

(第3号様式)(Form No. 3)

学位論文要旨 Dissertation Summary

氏名 (Name) 浅野 優太

論文名: 変形Lennard-Jones系の相図と状態方程式
(Dissertation Title)

固相の過熱に対する熱力学的安定存在限界については、Lennard-Jones (LJ) 系に対する大規模な計算機シミュレーションの結果、見解がほぼ収束しつつある。せん断応力不安定性[1]、固相内での液相の核生成-成長[2]の2つのメカニズムが融解のメカニズムとして有力視されている。2つのメカニズムによる過熱度は、それぞれ、 $0.2T_m$ 、及びそれ未満である。ここで、 T_m は平衡融点である。この僅かな差を議論するためには、 T_m の精密決定が必須となる。

LJ系の T_m については、これまでに複数の報告がなされているが、これらの結果は全て、LJポテンシャルの引力部分がある距離 r_c 以上で0とする、引力ポテンシャルの切断を採用している。この切断が系の熱力学的性質に大きく影響することは良く知られた事実である。そこで、本研究においては有限の距離までの引力ポテンシャルを持つ、BroughtonとGilmerの変形LJポテンシャル[3]を採用し、平衡融点だけでなく、 $0.0 \leq p\sigma^3/\epsilon \leq 5.0$ の圧力範囲の相図を決定した。ここで、 ϵ と σ はLJ系の特徴的なエネルギーと長さのスケールを、それぞれ表す。粒子数 $N=6912$ の系に対して、 λ 積分[3]とリバーシブルスケールリング法[4]を用いて、各相の自由エネルギーを温度の関数として求め、これらが等しくなる点を決定した。平衡沸点については、Gibbsアンサンブル法[5]を用いて臨界点近傍まで決定した。 λ 積分とGibbsアンサンブル法で得られた結果は統計誤差の範囲で一致している。

次に、決定した相図を基に、変形LJ系の流体領域における状態方程式を現象論的に決定することを試みた。具体的には、LJ系に対して、広い温度、圧力範囲で成立することが知られている、変形Benedict-Webb-Rubin (mBWR) 状態方程式[6]を採用し、この方程式に含まれる33個のパラメータを適切な回帰解析から決定する。

流体を記述する上で、ビリアル係数は本質的に重要な量である。従って、mBWR状態方程式に含まれるパラメータは、少なくとも低次のビリアル係数の温度依存性を正しく再現するように決定されるべきである。変形LJ系に対しては、3次までのビリアル係数が数値的に高精度に

求められる。まず、10個のパラメータを3次までのビリアル係数の温度依存性を再現するように決定した。残りの23個のパラメータを温度と粒子数密度が、それぞれ、 $0.70 \leq k_B T / \epsilon \leq 20$ と $0.001 \leq \rho \sigma^3 \leq 1.15$ の範囲の熱力学状態(ポテンシャルエネルギー、圧力)を再現するように決定した。 k_B はBoltzmann定数である。これらの熱力学状態は、定温・定積分子動力学シミュレーションによって発生させた。こうして得られた状態方程式は気-液共存線も再現することも分かった。また、LJポテンシャルで良く記述できる、アルゴンなどの不活性ガスの熱力学状態に対しても適用可能であった。このことから、本研究で得られたmBWR状態方程式は、実在流体に対しても適用可能であると期待される。

本研究によって、変形LJ系の相図、流体領域における熱力学的性質が明らかになった。特に、平衡融点については、冒頭で述べた過熱度の僅かな差を議論するには十分な計算精度で得られた。変形LJ系を基準系として採用することの大きなメリットは、引力ポテンシャルの切断による曖昧さが無いことである。このために、基準となる平衡融点に曖昧さは存在しない。本研究が、融解のメカニズムの解明に寄与しうると信じている。

参考文献

- [1] Z. H. Jin, P. Gumbsch, K. Lu and E. Ma: Phys. Rev. Lett. 87 (2001) 055703.
- [2] K. Lu and Y. Li: Phys. Rev. Lett. 80 (1998) 4474.
- [3] J. Q. Broughton and G. H. Gilmer: J. Chem. Phys. 79 (1983) 5095.
- [4] M. de Koning, A. Antonelli and S. Yip: Phys. Rev. Lett. 83 (1999) 3973.
- [5] A. Z. Panagiotopoulos: Mol. Phys. 61 (1987) 813.
- [6] R. T. Jacobsen and R. B. Stewart: J. Phys. Chem. Ref. Data 2 (1973) 757.