

高密度流体中を伝播する衝撃波の分子動力学シミュレーション

吉本 雄一, 越 光男

粒子間相互作用としてexp-6ポテンシャルを用い、凝縮相を伝播する衝撃波の分子動力学シミュレーションを行った。低温のAr固体中の衝撃波に関して、シミュレーション結果は実験値と良い一致を示した。衝撃波の厚さは、固体中では分子直径の数倍程度で、極めて薄い。Ar高密度流体中の衝撃波では、衝撃波面内において粒子の速度分布関数はMaxwell分布からずれ、bimodalモデルに比較的近い形を示した。また平均自由行程で規格化した波面の厚さは状態方程式の非理想性により大きく影響される。

1. はじめに

爆轟が起きたとき、爆轟波の背後では急激な温度圧力の上昇に伴う相の転移や2成分混合流体で同種粒子同士の集まる割合の高くなる、いわゆる相分離が起こり爆轟速度、爆轟圧力等の爆轟特性値に影響を及ぼしていることが指摘されている^{1,2)}。また最近、高温高压における化学反応実験等で温度、圧力上昇の手段として衝撃波が利用されることも多い³⁾。しかし爆轟波の様な強い衝撃波では波面における物理量の変化が急激であるため、波面の構造を理論的に解析することが難しい。また高温高压領域においては分子間の斥力相互作用が支配的であると考えられるが、このような領域における流体の相変化や物性値への影響についてはよくわかっていない。これらのことより、爆轟特性値や爆轟波背後等の高温高压条件における化学平衡計算、化学反応速度を考える上で、生じる強い衝撃波の構造解析、更には衝撃波誘起の相変化の解明が必要である。特に反応速度等の動的な物性に対する相変化の影響を考察するためには、相変化の起こるタイムスケール等の動力学考察が必要となってくる。

衝撃波構造解析については古くから研究例が多い。Mott-Smith⁴⁾は一次元流れでvaluable hard sphere⁵⁾(VHS)で表される系について、bimodalモデルを用いた衝撃波構造評価を行い平均自由行程で規格化した衝撃波の厚さ λ_l/δ が

$$\frac{\lambda_l}{\delta} = -\frac{\alpha}{4} \left(\alpha = \frac{5}{3\pi^{1/2}} \cdot (2RT_l) \cdot \frac{-Up}{(Up - Us)(Up - 2Us)} \right) \quad (1)$$

で表されることを見出した。Muckenfuss⁶⁾はAr、及びHe単成分系について、分子間相互作用としてLennard-Jonesポテンシャルおよびexp-6ポテンシャル等を採用し、bimodalモデルを用いた衝撃波構造解析を行った。衝撃波の厚さは実験値と良く一致し、マッハ数の増加につれて衝撃波は厚くなった。Bard⁷⁾は質点系反発分子気体中の強い衝撃波の構造を、モンテカルロ法を用いた直接的シミュレーションにより解析した。密度プロファイルの最大勾配の逆数で定義される衝撃波の厚さは、Mott-Smithの方法により得られる値と一致した。衝撃波面内分子の速度分布関数を求め、分布関数は定性的にbimodal分布となることを見出している。しかし密度プロファイルの形状はbimodalモデルによる予測とは異なる非対称性を示した。Koshi⁸⁾らはAr中を伝播する衝撃波を分子動力学法によりシミュレートした。分子間相互作用としてexp-6ポテンシャルを採用している。計算された衝撃波背後の熱平衡時の状態量はウゴニオの関係式から得られる値と良く一致し、少数の粒子を対象とした分子動力学法によって、衝撃波現象がシミュレートできることが確認された。また熱平衡における状態量のみならず、衝撃波面の厚さ及び波面における密度プロファイルも実測値とほぼ一致し、衝撃波の構造や反射の微視的な過程を分子レベルから解明するための手段として分子動力学法が有用であることを示した。この分子動力学シミュレーションは気相を伝播する衝撃波のシミュレーションであったが、Belonoshko⁹⁾はAr固体中衝撃波伝播の三次元分子動力学シミュレーションを行

2002年3月7日受付

2002年3月12日受理

東京大学工学系研究科化学システム工学専攻

〒113-8656 東京都文京区本郷 7-3-1

TEL:03-5841-7295

FAX:03-5841-7488

e-mail: Koshi@chemsys.t.u-tokyo.ac.jp

い、液体への相転移過程におけるHugoniot状態方程式を求めた。分子間相互作用はexp-6ポテンシャルを用いている。計算結果は衝撃波実験及び静的な高圧実験データと良い一致を示し、またAr固体の融解温度も実験値をほぼ再現している。Hugoniot曲線は二つの不連続点を取り、その間では固体-液体の混合物となっていると考えられる。

本研究では凝縮相を伝播する爆轟波の分子動力学シミュレーションを行うことを最終目的としているが、ここではその前段階として結晶および高密度流体中を伝播する衝撃波の構造、衝撃波圧縮による物性変化とそのダイナミクスを解明することを試みた。

2. 計算方法

2. 1 分子動力学法を用いた衝撃波伝播シミュレーション

ニュートン力学に従う粒子からなる質点系を考え、その運動方程式を数値積分して時々刻々の粒子の位置と速度のデータを求め、これを解析して所要の量を計算し、系のマクロな性質や系の起こす現象の特徴を調べる方法が分子動力学法 (molecular dynamics method, MD法) である。本研究では分子間ポテンシャルとして、次式で定義されるexp-6ポテンシャルを採用し、各粒子の運動方程式を解いた。

$$\phi(r) = \frac{\epsilon}{\alpha - 6} \{ 6 \exp[\alpha (1 - \frac{r}{\sigma})] - \alpha (\frac{r}{\sigma})^{-6} \} \quad (2)$$

3個のパラメータ ϵ , σ , α はそれぞれ引力ポテンシャルの深さ、ポテンシャルが極小となる分子間距離、斥力ポテンシャルの傾き(ポテンシャルの硬さ)を表している。用いたポテンシャルパラメータは

$$\epsilon = 123.2 \text{ K}, \quad \sigma = 3.866 \text{ \AA}, \quad \alpha = 14$$

