

学位論文審査の結果の要旨

氏名	浅野優太
審査委員	主査 湊崎 員弘 副査 下村 哲 副査 楠瀬 博明

論文名

変形 Lennard-Jones 系の相図と状態方程式

審査結果の要旨 (2,000 字以内 標準書式: 日本工業規格 A4, 11 ポイント, 1 行 38 字, 1 頁 40 行, 左右余白 25mm)

Lennard-Jones (LJ) 系を用いた, 大規模な計算機シミュレーションによる固相の熱力学的安定存在限界に関する研究の結果, 融解のメカニズムとして, せん断応力不安定性と固相内の液相の核生成・成長の2つが有力視されている. それぞれのメカニズムによる過熱度は, $0.2T_m$ (T_m : 平衡融点), 及び, それ未満である. 然しながら, この僅かな差を議論するためには T_m を精密に決定する必要がある.

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, これらは無限遠まで続く LJ ポテンシャルの引力テールを切断した計算から得られたものである. 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, 本研究においては引力ポテンシャルが有限の距離までしか及ばない Broughton と Gilmer の変形 LJ ポテンシャルを採用することにより, 切断の仕方の如何による結果の曖昧さが現われないようにした. 然しながら, この変形 LJ 系の融点については 30 年以上前の研究結果しか利用できず, その決定精度に関しては十分納得できるものではなかった. そこで, 融解というカイネティックな現象を論じる前に, この系の平衡特性を十分な精度で把握する必要があった. このため, 本研究において固相の平衡融解曲線だけでなく, $0.0 \leq p \sigma^3 / \epsilon \leq 5.0$ の圧力範囲の相図を決定した. ここで, ϵ と σ は LJ 系に特徴的なエネルギーと長さのスケールを表す. 粒子数 $N=6912$ の系に対して, λ 積分とリバーシブルスケーリング法を用いて, 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相転移点とした. 臨界点近傍での平衡沸点は Gibbs アンサンブル法を用いて決定した. λ 積分と Gibbs アンサンブル法で得られた三重点付近の沸点は統計誤差の範囲で一致した.

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) 状態方程式を採用し, この方程式に含まれる 33 個のパラメータを以下の方針に従って回帰解析から決定した. 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と考えた. 変形 LJ 系に対しては, 3 次までのビリアル係数は高精度で決定できるので, 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, $0.70 \leq k_B T / \epsilon \leq 20$ (k_B : Boltzmann 定数) 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. これらの熱力学状態は, 定温・定積分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先に求めた気-液

共存線を再現できるだけでなく、 ϵ と σ に対して適切な値を設定することにより、アルゴンなどの不活性気体の熱力学状態をも十分な精度で再現できることを確認した。後者は不活性気体の混合系への適用可能性も示唆している。

本研究により、変形LJ系を標準形として、融解をはじめとするカイネティックな現象への定量的なアプローチの準備が整ったといえる。

平成26年1月28日に行われた公聴会においては的確な発表がなされ、質問への対応も満足のものであった。審査委員全員一致で博士(理学)の学位授与の内容にふさわしいものであると判断した。