

氏 名	東 久 保 和 雄 とう く ほ かず お
学 位 の 種 類	工 学 博 士
学 位 記 番 号	工 博 第 535 号
学位授与の日付	昭 和 53 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 工 業 化 学 専 攻
学 位 論 文 題 目	Molecular Dynamics Study of Lennard-Jones Liquid Mixtures (モレキュラー・ダイナミックス法によるレナード・ジョーンズ液体混合物の研究)
論文調査委員	(主査) 教 授 渡 辺 信 淳 教 授 功 刀 雅 長 教 授 羽 田 宏

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は液体状態の理論的取り扱いを、計算機実験により動力学的な molecular dynamics 法を用いて検討したもので、本文5章より成っている。

特に、分子間ポテンシャルとして、反発項ばかりでなく引力項を含む場合に適用される Lennard-Jones ポテンシャルを採用し、液体混合物においては無視できない異種分子間の相互作用について論じている。反発項を重視した剛体球ポテンシャルと比較しながら、液体混合物の平衡・非平衡的な諸量に及ぼす引力項の効果を調べることを目的とした内容である。

緒論では、液体状態の理論的研究が物理現象の不足よりも数学的な困難さによって進歩が遅れていることを述べ、近年、大型計算機の導入により液体論の研究手段に新しい道が開かれたので、計算機実験を試みたことを述べ、さらに、今までの研究の歴史から液体混合物系においては、無視することのできないと思われる分子間引力項の役割を明らかにすることの意義を述べ本論文の目的としている。

第1章では、molecular dynamics 法を説明し、この方法では Monte Carlo 法と異り拡散係数などの輸送現象が取扱いうる利点があり、箱の中の粒子が壁の影響をうけないような周期境界条件を用い、各粒子には各温度に相当する初速度を与え、その後はニュートンの運動方程式をある時間間隔で解いて求め、得られる系の諸量は時間平均を取るなど、本研究に採用したプログラムについて述べている。

第2章では、108個の粒子系のうち、1個の異種分子の挙動による引力項の役割について論じている。溶媒をアルゴンと仮定し120Kにおける溶質と溶媒間の相互作用項(ϵ_{12})が溶媒同志のそれ(ϵ_{11})の2倍又は半分の場合について検討し、静的な性質では、異種分子間の動径分布関数(g_{12})の第一ピーク位置が ϵ_{12} の小さいほど反発項が緩やかなため原点に近く、 ϵ_{12} が大きい程引力項の谷が深く、溶媒分子を集めやすい。動的な性質では、自己拡散係数は ϵ_{12} の大きな溶質は溶媒のそれより可成り小さく、小さい ϵ_{12} の溶質では大きい。 ϵ_{12} によって自己拡散係数に差ができるのは、 ϵ_{12} の小さい溶質では比較的長い間自己の運動の方向を維持し、 ϵ_{12} の大きい溶質では周囲の溶媒の運動に影響され易く、運動の振動

的要素が多く寄与しているからである。又、溶質の第一隣接の溶媒は比較的長く存在する。溶質をとりまく溶媒構造の緩和時間は ϵ_{12} の大きいものは特に長く、ある程度その構造が残っている。したがって、溶質はまわりの溶媒分子を伴って長い間移動するなど、液体混合物では静的・動的性質に引力項の役割が無視できないことを示している。

第3章では、溶質の質量と大きさによる溶質のまわりの溶媒構造や溶質の運動に与える影響を述べている。相互作用 ϵ_{12} を ϵ_{11} に等しく置き、溶質の質量又は大きさが溶媒分子のその半分又は2倍の計4種について計算し、剛体球による計算結果と比較し引力項の役割を明らかにしている。

先ず、 g_{12} の第一ピークの高さは、溶質の大きさが小さいほど高く大きいほど低く、これは剛体球の場合の反対で、引力項が入ると、溶質が小さくなるとポテンシャルの谷の深さは変わらないが谷の傾きが増し溶媒分子が強く引き留めるためと思われる。又、自己拡散係数は、溶質が小さいほど大きくなるが剛体球の場合にくらべその影響は小さい。これは溶質のまわりに溶媒が密につき、溶質の運動を抑制するためである。溶質の質量は軽いほど速度は大きくなるが自己拡散係数には差はない。これは溶質が軽いいと溶媒との衝突によりはね返され易い、そのため振動的な運動をし、反対に重い分子は自己の運動方向を維持しようとする速度の差が相殺されるからと述べている。

第4章では、引力項、質量、大きさすべてが溶媒と異なる溶質の挙動について述べている。

g_{12} の第一ピークの高さは引力項、大きさが共に大きい溶質では、溶媒の g_{11} より大きく、共に小さい溶質では小さくなる。このことは前章の結果と合わせると、大きさよりも引力項に第一ピークが強く影響を受けることになる。又、自己拡散係数と速度自己相関々数は主に分子の大きさによって決まり、引力項と質量の効果は余り大きくないと結論している。

