

# 博士論文

## 変形 Lennard-Jones 系の相図と状態方程式

指導教官：

愛媛大学大学院理工学研究科

淵崎 員弘 教授

平成 23 年度入学

愛媛大学大学院理工学研究科博士後期課程

数理物質科学専攻

浅野 優太

2013年12月24日提出



# 目次

論文要旨	xv
緒言	1
背景	1
問題点と研究目的	3
第1章 変形 LJ系の相図	9
1.1 序論	9
1.2 方法	10
1.2.1 モデル	10
1.2.2 相平衡の条件	12
1.2.3 自由エネルギー評価	13
固相の自由エネルギー	13
液相の自由エネルギー	15
気相の自由エネルギー	17

---

1.2.4	シミュレーション方法 . . . . .	18
	MD シミュレーション . . . . .	20
	Gibbs アンサンブル法 . . . . .	27
1.3	結果 . . . . .	37
1.3.1	固 - 液及び固 - 気相境界線 . . . . .	37
	固 - 液相境界線 . . . . .	37
	固 - 気相境界線 . . . . .	47
1.3.2	気 - 液相境界線 . . . . .	50
1.4	考察 . . . . .	54
1.4.1	三重点 . . . . .	54
1.4.2	臨界点 . . . . .	61
1.4.3	有限サイズの効果 . . . . .	65
1.4.4	変形 LJ ポテンシャルの実用性 . . . . .	67
1.5	結論 . . . . .	68
第 2 章	変形 LJ 系の状態方程式 . . . . .	71
2.1	序論 . . . . .	71
2.2	方法 . . . . .	74
2.2.1	mBWR 状態方程式 . . . . .	74
	パラメータの回帰方法 . . . . .	74

---

シミュレーション . . . . .	78
2.2.2 シミュレーション . . . . .	79
定温 - 定積 MD 法 . . . . .	79
2.3 結果 . . . . .	80
2.4 考察 . . . . .	89
2.4.1 気 - 液共存線及び臨界点 . . . . .	89
2.4.2 状態方程式の信頼性 . . . . .	93
2.4.3 実在流体への適用 . . . . .	97
2.5 結論 . . . . .	102
結言 . . . . .	105
参考文献 . . . . .	107
謝辞 . . . . .	117



# 目次

- 1 様々な  $r_c$  における圧力補正  $\Delta p$  の大きさの粒子数密度依存性． $\Delta p$  は (3) 式において  $g(r) = 1$  として計算した．破線は LJ 系の三重点圧力の位置 ( $\mathcal{O}(10^{-3}\epsilon\sigma^{-3})$ ) を表す． 8
- 1.1  $p = 0.001$  における密度の温度依存性．粒子数密度  $\rho$ ，温度  $T$ ，及び圧力  $p$  の単位は，それぞれ， $\sigma^{-3}$ ， $\epsilon/k_B$ ， $\epsilon/\sigma^3$  である．右図は対数プロットしたものである．各図の上の温度軸は下の温度軸の値に対応するケルビン単位の温度を表しており，温度の換算には表 2.4 のアルゴンに対する  $\epsilon$  値を用いた．赤丸は固相の昇温過程，青丸は液相の昇温過程と降温過程，黄丸は気相の降温過程を，それぞれ表す．シンボルの大きさ程度の誤差はシミュレーションで得られた標準偏差を表している．破線（赤）と破線（青）は，それぞれ 1 気圧下でのアルゴンの融点と沸点の位置を表す [1]．点線（赤）と点線（青）は，それぞれ変形 LJ 系の平衡融点と平衡沸点の位置を表す．考察節で述べるように，この圧力において変形 LJ 系では昇華が起こる．変形 LJ 系の平衡昇華点の位置を実線（緑）で示す． 40

- 1.2 (1.19) 式の右辺第 2 項の被積分関数 ( $\lambda$  加重平均) の  $\lambda$  依存性．熱力学条件は図中に示している． $\lambda$  加重平均，温度  $T$ ，及び圧力  $p$  の単位は，それぞれ， $\epsilon$ ， $\epsilon/k_B$ ， $\epsilon/\sigma^3$  である．誤差はシミュレーションで得られた標準偏差を表している． . . . . 41
- 1.3 (1.27) 式の右辺第 2 項の被積分関数 ( $\lambda$  加重平均) の  $\lambda$  依存性．熱力学条件は図中に示している． $\lambda$  加重平均，温度  $T$ ，及び圧力  $p$  の単位は，それぞれ， $\epsilon$ ， $\epsilon/k_B$ ， $\epsilon/\sigma^3$  である．誤差はシミュレーションで得られた標準偏差を表している． . . . . 42
- 1.4 (1.27) 式の右辺第 3 項の被積分関数の密度依存性．熱力学条件は図中に示している．粒子数密度  $\rho$ ，温度  $T$ ，及び圧力  $p$  の単位は，それぞれ， $\sigma^{-3}$ ， $\epsilon/k_B$ ， $\epsilon/\sigma^3$  である．誤差はシミュレーションで得られた標準偏差を表している．破線は低密度極限での漸近値  $TB_2$  を示している． . . . . 43
- 1.5  $p = 0.001$  における，固相 (赤) と液相 (青) の単位粒子当たりの Gibbs 自由エネルギーの温度依存性．自由エネルギー  $G$ ，温度  $T$ ，及び圧力  $p$  の単位は，それぞれ， $\epsilon$ ， $\epsilon/k_B$ ， $\epsilon/\sigma^3$  である． . . . . 44
- 1.6 平衡融点 (丸: 赤) を滑らかに結んだものが一点鎖線 (赤) であり，固 - 液相境界線を表す [2]．四角 (黄) は平衡昇華点であり，この点を端点として Clausius–Clapeyron 関係式を用いて求めた固 - 気相境界線を点線 (黄) で示す．白抜き三角 (青) は  $\lambda$  積分による自由エネルギー評価に基づいて決定した平衡沸点である．塗りつぶし三角 (青) は Gibbs アンサンブル法により求めた平衡沸点である．気 - 液相境界線は最小自乗フィットによって決定し，破線で表している．温度  $T$  と圧力  $p$  の単位は，それぞれ， $\epsilon/k_B$ ， $\epsilon/\sigma^3$  である． 46

- 1.7  $p = 0.001$  における，固相（赤），液相（青），及び気相（黄）の単位粒子当たりの Gibbs 自由エネルギーの温度依存性．気相の自由エネルギーを温度に 2 次式で最小自乗フィットしたものが実線（黄）である．自由エネルギー  $G$ ，温度  $T$ ，及び圧力  $p$  の単位は，それぞれ， $\epsilon$ ， $\epsilon/k_B$ ， $\epsilon/\sigma^3$  である． . . . . . 49
- 1.8  $p = 0.001$  における，固相（赤），液相（青），及び気相（黄）の単位粒子当たりの Gibbs 自由エネルギーの温度依存性 [2]．自由エネルギー  $G$ ，温度  $T$ ，及び圧力  $p$  の単位は，それぞれ， $\epsilon$ ， $\epsilon/k_B$ ， $\epsilon/\sigma^3$  である．左の図は  $p = 0.01$ ，右の図は  $p = 0.001$  における自由エネルギーを，それぞれ表す．挿入図は交点付近を拡大したものである． . . . . . 57
- 1.9  $p = 0.001$  における，固相（赤），液相（青），及び気相（黄：定温 - 定圧 DM 法，緑：定温 - 定積 MD 法）の単位粒子当たりの Gibbs 自由エネルギーの温度依存性．自由エネルギー  $G$ ，温度  $T$ ，及び圧力  $p$  の単位は，それぞれ， $\epsilon$ ， $\epsilon/k_B$ ， $\epsilon/\sigma^3$  である．挿入図は交点付近を拡大したものである． . . . . . 58
- 1.10 固 - 液相境界線（赤）と固 - 気相境界線（黄：定温 - 定圧 MD 法、緑：定温 - 定積 MD 法）[3]．温度  $T$ ，及び圧力  $p$  の単位は，それぞれ， $\epsilon/k_B$ ， $\epsilon/\sigma^3$  である．定温 - 定積 MD 法によって求めた  $p = 0.001$  の平衡昇華点については，シミュレーションで得られた標準偏差を圧力の揺らぎとして付けている．実線（黄）は Clausius–Clapeyron 関係式を用いて決定した固 - 気共存線である．実線（緑）は定温 - 定積 MD 法によって得られた平衡昇華点の圧力を，温度の指数関数として最小自乗フィットしたものである． . . . . 60

- 1.11 変形 LJ 系の気 - 液共存線．実線は (1.108), (1.109) 式を用いてフィットした結果を示す [2]．黒丸はこのフィットから得られた変形 LJ 系の臨界点の位置を表す．温度と密度の単位は，それぞれ， $\epsilon/k_B$  と  $\sigma^{-3}$  である． . . . . 63
- 1.12 粒子数  $N = 6912$  の変形 LJ 系に対して得られた平衡融点 (赤)，平衡沸点 (青)，及び平衡昇華点 (黄) を丸で示す [2]． $N = 256$  の変形 LJ 系に対して得られたものを四角で示す．温度  $T$  と圧力  $p$  の単位は，それぞれ， $\epsilon/k_B$  と  $\epsilon/\sigma^3$  である．二つの融解曲線は三重点近傍で交わっている． . . . . 66
- 1.13 本研究で得られた変形 LJ 系の温度 - 圧力相図．三重点と臨界点の位置に関する誤差はシンボルサイズ程度である．三重点圧力に付随する誤差に伴って，三重点の位置を示すシンボルサイズが大きくなっている．比較のために，アルゴンの相図 [4, 5, 6] も合わせて示している．上の温度軸は下の温度軸の値に対応するケルビン単位の温度を表しており，温度の換算には表 2.4 のアルゴンに対する  $\epsilon$  値を用いた．温度と圧力の単位は，それぞれ， $\epsilon/k_B$  と  $\epsilon\sigma^{-3}$  である． . . . . 69
- 2.1 第 2，第 3 ビリアル係数 ( $B_2$  と  $B_3$ ) の温度依存性 [7]．破線 (青) が (2.4), (2.5) 式の数値積分結果であり，実線 (赤) が (2.2), (2.3) 式によるフィット結果を表す．第 2，第 3 ビリアル係数，及び温度の単位は，それぞれ， $\sigma^3$ ， $\sigma^6$ ，及び  $\epsilon/k_B$  である． . . . . 83

- 2.2 定温 - 定積 MD 法で圧力と単位粒子当たりのポテンシャルエネルギーを測定した熱力学条件を丸(緑)で示す [7] . 右の図に低温領域の拡大図を示す . 実線(青)は 1.4.2 節で求めた気 - 液共存線であり , 点線(赤)は固 - 液共存線である . 固 - 液共存線は 1.3.1 節で求めた平衡融点における固相と液相の粒子数密度を , それぞれ 2 次式で最小自乗フィットしたものである . 温度  $T$  と粒子数密度  $\rho$  の単位は , それぞれ ,  $\epsilon/k_B$  と  $\sigma^{-3}$  である . 85
- 2.3  $\gamma$  の変化に対する , (2.10) 式で定義される損失関数  $\chi^2$  の変化 [7] . . . . . 87
- 2.4 シミュレーションで得られた圧力  $p$  と mBWR 状態方程式から得られたその相対差 ((a) と (b)) , 及びシミュレーションで得られた単位粒子当たりのポテンシャルエネルギー  $u$  と mBWR 状態方程式から得られたその差 ((c) と (d)) [7] . 温度と密度に対する変化は縦で揃えている . (a) と (b) において ,  $T = 0.75$  ,  $\rho = 0.76$  , 及び  $T = 0.95$  ,  $\rho = 0.60$  における誤差の大きさ (4.44 , 及び 21.4) は表示していない . これらの状態においては ,  $p_{\text{cal}}$  が 0 付近であるために大きな相対差となっている . 内部エネルギー -  $u$  , 圧力  $p$  , 温度  $T$  , 及び粒子数密度  $\rho$  の単位は , それぞれ ,  $\epsilon$  ,  $\epsilon/\sigma^3$  ,  $\epsilon/k_B$  ,  $\sigma^{-3}$  である . . . 88
- 2.5 mBWR 状態方程式から得られた気 - 液共存線 (実線 : 青色) と Gibbs アンサンブル法によって得られた気液共存線 (点線 : 赤) の比較 [7] . Gibbs アンサンブル法で得られた臨界点の位置 ( $\rho_c = 0.3008$  ,  $T_c = 1.0709$ ) を拘束条件として課した mBWR 状態方程式から得られた共存密度を丸で示す . 温度  $T$  と粒子数密度  $\rho$  の単位は , それぞれ ,  $\epsilon/k_B$  と  $\sigma^{-3}$  である . . . . . 92

- 2.6 LJ系に対するビリアル係数の温度依存性 [7] . 数値積分の結果を赤線 , 図中に示した研究者が決定した mBWR 状態方程式から求めたものを青線で示す . 第 2 ビリアル係数  $B_2$  , 第 3 ビリアル係数  $B_3$  , 及び温度  $T$  の単位は , それぞれ ,  $\sigma^3$  ,  $\sigma^6$  ,  $\epsilon/k_B$  である . . . . . 96
- 2.7 アルゴンに対する圧力の密度依存性 [7] . 下から順に  $T = 153 \text{ K}$  ,  $169 \text{ K}$  ,  $184 \text{ K}$  ,  $230 \text{ K}$  , 及び  $307 \text{ K}$  の等温線を表す . 実線 ( 青 ) が mBWR 状態方程式からの見積り , 点線 ( 赤 ) が文献 [5] に示されているアルゴンの実験値を表す . 点線は 2 次のビリアル方程式 , 破線は 3 次のビリアル方程式による見積りである . . . . . 100
- 2.8 アルゴンの気 - 液共存線 ( 丸 : 赤 ) と本研究で得られた mBWR 状態方程式から得られる気 - 液共存線 ( 破線 : 青 ) の比較 [7] . 実験値は文献 [5] に示されているものを使用した . 101

# 表目次

1.1	(1.1) 式に含まれるパラメータの値．単位は $\epsilon$ である． . . . . .	10
1.2	変形 LJ 系の圧力 $p$ における平衡融点 [2]．温度 $T$ と圧力 $p$ の単位は，それぞれ， $\epsilon/k_B$ ， $\epsilon/\sigma^3$ である．(1.1) 式に含まれるパラメータ $\{C_i\}(i = 1, \dots, 5)$ として BG セットを用いた計算結果を BG の列，本研究のパラメータを用いた計算結果を本研究の列に示している．BG セットについては，いくつかの圧力における平衡融点を求めているため，空欄にしている．平衡昇華点と平衡沸点については本研究のパラメータについてのみ求めた．気相の自由エネルギー評価には，近似式である (1.31) 式を用いているため，平衡昇華点と平衡沸点に付随する誤差は評価していない． . . . . .	45
1.3	定温 - 定積 Gibbs アンサンブル法で求めた部分系の熱力学量 [2]．化学ポテンシャル $\mu$ と圧力 $p$ は (1.96) 式と (1.97) 式からそれぞれ求めた． $\mu$ と $p$ の単位は，それぞれ， $\epsilon$ と $\epsilon/\sigma^3$ である．粒子数密度の単位は $\sigma^{-3}$ である．添字 l は液相，g は気相を表している．推定できなかった液相の化学ポテンシャルの部分は空欄にしている．括弧内の数字は最終桁の誤差を表している． . . . . .	52

1.4	定温 - 定圧 Gibbs アンサンブル法で求めた部分系の熱力学量 [2] . (1.1) 式に含まれるパラメータ $\{C_i\}(i = 1, \dots, 5)$ として BG セットを用いた計算結果を下段, 本研究のパラメータを用いた計算結果を上段に示している . 化学ポテンシャル $\mu$ と圧力 $p$ は (1.96) 式と (1.97) 式からそれぞれ求めた . $\mu$ と $p$ の単位は, それぞれ, $\epsilon$ と $\epsilon/\sigma^3$ である . 粒子数密度 $\rho$ の単位は $\sigma^{-3}$ である . 添字 l は液相, g は気相を表している . 推定できなかった液相の化学ポテンシャルの部分は空欄にしている . 括弧内の数字は最終桁の誤差を表している . . . . .	53
1.5	平衡昇華点の温度 ( $T_s$ ) と圧力 ( $p_s$ ) [3] . 温度 $T$ と圧力 $p$ の単位は, それぞれ, $\epsilon/k_B$ , $\epsilon/\sigma^3$ である . . . . .	59
1.6	(1.108), (1.109) 式を用いた共存密度のフィット結果 [2] . 変形 LJ 系のパラメータ $\{C_i\}(i = 1, \dots, 5)$ として本研究のものを用いた結果を上段と中段, BG セットを用いた結果を下段に示す . 温度 $T$ と粒子数密度 $\rho$ の単位は, それぞれ, $\epsilon/k_B$ と $\sigma^{-3}$ である . 中段は定温 - 定積 Gibbs アンサンブル法で得られた共存密度のフィット結果である . 括弧内の数字は最終桁の誤差を表す . . . . .	64
2.1	LJ 系に対する代表的な状態方程式の一覧表 . . . . .	72
2.2	mBWR 状態方程式 ((2.1) 式) に含まれるパラメータの値 [7] . $\gamma$ の最適値は $\gamma = 3.2254235$ . 括弧内の数値は最終桁の誤差を表す . 角括弧内の数値 Gibbs アンサンブル法によって求めた臨界点の位置を拘束条件として付加した場合のパラメータの値を表す . . . . .	84

- 
- 2.3 定温 - 定積 MD 法によって得られた, 粒子数密度  $\rho$ , 温度  $T$  における圧力  $p$  と単位粒子当たりのポテンシャルエネルギー  $u$ [7]. 図 2.2 に示した測定点の内の一部を示している. 上段が速度スケーリング法 [8], 下段が Gauss 熱浴 [9] による結果を示す.  $\rho, T, p$ , 及び  $u$  の単位は, それぞれ,  $\sigma^{-3}, \epsilon/k_B, \epsilon/\sigma^3, \epsilon$  である. . . . . 86
- 2.4 (1.1) 式で与えられる変形 LJ ポテンシャルのパラメータ  $\epsilon$  と  $\sigma$  の値 [7]. 表中の物質に対する温度 - 圧力 - 密度のデータを, (2.1) 式で与えられる mBWR 状態方程式にフィットすることにより決定した. 実験値は文献 [5] に示されているものを使用した. . . . . 99



# 論文要旨

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 [10]、固相内での液相の核生成 - 成長 [11] 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おり、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  $T_m^E$  の精密決定が必須となる。

$T_m^E$  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 [12] 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、 $\epsilon$  と  $\sigma$  は LJ 系の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、 $\lambda$  積分 [12] とリバーシブルスケールリング法 [13] 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 [14] を用いて臨界点近傍まで決定した。 $\lambda$  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 [15] 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（平均エネルギー、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、十分に適用可能であると期待される。

# 緒言

## 背景

身のまわりには、たくさんの物質が様々な相で存在している。例えば、氷、水と水蒸気は水という物質の、それぞれ固相、液相と気相である。温度や圧力の変化に伴って、相間の急激な変化が起こるのが相転移である。相転移は、熱力学量の特異性によって2種類に分類される。自由エネルギーの1階導関数に不連続性があるとき1次転移といい、2階以上の導関数に不連続性や発散があるとき2次転移、あるいは連続転移と呼ぶ。例えば、水が沸騰して水蒸気になると、Gibbsの自由エネルギーの1階導関数である体積が不連続に増大するから、1次転移である。2次転移の例としては、転移点において比熱が発散する、液体ヘリウム4の超流動転移( $\lambda$ 転移)が挙げられる。気-液相境界線の端点である臨界点では、2つの相の区別ができなくなり、物質は異常な性質を示す。臨界点で起こるこのような現象は臨界現象と呼ばれる[16]。このような相転移や臨界現象は、統計物理学の重要なテーマの1つであり、長年にわたって研究がなされてきた。臨界異常については、くりこみ群理論によって、今日では完全な理解に至っている[17]。一方、融解については体積の不連続変化といった巨視的なレベルを越えた理解が未だなされていない。即ち、固体の融解条件が明確に定まっていないのである。このメカニズムの解明については、統計物

理学の重要な問題の一つとして盛んに研究がなされている [18] .

固体の融解条件の中で最もよく知られているものとして, Lindemann の融解条件 [19] が挙げられる . この融解条件は, 粒子の振動振幅の格子定数に対する比がある閾値に達すると融解と見なされるものである . 現象論的には, この閾値は約  $1/8$  とされている . この融解条件は, その単純さから, 計算機シミュレーションにおける融解判定にしばしば用いられている .

Born は, 固体と液体の違いはせん断ひずみに対する復元力の有無であると考えた [20] . 固体のせん断ひずみに対する安定性を, 自由エネルギーを評価することによって議論した . この Born のせん断応力不安定性は, 固体の最稠密面に対するせん断応力が消失すると融解と見なされるものである .

Lu と Li は, 固相内での液相の核生成が, 融解のメカニズムで重要な役割を果たすと考えた [11] . 融解に対する駆動力を固相と液相の自由エネルギー差で評価し, 核生成の頻度を温度の関数として求めた . この固相内での液相の核生成 - 成長は, 核生成の頻度が著しく増加したことによって融解したと見なされるものである . アルミニウム等の物質に対して適用した結果, 実験で観測された安定性限界と近い結果が得られている .

これらの固体の融解条件については, 固相をその平衡融点以上の温度に過熱し, その安定存在限界を評価することによって精査する試みがなされている [21, 22] . この固相の過熱に対する熱力学的安定存在限界については, 近年, Lennard-Jones (LJ) 系に対する計算機シミュレーションを中心とした研究により見解がほぼ収束しつつある . ここで, LJ 系とはその粒子間相互作用が LJ ポテンシャルで与えられる系

のことで、アルゴンをはじめとする希ガス系を古典系としてモデル化した系である。LJ ポテンシャルは、

$$\phi_{\text{LJ}}(r) = 4\epsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (1)$$

で与えられる [23]。  $r$  は粒子間距離であり、  $\epsilon$  と  $\sigma$  は、それぞれ、LJ 系に特徴的なエネルギーと長さのスケールを表すパラメータである。例えば、液体アルゴンに対しては  $\epsilon = 119.8 k_{\text{B}}$ 、  $\sigma = 3.405 \text{ \AA}$  である [24]。  $k_{\text{B}}$  は Boltzmann 定数である。融解のメカニズムとしては、せん断応力不安定性 [10]、あるいは固相内での液相の核生成 - 成長 [11] の 2 つが有力視されている。平衡融点  $T_{\text{m}}^{\text{E}}$  を単位にとると、2 つのメカニズムによる過熱度はそれぞれ  $0.2T_{\text{m}}^{\text{E}}$ 、それ未満である。この僅かな差を議論するためには、基準となる平衡融点の精密決定が必須となる。

## 問題点と研究目的

LJ ポテンシャルは物性理論の幅広い分野で用いられる標準的なポテンシャル関数である。前節で述べた固体の融解や気 - 液平衡 [25]、超臨界での流体の振る舞い [26] などの研究に用いられており、物性理論における重要なモデルの一つである。また、その関数形の単純さから、LJ 系は計算機シミュレーションでよく取り扱われている。これまでに多くの計算機シミュレーションの結果が報告されており、蓄積されている知見は非常に豊富である。これらのシミュレーションの結果は、単純液体に対する摂動論的取扱いの改良に寄与した [27, 28, 29]。

しかしながら、これまでのシミュレーションは粒子間相互作用を求和する際に、ある距離  $r_{\text{c}}$  以上にある相互作用を無視している。即ち、引力ポテンシャルの切断を行っている。  $r_{\text{c}}$  の値としては、  $2.5\sigma$  や  $3\sigma$

がしばしば採用されている．この距離で，面心立方格子では，およそ第3近接格子点までの距離に相当する．この切断に付随する，圧力やポテンシャルエネルギーの誤差を補正するために動径分布関数  $g(r)$  が用いられる [30]．動径分布関数とは，ある粒子から距離  $r$  離れた点に他の粒子がどれだけ存在するかを表すものである．圧力  $p$  は，次式のはビリアル方程式から計算される．

$$p = \rho k_B T - \frac{\rho^2}{6} \int_0^\infty dr 4\pi r^3 \frac{\partial \phi_{LJ}}{\partial r} g(r). \quad (2)$$

ここで， $T$  と  $\rho$  は，それぞれ温度と粒子数密度を表す．第2項の積分を  $r_c$  で2つに分けた時の， $r_c$  以上の部分がポテンシャルテールの切断による補正項と呼ばれる．即ち，圧力に対するこの補正は，

$$\Delta p = -\frac{\rho^2}{6} \int_{r_c}^\infty dr 4\pi r^3 \frac{\partial \phi_{LJ}}{\partial r} g(r) \quad (3)$$

で与えられる．補正項の計算においては，通常， $g(r)$  に対して理想気体の値である1が代入される．液体や気体のように粒子数密度が十分希薄であれば，この操作は妥当であると考えられる．ところが，高密度になると，そのような補正は不適切になる．図1に  $\Delta p$  の大きさと粒子数密度の関係を示す．三重点付近のような低圧領域においては，十分大きな  $r_c$  を選ばないと，圧力の主値と補正の大きさが同程度になり，補正そのものが不適切であることが見て取れる．特に，固体に対しては動径分布関数が  $r_c$  を越えても振動しているため意味をなさない．実際，およそ5%の相互作用が全相互作用から欠損している [31]．また， $r_c$  値の選び方が系の熱力学的性質に多大な影響を及ぼすことは良く知られた事実である．Ahmedらの報告によれば，切断による影響を取り除くためには，少なくとも  $r_c = 6.5\sigma$  としなければならない [32]．

LJ系は引力ポテンシャルの切断に関する問題が存在するが，これまでに蓄積された豊富な知見を考え

ると、基準系として採用する価値は十分にある。この問題を回避するための方法を考える必要がある。1つ目の方法は、今日の計算機の能力が許す限りの大きな  $r_c$  値を採用する方法である。しかしながら、大きな  $r_c$  値を採用すると、力やポテンシャルに関する求和の範囲が大きくなるため、多大な計算コストが必要である。ガラス形成液体のような緩和が極めて遅い系では、長時間のシミュレーションが必要であり、小さな  $r_c$  値を採用せざるを得ない [33, 34]。このことが、大きな  $r_c$  値の LJ 系をシミュレートするための効率的な方法を開発する動機になっている [35]。

2つ目の方法は、計算機シミュレーションで通常用いられる周期境界条件を考慮し、相互作用の求和に対して数学的な変換を行い、収束を早める方法である。計算機シミュレーションでは、一辺の長さが  $L$  の立方体（計算セル）の中に粒子を配置する。人為的な表面の影響を回避するために、粒子配置に対して、

$$x_{i\alpha} \rightarrow x_{i\alpha} - L \quad (x_{i\alpha} \geq L), \quad (4)$$

$$x_{i\alpha} \rightarrow x_{i\alpha} + L \quad (x_{i\alpha} < 0) \quad (5)$$

なる条件を課するのが周期境界条件である。 $x_{i\alpha}$  は  $i$  番目粒子の座標の第  $\alpha$  成分である。この Ewald 法 [36] により効率的にイメージ粒子を取り扱うことが可能である。しかしながら、計算セル内の粒子数が多くなると、多大な計算コストが必要である。従って、例えば、高速多極子展開 [37] を用いて相互作用の求和に関する計算コストを減じなければならない。

3つ目の方法は、切断された LJ ポテンシャル関数を採用することである。本研究では、LJ 系の引力ポテンシャルの切断に関する問題を回避するために、この方法を採用した。様々な切断方法が存在するが、本研究では  $r_c$  でポテンシャルの値が滑らかに 0 になるように変形したポテンシャル関数を採用した。こ

のポテンシャルを以下では変形 LJ ポテンシャルと呼ぶ。Toxvaerd らの研究によれば、ポテンシャル関数の導関数の連続性が計算精度の向上に寄与することが示されている [38]。また、LJ 系では前述の通り、相互作用の計算値が真値と異なるが、変形 LJ 系では有限距離までのポテンシャル関数のために、相互作用の計算値が真値となる。従って、計算精度が向上する。変形 LJ ポテンシャルの関数形は一意的には決まらないが、本研究では Broughton と Gilmer の変形 LJ ポテンシャル関数 [12] を採用した。Broughton と Gilmer は圧力  $p = 0$  における平衡融点を 256 粒子の系に対して決定した。融解は不連続相転移であるため、揺らぎの相関長には上限があるが、256 粒子系に現れる相関長が、この上限を越えているという保証は全くない。