であり、Arのポテンシャルに相当する。

衝撃波の進行方向をz軸に取り、CL×CL×20CLの立方体容器中に存在する5120個の粒子群を対象としてシミュレーションを行った。z=0, z=20CLの位置に完全弾性反射壁を置き、x及びy方向に関しては周期境界条件を適用した。

各粒子を体心立方構造を持つ格子点に配置した後、一様乱数によりこの格子点から(-0.0125~0.0125) CLの範囲でランダムに変位させた。また各粒子の初速度は、速度分布関数が設定初期温度 T_1 におけるMaxwell分布に従うように、モンテカルロ法(ここでは一様乱数を用いた合成棄却法を用いた)より決定した。なお衝撃波前方の熱平衡状態量を添字1で、後方

の熱平衡状態量を添字2で表す。

運動方程式の積分はVerlet法を用いて行い、計算効率をあげるために粒子登録法を用いた。

衝撃波伝播シミュレーションを開始する前に、与えた初期配置にある粒子を完全な熱平衡状態に緩和させる必要がある。これを行うためにNVT アンサンブル(粒子数、体積、温度一定の集合)に対する分子動力学計算を5000step実行した。NVT アンサンブルに対する計算では温度を初期温度 T_1 に保つため、速度スケールリングによる温度コントロールを行った。すなわち積分により求めた速度をスケールリングして

$$v_i = v_i' \sqrt{\frac{T_1}{T}} \quad (3)$$

を次のステップでの速度とした。

系が十分に平衡状態に緩和した後、t=0でz=0の位置にある完全弾性衝突壁を一定速度 U_p でz軸の正方向に動かし衝撃波を発生させた。

ピストン前方、後方の温度、圧力を求めるためにz=0からz=20CLの間を200個の小領域に分割し、各小領域での温度、圧力、分子数を求めた。

小領域mの温度 T_m 、圧力 P_m は次式により求めた。

$$T_m = \frac{1}{3N_m k} \sum_{i=1}^{N_m} m_i [v_{xi}^2 + v_{yi}^2 + (v_{zi} - \langle v \rangle_z)^2] \quad (4)$$

$$P_m = \frac{N_m}{V_m} k T_m - \frac{1}{3V_m} \sum_{i=1}^{N_m} \sum_{j=1}^{N_m} \frac{d\phi(r_{ij})}{dr} r_{ij} \quad (5)$$

ここで N_m 、 V_m は小領域m中の粒子数、体積であり、 r_{ij} は粒子iとjの距離、 (v_{xi}, v_{yi}, v_{zi}) は粒子iの速度である。また $\langle v \rangle_z$ は小領域m中の全粒子の平均速度であり、十分多くのサンプルに対する平均(空間平均又は時間平均)を取れば $\langle v \rangle_z = U_p$ となる。

また衝撃波速度 U_s は圧力波が定常に進んでいる時間領域において、圧力が $(P_1 + P_2)/2$ に等しくなる点の軌跡から求めた。この点における衝撃波面からの距離を0とし、衝撃波面固定の座標系を考えたときには原点としている。

2. 2 Kataokaの状態方程式(K-EOS)⁹⁾による衝撃波パラメータの計算

Kataokaは分子間ポテンシャルとしてexp-6ポテンシャルを用い、ポテンシャルパラメーター ϵ , σ が

$$0.76V_0 \leq V \leq 8192V_0 \quad 0.5 \bar{\epsilon} < T < 16 \bar{\epsilon} \quad (6)$$

(V_0 は面心立方結晶の体積, $V_0/N = \sigma^3/\sqrt{2}$ は粒子数, k はボルツマン定数) を満たす範囲で, $\alpha=10, 11.5, 13, 14, 16, 18, 20, 25, 28, 30$ についてのMDシミュレーションを行ない, exp-6ポテンシャルに対する状態方程式の解析的な近似式を提案した。余剰自由エネルギー(実在気体と理想気体のヘルムホルツエネルギーの差) F_{ex} が, 次の75項の多項式

$$\frac{\beta F_{ex}}{N} = \sum_p \sum_q \sum_r A_{pqr} \rho_r^p \beta_r^q \alpha_r^r \quad (7)$$

$$p = 1, 2, 3, 4, 5 \quad q = 0, 0.25, 1, 2, 3 \quad r = -0.5, 0, 1, 5$$

$$\rho_r = \frac{\rho}{\rho_0} \quad (\rho_0 = \frac{N}{V_0} = \frac{\sqrt{2}}{\sigma^3}) \quad \beta_r = \frac{\beta}{\beta_0} = \frac{\varepsilon}{kT}$$

$$\alpha_r = \frac{\alpha - 8}{10}$$

によって表されるように, 75個の係数 A_{pqr} が最小2乗法によって求められている。この状態方程式を用いて衝撃波パラメータを計算し, MD法の結果と比較した。

K-EOSによって F_{ex} が求まると, 以下の式によって, 圧力, 内部エネルギー, 及び, 圧縮率を求める事ができる。圧力を P , 実在気体と理想気体の内部エネルギー差を U_{ex} , 理想気体の内部エネルギーを U_{ideal} とすると,

$$P = \frac{NkT}{V} - \left(\frac{\partial F_{ex}}{\partial V} \right)_T \quad (8)$$

$$U_{ideal} = \frac{3}{2} NkT \quad (9)$$

$$U_{ex} = \frac{\partial \beta F_{ex}}{\partial \beta} \quad (10)$$

であるから,

$$\begin{aligned} P &= \frac{NkT}{V} - \frac{\partial}{\partial V} \left\{ \frac{N}{\beta} \sum_{pqr} A_{pqr} \rho_r^p \beta_r^q \alpha_r^r \right\} \\ &= \frac{NkT}{V} - \frac{N}{\beta} \sum_{pqr} A_{pqr} p \rho_r^{p-1} \left(-\frac{N\sigma^3}{\sqrt{2}} V^{-2} \right) \beta_r^q \alpha_r^r \\ &= \frac{NkT}{V} \left\{ 1 + \sum_{pqr} p A_{pqr} \rho_r^p \beta_r^q \alpha_r^r \right\} \end{aligned} \quad (11)$$

となり, 圧縮率 Z は,

$$Z = \frac{PV}{NkT} = 1 + \sum_{pqr} p A_{pqr} \rho_r^p \beta_r^q \alpha_r^r \quad (12)$$

