

RAFAL - 3D 解析例 (8)

自己拡散係数の解析

気体の自己拡散係数の温度依存性を解析し、DSMC 法における分子モデルおよび分子衝突処理法の妥当性を検討する。

- 計算内容

圧力 p , 温度 T のアルゴンガスの自己拡散係数 D を揺動散逸定理により求める。揺動散逸定理によれば自己拡散係数 D は

$$D = \frac{1}{3} \int_0^{\infty} \langle \mathbf{c}(0) \cdot \mathbf{c}(t) \rangle dt \quad (1)$$

となる [1]。ここで、 $\mathbf{c}(t)$ は時刻 t における分子速度、 $\langle \rangle$ は括弧内の量のアンサンブル平均を表す。従って、被積分関数 $\langle \mathbf{c}(0) \cdot \mathbf{c}(t) \rangle$ は分子速度の時間相関関数となる。

解析領域を $0.2\text{m} \times 0.2\text{m}$ の 2 次元領域として、以下の手順で計算する。

過程 1

解析領域の 4 辺を圧力 p , 温度 T のアルゴンガス流入境界とし、解析領域内に気体を導入して定常状態を達成させる。

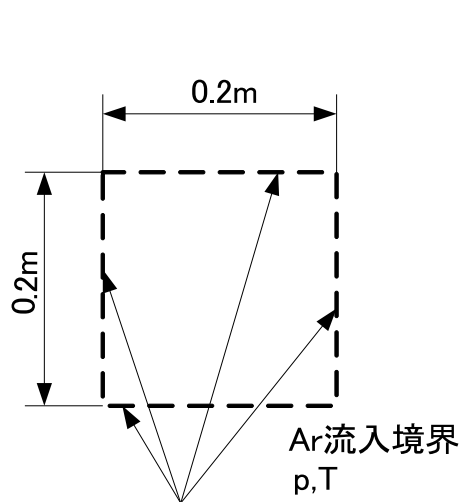


図1 過程 1 境界条件

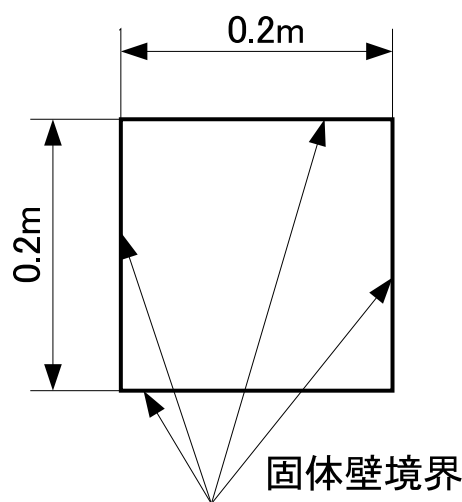


図2 過程 2 境界条件

過程 2

セル境界を固体壁境界に変更し、分子運動を無視した分子間衝突のみによる分子速度の変化をシミュレーションする。このとき分子速度の時間相関関数を計算するために、一定の時間間隔 $t_g = N_{step} \Delta t$ (Δt は DSMC 計算の時間ステップ幅, N_{step} は計算ステップ数) で M 回各分子の分子速度をファイルに格納する。

- 自己拡散係数の算出

過程 1 の定常状態達成時点を時間の起算点 $t = 0$ とすれば、上記の計算により時刻 $t_i = it_g (i = 0, \dots, M)$ における解析領域内の N_{sim} 個のシミュレーション用分子の速度 $\mathbf{c}_j(t_i) (j = 1, \dots, N_{sim})$ が得られたことになる。

時刻 $t_i (i = 0, \dots, M)$ における、時間相関関数は

$$\langle \mathbf{c}(0) \cdot \mathbf{c}(t_i) \rangle = \frac{1}{N_{sim}} \sum_{j=1}^{N_{sim}} \mathbf{c}_j(0) \cdot \mathbf{c}_j(t_i) \quad (i = 0, \dots, M) \quad (2)$$

と近似される。

式 (2) を用いて式 (1) を数値積分すれば自己拡散係数は求まるが、高精度の結果を得るには計算量が膨大になる。このため、時間相関関数が時間 t に関して指数関数的に減少するという近似を用いた文献 [2] の方法を用いる。

時間相関関数が

$$\langle \mathbf{c}(0) \cdot \mathbf{c}(t) \rangle = B \exp(-At) \quad (3)$$

と表されれば、式 (1) は直ちに積分されて、自己拡散係数 D は

$$D = \frac{B}{3A} \quad (4)$$

となる。

A, B は、横座標を t_i 、縦座標を $\ln\{\langle \mathbf{c}(0) \cdot \mathbf{c}(t_i) \rangle\}$ とする点列の回帰直線を $-At + B$ とし、最小二乗法により決定する。