本研究の目的は、Broughton と Gilmer の変形 LJ ポテンシャル関数を粒子間相互作用に持つ、変形 LJ 系の三重点と臨界点を含む広範囲の相図を決定することである [2, 3]。冒頭で述べた通り、基準系の平衡融点の精密決定は固相の熱力学的安定存在限界、即ち、固体の融解条件を精査する上で本質的であり、この意味で極めて意義がある。LJ 系は、粒子間相互作用が LJ ポテンシャル関数で記述されるが、 $r_c$  値の選び方による曖昧さのために、基準系の役割を果たすことが困難であると考えられる。変形 LJ 系は、その粒子間相互作用がはじめから有限の範囲までしか及ばない変形 LJ ポテンシャルで記述される。従って、引力ポテンシャルの人為的な切断による曖昧さは存在せず、基準系の役割を担うことができると考えられる。しかしながら、変形 LJ ポテンシャルは一般的に用いられるポテンシャルではなく、熱力学的性質は LJ 系とは異なり十分な研究がなされていない。次に、得られた相図をもとに変形 LJ 系の流体領域における状態方程式を決定する [7]。変形 Benedict–Webb–Rubin (mBWR) 状態方程式は LJ 流体の広範囲の熱力学状態、及び気 - 液共存線をよく再現する。また、実在流体への応用や、超臨界での流体の振る舞

---

いなどの研究にも用いられている。本研究では、これらの柔軟性と汎用性を兼ね備えている mBWR 状態方程式を採用した。変形 LJ ポテンシャルは、LJ ポテンシャルを基に作られた関数である。 $r = 2.5\sigma$  のところで、ポテンシャルの値が滑らかに 0 になるように僅かに変形したポテンシャルである。この類似性から、mBWR 状態方程式によって変形 LJ 流体を良く記述できることが期待される。

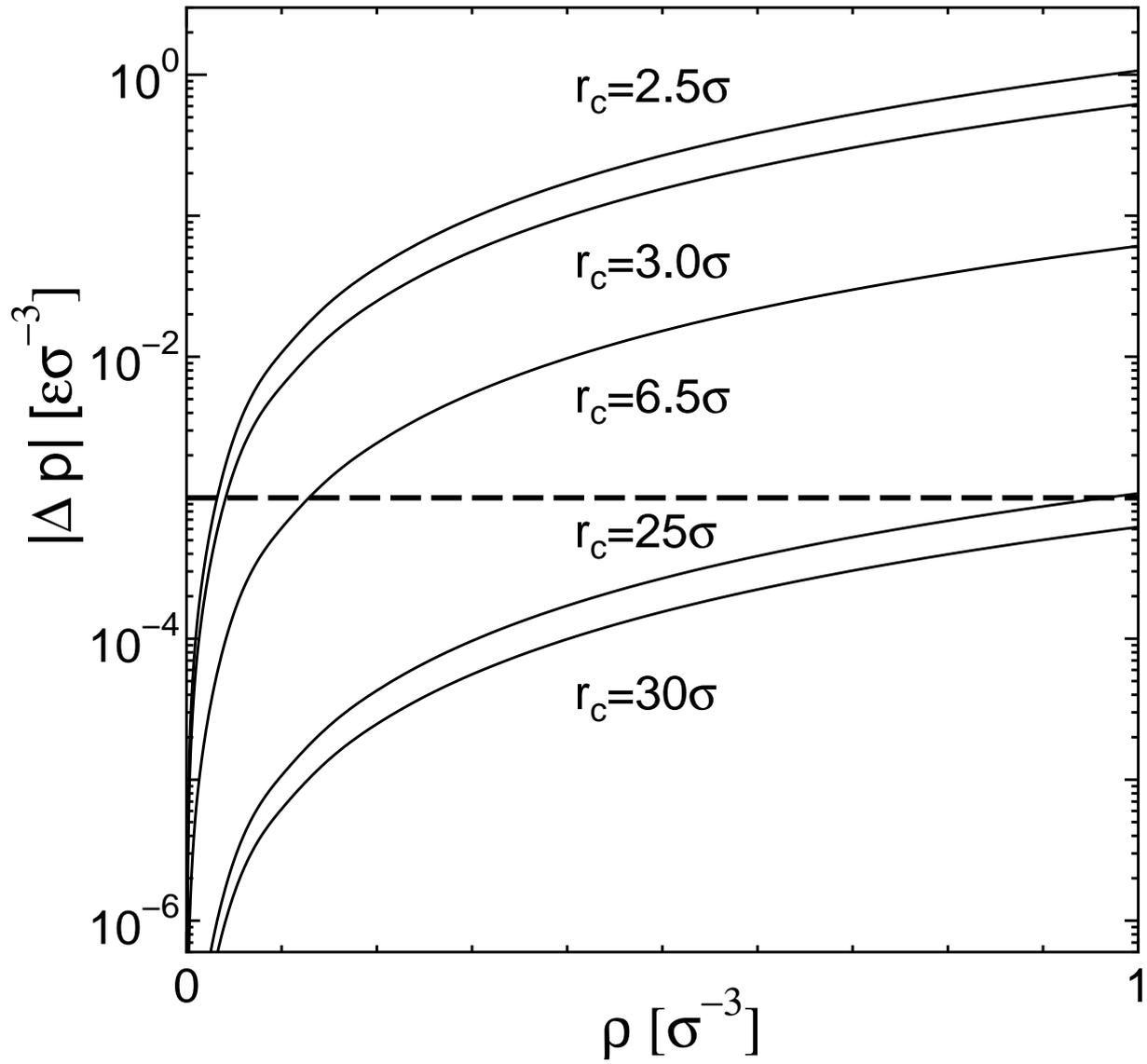


図1 様々な  $r_c$  における圧力補正  $\Delta p$  の大きさの粒子数密度依存性． $\Delta p$  は (3) 式において  $g(r) = 1$  として計算した．破線は LJ 系の三重点圧力の位置 ( $\mathcal{O}(10^{-3}\epsilon\sigma^{-3})$ ) を表す．

# 第 1 章

## 変形 LJ 系の相図

### 1.1 序論

緒言で述べたように，LJ 系は物性理論における重要なモデルの 1 つである．相図などの熱力学的性質に関する研究は，これまでに多くの研究者によってなされてきた．LJ 系の平衡融点については，変分法を用いた解析的な計算も行われているが [39]，計算機シミュレーションによる報告が大部分を占めている [25, 40, 41, 42, 43, 44, 45]．もっとも代表的なものは Agrawal と Kofke の結果である [41]．彼らは 500 粒子の LJ 系に対して Gibbs–Duhem 積分法を用いて広範囲の相図を決定した．最近のものでは，Toxvaerd は 40000 粒子の LJ 系に対して，分子動力学 (MD) 法によって 2 相共存状態を発生させ，三重点を含む広範囲の相図を決定した [44]．

しかしながら，LJ ポテンシャルの引力部分の取扱いに関する体系的な調査が行われ，平衡融点などの再評価の必要性が示唆されている [46, 32]．この為に，本研究では Broughton と Gilmer が提案した変形 LJ ポテンシャルをその粒子間相互作用に持つ，変形 LJ 系を LJ 系に代わる基準系として提案した [2, 3]．

変形 LJ 系は，ポテンシャル関数の切断に関する曖昧さは無く，熱力学的性質はユニークに決まるため，基準系としての役割を担うことができると考えられる．この章では，変形 LJ 系の相図の決定に関する研究を述べる [47, 2, 3] .

## 1.2 方法

### 1.2.1 モデル

本研究では，Broughton と Gilmer によって提案された次式で定義される変形 LJ ポテンシャル  $\phi_m$ [12] を採用する .

$$\phi_m(r) = \begin{cases} 4\epsilon \left[ \left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6 \right] + C_1 & (r \leq 2.3\sigma), \\ C_2 \left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} + C_3 \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6 + C_4 \left(\frac{r}{\sigma}\right)^2 + C_5 & (2.3\sigma < r < 2.5\sigma), \\ 0 & (2.5\sigma \leq r). \end{cases} \quad (1.1)$$

パラメータ  $\{C_i\}(i = 1, \dots, 5)$  は， $\phi_m(r)$  と，その 1 階導関数が 2 境界， $r = 2.3\sigma$  と  $2.5\sigma$ ，で連続になるように選ぶ . Broughton と Gilmer が用いていたパラメータを表 1.1 にまとめた .

表 1.1 (1.1) 式に含まれるパラメータの値 . 単位は  $\epsilon$  である .

	BG	本研究
$C_1$	0.016132	0.0163169237
$C_2$	3136.6	3136.5686
$C_3$	-68.069	-68.069
$C_4$	-0.083312	-0.0833111261
$C_5$	0.74689	0.746882273

境界における  $\phi_m$  の連続性を評価するために次の量を導入する .

$$\Delta_1(r) \equiv \left| \phi_{\text{LJ}}(2.5\sigma)^{-1} \lim_{\delta \rightarrow 0_+} (\phi_m(r + \delta) - \phi_m(r - \delta)) \right|, \quad (1.2)$$

$$\Delta_2(r) \equiv \left| \phi'_{\text{LJ}}(2.5\sigma)^{-1} \lim_{\delta \rightarrow 0_+} (\phi'_m(r + \delta) - \phi'_m(r - \delta)) \right|. \quad (1.3)$$

ここで , プライムは  $r$  に関する微分を表す . この量は , 変形 LJ ポテンシャルの境界における不連続性の目安を表す .  $2.5\sigma$  におけるポテンシャルの値と , その 1 階導関数を用いたのは , 現在でも  $r_c$  値として採用されているためである [45] . BG セットを用いると ,

$$\Delta_1(2.3\sigma) = 0.0116, \quad (1.4)$$

$$\Delta_1(2.5\sigma) = 0.000171, \quad (1.5)$$

$$\Delta_2(2.3\sigma) = 0.302, \quad (1.6)$$

$$\Delta_2(2.5\sigma) = 0.000177 \quad (1.7)$$

が得られた .  $2.3\sigma$  でのポテンシャルの 1 階導関数に関する不連続性が , 他の値に比べるとオーダーが異なり不十分であったため , パラメータの再計算を行った (表 1.1) . 再計算によって得られたパラメータを用いると ,  $\Delta_1$  と  $\Delta_2$  は  $\mathcal{O}(10^{-8})$  となり , 十分な精度で連続性を保証できていると考えられる .

以下では , 物理量の単位を  $\epsilon$  と  $\sigma$  , 及び LJ 粒子の質量  $m$  で表した . 例えば , 温度  $T$  , 圧力  $p$  , 粒子数密度  $\rho$  の単位は , それぞれ ,  $\epsilon/k_B$  ,  $\epsilon/\sigma^3$  ,  $\sigma^{-3}$  である .

### 1.2.2 相平衡の条件

2つの相から成る 1 成分系を考える．一定の温度  $T$  , 圧力  $p$  , 及び粒子数  $N$  の条件下で , 系が平衡状態において満たさなければならない条件は Gibbs の自由エネルギー  $G$  が極小になることである．即ち ,

$$dG = 0. \quad (1.8)$$

各相の粒子数 , 及び単位粒子あたりの Gibbs の自由エネルギーを , それぞれ ,  $N_i , g_i(T, p)$  で表すと ,

$$G(T, p, N) = N_1 g_1(T, p) + N_2 g_2(T, p) \quad (1.9)$$

と書ける．系の全粒子数は一定であるから ,

$$N_1 + N_2 = N = \text{一定} \quad (1.10)$$

を満たす．従って , 求める平衡条件は ,

$$(g_1(T, p) - g_2(T, p)) dN_1 = 0 \quad (1.11)$$

となる．故に , 2つの相が平衡状態になるための必要十分条件として ,

$$g_1(T, p) = g_2(T, p) \quad (1.12)$$

を得る．

### 1.2.3 自由エネルギー評価

前節で述べた通り，系の相転移点を決定するためには Gibbs の自由エネルギーを求める必要がある．本研究では，Broughton と Gilmer が行った  $\lambda$  積分 [12] と呼ばれる熱力学積分法を用いて自由エネルギーを評価する．この方法は変形 LJ 系を，自由エネルギーが解析的に計算可能な基準系に置き換える方法である．変形 LJ 系と基準系の自由エネルギーの差を数値計算を用いて求めることで，変形 LJ 系の自由エネルギーが評価できる．

#### 固相の自由エネルギー

固相については，自由エネルギーが解析的に計算できる基準系として，調和振動子系を採用する．以下に示す  $\lambda$  積分によって，粒子間相互作用が (1.1) 式で記述される変形 LJ 系を基準系に置換する．系のポテンシャルエネルギーをパラメータ  $\lambda$  の関数とみなして，

$$\Phi_s(\lambda) = \lambda \sum_{i < j} \phi_m(r_{ij}) + (1 - \lambda) \frac{K(T, p)}{2} \sum_i u_i^2 \quad (1.13)$$

と定義する． $r_{ij}$  は  $i$  番目粒子と  $j$  番目粒子の距離を表し， $u_i$  は  $i$  番目粒子の平均位置からの変位の大きさを表す．第 2 項は，変形 LJ 系を調和振動子系に置き換えた場合の全ポテンシャルエネルギーを表す．

$K(T, p)$  は有効力定数であり，変形 LJ 系に対しては，

$$K(T, p) = \frac{1}{3N} \left\langle \sum_{i < j} \left[ \frac{d^2 \phi_m(r_{ij})}{dr_{ij}^2} + \frac{2}{r_{ij}} \frac{d\phi_m(r_{ij})}{dr_{ij}} \right] \right\rangle_{T, p} \quad (1.14)$$

で与えられる [12] .  $\langle \cdots \rangle_{T, p}$  は変形 LJ 系の  $T, p$  での統計平均を表す . この平均操作は系を，その自由エネルギーが解析的に表現できる調和振動子系に変換するために便宜上行うものである .

ポテンシャルエネルギーが (1.13) 式で与えられる系の分配関数は，

$$Z_s(T, V; \lambda) = \frac{1}{\Lambda^{3N}} \int_{V^N} d^{3N} r \exp \left( -\frac{\Phi_s(\lambda)}{T} \right) \quad (1.15)$$

と書ける .  $V$  は系の体積であり， $\Lambda$  は次式で与えられる de Broglie 熱波長である .

$$\Lambda = \frac{h}{\sqrt{2\pi T}}. \quad (1.16)$$

$h$  は Planck 定数である . Helmholtz の自由エネルギーは，

$$F_s(T, V; \lambda) = -T \ln Z_s(T, V; \lambda) \quad (1.17)$$

であり，両辺を  $T, V$  を一定にして  $\lambda$  で微分すると，

$$\left( \frac{\partial F_s(T, V; \lambda)}{\partial \lambda} \right)_{T, V} = \left\langle \sum_{i < j} \phi_m(r_{ij}) - \frac{K(T, p)}{2} \sum_i u_i^2 \right\rangle_{T, V, \lambda} \quad (1.18)$$

が得られる . ここで， $\langle \cdots \rangle_{T, V, \lambda}$  は与えられた  $T, V$ ，及び  $\lambda$  での統計平均を表す . (1.18) 式を  $T, V$  を

一定にして  $\lambda$  で積分すると,

$$F_s(T, V; 1) = F_s(T, V; 0) + \int_0^1 d\lambda \left\langle \sum_{i < j} \phi_m(r_{ij}) - \frac{K(T, p)}{2} \sum_i u_i^2 \right\rangle_{T, V, \lambda} \quad (1.19)$$

となる.  $F_s(T, V; 0)$  は調和振動子系の Helmholtz の自由エネルギーであり,

$$F_s(T, V; 0) = 3NT \ln \left\{ \frac{h}{2\pi T} \sqrt{K(T, p)} \right\} \quad (1.20)$$

である. 従って, Gibbs 自由エネルギーは Legendre 変換をすることにより,

$$G_s(T, p) = F_s(T, V; 1) + pV \quad (1.21)$$

となる.

### 液相の自由エネルギー

液相については, 自由エネルギーが解析的に計算できる基準系として, 単原子分子理想気体を採用する. 以下に示す  $\lambda$  積分によって, 粒子間相互作用が (1.1) 式で記述される変形 LJ 系を基準系に置換する. 理想気体への置換の前に, 一度, 参照液体に置換する. 本研究では, 粒子間相互作用が,

$$\phi_{\text{ref}}(r) = \begin{cases} \phi_{\text{LJ}}(r) + 1 & (r \leq 2^{\frac{1}{6}}), \\ 0 & (r > 2^{\frac{1}{6}}) \end{cases} \quad (1.22)$$

で与えられる液体を参照液体に選んだ [29] . 系のポテンシャルエネルギーをパラメータ  $\lambda$  の関数とみなして ,

$$\Phi_1(\lambda) = \lambda \sum_{i<j} \phi_m(r_{ij}) + (1 - \lambda) \sum_{i<j} \phi_{\text{ref}}(r_{ij}) \quad (1.23)$$

と定義する . 第 2 項は , 変形 LJ 系を参照液体に置換した場合のポテンシャルエネルギーを表す . 固相の場合と同様な計算を行うと , 変形 LJ 系の Helmholtz の自由エネルギーは ,

$$F_1(T, V; 1) = F_1(T, V; 0) + \int_0^1 d\lambda \left\langle \sum_{i<j} \phi_m(r_{ij}) - \sum_{i<j} \phi_{\text{ref}}(r_{ij}) \right\rangle_{T, V, \lambda} \quad (1.24)$$

となる . 参照液体と理想気体の Helmholtz の自由エネルギー差は ,

$$F_1(T, V; 0) - F_{\text{id}}(T, V) = N \int_0^\rho d\rho' \frac{p_{\text{ref}} - p_{\text{id}}}{\rho'^2} \quad (1.25)$$

である .  $p_{\text{ref}}$  と  $p_{\text{id}}$  は参照液体と理想気体の圧力をそれぞれ表す .  $F_{\text{id}}(T, V)$  は理想気体の Helmholtz の自由エネルギーであり ,

$$F_{\text{id}}(T, V) = NT \ln \left[ \rho \left( \frac{h^2}{2\pi T} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-1} \right] \quad (1.26)$$

である . 変形 LJ 系の Helmholtz の自由エネルギーは ,

$$F_1(T, V; 1) = F_{\text{id}}(T, V) + \int_0^1 d\lambda \left\langle \sum_{i<j} \phi_m(r_{ij}) - \sum_{i<j} \phi_{\text{ref}}(r_{ij}) \right\rangle_{T, V, \lambda} + N \int_0^\rho d\rho' \frac{p_{\text{ref}} - p_{\text{id}}}{\rho'^2} \quad (1.27)$$

となる．従って，Gibbs の自由エネルギーは Legendre 変換することにより，

$$G_1(T, p) = F_1(T, V; 1) + pV \quad (1.28)$$

となる．

気相の自由エネルギー

液相の場合と同様に，基準系として単原子分子理想気体を採用する．ここでは，Helmholtz の自由エネルギーを最低次のビリアル展開 [48] を用いて，

$$F_g(T, V) \simeq F_{\text{id}}(T, V) + \rho TNB_2(T) \quad (1.29)$$

と近似した． $B_2(T)$  は第 2 ビリアル係数であり，

$$B_2(T) = -2\pi \int_0^{2.5} dr r^2 \left( e^{-\frac{1}{T} \phi_m(r)} - 1 \right) \quad (1.30)$$

で与えられる [49]．従って，Gibbs の自由エネルギーは Legendre 変換によって，

$$G_g(T, p) \simeq F_{\text{id}}(T, V) + \rho k_B TNB_2(T) + pV \quad (1.31)$$

となる．

### 1.2.4 シミュレーション方法

本研究では、自由エネルギーを以下に示す手順 1 ~ 9 に従って評価した。

1. 圧力  $p$  を設定し、定温 - 定圧アンサンブルを 1.2.4 節で述べる MD シミュレーションによって発生させ、各相の平衡状態での粒子配置、平均体積を求める。固相については、これらに加えて有効力定数  $K(T, p)$  を求める。

2. 手順 1 で求めた固相の平衡状態での粒子配置、平均体積、及び有効力定数  $K(T, p)$  をインプットとして、ポテンシャルエネルギーが (1.13) 式で与えられる系の定温 - 定積アンサンブルを 1.2.4 節で述べる Langevin 動力学法によって発生させる。  $\lambda = 1$  から始めて、 $d\lambda$  の間隔で  $\lambda = 0$  まで変化させる。本研究では  $d\lambda = 0.05$  とした。各  $\lambda$  において、(1.19) 式右辺第 2 項の被積分関数を計算する。

3. 手順 2 で求めた被積分関数を  $\lambda$  の 5 次の多項式でフィットし、(1.19) 式右辺第 2 項の積分を実行することで固相の自由エネルギーを得る。

4. 手順 1 で求めた液相の平衡状態での粒子配置、平均体積をインプットとして、ポテンシャルエネルギーが (1.23) 式で与えられる系の定温 - 定積アンサンブルを Langevin 動力学法によって発生させる。 $\lambda = 1$  から始めて、 $d\lambda$  の間隔で  $\lambda = 0$  まで変化させる。本研究では  $d\lambda = 0.05$  とした。各  $\lambda$  において、(1.27) 式右辺第 2 項の被積分関数を計算する。

5. 手順 4 の  $\lambda = 0$  での平衡状態の粒子配置をインプットとして、ポテンシャルエネルギーが (1.22) 式で与えられる系の定温 - 定積アンサンブルを Langevin 動力学法によって発生させる。体積を増加させ、各体積での (1.27) 式の右辺第 3 項の被積分関数を計算する。積分の下限は  $\rho = 0$  であるが、体積が無限

大の系はシミュレートできないので、実際には十分小さな密度領域まで計算を行い、それを外挿した。

6. 手順 4, 及び 5 で求めた被積分関数を, それぞれ,  $\lambda$  の 5 次の多項式, 粒子数密度  $\rho$  の 3 次の多項式でフィットする。(1.27) 式右辺第 2 項, 第 3 項の積分を実行することで液相の自由エネルギーを得る。

7. 手順 1 で求めた気相の体積を (1.31) 式の右辺に代入し, (2.4) 式の右辺を数値積分することで気相の自由エネルギーを得る。

8. 固相と液相の自由エネルギーは, 1.2.4 節で述べるリバーシブルスケーリング法を用いて補間する。気相の自由エネルギーは温度の 2 次の多項式でフィットする。

9. 手順 1 に戻り, 設定圧力を変更する。

文献 [47] より, 変形 LJ 系の平衡融点については, 粒子数  $N \geq 5000$  で有限サイズの影響を免れていることが分かっている。従って, 本研究では系の粒子数  $N$  を 6912 とした。次節以降で述べる, MD 法の運動方程式の数値積分にはいろいろなものが存在するが [50], 本研究では精度と安定性が高い Runge-Kutta-Gill 法 [51] を用いて数値積分した。数値積分における時間の刻み幅  $\Delta t$  は 0.001 とした。時間の単位は  $\sqrt{m\sigma^2/\epsilon}$  である。

手順 1 において, 各設定圧力条件における初期温度は  $T = 0.30$  に設定し, 温度間隔  $\Delta T = 0.05$  で昇温した。また, 初期配置は面心立方格子点に粒子を配置し, 周期境界条件を課した。各温度において, 平衡化に 10000 時間ステップ, 熱力学量の計算に 10000 時間ステップを費した。

平衡状態における粒子配置は記録しておき, 次の温度条件における初期値とした。融解後に  $\Delta T = 0.05$  ずつ降温した。 $p = 0.01, 0.005, 0.0001$  については, さらに昇温を行い蒸発させ, 気相の熱力学量の計算を行った。ポテンシャルエネルギー等の熱力学量の時間変化を観測することで平衡化の確認を行った。固

相と液相については、5000 時間ステップ以内で平衡状態に至っていた。一方、気相については、 $10^6$  時間ステップ程度を費しても、体積の大きな揺らぎが観測された。そのため、気相の粒子数密度の計算精度は固相と液相のそれに比べて低い。人為的な圧力浴の導入によって、体積が可変になっているため、体積の変動に関する緩和が遅いと考えられる。従って、気相の計算精度を改善するためには、より多くの時間ステップを費す必要がある。或いは、考察節で述べるように粒子数、体積、温度が一定のアンサンブルに変更することも考えられる。但し、その場合は圧力に揺らぎが生じる。

Langevin 動力学法についても、平衡化に 10000 時間ステップ、熱力学量の計算に 10000 時間ステップを費した。ポテンシャルエネルギー等の熱力学量の時間変化を観測することで平衡化の確認を行った。固相、液相ともに 5000 時間ステップ以内で平衡状態に至っていた。

## MD シミュレーション

1.2.4 節で述べたように、 $\lambda$  積分による自由エネルギー評価を実行するためには、定温 - 定圧アンサンブルと定温 - 定積アンサンブルを発生させる必要がある。初めに設定圧力下で定温 - 定圧アンサンブルを発生させ、体積、粒子配置、及び有効力定数を求める。次に、得られた体積、粒子配置、有効力定数を用いて定温 - 定積アンサンブルを発生させ、(1.19)、(1.27) 式右辺の被積分関数を求めるのである。本研究では、これらのアンサンブルを MD シミュレーションによって発生させた。

定温 - 定圧 MD 法 圧力が一定の MD 法は系の体積  $V$  を可変にし、人為的な圧力浴と結合させることで系の圧力を一定に保つ。そのために  $V$  を力学変数とし、その運動エネルギーを  $M\dot{V}^2/2$ 、外圧を  $p_{\text{ex}}$  としたときのポテンシャルエネルギーを  $p_{\text{ex}}V$  として、 $V$  に関する運動方程式をたてる。 $\dot{V}$  と  $M$  は体積の

速度と体積変化の慣性を，それぞれ表す．

$i$  番目の粒子の位置  $\vec{r}_i$  を，計算セルの一辺の長さで規格化された座標  $\vec{s}_i$  を用いて，

$$\vec{r}_i = V^{\frac{1}{3}} \vec{s}_i \quad (1.32)$$

と表す．但し，

$$\dot{\vec{r}}_i = V^{\frac{1}{3}} \dot{\vec{s}}_i \quad (1.33)$$

とする．系のラグランジアン  $\mathcal{L}$  を，

$$\mathcal{L} = \sum_i \frac{V^{\frac{2}{3}}}{2} \dot{\vec{s}}_i^2 + \frac{M}{2} \dot{V}^2 - \Phi_m(\vec{r}^N) - p_{\text{ex}} V \quad (1.34)$$

とする [52]． $\Phi_m(\vec{r}^N)$  は，その粒子間相互作用が (1.1) 式で与えられる系の全ポテンシャルエネルギーで

あり，

$$\Phi_m(\vec{r}^N) = \sum_{i < j} \phi_m(r_{ij}) \quad (1.35)$$

である．ここで， $\{\vec{s}_i\}$ ， $V$  に共役な一般化運動量

$$\vec{p}_i = V^{\frac{2}{3}} \dot{\vec{s}}_i, \quad (1.36)$$

$$\Pi = M\dot{V} \quad (1.37)$$

を導入すると，ハミルトニアンは，

$$\mathcal{H} = \sum_i \frac{p_i^2}{2V^{2/3}} + \frac{\Pi^2}{2M} + \Phi_m(\vec{r}^N) + p_{\text{ex}}V \quad (1.38)$$

となる．これより運動方程式は以下ようになる．

$$\dot{\vec{s}}_i = \frac{\vec{p}_i}{V^{2/3}}, \quad (1.39)$$

$$\dot{\vec{p}}_i = V^{1/3} \vec{f}_{mi}, \quad (1.40)$$

$$\dot{V} = \frac{\Pi}{M}, \quad (1.41)$$

$$\dot{\Pi} = \frac{1}{3V} \left( \sum_i \frac{p_i^2}{V^{2/3}} + \sum_{i<j} \vec{f}_{mij} \cdot \vec{r}_{ij} \right) - p_{\text{ex}}. \quad (1.42)$$

ここで， $\vec{f}_{mi}$  は  $i$  番目の粒子に働く力の合計であり，

$$\vec{f}_{mi} = \sum_{j \neq i} \vec{f}_{mij}, \quad (1.43)$$

$$\vec{f}_{mij} = -\frac{\partial \phi_m(r_{ij})}{\partial \vec{r}_i} \quad (1.44)$$