により求められる。また, 内部エネルギーは,

$$\begin{aligned} U &= U_{ideal} + U_{ex} \\ &= \frac{3}{2} NkT + \frac{\partial}{\partial \beta} \left\{ \beta \sum_{pqr} A_{pqr} \rho_r^p \beta_r^q \alpha_r^r \right\} \\ &= NkT \left\{ \frac{3}{2} + \sum_{pqr} q A_{pqr} \rho_r^p \beta_r^{q-1} \alpha_r^r \right\} \end{aligned} \quad (13)$$

で与えられる。

2. 3 計算条件

Ar結晶中を伝播する衝撃波について, 5120個のAr粒子群を対象に, 初期密度 1.7824g/cm³(CL=21.2 Å), 初期温度 5 K, $U_p=1 \sim 2.5$ km/sの範囲で計算を行った。

また, Ar高密度流体中の衝撃波についても同様に 5120個のAr粒子群を対象とし, 初期密度 0.396 g/cm³ (CL=35 Å), 初期温度 300 Kで $U_p=0.2 \sim 1.0$ km/s の計算, および初期密度 0.0233 g/cm³ (CL=90 Å) ~ 1.087g/cm³ (CL=25Å), 初期温度 300Kの計算を行った。

各密度に対して, マッハ数が約 4.7で一定になるように U_p を調節した。マッハ数はある領域の平均粒子速度を, その領域における音速 C_s で規格化した値であり, 衝撃波マッハ数 M_s は衝撃波速度 U_s を C_s で割った値となる。

$$M_s = \frac{U_s}{C_s} \quad (14)$$

音速は次式により求めた。

$$C_s = \left(\frac{\gamma_1 R T_1}{M} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (15)$$

ここで γ_1 は比熱比 (= 5/3), M は分子量である。

3. 結果および考察

3. 1 Ar結晶中の衝撃波

3.1.1 衝撃波の発生, 衝撃波パラメータ

$U_p=1.7$ km/s としたときの, $t=4.2$ ps における圧力プロファイルをFig.1に示す。圧力変化が 10 Å未満の非常に薄い領域で起きていることがわかる。この密度での格子定数が 6 Å 程度であることから, Ar固体中を伝播する衝撃波の波面厚は分子直径数個分である。

低密度Ar中(気体)の衝撃波と比較するために, 低い初期密度, 常温条件(初期密度0.0169g/cm³(CL=100Å), 初期温度300K, $U_p=1.2$ km/s)についての衝撃波伝播シミュレーションを行い, 本計算 ($U_p=1.7$ km/s)と比較した。Fig.2(A)および(B)にそれぞれの圧力 z - t ダイ

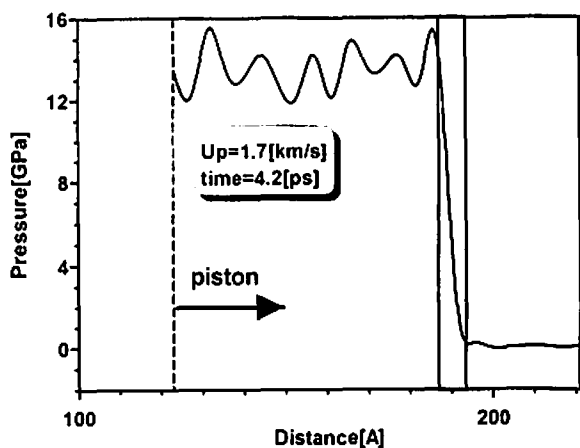


Fig.1 Pressure profile of the shock propagating in Ar solid crystal. at $t=4.2$ ps after the shock generation: $U_p=1.7$ km/s, $T_0=5$ K, $\rho_0=1.7824$ g/cm³

ヤグラムを示す。低密度Ar流体中の衝撃波では、衝撃波発生時の乱れがそのままP波として伝わっている軌跡が観測されるが、固体Ar中の衝撃波についてはP波は明確には見られない。また固体Ar衝撃波の生成は圧力 $z-t$ ダイアグラムにおいてもシャープに現れており、ここでも衝撃波の生成が非常に薄い領域で起きていることがわかる。

固体Ar中においては、Dickらにより衝撃波パラメータの実験的なデータ¹⁰⁾が求められているので、検証のため本計算の値と比較した。Fig.3に本計算、実験データそれぞれの U_p-U_s プロットを示す。全体的に実験値の方が大きい、値、増加傾向ともほぼ一致している。Ar固体中衝撃波伝播が、5000個程度の少数の粒子を対象にした分子動力学計算によって、シミュレートできたと言える。