第5章では、1:1モルの混合溶液について、異種分子間の引力項を論じている。

引力項の影響を強く調べるために、成分1同志の相互作用項 (ϵ_{11}) が成分2同志のそれ (ϵ_{22}) の2倍を選び、成分1と2の相互作用項 (ϵ_{12}) は幾何平均と、異種分子間の相互作用の弱い場合 ($\epsilon_{12}=\epsilon_{11}$) とそれが強い場合 ($\epsilon_{12}=\epsilon_{22}$) の3種の系について計算している。 $\epsilon_{12}=\epsilon_{11}$ 系では同種分子間の接触が多く、 $\epsilon_{12}=\epsilon_{22}$ 系では逆に異種同志間の接触が多い。第一ピークの高さはいずれの系も g_{22} の方が g_{11} より高く、 g_{12} は $\epsilon_{12}=\epsilon_{22}$ 系で最も高く、 $\epsilon_{12}=\epsilon_{11}$ 系で低い。又、過剰内部エネルギーは $\epsilon_{12}=\epsilon_{11}$ 系では大きな正、 $\epsilon_{12}=\epsilon_{22}$ 系では大きな負の値となる。いずれの系においても、引力項の強い分子2の方が分子1より振動的に運動する。自己拡散係数は分子1の方が、系2については ϵ_{12} の小さい方が大きい。相互拡散係数は系により大きく異なり、自己拡散係数の線型関数からのずれは $\epsilon_{12}=\epsilon_{11}$ 系では正、 $\epsilon_{12}=\epsilon_{22}$ 系では負にずれ、前者は同種分子の速度の相関が、後者は異種分子の速度の相関がいずれも強いことを見い出している。

結論は、以上の内容をまとめたものである。

論文審査の結果の要旨

液体状態の理論的研究は気体や固体に比較して取り扱いが困難である。形式的には、液体では不規則な空間配置をとり運動する多数分子を取り扱えばよいのであるが、数学的に解くことは極めて困難である。

本論文は計算機実験により、輸送現象も調べられる動力学的な molecular dynamics 法を用い、分子間の反発項だけの剛体球ポテンシャルで論じられた従来法と異なり、混合溶液では異種分子間の引力項の役割を無視できないとの立場から、Lennard-Jones ポテンシャルで相互作用する液体混合物について、平衡・非平衡的な諸量に及ぼす引力項の効果を調べたもので、得られた成果の主なものを列挙すると次の通りである。

1, 希薄溶液において溶質と溶媒両分子の相互作用の度合によって自己拡散係数が異なってくる。これは相互作用が弱いと自己の運動方向を長く維持し、反対に強い場合はまわりの溶媒の運動に影響され振動的要素が多くなるからである。又、相互作用の大きさに関係なく第一隣接の溶媒は時間的にも安定であり、溶質のまわりの溶媒構造の緩和時間は相互作用の強いほど特に長い。

2, 溶質の大きさが小さいと溶媒分子を強く引き留め、剛体球の場合と反対になり、自己拡散係数は大きくなる。軽い溶質の速度は大きく重い分子のそれは小さいが、自己拡散係数には余り差がない。前者は溶媒との衝突ではね反され易く振動的運動をするのに対し、後者は自己の運動方向を維持するからである。

3, 溶質の引力項、大きさおよび質量がすべて溶媒のそれらと異なる場合、動径分布関数 (g_{12}) の第一ピークは引力項と大きさが共に大きい溶質では g_{11} のそれより高く、両方共溶媒分子のそれらより小さい溶質では低くなる。この場合、引力項の効果の方が大きさの効果より大きく影響する。又、自己拡散係数は主に分子の大きさにより決まる。

4, 等モル混合溶液の場合は、相互作用項 (ϵ_{ij}) を $\epsilon_{11}=2\epsilon_{22}$ とすると $\epsilon_{12}=\epsilon_{11}$ 系では同種分子の接触が多く、 $\epsilon_{12}=\epsilon_{22}$ 系では逆に異種分子同志の接触が多い。このことは中心分子に分布する分子の種類に強く影響することを意味する。又、過剰内部エネルギーは予想通り、 $\epsilon_{12}=\epsilon_{11}$ では正、 $\epsilon_{12}=\epsilon_{22}$ 系では負の大きな値となる。自己拡散係数は相互作用の弱いほど大きくなり、又、相互拡散係数は系によって大きく異なり、強い異種分子間相互作用をもつ系では、異種分子の速度の間に強い相関があるため相互拡散係数が大きくなる。

以上、本論文は混合液体において異種分子間の引力項が、静的・動的あるいは協同現象に種々の影響を与えることを理論的に明らかにし、混合液体状態の内容により新しい知見を与えるものであり、学術的にも実際のにも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。