- 計算条件

圧力 p 、温度 T は表 1 のように設定する (ケース 1, 2, 3 とともに同一分子数密度 $n = 1.207154 \times 10^{22} \text{m}^{-3}$ となる設定)。

	圧力 (Pa)	温度 (K)
ケース 1	0.5	300
ケース 2	1	600
ケース 3	2	1200

表 1 計算条件

時間ステップ幅 Δt は DSMC 法の分離の原理を満たすように定め、分子速度をファイル格納するステップ間隔 N_{step} と回数 M は試行により定める。

- 分子モデル

- (1) 剛体球 (HS)
- (2) 収縮剛体球 (VHS)
- (3) 逆べきポテンシャル (IPL)
- (4) レナードジョーンズ (6-12) ポテンシャル (LJ(6-12))

- 分子衝突処理法

- (1) 最大衝突数法
- (2) 保存型南部法 (仮称)[3],[4]

- 分子モデルパラメータ値設定のためのアルゴンガス物性値など

- (1) 分子 1 個の質量 $m = 6.633526 \times 10^{-26}$ kg
- (2) 温度 $T = 293.15$ K における粘性係数 $\mu = 22.3 \times 10^{-6}$ Pa · s (理科年表 1989 年, p.448)
- (3) ボルツマン定数 $k = 1.380658 \times 10^{-23}$ JK⁻¹ (CODATA 1986 年調整値)

- 結果

- (1) 剛体球分子

- (1-1) 分子モデルパラメータ

剛体球分子モデルの全衝突断面積 σ_T は、Chapman-Enskog の方法による

$$\sigma_T = \frac{1}{\mu} \sqrt{\frac{mkT}{\pi}} \quad (5)$$

から求める。上記の物性値を代入して

$$\sigma_T = 4.1455 \times 10^{-19} \quad (\text{m}^2)$$

を得る。分子直径 d は $d = 3.63 \times 10^{-10}$ m となる。

- (1-2) 時間相関関数計算パラメータ

	$\Delta t(\text{s})$	N_{step}	M
ケース 1 ($p = 0.5$ Pa, $T = 300$ K)	4×10^{-7}	20	30
ケース 2 ($p = 1$ Pa, $T = 600$ K)	4×10^{-7}	16	25
ケース 3 ($p = 2$ Pa, $T = 1200$ K)	2×10^{-7}	16	25

シミュレーション用分子数は $N_{sim} \approx 10000$ とした。

- (1-3) 計算結果

図 3,4 に分子衝突処理法が最大衝突数法, 保存型南部法である場合の時間相関関数の時間変化を示す。

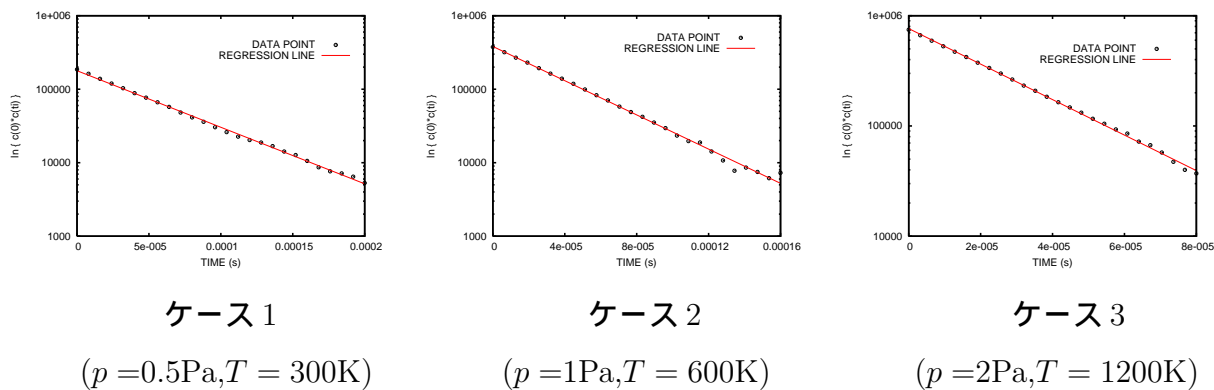


図 3 時間相関関数の時間変化 (分子モデル HS)(最大衝突数法)

