappa)(C_i^2 + C_j^2) \\
 & - \frac{3}{2}\kappa^2(S_i S_j C_{ij} - 2C_i C_j)] \\
 S_i = & \sin \alpha_i \quad C_i = \cos \alpha_i \quad C_{ij} = \cos(\beta_i - \beta_j) \quad (14)
 \end{aligned}$$

$\sigma, \epsilon, \mu, \alpha_i, \beta_i$ は既に(13)式で定義されている。 θ は四重極子モーメント, α は分極率, D はBuninghamポテンシャルで用いられる形状係数, κ は分極率の方向を表わすパラメータである。(14)式第一項は球対称ポテンシャル, 第二項は双極子間相互作用, 第三項は双極子-四重極子間相互作用, 第四項は四重極子-四重極子間相互作用, 第五項は双極子-誘起双極子間相互作用, 第七項は反復ポテンシャルの異方性, 第八項は分散力の異方性を表わしている。このポテンシャルを用いた $B(T), C(T)$ は低温域については既に計算されており実測値との一致は非常に良いが, 水の二量体, 氷の平衡構造等凝縮相の物性を正しく記述できない事が指摘されている。

ii) MCY及びMCY-YMDポテンシャル^{4), 5)}

Matsuoka等はSCF-CI法により66点の異なる配置について水の二量体のポテンシャルを計算し, その結果を(9)式のような解析的な関数により表した。Fig. 1



Fig. 1 Definition of distances used in the MCY and the RWK2 Potentials

に示されるように各水分子中のO原子, H原子及び負電荷の中心に番号を付ける。(9)式中の例えば r_{13} は分子1のH原子1と分子2のH原子3との間の距離とする。

$$\begin{aligned}
 E_{ij} = & q^2(1/r_{13} + 1/r_{14} + 1/r_{23} + 1/r_{24}) + 4q^2/r_{78} \\
 & - 2q^2(1/r_{18} + 1/r_{28} + 1/r_{37} + 1/r_{47}) \\
 & + a_1 \exp(-b_1 r_{56}) \\
 & + a_2 [\exp(-b_2 r_{13}) + \exp(-b_2 r_{14}) \\
 & + \exp(-b_2 r_{23}) + \exp(-b_2 r_{24})] \\
 & + a_3 [\exp(-b_3 r_{16}) + \exp(-b_3 r_{26}) \\
 & + \exp(-b_3 r_{35}) + \exp(-b_3 r_{45})] \\
 & - a_4 [\exp(-b_4 r_{16}) + \exp(-b_4 r_{26}) \\
 & + \exp(-b_4 r_{26}) + \exp(-b_4 r_{45})] \quad (19)
 \end{aligned}$$

$q, a_1 \sim a_4$ 及び $b_1 \sim b_4$ が fitting のパラメータである。このMCYポテンシャルは氷の物性等の凝縮系に対しては良い結果を与える事が知られている^{12), 14)}。ビリアル係数は Lie, Clementi⁹⁾ により $B(T)$ が, 又 Lie, Corongiu, Clementi¹⁰⁾ により $C(T)$ がモンテ・カルロ法を用いて計算されているが, 特に $C(T)$ に関して実測値との一致は良くない。Clementi, Habitz⁹⁾ はより自由度の大きな基底関数(double-zeta)を用いたSCF-CI計算によりMCYポテンシャルの改良を試みているが, その結果得られた $B(T)$ はMCYポテンシャルによるものよりもさらに実測値との一致は悪くなった。近年 Yoon, Morokuma, Davidson⁵⁾ はさらに多点のSCF-CI計算を行ない, (9)式中のパラメータを決めなおしている。この改良されたMCYポテンシャル(MCY-YMD)についてはビリアル係数は計算されていない。

iii) RWK2ポテンシャル¹²⁾

Reimers, Watts, Klein は1982年にそれまでに報告されているほとんど全ての水分子のポテンシャルについて, 第二ビリアル係数, 氷の密度と構造, 氷の二量体の構造とエネルギーを計算し, 実測値との比較検討を行なった。その結果, どのポテンシャルを用いてもこれらの全ての実測値を同時には説明し得ない事を見出し, 以下のような半経験的なポテンシャルを提出した。

