A light gray world map is centered in the background of the slide. The map shows the outlines of continents and major landmasses.

# 粒子間相互作用に基づく熱現象 に関する分子動力的研究

杉山 智之

Energy Phenomena Lab  
Tokyo Institute of Technology

# 第1章 序論

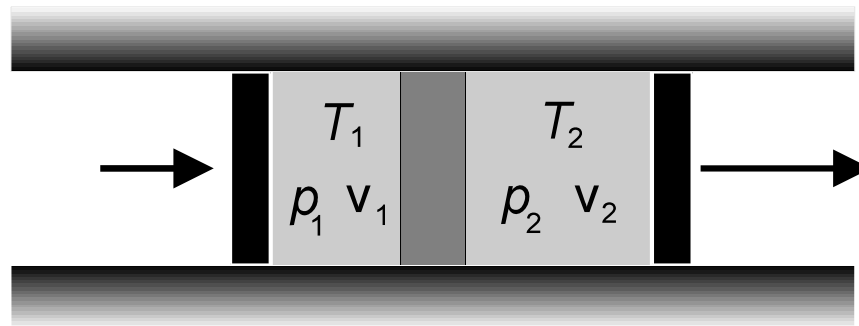
- ◆ 理学の分野での最先端事項が短期間で工学的利用に結び付けられる現在，工学の分野における研究課題も理学的傾向を高めつつある．熱工学に対する要求もより微視的方向へと拡大しており，従来の巨視的手法では扱いが困難だった現象も，既に我々の研究の範疇に属するといえる．
- ◆ 本研究では，様々な熱現象の理解および記述の手段として粒子モデルが適していると考ええる．そこで，粒子モデル適用の例として，粒子間相互作用が大きな役割を果たすと予想されるJoule-Thomson効果，および臨界点付近における液相クラスター形成を取り上げ，分子動力学法を用いたアプローチを示す．

# 第2章

## Joule-Thomson効果の反転機構

### 緒言

本章では、従来巨視的な記述により説明されてきたJoule-Thomson効果およびその反転現象の機構を、分子シミュレーションを用いて微視的観点より説明する事を目的とする。

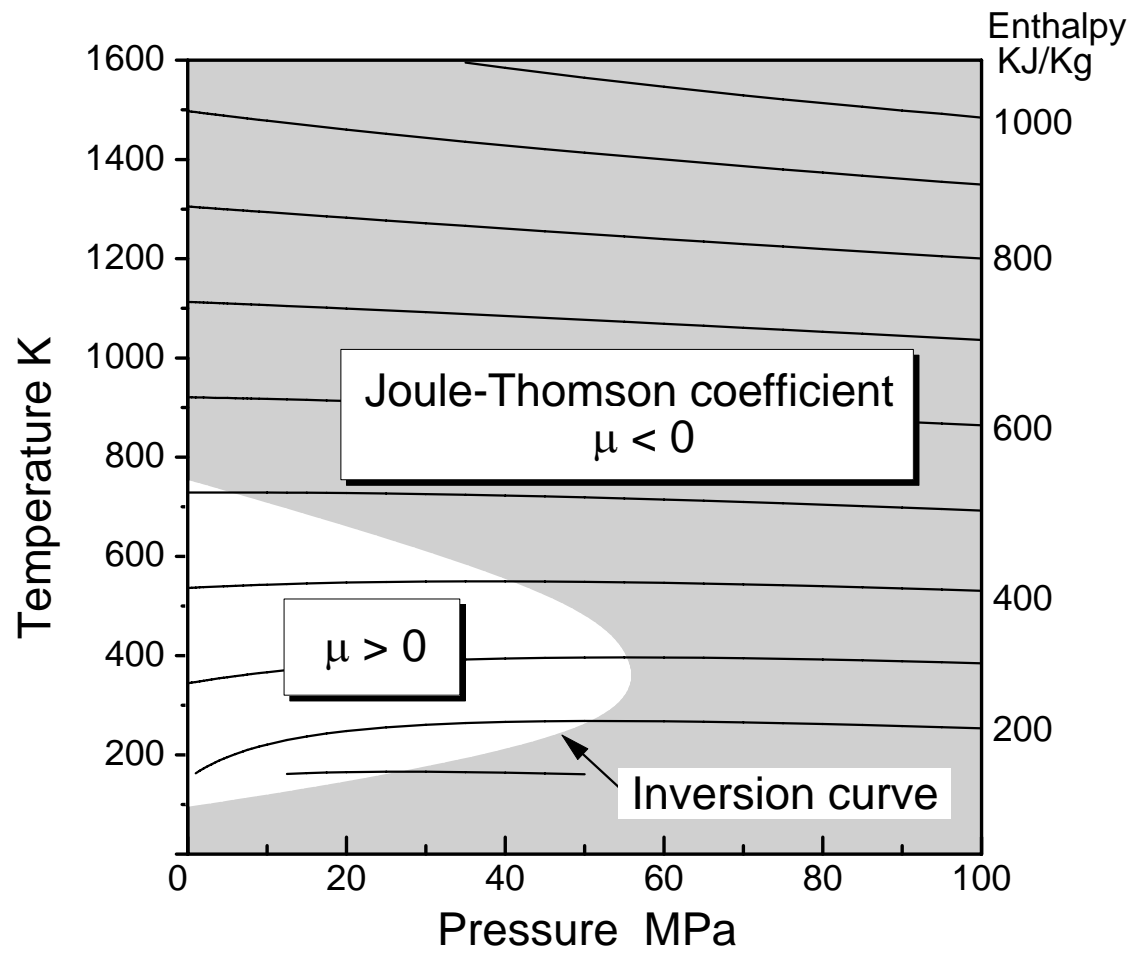


$$\begin{aligned}
 dw &= -p_1 V_1 + p_2 V_2 \\
 du &= dq - dw \\
 dq &= 0
 \end{aligned}
 \Rightarrow h_1 = h_2$$

