

相互作用に対する仮定のみから相分離過程を直接に検証することが出来、またその速度を求めることが出来るなどの利点を持つが、爆轟特性値計算に必要な解析的な状態方程式は直接には求められない。本研究の目的は高温相分離の起こる条件を明らかにして、爆轟特性値の計算方法を開発する事にある。この目的のためには相分離状態を適切に表現できる解析的な状態方程式が必要である。現在のところ相分離状態を記述できる状態方程式は知られていないが、解析的な高圧状態方程式のうち、vdwlfモデルに基づく状態方程式は分子間相互作用ポテンシャルとの対応が直接的であり爆轟特性値計算にも常用されている。特にLeeはこれを用いて N_2/H_2O 間の相分離が起こっている場合の爆轟特性値を計算している。この計算においては相分離は溶解度の評価に基づいて議論されているが、相分離の起こる条件の評価精度が良いとは言えず、また実効的な'1成分'流体に基づくvdwlfモデルによって多成分流体間の現象である相分離を議論することの妥当性も明らかではない。本論文では N_2/H_2O 等量混合流体の圧縮率、2体分布関数、積算配位数などを分子動力学法により求め、これらとvdwlfモデルによる計算結果とを比較しその妥当性について検討した。特にvdwlf状態方程式から計算される混合自由エネルギー変化に基づいて相分離の起こる境界を評価し、分子動力学法の結果と比較した。

2. 分子動力学法による計算

2.1 計算方法

多数の粒子からなる系を考え、与えられた粒子間相互作用を用いて各粒子に働く力を計算し運動方程式の数値解から各粒子の速度と位置を求め、これらの情報から圧力・2体分布関数など種々のマクロな状態量を求める方法が分子動力学法である。本研究では N_2 と H_2O の混合流体を対象として粒子数、体積、温度が一定の条件(NVTアンサンブル)のもとでの計算を行った。

高温における相分離課程をシミュレートする場合、分子間相互作用の斥力部分は特に重要であるが、最近の量子化学計算の結果によれば粒子間斥力の距離に対する依存性としては指数関数のほうがL-Jポテンシャルなどで用いられている r^{-6} の依存性より現実的である¹⁾。本研究では次式のEXP-6ポテンシャル(Modified Buckingham potential)を用いた。

$$\phi(r) = \epsilon \left(\frac{6}{\alpha-6} \exp \left(\alpha \left(1 - \frac{r}{\sigma} \right) \right) - \frac{\alpha}{\alpha-6} \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right) \quad (1)$$

ここで α は斥力部分の堅さを表すパラメータである。 N_2-N_2 、および H_2O-H_2O に対するポテンシャル

パラメータとしてはF. H. Leeにより爆轟特性値計算に用いられた値³⁾を採用した。即ち、 N_2-N_2 に対して $\epsilon=101.9K$, $\sigma=4.09A$, $\alpha=13$, H_2O-H_2O に対しては $\epsilon=356(1+996.8/T)K$, $\sigma=3.06A$, $\alpha=13$ である。 ϵ の温度依存性は強い極性を持つ水分子の相互作用の異方性に対する分子回転の効果を考慮したものであり、このパラメータにより衝撃波管によるウゴニオの実測値がよく再現できる事が知られている³⁾。 H_2O-N_2 の相互作用は、 ϵ と α に関しては N_2-N_2 と H_2O-H_2O の値の相乗平均、また σ に関しては相加平均の1.03倍を用いた。