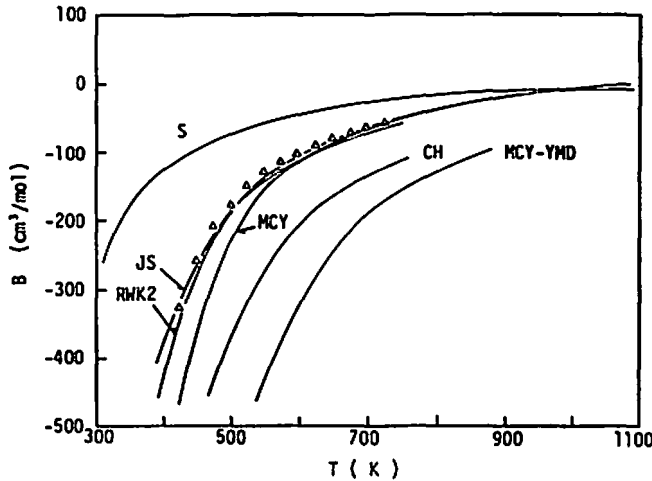


Fig. 2 The second virial coefficients of water below 1100 K. line; calculated values with various potential functions. triangles; experimental values. (ref.15)

$$\begin{aligned}
 E_{ij} = & q^2(1/r_{13} + 1/r_{14} + 1/r_{23} + 1/r_{24}) + 4q^2/r_{78} \\
 & - 2q^2(1/r_{18} + 1/r_{28} + 1/r_{37} + 1/r_{47}) \\
 & + A_{o-o} \exp(-\alpha_{o-o} r_{56}) \\
 & + A_{H-H} [\exp(-\alpha_{H-H} r_{13}) + \exp(-\alpha_{H-H} r_{14}) \\
 & + \exp(-\alpha_{H-H} r_{23}) + \exp(-\alpha_{H-H} r_{24})] \\
 & + M(r_{16}) + M(r_{26}) + M(r_{35}) + M(r_{45}) \\
 & - F [C_6 (g_6/r_{sc})^6 + C_8 (g_8/r_{sc})^8 \\
 & + 1.5 C_{10} (g_{10}/r_{sc})^{10}] \\
 M(r) = & A_{o-H} [\exp(-\alpha_{o-H} (r-r_{o-H})) - 2] \\
 & \exp(-\alpha_{o-H} (r-r_{o-H})) \\
 g_n = & 1 - \exp(-(2.1/n) \cdot r_{on} \\
 & - (0.109/\sqrt{n}) r_{on}^2) \\
 r_{sc} = & r_{56} (I_{H_2O}/I_H)^{2/3} \\
 r_{on} = & r_{sc} / 0.529177 \\
 F = & 1 - r_{on}^{326} \exp(-r_{on}) \quad (14)
 \end{aligned}$$

ここで r_n の定義は(14)式と同様でFig. 1に示される。第1~第3項はクーロン力、第4項はO原子間反換項、第5項はH原子間反換項 $M(r)$ はH原子と負電荷中心との間のMorseポテンシャルであり、以上の項はMCYポテンシャルに類似しているが、最後の項に示される分散力ポテンシャルがMCYとは異なっている。このポテンシャルを用いて計算された $B(T)$ と実測値との一致は良いが $C(T)$ に関しては計算されていない。

4. 結果及び考察

4.1 低温域(1000°K以下)におけるビリアル係数
水分子の第二、第三ビリアル係数は1000°K以下で実験値が得られているが¹⁵⁾、前節で述べたポテンシャルについて計算されているビリアル係数を実測値と