である．本研究では， $M = 0.00001$  とした．これらの方程式を解くと粒子数  $N$ ，圧力  $p$ ，エンタルピー

$H$  が一定の系をシミュレートできる [52]．本研究では，温度を一定にするために，速度スケーリング法

[8] を用いた．粒子数  $N$  の運動エネルギーは等分配則により，

$$\sum_i \frac{\dot{\vec{r}}_i^2}{2} = \frac{3}{2} NT \quad (1.45)$$

で与えられる．従って，計算ステップ毎に速度を，

$$\dot{\vec{r}}_i \rightarrow \frac{3NT}{\sum_i \dot{\vec{r}}_i^2} \dot{\vec{r}}_i \quad (1.46)$$

と置き換えれば， $T$  を一定に保つことができる． $p$  は圧力浴により一定に保たれているので，粒子数  $N$ ，圧力  $p$ ，温度  $T$  が一定の系をシミュレートできることになる．熱力学極限において，巨視的な量の平均値は考察しているアンサンブルに依存しない．ここでは，圧力，温度，及び粒子数に揺らぎがないアンサンブルを選択した．

Langevin 動力学法 (1.19) 式の右辺第 2 項，(1.27) 式の右辺第 2，第 3 項の被積分関数は，定温 - 定積アンサンブルを発生させて計算する．本研究では，Langevin 動力学法 [53] を用いて定温 - 定積アンサンブルを発生させた．Langevin 動力学法とは，Newton の運動方程式の力の部分にランダムな力  $\vec{R}$  と速度に比例する粘性力  $-\gamma\vec{v}$  を付け加えることにより，系の温度を時間的に一定に保つ方法である． $\gamma$  は粘性係数である．運動方程式は，これらの項を付け加えると次のようになる．

$$\dot{\vec{v}}_i = \vec{f}_i(\lambda) + \vec{R}_i - \gamma\vec{v}_i. \quad (1.47)$$

$\vec{f}_i(\lambda)$  は  $i$  番目の粒子に働く力である．固相の場合は，

$$\vec{f}_i(\lambda) = -\frac{\partial\Phi_s(\lambda)}{\partial\vec{r}_i} \quad (1.48)$$

であり，液相の場合は，

$$\vec{f}_i(\lambda) = -\frac{\partial \Phi_1(\lambda)}{\partial \vec{r}_i} \quad (1.49)$$

である。(1.27) 式の右辺の第三項を計算する場合は上式で  $\lambda = 0$  とすればよい。本研究では， $\gamma = 100$  とした。

ここで，ランダムな力  $\vec{R}_i$  は以下の揺動散逸条件を満たすと仮定する [53]。

$$\langle R_{i\alpha}(t) \rangle = 0, \quad (1.50)$$

$$\langle R_{i\alpha}(t) R_{j\alpha'}(t') \rangle = 2\gamma T \delta_{ij} \delta_{\alpha\alpha'} \delta(t - t'). \quad (1.51)$$

$\langle \dots \rangle$  はアンサンブル平均を表し， $R_{i\alpha}(t)$  は時刻  $t$  において  $i$  番目の粒子に働く確率的な力の  $\alpha$  成分である。  $\delta_{ij}$  は Kronecker のデルタ記号であり， $\delta(t)$  はデルタ関数である。

運動方程式を解くための数値的アルゴリズムでは，時間を離散値として取り扱う。離散化した時間の間隔を  $\Delta t$  とすると，この時間の中に粒子は一定の大きさのランダムな力  $\vec{R}_i$  を受ける。このため，ランダムな力の相関時間は  $\Delta t$  となる。従って，実際のシミュレーションでは平均 0，分散  $\langle R^2 \rangle = \gamma T / \Delta t$  の正規分布に従う確率的な力を発生させた。これらの方程式を解くと粒子数  $N$ ，体積  $V$ ，温度  $T$  が一定の系をシミュレートできる。

リバーシブルスケーリング法 1.2.3 節で述べた  $\lambda$  積分は，方法としては正確であるものの，(1.19) 式と (1.27) 式の右辺の評価には多大な計算コストが必要である。本節で述べるリバーシブルスケーリング

法 [13] は, 既知の自由エネルギーを初期値として用いることにより, 等圧条件での自由エネルギーの温度依存性が 1 回のシミュレーションで得られる効率的な手法である.

定温 - 定圧アンサンブルの分配関数は,

$$Z(T, p) = \frac{1}{\Lambda^{3N}} \int_0^\infty dV \int d^{3N}r \exp\left(-\frac{1}{T}(\Phi_m(\vec{r}^N) + pV)\right) \quad (1.52)$$

で与えられる. Gibbs の自由エネルギーは分配関数  $Z(T, p)$  を用いて,

$$G(T, p) = -T \ln Z(T, p) \quad (1.53)$$

と表される. ここで, ポテンシャルエネルギー  $\Phi_m(\vec{r}^N)$  と圧力  $p$  をそれぞれ  $\zeta$  倍すると,

$$Z(T, p; \zeta) = \frac{1}{\Lambda^{3N}} \int_0^\infty dV \int d^{3N}r \exp\left(-\frac{\zeta}{T}(\Phi_m(\vec{r}^N) + pV)\right) \quad (1.54)$$

$$= \zeta^{\frac{3}{2}N} Z(\tilde{T}, p), \quad (1.55)$$

$$G(T, p; \zeta) = -T \ln Z(T, p; \zeta) \quad (1.56)$$

$$(1.57)$$

となる. ここで,  $\tilde{T} = \frac{T}{\zeta}$  とした.  $\{\vec{r}_i\}, V$  をその変数とする任意関数  $f(\{\vec{r}_i\}, V)$  の  $T, p, \zeta$  における平均を,

$$\langle f \rangle_{T, p, \zeta} = Z(T, p; \zeta)^{-1} \frac{1}{\Lambda^{3N}} \int_0^\infty dV \int d^{3N}r f(\{\vec{r}_i\}, V) \exp\left(-\frac{\zeta}{T}(\Phi_m(\vec{r}^N) + pV)\right) \quad (1.58)$$

とする。(1.56) 式を両辺  $\zeta$  で微分すると,

$$\left( \frac{\partial G(T, p; \zeta)}{\partial \zeta} \right)_{p, T} = \langle \Phi_m(\vec{r}^N) + pV \rangle_{p, T, \zeta} \quad (1.59)$$

となる。 $\zeta$  について  $\zeta_0$  から  $\zeta_1$  まで積分し, 整理すると,

$$G(\tilde{T}_1, p) = \frac{\tilde{T}_1}{\tilde{T}_0} G(\tilde{T}_0, p) - \frac{3}{2} N \tilde{T}_1 \ln \frac{\tilde{T}_1}{\tilde{T}_0} + \frac{\tilde{T}_1}{T} \int_{\zeta_0}^{\zeta_1} d\zeta \langle \Phi_m(\vec{r}^N) + pV \rangle_{p, T, \zeta} \quad (1.60)$$

となる。ここで,  $\tilde{T}_0 = \frac{T}{\zeta_0}$ ,  $\tilde{T}_1 = \frac{T}{\zeta_1}$  とした。(1.60) 式の右辺第 3 項は,

$$\int_{\zeta_0}^{\zeta_1} d\zeta \langle \Phi_m(\vec{r}^N) + pV \rangle_{p, T, \zeta} \simeq \int_0^{\tau} dt \dot{\zeta} (\Phi_m(\vec{r}^N) + pV) \quad (1.61)$$

として計算を行う。 $\tau$  はシミュレーションに必要な時間を表し,  $\dot{\zeta}$  はパラメータ  $\zeta$  の時間に関する 1 階導関数を表す。従って, 圧力  $p$ , 温度  $\tilde{T}_0$  における自由エネルギーが既知であれば, (1.60) 式にしたがって等圧条件下での自由エネルギーが 1 回のシミュレーションで得られる。

本研究では定温 - 定圧アンサンブルの MD 法を用いて, この積分を評価した。(1.38) 式の圧力とポテンシャルを  $\zeta$  倍したハミルトニアン

$$\mathcal{H}(\zeta) = \sum_i \frac{p_i^2}{2V^{\frac{2}{3}}} + \frac{\Pi^2}{2M} + \zeta \Phi_m(\vec{r}^N) + \zeta p_{\text{ex}} V \quad (1.62)$$

より運動方程式は以下ようになる .

$$\dot{\vec{s}}_i = \frac{\vec{p}_i}{V^{\frac{2}{3}}}, \quad (1.63)$$

$$\dot{\vec{p}}_i = V^{\frac{1}{3}} \zeta \vec{f}_{mi}, \quad (1.64)$$

$$\dot{V} = \frac{\Pi}{M}, \quad (1.65)$$

$$\dot{\Pi} = \frac{1}{3V} \left( \sum_i \frac{p_i^2}{V^{\frac{2}{3}}} + \sum_{i<j} \zeta \vec{f}_{mij} \cdot \vec{r}_{ij} \right) - \zeta p_{ex}. \quad (1.66)$$

温度は速度スケールリング法によって一定に保った .

$\zeta$  の時間依存性については , 一意的に決まらないが , 本研究では時間についての 1 次式とした . 即ち ,

$$\zeta(t) = at + \zeta_0, \quad (1.67)$$

$$\dot{\zeta} = a, \quad (1.68)$$

$$\tau = \frac{\zeta_1 - \zeta_0}{a} \quad (1.69)$$

とした .  $a$  は定数である . 温度の変化率を決定するパラメータ  $a$  , 及び  $\zeta$  の関数形の選び方が妥当である

かどうかは ,  $\lambda$  積分によって得られた自由エネルギーとの比較によって確認できる .

### Gibbs アンサンブル法

平衡融点 , 沸点 , 及び昇華点は 1.2.3 節で述べた自由エネルギー評価を基に決定した . 気 - 液共存線に関しては , 臨界点に近づくにつれて両相の自由エネルギーの交差を確認することが困難になる . 臨界点付近では気相と液相の自由エネルギーが , その交点においてほぼ同じ温度に対する傾きを持つためである .

自由エネルギー交点が不明確になり，その結果，臨界点付近では交点の温度に付随する誤差が大きくなる．従って，気 - 液共存線の決定は両相の自由エネルギーの比較だけでは必ずしも十分ではない．本研究では，直接気 - 液共存状態を生成可能な Gibbs アンサンブル法 [14] を用いて， $\lambda$  積分により求めた気 - 液共存線を臨界点付近まで拡張することを試みた．

モンテカルロ法とは，熱力学的ポテンシャルエネルギーを極小の状態に系を推移させ，微視的状态を統計集団の出現確率に従って生成する方法である．モンテカルロ法の状態更新には，大別すると，局所的状态更新と Swendsen-Wang 法に代表される大域的状态更新法がある [54]．本研究では Metropolis 法 [55] による局所的状态更新の手続きを採用した．

定温 - 定積 Gibbs アンサンブル法 考察中の系は  $N, V, T$  が一定のカノニカル集団を構成しているとする．この系は 2 つの部分系 1 と 2 から成り，各部分系の粒子数を  $N_1, N_2$ ，体積を  $V_1, V_2$  とする．但し， $N_1 + N_2 = N, V_1 + V_2 = V$  である．部分系 1 と 2 の間には相互作用はなく，粒子は自身の属する部分系の粒子とだけ相互作用する．粒子が他方の部分系に移動すると，もとの部分系の粒子との相互作用は消えて，移動先の部分系の粒子とだけ相互作用する．このようにして，一方の部分系は液相，他方の部分系は気相の共存状態を生成するのが Gibbs アンサンブル法である．

部分系の形は一辺の長さが  $L_k$  の立方体とし，粒子の位置ベクトル  $\vec{r}_{ik}$  をスケールされた位置ベクトル  $\vec{s}_{ik}$  を用いて，

$$\vec{r}_{ik} = L_k \vec{s}_{ik} \quad (1.70)$$

と表す．スケールされた位置ベクトル  $\vec{s}_{ik}$  は単位体積の立方体  $\omega$  内の値をとる．複合系の分配関数は，

$$\begin{aligned}
Z_N(T, V) &= \frac{1}{\Lambda^{3N} N!} \sum_{N_1=0}^N \sum_{N_2=0}^N \frac{N!}{N_1! N_2!} \delta_{N_1+N_2, N} \\
&\quad \times \int_0^V dV_1 \int_0^V dV_2 V_1^{N_1} V_2^{N_2} \delta(V_1 + V_2 - V) \\
&\quad \times \int_{\omega^{N_1}} d\vec{s}_1^{N_1} e^{-\frac{1}{T} \Phi(\vec{r}_1^{N_1})} \int_{\omega^{N_2}} d\vec{s}_2^{N_2} e^{-\frac{1}{T} \Phi(\vec{r}_2^{N_2})}
\end{aligned} \tag{1.71}$$

と書ける [56]． $N_k$  と  $V_k$  はそれぞれ部分系  $k$  の粒子数と体積を表す． $\Phi(\vec{r}_k^{N_k})$  は部分系  $k$  の全ポテンシャルエネルギーであり，

$$\Phi(\vec{r}_k^{N_k}) = \sum_{i < j} \phi_m(r_{ij_k}). \tag{1.72}$$

$\{\vec{r}_i\}, \{V_k\}$ , 及び  $\{N_k\}$  をその変数とする任意の関数  $f_{N_1, N_2}(V_1, V_2, \vec{r}^N)$  の Gibbs アンサンブル平均

$\langle f \rangle_G$  は，

$$\begin{aligned}
\langle f \rangle_G &= Z_N(T, V)^{-1} \frac{1}{\Lambda^{3N} N!} \sum_{N_1=0}^N \sum_{N_2=0}^N \frac{N!}{N_1! N_2!} \delta_{N_1+N_2, N} \\
&\quad \times \int_0^V dV_1 \int_0^V dV_2 V_1^{N_1} V_2^{N_2} \delta(V_1 + V_2 - V) \\
&\quad \times \int_{\omega^{N_1}} d\vec{s}_1^{N_1} e^{-\frac{1}{T} \Phi(\vec{r}_1^{N_1})} \int_{\omega^{N_2}} d\vec{s}_2^{N_2} e^{-\frac{1}{T} \Phi(\vec{r}_2^{N_2})} f_{N_1, N_2}(V_1, V_2, \vec{r}^N)
\end{aligned} \tag{1.73}$$

で与えられる．(1.84) 式より系の有効ハミルトニアンは，

$$H_{N_1, N_2}^{\text{eff}}(V_1, V_2, \vec{r}^N) = \Phi(\vec{r}_1^{N_1}) + \Phi(\vec{r}_2^{N_2}) - TN_1 \ln V_1 - TN_2 \ln V_2 - T \ln \frac{N!}{N_1! N_2!} \tag{1.74}$$

で与えられるということに他ならない。

本研究では、系の状態を以下に示す手順 A~C に従って更新させた。

A. 部分系 1 と 2 のどちらか一方を等確率で選択し、その部分系内の粒子をランダムに 1 つ選択する。選択した部分系と粒子を、それぞれ、 $k, \alpha$  とし、粒子  $\alpha$  の位置ベクトルを  $\vec{s}_\alpha$  とする。粒子  $\alpha$  を  $\vec{s}_\alpha + \Delta\vec{s}_\alpha$  に移動する。変位ベクトル  $\Delta\vec{s}_\alpha = (\Delta s_{x\alpha}, \Delta s_{y\alpha}, \Delta s_{z\alpha})$  は区間  $[0, 1)$  の一様乱数  $\xi_x, \xi_y, \xi_z$  を発生させ、

$$\Delta s_{x\alpha} = \delta s(1 - 2\xi_{x\alpha}), \Delta s_{y\alpha} = \delta s(1 - 2\xi_{y\alpha}), \Delta s_{z\alpha} = \delta s(1 - 2\xi_{z\alpha}) \quad (1.75)$$

で与える。 $\delta s$  はパラメータである。この粒子移動に伴う有効ハミルトニアンの変化  $\Delta_A H_{\text{eff}}$  を計算する。

$$\Delta_A H_{\text{eff}} = \Delta_A \Phi(\vec{r}_k^{N_k}). \quad (1.76)$$

$\Delta_A \Phi(\vec{r}_k^{N_k})$  は部分系  $k$  内で粒子を移動させたことに伴うポテンシャルエネルギーの変化を表す。区間  $[0, 1)$  の一様乱数  $R_A$  を発生させ、

$$R_A < \min \left[ 1, \exp\left(-\frac{1}{T} \Delta_A H_{\text{eff}}\right) \right] \quad (1.77)$$

が成立したとき粒子移動後の状態に更新する。

B. 部分系 1 の体積を  $V_1 + \Delta V$  に、部分系 2 の体積を  $V_2 - \Delta V$  に変化させる。体積変化  $\Delta V$  は区間  $[0, 1)$  の一様乱数  $\xi_V$  を発生させ、

$$\Delta V = \delta V(1 - 2\xi_V) \quad (1.78)$$

で与える． $\delta V$  はパラメータである．この体積変化に伴う有効ハミルトニアンの変化  $\Delta_B H_{\text{eff}}$  を計算する．

$$\Delta_B H_{\text{eff}} = \Delta_{\text{vol}} \Phi(\vec{r}_1^{N_1}) + \Delta_{\text{vol}} \Phi(\vec{r}_2^{N_2}) - TN_1 \ln \left( 1 + \frac{\Delta V}{V_1} \right) - TN_2 \ln \left( 1 - \frac{\Delta V}{V_2} \right). \quad (1.79)$$

$\Delta_{\text{vol}} \Phi(\vec{r}_k^{N_k})$  は部分系  $k$  の体積変化に伴うポテンシャルエネルギーの変化を表す．区間  $[0, 1)$  の一様乱数

$R_B$  を発生させ，

$$R_B < \min \left[ 1, \exp\left(-\frac{1}{T} \Delta_B H_{\text{eff}}\right) \right] \quad (1.80)$$

が成立したとき体積変化後の状態に更新する．

C．一方の部分系から粒子を1つランダムに選択し，他方の部分系のランダムに選んだ位置に挿入する．

この粒子移動に伴う有効ハミルトニアンの変化  $\Delta_C H_{\text{eff}}$  を計算する．

$$\Delta_C H_{\text{eff}} = \begin{cases} \Delta_+ \Phi(\vec{r}_1^{N_1}) + \Delta_- \Phi(\vec{r}_2^{N_2}) + \ln \frac{V_2(N_1+1)}{V_1 N_2} & (\text{部分系 2 から部分系 1 への粒子移動.}), \\ \Delta_- \Phi(\vec{r}_1^{N_1}) + \Delta_+ \Phi(\vec{r}_2^{N_2}) + \ln \frac{V_1(N_2+1)}{V_2 N_1} & (\text{部分系 1 から部分系 2 への粒子移動.}). \end{cases} \quad (1.81)$$

$\Delta_+ \Phi(\vec{r}_k^{N_k})$  は部分系  $k$  の粒子が1つ増加したことに伴うポテンシャルエネルギーの変化を表し，

$\Delta_- \Phi(\vec{r}_k^{N_k})$  は部分系  $k$  の粒子が1つ減少したことに伴うポテンシャルエネルギーの変化を表す．区

間  $[0, 1)$  の一様乱数  $R_C$  を発生させ，

$$R_C < \min \left[ 1, \exp\left(-\frac{1}{T} \Delta_C H_{\text{eff}}\right) \right] \quad (1.82)$$

が成立したとき粒子移動後の状態に更新する．

以上の手続きによって粒子の座標，部分系の体積及び部分系の粒子数を更新させていく．手続き A と B に現れたパラメータ  $\delta s$  と  $\delta V$  の大きさは棄却率が 5 割程度になるように調整した．

定温 - 定圧 Gibbs アンサンブル法 考察中の系は  $N, p, T$  が一定の定温 - 定圧集団を構成しているとする．この系は 2 つの部分系 1 と 2 から成り，各部分系の粒子数を  $N_1, N_2$ ，体積を  $V_1, V_2$  とする．但し， $N_1 + N_2 = N$  である．部分系 1 と 2 の間には相互作用はなく，粒子は自身の属する部分系の粒子とだけ相互作用する．粒子が他方の部分系に移動すると，もとの部分系の粒子との相互作用は消えて，移動先の部分系の粒子とだけ相互作用する．このようにして，一方の部分系は液相，他方の部分系は気相の共存状態を生成するのが Gibbs アンサンブル法である．

部分系の形は一辺の長さが  $L_k$  の立方体とし，粒子の位置ベクトル  $\vec{r}_{ik}$  をスケールされた位置ベクトル  $\vec{s}_{ik}$  を用いて，

$$\vec{r}_{ik} = L_k \vec{s}_{ik} \quad (1.83)$$

と表す．スケールされた位置ベクトル  $\vec{s}_{ik}$  は単位体積の立方体  $\omega$  内の値をとる．複合系の分配関数は，

$$\begin{aligned} Z_N(T, p) &= \frac{1}{\Lambda^{3N} N!} \sum_{N_1=0}^N \sum_{N_2=0}^N \frac{N!}{N_1! N_2!} \delta_{N_1+N_2, N} \\ &\times \int_0^\infty dV_1 \int_0^\infty dV_2 V_1^{N_1} V_2^{N_2} e^{-\frac{1}{T} p V_1} e^{-\frac{1}{T} p V_2} \\ &\times \int_{\omega^{N_1}} d\vec{s}_1^{N_1} e^{-\frac{1}{T} \Phi(\vec{r}_1^{N_1})} \int_{\omega^{N_2}} d\vec{s}_2^{N_2} e^{-\frac{1}{T} \Phi(\vec{r}_2^{N_2})} \end{aligned} \quad (1.84)$$

と書ける [56]． $N_k$  と  $V_k$  はそれぞれ部分系  $k$  の粒子数と体積を表す． $\Phi(\vec{r}_k^{N_k})$  は部分系  $k$  の全ポテンシヤ

ルエネルギーであり，

$$\Phi(\vec{r}_k^{N_k}) = \sum_{i < j} \phi_m(r_{ij_k}). \quad (1.85)$$

$\{\vec{r}_i\}, \{V_k\}$  及び  $\{N_k\}$  をその変数とする任意の関数  $f_{N_1, N_2}(V_1, V_2, \vec{r}^N)$  の Gibbs アンサンブル平均

$\langle f \rangle_G$  は，

$$\begin{aligned} \langle f \rangle_G &= Z_N(T, p)^{-1} \frac{1}{\Lambda^{3N} N!} \sum_{N_1=0}^N \sum_{N_2=0}^N \frac{N!}{N_1! N_2!} \delta_{N_1+N_2, N} \\ &\times \int_0^\infty dV_1 \int_0^\infty dV_2 V_1^{N_1} V_2^{N_2} e^{-\frac{1}{T} p V_1} e^{-\frac{1}{T} p V_2} \\ &\times \int_{\omega^{N_1}} d\vec{s}_1^{N_1} e^{-\frac{1}{T} \Phi(\vec{r}_1^{N_1})} \int_{\omega^{N_2}} d\vec{s}_2^{N_2} e^{-\frac{1}{T} \Phi(\vec{r}_2^{N_2})} f_{N_1, N_2}(V_1, V_2, \vec{r}^N) \end{aligned} \quad (1.86)$$

で与えられる。(1.84) 式より系の有効ハミルトニアンは，

$$\begin{aligned} H_{N_1, N_2}^{\text{eff}}(V_1, V_2, \vec{r}^N) &= \Phi(\vec{r}_1^{N_1}) + \Phi(\vec{r}_2^{N_2}) - T N_1 \ln V_1 - T N_2 \ln V_2 - T \ln \frac{N!}{N_1! N_2!} \\ &+ p(V_1 + V_2) \end{aligned} \quad (1.87)$$

で与えられるということに他ならない。

本研究では，系の状態を以下に示す手順 A~C に従って更新させた。

A. 部分系 1 と 2 のどちらか一方を等確率で選択し，その部分系内の粒子をランダムに 1 つ選択する。選

択した部分系と粒子をそれぞれ  $k, \alpha$  とし，粒子  $\alpha$  の位置ベクトルを  $\vec{s}_\alpha$  とする。粒子  $\alpha$  を  $\vec{s}_\alpha + \Delta \vec{s}_\alpha$  に

移動する．変位ベクトル  $\Delta \vec{s}_\alpha = (\Delta s_{x\alpha}, \Delta s_{y\alpha}, \Delta s_{z\alpha})$  は区間  $[0, 1)$  の一様乱数  $\xi_x, \xi_y, \xi_z$  を発生させ，

$$\Delta s_{x\alpha} = \delta s(1 - 2\xi_{x\alpha}), \Delta s_{y\alpha} = \delta s(1 - 2\xi_{y\alpha}), \Delta s_{z\alpha} = \delta s(1 - 2\xi_{z\alpha}) \quad (1.88)$$

で与える． $\delta s$  はパラメータである．この粒子移動に伴う有効ハミルトニアンの変化  $\Delta_A H_{\text{eff}}$  を計算する．

$$\Delta_A H_{\text{eff}} = \Delta_A \Phi(\vec{r}_k^{N_k}). \quad (1.89)$$

$\Delta_A \Phi(\vec{r}_k^{N_k})$  は部分系  $k$  内で粒子を移動させたことに伴うポテンシャルエネルギーの変化を表す．区間

$[0, 1)$  の一様乱数  $R_A$  を発生させ，

$$R_A < \min \left[ 1, \exp\left(-\frac{1}{T} \Delta_A H_{\text{eff}}\right) \right] \quad (1.90)$$

が成立したとき粒子移動後の状態に更新する．

B．部分系 1 の体積を  $V_1 + \Delta V_1$  に，部分系 2 の体積を  $V_2 + \Delta V_2$  に変化させる．体積変化  $\Delta V_1$  及び  $\Delta V_2$

は区間  $[0, 1)$  の一様乱数  $\xi_{V_1}, \xi_{V_2}$  を発生させ，

$$\Delta V_1 = \delta V_1(1 - 2\xi_{V_1}), \Delta V_2 = \delta V_2(1 - 2\xi_{V_2}) \quad (1.91)$$

で与える． $\delta V$  はパラメータである．この体積変化に伴う有効ハミルトニアンの変化  $\Delta_B H_{\text{eff}}$  を計算する．

$$\begin{aligned} \Delta_B H_{\text{eff}} &= \Delta_{\text{vol}}\Phi(\vec{r}_1^{N_1}) + \Delta_{\text{vol}}\Phi(\vec{r}_2^{N_2}) - TN_1 \ln \left(1 + \frac{\Delta V_1}{V_1}\right) - TN_2 \ln \left(1 + \frac{\Delta V_2}{V_2}\right) \\ &\quad + p(\Delta V_1 + \Delta V_2). \end{aligned} \quad (1.92)$$

$\Delta_{\text{vol}}\Phi(\vec{r}_k^{N_k})$  は部分系  $k$  の体積変化に伴うポテンシャルエネルギーの変化を表す．区間  $[0, 1)$  の一様乱数  $R_B$  を発生させ，

$$R_B < \min \left[ 1, \exp\left(-\frac{1}{T}\Delta_B H_{\text{eff}}\right) \right] \quad (1.93)$$

が成立したとき体積変化後の状態に更新する．

C．一方の部分系から粒子を1つランダムに選択し，他方の部分系のランダムに選んだ位置に挿入する．

この粒子移動に伴う有効ハミルトニアンの変化  $\Delta_C H_{\text{eff}}$  を計算する．

$$\Delta_C H_{\text{eff}} = \begin{cases} \Delta_+ \Phi(\vec{r}_1^{N_1}) + \Delta_- \Phi(\vec{r}_2^{N_2}) + \ln \frac{V_2(N_1+1)}{V_1 N_2} & \text{(部分系 2 から部分系 1 への粒子移動.)}, \\ \Delta_- \Phi(\vec{r}_1^{N_1}) + \Delta_+ \Phi(\vec{r}_2^{N_2}) + \ln \frac{V_1(N_2+1)}{V_2 N_1} & \text{(部分系 1 から部分系 2 への粒子移動.)}. \end{cases} \quad (1.94)$$