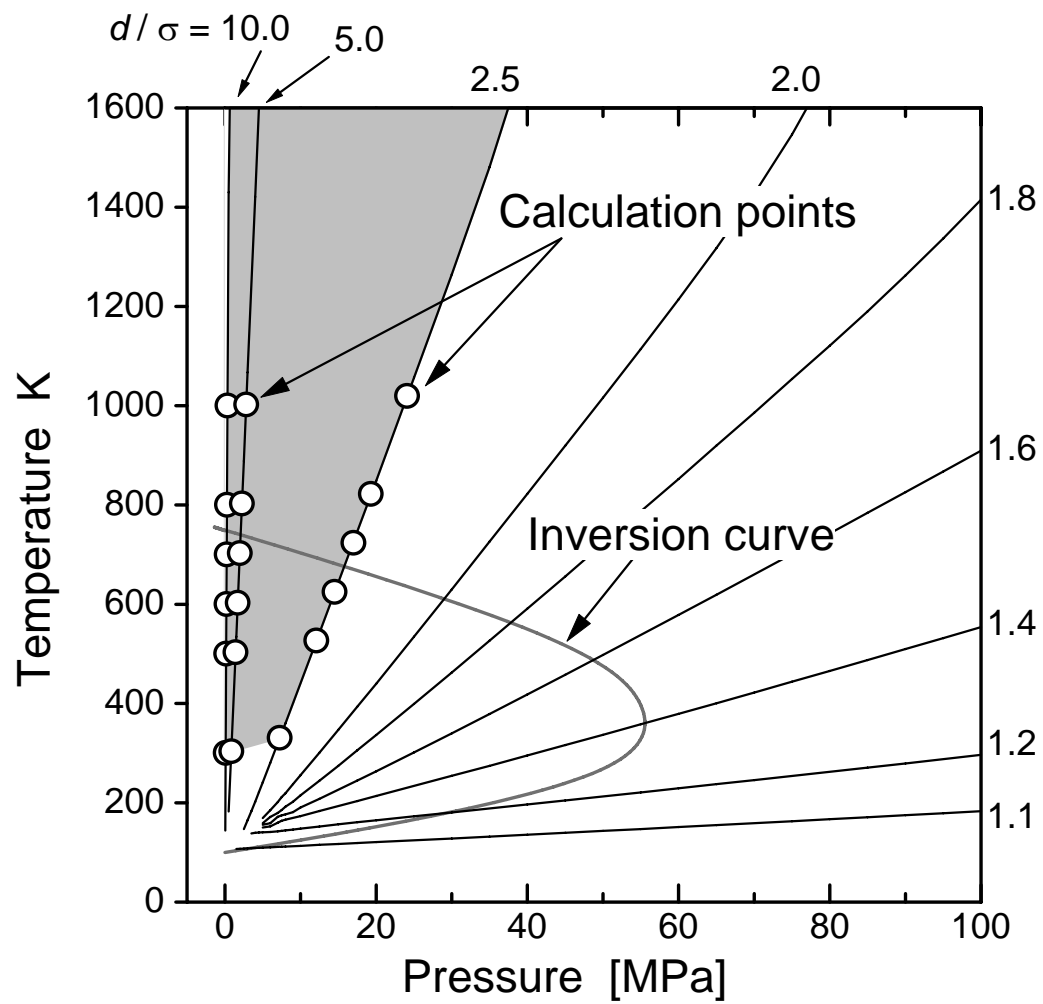
狀態方程式  $p = \rho RT(1 + \rho B)$

J-T係數  $\mu = \left( \frac{\partial T}{\partial p} \right)_h = \frac{T(dB/dT) - B}{c_p(1 + 2\rho B)}$

