

溶質拡散に対する引力の効果

名大院工 山口 毅*

1 導入

高密度液体においては、平衡構造を決定する支配的因子は斥力であり、分子間引力の熱力学量への影響は平均場として取扱うという van der Waals 描像がよく成り立つことが知られている。これは、化学で特に重要な溶質-溶媒系に関していえば、溶媒和自由エネルギーに対する溶質-溶媒間引力の効果は、斥力相互作用で決定される溶媒和構造の下で平均場的に扱うことができることを意味している。本研究では、溶質の動的物理量の一つである自己拡散係数に対して、溶質-溶媒間引力の効果を熱力学量と同様な平均場描像が適用可能かどうかを、分子動力学シミュレーションで検討した。

2 理論とモデル

射影演算子法に基づく一般化ランジュバン理論によると、質量 m の溶質に働く力 $\mathbf{F}$ は、以下のように、摩擦力とランダム力 $\mathbf{R}$ との和に分割することができる。

$$\mathbf{F}(t) = m\dot{\mathbf{v}}(t) = -\int_0^t dt' \Gamma(t-t')\mathbf{v}(t') + \mathbf{R}(t)$$

ここで $\mathbf{v}$ は溶質の速度であり、 $\Gamma(t)$ は記憶関数と呼ばれる、一般化された摩擦係数である。溶質の拡散係数 D は、 $\Gamma(t)$ と以下の関係にある。

$$D = \frac{k_B T}{\Gamma}, \quad \Gamma \equiv \int_0^\infty \Gamma(t) dt$$

同様の分割を、溶質に働く引力 $\mathbf{F}_A$ 、斥力 $\mathbf{F}_R$ に施すことにより、記憶関数の引力、斥力部分を

$$\mathbf{F}_\alpha(t) = -\int_0^t dt' \Gamma_\alpha(t-t')\mathbf{v}(t') + \mathbf{R}_\alpha(t), \quad (\alpha = A, R)$$

で得ることができる。 $\Gamma_A(t)$ 、 $\Gamma_R(t)$ は、平衡分子動力学シミュレーションの時間相関関数から計算することができる[1]。

計算は溶媒、溶質共に Lennard-Jones(LJ)相互作用をする粒子系で行った。溶質、溶媒の粒子数はそれぞれ 5、495 である。温度 $T=0.75$ 、密度 $\rho=0.85$ (以降、溶媒-溶媒相互作用の LJ パラメータを 1 とする単位系を使用) である三重点近傍の液体で、溶質のサイズは溶媒と同じで溶質-溶媒間引力を 1~4 と変化させた系、及び、臨界温度($T_c=1.3$)以上である $T=1.5$ で密度を 0.1~0.95、溶質-溶媒引力を 1, 2 と変化させた系についてシミュレーションを行った。溶質-溶媒間引力の変更に当たっては、液体の平衡構造や熱力学量に関して有効であることが知られている WCA 分割を LJ 相互作用に適用し、その引力部分のみを定数倍した。