比較した。結果をFig. 2及びFig. 3に示す。Sポテンシャルのパラメータは $t/k=260^\circ K$, $\sigma=2.8\text{\AA}$, $t^*=\mu_2/(2\sqrt{2}\epsilon\sigma^3)=1.2$ を用いた¹⁶⁾Fig. 2, 3においてJSポテンシャルについての値は文献¹⁷⁾より採った。MCY, MCY-YMD, RWK2ポテンシャルについては2節で述べた方法により計算した。MCYについてはこの温度域で $B(T)$, $C(T)$ 共に、またRWK2については $B(T)$ が既に計算されているが、我々の計算値はモンテカルロ誤差(＜6%)の範囲内でこれらの文献値と良く一致する。Fig. 2及び3から明らかのように純量子化学計算に基づくMCYポテンシャルは $B(T)$, $C(T)$ 共に実測値との一致はJS或はRWK2ポテンシャル

に比して良くない。MCY-YMDポテンシャルはMCYポテンシャルに比してより正確にSCF-CI計算の結果を表わしていると考えられるが、このMCY-YMDポテンシャルによる $B(T)$ の計算値は

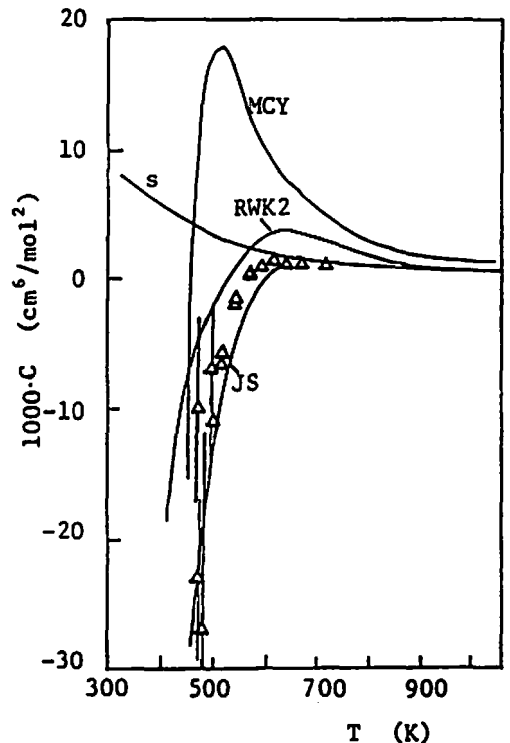


Fig. 3 The third virial coefficients of water below 1100 K. Symbols are the same as in fig. 2.

MCY ポテンシャルによる $B(T)$ の値よりもさらに実測値との一致が悪くなっており、Clementi-Habitz のより大規模な基底関数を用いた計算がやはり MCY ポテンシャルの値に比して一致が悪くなっている事と合わせて興味深い。実測値との良い一致を与える JS 或は RWK2 ポテンシャルにおいては分散力による遠距離引力項が含まれているが、MCY, MCY-YMD, 又は Clementi-Habitz のポテンシャルにおいては分散力項が全く含まれていない。従ってこの温度域においてはポテンシャルの遠距離引力部分がビリアル定数に対して非常に重要な寄与をなす事が結論される。一方、JS 又は S ポテンシャルは凝縮相の物性に対しては RWK2, MCY 等のポテンシャルに比して実測値との一致は良くない。JS, S ポテンシャル共に斥力部分は同一であり、分子間距離が短い部分のポテンシャルに関しては RWK2 又は MCY ポテンシャル等の量子化学計算に基づくポテンシャルの方がより正確であると考えられる。

4.2 高温域におけるビリアル係数

Fig. 2 及び 3 から予想されるように、ビリアル係数は温度が高くなるに従って一定値に収束していく。S ポテンシャルによるビリアル係数は低温において実測値と全く一致しないが、高温における収束値は JS ポテンシャルによる値の外挿値と同一である。また LJ ポテンシャルによる値の収束値は S ポテンシャルによるそれと全く一致する。LJ, S 及び JS ポテンシャルは r^{-12} で与えられる同一の斥力ポテンシャルを持つが、高温においては遠距離引力ポテンシャルは重要でなく、斥力部分によってのみビリアル係数が決められていると考えられる事ができる。一方、指数関数型の斥力部分を持つ RWK2, MCY ポテンシャルによるビリアル係数の高温における収束値は、LJ, S 及び JS ポテンシャルによる値の収束値とは異なっている。