Joule-Thomson 效果

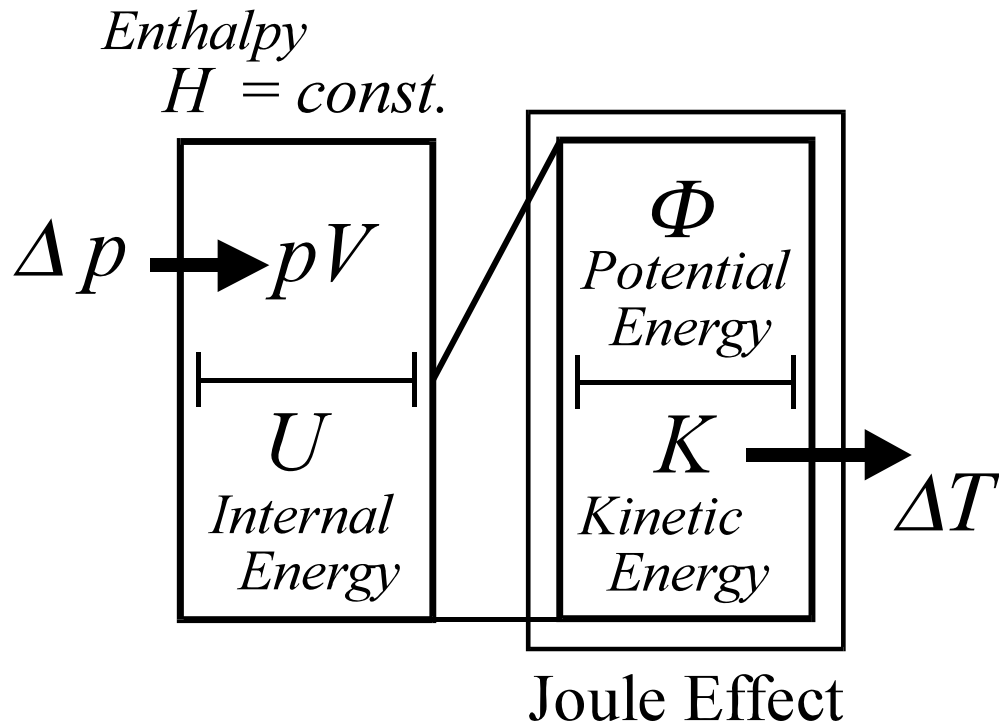


Argon 等エンタルピー曲線と反転曲線



Argon 平均粒子間距離と反転曲線

# Joule-Thomson effect



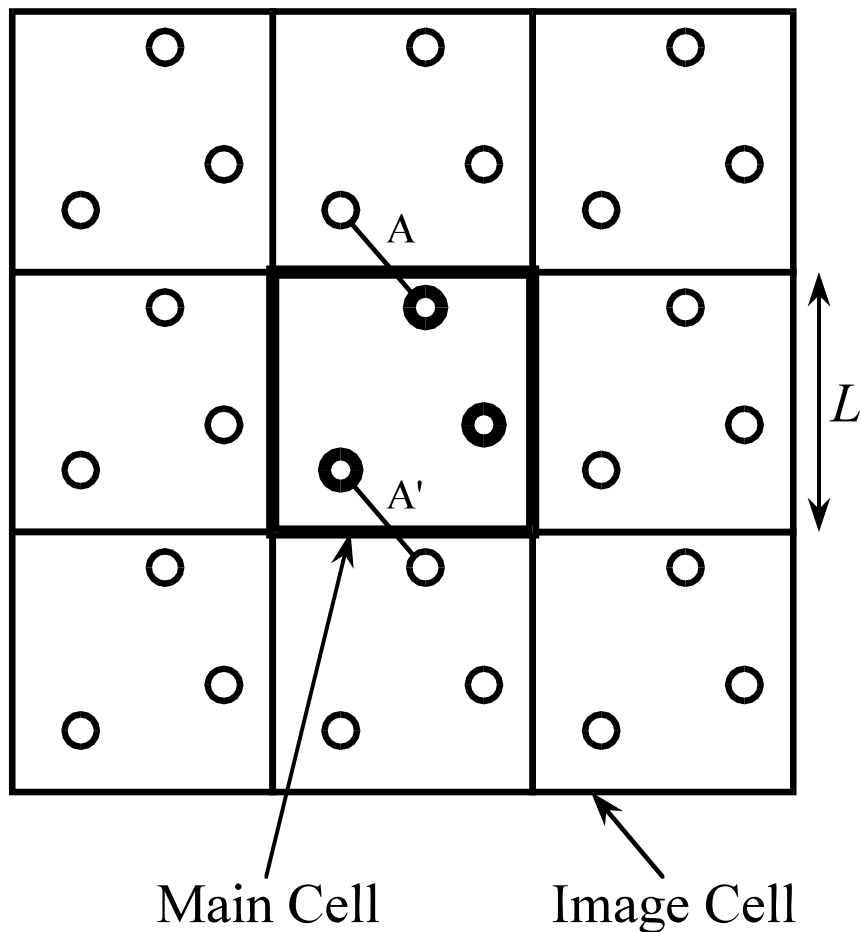
J-T係数

$$\mu = \left( \frac{\partial T}{\partial p} \right)_h = \frac{T(dB/dT) - B}{c_p(1 + 2\rho B)}$$

J係数

$$\mu_J = \left( \frac{\partial T}{\partial p} \right)_u = \frac{T(dB/dT)}{c_p(1 + 2\rho B)}$$