$\Delta_+ \Phi(\vec{r}_k^{N_k})$  は部分系  $k$  の粒子が1つ増加したことに伴うポテンシャルエネルギーの変化を表し，

$\Delta_- \Phi(\vec{r}_k^{N_k})$  は部分系  $k$  の粒子が1つ減少したことに伴うポテンシャルエネルギーの変化を表す．区

間  $[0, 1)$  の一様乱数  $R_C$  を発生させ，

$$R_C < \min \left[ 1, \exp\left(-\frac{1}{T}\Delta_C H_{\text{eff}}\right) \right] \quad (1.95)$$

が成立したとき粒子移動後の状態に更新する．

以上の手続きによって粒子の座標，部分系の体積及び部分系の粒子数を更新させていく．手続き A と B に現れたパラメータ  $\delta s$  と  $\delta V_1, \delta V_2$  の大きさは棄却率が 5 割程度になるように調整した．

部分系の圧力と化学ポテンシャル  $k$  番目の部分系の化学ポテンシャルは，

$$\mu_k = -T \ln \left\langle \frac{V_k}{N_k + 1} \exp \left( -\frac{\Delta\Phi_k^+}{T} \right) \right\rangle_G \quad (1.96)$$

から計算する [57]．ここで， $k$  は 1 か 2 であり，液相か気相を表す． $\Delta\Phi_k^+$  は，部分系  $k$  に試験粒子を 1 つ加えたときのポテンシャルエネルギーの変化を表す [58]．部分系  $k$  の圧力は，

$$p_k \simeq T \langle \rho_k \rangle_G - \frac{1}{3} \left\langle V_k^{-1} \sum_{i < j} r_{ij} \frac{d\phi_m(r_{ijk})}{dr_{ijk}} \right\rangle_G \quad (1.97)$$

から計算する [59]． $r_{ijk}$  は部分系  $k$  に含まれる  $i$  番目粒子と  $j$  番目粒子の距離を表し， $\rho_k$  は部分系  $k$  の粒子数密度を表す．和は部分系  $k$  に含まれる粒子に対して行う．添字 G はギブスアンサンブル平均を表し，定温 - 定積 Gibbs アンサンブル法では (1.73) 式，定温 - 定圧 Gibbs アンサンブル法では (1.86) 式に従って評価する．

シミュレーション 本研究では，各部分系の粒子数を 6912 とした．即ち，複合系の粒子数を 13824 とした．各部分系はそれぞれ立方体とし，初期状態において面心立方格子点上に粒子を配置した．また，各部分系それぞれに周期境界条件を課した．初めに，定温 - 定積 Gibbs アンサンブル法を行い，与えられた温度における共存圧力の評価を行った．温度は，予想される三重点と臨界点の間の温度に設定した．ポ

テンシャルエネルギーなどの熱力学量を観測し、定常状態に至ったところで平衡化と判定した。およそ 30000 MCS/cycle で平衡状態に至り、次の 6000 ~ 9000 MCS/cycle で熱力学量の計算を行った。ここで、1 cycle とは、定温 - 定積 Gibbs アンサンブル法、定温 - 定圧 Gibbs アンサンブル法のどちらにおいても、A, B, C の手順を繰り返し行い、平均的に全ての粒子が一回更新手続きを受けるのに必要な回数である。

次に、定温 - 定積 Gibbs アンサンブル法を行って、得られた各温度に対応する共存圧力をインプットとして、定温 - 定圧 Gibbs アンサンブル法を行った。定温 - 定圧 Gibbs アンサンブル法における複合系の初期体積は  $V = 2 \times 23032$  とした。後者の計算から、正確な共存圧力を評価することができる。

## 1.3 結果

1.2 節で述べたように、気 - 液相境界線は主に Gibbs アンサンブル法を用いて決定し、固 - 液、固 - 気相境界線については  $\lambda$  積分による自由エネルギー評価に基づいて決定した。臨界点の位置は気 - 液共存線の形状から決定し、三重点の位置については 3 つの相境界線の交点として評価した。これらの位置の評価については 1.4 節で述べる。

### 1.3.1 固 - 液及び固 - 気相境界線

#### 固 - 液相境界線

平衡融点は固相と液相の自由エネルギーの比較によって決定した。1.2.4 節で述べたように、はじめに定温 - 定圧 MD 法を実行し、各相の平衡状態での平均体積、粒子配置を求めた。固相については有効力

定数も求めた． $p = 0.001$  における粒子数密度の温度依存性を図 1.1 に示す． $T \simeq 0.8$  と  $T \simeq 1$  において密度が不連続に変化しており，前者で融解，後方で蒸発が起こっていることが見て取れる．即ち，図 1.1 中の赤丸が固相，青丸が液相，黄丸が気相の各密度の温度変化を表している．

次に，定温 - 定圧 MD 法で得られた平衡状態の情報をインプットとして，Langevin 動力学法を実行し，(1.19) 式の右辺第 2 項，及び (1.27) 式の右辺第 2、第 3 項の被積分関数を評価した． $p = 0.001$  下の  $T = 0.55$  と  $0.65$  における (1.19) 式及び (1.27) 式の右辺第 2 項の被積分関数の  $\lambda$  依存性を図 1.2 と図 1.3 に示す．誤差はシミュレーションで得られた標準偏差を表している．図 1.4 に (1.27) 式の右辺第 3 項の密度依存性を示す． $p_{\text{ref}} - p_{\text{id}}$  は，参照液体と理想気体の同一熱力学条件下での圧力差を表している．低密度極限において，この被積分関数は  $TB_2$  に漸近する．この漸近値は図 1.4 中に破線で示している．

得られた被積分関数を  $\lambda$  の 5 次式で最小自乗フィットし，解析的に積分することによって自由エネルギーを求めた．(1.27) 式の右辺第 3 項の被積分関数については粒子数密度  $\rho$  の 3 次式で最小自乗フィットした． $p = 0.001$  における固相（赤）と液相（青）の Gibbs の自由エネルギーの温度依存性を図 1.5 に示す．図 1.2 で見られるように，各温度において変形 LJ 系は調和振動子に変換できている．従って，固相の一部が融解しているといった非一様性の可能性はないと考えられる．自由エネルギーに付随する誤差は次のように評価した．固相の自由エネルギーに付随する誤差は，主に (1.19) 式の右辺の積分項に起因するものである．図 1.2 に示した各  $\lambda$  における被積分関数が統計的に独立であると仮定し，被積分関数に付随する誤差の大きさを積分することによって評価した．一方，液相の自由エネルギーに付随する誤差は，主に (1.27) 式の右辺第 3 項の被積分関数に付随する誤差に起因するものである．固相の場合と同様の取扱いをし，液相の自由エネルギーに付随する誤差を評価した． $\lambda$  積分によって評価した自由エネルギー

ギーの補間には，1.2.4 節で述べたリバーシブルスケーリング法を用いた．図 1.5 中の実線がリバーシブルスケーリング法による補間の結果である．(1.68) 式の  $a$  は 0.01 とし，固相については  $T = 0.55$ ，液相については  $T = 0.65$  の自由エネルギーを初期値として用いた． $\lambda$  積分の結果と矛盾していないことから，この値は妥当であると判断できる．固相と液相の自由エネルギーをそれぞれ温度の 3 次式で最小自乗フィットし，関数の交点として  $p = 0.001$  における平衡融点  $T_m = 0.609_{-0.01}^{+0.002}$  を決定した．平衡融点に付随する誤差は，自由エネルギーに付随する誤差の温度軸への射影として評価した． $\lambda$  積分によって求めた固相と液相の自由エネルギーに付随する誤差の平均値をそれぞれ  $\Delta_s$ ， $\Delta_l$  とすると，平衡融点に付随する誤差は，

$$\Delta T_m^+ = \frac{\Delta_s}{\left| \frac{\partial g_s}{\partial T} \right|_{T_m}}, \quad (1.98)$$

$$\Delta T_m^- = \frac{\Delta_l}{\left| \frac{\partial g_l}{\partial T} \right|_{T_m}} \quad (1.99)$$

によって評価した．同様の計算を他の圧力条件でも行い，結果を表 1.2 にまとめた．1.2.1 節で述べた，BG セットについても平衡融点の決定を行った．パラメータの違いによる平衡融点への影響は認められない．従って，(1.4) - (1.7) 式で評価した，ポテンシャルの僅かな不連続性は系の熱力学的性質に影響を及ぼさないと考えられる．

本研究で得られた平衡融点を図 1.6 中にプロットした．一点鎖線は平衡融点を滑らかに結んだものであり，変形 LJ 系の固 - 液相境界線を表す．

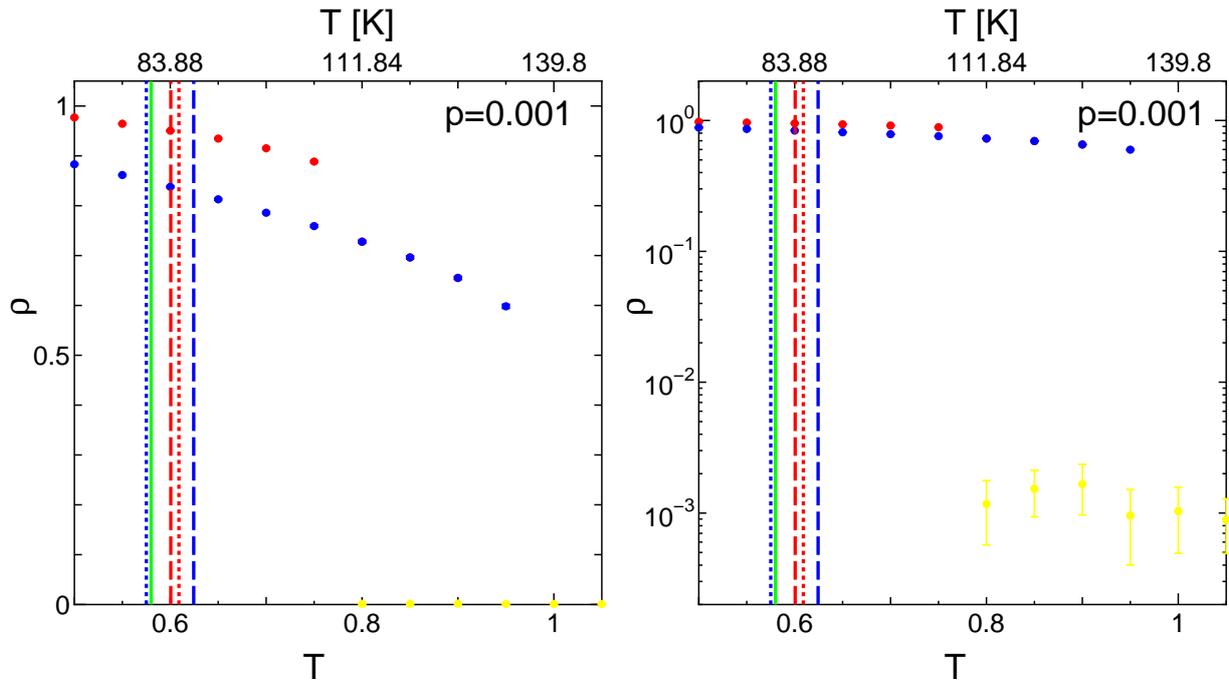


図 1.1  $p = 0.001$  における密度の温度依存性．粒子数密度  $\rho$ ，温度  $T$ ，及び圧力  $p$  の単位は，それぞれ  $\sigma^{-3}$ ， $\epsilon/k_B$ ， $\epsilon/\sigma^3$  である．右図は対数プロットしたものである．各図の上の温度軸は下の温度軸の値に対応するケルビン単位の温度を表しており，温度の換算には表 2.4 のアルゴンに対する  $\epsilon$  値を用いた．赤丸は固相の昇温過程，青丸は液相の昇温過程と降温過程，黄丸は気相の降温過程を，それぞれ表す．シンボルの大きさ程度の誤差はシミュレーションで得られた標準偏差を表している．破線（赤）と破線（青）は，それぞれ 1 気圧下でのアルゴンの融点と沸点の位置を表す [1]．点線（赤）と点線（青）は，それぞれ変形 LJ 系の平衡融点と平衡沸点の位置を表す．考察節で述べるように，この圧力において変形 LJ 系では昇華が起こる．変形 LJ 系の平衡昇華点の位置を実線（緑）で示す．

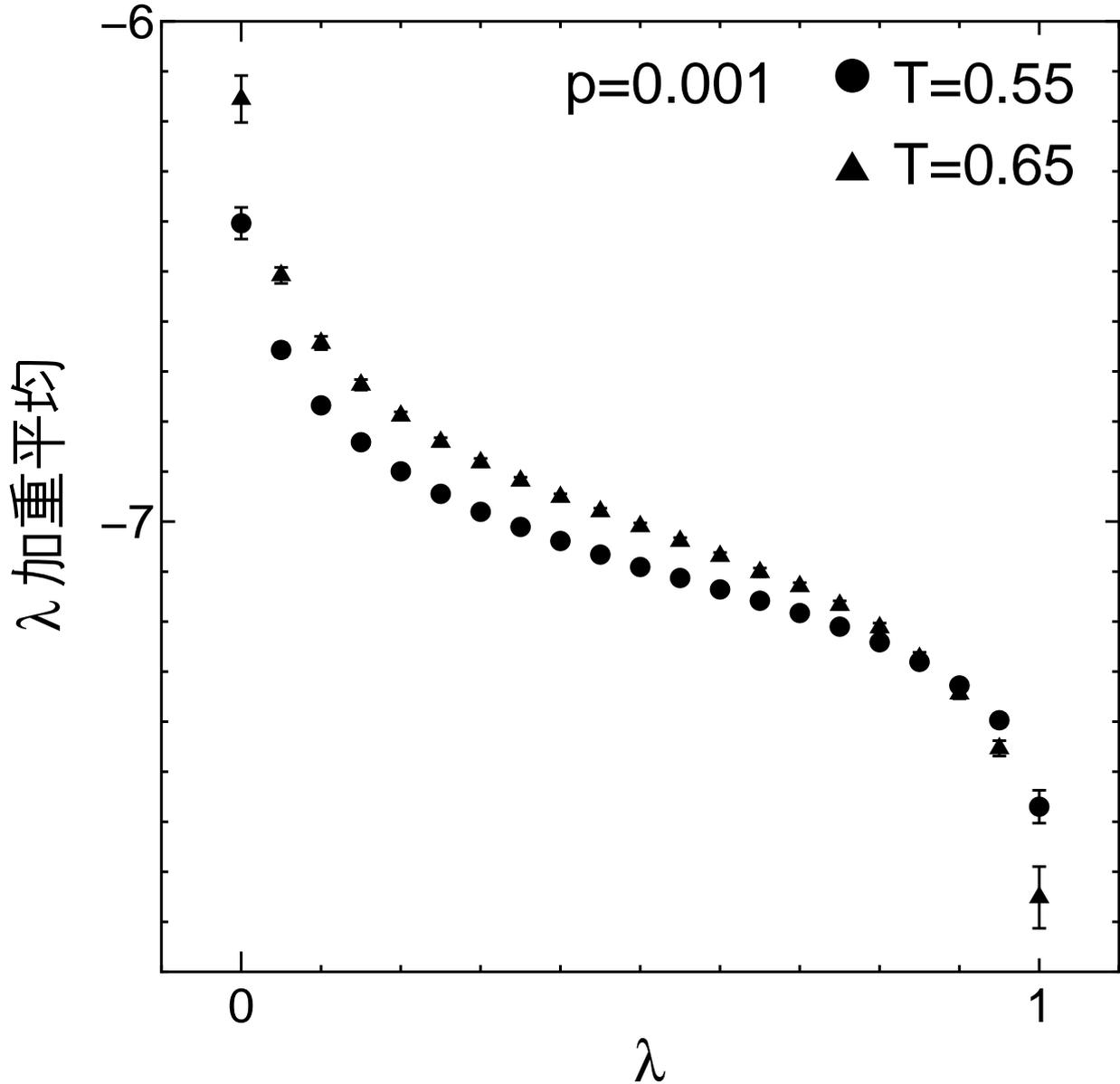


図 1.2 (1.19) 式の右辺第 2 項の被積分関数 ( $\lambda$  加重平均) の  $\lambda$  依存性．熱力学条件は図中に示している． $\lambda$  加重平均，温度  $T$ ，及び圧力  $p$  の単位は，それぞれ， $\epsilon$ ， $\epsilon/k_B$ ， $\epsilon/\sigma^3$  である．誤差はシミュレーションで得られた標準偏差を表している．

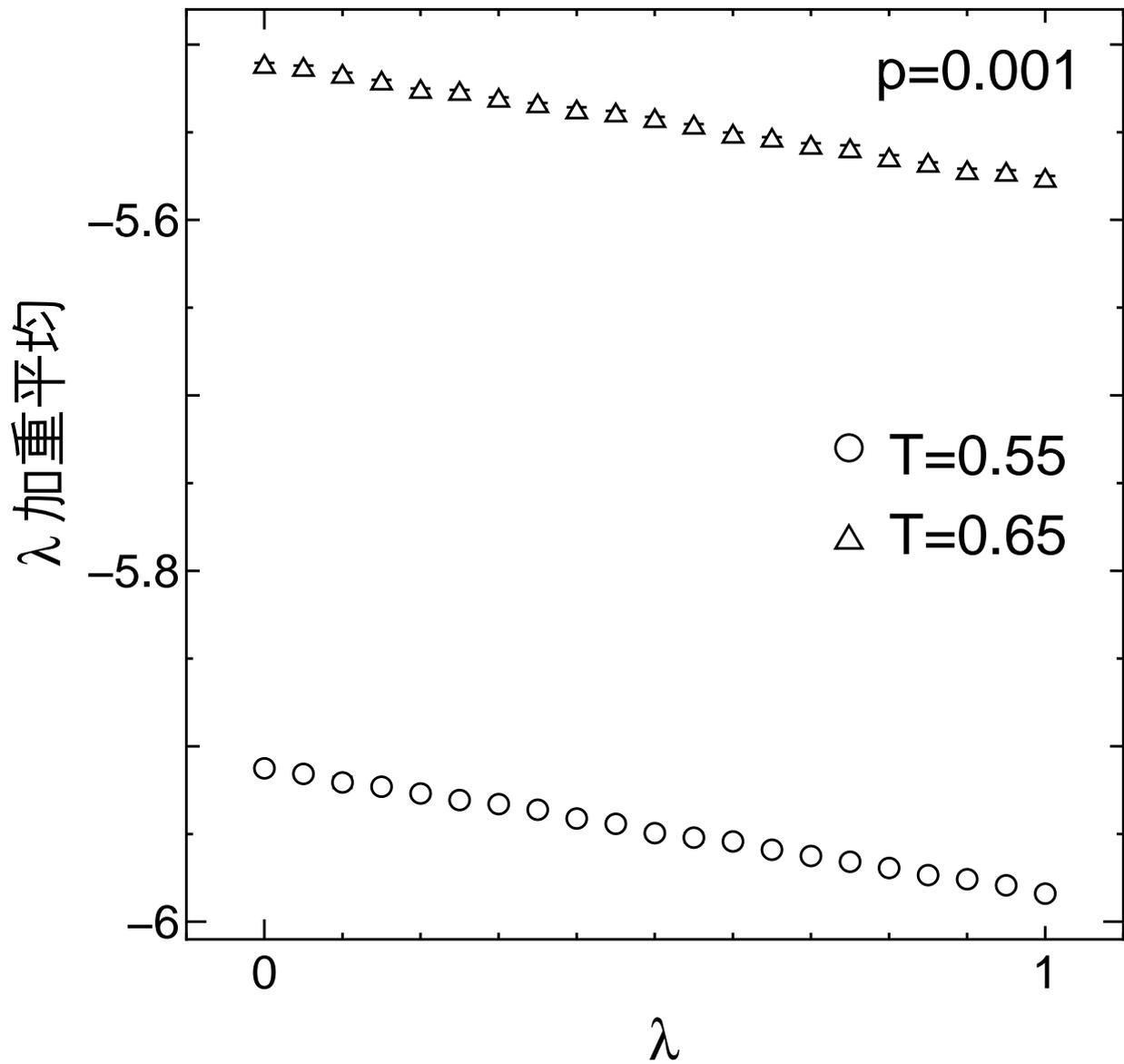


図 1.3 (1.27) 式の右辺第 2 項の被積分関数 ( $\lambda$  加重平均) の  $\lambda$  依存性. 熱力学条件は図中に示している.  $\lambda$  加重平均, 温度  $T$ , 及び圧力  $p$  の単位は, それぞれ,  $\epsilon$ ,  $\epsilon/k_B$ ,  $\epsilon/\sigma^3$  である. 誤差はシミュレーションで得られた標準偏差を表している.

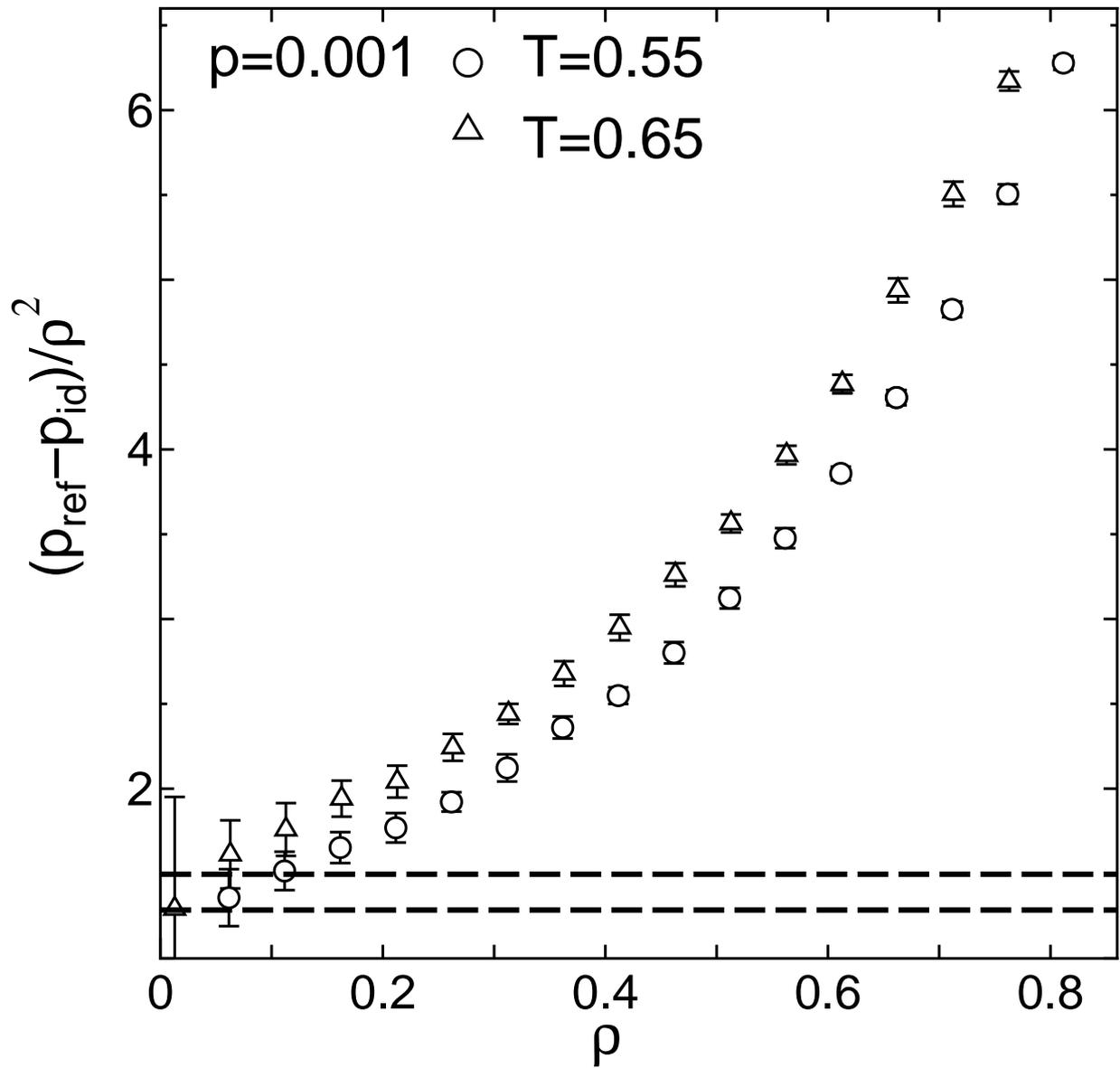


図 1.4 (1.27) 式の右辺第 3 項の被積分関数の密度依存性．熱力学条件は図中に示している．粒子数密度  $\rho$ ，温度  $T$ ，及び圧力  $p$  の単位は，それぞれ， $\sigma^{-3}$ ， $\epsilon/k_B$ ， $\epsilon/\sigma^3$  である．誤差はシミュレーションで得られた標準偏差を表している．破線は低密度極限での漸近値  $TB_2$  を示している．

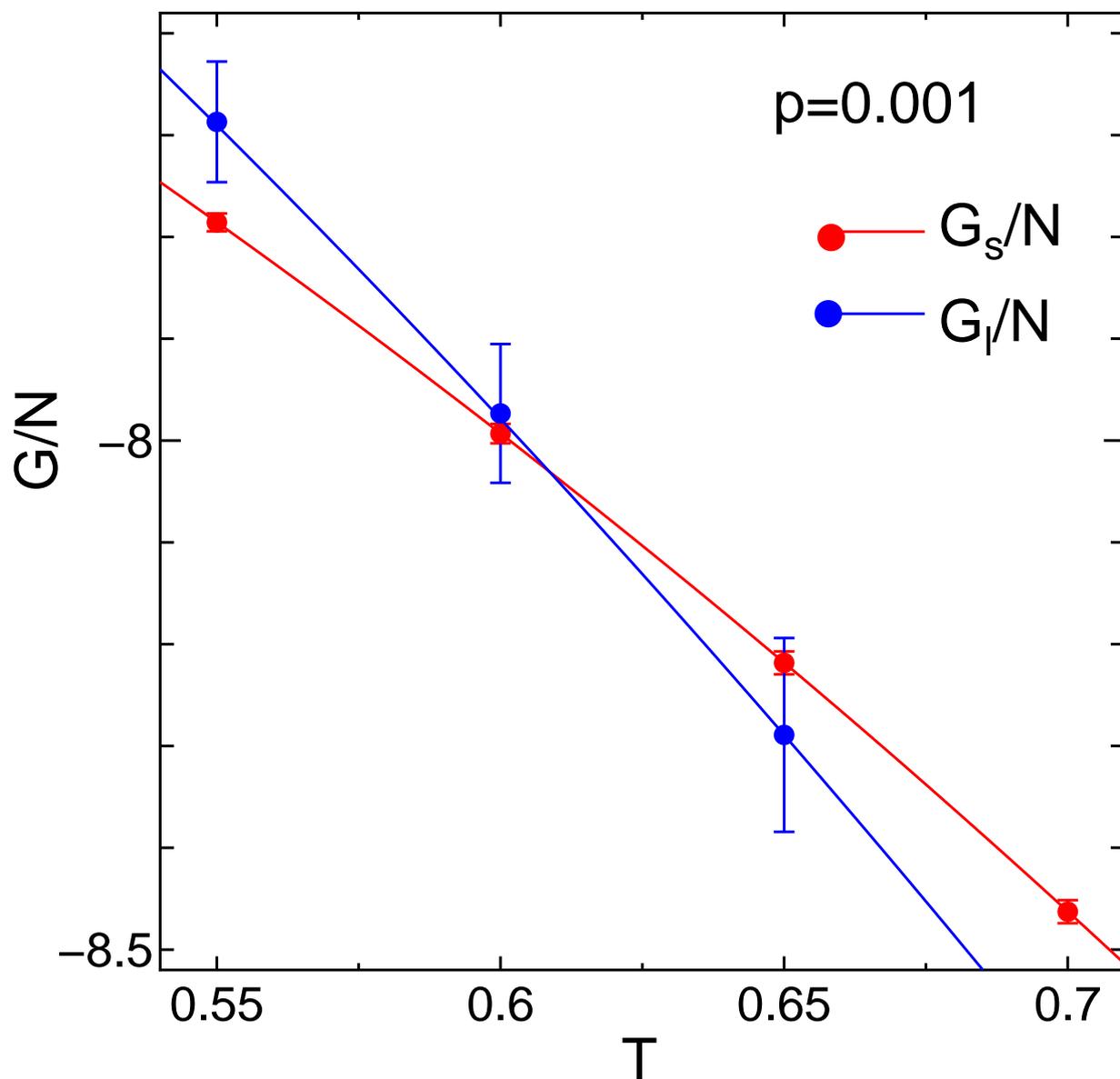


図 1.5  $p = 0.001$  における，固相（赤）と液相（青）の単位粒子当たりの Gibbs 自由エネルギーの温度依存性．自由エネルギー  $G$ ，温度  $T$ ，及び圧力  $p$  の単位は，それぞれ， $\epsilon$ ， $\epsilon/k_B$ ， $\epsilon/\sigma^3$  である．

表 1.2 変形 LJ 系の圧力  $p$  における平衡融点 [2]. 温度  $T$  と圧力  $p$  の単位は, それぞれ,  $\epsilon/k_B$ ,  $\epsilon/\sigma^3$  である. (1.1) 式に含まれるパラメータ  $\{C_i\} (i = 1, \dots, 5)$  として BG セットを用いた計算結果を BG の列, 本研究のパラメータを用いた計算結果を本研究の列に示している. BG セットについては, いくつかの圧力における平衡融点を求めていないため, 空欄にしている. 平衡昇華点と平衡沸点については本研究のパラメータについてのみ求めた. 気相の自由エネルギー評価には, 近似式である (1.31) 式を用いているため, 平衡昇華点と平衡沸点に付随する誤差は評価していない.