運動方程式の積分は時刻 t (1-2) $\times 10^{-13} \text{sec}$ でカエル飛び法(leap-flop法)を用いて行った。一辺Lの立方体中に128個の N_2 と128個の H_2O を一様乱数を用いて均一に配置し、周期境界条件のもとで積分を開始する。通常、最初の10000ステップの計算を初期状態からのアニーリングの為に先行し、30000-50000ステップのデータを用いて系の圧力、2体分布関数などの統計量を求めた。計算時間を短縮するために粒子登録法を用いた。即ち積分の10ステップ毎に、それぞれの粒子から半径15A以内に存在する粒子のリストを作り、このリストに基づいて各粒子間の相互作用エネルギーを計算した。また粒子間距離が12A以上の相互作用は無視した。系の温度、圧力、内部エネルギーは粒子iの速度と質量を v_i および m_i 、粒子iとjの距離と相互作用エネルギーを r_{ij} および ϕ_{ij} として、以下の式から計算される。

$$T = \frac{\sum m_i v_i^2}{3Nk} \quad (2)$$

$$p = \frac{NkT}{V} - \frac{1}{3V} \left\langle \sum_{i < j} \sum \frac{\partial \phi_{ij}(r_{ij})}{\partial r_{ij}} r_{ij} \right\rangle \quad (3)$$

$$U = \left\langle \frac{1}{2} \sum m_i v_i^2 + \sum_{i < j} \phi_{ij}(r_{ij}) \right\rangle \quad (4)$$

ここで k はボルツマン定数、 N は全粒子数(=256)である。NVTアンサンブルに対する計算を行う為に、速度スケール法を用いて系の時間平均温度を一定にした。また混合流体の構造を調べるために、適当な積分時間間隔で積算配位数 $N_{ab}(R_m)$ を求めた。積算配位数は化学種aから半径 R_m の球の中に存在する化学種bの数の平均値であり、2体分布関数 $g_{ab}(r)$ と次式によって関係づけられる。

$$N_{ab}(R_m) = 4\pi\rho_b \int_0^{R_m} r^2 g_{ab}(r) dr \quad (5)$$

ここで ρ_b は化学種bの数密度である。2体分布関数 $g_{ab}(r)$ は粒子i(化学種a)を中心とする半径 r 、幅 Δr の球殻内に存在する粒子j(化学種b)の数を各々の粒子iにつ

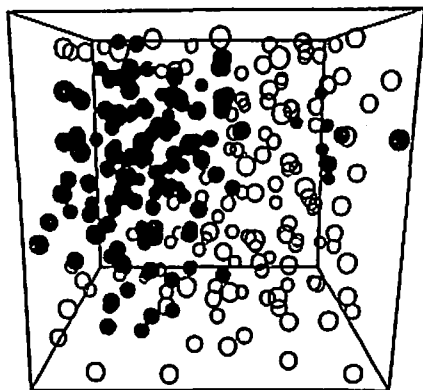


Fig. 1 Perspective of the molecular configuration for an equimolar mixture of H_2O/N_2 obtained by the molecular dynamics (MD) simulation at $t=50ps$, $T=700K$ and $\rho=1.22g/cm^3$; open circles: N_2 , closed circles: H_2O

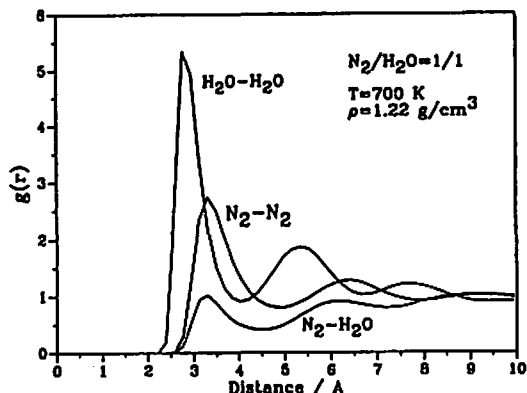


Fig. 2 Pair Correlation functions of the equimolar mixture of H_2O/N_2 derived from the MD simulation at $T=700K$ and $\rho=1.22g/cm^3$

いて数え上げ、その平均値をとることにより求められる。(5)式の R_m の値は2体分布関数の最初の極大値より大きいことが必要であるが、ここでは3.68Åとした。

2.2 分子動力学法による N_2/H_2O 等量混合流体の高温相分離の実証

2000Kにおける分子動力学法による計算で、 N_2/H_2O 等量混合流体の相分離が直接的に検証できる事はすでに報告しているが^{4, 5)}、ここではこの計算を他の温度領域に拡張して行った計算の結果について述べる。