J-T効果とJ効果の関係



計算セル

### 計算条件

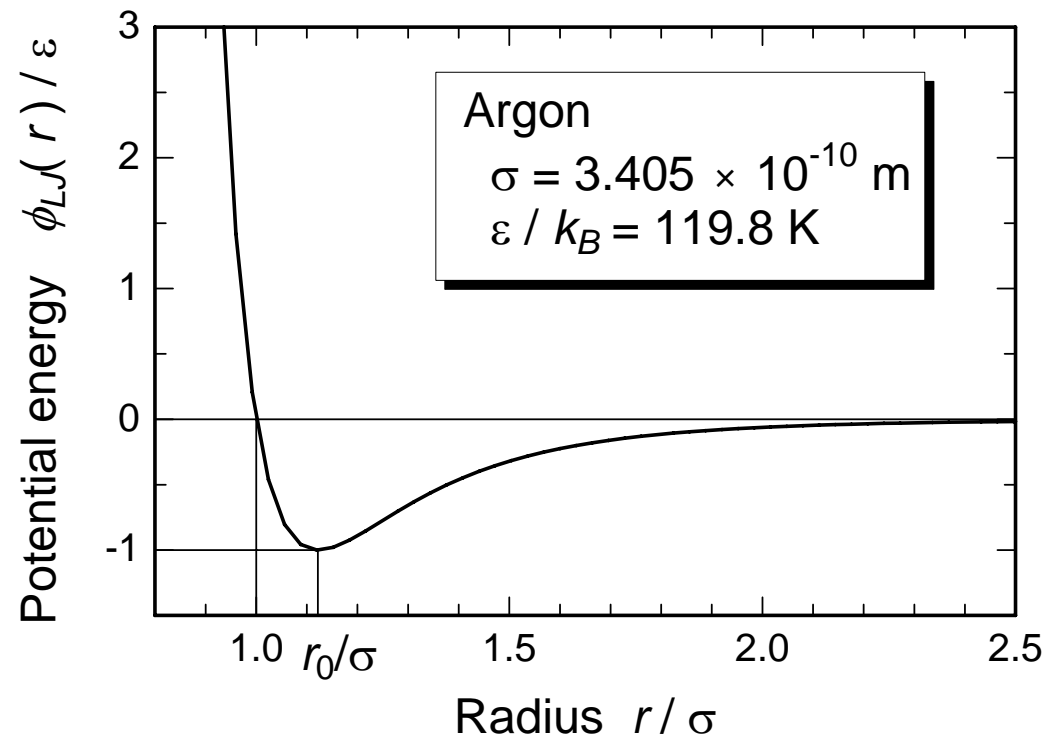
*NVE* ensemble

粒子数 :  $N = 1000$

内部エネルギー換算温度 :  
 $T_0 = 300$  to  $5000$  K

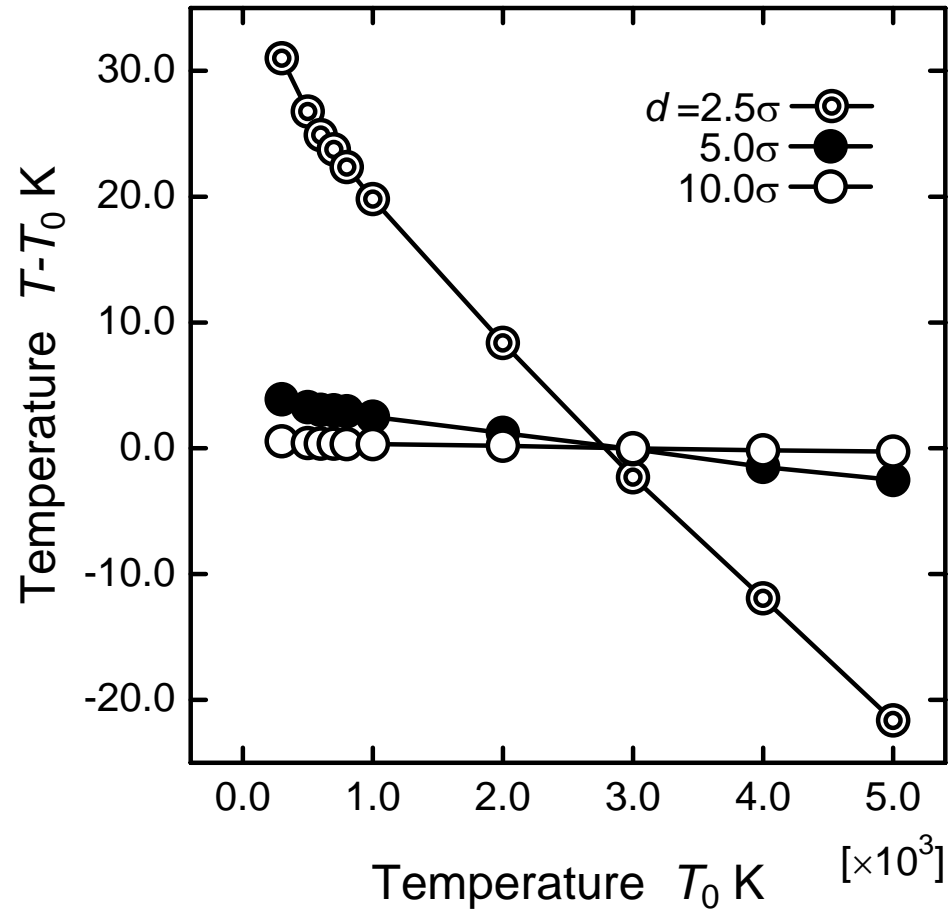
平均分子間距離 :  
 $d = L/N^{1/3} = 2.5\sigma$  to  $10.0\sigma$