$p$	BG	平衡融点	本研究
0.0001			$0.610^{+0.002}_{-0.01}$
0.0005	$0.614^{+0.004}_{-0.02}$		$0.611^{+0.002}_{-0.01}$
0.001			$0.609^{+0.002}_{-0.01}$
0.005	$0.613^{+0.003}_{-0.01}$		$0.611^{+0.002}_{-0.01}$
0.01			$0.611^{+0.002}_{-0.01}$
0.05	$0.616^{+0.003}_{-0.01}$		$0.614^{+0.002}_{-0.01}$
0.1			$0.620^{+0.002}_{-0.01}$
0.25	$0.632^{+0.003}_{-0.02}$		$0.633^{+0.002}_{-0.01}$
0.5	$0.658^{+0.003}_{-0.02}$		$0.655^{+0.002}_{-0.01}$
0.75	$0.680^{+0.003}_{-0.02}$		$0.672^{+0.002}_{-0.01}$
1.0	$0.698^{+0.003}_{-0.02}$		$0.693^{+0.002}_{-0.01}$
5.0	$0.992^{+0.004}_{-0.02}$		$1.002^{+0.003}_{-0.01}$
平衡昇華点			
0.001			0.580
平衡沸点			
0.001			0.575
0.005			0.705
0.01			0.766

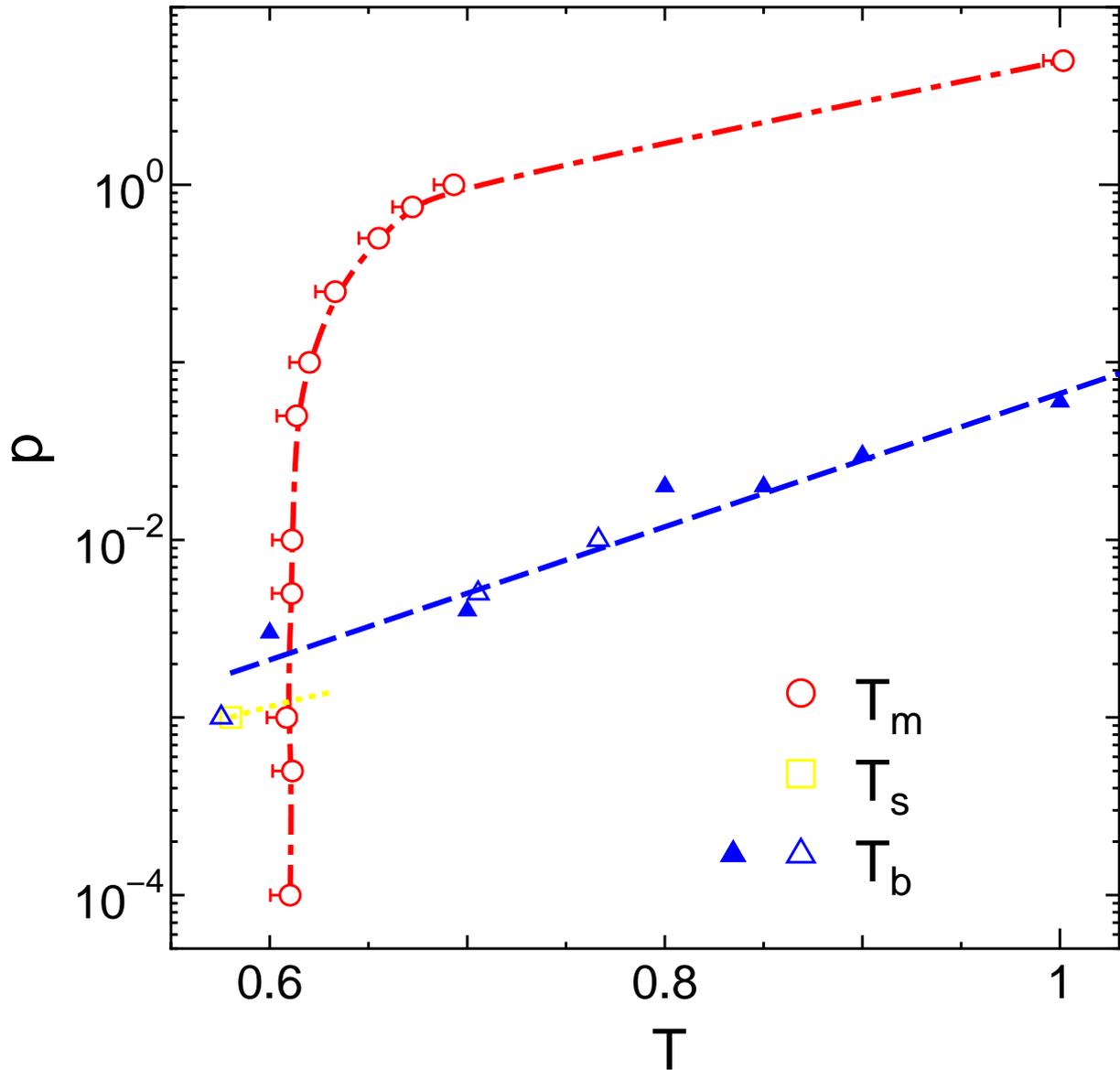


図 1.6 平衡融点 (丸：赤) を滑らかに結んだものが一点鎖線 (赤) であり，固 - 液相境界線を表す [2]．四角 (黄) は平衡昇華点であり，この点を端点として Clausius-Clapeyron 関係式を用いて求めた固 - 気相境界線を点線 (黄) で示す．白抜き三角 (青) は  $\lambda$  積分による自由エネルギー評価に基づいて決定した平衡沸点である．塗りつぶし三角 (青) は Gibbs アンサンブル法により求めた平衡沸点である．気 - 液相境界線は最小自乗フィットによって決定し，破線で表している．温度  $T$  と圧力  $p$  の単位は，それぞれ， $\epsilon/k_B$ ， $\epsilon/\sigma^3$  である．

## 固 - 気相境界線

気相の自由エネルギーは (1.31) 式を用いて評価した。このために、各圧力における気相の粒子数密度  $\rho$  を定温 - 定圧 MD 法によって求めた。本研究では  $p \leq 0.01$  の圧力領域において気相の自由エネルギー評価を試みた。しかしながら、 $10^6$  時間ステップ程度の長時間のシミュレーションを行っても、系の体積は大きく揺らいでおり、 $\rho$  の正確な値を推定することができなかった。低圧になるほど、この揺らぎの傾向は顕著であった。このため、気相の自由エネルギー評価は  $p = 0.001, 0.005, 0.01$  の 3 圧力点でのみ計算を行った。この内、 $p = 0.001$  において平衡昇華点を得られた (表 1.2)。しかしながら、図 1.7 に示すように、気相の自由エネルギーを温度の 2 次式で最小自乗フィットし、低温領域に外挿しているため、この平衡昇華点の信頼性は前節で述べた平衡融点のそれよりも低い。また、気相の自由エネルギーを、近似式である (1.31) 式を用いて評価しているため、平衡昇華点に付随する誤差は評価していない。平衡昇華点が 1 点のみであるから、固 - 気相境界線の決定には Clausius-Clapeyron 関係式、

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H}{T\Delta V} \quad (1.100)$$

を用いた．ここで， $\Delta H$  と  $\Delta V$  は固相と気相のエンタルピー差と体積差を表す．(1.100) 式の右边を評価

するために，固相と気相の体積  $V$  と全エネルギー  $E$  を温度の多項式として以下のようにフィットした．

$$V_g(T, p = 0.001) = 3.4983 \times 10^7 T - 7.5344 \times 10^6, \quad (1.101)$$

$$V_s(T, p = 0.001) = 13881T^3 - 19680T^2 + 10909T + 4807, \quad (1.102)$$

$$E_g(T, p = 0.001) = 1.5249T - 0.035167, \quad (1.103)$$

$$E_s(T, p = 0.001) = 12.761T^3 + 18.114T^2 + 12.221T - 8.9717. \quad (1.104)$$

添字 g は気相，s は固相を，それぞれ表す．これから，平衡昇華点  $T_s = 0.580$ ， $p_s = 0.001$  における固 -

気共存線の傾き  $\left. \frac{dp}{dT} \right|_{T_s} = 0.0076386$  が得られた．平衡昇華点を通り，この傾きを持つ直線として固 - 気

相境界線，

$$p_{sg} = 0.0076386(T - 0.580) + 0.001 \quad (1.105)$$

を得た．図 1.6 の点線（黄）がこの相境界線を表している．

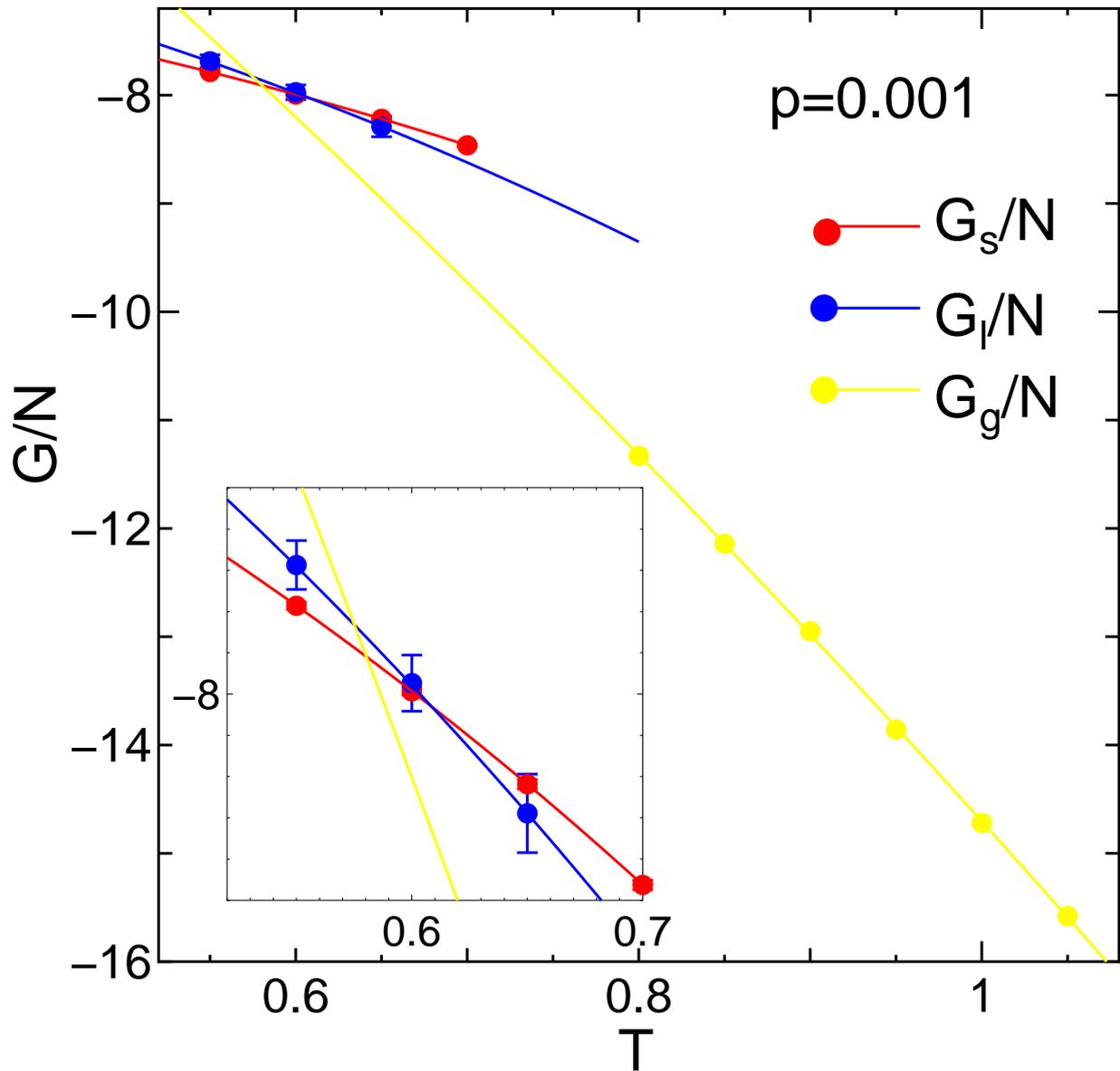


図 1.7  $p = 0.001$  における，固相（赤），液相（青），及び気相（黄）の単位粒子当たりの Gibbs 自由エネルギーの温度依存性．気相の自由エネルギーを温度に 2 次式で最小自乗フィットしたものが実線（黄）である．自由エネルギー  $G$ ，温度  $T$ ，及び圧力  $p$  の単位は，それぞれ， $\epsilon$ ， $\epsilon/k_B$ ， $\epsilon/\sigma^3$  である．

### 1.3.2 気 - 液相境界線

液相の自由エネルギーは、固相と同様に  $\lambda$  積分とリバーシブルスケールリング法を用いて求めた。この自由エネルギーと、(1.31) 式を用いて評価した気相の自由エネルギーとの比較によって、平衡沸点を決定した (表 1.2)。これらの点は図 1.6 の白抜き三角 (青) で示している。

1.2.4 節で述べたように、気 - 液相境界線の決定は主に Gibbs アンサンブル法によって行った。粒子数  $N = 6912 + 6912$  の系に対する定温 - 定積 Gibbs アンサンブル法の結果を表 1.3 に示す。三重点近傍の低温 ( $T = 0.70$ ) では、それ以上の温度と同精度の化学ポテンシャルを推定することはできなかった。この温度では、液相の部分系が高密度であり、(1.96) 式による化学ポテンシャルの評価が困難になるためである。

正確な圧力値を得るために、定温 - 定積 Gibbs アンサンブル法で得られた圧力をインプットとして、定温 - 定圧 Gibbs アンサンブル法を行った。結果を表 1.4 にまとめた。複合系の圧力は定温 - 定積アンサンブルで得られた平均値に設定した。平衡状態を確認するために各部分系の圧力を計算した。定温 - 定積 Gibbs アンサンブル法の場合と同様、三重点近傍での化学ポテンシャルの推定は困難であった。

1.2.1 節で述べた、BG セットについても定温 - 定圧 Gibbs アンサンブル法を行った。臨界点付近を除いて、パラメータの違いによる共存密度の差は認められない。しかしながら、この差が用いたパラメータの違いに起因するものであるかは断定できない。有限サイズの影響によって、臨界点近傍の共存状態は必ずしも正確ではないためである。

変形 LJ 系の平衡沸点を図 1.6 の塗りつぶし三角 (青) で示す。 $\lambda$  積分による液相と気相の自由エネルギー

ギーの比較から求めた結果と、Gibbs アンサンブル法で求めた結果は矛盾していないことが図から読み取れる。平衡沸点の低温部分は前者が、高温部分は後者が補っていることがわかる。図 1.6 に示したように、平衡沸点の圧力と温度は片対数グラフにプロットして、ほぼ直線上になっている。このため、平衡沸点の圧力を温度の指数関数としてフィットし、気 - 液相境界線、

$$\ln p_{lg} = 8.633T - 11.34 \quad (1.106)$$

を得た。

表 1.3 定温 - 定積 Gibbs アンサンブル法で求めた部分系の熱力学量 [2]. 化学ポテンシャル  $\mu$  と圧力  $p$  は (1.96) 式と (1.97) 式からそれぞれ求めた.  $\mu$  と  $p$  の単位は, それぞれ,  $\epsilon$  と  $\epsilon/\sigma^3$  である. 粒子数密度の単位は  $\sigma^{-3}$  である. 添字 l は液相, g は気相を表している. 推定できなかった液相の化学ポテンシャルの部分は空欄にしている. 括弧内の数字は最終桁の誤差を表している.

T	$\mu_l$	$\mu_g$	$p_l$	$p_g$	$\rho_l$	$\rho_g$
0.70		-3.5(5)	0.01	0.0050(5)	0.788(2)	0.0076(7)
0.80	-4.5	-3.3(8)	0.01	0.0136(9)	0.730(3)	0.0194(9)
0.85	-4.0	-3.2(7)	0.02	0.021(1)	0.699(3)	0.030(1)
0.90	-4.3	-3.3	0.03	0.032(2)	0.655(2)	0.047(3)
1.00	-3.0	-3.3	0.06	0.059(4)	0.568(5)	0.091(3)
1.05	-3.4	-3.0	0.08	0.079(6)	0.468(4)	0.135(3)

表 1.4 定温 - 定圧 Gibbs アンサンブル法で求めた部分系の熱力学量 [2] . (1.1) 式に含まれるパラメータ  $\{C_i\} (i = 1, \dots, 5)$  として BG セットを用いた計算結果を下段, 本研究のパラメータを用いた計算結果を上段に示している . 化学ポテンシャル  $\mu$  と圧力  $p$  は (1.96) 式と (1.97) 式からそれぞれ求めた .  $\mu$  と  $p$  の単位は, それぞれ,  $\epsilon$  と  $\epsilon/\sigma^3$  である . 粒子数密度  $\rho$  の単位は  $\sigma^{-3}$  である . 添字 l は液相, g は気相を表している . 推定できなかった液相の化学ポテンシャルの部分は空欄にしている . 括弧内の数字は最終桁の誤差を表している .

T	$\mu_l$	$\mu_g$	$p_l$	$p_g$	$\rho_l$	$\rho_g$
0.60		-3.8(2)	0.003	0.0012(2)	0.838(1)	0.0021(4)
		-3.7(2)	0.005	0.0012(2)	0.838(1)	0.0021(4)
0.70		-3.5(3)	0.004	0.0050(6)	0.787(2)	0.0077(7)
		-3.5(4)	0.007	0.0050(5)	0.788(2)	0.0075(5)
0.80	-3.7	-3.3(6)	0.02(3)	0.014(1)	0.731(2)	0.020(1)
	-3.4	-3.3(6)	0.01	0.014(1)	0.731(2)	0.020(1)
0.85	-3.3	-3.3(8)	0.02(3)	0.022(2)	0.700(2)	0.031(1)
	-3.1	-3.2(9)	0.02	0.022(2)	0.700(2)	0.031(1)
0.90	-3.5	-3.2	0.03(3)	0.031(2)	0.664(2)	0.045(2)
	-2.8	-3.2	0.03	0.031(2)	0.663(3)	0.043(2)
1.00	-3.0	-3.1	0.06	0.061(5)	0.568(5)	0.097(2)
	-3.1	-3.1	0.06	0.061(5)	0.572(4)	0.096(2)
1.05	-2.8	-3.2	0.08	0.079(6)	0.447(5)	0.136(2)
	-3.9	-3.1	0.08	0.080(7)	0.479(4)	0.142(3)

## 1.4 考察

### 1.4.1 三重点

固 - 液相境界線上の圧力を温度の 2 次式で最小自乗フィットし, 気 - 液相境界線 ((1.106) 式), 及び固 - 気相境界線 ((1.105) 式) との交点を求めた. 固 - 液相境界線と気 - 液相境界線の交点は  $T_{mb} = 0.61$ ,  $p_{mb} = 0.0023$ , 固 - 液相境界線と固 - 気相境界線の交点  $T_{ms} = 0.61$ ,  $p_{ms} = 0.0013$  が得られた. これらから, 変形 LJ 系の三重点の位置は  $T_t = 0.61$ ,  $p_t = 0.0018 \pm 0.0005$  と決定した. 三重点の圧力については,  $p_{mb}$  と  $p_{ms}$  の平均値として決定し, 付随する誤差は, 2 つの圧力  $p_{mb}$  及び  $p_{ms}$  との差として評価した.

Broughton と Gilmer は変形 LJ 系の三重点の位置に関して,  $p_t = 0$  であると予測した [12]. 彼らは, この予測の下に三重点の温度を  $T_t = 0.611$  と決定した. この値は, 本研究で得られた三重点の温度と極めて近い値である. この理由に付いては 1.4.3 節で述べる. しかしながら, 三重点の圧力は彼らの予測と異なり,  $p_t = 0$  ではなく  $p_t > 0$  である. これは図 1.8 に示す自由エネルギーの振る舞いから裏付けられる. 図 1.8 の左の図は,  $p = 0.01$  における自由エネルギーの等圧線を示している. 温度の上昇に伴って, 自由エネルギーが低い固相, 液相, 及び気相が, それぞれ現れることを示している. この圧力における平衡融点, 及び平衡昇華点は, それぞれ  $T_m = 0.611$  と  $T_m = 0.766$  である (表 1.2). 従って,  $p = 0.01$  は三重点より高圧側にあることがわかる. 一方, 図 1.8 の右の図に示した,  $p = 0.001$  における自由エネルギーの等圧線, 気相の自由エネルギーの大きな減少が認められる. この減少によって, 固相と液相の自由エネルギーの交点よりも低温側で気相の自由エネルギーが固相の自由エネルギーと交わっている. 即ち,

$p = 0.01$  においては，平衡状態において融解は起こらず，昇華が起こる．

1.3.1 節で述べたように， $p = 0.001$  では気相の自由エネルギーを低温領域に外挿している．また，定温 - 定圧 MD 法による気相の粒子数密度も十分な計算精度で得られていない．そこで，2.2.2 節で述べる速度スケール法による定温 - 定積 MD 法を行い， $p = 0.0005, 0.00075, 0.001$  の 3 点で平衡昇華点の評価を行った [3]．この方法では，圧力を目標値にするために体積を調整する必要がある．短いシミュレーション（2000 時間ステップ）を行い，圧力が誤差の範囲で目標値になるように体積を調整した．最後に，長時間シミュレーション（10000 時間ステップ）を行い，圧りに付随する誤差の評価を行った．定温 - 定積 MD 法によって得られた， $p = 0.001$  における自由エネルギー（緑）を図 1.9 に示す．自由エネルギーは (1.31) 式を用いて評価した．比較のために，定温 - 定圧 MD 法によって得られた自由エネルギー（黄）も示している．前者の外挿から求めた平衡昇華点 ( $T_b = 0.580$ ) は，後者の交点よりも低温側にシフトしている．得られた平衡昇華点を表 1.5 にまとめた．図 1.10 中に得られた昇華点（緑）と固 - 液相境界線（赤）を示す．定温 - 定圧 MD 法によって得られた平衡昇華点（黄）と固 - 気相境界線（黄）も合わせて示している．図 1.10 に示したように，定温 - 定積 MD 法から得られた平衡昇華点の圧力と温度は片対数グラフでほぼ直線上になっている．このため，平衡昇華点の圧力を温度の指数関数で最小自乗フィットして，固 - 気相境界線，

$$p_{sg} = e^{-19.3+20.9T} \quad (1.107)$$

を得た．この固 - 気相境界線を図 1.10 の実線（緑）で示す．固 - 液相境界線と (1.107) 式の交点  $T = 0.610$ ， $p = 0.00143$  を得た．しかしながら，定積条件にしたことによって，圧りに揺らぎが生じる．

図 1.10 の  $p = 0.001$  における昇華点の圧力には、シミュレーションで得られた標準偏差をこの揺らぎの大きさとして付けている。この圧力の揺らぎのために、三重点の位置の精度を改善することは困難であるが、定温 - 定圧 MD 法によって得られた固 - 気相境界線と矛盾していないことがわかった。従って、変形 LJ 系の三重点の位置は  $T_t = 0.61$ ,  $p_t = 0.0018 \pm 0.0005$  であると結論できる。

Ahmed と Sadus は LJ ポテンシャルの引力ポテンシャルの切断距離だけでなく、切断方法についても体系的に調査を行った [32]。この調査によって、切断距離だけでなく切断の方法も LJ 系の融解曲線に影響を与えることが明らかになった。LJ 系の三重点の温度  $T_t^*$  と圧力  $p_t^*$  は、Hansen と Verlet によって  $T_s^* = 0.68$ ,  $p_t^* = 0.0025$ [25] と求められたが、Ahmed と Sadus によって  $T_t^* = 0.661$ ,  $p_t^* = 0.0018$ [45] と再評価がなされた。ここで、\* は LJ 系に対するものを mLJ のものと識別するために付けている。どちらも同じ切断距離  $r_c = 2.5$  を採用しており、違いは系の大きさだけである。前者は  $N = 864$  であり、後者は  $N = 2048$  である。変形 LJ 系も同じ切断距離であるが、三重点の温度  $T_t$  は  $T_t^*$  よりも明らかに低い。これは、ポテンシャルの関数系を変形していることにも起因していると考えられるが、LJ 系の場合には  $r_c$  以上の寄与を補正していることが主な原因と考えられる。

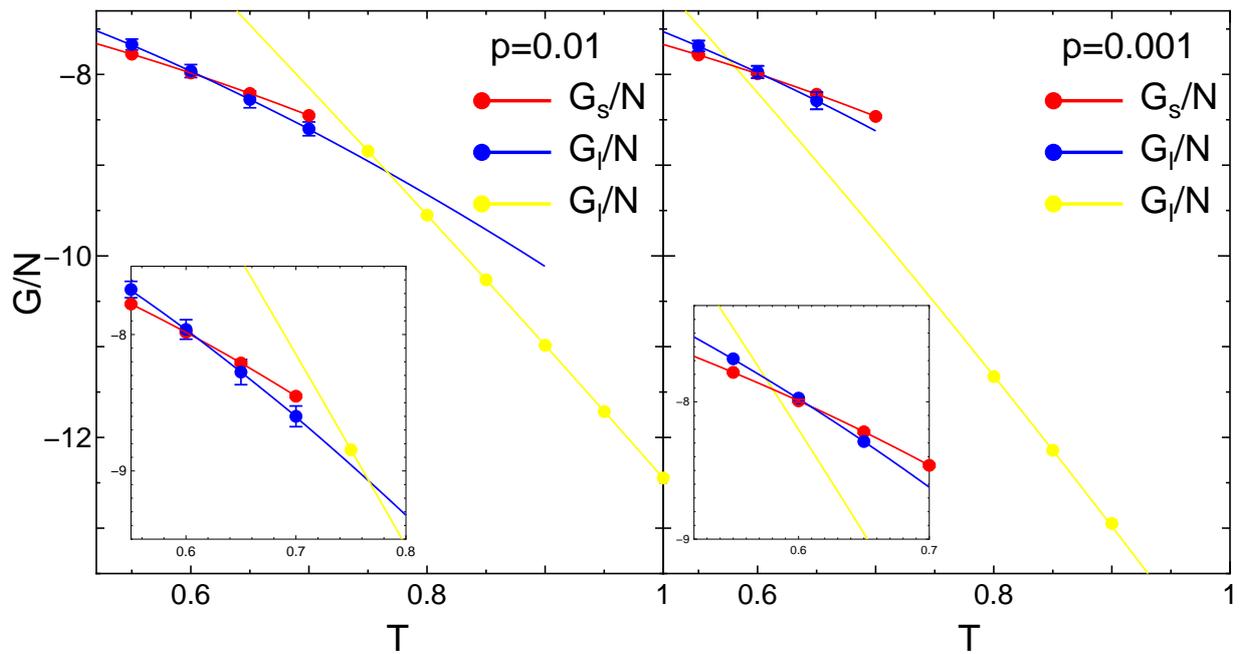


図 1.8  $p = 0.001$  における，固相（赤），液相（青），及び気相（黄）の単位粒子当たりの Gibbs 自由エネルギーの温度依存性 [2]．自由エネルギー  $G$ ，温度  $T$ ，及び圧力  $p$  の単位は，それぞれ， $\epsilon$ ， $\epsilon/k_B$ ， $\epsilon/\sigma^3$  である．左の図は  $p = 0.01$ ，右の図は  $p = 0.001$  における自由エネルギーを，それぞれ表す．挿入図は交点付近を拡大したものである．