図1に $T=700K$ において N_2/H_2O 等量混合流体が相分離している場合 ($\rho=1.22g/cm^3$) の $t=50ps$ における粒子配置のスナップショットを示すが、 N_2 と H_2O とが明瞭に分離していて、クラスタリングによ

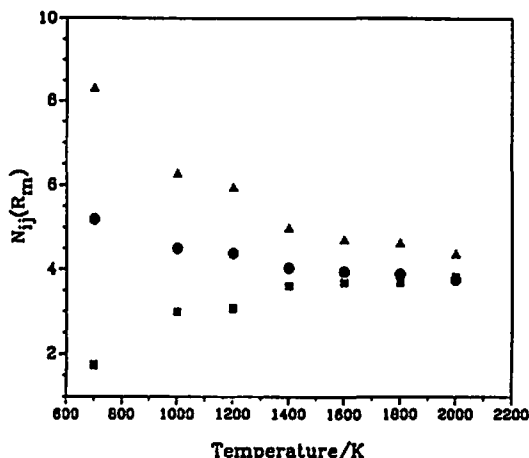


Fig. 3 Temperature dependence of running coordination numbers for the equimolar H_2O/N_2 mixture obtained by the MD simulations, $R_m=3.68\text{\AA}$, triangles: H_2O-H_2O , circles: N_2-N_2 , squares: H_2O-N_2

り N_2 —リッチな塊と H_2O —リッチな塊が形成されているのが解る。この条件下での2体分布関数を図2に示す。この分布関数は20000–50000ステップの計算の平均をとって得られたものである。分子直径の小さな H_2O の分布関数の第1ピークが大きくかつ鋭くなっており、この温度では N_2 より H_2O がよりタイトに凝集している。また H_2O-N_2 の分布関数の値は小さく、相分離が起きていることが2体分布関数からも解る。このような相分離は、分子間引力が主要な相互作用となる低温ほど起こりやすい事が予想されるが、与えられた密度においてどの程度の温度まで相分離が起こるのかを知ることは爆轟特性値を評価する上で重要である。図3に $\rho=1.22g/cm^3$ における積算配位数の温度変化を示す。式(5)における R_m の値を一定にしているために2体分布関数の第一ピーク値の大きな H_2O の配位数が最も大きい。また低温ほど N_2-H_2O の配位数が小さくなり、同種分子同士の配位数が大きくなっているが、このことは低温ほど相分離の度合いが大きくなっている事を示している。図から明らかのように1400Kを境にして積算配位数の温度依存が異なっている。1400K以上ではその値がほぼ一定で、かつ3つの配位数がほぼ等しいが、このことから相分離が起こり得る境界の温度は1400K付近であることが予想される。相分離の度合いをより定量的に評価し、またその境界をより定量的に定めるために、分子AとBの局所的なモル分率 X_A 、 X_B を用いて次式の X_c を定義する^{6, 7)}。

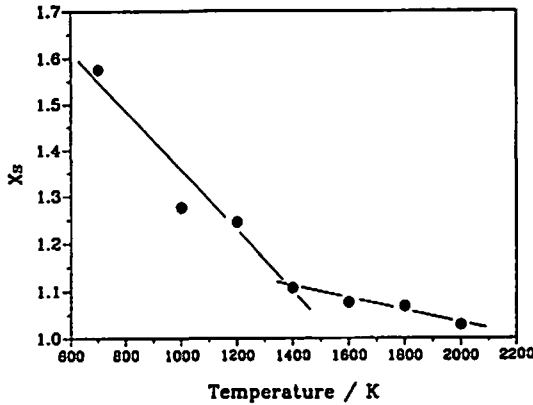


Fig. 4 Temperature dependence of the sum of the local mole fraction, X_S , for the equimolar H_2 O/N_2 mixture at $\rho=1.22\text{g/cm}^3$ obtained by the MD simulations. The cross point of the two lines at $T=1400\text{K}$ defines the boundary of the phase separation

$$X_i(R_m) = X_c(R_m) + X_b(R_m) \\ = \frac{N_{ca}(R_m)}{N_{ca}(R_m) + N_{cb}(R_m)} + \frac{N_{ba}(R_m)}{N_{ba}(R_m) + N_{bb}(R_m)} \quad (6)$$