Lennard-Jonesポテンシャル

# 計算結果

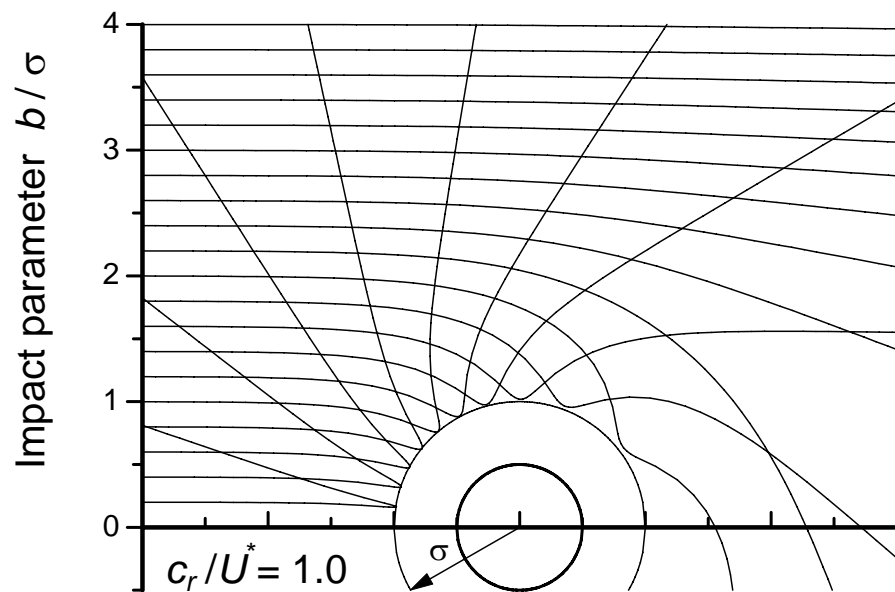


内部エネルギー換算温度

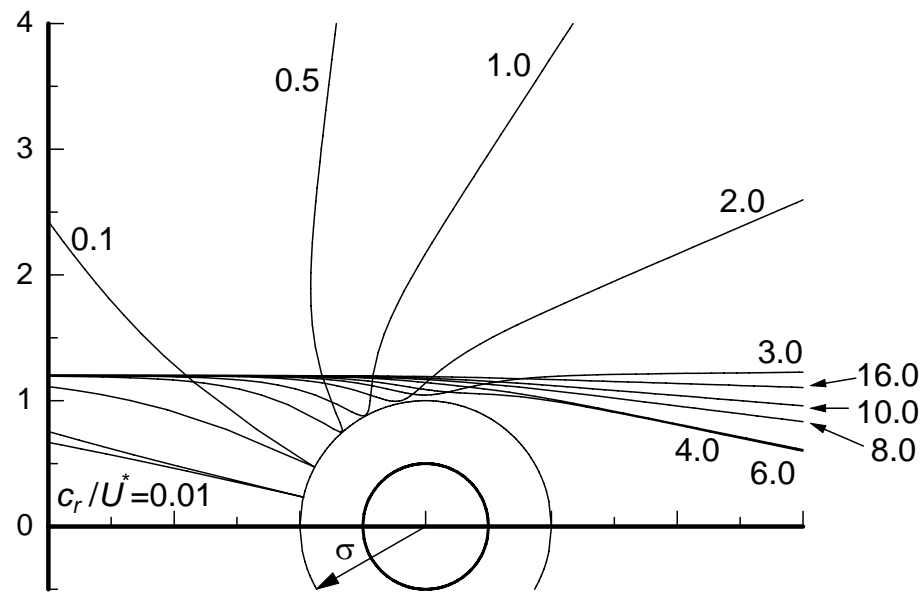
$$T_0 \equiv \frac{2}{3Nk_B} U$$

等しい内部エネルギーをもつ  
理想気体の温度

各状態における  $T - T_0$

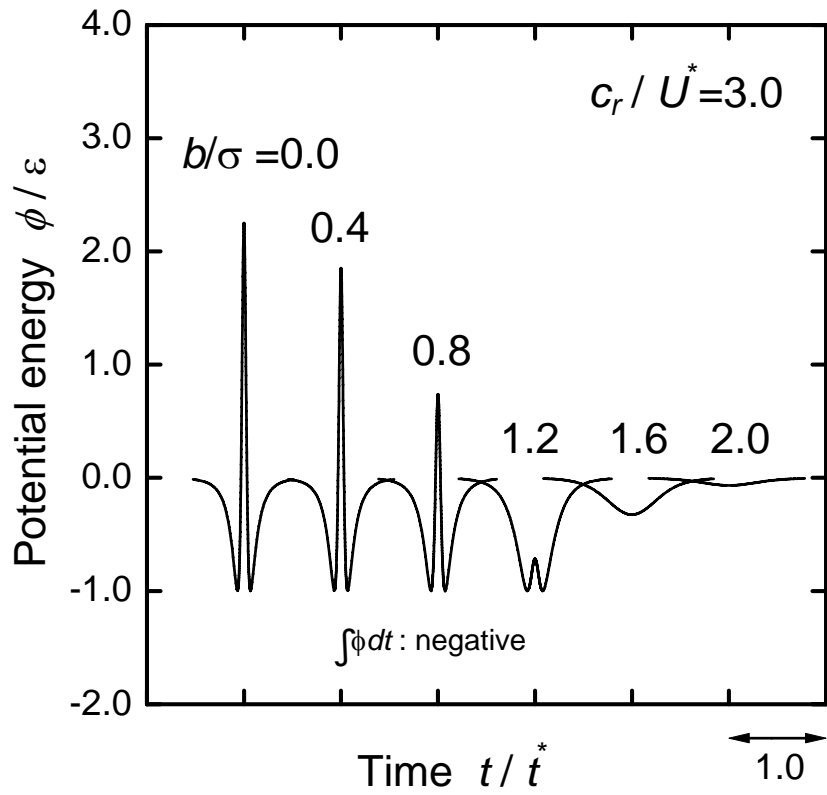


(a) Constant relative velocity  $c_r$

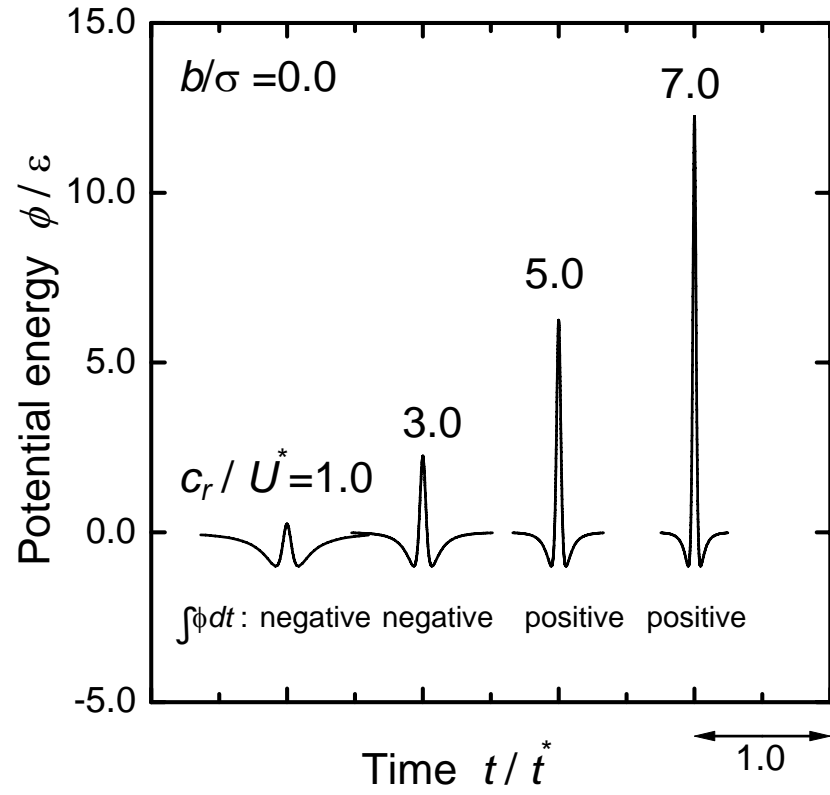