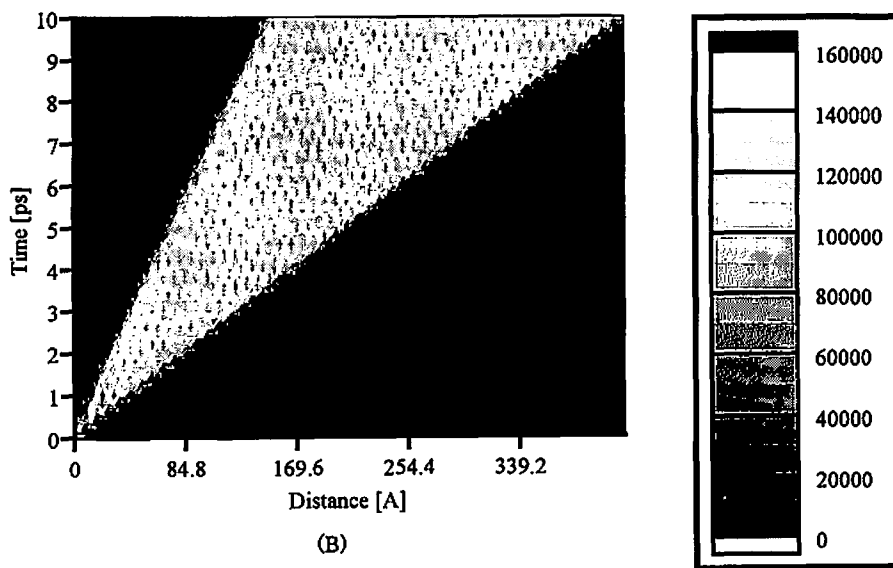
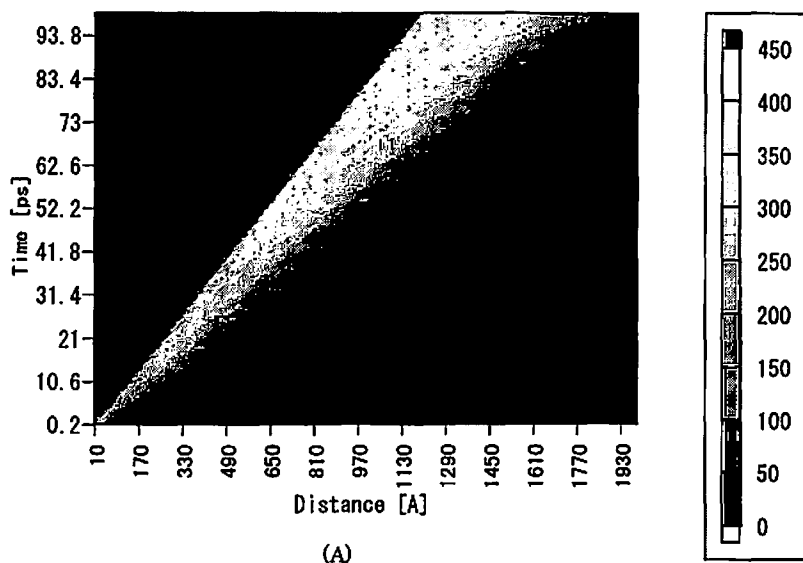


Fig.1 Pressure $z-t$ diagrams for shock waves in Ar. (A) $U_p=1.2$ km/s, $T_0=300$ K, $\rho_0=0.0169$ g/cm³; (B): $U_p=1.7$ km/s, $T_0=5$ K, $\rho_0=1.7824$ g/cm³.

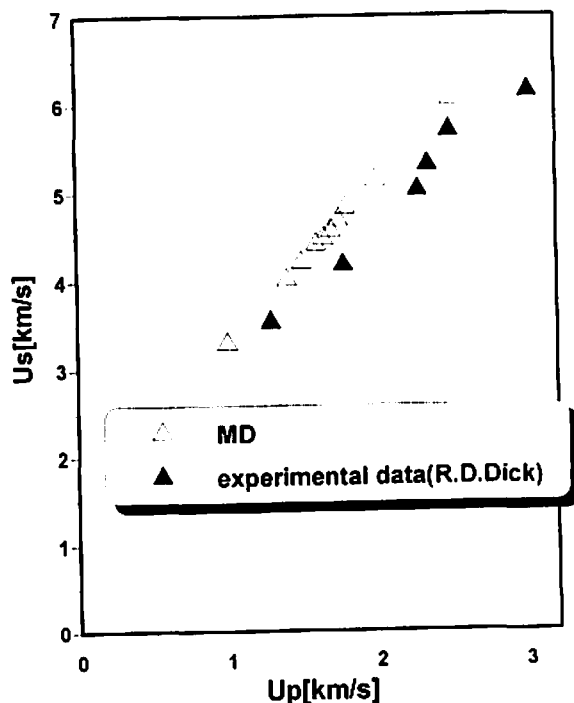


Fig. 3 Up-US plot for shock waves in solid Ar: $T_0=5$ K, $\rho_0=1.7824$ g/cm³. Experimental data are taken from ref. 10.

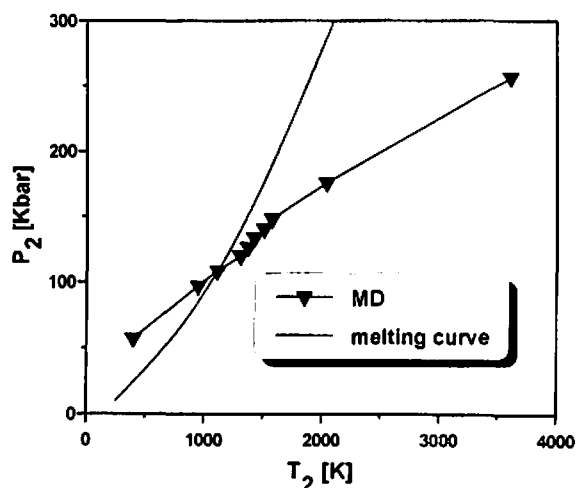


Fig. 4 T-P plot for shock waves in solid Ar: $T_0=5$ K, $\rho_0=1.7824$ g/cm³. melting curve is taken from ref. 10.

この時の衝撃波温度 T_2 、圧力 P_2 のプロットをFig. 4に示す。 $T_2=1500$ K付近でP-Tカーブの傾きが変わっており、この領域で相転移が起こっていることがわかる。またBelonoshko⁹⁾がexp-6ポテンシャルを用いたMDシミュレーションからArについて求めた融解曲線も合わせて示す。MDによるHugoniotが融解曲線を横切っていることから、この相転移がAr固体の融解に対応していることがわかる。しかし同じ分子間相互作用

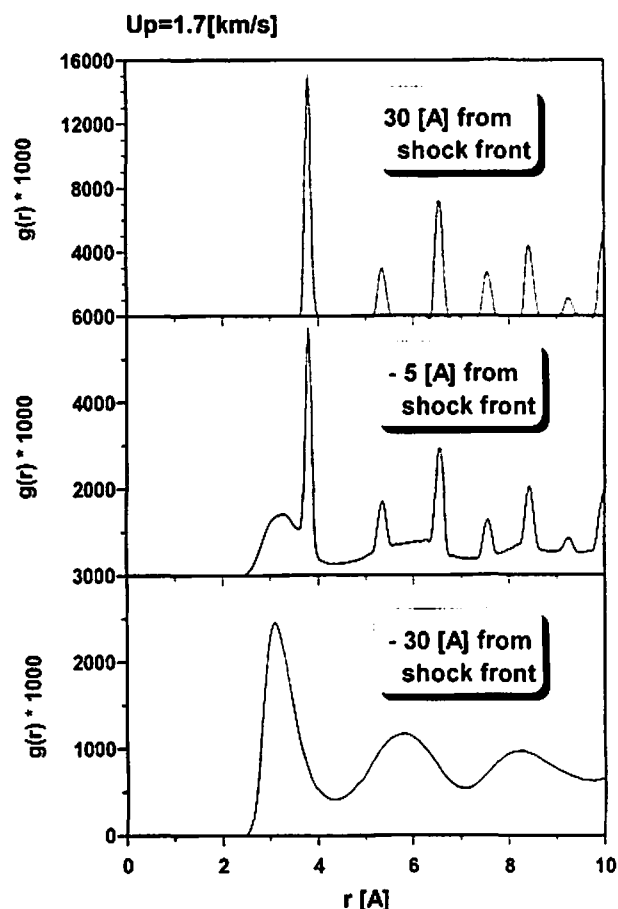


Fig. 5 Pair distribution functions of solid Ar before and after shock passages.