* E-mail: tyama@nuce.nagoya-u.ac.jp

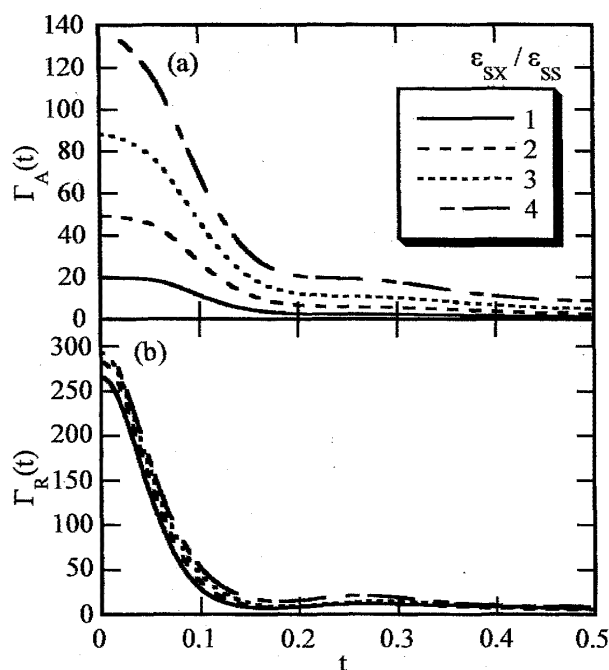


図1 三重点近傍の液体中の溶質の記憶関数の(a)引力、(b)斥力部分

度の時間で減衰する速い成分と緩和の遅い成分からなっており、その関数形は、溶質—溶媒間引力の強度にはあまり依存していない。

図2に記憶関数を全時間積分することによって得られる摩擦係数と、その引力、斥力部分への分割を示す。斥力による摩擦係数は溶質—溶媒間引力にほぼ依存せず、引力を増大させたときの溶質に働く摩擦力の増加の大部分は、摩擦係数の引力部分に起因していることが分かる。

以上の結果より、溶質の溶媒和構造が引力にあまり依存しないために、斥力による摩擦に対する引力の効果は小さく、摩擦係数の増大は、溶質—溶媒間引力が直接「力」として作用する引力部分に起因している。即ちこの結果は、三重点近傍の液体の平衡構造、熱力学量についてよく成り立つことが知られている平均場描像が、動的性質である溶質の拡散係数に関しても拡張可能であることを示唆している。

超臨界流体の中・低密度領域では、高密度流体とは異なり、分子間引力が平衡構造や熱力学量に本質的な役割を果たす。特に溶質—溶媒系においては、溶質—溶媒間引力が強い場合には、溶質の周りの局所的な溶媒密度が増大するという、いわゆるクラスターリング現象が見られる。この低・中密度流体において、記憶関数の引力、斥力部分を計算したところ、高密度液体とは異なる以下の結果が得られた。まず、 $\Gamma_R(t)$ の短時間領域は、引力と共に大きく増大した。これは局所密度増大に伴う衝突頻度の増加として理解することができる。また、記憶関数の関数形自体が、引力の強度に依存して大きく変化した。このことは、溶質周りの溶媒のダイナミクスが溶質—溶媒間引力の影響を受けていることを示している。以上の結果より、平衡構造、熱力学量について平均場描像が成立しない低・中密度領域の超臨界流体では、ダイナミクスも平均場描像では理解できないことが明らかとなった。

[1] Yamaguchi, T. and Kimura, Y. *Mol. Phys.* **98** (2000) 1553.

3 結果

図1に三重点近傍の液体での計算結果を示す。溶質—溶媒間引力の増大と共に、記憶関数の引力部分は引力の強度と共に増大するが、斥力部分は溶質—溶媒間引力の影響が比較的小さいことがわかる。記憶関数の関数形は、引力、斥力部分共に、0.1程

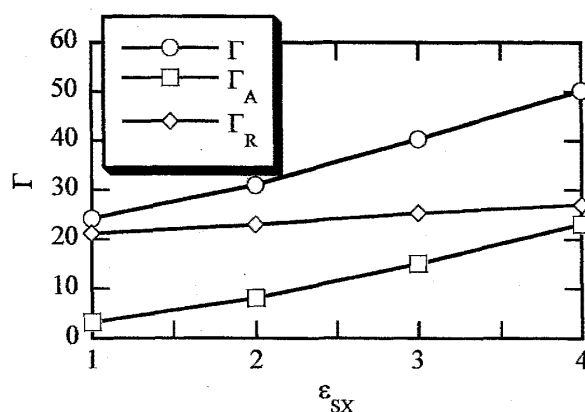


図2 三重点近傍の液体中の溶質に働く摩擦係数(Γ)とその引力(Γ_A)、斥力部分(Γ_R)