X_i は完全に混合流体が均一な場合に1, 逆にAとBが完全に分離している場合には2となり, その値が大きいほど相分離の度合いが大きい。図4に図3と同じ条件下での X_S の温度依存を示す。1400Kより低温側(相分離状態)と高温側(均一混合状態)では X_S の温度依存が明らかに異なるので, 図3中の2本の直線の交点によって相分離の境界点を定めることが出来る⁶⁾。同様の計算を密度1.43 g/cm³, 1.68 g/cm³の場合についても行ったが, これらの密度においても X_S の温度依存が急激に変化する点があり, この温度は各々1750Kおよび2210Kであった。これらの温度が対応する密度における相分離の温度境界であると考えられる。

3. vdWfモデルによる相分離判定条件の検討

分子動力学法によるシミュレーションによって相分離が爆轟波中に実現されるような高温でも起こりうることを示されたが, 爆轟特性値計算を行うためには解析的な状態方程式が必要である。爆轟特性値計算に用いられているvdWf状態方程式について相分離状態における妥当性を分子動力学計算の結果との比較から検討し, さらにこのモデルによって相分離の境界を予測する事を試みた。

vdWfモデルでは, 多成分混合流体を仮想的なポテンシャルパラメータを持つ単成分流体として扱う。EXP-6ポテンシャルに対してこの仮想的な単成分流体のポテンシャルパラメータ σ_m , ϵ_m , α_m は, 成分i

とjの間のポテンシャルパラメータを σ_{ij} , ϵ_{ij} , および α_{ij} として, 次式で表される⁸⁾。

$$(\sigma_m)^3 = \sum_i \sum_j X_i X_j (\sigma_{ij})^3 \quad (7)$$

$$\epsilon_m (\sigma_m)^3 = \sum_i \sum_j X_i X_j \epsilon_{ij} (\sigma_{ij})^3 \quad (8)$$

$$\alpha_m \epsilon_m (\sigma_m)^3 = \sum_i \sum_j X_i X_j \alpha_{ij} \epsilon_{ij} (\sigma_{ij})^3 \quad (9)$$

ここで X_i は化学種iのモル分率であり, 従ってこれらのパラメータは混合流体の組成に依存する事になるが, 単成分流体についての状態方程式がパラメータ α , ϵ , σ の関数として解析的に与えられていれば, 任意の組成の状態方程式が(7) - (9)式により得られる。EXP-6ポテンシャルにより相互作用している単成分流体の解析的な状態方程式はKataokaにより求められている⁹⁾。Kataokaは広範な条件下($0.5 < T/\epsilon < 16$, $0.76 V_0 < V < 8192 V_0$, $10 < \alpha < 30$, ただし $V_0 = \sigma^3 N/\sqrt{2}$, N は粒子数)で7860点に及ぶ分子動力学計算を行い, その結果求められた過剰ヘルムホルツ自由エネルギー(=理想気体自由エネルギーとの差)を σ で規格化した密度と ϵ で規格化した温度を変数とする75項の多項式として表した。vdWfモデルにより計算されるポテンシャルパラメータを用いて, Kataokaの状態方程式(以下K-EOS)から混合流体の状態量を求めた。

