

超臨界領域における溶液構造の計算機シミュレーション

The study of solution structure in supercritical region by computer simulations

藤原 一郎
(Ichiro FUJIHARA)

超臨界流体の持つ特異な性質は科学的興味だけでなく、PCBやダイオキシン等の環境破壊物質の分解などの環境工学的にも非常に注目されているところである。今回は超臨界領域でのクラスターやパーコレーション（無限クラスター出現）の挙動を調べるため、多数の粒子（2～5万粒子）を用いた計算機シミュレーションを行った。結果の解析のため、クラスターを慣性楕円体とみなして、その内部の密度、長短軸比を新たに定義し、それらのバルク密度、温度に対する依存性を求めた。クラスターの定義には、分子間距離のみに依るもの（Configurational cluster）とHillの定義に依るもの（Hill cluster）を用いた。

<モデルと計算>

モデル粒子にはLennard-Jones流体を用いた。計算はNTV ensemble Monte Carlo法を適用した。粒子数は約1万から6万個であった。クラスターやパーコレーションの判定には独自のプログラムを開発した。計算を行った領域は熱力学的臨界点付近である。

<結果と考察>

Fig. 1, 2に臨界温度以下の180Kと、以上の300Kでの慣性楕円体で近似されたクラスター内部の密度のクラスターサイズに対する依存性を示す。バルク密度は図の下に示す。180Kでは密度は大きく揺らぎ、300Kではなめらかに収束する。またクラスター内部の密度は、180Kではバルク密度より大きく、300Kではバルク密度より小さい。図には示していないが、長短軸比からは180Kではクラスターは300Kに比べ球に近いことが示されている。これらのことから、180Kでのクラスターはセル中に浮遊している液滴を表現しているものと考えられる。このほか、クラスターを慣性楕円体に擬する方法を用いることで、これまででは明瞭でなかった臨界点近傍でのクラスターの変化を臨界点近傍で重要な役割を果たす“揺らぎ”に関係させて明確に表現できることが分かった。

Fig. 1 density in ellipsoid at 180K

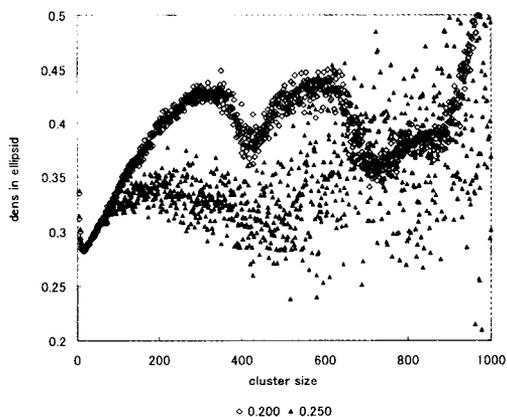


Fig. 2 density in ellipsoid 300K