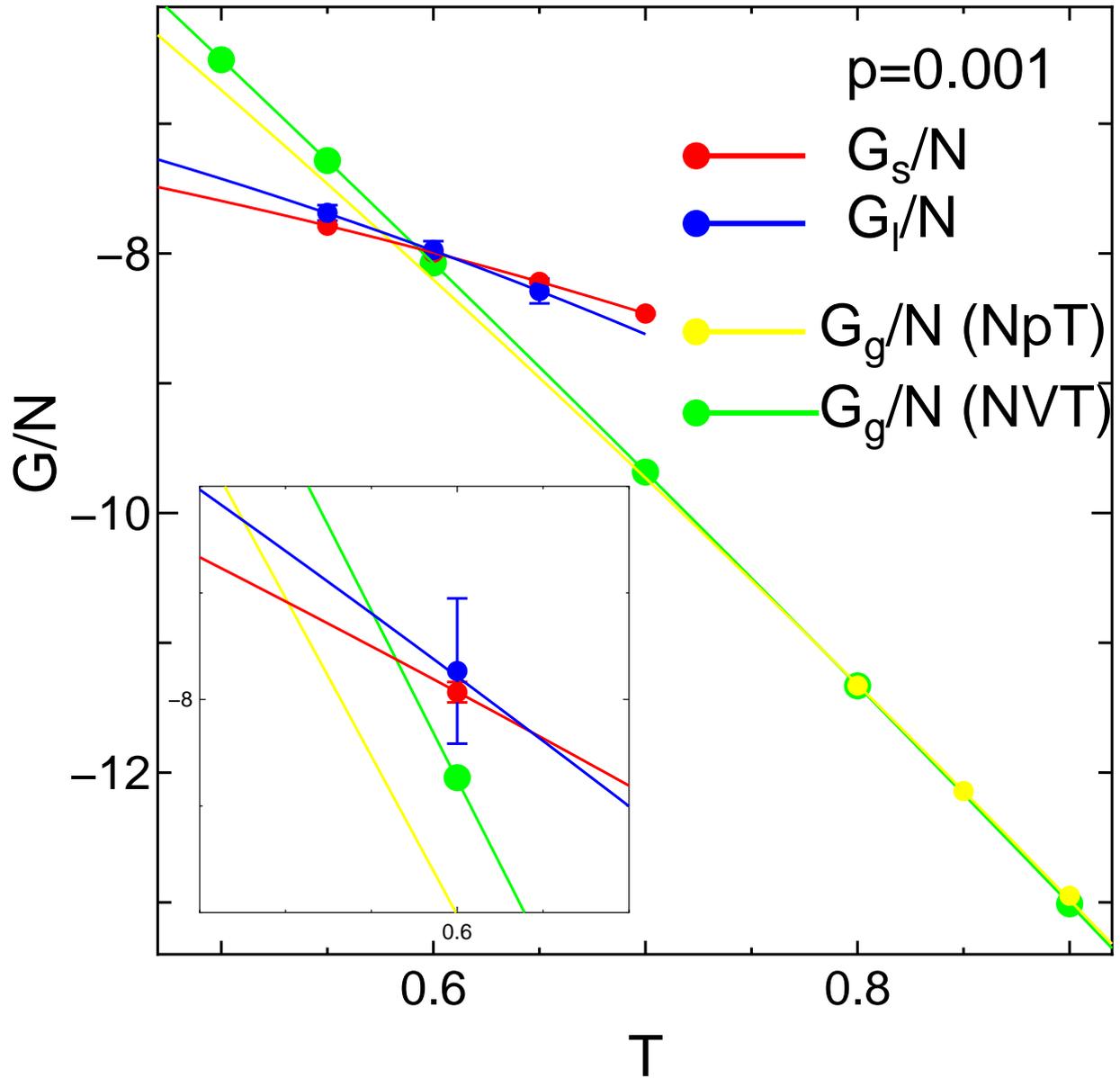


図 1.9  $p = 0.001$  における，固相（赤），液相（青），及び気相（黄：定温 - 定圧 DM 法，緑：定温 - 定積 MD 法）の単位粒子当たりの Gibbs 自由エネルギーの温度依存性．自由エネルギー  $G$ ，温度  $T$ ，及び圧力  $p$  の単位は，それぞれ， $\epsilon$ ， $\epsilon/k_B$ ， $\epsilon/\sigma^3$  である．挿入図は交点付近を拡大したものである．

表 1.5 平衡昇華点の温度 ( $T_s$ ) と圧力 ( $p_s$ ) [3]. 温度  $T$  と圧力  $p$  の単位は, それぞれ,  $\epsilon/k_B$ ,  $\epsilon/\sigma^3$  である.

$p_s$	$T_m$
0.001	0.593
0.00075	0.579
0.0005	0.560

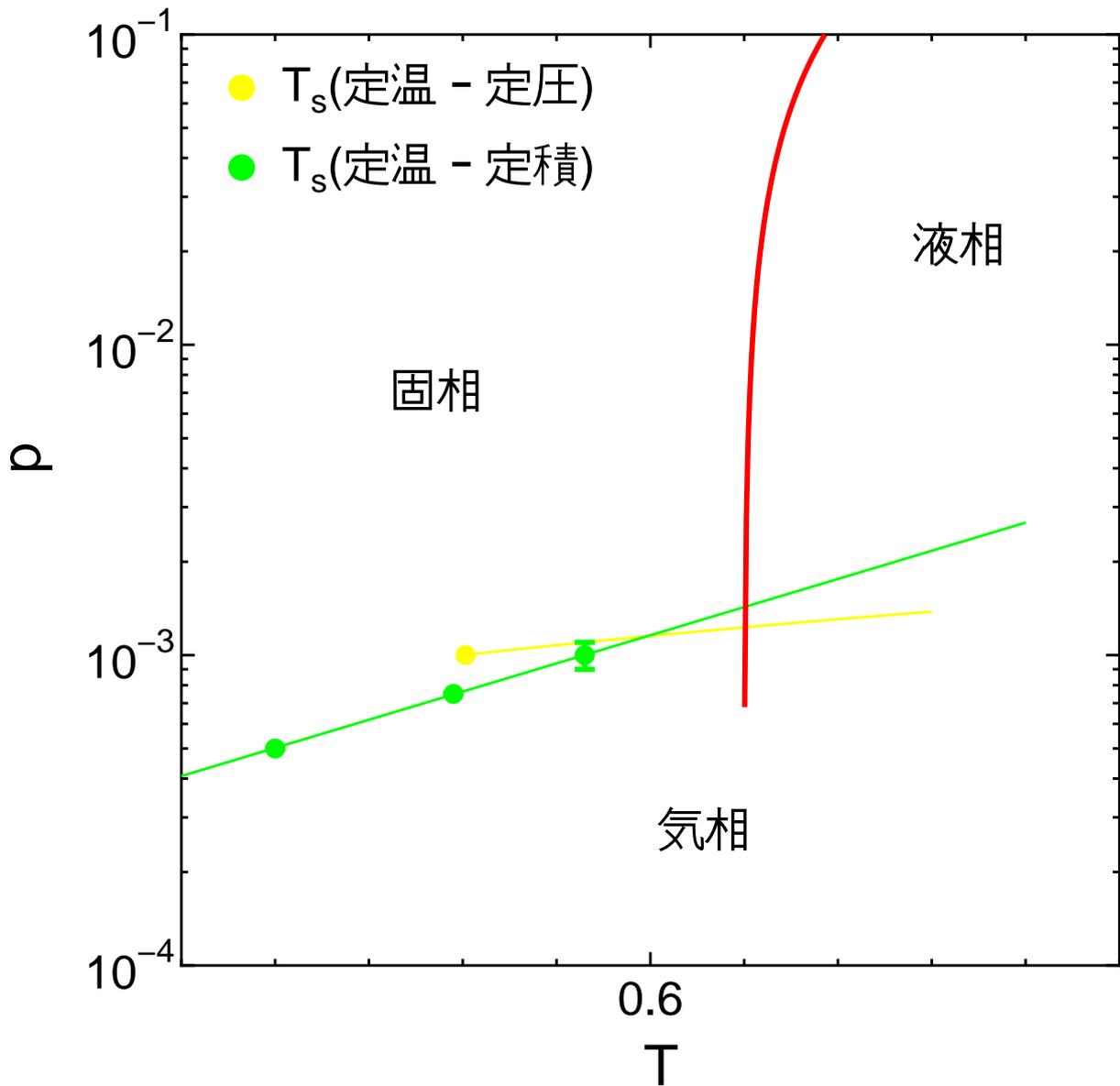


図 1.10 固 - 液相境界線 (赤) と固 - 気相境界線 (黄: 定温 - 定圧 MD 法、緑: 定温 - 定積 MD 法) [3]. 温度  $T$ , 及び圧力  $p$  の単位は, それぞれ,  $\epsilon/k_B$ ,  $\epsilon/\sigma^3$  である. 定温 - 定積 MD 法によって求めた  $p = 0.001$  の平衡昇華点については, シミュレーションで得られた標準偏差を圧力の揺らぎとして付けている. 実線 (黄) は Clausius-Clapeyron 関係式を用いて決定した固 - 気共存線である. 実線 (緑) は定温 - 定積 MD 法によって得られた平衡昇華点の圧力を, 温度の指数関数として最小自乗フィットしたものである.

## 1.4.2 臨界点

気 - 液共存線の全体的な振る舞いについては、Gibbs アンサンブル法で得られた結果に基づいて議論する。図 1.11 に変形 LJ 系の気 - 液共存線を示す。臨界点の温度  $T_c$  と密度  $\rho_c$  は、図 1.11 に白丸で示した気相と液相の共存密度 ( $\rho_g$  と  $\rho_l$ ) を、べき則

$$\rho_l - \rho_g = B(T_c - T)^\beta \quad (1.108)$$

と粒径の直線則

$$\frac{1}{2}(\rho_l + \rho_g) = \rho_c + A(T_c - T) \quad (1.109)$$

にフィットすることによって決定した。ここで、Ising ユニバーサリティクラスを仮定して  $\beta = 0.32$ [60] と固定したが、振幅  $A$  と  $B$  はフィッティングパラメータとして扱った。このフィットの結果を表 1.6 にまとめた。変形 LJ ポテンシャルのパラメータ  $\{C_i\} (i = 1, \dots, 5)$  として、BG セットを用いて得られた気 - 液共存線の結果についても、臨界点の評価を行った。BG セットに対する結果は表 1.6 の下段に示す。1.3.2 節で述べたように、臨界点付近を除いて変形 LJ ポテンシャルのパラメータによる違いは認められない。臨界点付近の違いは、表 1.6 に示したように、 $T_c$  の僅かな差として現れている。しかしながら、有限サイズの影響によって、臨界点付近の共存線は必ずしも正確ではないため、この差を変形 LJ ポテンシャルに含まれるパラメータの差であると断定することはできない。

表 1.6 の中段に示すように、定温 - 定積 Gibbs アンサンブル法による結果からも同様の結果が得られ

た．本研究では，圧力に関する正確な情報が得られる，定温 - 定積 Gibbs アンサンブル法による結果を変形 LJ 系の臨界点と結論する．即ち，臨界点の位置は， $T_c = 1.0709 \pm 0.0019$ ， $\rho_c = 0.3008 \pm 0.0082$ ，及び臨界点の圧力  $p_c = 0.1228 \pm 0.0020$  と結論する．ここで，臨界点の圧力は図 1.6 に示した気 - 液相境界線の端点として評価した．変形 LJ ポテンシャルは，引力ポテンシャルを  $r_c = 2.5$  で切断しているために，LJ 系の臨界点温度  $T_c^* = 1.3207(4)[61]$  や  $T_c^* = 1.3126(6)[62]$  よりも低い．これらの評価に用いられた LJ 系は，LJ ポテンシャルを基本セルの一辺の長さの半分で切断したポテンシャルで記述されている．変形 LJ ポテンシャルに似たポテンシャルを用いた計算結果が  $T_c = 1.100(5)[63]$  となっていることは興味深い．この  $T_c$  は僅かに変形 LJ のそれよりも高い．これは，引力ポテンシャルの切断を  $r_c = 3.0$  としているためであると考えられる．

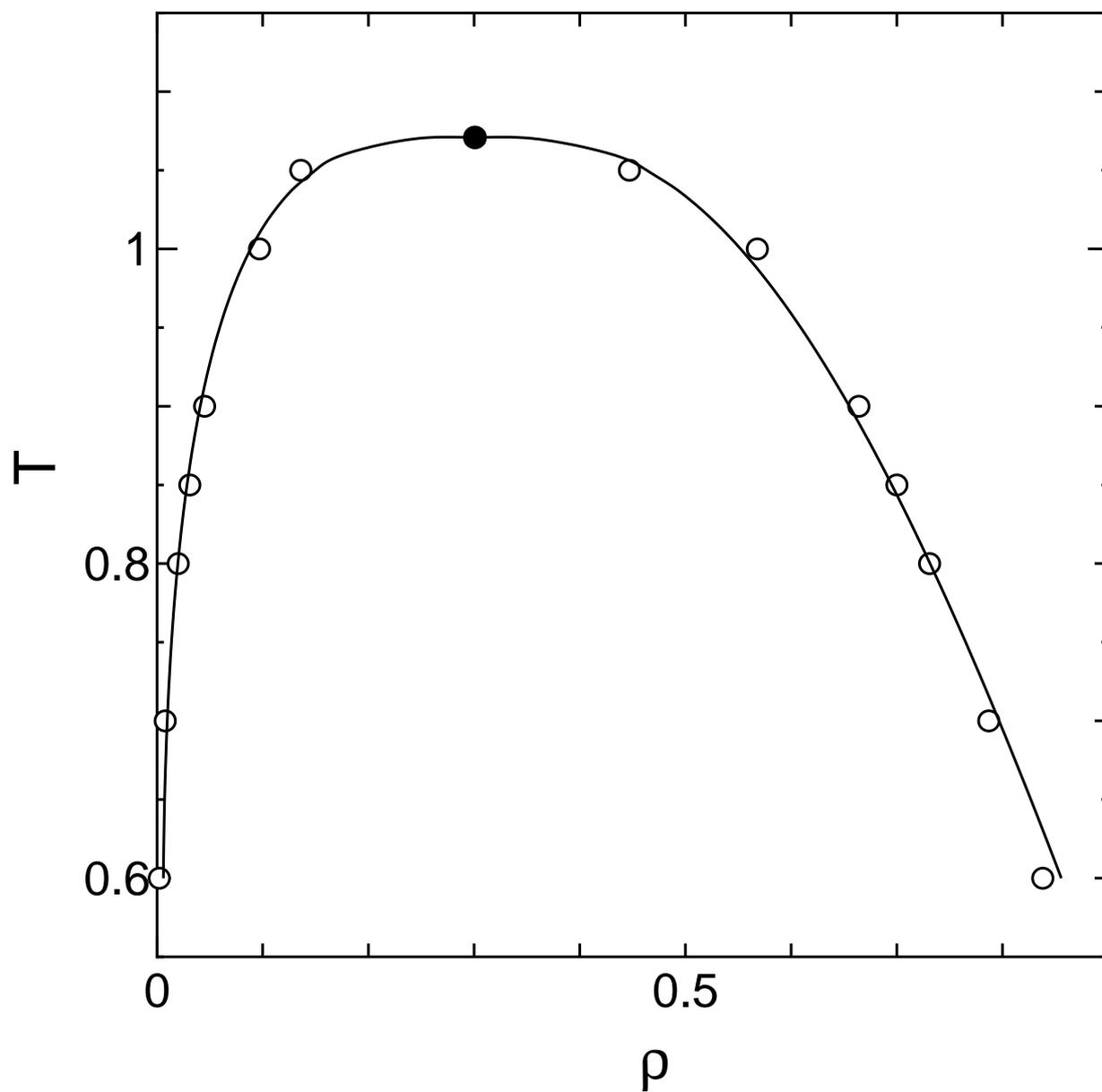


図 1.11 変形 LJ 系の気 - 液共存線．実線は (1.108), (1.109) 式を用いてフィットした結果を示す [2]．黒丸はこのフィットから得られた変形 LJ 系の臨界点の位置を表す．温度と密度の単位は、それぞれ、 $\epsilon/k_B$  と  $\sigma^{-3}$  である．

表 1.6 (1.108),(1.109)式を用いた共存密度のフィット結果 [2] . 変形 LJ 系のパラメータ  $\{C_i\}(i = 1, \dots, 5)$  として本研究のものを用いた結果を上段と中段, BG セットを用いた結果を下段に示す . 温度  $T$  と粒子数密度  $\rho$  の単位は, それぞれ,  $\epsilon/k_B$  と  $\sigma^{-3}$  である . 中段は定温 - 定積 Gibbs アンサンブル法で得られた共存密度のフィット結果である . 括弧内の数字は最終桁の誤差を表す .

$T_c$	$\rho_c$	$A$	$B$
1.0709(19)	0.3008(82)	0.276(37)	1.0811(64)
1.076(1)	0.3014(58)	0.281(32)	1.0778(37)
1.0773(13)	0.3098(35)	0.238(15)	1.0719(38)

### 1.4.3 有限サイズの効果

Broughton と Gilmer が決定した三重点の温度  $T_t = 0.611$  は、本研究で得られた  $T_t = 0.61$  と極めて良く一致していた。この理由を明らかにするために、有限サイズの効果について考察する。粒子数が異なる変形 LJ 系に対して得られた相転移点を図 1.12 に示す。粒子数  $N = 6912$  の系に対して得られた相転移点を丸、 $N = 256$  の系に対して得られたものを四角で示している。変形 LJ 系に含まれるパラメータは本研究の値を用いた。

一見すると、融解曲線は粒子数の増加に伴って高温側にシフトしているように見える。しかしながら、これはあきらかに直観に反する。周期境界条件を課したことによって生じる、系の見かけの安定性は、系が小さくなるほど増加するからである。この矛盾は、小さい系の圧力を過大評価しているために、より高温で融解すると考えることにより解決できる。即ち、系の有限性に対する力学的な安定性と熱的な安定性が混ざり、系の大きさが大きくなるにつれて平衡融点が低圧、低温側にシフトするのである。図 1.12 で言えば、系の大きさが大きくなると、平衡融点の位置は左下にシフトしていくのである。昇華点については、直観との矛盾がなく、系の大きさが大きくなると高温側にシフトしている。つまり、融解よりも昇華の方が力学的な応答が小さいということである。三重点付近の沸点については、顕著な有限サイズ効果は認められなかった。これは、三重点付近では有限サイズの影響が現れないためと考えられる。従って、Broughton と Gilmer が求めた三重点の温度と、本研究で得られたその一致は、上述のように三重点付近では有限サイズの影響が顕著に現れないためであると考えられる。

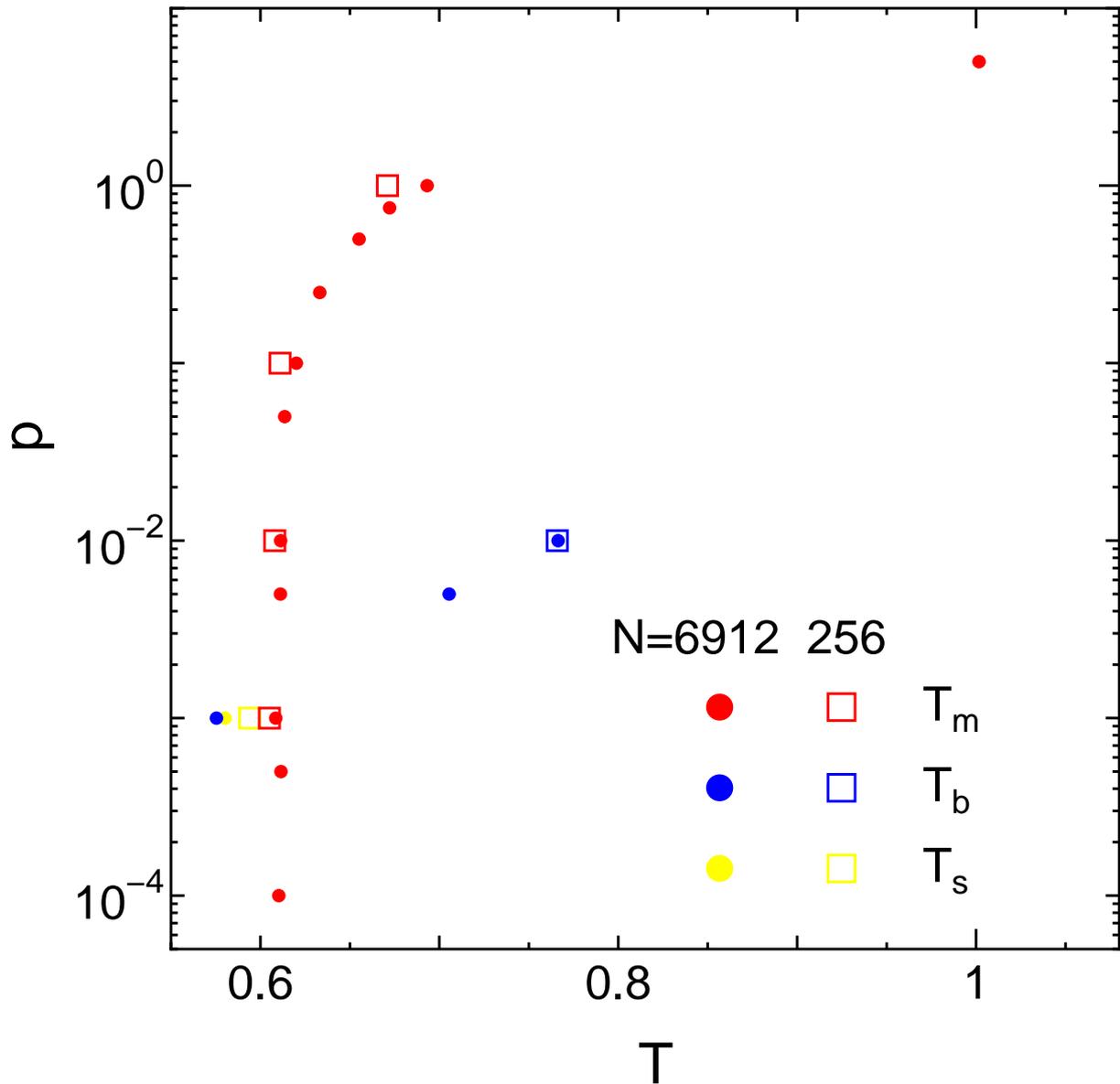


図 1.12 粒子数  $N = 6912$  の変形 LJ 系に対して得られた平衡融点 (赤), 平衡沸点 (青), 及び平衡昇華点 (黄) を丸で示す [2].  $N = 256$  の変形 LJ 系に対して得られたものを四角で示す. 温度  $T$  と圧力  $p$  の単位は, それぞれ,  $\epsilon/k_B$  と  $\epsilon/\sigma^3$  である. 二つの融解曲線は三重点近傍で交わっている.

#### 1.4.4 変形 LJ ポテンシャルの実用性

章で述べたように、LJ ポテンシャルは物性理論の幅広い分野に用いられる標準的なポテンシャル関数である。しかしながら、ポテンシャルの関数形はユニークであるにも拘らず、用いた引力ポテンシャルの切断距離  $r_c$  に依存している。特に、自由エネルギーと、それから導かれる熱力学量は  $r_c$  の値に大きく影響される。それ故に、ユニークな結果を得るために必要な  $r_c$  の値を決定する必要があると考えられる。Ahmed と Sadus[32]、Mastny と Pablo[46] の体系的な調査によってこの値を  $r_c = 6.5$  とすれば、切断していない純粋な LJ ポテンシャルを用いた結果に一致するという報告がなされている。しかしながら、ここで言う純粋な LJ ポテンシャルと言うのは、やはり有限の距離で引力ポテンシャルの切断がなされている。従って、真に純粋な LJ 系の性質を再現しているか否かは、拡張 Ewald 法を用いたシミュレーション [31] が必須となる。

このような引力ポテンシャルの切断に関する曖昧さを避けるために、本研究では初めから切断されたポテンシャル関数を採用した。これは、人為的な引力ポテンシャルの切断によって生じる誤差を極力抑えるためである。ここで言う誤差とは、LJ 系に対して行われている  $r_c$  以上の寄与の補正のことである。章で述べた、固相の熱力学的安定存在限界については、LJ 系に対する計算機シミュレーションを中心とした研究がなされており、LJ ポテンシャルは重要な役割を果たしている。融解のメカニズムによる僅かな過熱度を精密に評価することは、融解条件を精査する上で本質的である。この僅かな過熱度の精密評価には、切断による曖昧さが存在しない変形 LJ ポテンシャルを用いることがもっともらしいと考えられる。

## 1.5 結論

変形 LJ 系の広範囲 ( $0.0 \leq p \leq 5.0$ ) の相図を決定した。固 - 液, 固 - 気相境界線は  $\lambda$  積分による自由エネルギー評価に基づいて決定した。一方, 気 - 液相共存線については, 主に Gibbs アンサンブル法によって決定した。

これらの相境界線を図 1.13 に示す。三重点の位置 ( $T_t = 0.61$ ,  $p_t = 0.0018 \pm 0.0005$ ) と臨界点の位置 ( $T_c = 1.0709 \pm 0.0019$ ,  $p_c = 0.1228 \pm 0.0020$ ) を, それぞれ, 丸と四角で示している。また, アルゴンの相図も合わせて示している。

固 - 気相境界線の精度は, 固 - 液相境界線のそれには及ばない。最低次のベリアル展開を用いていることも 1 つの理由ではあるが, 長時間ステップを費しても気相の粒子数密度の精密な値が推定できなかったことが大きな原因である。定温 - 定積アンサンブルに変更する手法も試みたが, 圧力に付随する誤差の為に, 気 - 液相境界線の精度の改善には至らなかった。従って, 本研究では Clausius-Clapeyron 関係式で得られたものを変形 LJ 系の固 - 気共存線の位置と結論する。

有限サイズの効果は, 平衡融点に対して, 温度 - 圧力相図上の温度軸方向に沿ったシフトだけでなく, 圧力軸方向へのシフトも起こっていると考えられる。また, 三重点近傍で有限サイズの影響は顕著に現れないと考えられる。この為, 三重点付近の気 - 液相境界線の位置は妥当であると考えられる。本研究で用いた Gibbs アンサンブル法は, 臨界点近傍における揺らぎの影響を適切に考慮できていないため, 表 1.6 に示した臨界パラメータを改善する余地は十分にあると考えられる。

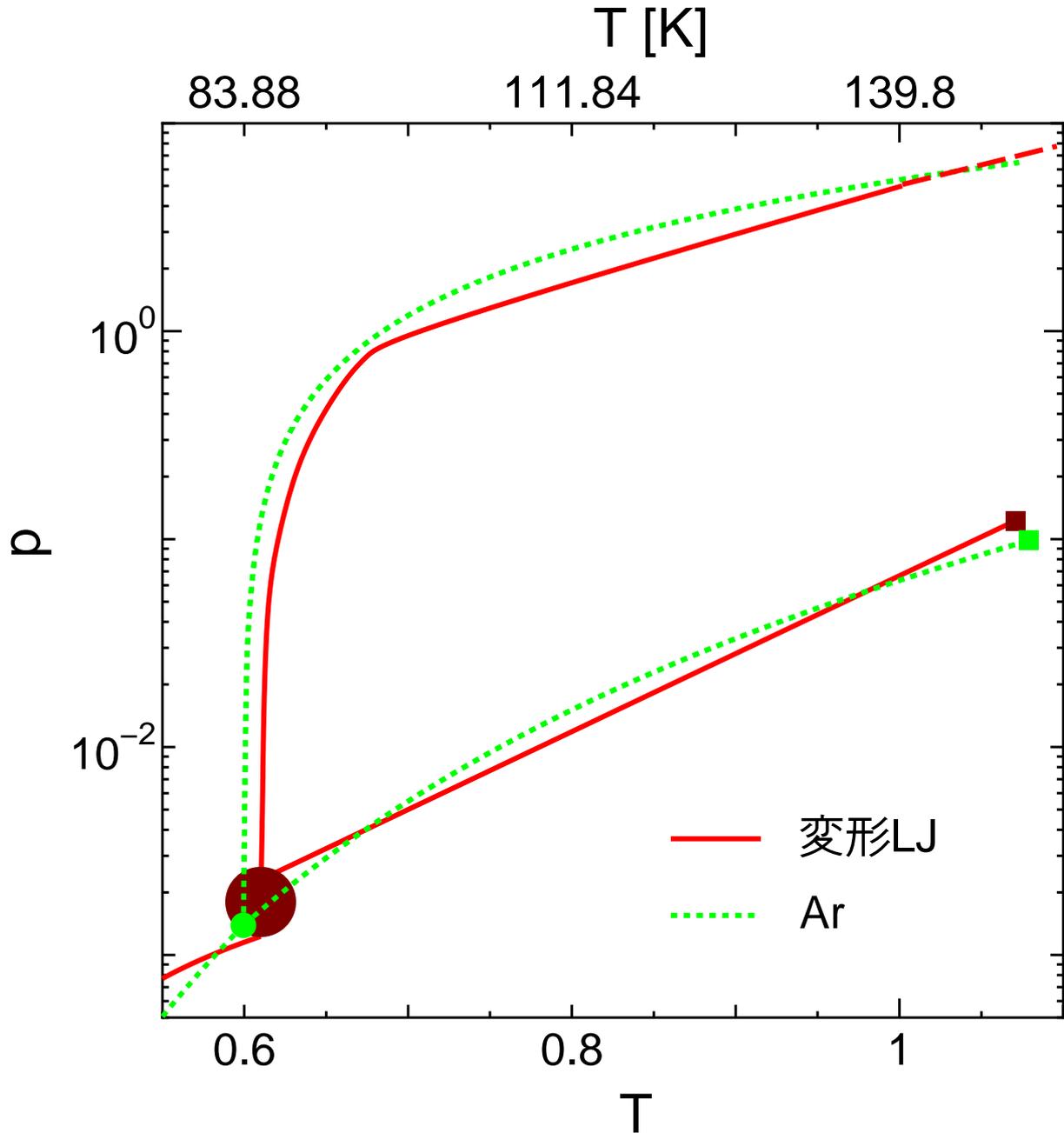


図 1.13 本研究で得られた変形 LJ 系の温度 - 圧力相図．三重点と臨界点の位置に関する誤差はシンボルサイズ程度である．三重点圧力に付随する誤差に伴って，三重点の位置を示すシンボルサイズが大きくなっている．比較のために，アルゴンの相図 [4, 5, 6] も合わせて示している．上の温度軸は下の温度軸の値に対応するケルビン単位の温度を表しており，温度の換算には表 2.4 のアルゴンに対する  $\epsilon$  値を用いた．温度と圧力の単位は，それぞれ， $\epsilon/k_B$  と  $\epsilon\sigma^{-3}$  である．



## 第 2 章

# 変形 LJ 系の状態方程式

### 2.1 序論

緒言で述べたように, LJ 系は物性理論における重要なモデルの 1 つであり, これまでに多くの計算機シミュレーションがなされてきた. 計算機シミュレーションによって得られた LJ 系の熱力学状態は, その状態方程式を用いて表現することができる. 流体領域における LJ 系 (LJ 流体) に対しては, これまでに多くの状態方程式が提案されてきた. これらは大別すると統計力学の理論に基づく半経験的なものと, 現象論的なものの 2 つに分けられる. これらを表 2.1 にまとめた.