(b) Constant impact parameter  $b$   
Impact parameter  
 $b/\sigma = 1.2$

## 2体衝突における軌跡

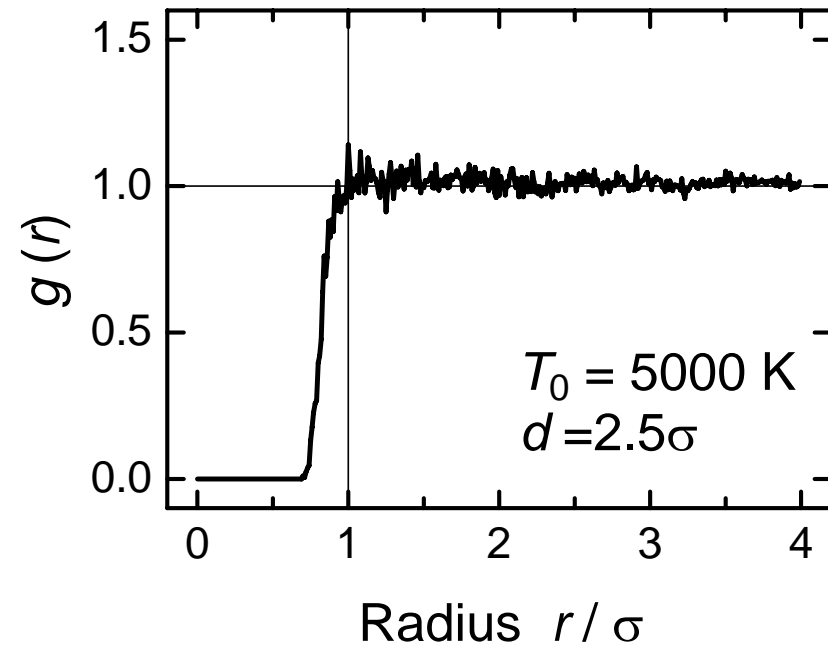
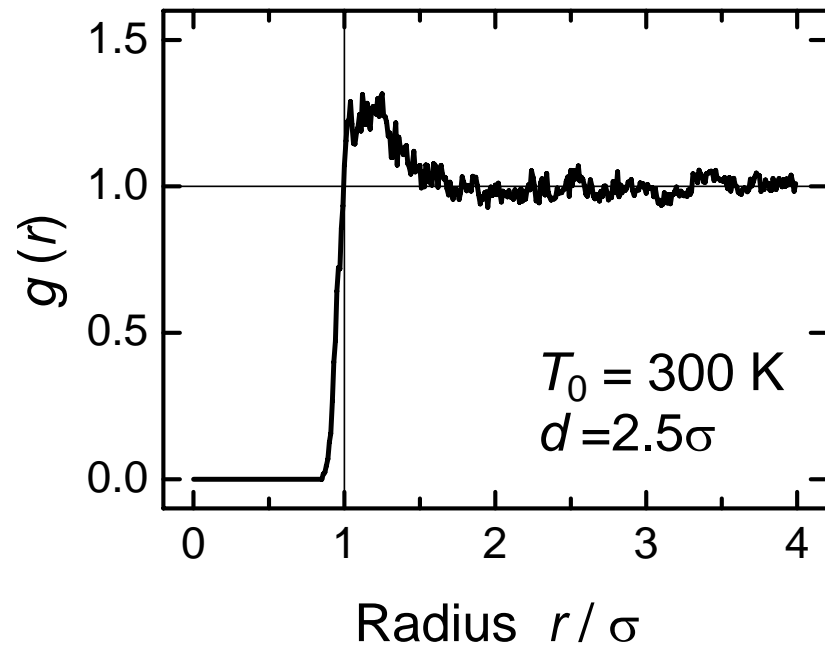


(a) Constant relative velocity  $c_r$

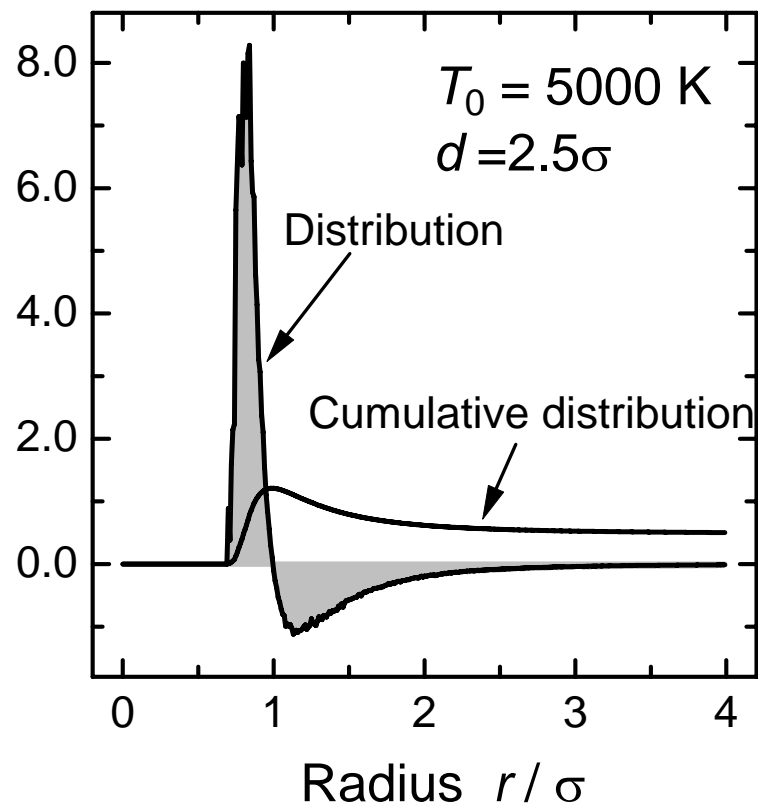
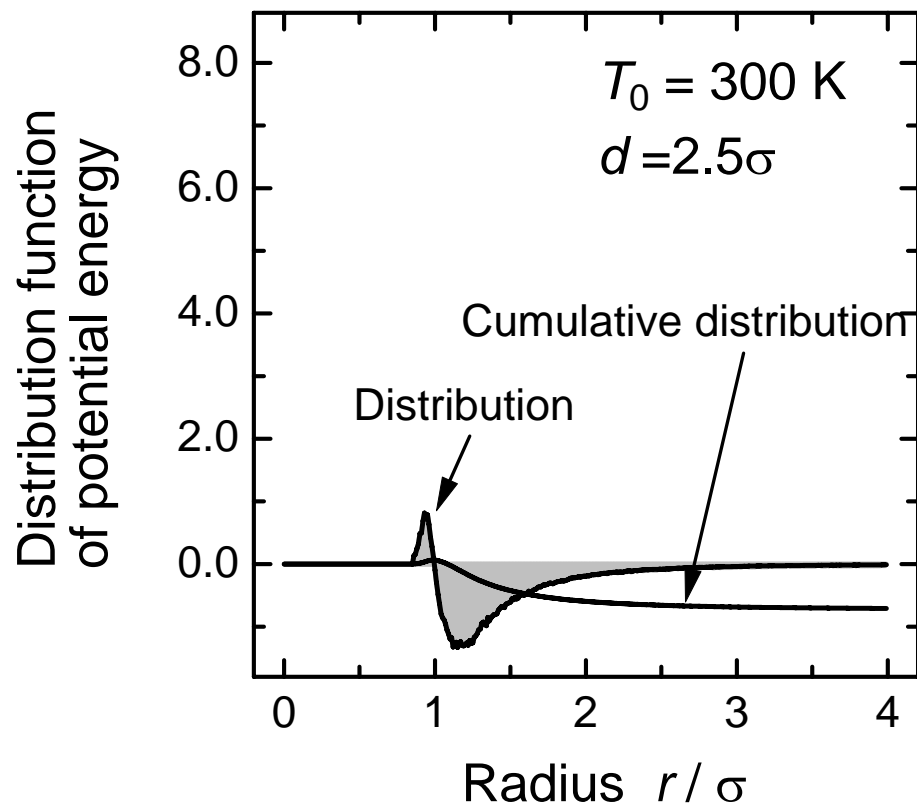