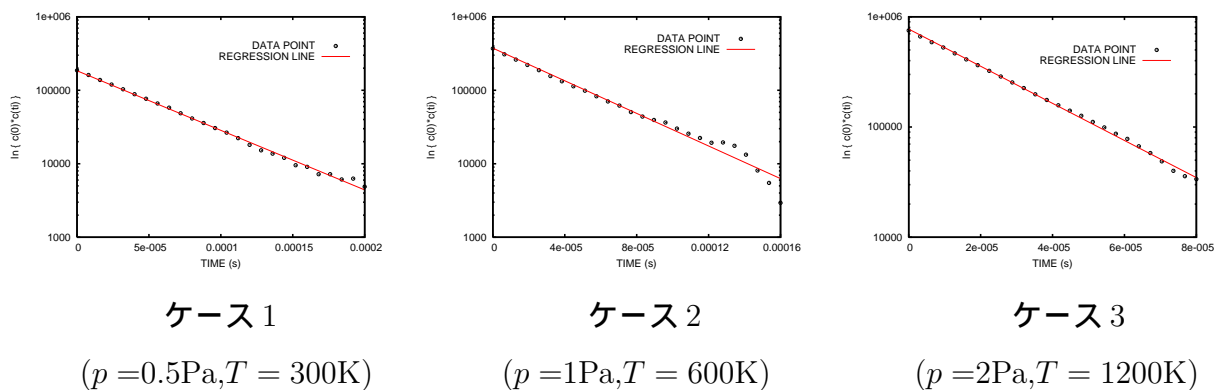


図 4 時間相関関数の時間変化 (分子モデル HS)(保存型南部法)

図 5 に分子衝突処理法が最大衝突数法, 保存型南部法である場合の自己拡散係数の温度依存性を Chapman-Enskog の方法による理論解と比較した結果を示す。

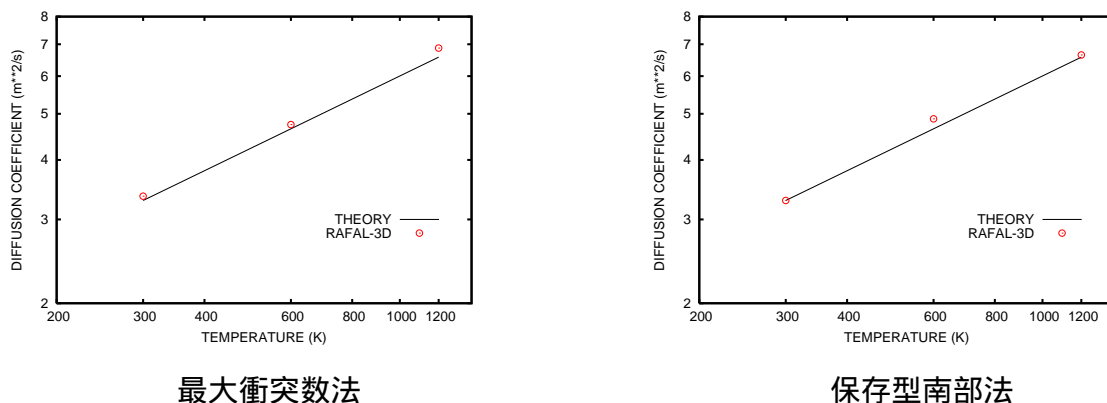


図 5 自己拡散係数の温度依存性 (分子モデル HS)(分子数密度 $n = 1.207154 \times 10^{20}\text{m}^{-3}$)

図中の理論解は、Chapman-Enskog の方法による自己拡散係数 [5]

$$D_{11} = \frac{3}{8n\sigma_T} \sqrt{\frac{\pi kT}{m}} \quad (6)$$

をプロットしたものである。

(2) 収縮剛体球分子 (VHS)

(2-1) 分子モデルパラメータ

収縮剛体球分子の全衝突断面積 $\sigma_T(g)$ は

$$\sigma_T(g) = 4\pi A g^{-4/\alpha} \quad (7)$$

と表され、式中の定数 A, α が分子モデルパラメータとなる。

ここでは、 α を $\alpha = 4$ と設定した。 α と自己拡散係数 D の温度依存性 $D \propto T^\omega$ の指数 ω との間には $\omega = 1/2 + 2/\alpha$ の関係があるので、 $\omega = 1$ と設定したことになる。

もう一つの定数 A は、収縮剛体球分子気体の温度 T における粘度 μ の Chapman-Enskog の方法から求められた表現 [6]

$$\mu = \frac{15}{32\Gamma(4 - 2/\alpha)A} \left(\frac{mkT}{\pi}\right)^{1/2} \left(\frac{4kT}{m}\right)^{2/\alpha} \quad (8)$$