を用いたMD計算であるにもかかわらず、Hugoniotの転移領域でのプロットがBelonoshkoの融解曲線とは完全には一致していない。本計算では完全弾性衝突壁を仮定しているが、この粒子と壁との相互作用の仮定によりこのようなずれが生じていると考えられる。

3. 1. 2 衝撃波による構造相転移

衝撃波面前後での粒子の二体分布関数、積算配位数を求め、波面内における構造相変化を評価した。

Fig. 5に衝撃波面前後における粒子の二体分布関数を示す。二体分布関数 $g(r)$ は一つの粒子から距離 r と $r+\Delta r$ の球殻に見いだされる粒子の平均個数を $\langle N(r) \rangle$ としたとき

$$g(r) = \frac{V \langle N(r) \rangle}{4\pi N r^2 \Delta r} \quad (16)$$

で与えられる。波面前方30 Åでは、二体分布関数は一定間隔でシャープなピークが存在する結晶構造を示しているのに対し、波面後方5 Åでは各ピークが小さくなると同時にピークの間が少しずつ盛り上がりは

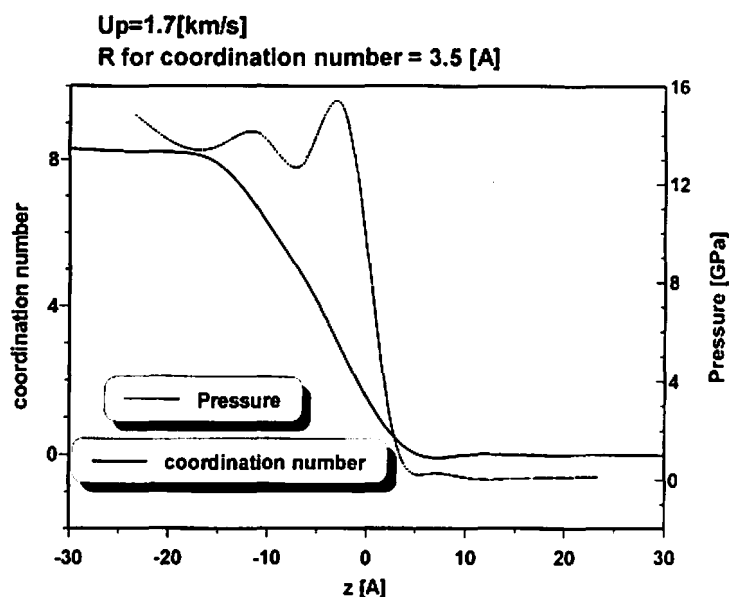


Fig. 6 Pressure and cumulative coordination number profiles of the shock wave propagating in solid Ar: $U_p=1.7 \text{ km/s}$, $T_0=5 \text{ K}$, $\rho_0=1.7824 \text{ g/cm}^3$.

じめ、波面後方 30 Å では結晶構造は完全に崩壊し流体構造を示している。これより波面の到達によって固体Arが融解している様子がわかる。

この様子を定量的に評価するために、波面の前後における積算配位数のプロットを求めた。 $U_p = 1.7 \text{ km/s}$ の場合についての結果をFig.6に示す。積算配位数はある粒子を中心とした半径 R の球内に存在する粒子の平均個数であり次式で表される。

$$N(R) = \rho_1 \int_0^R g_{12}(r) 4\pi r^2 dr \quad (17)$$

ここでは $R = 3.5 \text{ Å}$ とした。またFig.6にこの条件における圧力プロファイルも示した。積算配位数が衝撃波の到達により増加していく過程が現れている。またこの条件における圧力上昇が 10 Å 未満の非常に薄い領域で完了しているのに対して、積算配位数の緩和は 20 Å 程度の領域で完了していることから、積算配位数によって示される緩和(構造緩和)は圧力上昇に比べて遅い変化であることがわかる。

3. 2 Ar高密度流体中の衝撃波

3. 2. 1 衝撃波の発生、衝撃波パラメータ

MD、及び Kataoka の状態方程式それぞれから求めた $U_p \cdot U_s$ プロット、 $T_2 \cdot P_2$ プロットをFig.7に示す。この領域でMDの結果とK-EOSによるウゴニオから求めた値はほぼ完全に一致し、Ar高密度流体中衝撃波においても少数の粒子を対象とした分子動力学計算によって衝撃波現象をシミュレートできたと言える。結