(b) Constant impact parameter  $b$

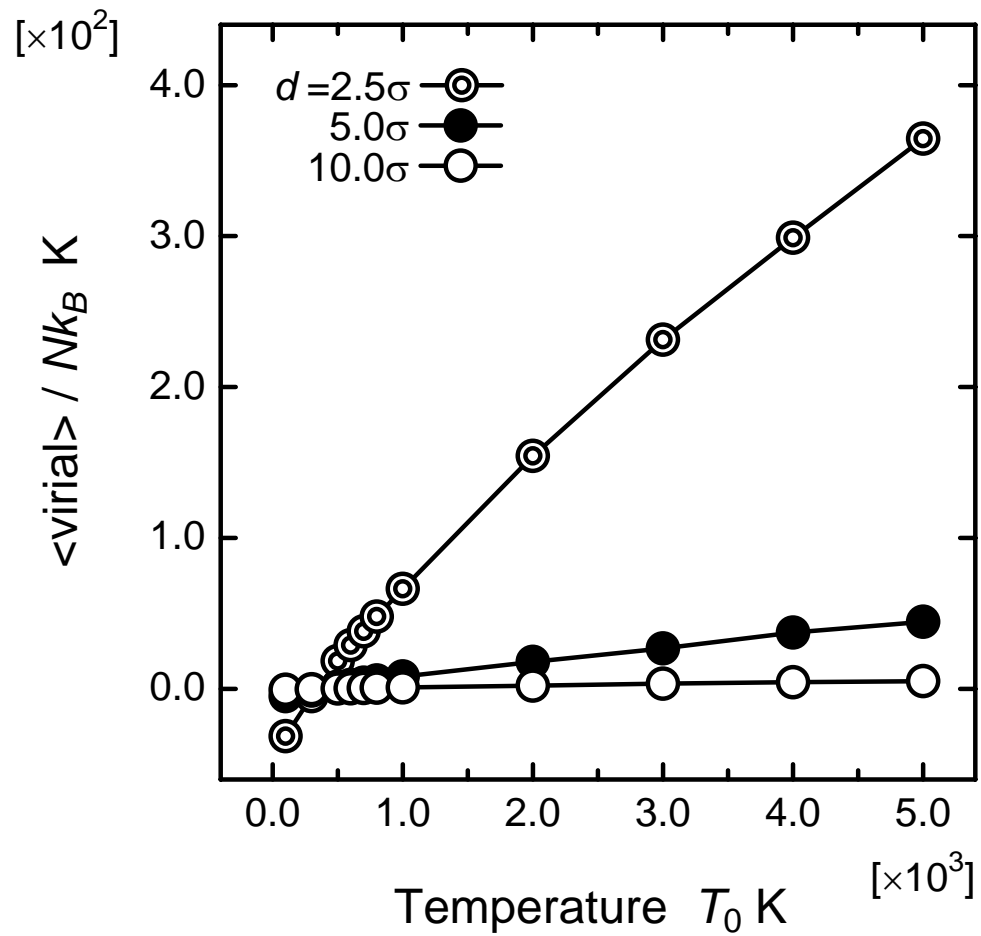
## 2体衝突中のポテンシャルエネルギー変化



動径分布関数



ポテンシャルエネルギー分布およびその累積



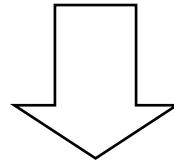
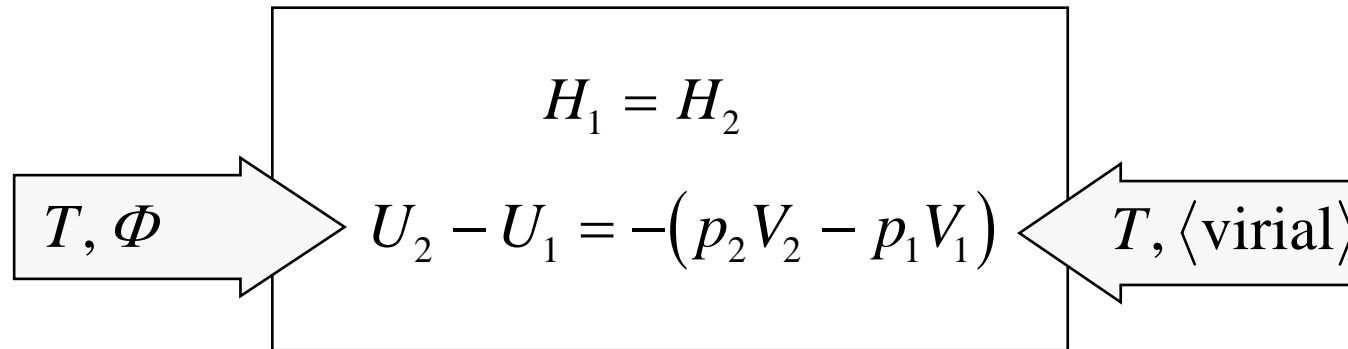
圧力の定義式

$$pV = Nk_B T + \frac{1}{3} \left\langle \sum_i^N \mathbf{r}_i \cdot \mathbf{F}_i \right\rangle$$