高温・高圧条件下でのvdWf状態方程式の精度を検討するために $T=2000\text{K}$ において N_2/H_2O 等量混合流体について分子動力学法による計算をおこない, vdWf状態方程式から得られる値と比較した。圧縮率及び内部エネルギーについてはvdWfモデルは分子動力学法による計算値より常に大きな値を与える。この差は高密度ほど大きくなるが, $\sigma < 2.5\text{g/cm}^3$ の範囲ではその相対誤差は18%以内であった。また分子動力学計算では均一混合時の状態量も計算できるが⁵⁾, 相分離状態の方が均一混合状態に比して常に内部エネルギーが低く, 圧縮率も小さい。密度一定($\rho=1.22, 1.43$, および 1.68g/cm^3)の条件下で温度を変えた比較も行ったが, $600\text{K} < T < 2100\text{K}$ の範囲ではvdWfと分子動力学法による結果の差は最大20%であった。以上の検討から $600\text{K} < T < 2100\text{K}$, $\rho < 2.5\text{g/cm}^3$ の範囲でのvdWfモデルによる圧縮率の計算値の誤差は最大で20%程度と考えられる。

解析的な状態方程式が得られると, 相分離がどの温度, 密度領域で起こるかを熱力学的に評価出来る。一定体積でのヘルムホルツ自由エネルギーの混合による変化分を ΔF とすると, ΔF の組成に対する2次微分が正の領域で混合流体は安定であり, 負の領域では不安

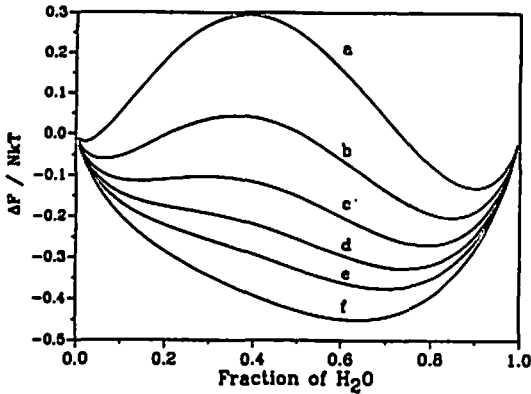


Fig. 5 Helmholtz free energy of mixing, ΔF , calculated by using van der Waals 1 fluid model for the mixtures of H_2O/N_2 at $T = 2000K$. a: $\rho = 1.22$, b: 1.82, c: 1.67, d: 1.54, e: 1.42, f: 1.22 g/cm³

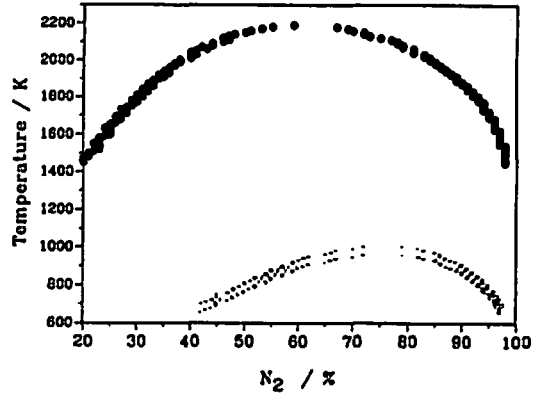


Fig. 6 Boundaries of the phase separation for the H_2O/N_2 mixture at constant number density estimated on the basis of the van der Waals 1 fluid model, open circles: 2.58×10^{22} molecules/cm³, closed circles: 4.78×10^{22} molecules/cm³. Phase separation can occur at lower temperatures of these points

定で脱混合 (demixing) を起こし相分離する。系が相分離して2つの組成の異なる相に分れているとき、その二つの組成での ΔF の2次微分はゼロである。またこの2つの相は互いに平衡にあるから各成分の2つの相での化学ポテンシャルは等しくなければならない。このような化学ポテンシャルが等しくなる組成は以下の方法により求めることが出来る¹⁰⁾。