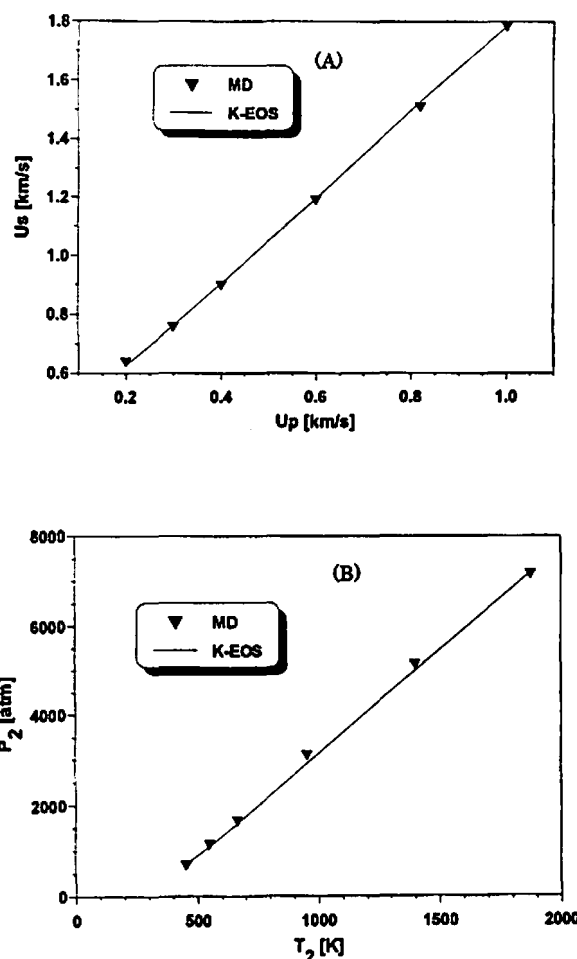


Fig.7 Comparison of $U_p \cdot U_s$ and $T \cdot P$ plots for shock waves propagating in Ar fluid: $T_0=300 \text{ K}$, $\rho_0=0.396 \text{ g/cm}^3$

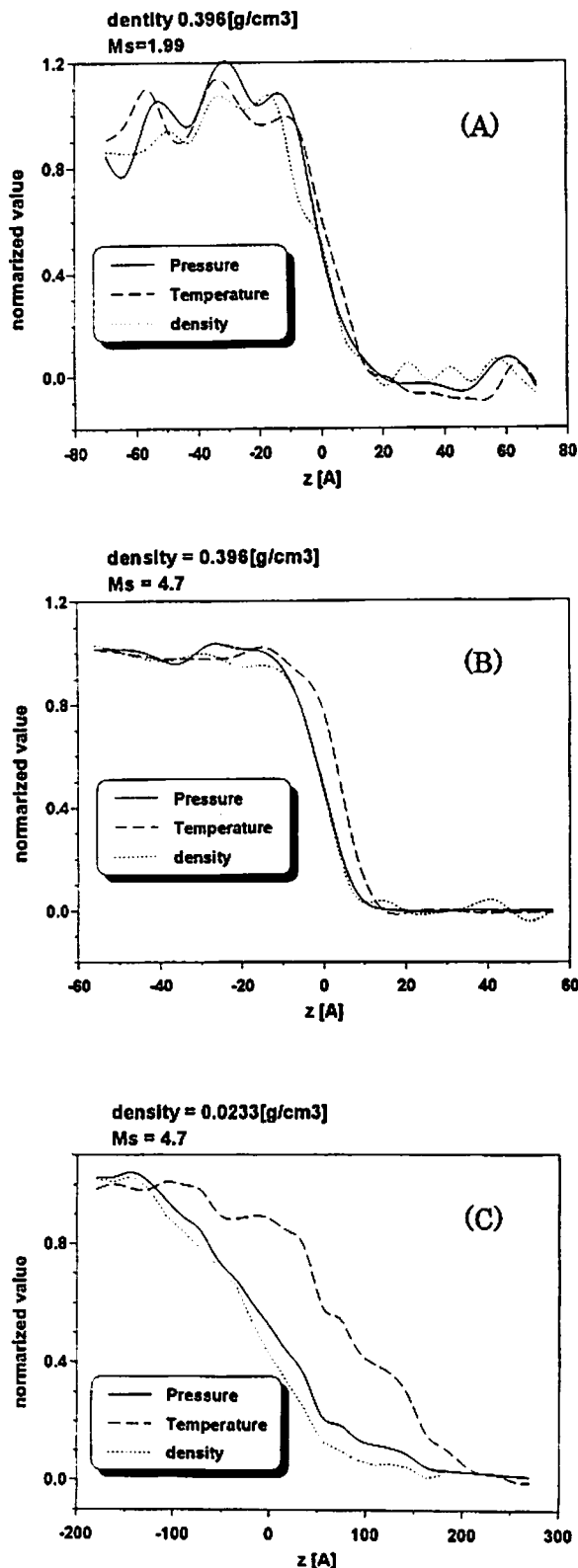


Fig.8 Temperature, pressure, and density profiles of the shock waves in Ar with various initial density and Mach number.

品中の場合と同様に衝撃波の生成は圧力 z - t ダイアグラムにおいてシャープに現れており、また P 波は観測

されなかった。

3.2.2 衝撃波の構造評価

密度、温度、圧力それぞれの波面近傍でのプロファイル、初期密度 0.396 g/cm^3 で $Ms = 1.99$, 4.7 について、及び $Ms = 4.7$ で初期密度 0.0233 g/cm^3 について、それぞれ Fig.8(A), (B), (C) に示す。どのプロファイルにおいても、衝撃波による並進速度分布の変化の影響を直接受ける温度変化の波が、密度波、圧力波に対して先行していることがわかる。この温度波と密度波、圧力波の違いは低密度ほど大きい。

次に密度プロファイルの最大勾配の逆数により定義される、衝撃波面の厚さ δ についての考察を行った。衝撃波の厚さ δ は計算密度における粒子の平均自由行程 λ_1

$$\frac{1}{\lambda_1} = \sqrt{2} n_1 \sigma^2 \Omega^{(2,2)} \left(\frac{kT_1}{\epsilon} \right) \quad (18)$$

に比例すると考えられるため、厚さの評価には λ_1 で規格化した値の逆数 λ_1/δ を用いた。ここで n_1 は衝撃波前方での数密度、 $\Omega^{(2,2)}(kT/\epsilon)$ は衝突積分で $T_1 = 300\text{K}$ の Ar の場合にはその値は 1.093 である。

衝撃波の厚さに関して過去に理論的な考察が行われており、その結果との比較も併せて行った。

Mott-Smith⁴⁾ は variable hard sphere⁵⁾ (VHS) で表される系について、bimodalモデルを用いた衝撃波構造評価を行った。VHSは粒子の衝突断面積が相対速度によって変化する剛体球系で、粒子の衝突直径が次式で表される。

$$d = d_{\text{ref}} \left(\frac{C_{r,\text{ref}}}{C_r} \right)^\nu \quad (19)$$

ν はパラメータ、 C_r は相対速度、添字 ref は参照値である。

パラメータ ν は系の粘性係数 μ と次式を通じて関係づけられる。

$$\mu \propto T^\omega \quad (\omega = \nu + 1/2) \quad (20)$$

Mott-Smithはパラメータ ν として、

$$\nu = 1/2 \quad (\omega = 1) \rightarrow \mu = CT \quad (C \text{ は constant})$$