低温において実測値との良い一致を与えるポテンシャルは JS 及び RWK2 ポテンシャルであるが、高温における JS と S ポテンシャルによる計算値は前述の理由により一致すると考えられるので、S 及び RWK2 ポテンシャルを用いて爆轟特性計算に必要な温度域でのビリアル係数を計算した。結果を Fig. 4, 5 に示す。また RWK2 ポテンシャルについての結果の一例を $B(T)$ について Table 1 に、 $C(T)$ について Table 2 に示す。Table 1 に明らかなように二つの水分子間の距離 r が 2\AA 以下の領域の $B(T)$ に対する寄与は温度によらず常に一定である。また $r > 5\text{\AA}$ の領域の寄与は温度の増加とともに零に近ずき遠距離ポテンシャルの $B(T)$ に対する寄与が小さくなる事がわかる。 $2 < r < 5\text{\AA}$ の領域はポテンシャルの負の部分と正の部分を含むが低

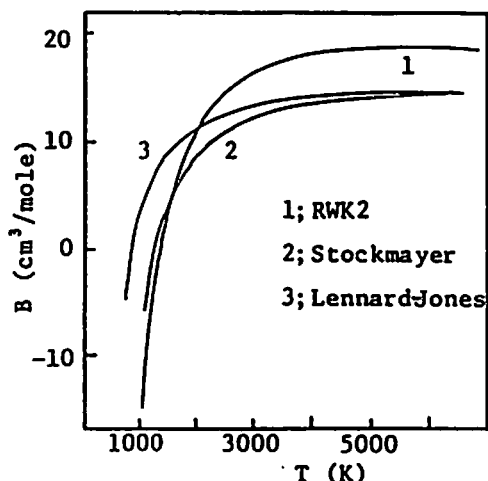


Fig. 4 The second virial coefficients of water at high temperatures.

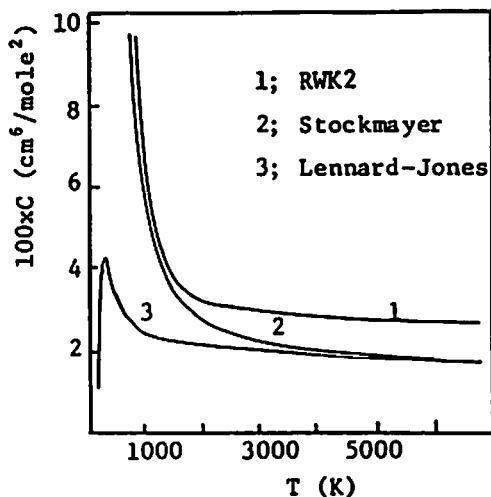


Fig. 5 The third virial coefficients of water at high temperatures.

温の大きな負の値から温度の上昇とともに増加と正の一定値に近づく。低温の負の値は引力ポテンシャルに起因し高温の正の収束値は斥力ポテンシャルによるものである。 $C(T)$ についても同様の傾向が Table 2 よりわかる。即ち高温における $C(T)$ への主要な寄与は斥力ポテンシャルに起因する。

Fig. 4 及び 5 に明らかなように 3000°K 以上でのビリアル係数の温度依存性は小さい。また LJ 及び S ポテンシャルによる $B(T)$, $C(T)$ は一致するが、RWK2 ポテンシャルによる値は S 又は LJ ポテンシャルによる値よりも大きい。このちがいは上述の議論から RWK2 と S ポテンシャルの斥力部分のちがいに起因するものと思われる。この事を明らかにするために

Table 1 Contributions of various region of intermolecular distances to the second virial coefficients calculated with the RWK2 potential at selected temperatures. (in cm³/mol)

T (k)	r < 2A	2 < r < 5A	r < 5A	B (T) (cm ³ /mol)
873	9.93	-33.1	-8.86	-32.0
1500	9.94	-2.33	-4.39	3.28
3000	9.94	8.50	-1.76	16.7
4500	9.93	9.84	-1.12	18.7
5000	9.92	9.94	-0.82	18.6

Table 2 Contributions of various region of intermolecular distances to the third virial coefficients calculated with the RWK2 potential at selected temperatures (in cm⁶/mol²)