2成分A, Bの各々の粒子数を N_a, N_b とし、純物質A, Bの化学ポテンシャルを μ_a^0, μ_b^0 とすると混合系の自由エネルギーは

$$F = \mu_a^0 N_a + \mu_b^0 N_b + \Delta F \quad (10)$$

と書けるが、 $\Delta f = \Delta F / (N_a + N_b)$, $X_a = N_a / (N_a + N_b)$ として上式を X_a で微分すると次式を得る。

$$\mu_a - \mu_a^0 = \Delta f + (1 - X_a) \frac{d\Delta f}{dX_a} \quad \text{及び} \quad (11)$$

$$\mu_b - \mu_b^0 = \Delta f + X_a \frac{d\Delta f}{dX_a}$$

(11) 式から明らかなように、 Δf を X_a に対してプロットしたときに異なる2点で共通接線が引けたとすると、この接線の $X_a = 1$ での切片がAの化学ポテンシャルの差 $\mu_a - \mu_a^0$ であるから、この2点では化学ポテンシャルが等しい。同様にBについてもこの切片の $X_a = 0$ での値がBの化学ポテンシャルの差 $\mu_b - \mu_b^0$ になり、共通接線上での化学ポテンシャルは等しい。即ち ΔF の X_a に対するプロットで共通接線が引ける場合にはその共通接点間の組成で相分離が起こりうるが、共通接線が引けない場合はすべての組成において ΔF の2次微分が正 (ΔF は下に凸) であって相分離は起こらない。

図5に $T = 2000K$ で様々な密度で計算した ΔF のグラフを示す。図5のカーブa ($\rho = 1.99 \text{ g/cm}^3$) からe ($\rho = 1.42 \text{ g/cm}^3$) まででは ΔF が上に凸の不安定領域があり、共通接線が引ける。一方カーブf ($\rho = 1.22 \text{ g/cm}^3$) では ΔF は常に下に凸であり、共通接線は引けず、すべての組成で混合流体は安定である。従ってこの温度においては相分離の境界密度は 1.42 と 1.22 g/cm^3 の間にあることが解るが、このような計算により相分離の起こりうる境界を定めることが出来る。このようにして定めた相分離の境界の温度依存を組成の関数として図6に示すが、図中の曲線の下方 (低温側) が相分離の起こる領域である。 N_2/H_2O 混合流体の場合、相分離の境界線は上に凸であり極大値を持つが、この点における温度が上部臨界完溶温度 (Upper critical solution temperature; UCST) になる。

vdw1fモデルにより相分離の境界を定めたが、この場合の相分離境界は熱力学的に決められ、混合自由エネルギーの2次微分がゼロとなる点で定義された。流体は異なる組成を持つ2つの相に分離し、これらの相は熱平衡にある。この2つの相の組成は自由エネルギー曲線の共通接点によりあたえられる。一方、分子動力学法のシミュレーション結果によれば、相分離状態では分子の大きなクラスタが形成され濃度の空間分布は時間的に一様ではない。この場合、相分離境界は局所モル分率をもちいて定義される X_a の温度依存 (または密度依存) の急激な変化によって決められた。熱力学的に定義された相分離境界と、動力的に決められた相分離境界が一致するかどうかは大変興味ある問

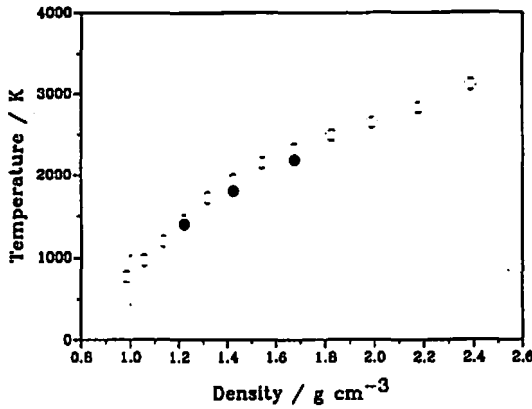


Fig. 7 Comparison of the boundaries for the phase separation in the equimolar H_2O/N_2 mixture calculated by the molecular dynamics simulations and by the van der Waals 1 fluid model, closed circles:molecular dynamics simulations, open circles:van der Waals 1 fluid model