を A について解いた

$$A = \frac{15}{32\Gamma(4 - 2/\alpha)\mu} \left(\frac{mkT}{\pi}\right)^{1/2} \left(\frac{4kT}{m}\right)^{2/\alpha} \quad (9)$$

から求めた

$$A = 2.888483 \times 10^{-17} \quad (\text{m}^3/\text{s})$$

とした。

(2-2) 時間相関関数計算パラメータ

	$\Delta t(\text{s})$	N_{step}	M
ケース 1($p = 0.5\text{Pa}, T = 300\text{K}$)	4×10^{-7}	20	25
ケース 2($p = 1\text{Pa}, T = 600\text{K}$)	4×10^{-7}	16	25
ケース 3($p = 2\text{Pa}, T = 1200\text{K}$)	2×10^{-7}	16	25

シミュレーション用分子数は $N_{sim} \approx 10000$ とした。

(1-3) 計算結果

図 6,7 に分子衝突処理法が最大衝突数法, 保存型南部法である場合の時間相関関数の時間変化を示す。

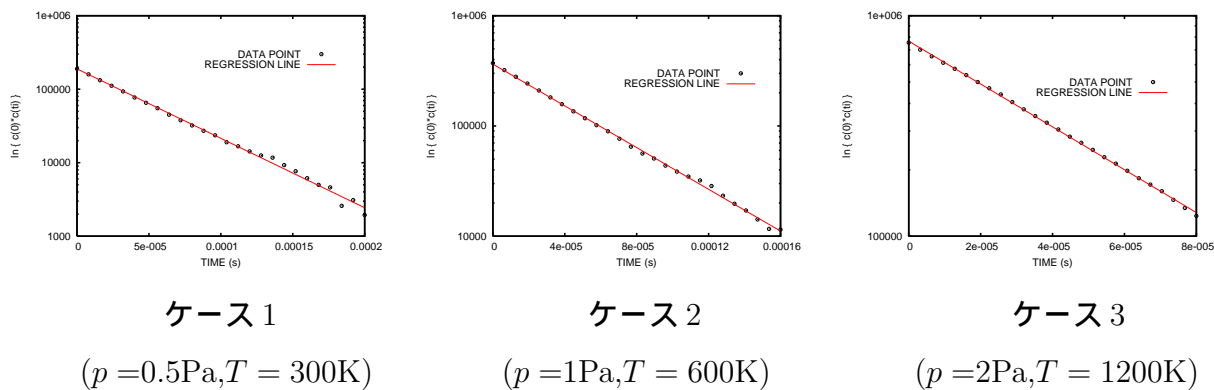


図 6 時間相関関数の時間変化 (分子モデル VHS)(最大衝突数法)

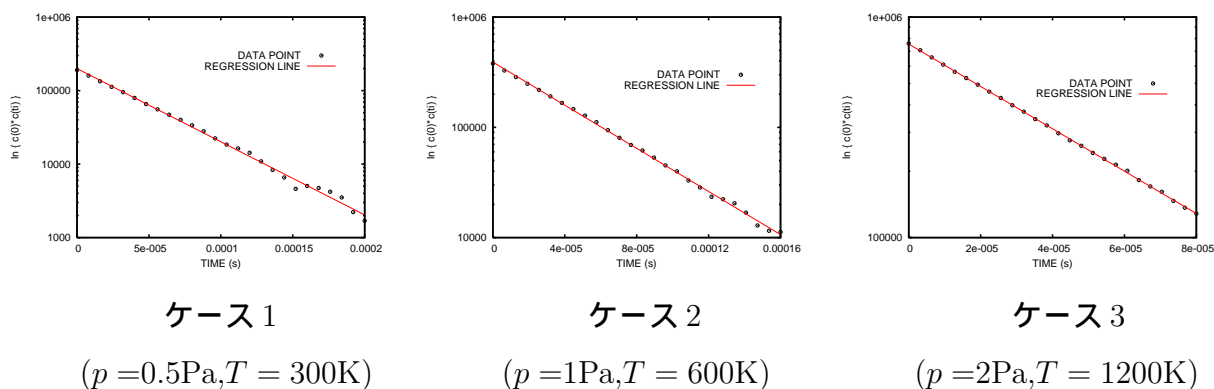


図 7 時間相関関数の時間変化 (分子モデル VHS)(保存型南部法)

図 8 に分子衝突処理法が最大衝突数法, 保存型南部法である場合の自己拡散係数の温度依存性を Chapman-Enskog の方法による理論解と比較した結果を示す。