T=823 K, C(T)=1366 (cm⁶/mol²)

r ₂	I (r < 2)	II (2 < r < 5)	III (5 < r < 10)	IV (r > 10 A)
I	80.3			
II	148.	842		
III	6.78	17.0	78.6	
IV	0.06	-1.89	3.89	16.75

T=2000 K, C(T)=341

r ₂	I	II	III	IV
I	101.2			
II	69.0	85.05		
III	0.61	3.89	6.34	
IV	0.01	-0.07	0.33	1.49

T=5000 K, C(T)=297

r ₂	I	II	III	IV
I	99.15			
II	67.05	61.07		
III	0.09	0.49	0.53	
IV	0.00	-0.004	0.03	0.19

r₂ is the distance between molecule 1 and 2, r₃ is the distance between molecule 1 and 3. Note that above matrix is symmetric.

Fig. 6に角度平均したS及びRWK2ポテンシャルを示す。Sポテンシャルを角度平均するとLJポテンシャルに一致する。高温におけるLJとSポテンシャルによるビリアル係数は一致するから高温に於てはポテンシャルの異方性は重要ではない。RWK2ポテンシャルの角度平均は次式によりモンテカルロ法を用いて計

算した。

$$\langle E_{12} \rangle = \frac{N}{16\pi^2} \int_0^\pi \sin \theta_2 d\theta_2 \int_0^\pi d\varphi_2 \int_0^\pi \sin \alpha_2 d\alpha_2 \int_0^\infty d\beta_2 \int_0^{2\pi} dr_2 \cdot E_{12} \quad (17)$$

Fig. 6よりRWK2ポテンシャルの方がSポテンシャル

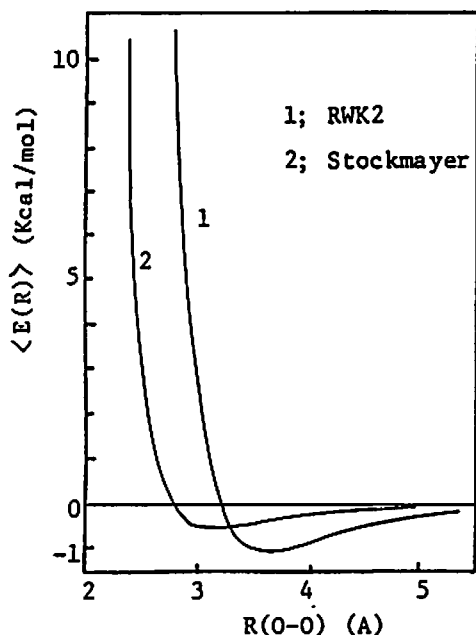


Fig. 6 Angle averaged potential of water.

に比して大きな衝突直径 σ をもつ事がわかる。 $(\sigma_s = 2.8\text{Å}, \sigma_{RWK2} = 3.2\text{Å})$ n 次のビリアル係数は σ^{2n} に比例するから³⁾, RWK2ポテンシャルによる大きなビリアル係数はこの大きな衝突直径に一部起因するが、高温におけるS及びRWK2ポテンシャルによるビリアル係数の比は衝突断面積の比から予測される値よりも大きく、衝突直径のちがいのみでは両ポテンシャルによるビリアル係数のちがいを説明できない。Sポテンシャルの斥力部分は r^{-12} に比例するが、RWK2ポテンシャルの斥力部分は指数関数で表わされ、3000~7000°Kの熱エネルギー領域でその値はほぼ r^{-10} に比例しS又はLJポテンシャルに比してより断熱的である。この斥力部分の分子間距離に対する依存性のちがいもまた両ポテンシャルによるビリアル係数のちがいの一因である。

5. 結論

高圧気体爆轟の特性計算を行なう場合に重要な水分子のビリアル状態方程式を得るために、できる限り正確な分子間ポテンシャルに基づいて第二、第三ビリアル係数をモンテカルロ法を用いて計算した。より正確なポテンシャルを得るために現在までに提案されている水分子のポテンシャルの代表例について1000K以下においてビリアル係数を求め実測値と比較した。低温域においては遠距離引力ポテンシャルがビリアル係数に対しては特に重要である事がわかった。実測値との良い一致を与えるRWK2ポテンシャルを用いて高温の第二、第三ビリアル係数を計算した。高温域にお