題である。図7に分子動力学法及びvdw1fモデルに基づいて求められた N_2/H_2O 等量混合気体の場合の相分離境界を示すが、両者の一致は驚くほどよい。vdw'1流体'モデルにより混合流体の状態量を計算する場合の誤差(分子動力学法との差)が20%程度であることを考えると、このような一致は偶然である可能性もあるが、vdw1fモデルにより少なくとも定性的には相分離境界を予測できるものと考えられる。

4. 結 論

分子動力学法を用いて N_2/H_2O 混合流体が爆轟波背後で実現される高温・高密度領域で相分離を起こ

すことを確かめた。また相分離の境界の温度依存について検討した。爆轟波特性値計算のための解析的な状態方程式としてvdw1fモデルをとりあげ、分子動力学法の計算結果と比較したが、 $600K < T < 2100K$ 、 $0.8 g/cm^3 < \rho < 2.6 g/cm^3$ の範囲ではその差は20%以内であった。vdw1fモデルにより評価した混合自由エネルギーを用いて定義した相分離境界は分子動力学法により得られた結果とよく一致した。しかしながら熱力学的に定義される巨視的な相分離(2つの異なる濃度を持つ相の平衡)と動力学的な相分離(クラスタリングによる空間的・時間的な局所濃度の不均一)との間の関連は明らかではなく、今後の検討が必要である。

本研究の一部は火薬工業技術奨励会の研究助成金により実施された。ここに感謝の意を表する。

文 献

- 1) F. H. Ree, J. Phys. Chem. **87**, 2846 (1983)
- 2) G. I. Kerley, J. Chem. Phys. **91**, 1204 (1989)
- 3) F. H. Ree, J. Chem. Phys. **84**, 5845 (1986)
- 4) M. Koshi and H. Matsui, Molecular Simulation(1994) in press
- 5) M. Koshi, T. Saito, H. Matsui, and K. Takayama, Proc. 12th Symp. on Detonation(1994) in press
- 6) M. Schoen and C. Hoheisel, Mol. Phys. **57**, 65 (1986)
- 7) K. Nakanishi, S. Okazaki, K. Ikari, T. Higuchi and H. Tanaka, J. Chem. Phys. **76**, 629 (1982)
- 8) F. H. Ree, J. Chem. Phys. **78**, 409 (1983)
- 9) Y. Kataoka, Bull. Chem. Soc. Jpn. **65**, 2093 (1992)
- 10) 中西浩一郎, 化学 **35**, 823 (1980)

High pressure phase separation:

Examination of the van der Waals 1 fluid model on the basis of the molecular dynamics simulations.

by Hideo SYOJI*, Mitsuo KOSHI*, and Horoyuki MATSUI*

Molecular dynamics (MD) simulations for the high pressure and high temperature fluid mixtures have been performed to investigate the effects of phase separation on the detonation properties. By using the EXP-6 intermolecular potentials, calculations were carried out for fluid mixtures of H_2O/N_2 at conditions relevant to high pressure detonation. The calculated running coordination numbers and pair correlation functions indicated that the phase separation in equimolar mixtures of H_2O/N_2 could occur below 1400K at $\rho = 1.22 \text{ g/cm}^3$, while the temperature boundary for the phase separation could be extended to $T = 2200 \text{ K}$ at $\rho = 1.68 \text{ g/cm}^3$. In order to obtain the analytical equations of state for the calculations of detonation properties, van der Waals 1 fluid (vdw1f) model combined with exp-6 interaction potentials was examined by comparing with the MD calculations. It was found that the maximum difference in the compressibility factors and excess internal energies calculated by MD and by vdw1f model was about 20%. On the other hand, the boundaries for the phase separation in the H_2O/N_2 mixture estimated on the basis of the vdw1f model agreed well with the results of the molecular dynamics simulations.

(*Department of chemical system engineering, University of Tokyo, 7-3-1 Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113, JAPAN)