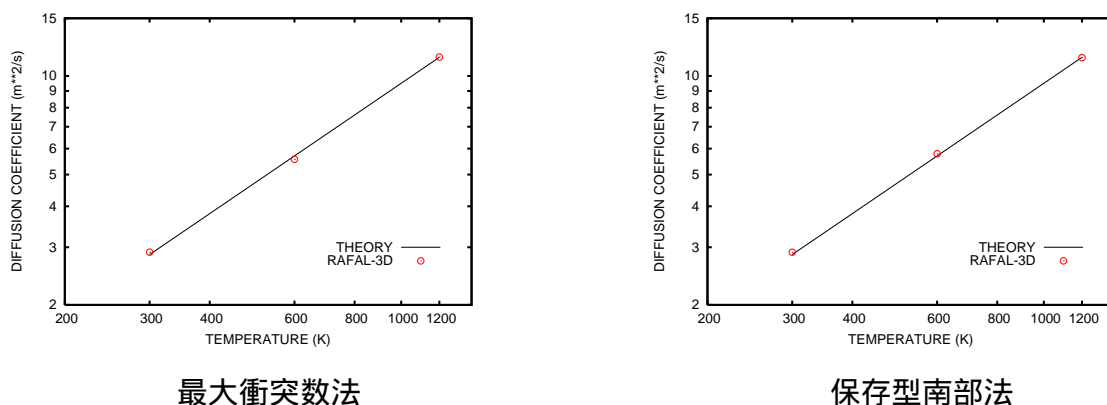


図 8 自己拡散係数の温度依存性 (VHS)(分子数密度 $n = 1.207154 \times 10^{20}\text{m}^{-3}$)

図中の理論解は、Chapman-Enskog の方法による自己拡散係数 [6]

$$D_{11} = \frac{3}{32\sqrt{\pi}\Gamma(3 - 2/\alpha)nA} \left(\frac{4kT}{m} \right)^{1/2+2/\alpha} \quad (10)$$

をプロットしたものである。

(3) 逆べきポテンシャル分子 (IPL)

(3-1) 分子モデルパラメータ

逆べきポテンシャル分子の分子間力のポテンシャル $\phi(r)$ (r は分子間距離) は

$$\phi(r) = \frac{a}{r^\alpha} \quad (a > 0, \alpha \geq 4) \quad (11)$$

と表され、式中の定数 a, α が分子モデルパラメータとなる。

ここでは、 α を $\alpha = 4$ と設定した。 α と自己拡散係数 D の温度依存性 $D \propto T^\omega$ の指数 ω との間には $\omega = 1/2 + 2/\alpha$ の関係があるので、 $\omega = 1$ と設定したことになる。

もう一つの定数 a は、逆べきポテンシャル分子気体の温度 T における粘度 μ の Chapman-Enskog の方法から求められた表現 [7]

$$\mu = \frac{5}{8} \sqrt{\frac{mkT}{\pi}} \left(\frac{2kT}{a\alpha} \right)^{2/\alpha} \frac{1}{\Gamma(4 - 2/\alpha) A_2(\alpha)} \quad (12)$$

を a について解いた

$$a = \frac{2kT}{\alpha} \left[\frac{5}{8} \sqrt{\frac{mkT}{\pi}} \frac{1}{\Gamma(4 - 2/\alpha) A_2(\alpha) \mu} \right]^{\alpha/2} \quad (13)$$

より求め

$$a = 6.463984 \times 10^{-59} \quad (\text{Nm}^5)$$

とした ($A_2(4) = 0.436$)。

(3-2) 時間相関関数計算パラメータ

	$\Delta t(\text{s})$	N_{step}	M
ケース 1 ($p = 0.5\text{Pa}, T = 300\text{K}$)	4×10^{-7}	20	25
ケース 2 ($p = 1\text{Pa}, T = 600\text{K}$)	4×10^{-7}	16	25
ケース 3 ($p = 2\text{Pa}, T = 1200\text{K}$)	2×10^{-7}	16	25