を採用している。

bimodalモデルは、流体を構成する粒子の速度分布関数を支配する方程式 (Boltzmann方程式) を解く際に用いられる近似解法で、衝撃波面の中では超音速の気体と亜音速の気体が混ざっていると考え、衝撃波面内の速度分布関数を衝撃波前方、後方それぞれの気体の熱平衡状態時での速度分布関数の線形和で近似す

る。

波面内のある場所における数密度を n 、速度分布関数を f とすれば、

$$nf = N_1 f_1 + N_2 f_2 \quad (21)$$

ここで N_1 、 N_2 は weighting factor、 f_1 、 f_2 はそれぞれ衝撃波面前後の熱平衡状態時の速度分布関数 (T_1 、 T_2 における Maxwell 分布) である。

この速度分布関数近似のもとで、質量、運動量、エネルギーの三保存則を解くと、密度プロファイルが次の式で表される。

$$n(z) = \frac{n_1 - n_2}{n_1 - n_2} = \frac{1}{1 + \exp\{\alpha(z/\lambda_1)\}} \quad (23)$$

$$\alpha = \frac{5}{3\pi^{1/2}} \cdot (2RT_1)^{1/2} \cdot \frac{-Up}{(Up - Us) \cdot (Up - 2Us)} \quad (23)$$

n_1 、 n_2 はそれぞれ波面前後の数密度である。このモデルでは原点に対して対称な波を想定しているため、プロファイルの最大勾配 $1/\delta$ は $z=0$ における $n(z)$ の勾配に等しいので結局、

$$\frac{1}{\delta} = n'(0) = -\frac{\alpha}{4\lambda_1} \Rightarrow \frac{\lambda_1}{\delta} = -\frac{\alpha}{4} \quad (24)$$

となる。

またポリトロピックな気体 (γ 一定) については、次式により Up と Us の関係が表される。

$$Up_{ideal} = \frac{2Cs}{\gamma + 1} \left(\frac{Us_{ideal}}{Cs} - \frac{Cs}{Us_{ideal}} \right) \quad (25)$$

λ_1/δ を以下の三つの場合について計算した。

① MD による計算結果

(Mott-Smith で用いる Up と Us の関係として次の二つを考え)

② MD により求めた Up 、 Us からの Mott-Smith の結果

③ (25) 式で表されるポリトロピックな気体についての Up 、 Us からの Mott-Smith の結果

マッハ数を 4.7 で一定としたときの λ_1/δ の初期密度依存を Fig.9 に示す。①、② を比較すると、双方とも密度の増加につれて λ_1/δ が減少、つまり衝撃波の厚さが厚くなっており、その減少傾向も類似しているが、② が① に比べて著しく小さな λ_1/δ を与えている。分子間相互作用について、MD では $\exp(-6)$ ポテンシャルを用いているのに対し、Mott-Smith では粘性が温度の一次関数となるような剛体球系を想定しておりその違いが現れていると考えられる。衝撃波面原点

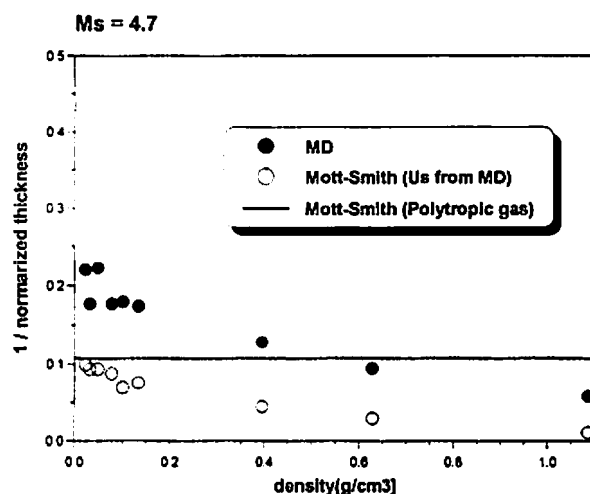


Fig.9 Normalized thickness of the shock waves as a function of density. Solid points are the results of the MD simulation. Open circles are obtained from Mott-Smith formula (eq.24) with Us from MD results. A solid curve is calculated by using Mott-Smith formula with the assumption of polytropic gas.

における①、②の速度分布関数を求めた。結果を Fig.10 に示すが、Mott-Smith の速度分布のほうが低エネルギー側にピークをもつ分布になっている。

またポリトロピックな気体を仮定した③については、 λ_1/δ は初期密度によらず 0.1076 で一定である。一方、②においても λ_1/δ は低初期密度領域では約 0.1 となっており、その後初期密度の増加に伴い減少している。②における λ_1/δ の減少 (③との差の増大) は、初期密度の増加により系の非理想性が大きくなるためだと考えられる。つまりある Up に対して求まる

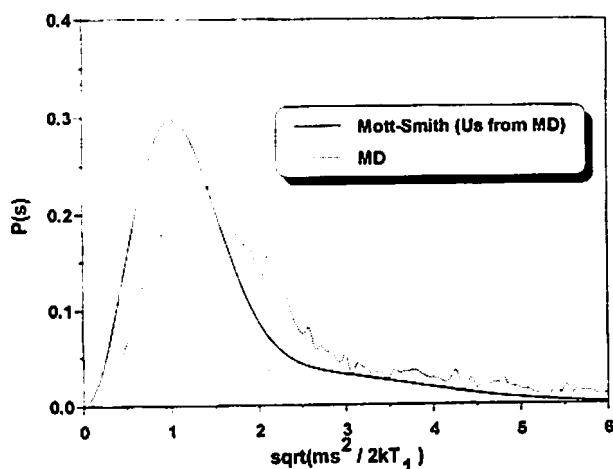


Fig.10 Velocity distribution function in shock wave: $Ms=4.7$, $T_0=300$ K, $p_0=0.396$ g/cm².

