

氏名	かわ かつ とし ひろ 川 勝 年 洋
学位の種類	工 学 博 士
学位記番号	工 博 第 1082 号
学位授与の日付	平 成 元 年 3 月 23 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 5 条 第 1 項 該 当
研究科・専攻	工 学 研 究 科 数 理 工 学 専 攻
学位論文題目	Molecular Dynamics Studies of Exothermically Reacting Particle Systems (発熱性化学反応をともなう粒子系の分子動力的研究)
論文調査委員	(主 査) 教 授 上 田 顯 教 授 伊 原 千 秋 教 授 池 上 詢

### 論 文 内 容 の 要 旨

本論文は高密度流体相における非平衡化学反応の進行中にみられる原子・分子の密度のゆらぎ、動力学的過程に現われる多体的効果を、モデル発熱反応系について、分子動力学法による計算機実験によって研究した成果をまとめたもので、緒論、結論を含めて8章から成っている。

第1章緒論では、上記研究目的には分子動力学法による計算機実験が有力な研究方法であることに触れ、この方法による従来の研究を概説し、本論文の研究内容の概要について述べている。

第2章では、まず化学反応の素過程が一般に粒子種の変化とエネルギーの吸収・放出を伴うこと、とくに高密度流体相においては拡散、対流などの流体効果と粒子の排除体積効果が重要となることを述べ、つぎにこの観点から、反応性粒子Aが触媒粒子Sと反応して粒子Bが生成される異性化反応を、剛体円板によってモデル化した発熱反応  $A+S \rightleftharpoons B+S+\Delta Q$  (発熱量) について、反応の素過程の運動学、および分子動力学法による計算のアルゴリズムについて述べている。

第3章では、高密度流体相にある反応系の動力的振舞いについて調べている。反応の活性化エネルギー ( $\epsilon$ )、発熱量 ( $\Delta Q$ ) が、反応前の粒子の熱運動エネルギーに比して大きい準安定状態から始まる反応では、発端の反応核の生成とその成長過程が反応を支配し、核の成長は運動量輸送によって進行して、波面は超音速で伝播する衝撃波となるが、 $\epsilon$ 、 $\Delta Q$  が熱運動エネルギーと同程度の状態から始まる反応では、空間的に一様な反応が同時進行することを示している。

第4章では、この超音速衝撃波の熱力学的局所構造を明らかにするため、1次元伝播現象の計算機実験を行い、その解析結果について述べている。衝撃波の超音速伝播速度は密度依存性が大きく、 $\epsilon$  より  $\Delta Q$  に影響されること、また波面近傍の圧力、温度、反応率のプロファイルより、反応帯の位置は波面位置と一致して遅れないことを示すとともに、衝撃波は一種のデトネーション波とみられることを示している。反応性粒子の初期比率 ( $C_R$ ) が0.5のとき、その波面の伝播速度の密度および  $\Delta Q$  に対する依存性は反応性流体力学によって説明できることを示している。

第5章では、超音速衝撃波の波面におけるエネルギー緩和過程を詳細に解析している。まず伝播速度は高密度になるほど、また $C_R$ が大きいほど、反応性流体力学の理論値からのずれは著しくなり、ある程度密度が高くなると、伝播速度は $C_R$ とともに逆に減少することを示している。つぎに反応の瞬間における反応性粒子に関する諸量の時間依存性を高密度の場合について、詳細に解析し、とくに化学エネルギーの緩和には速い緩和と遅い緩和の2種類が存在し、速い緩和は温度の緩和であり、遅い緩和はいわゆるかご効果によることを示し、両緩和過程の競合が $C_R$ の値に支配されることを明らかにしている。すなわち、小さい $C_R$ では緩和は温度の緩和のみによるが、 $C_R$ が大きくなると反応を妨げるクラスターの崩壊過程が緩和に支配的となることを具体的に示し衝撃波の伝播速度が反応性流体力学の値からずれる原因を説明している。