シミュレーション用分子数は $N_{sim} = 10000$ とした。

(3-3) 計算結果

図 9,10 に分子衝突処理法が最大衝突数法, 保存型南部法である場合の時間相関関数の時間変化を示す。

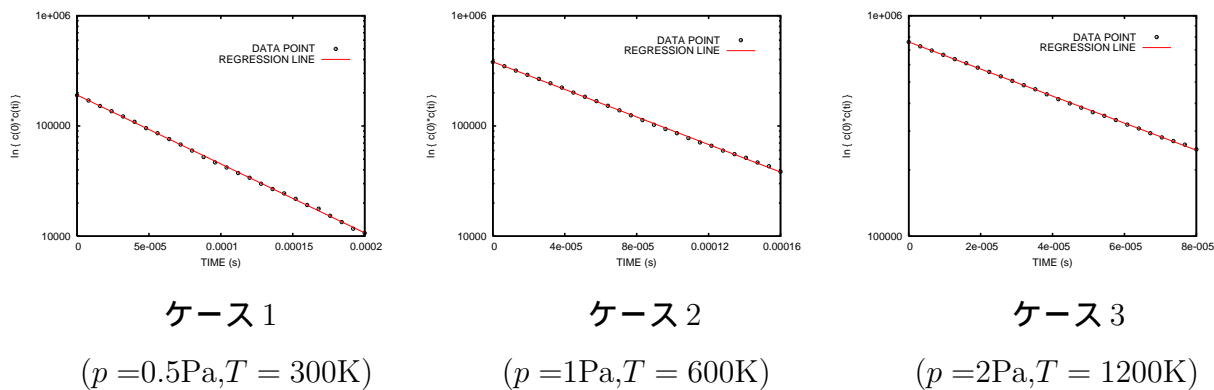


図 9 時間相関関数の時間変化 (分子モデル IPL)(最大衝突数法)

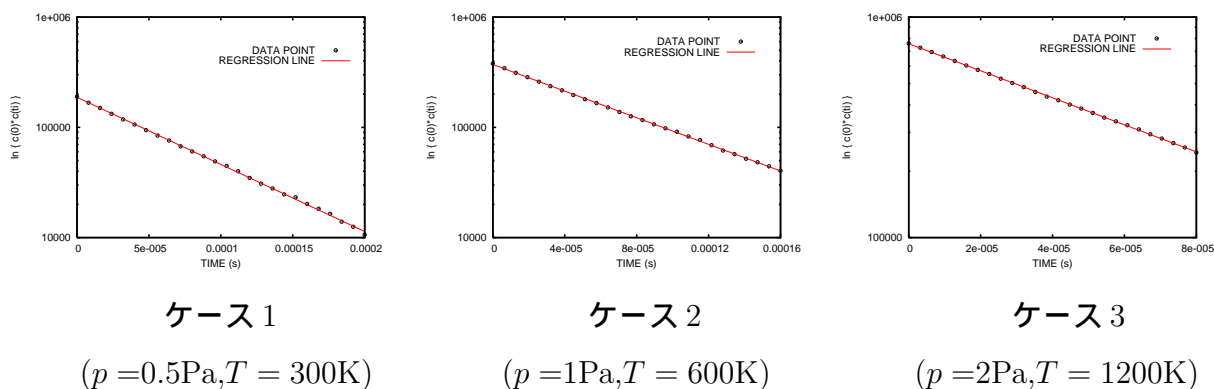


図 10 時間相関関数の時間変化 (分子モデル IPL)(保存型南部法)

図 11 に分子衝突処理法が最大衝突数法, 保存型南部法である場合の自己拡散係数の温度依存性を Chapman-Enskog の方法による理論解と比較した結果を示す。

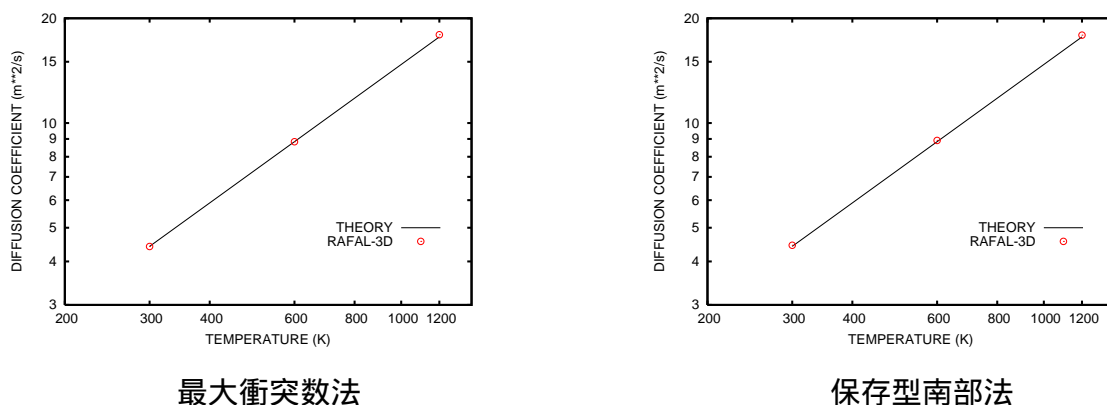


図 11 自己拡散係数の温度依存性 (分子モデル IPL)(分子数密度 $n = 1.207154 \times 10^{20}\text{m}^{-3}$)

