

## E. 自己拡散係数の温度依存性

自己拡散係数は温度に依存する。そして、この温度依存性の具体形は、Chapman-Enskogの方法による理論解析によれば分子モデルに依存する。これを DSMC 法計算により確認する。

### ● 計算内容

揺動散逸定理によれば、自己拡散係数  $D$  は  $D = (1/3) \int_0^\infty E\{\mathbf{c}(0) \cdot \mathbf{c}(t)\} dt$  と求められる。ここで、 $t$  は時間、 $\mathbf{c}(t)$  は時刻  $t$  における分子速度、 $E\{\}$  は平均を表し  $E\{\mathbf{c}(0) \cdot \mathbf{c}(t)\}$  は時間相関関数である。DSMC 法では離散的な時刻  $t_m = m\Delta t (m = 1, \dots, M)$  における時間相関関数  $E_m (m = 1, \dots, M)$  を求め、この値から自己拡散係数  $D$  を算出する。

1 個のセルに  $N$  個のシミュレーション用分子を導入し、分子速度の時刻  $t = 0$  における値  $\mathbf{c}_{0i} (i = 1, \dots, N)$  と、時刻  $t = t_m = m\Delta t (m = 1, \dots, M)$  における値  $\mathbf{c}_{mi} (i = 1, \dots, N)$  から  $E_m = (\sum_{i=1}^N \mathbf{c}_{0i} \cdot \mathbf{c}_{mi}) / N$  を求め、この  $E_m$  より自己拡散係数  $D$  を算出する。このとき、分子速度の衝突のみによる変化を追跡するために、分子位置を固定し境界における反射による分子速度変化の影響を除去する。

### ● 逆べき分子

アルゴンガスの温度 293.15K における粘度  $22.3 \times 10^{-6}$  Pas からポテンシャル  $a/r^\alpha$  の定数  $a$  を定め、 $\alpha = 4, 8, 16$  の場合につき自己拡散係数を計算する (図 8.19 参照)。

### ● VHS 分子

アルゴンガスの温度 273.2K, 圧力 1atm における自己拡散係数  $0.154 \times 10^{-4} \text{m}^2/\text{s}$  から微分面積  $\sigma = Ag^{1-2\omega}$  ( $g$  は分子相対速度) の定数  $A$  を定め、 $\omega = 1, 0.75, 0.625$  の場合につき自己拡散係数を計算する (図 8.20 参照)。

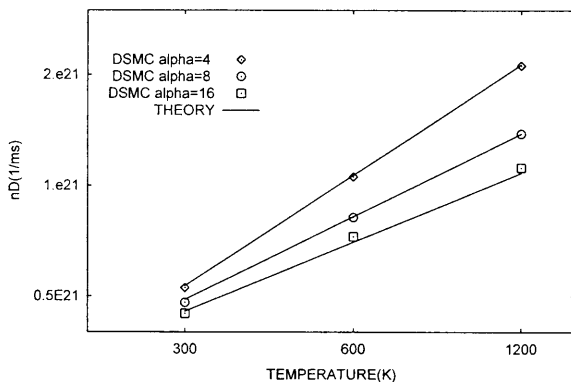


図 8.19 自己拡散係数と温度の関係  
(逆べき分子)

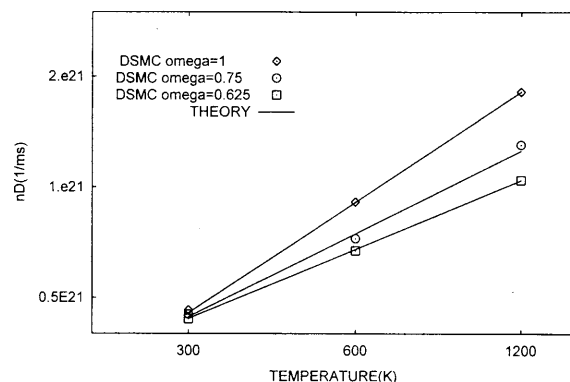


図 8.20 自己拡散係数と温度の関係  
(VHS 分子)