↓

$\langle \text{virial} \rangle$

各状態における  $\langle \text{virial} \rangle$

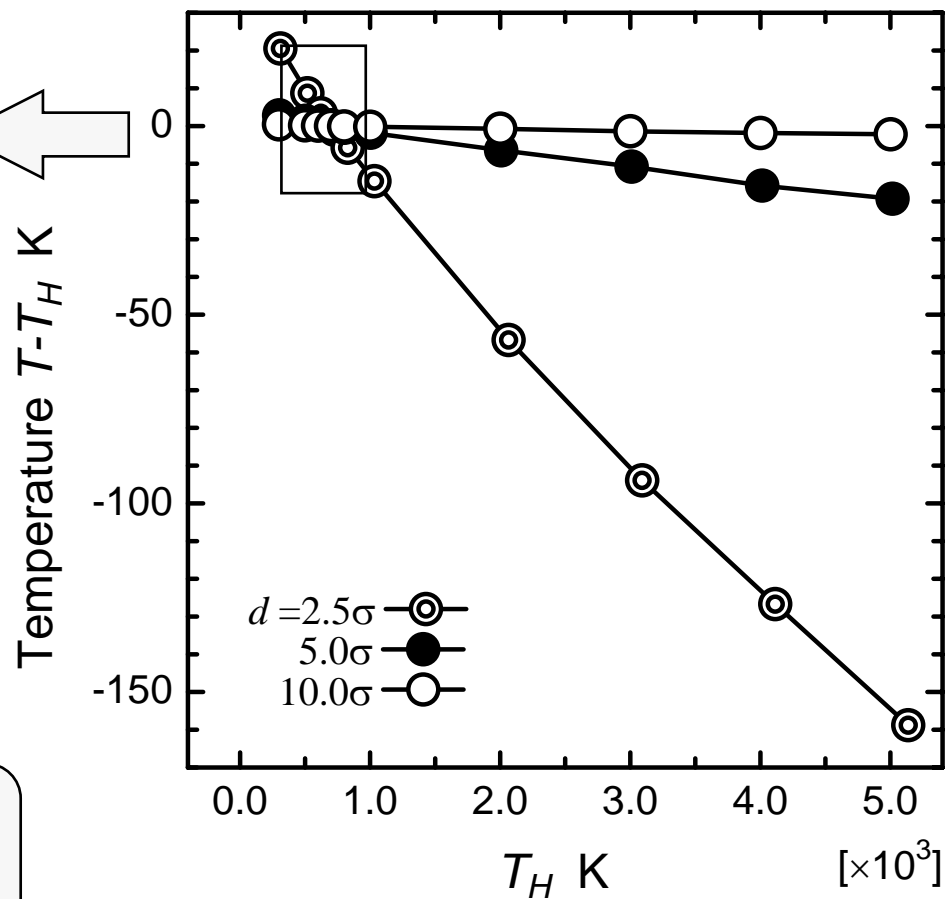
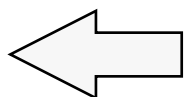
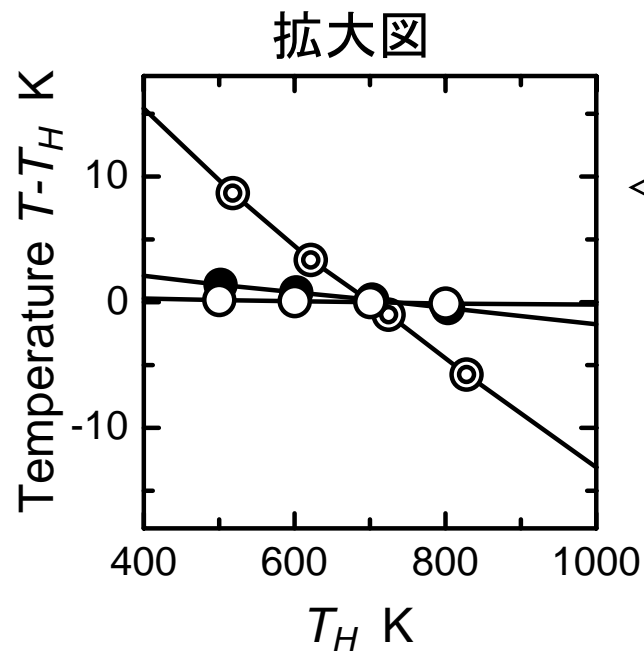


$$T_2 - T_1 = -\frac{2}{5Nk_B} \left[ \underbrace{(\Phi_2 - \Phi_1)}_{\text{ポテンシャルエネルギー変化}} + \underbrace{(\langle \text{virial}_2 \rangle - \langle \text{virial}_1 \rangle)}_{\text{分子間力による仕事}} \right]$$

ポテンシャルエネルギー変化  
内部エネルギーの分配の変化

分子間力による仕事  
系の外部とのエネルギー出入り  
(内部エネルギーの変化)に寄与





エンタルピー換算温度

$$T_H \equiv \frac{2}{5Nk_B} H$$

各状態における  $T - T_H$

## 結言

- ◆ 第2章ではJoule-Thomson効果およびその反転の機構を分子論的視点より説明することを目的とし、アルゴン気体を想定した分子動力学シミュレーションを行った。
- ◆ その結果、等エンタルピー膨張による温度変化（すなわちJoule-Thomson効果）およびその反転が、「分子間力仕事による内部エネルギー変化」および「運動エネルギーおよびポテンシャルエネルギー相互変換」という2つの過程より説明できることが明らかになった。