図中の理論解は、Chapman-Enskog の方法による自己拡散係数 [8]

$$D_{11} = \frac{3}{8n} \sqrt{\frac{kT}{\pi m}} \left(\frac{2kT}{a\alpha} \right)^{2/\alpha} \frac{1}{\Gamma(3 - 2/\alpha) A_1(\alpha)} \quad (14)$$

をプロットしたものである ($A_1(4) = 0.422$)。

(4) レナードジョーンズ (6-12) ポテンシャル (LJ(6-12))

(4-1) 分子モデルパラメータ

分子間力のポテンシャル $\phi(r)$

$$\phi(r) = 4\epsilon \left\{ \left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right\} = \frac{\lambda}{r^{12}} - \frac{\mu}{r^6} \quad (\text{J}) \quad (15)$$

の定数 ϵ, σ を文献 [9] 記載の $\epsilon/k = 124\text{K}, \sigma = 3.418 \times 10^{-10}\text{m}$ とする。このとき、 $\lambda = 1.741135 \times 10^{-134}\text{Jm}^{12}, \mu = 1.091943 \times 10^{-77}\text{Jm}^6$ となる。

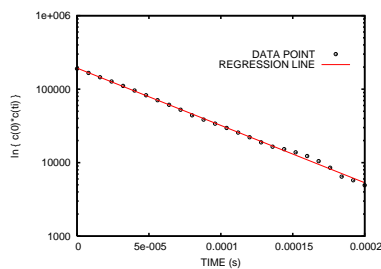
(4-2) 時間相関関数計算パラメータ

	$\Delta t(\text{s})$	N_{step}	M
ケース 1 ($p = 0.5\text{Pa}, T = 300\text{K}$)	2×10^{-7}	40	25
ケース 2 ($p = 1\text{Pa}, T = 600\text{K}$)	2×10^{-7}	32	25
ケース 3 ($p = 2\text{Pa}, T = 1200\text{K}$)	2×10^{-7}	16	25

シミュレーション用分子数は $N_{sim} = 10000$ とした。

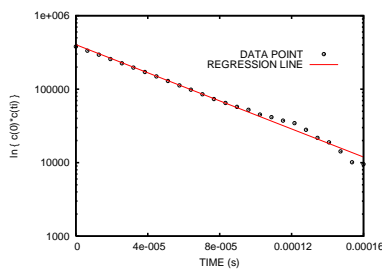
(4-3) 計算結果

図 12,13 に分子衝突処理法が最大衝突数法, 保存型南部法である場合の時間相関関数の時間変化を示す。



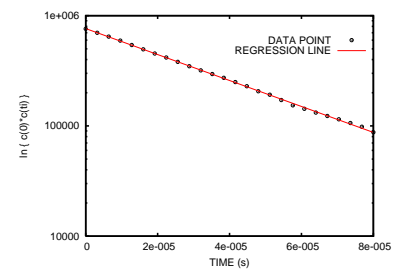
ケース 1

($p = 0.5\text{Pa}, T = 300\text{K}$)



ケース 2

($p = 1\text{Pa}, T = 600\text{K}$)



ケース 3

($p = 2\text{Pa}, T = 1200\text{K}$)

図 12 時間相関関数の時間変化 (分子モデル LJ(6-12))(最大衝突数法)

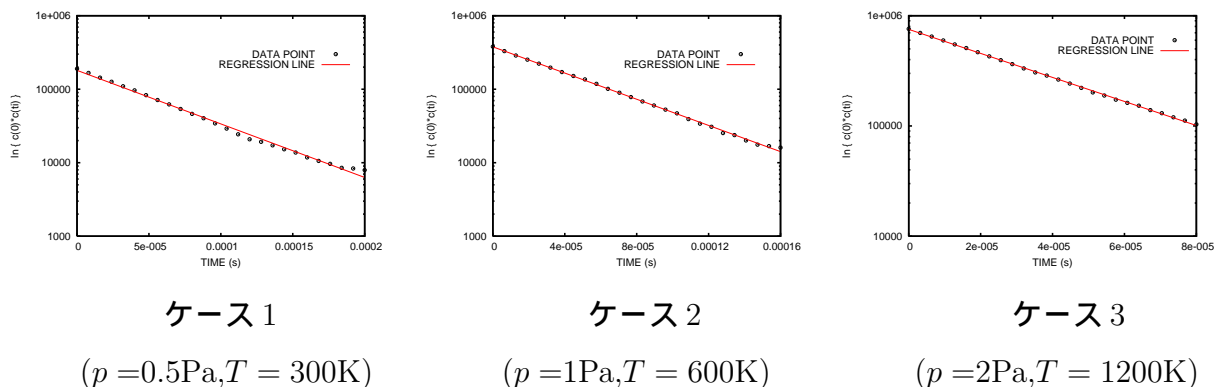


図 13 時間相関関数の時間変化 (分子モデル LJ(6-12))(保存型南部法)