第6章では、発熱反応系における粒子数分布のゆらぎの効果についての計算機実験の結果を調べている。粒子数分布に空間的ゆらぎが無い場合、反応の後期段階における反応性粒子密度は、理論的には指数関数的減衰をすることが知られているが、計算機実験の結果ではほぼ時間の平方根の指数関数的減衰となり、ランダムに分布した吸い込みの間を拡散運動する粒子の数密度の減衰に対する理論結果と一致することを示している。

第7章では、反応性粒子に有限寿命の活性状態が存在する場合それが反応系の動力学的過程に及ぼす影響は、波面構造のみに現われ、伝播機構の特徴は変わらないことを示している。

第8章では、本研究の結果を総括している。

## 論文審査の結果の要旨

化学反応は分子間の強い相互作用によって起る非平衡現象であって、とくに凝縮相においては種々の興味ある現象を起こすことが知られている。分子動力学(MD)法はこのような多体系の動力学的性質を研究する有力な方法であるが、MD法による化学反応の研究は、従来軌道法など反応の素過程に注目しており、凝縮相においてみられる多体効果に関する研究は、現状ではまだあまり行われていない。

本論文は、高密度流体相で起る多体効果を調べる目的で、モデル反応系について、MD法による計算機実験を行った結果をまとめたものである。反応としては、多くの反応に共通した粒子種の変化と、発熱・吸熱をとりいれ、反応性粒子Aが触媒粒子Sと反応し、粒子Bが生成される異性化発熱反応 $A+S \rightleftharpoons B+S+\Delta Q$ (発熱量)を対象として、剛体円板によって反応をモデル化し、反応帯の伝播の動力学的過程について研究したもので、その主な成果は次の通りである。

1. 高密度流体相における反応の進行について、活性化エネルギー( $\epsilon$ )、発熱量( $\Delta Q$ )が反応前の粒子の熱運動のエネルギーに比して大きい反応では、発端の反応核の生成とその成長過程が反応を支配し、核の成長は運動量輸送によって進行して、波面は超音波で伝播する衝撃波となる。また $\epsilon$ 、 $\Delta Q$ が熱運動のエネルギーと同程度の場合には、空間的に一様に分布した反応の同時進行がみられることを示した。

2. 超音速で伝播する衝撃波の熱力学的局所構造、ならびに伝播速度の密度、 $\epsilon$ 、 $\Delta Q$ に対する依存性を調べ、衝撃波は一種のデトネーション波であることを示した。

3. 衝撃波の伝播速度と反応性粒子の初期比率( $C_R$ )との関係を、高密度および低密度流体相につい

て、反応性流体力学による理論値と比較し、この理論の適用範囲の密度および  $C_R$  に対する依存性を明らかにした。

4. 超音速衝撃波の波面近傍のエネルギー緩和には、初期の速い緩和と後期の遅い緩和の2種類が存在することを明らかにした。すなわち、(i)速い緩和は温度の緩和によるもので、その緩和時間は粒子の時間・空間的に無相関な衝突によって説明できること、(ii)遅い緩和は反応を妨げるクラスターの崩壊過程に対応すること、(iii)2過程の競合は  $C_R$  の値によって左右され、温度緩和が主に効く  $C_R$  の小さい領域では反応性流体力学がよく適用できること、などを明らかにした。

5. 発熱反応系において反応の後期段階では、粒子の空間的ゆらぎが無ければ、反応性粒子密度は時間の指数関数で減衰することが理論的に知られているが、計算機実験では、時間の平方根の指数関数的減衰となり、ランダムに分布した吸い込みの間を拡散運動する粒子の数密度の減衰に対する理論結果と一致することを示した。

6. 反応性粒子が有限寿命の活性状態をもつ場合、これが反応系の動力学的過程に及ぼす影響は、波面構造にのみ現われ、伝播機構の特徴は変わらないことを明らかにした。

以上要するに、本論文はMD法をモデル化学反応系に応用し、高密度流体相における非平衡化学反応にみられる動力学的過程として、衝撃波のミクロな動的構造を詳細に解析し、基礎的知見を得たものであって、学術上、応用上寄与するところが少なくない。よって、本論文は工学博士の学位論文として価値あるものと認める。

また、平成元年2月14日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。