けるビリアル係数は衝突直径とポテンシャルの斥力部分の分子間距離に対する依存性により決定される事が結論された。JSポテンシャルは低温域で実測されたビリアル係数との極めて良い一致を与えるがその斥力部分はS又はLJポテンシャルと同様 r^{-12} で与えられておりこれには理論的な根拠がなくJS、S又はLJポテンシャルを高温におけるビリアル係数の計算に用いる事の妥当性は不明である。

超高压のビリアル状態式を考える場合、ビリアル展開が第三項までで収束しているかどうかは不明である。しかしながらRWK2ポテンシャルのような複雑なポテンシャルを用いた場合、第四ビリアル係数以上を計算する事はモンテカルロ法を用いても極めて困難である。状態式の解析性は失われるが、ビリアル定理を用いて直接的に $P-V-T$ 関係を得る方法¹⁷⁾はビリアル展開の収束性の検討のためには有効であると思われる。この点についてはさらに今後の検討が必要である。

文献

- 1) O. Heuze, P. Bauer, H. N. Presles and C. Brochet, Proc. 8th International Symp. on Detonation, Office of Naval Research, Albuquerque, New Mexico, (1985)
- 2) O. Heuze, Phys. Rev. A34, 428 (1986)
- 3) J. O. Hirschfelder, C. F. Curtiss and R. B. Bird, "Molecular theory of gases and liquids" Wiley, New York (1954)
- 4) O. Matsuoka, E. Clementi and M. Yoshimine, J. Chem. Phys., 64 1351 (1976)
- 5) J. Yoon, K. Morokuma and E. R. Davidson, J. Chem. Phys., 83 1223 (1985)
- 6) D. Bratko, L. Blum and A. Luzar, J. Chem. Phys., 83 6367 (1985)
- 7) T. P. Lybrand and P. A. Kollman, J. Chem. Phys., 83 2923 (1985)
- 8) G. C. Lie and E. Clementi, J. Chem. Phys., 64 5308 (1976)
- 9) E. Clementi and P. Habitz, J. Phys. Chem., 87 2815 (1983)
- 10) G. C. Lie, G. Corongiu and E. Clementi, J. Phys. Chem., 89 4131 (1985)
- 11) H. Conroy, J. Chem. Phys., 475 307 (1967)
- 12) J. R. Reimers, R. O. Watts and M. L. Klein, Chem. Phys., 64 95 (1982)
- 13) C. H. Johnson and T. H. Spurling, Aust. J. Chem., 24 1567 (1971)
- 14) E. Clementi and G. Corongiu, Int. J. Quantum Chem., 10 31 (1983)

- 15) G. S. Kell, G. E. Mclaurin and E. Whalley, J. Chem. Phys., 48 3805 (1968)
- 16) G. Dixon—lewis, "Computer modeling of combustion reaction on flowing system with transport" in Combution chemistry, ed. by. W. C. Gardiner, Jr., Springer—Verlag, New York, (1984)
- 17) N. Metropolis, A. W. Rosenbluth, M. N. Rosenbluth and A. H. Teller, J. Chem. Phys., 21 1087 (1953)

The Estimation of Detonation Properties using
Virial Equation of State

I. The virial coefficients of water

by Mitsuo KOSHI* and Hiroyuki MATSUI*

In order to obtain the equation of state for the calculation of detonation properties at high temperatures, the virial coefficients of water molecule, which is important as a main detonation product, have been calculated by a Monte—Carlo technique based on the intermolecular interactions. Various potential functions including recent results of the ab initio calculations have been used to obtain the virial coefficients. It was found that the long range attractive force had significant influence on the virial coefficients at temperatures lower than 1100K, but this long range interaction could be negligible at temperatures above 3000 K. It was confirmed that the molecular diameter and the descent of the repulsive part of the potential were essential for the coefficients at high temperatures.

(*Department of Reaction Chemistry University of Tokyo, Hongo,
Bunkyo—Ku, Tokyo, Japan 113)