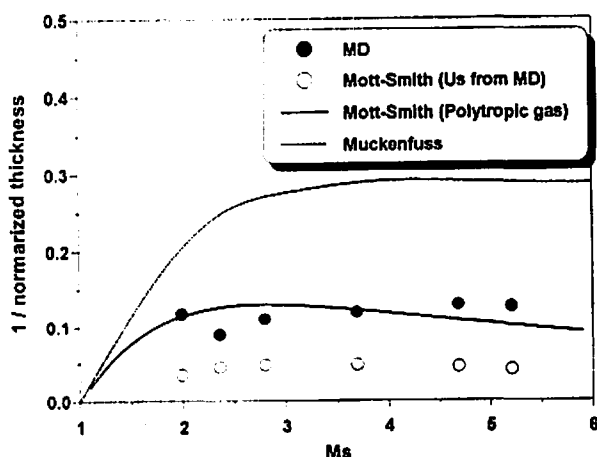


Fig.11 Normalized shock thickness as a function of Mac number: $T_0=300$ K, $\rho_0=0.396$ g/cm³.

Us がポリトロピックな気体と比べて大きくなり、その結果 (23)式においての U_p , U_s を含む項の値が減少し、それが λ/δ の減少となって現れている。

Fig.11に初期密度 0.396 g/cm³ での λ/δ のマッハ数依存を示す。①, ②は双方とも衝撃波の厚さはマッハ数によらずほぼ一定となった。しかし③では、マッハ数 2.9 で極大値 0.1294 を取り、その後緩やかに減少する。初期密度依存の結果と同様に、分子間相互作用の取り扱いの違いが①, ②の絶対値の差として、ある初期密度における U_p , U_s の関係を求めるときに生じる系の非理想性が②, ③の絶対値の差として現れている。

ここで①と③がほぼ等しい値を示したが、Fig.9において示されているように初期密度を減少させていく、つまり系をよりポリトロピックな状態に近づけると、①は更に増加していき③と離れてしまう。この初期密度において、分子間相互作用の取り扱いの違いから生じる①と②の差と、系の非理想性より生じる②と③の差が釣り合うことによって、たまたま①と③の値が等しくなったと考えられる。

Muckenfuss⁶⁾は分子間相互作用としてexp-6ポテンシャルを用いた bimodal モデルにより、 λ/δ を評価した。そのマッハ数依存を Fig.11 に併せて示す。

過去の研究で、この bimodalモデルにより求められた衝撃波の厚さは実験値と良く一致するものの⁹⁾、波面の密度プロファイルは必ずしも良く一致しないことが指摘されている¹⁰⁾。またこのモデルでは衝撃波面内において速度分布関数が二つの速度で極大を持つが、その妥当性についての理論的、実験的な根拠はない。高密度流体中を伝播する衝撃波をこのモデルで理論的に解明するために、波面内速度分布関数の詳細な検討、高密度流体中における平均自由行程の取り扱いの

改善や、系の非理想性を取り入れた状態方程式を用いた Hugoniot を利用することが必要である。

4. まとめ

分子動力学法を用い、完全弾性壁移動による衝撃波生成、伝播シミュレーションを行った。Ar 固体中の衝撃波に関して、シミュレーション結果は実験値と良い一致を示した。衝撃波の厚さは、固体中では分子著直径の数倍程度で、極めて薄い領域であることが解った。実際の衝撃波伝播現象を本計算程度の少数粒子群に対する分子動力学シミュレーションにより、精度良くシミュレートできることがわかった。Ar 高密度流体中の衝撃波では、衝撃波面内において粒子の速度分布関数は Maxwell 分布からずれ、bimodal モデルに比較的近い形を示した。また平均自由行程で規格化した波面の厚さは状態方程式の非理想性により大きく影響される。温度波と圧力・密度波のプロファイルは必ずしも一致しない。一般的には温度波が圧力波に先行するが、初期密度の上昇とともにこの不一致は小さくなる。

これらの結果から、分子動力学シミュレーションにより、凝縮系の衝撃波がシミュレートできることが実証された。したがって、本研究で開発したモデルに適切な反応モデルを導入することにより、凝縮系のデトネーションがシミュレートできることが期待される。

References

- 1) F.H.Ree J.Chem.Phys.,84, 5845 (1986)
- 2) (a) M.Koshi and H.Matsui ,Mol.Simulation., 12, 227 (1994)
(b) 越光男, 斎藤務, 名見耶肇, 松為宏幸, 高山和喜火柴学会誌, 55, 229 (1994)
- 3) D.D.Dlott, S. Hambir, and J. Franken .Phys.Chem.B.,102, 2121 (1998)
- 4) Mott-Smith, H.M 1951,Phys.Rev.,82, 885
- 5) G.A.Bird ,熱onte Carlo simulation"Progr.Astro. Aero.,74, 239 (1981)
- 6) C.Muckenfuss, Phys,Fluids.,5, 1325 (1962)
- 7) G.A.Bird, Phys,Fluids.,13, 1172 (1970)
- 8) A,B,Belonoshko,Science,275, 955 (1997)
- 9) Y.Kataoka 1992,Bull.Chem.Soc.Jpn.,65, 2093
- 10) R.D.Dick and R.H.Warnes,J.Chem.Phys,53, 5, 1648 (1970)
- 11) G.A.Bird ,熱olecular Gas Dynamics and the Direct Simulation of Gas Flow • Oxford Science

Molecular dynamics simulation of shock waves propagating in solid and high density fluid Ar

Yu-ich Yoshimoto*, and Mitsuo Koshi*

Molecular dynamics (MD) simulations for shock waves propagating in solid and high-density fluid Ar have been performed with $\exp^{-6}$ potential for the intra molecular interaction. Characteristics of shock waves in the low temperature solid Ar are in good agreement with the experimental values. Thickness of the shock waves in solid Ar is extremely thin: only several times of particle diameter. Velocity distribution in the shock waves propagating in high-density fluid deviates from Boltzmann distribution and it is rather close to bimodal distribution. It is concluded that the MD simulation with relatively small number is powerful tool for the analysis of the shock waves in condensed matter.

(*Department of Chemical System Engineering, University of Tokyo 7-3-1 Hongo, Bunkyo-ku,
Tokyo 113-8656, JAPAN)