図 14 に分子衝突処理法が最大衝突数法, 保存型南部法である場合の自己拡散係数の温度依存性を Chapman-Enskog の方法による理論解と比較した結果を示す。

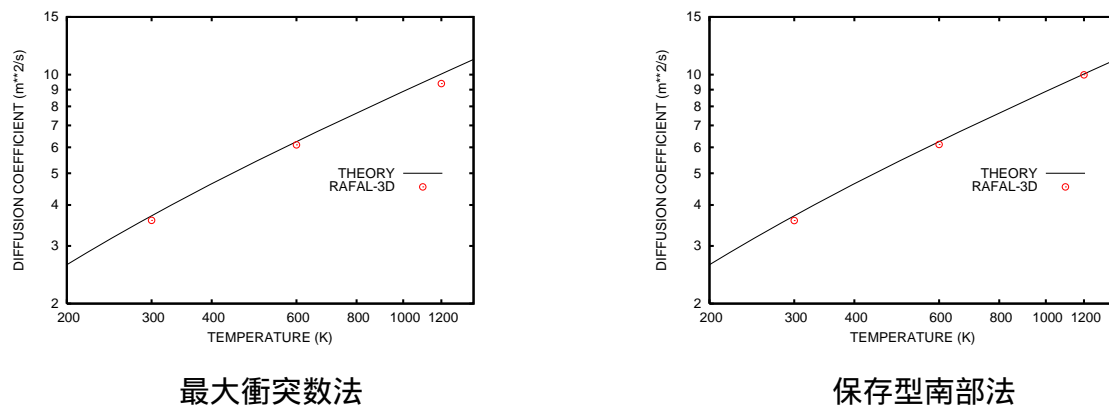


図 14 自己拡散係数の温度依存性 (分子モデル LJ(6-12))(分子数密度 $n = 1.207154 \times 10^{20}\text{m}^{-3}$)

図中の理論解は、Chapman-Enskog の方法による自己拡散係数 [10]

$$D_{11} = \frac{3kT}{8mn\Omega^{(1,1)}} \quad (16)$$

をプロットしたものである。ここで

$$\Omega^{(1,1)} = 2 \left(\frac{\lambda}{2kT} \right)^{1/6} \left(\frac{\pi kT}{m} \right)^{1/2} F_1^1(\zeta) \quad , \quad \zeta = \frac{1}{2kT} \frac{\mu^2}{\lambda} \quad (17)$$

であり [11]、 $F_1^1(\zeta)$ は文献 [11] の値を用いた。

参考文献

- [1] 神山新一, 佐藤明 : 「分子動力学シミュレーション」 : 朝倉書店, 東京 (1997), p.121.
- [2] Nanbu, K. : Brownian motion of molecules in pure gasses and gas mixtuers : Journal of Chemical Physics Vol.82(1953), pp.3329-3334.

- [3] Babovsky, H. : A convergence proof for Nanbu's Boltzmann simulation scheme : European Journal of Mechanics B/Fluids Vol.8(1989), pp.41-55.
- [4] Cercignani, C., Illner, R. and Pulvirenti, M. : The Mathematical Theory of Dilute Gases, Springer, N.Y.(1994), pp.295-303.
- [5] Chapman, S. and Cowling, T. : The Mathematical Theory of Non-Uniform Gases : Cambridge University Press, Cambridge(1953), p.245.
- [6] Nanbu, K. : Variable Hard-Sphere Model for Gas Mixture"; Journal of the Physical Society of Japan, Vol.59, No.12(1990), pp.4331-4333.
- [7] 文献 [5], p.172.
- [8] 文献 [5], p.165, p.172.
- [9] Hirschfelder J.O., Curtiss, C.F. and Bird, R.B. : Molecular theory of Gases and Liquids : John Wiley & Sons(1964), p.1110.
- [10] 文献 [5], p.165, p.164.
- [11] 木原太郎 : 分子間力 : 岩波書店, 東京 (1976), p.204.