Bokis と Donohue は粒子間相互作用が井戸型ポテンシャルで記述される流体の状態方程式を高温展開を用いて導出し, LJ 流体にそれを現象論的に適用した [65]. この状態方程式は第 2 ビリアル係数を正確に再現し, 圧力とポテンシャルエネルギーの精度は以下で述べる Johnson らの変形 Benedict–Webb–Rubin (mBWR) 状態方程式 [72] と同程度である. Kolafa と Nezbeda は剛体球流体を, 密度展開における第 0 次の項を担う基準系に選び, 半経験的な密度展開を用いて状態方程式を求めた [64]. Kolafa と Nezbeda

表 2.1 LJ 系に対する代表的な状態方程式の一覧表 .

研究	タイプ <sup>a</sup>	NP <sup>b</sup>
Kolafa and Nezbeda , 1994[64]	SE , 多項式 <sup>c</sup>	20
Bokis and Donohue , 1995[65]	SE , 多項式 <sup>d</sup>	12
Mecke <i>et al.</i> , 1996[66]	SE , 多項式 <sup>e</sup>	32
Grzybowski <i>et al.</i> , 2009[67]	SE , 多項式 <sup>f</sup>	1+1 関数
Parsafar <i>et al.</i> , 2009[68]	SE , 多項式 <sup>g</sup>	3 関数
Nicolas <i>et al.</i> , 1979[69]	E , mBWR <sup>h</sup>	33
Adachi <i>et al.</i> , 1988[70]	E , mBWR <sup>i</sup>	33
Miyano , 1993[71]	E , mBWR <sup>j</sup>	33
Johnson <i>et al.</i> , 1993[72]	E , mBWR <sup>k</sup>	33
Sun and Teja , 1996[73]	E , mBWR <sup>l</sup>	33
May and Mausbach , 2012[26]	E , mBWR <sup>m</sup>	33

<sup>a</sup>SE : 半経験的 , E : 現象論的 .

<sup>b</sup>NP : パラメータの数 .

<sup>c</sup> 半経験的密度展開 .

<sup>d</sup> 高温展開 .

<sup>e</sup>van der Waals 型の状態方程式 .

<sup>f</sup> 文献 [74] の状態方程式を基にしたもの .

<sup>g</sup> 有効最近接ポテンシャル .

<sup>h</sup> 臨界点温度が高い .

<sup>i</sup> フィットに圧力のデータのみを使用 .

<sup>j</sup>mBWR 状態方程式をさらに変形 .

<sup>k</sup> 最も信頼性の高い LJ 流体の mBWR 状態方程式 .

<sup>l</sup> 低温領域 ( $T/T_c < 0.65$ ) への拡張 .  $T_c$  は臨界点の温度 .

<sup>m</sup> 高精度のシミュレーションデータの解析 .

の状態方程式は Johnson らの mBWR 状態方程式のパフォーマンスと比較して , 特にエネルギーの精度

を改善した . Mecke らによって提案された van der Waals 型の状態方程式は Kolafa と Nezbeda の状態

方程式と比較して , シミュレーションデータ ( 圧力 , ポテンシャルエネルギー ) の再現性を標準偏差でお

よそ 30% 改善した [66] . Grzybowski らは LJ ポテンシャルの斥力部分の指数と , 熱力学的スケーリング

則の関係性を確立することを試みた [67] . 彼らの言う熱力学的スケーリング則とは , 統計力学で現れる普

遍性に関するものではなく，ガラス形成液体に対する全ての緩和データは，物質によってユニークに決まるパラメータを含む，ある関数で表せるというものである．彼らはいくつかのガラス形成液体の圧力 - 粒子数密度 - 温度のデータを状態方程式を用いて回帰分析し，状態方程式からスケーリング指数の評価を行った．状態方程式から得られたスケーリング指数は熱力学的スケーリング則から得られたそれと異なっており，熱力学的スケーリング則に対する理論的基礎の必要性を提示した．Parsafar らはポテンシャルエネルギーを温度に依存するパラメータを含む，平均的な最近接粒子間距離の関数として表現した．ポテンシャルエネルギーの関数形を LJ ポテンシャルのそれと似た形で表現し，状態方程式を導出した [68]．得られた状態方程式は幅広い物質に対して化学結合の種類や熱力学状態の如何に関わらず成立する．

一方，現象論的な状態方程式については，Nicolas らによって LJ 流体の熱力学的性質を記述するために mBWR 状態方程式が用いられた [69]．mBWR 状態方程式の関数形は，

$$\begin{aligned}
p(\rho, T; \{x_i\}, \gamma) = & \rho T + \rho^2 \left( x_1 T + x_2 T^{\frac{1}{2}} + x_3 + x_4 T^{-1} + x_5 T^{-2} \right) + \rho^3 \left( x_6 T + x_7 + x_8 T^{-1} + x_9 T^{-2} \right) \\
& + \rho^4 \left( x_{10} T + x_{11} + x_{12} T^{-1} \right) + \rho^5 \left( x_{13} \right) + \rho^6 \left( x_{14} T^{-1} + x_{15} T^{-2} \right) + \rho^7 \left( x_{16} T^{-1} \right) \\
& + \rho^8 \left( x_{17} T^{-1} + x_{18} T^{-2} \right) + \rho^9 \left( x_{19} T^{-2} \right) \\
& + e^{-\gamma \rho^2} \left[ \rho^3 \left( x_{20} T^{-2} + x_{21} T^{-3} \right) + \rho^5 \left( x_{22} T^{-2} + x_{23} T^{-4} \right) + \rho^7 \left( x_{24} T^{-2} + x_{25} T^{-3} \right) \right. \\
& + \rho^9 \left( x_{26} T^{-2} + x_{27} T^{-4} \right) + \rho^{11} \left( x_{28} T^{-2} + x_{29} T^{-3} \right) \\
& \left. + \rho^{13} \left( x_{30} T^{-2} + x_{31} T^{-3} + x_{32} T^{-4} \right) \right] \quad (2.1)
\end{aligned}$$

で与えられる [15]．ここで， $T$  のべき乗の係数である  $\{x_i\} (i = 1, \dots, 32)$  は線形パラメータと呼ばれ， $\gamma$

は非線形パラメータと呼ばれる。この状態方程式は Jacobsen と Stewart が窒素に対して、温度  $T$ 、圧力  $p$ 、粒子数密度  $\rho$  のデータを回帰分析するのに用いた [15]。温度が 2000 K まで、圧力が 10 Mbar までの範囲のデータを用いて、状態方程式に含まれる 33 個のパラメータを決定した。

Johnson らの先駆的研究 [72] に続いて、Sun と Teja [73]、May と Mausbach [26] が LJ 流体に対する mBWR 状態方程式を求めた。Sun と Teja は 5 次までのビリアル展開を用いて、Johnson らの mBWR 状態方程式を  $T/T_c \leq 0.65$  の低温領域に拡張した。May と Mausbach は、粒子数  $N = 4000$  の LJ 系に対する MD シミュレーションで得られた、圧力とポテンシャルエネルギーを用いて mBWR 状態方程式を決定した。これらの状態方程式は実在流体への応用 [73] や LJ 系の Widom 線の調査 [26] などに用いられている。Widom 線とは、温度 - 圧力面上で相関長が極大になる温度 - 圧力条件を表す線のことである。

1 章で変形 LJ 系の基本的な熱力学的性質である、相図の決定を行った。この章では、得られた相図を基に、流体領域における変形 LJ 系（変形 LJ 流体）の熱力学的性質を mBWR 状態方程式を用いて表すことを試みる [7]。変形 LJ 系は、まだ一般的に用いられるモデルではないため、変形 LJ 流体の熱力学的性質を良く記述する状態方程式を求めることは重要な意義がある。

## 2.2 方法

### 2.2.1 mBWR 状態方程式

#### パラメータの回帰方法

適切な mBWR 状態方程式を求める方法は、可能な限り広範囲の流体領域における変形 LJ 系の熱力学状態を再現するようにパラメータを決定することである。本研究では、以下の手順 (a) ~ (d) に従ってパ

ラメータを決定した .

(a) 10 個のパラメータ  $x_1 \sim x_8$ ,  $(x_9 + x_{20})$ , 及び  $x_{21}$  を第 2 , 第 3 ビリアル係数の温度依存性にフィット

トするように決定する . 第 2 , 第 3 ビリアル係数はそれぞれ (2.1) 式より ,

$$B_2(T) = x_1 + x_2 T^{-\frac{1}{2}} + x_3 T^{-1} + x_4 T^{-2} + x_5 T^{-3}, \quad (2.2)$$

$$B_3(T) = x_6 + x_7 T^{-1} + x_8 T^{-2} + (x_9 + x_{20}) T^{-3} + x_{21} T^{-4} \quad (2.3)$$

となる . この時点では  $(x_9 + x_{20})$  は 1 つのパラメータとして取り扱う . ここで , フィットするために

(2.2) 式と (2.3) 式の左辺を ,

$$B_2(T) = -2\pi \int_0^{2.5} dr r^2 f(r), \quad (2.4)$$

$$B_3(T) = -\frac{8\pi^2}{3} \int_0^{2.5} dr_1 r_1 f(r_1) \int_0^{2.5} dr_2 r_2 f(r_2) \int_{|r_1-r_2|}^{|r_1+r_2|} du u f(u) \quad (2.5)$$

からそれぞれ求めた [49] . 温度範囲は  $0.70 \leq T \leq 20$  で , 温度間隔 0.01 毎に数値積分によって  $B_2(T)$  と

$B_3(T)$  を計算した .  $f(r)$  は Mayer 関数であり , 変形 LJ 系に対しては ,

$$f(r) = \exp\left(-\frac{\phi_m(r)}{T}\right) - 1 \quad (2.6)$$

で与えられる . このように , 10 個のパラメータは  $\gamma$  の値とは無関係に  $B_2(T)$  と  $B_3(T)$  からのみ決定で

きる .

(b) 非線形パラメータ  $\gamma$  の初期値は文献 [69, 70, 71, 72, 73, 26] と同様に 1 とする . 文献 [69, 70, 71, 72,

73, 26] では LJ 系に対する mBWR 状態方程式が求められたが, 変形 LJ ポテンシャルと LJ ポテンシャルの類似性から, 変形 LJ 系についても同様の値を用いることは妥当であると考えられる.

(c) 残りのパラメータは 2.2.2 節で述べる定温 - 定積アンサンブルの MD シミュレーションから得られる圧力とエネルギーにフィットするように決定した. 即ち, シミュレーションによって圧力と単位粒子あたりのポテンシャルエネルギー  $u$  を計算し, (2.1) 式と次の (2.7) 式の右边を評価することでパラメータを決定した.

$$\begin{aligned}
u(\rho, T; \{x_i\}, \gamma) = & \rho \left( \frac{x_2}{2} T^{\frac{1}{2}} + x_3 + 2x_4 T^{-1} + 3x_5 T^{-2} \right) + \frac{\rho^2}{2} (x_7 + 2x_8 T^{-1} + 3x_9 T^{-2}) + \frac{\rho^3}{3} (x_{11} + 2x_{12} T^{-1}) \\
& + \frac{\rho^4}{4} (x_{13}) + \frac{\rho^5}{5} (2x_{14} T^{-1} + 3x_{15} T^{-2}) + \frac{\rho^6}{6} (2x_{16} T^{-1}) + \frac{\rho^7}{7} (2x_{17} T^{-1} + 3x_{18} T^{-2}) \\
& + \frac{\rho^8}{8} (3x_{19} T^{-2}) + G_1 (3x_{20} T^{-2} + 4x_{21} T^{-3}) + G_2 (3x_{22} T^{-2} + 5x_{23} T^{-4}) \\
& + G_3 (3x_{24} T^{-2} + 4x_{25} T^{-3}) + G_4 (3x_{26} T^{-2} + 5x_{27} T^{-4}) + G_5 (3x_{28} T^{-2} + 4x_{29} T^{-3}) \\
& + G_6 (3x_{30} T^{-2} + 4x_{31} T^{-3} + 5x_{32} T^{-4}). \tag{2.7}
\end{aligned}$$

ここで,  $G_i$  は,

$$G_1 = \frac{1}{2\gamma} \left( 1 - e^{-\gamma\rho^2} \right), \tag{2.8}$$

$$G_i = \frac{1}{2\gamma} \left( 2(i-1)G_{i-1} - \rho^{2(i-1)} e^{-\gamma\rho^2} \right) \quad (i \geq 2) \tag{2.9}$$

によって定義される．パラメータは次式で定義される損失関数  $\chi^2$  が最小になるように決定した．

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^{N_{\text{data}}} \left[ \left( \frac{p_{\text{sim}}^{(i)} - p(\rho^{(i)}, T^{(i)}; \{x_j\}, \gamma)}{\delta_p^i} \right)^2 + \left( \frac{u_{\text{sim}}^{(i)} - u(\rho^{(i)}, T^{(i)}; \{x_j\}, \gamma)}{\delta_u^i} \right)^2 \right]. \quad (2.10)$$

ここで、 $T^{(i)}$  と  $\rho^{(i)}$  は  $i$  番目測定点での温度と密度を表し、 $p_{\text{sim}}^{(i)}$  と  $u_{\text{sim}}^{(i)}$  はその測定点におけるシミュレーションで得られた圧力と単位粒子当たりのポテンシャルエネルギーを表す． $\delta_p^{(i)}$  と  $\delta_u^{(i)}$  は、(2.1) 式と (2.7) 式で評価される圧力と内部エネルギーの許容誤差であり、シミュレーションから求める．それらの値にはシミュレーションで評価した標準偏差を用いた．実際のパラメータ空間の探索には Microsoft Excel のソルバー機能を用いた．ソルバー機能の精度については、上述のビリアル係数に対するパラメータ回帰を準 Newton 法 [75] を用いて行い、結果を比較した．その結果、パラメータの値が少なくとも 6 桁までは保証できていることを確認した．

(d) 異なる  $\gamma$  に対して (c) を繰り返し、 $\chi^2$  が最小となる  $\gamma$  と、その時の線形パラメータの値を決定する．

上述の手順は文献 [69, 70, 71, 72, 73, 26] のそれと基本的に同じであるが、全てのパラメータを一度に決定していない点が決定的に異なる．第 2, 第 3 ビリアル係数に含まれる 10 個のパラメータを初めに決定した．ステップ (a) で決定したこれらのパラメータは以降のステップでは固定した．また、臨界点の位置に関する拘束条件を課さず、その代わりに第 3 ビリアル係数の温度依存性をパラメータの決定に用いた．変形 LJ 系に対しては正確な臨界点位置が知られていないが、第 3 ビリアル係数については任意の温度で高精度の値が計算できるためである．

## シミュレーション

本研究では粒子数  $N = 6912$  の系に対する定温 - 定積 MD 法を実行した。運動方程式は Runge-Kutta-Gill 法 [51] を用いて数値積分した。数値積分における時間刻みは 0.001 とした。初期時刻において、粒子は面心立法格子点に配置し、系に周期境界条件を課した。

最初に、温度  $T = 0.10$ 、密度  $\rho = 1.00$  のシミュレーションを行った。定積条件で温度間隔  $\Delta T = 0.10$  で昇温し、融解させた。融解は  $T = 1.70$  で起こった。融解は、ポテンシャルエネルギーの不連続な変化によって判定した。10000 時間ステップで平衡化させ、続く 10000 時間捨ステップで  $\rho = 1.00$ 、 $T = 1.70$  における流体の熱力学量の計算をした。平衡状態における粒子配置は記録しておき、次の熱力学条件における初期値とした。昇温、降温、膨張、及び圧縮をおこなって、 $0.001 \leq \rho \leq 1.15$ 、 $0.70 \leq T \leq 20$  の範囲における変形 LJ 系の流体の熱力学状態を得た。各測定点において、平衡化に 5000 ~ 10000 時間ステップ、熱力学量の計算に 5000 ~ 10000 時間ステップ費した。平衡化の確認はポテンシャルエネルギーの時間変化を観測することで行った。 $T \geq 1.00$  の温度領域においては、5000 時間ステップ以内で平衡状態に達していた。 $T \leq 1.00$ 、 $\rho \leq 0.05$  の低温、低密度領域においては最大 30% 程度のポテンシャルエネルギーの揺らぎが観測された。このため、この気相領域については、他の流体領域に比べて熱力学状態量の計算精度が低いと考えられる。

## 2.2.2 シミュレーション

## 定温 - 定積 MD 法

2.2.1 節の手順 (c) で述べたように, mBWR 状態方程式に含まれるパラメータは定温 - 定積アンサンブルを MD 法によって発生させ, 得られた圧力と単位粒子当たりのポテンシャルエネルギーにフィットするように決定した.

## Newton の運動方程式

$$\dot{\vec{p}}_i = \vec{f}_{mi} \quad (2.11)$$

を解くと粒子数  $N$ , 体積  $V$ , 及び全エネルギー  $E$  が一定の系をシミュレートできる. 右辺の力は (1.43) 式で与えられる. 本研究では, 1.2.4 節で述べた速度スケールリング法を用いて, 温度を時間的に一定に保ち, 粒子数  $N$ , 体積  $V$ , 温度  $T$  が一定の系をシミュレートした.

系の圧力はビリアル方程式 [30]

$$p = \frac{1}{3V} \left\langle \sum_i \vec{r}_i^2 + \sum_{i<j} \vec{r}_{ij} \cdot \vec{f}_{mij} \right\rangle_{N,V,T} \quad (2.12)$$

を用いて評価した.  $\langle \cdots \rangle_{N,V,T}$  は,  $N, V, T$  が一定のカノニカル集団での統計平均を表す.  $\vec{f}_{mij}$  は (1.44) 式で与えられる.

定温条件は, このように速度スケールリング法によって達成したが, いくつかの熱力学条件においては, Gauss 熱浴 [9] を用いて定温 - 定積アンサンブルを発生させ, 速度スケールリング法の結果と比較した.

Gauss 熱浴とは Newton の運動方程式に対して，運動エネルギーが時間的に一定になるような拘束条件を課し，温度を時間的に一定に保つ方法である．温度  $T$  の系をシミュレートする場合，運動エネルギーについての拘束は，

$$n_K = \sum_i \frac{1}{2} \vec{p}_i^2 - \frac{3}{2} NT = 0 \quad (2.13)$$

である．この拘束条件を満たすような摩擦力を Newton の運動方程式に加えると，解くべき運動方程式は，

$$\dot{\vec{p}}_i = \vec{f}_{mi} - \eta \vec{p}_i, \quad (2.14)$$

$$\eta = \frac{\sum_i \vec{p}_i \cdot \vec{f}_{mi}}{\sum_i \vec{p}_i^2} \quad (2.15)$$

となる．この方程式を解くことにより，粒子数  $N$ ，体積  $V$ ，温度  $T$  が一定の系をシミュレートできる．

## 2.3 結果

(2.4), (2.5) 式から計算した第 2, 第 3 ビリアル係数を図 2.1 に示す (破線)．これらの曲線を (2.2), (2.3) 式を用いて最小自乗フィットした結果も示している (実線)．10 個のパラメータの内， $x_1, \dots, x_8, x_{21}$  の 9 個が決定した．これらを表 2.2 にまとめた．パラメータに付随する誤差は，ビリアル係数を最小自乗フィットした際に得られる，各パラメータの許容範囲を表している．このように決定した 10 個のパラメータは，温度範囲  $0.70 \leq T \leq 20$  において，ビリアル係数の温度依存性を良く再現している．

残りのパラメータは 2.2.1 節の手順 (b) から (d) に従って決定した。図 2.2 に定温 - 定積 MD 法によって圧力と単位粒子当たりのポテンシャルエネルギーを推定した熱力学条件を示す。図 2.2 の気 - 液共存線は 1.4.2 節で決定したものである。固 - 液共存線については、1.3.1 節で求めた平衡融点における粒子数密度を 2 次式で最小自乗フィットしたものである。2.2.2 節で述べたように、いくつかの熱力学条件では Gauss 熱浴を用いてシミュレーションを行った。表 2.3 に示すように、両者で大きな違いは認められなかった。

得られた圧力の粒子数密度依存性は van der Waals のループを示しており、気 - 液共存領域が確認できた。気 - 液共存領域に含まれるシミュレーションデータはパラメータ回帰の際に除いた。

図 2.3 に示すように  $\gamma$  を 1 から 8 まで変化させ、(2.10) 式で定義される損失関数  $\chi^2$  が最小になるようにパラメータの組を決定した。 $\chi^2$  が最小になる  $\gamma$  は  $\gamma = 3.2254235$  であった。この  $\gamma$  での、最終的に決定したパラメータを表 2.2 にまとめた。パラメータに付随する誤差は、ベリアル係数によって決定したパラメータのそれと異なり、 $\gamma = 3.23$  としたときの回帰結果と最適値の差として求めた。パラメータの最適値において、単位自由度当たりの損失関数  $\chi^2/N_f$  は、34.7 であった。ここで、 $N_f$  は自由度であり本研究では 655 である。Johnson らの結果 [72] では、 $\chi^2/N_f = 37.2$  であり、本研究で得られた結果はこれよりも小さい。また、Johnson らの状態方程式は温度範囲  $0.70 \leq T \leq 6.0$  で求めたものであり、本研究の温度範囲の半分以下である。これらの理由から、本研究で行った mBWR 状態方程式のパラメータ回帰のパフォーマンスは、Johnson らのそれを上回っていると考えられる。

次に、mBWR 状態方程式がシミュレーションの結果をどの程度再現しているか評価する。図 2.4 は、シミュレーションで得られた圧力、及びポテンシャルエネルギーと、mBWR 状態方程式から得られるそ

れらとの相対差を表している。  $p_{\text{sim}}$  と  $u_{\text{sim}}$  はシミュレーションから得られた圧力と単位粒子当たりのポテンシャルエネルギーを表し、  $p_{\text{cal}}$  と  $u_{\text{cal}}$  は mBWR 状態方程式から得られた対応する量を表す。圧力については  $T = 0.75$ ,  $\rho = 0.76$ , 及び  $T = 0.95$ ,  $\rho = 0.60$  の 2 点を除いて、全体的に良く再現できている。これらの点では、van der Waals ループのために、  $p_{\text{cal}}$  が 0 近傍の値となり、大きな相対差となっている。ポテンシャルエネルギーについては、推察されるように、温度が高くなるとシミュレーション結果からの逸脱は大きくなる。ポテンシャルエネルギーの逸脱の単調な増加は、mBWR 状態方程式が変形 LJ 流体の熱力学状態をある上限温度、粒子数密度を越えて記述することができないことを示している。しかしながら、差が最も大きくなる  $\rho = 1.0$ ,  $T = 20$  において、圧力は  $p = 90.9$  であり、相対誤差は 2.5% である。この圧力はアルゴンに対しては約 3.8GPa である。上述のように、mBWR 状態方程式が成立する上限温度、密度の存在が示唆されるが、本研究で得られた mBWR 状態方程式は変形 LJ 流体の広範囲 ( $0.70 \leq T \leq 20$ ,  $0.001 \leq \rho \leq 1.15$ ) の熱力学状態を記述していると考えられる。

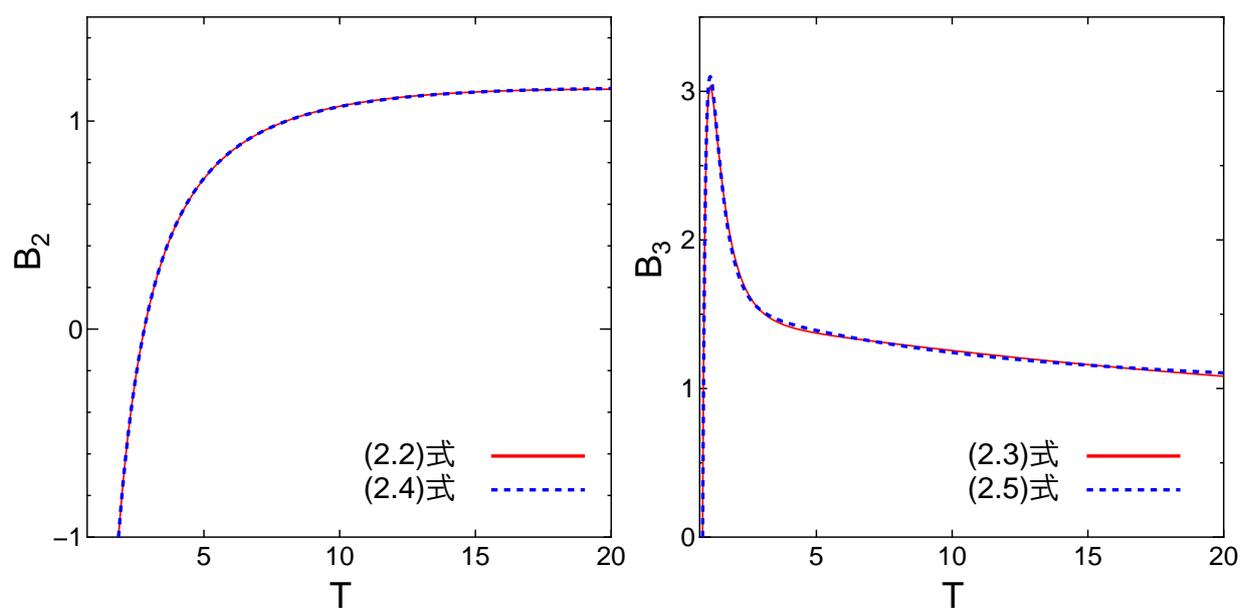


図 2.1 第 2, 第 3 ビリアル係数 ( $B_2$  と  $B_3$ ) の温度依存性 [7]. 破線 (青) が (2.4), (2.5) 式の数値積分結果であり, 実線 (赤) が (2.2), (2.3) 式によるフィット結果を表す. 第 2, 第 3 ビリアル係数, 及び温度の単位は, それぞれ,  $\sigma^3$ ,  $\sigma^6$ , 及び  $\epsilon/k_B$  である.

表 2.2 mBWR 状態方程式((2.1)式)に含まれるパラメータの値 [7] .  $\gamma$  の最適値は  $\gamma = 3.2254235$  . 括弧内の数値は最終桁の誤差を表す . 角括弧内の数値 Gibbs アンサンブル法によって求めた臨界点の位置を拘束条件として付加した場合のパラメータの値を表す .

$i$	$x_i$	$i$	$x_i$
1	0.8269(8)	17	157.5(1) [155.24]
2	3.187(5)	18	-1625.7(7) [-159.2]
3	-7.684(9)	19	1059.3(9) [186.3]
4	0.409(9)	20	-6053(4) [-2443]
5	-0.900(3)	21	-18.71(5)
6	0.898(2)	22	-19399(2)[-7896]
7	5.00(2)	23	40.44(1) [40.61]
8	-18.85(9)	24	-27840(10) [-10998]
9	6088(4) [2478]	25	-142.5(2) [-143.2]
10	0.44549(8) [0.44959]	26	-27140(30) [-10417]
11	0.354(2) [0.4583]	27	-215.1(1) [-217.68]
12	-13.17(2) [-12.60]	28	-13370(20) [-5814]
13	20.324(3) [20.162]	29	989(1) [995.3]
14	148.4(2) [143.4]	30	-9170(30) [-2487]
15	-1343.4(8) [-887.0]	31	-2457(3) [-2509]
16	-328.2(3) [-321.2]	32	632.4(6) [647.7]
		$\gamma$	3.2254235 [3.263023]

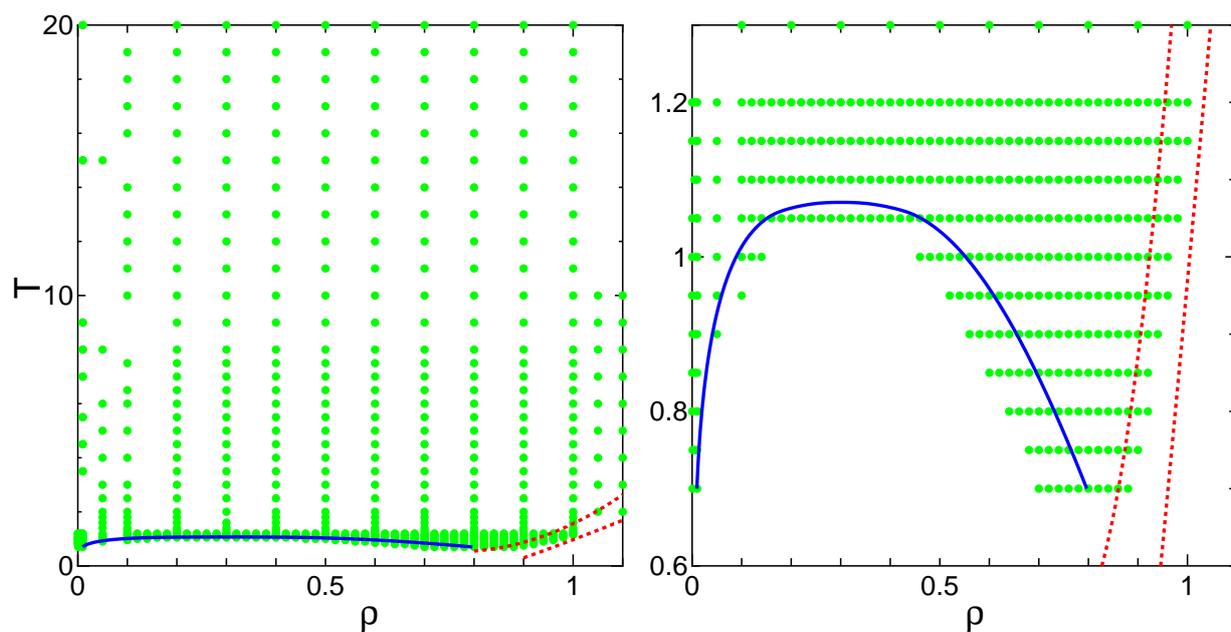


図 2.2 定温 - 定積 MD 法で圧力と単位粒子当たりのポテンシャルエネルギーを測定した熱力学条件を丸 (緑) で示す [7] . 右の図に低温領域の拡大図を示す . 実線 (青) は 1.4.2 節で求めた気 - 液共存線であり , 点線 (赤) は固 - 液共存線である . 固 - 液共存線は 1.3.1 節で求めた平衡融点における固相と液相の粒子数密度を , それぞれ 2 次式で最小自乗フィットしたものである . 温度  $T$  と粒子数密度  $\rho$  の単位は , それぞれ ,  $\epsilon/k_B$  と  $\sigma^{-3}$  である .

表 2.3 定温 - 定積 MD 法によって得られた, 粒子数密度  $\rho$ , 温度  $T$  における圧力  $p$  と単位粒子当たりのポテンシャルエネルギー  $u$  [7]. 図 2.2 に示した測定点の内の一部を示している. 上段が速度スケーリング法 [8], 下段が Gauss 熱浴 [9] による結果を示す.  $\rho, T, p$ , 及び  $u$  の単位は, それぞれ,  $\sigma^{-3}, \epsilon/k_B, \epsilon/\sigma^3, \epsilon$  である.

<i>rho</i>	<i>T</i>	<i>p</i>	<i>u</i>
0.700	0.700	-0.47(3)	-4.374(5)
		-0.47	-4.383
0.700	0.800	-0.15(3)	-4.291(7)
		-0.14	-4.287
1.00	2.00	16.3(1)	-3.98(2)
		16.3	-3.98
0.800	2.00	5.97(7)	-3.90(2)
		5.97	-3.90
1.00	6.00	38.0(3)	-0.32(6)
		38.0	-0.32
0.800	6.00	18.7(1)	-1.58(4)
		18.7	-1.58
0.800	20.0	51.4(4)	4.1(1)
		51.5	4.2
0.600	20.0	27.7(3)	1.8(1)
		27.7	1.8
0.400	20.0	13.6(1)	0.65(8)
		13.5	0.62
0.200	20.0	5.12(5)	0.11(6)
		5.12	0.11

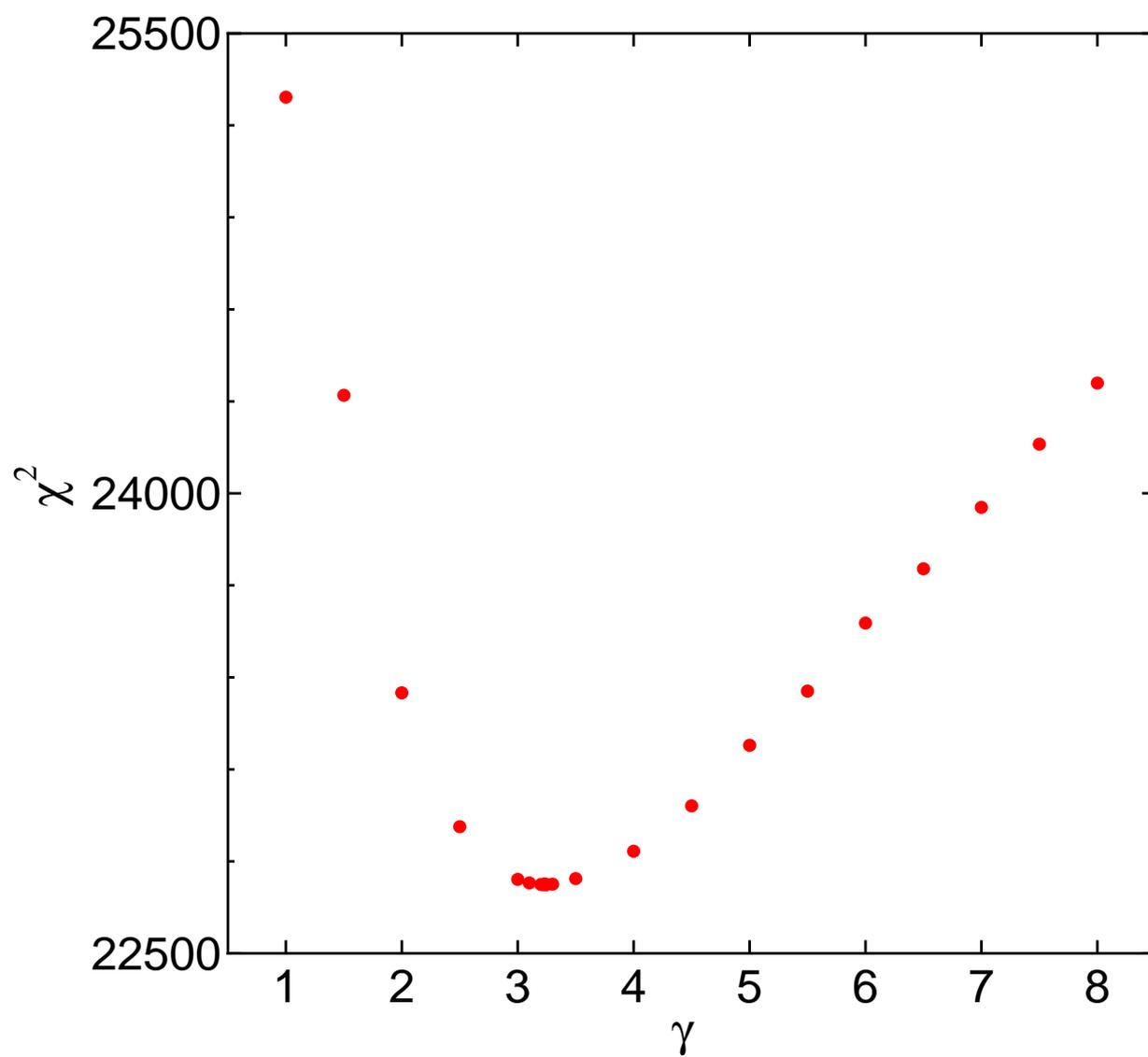


図 2.3  $\gamma$  の変化に対する、(2.10) 式で定義される損失関数  $\chi^2$  の変化 [7].

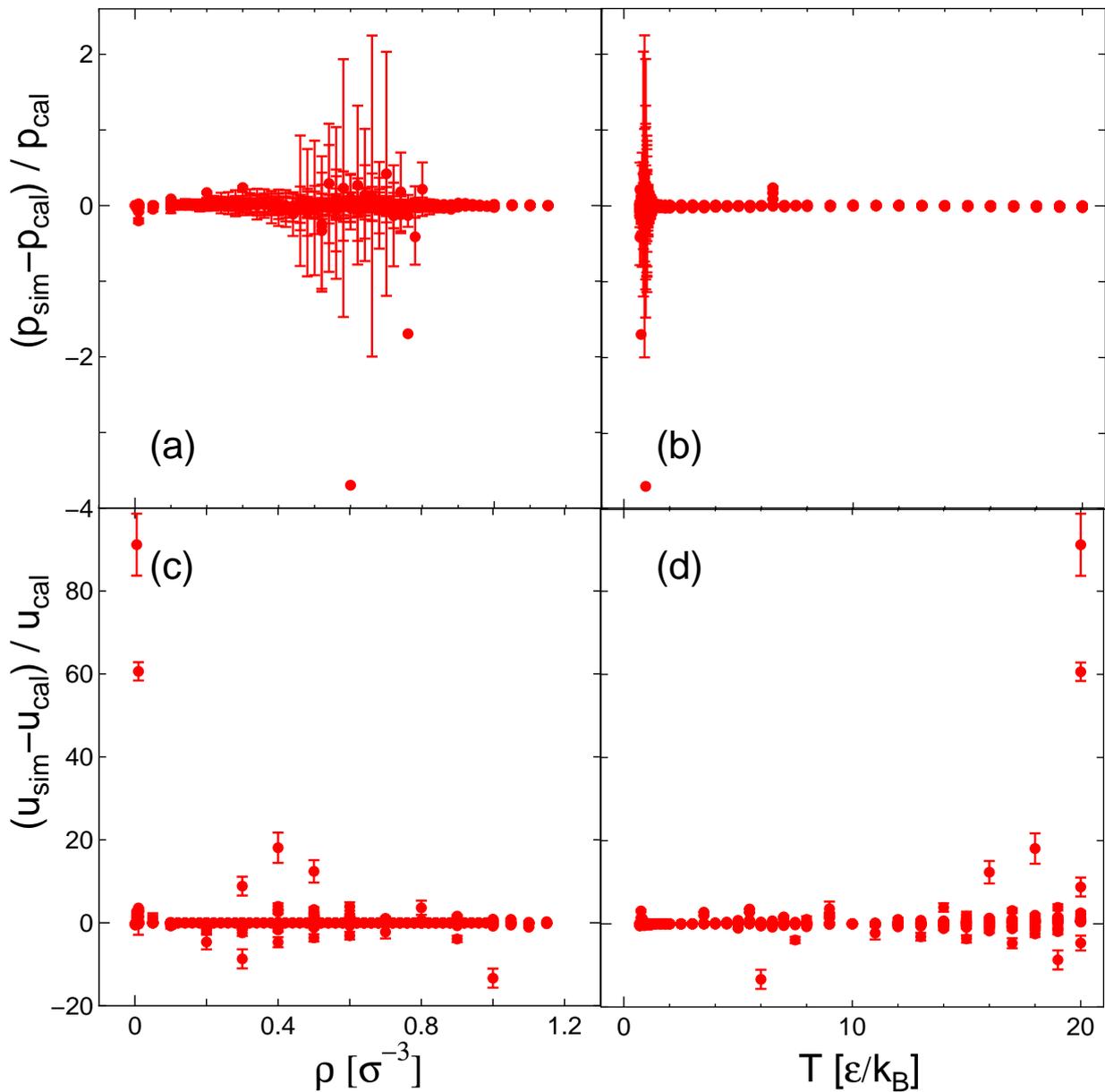


図 2.4 シミュレーションで得られた圧力  $p$  と mBWR 状態方程式から得られたその相対差 ((a) と (b)), 及びシミュレーションで得られた単位粒子当たりのポテンシャルエネルギー  $u$  と mBWR 状態方程式から得られたその差 ((c) と (d)) [7]. 温度と密度に対する変化は縦で揃えている. (a) と (b) において,  $T = 0.75$ ,  $\rho = 0.76$ , 及び  $T = 0.95$ ,  $\rho = 0.60$  における誤差の大きさ (4.44, 及び 21.4) は表示していない. これらの状態においては,  $p_{\text{cal}}$  が 0 付近であるために大きな相対差となっている. 内部エネルギー  $u$ , 圧力  $p$ , 温度  $T$ , 及び粒子数密度  $\rho$  の単位は, それぞれ,  $\epsilon$ ,  $\epsilon/\sigma^3$ ,  $\epsilon/k_B$ ,  $\sigma^{-3}$  である.

## 2.4 考察

### 2.4.1 気 - 液共存線及び臨界点

LJ 流体に対する mBWR 状態方程式は、臨界点以下でも成立することがわかっている。これは、mBWR 状態方程式から得られる気 - 液共存線が LJ 系のそれをよく再現できていることから示される。この再現性の良さの理由の一つとして、mBWR 状態方程式に含まれるパラメータに対して、既知の臨界点を与えるような拘束を課していることが考えられる。変形 LJ ポテンシャルと LJ ポテンシャルの類似性を考えると、Gibbs アンサンブル法によって得られた変形 LJ 系の気 - 液共存線を本研究で得られた mBWR 状態方程式から再現することができると期待できる。

気 - 液共存線を得るために、気相と液相の Gibbs の自由エネルギーを評価する。単位粒子当たりの Helmholtz の自由エネルギーは、

$$f(\rho, T; \{x_i\}, \gamma) - f_{\text{id}}(\rho, T) = \int_0^\rho d\rho' \frac{p(\rho', T; \{x_i\}, \gamma) - p_{\text{id}}(\rho', T)}{\rho'^2} \quad (2.16)$$

から得られる。ここで、 $f_{\text{id}}$  と  $p_{\text{id}}$  は理想気体の Helmholtz の自由エネルギーと圧力を、それぞれ表す。単位粒子当たりの Gibbs の自由エネルギーは、Legendre 変換をすることにより、

$$g(\rho, T; \{x_i\}, \gamma) = f(\rho, T; \{x_i\}, \gamma) + \frac{p(\rho, T; \{x_i\}, \gamma)}{\rho} \quad (2.17)$$

と得られる．気相と液相の相平衡は次の条件が満たされるときに達成される．

$$g(\rho_l, T; \{x_i\}, \gamma) = g(\rho_g, T; \{x_i\}, \gamma), \quad (2.18)$$

$$p(\rho_l, T; \{x_i\}, \gamma) = p(\rho_g, T; \{x_i\}, \gamma). \quad (2.19)$$

ここで， $\rho_l$  と  $\rho_g$  は相平衡状態における液相と気相の粒子数密度を、それぞれ表す．臨界点の密度  $\rho_c$  と温度  $T_c$  は次の条件式から決定した．

$$\left. \frac{\partial p(\rho, T; \{x_i\}, \gamma)}{\partial \rho} \right|_{\rho_c, T_c} = \left. \frac{\partial^2 p(\rho, T; \{x_i\}, \gamma)}{\partial \rho^2} \right|_{\rho_c, T_c} = 0. \quad (2.20)$$

与えられた温度  $T$  における  $\rho_l$  と  $\rho_g$  は (2.18) と (2.19) 式を解くことによって求めた．得られた気 - 液共存線を図 2.5 に示す．Gibbs アンサンブル法によって得られた気 - 液共存線も合わせて示している．

$\rho_c$  と  $T_c$  は (2.20) 式より， $\rho_c = 0.2880$ ， $T_c = 1.085$  と得られた．Gibbs アンサンブル法で得られた結果は  $\rho_c = 0.3008$ ， $T_c = 1.0709$  であり，臨界点の密度と温度の差はそれぞれ 4.5% と 1.3% である．mBWR 状態方程式のパラメータの回帰には，臨界点の位置に関する情報は用いなかったことを考えると，この差は許容できる．mBWR 状態方程式から得られた気 - 液共存線は，Gibbs アンサンブル法で得られたものよりも，特に高密度側で，高温側に僅かにシフトしているが，全体的な一致は良いと言える．このことから，本研究で得られた mBWR 状態方程式は，臨界点以下の領域においても変形 LJ 流体の熱力学的性質の評価が可能であると結論できる．

臨界点の位置，及び気 - 液共存線が Gibbs アンサンブル法の結果と異なっている理由としては，シミュ

レーションによって得られたデータの曖昧さも考えられるが、臨界点の位置に関する拘束を課していないことが大きな原因であると考えられる。Gibbs アンサンブル法で得られた臨界点の位置を拘束条件として課してパラメータの回帰を行い、気 - 液共存線を求めた結果を図 2.5 中に丸印で示した。気 - 液共存線は全体的に低温側にシフトしており、臨界点付近の再現性が向上している。臨界点の位置を拘束条件として課して得られたパラメータを表 2.2 にまとめた。これらのパラメータに付随する誤差は評価していない。従って、臨界点以下の低温領域においても、変形 LJ 流体の熱力学的性質を高精度に記述するような mBWR 状態方程式を得るためには、変形 LJ 系の臨界点の正確な位置を求める必要がある。

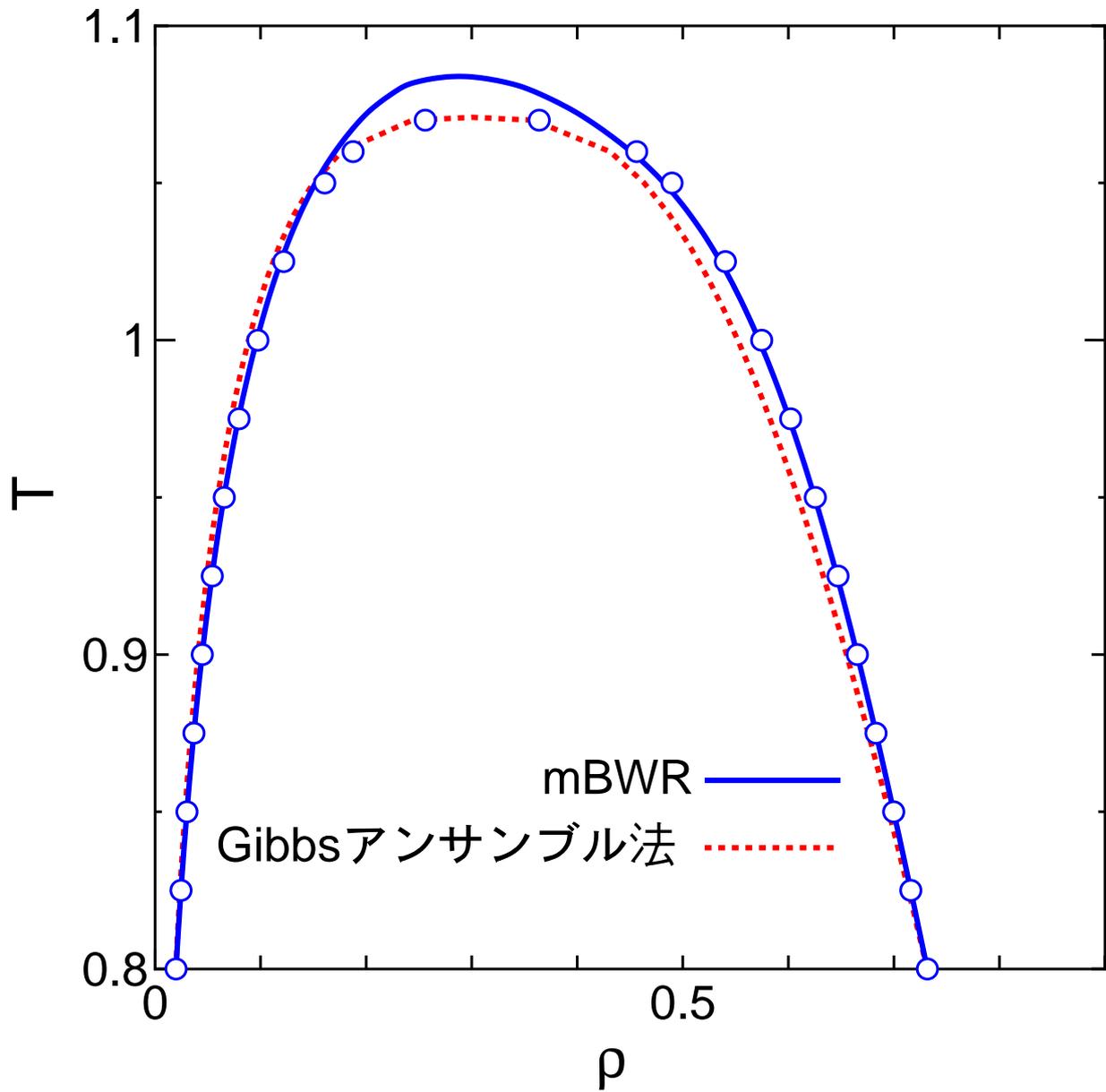


図 2.5 mBWR 状態方程式から得られた気 - 液共存線 (実線: 青色) と Gibbs アンサンブル法によって得られた気液共存線 (点線: 赤) の比較 [7]. Gibbs アンサンブル法で得られた臨界点の位置 ( $\rho_c = 0.3008$ ,  $T_c = 1.0709$ ) を拘束条件として課した mBWR 状態方程式から得られた共存密度を丸で示す. 温度  $T$  と粒子数密度  $\rho$  の単位は, それぞれ,  $\epsilon/k_B$  と  $\sigma^{-3}$  である.

### 2.4.2 状態方程式の信頼性

本研究で得られた変形 LJ 流体に対する mBWR 状態方程式の信頼性を、これまでに報告されている mBWR 状態方程式と比較することによって議論する。後者は LJ 系に対するものであるが、次の 2 つの理由から定性的な比較は可能である。(1) 変形 LJ ポテンシャル関数は LJ ポテンシャル関数を基に作られた関数であり、 $r = 2.5$  のところでポテンシャルの値が滑らかに 0 になるように僅かに変形している点が LJ ポテンシャルと異なる。(2) mBWR 状態方程式のパラメータの回帰方法は文献 [69, 70, 71, 72, 73, 26] において LJ 流体に対して行った方法と基本的に同じである。33 個のパラメータの大部分は、MD シミュレーションによって発生させた広範囲の熱力学状態にフィットするように決定した。

しかしながら、本研究で行ったパラメータの回帰方法は文献 [69, 70, 71, 72, 73, 26] と次の点が決定的に異なる。パラメータに対する拘束条件として、臨界点の位置ではなく第 3 ビリアル係数の温度依存性を用いた点である。これは、流体領域においてビリアル係数の再現性は極めて重要であると考えたためである。また、ビリアル係数の温度依存性は臨界点の位置という点の情報よりも多くの情報を持っていると考えたためである。変形 LJ 系に対しては、第 3 ビリアル係数の高精度の値が得られることがこの背景にある。単一の状態方程式を用いて、気 - 液共存領域以下の流体の熱力学状態も再現するというのは不自然であると考え、パラメータには臨界点の位置に関する拘束条件は課さなかった。即ち、状態方程式の成立範囲を意図的に拡張することを避けた。それ故、2.4.1 節で示した気 - 液共存線の再現性は、mBWR 状態方程式の有する能力の高さを示していることがわかる。

一方, LJ 流体に対する mBWR 状態方程式に含まれるパラメータの回帰方法は, 臨界等温線が臨界点を通るようにしている. 気 - 液共存線の再現性は, この意味で自然な結果であるといえる. また, 第2ビリアル係数を再現するようにパラメータを決定している. しかしながら, 第3ビリアル係数については全く考慮されていない. ビリアル係数の再現性を検証するために, 文献 [69, 70, 71, 72, 73, 26] の mBWR 状態方程式から,  $B_2$  と  $B_3$  を (2.2), (2.3) 式を用いて計算した. これらを LJ 系に対する  $B_2$  と  $B_3$  の数値積分の結果と比較した. LJ 系に対する  $B_2, B_3$  はそれぞれ,

$$B_2(T) = -2\pi \int_0^\infty dr r^2 f_{LJ}(r), \quad (2.21)$$

$$B_3(T) = -\frac{8\pi^2}{3} \int_0^\infty dr_1 r_1 f_{LJ}(r_1) \int_0^\infty dr_2 r_2 f_{LJ}(r_2) \int_{|r_1-r_2|}^{|r_1+r_2|} du u f_{LJ}(u) \quad (2.22)$$

で与えられる [49]. ここで,  $f_{LJ}(r)$  は Mayer 関数であり  $f_{LJ}(r) = \exp\left(-\frac{\phi_{LJ}(r)}{T} - 1\right)$  である. 数値積分では積分の上限は 20 とし, ビリアル係数は少なくとも 6 桁の精度で得られた. 結果を図 2.6 に示す.  $B_2$  の温度依存性については, パラメータの回帰の際に用いているので, どの状態方程式もよく再現できている. しかしながら, Johnson ら [72] と Sun と Teja [73] のものを除いて, 状態方程式から得られる  $B_3$  は低温領域で定性的に数値積分の結果と異なる振る舞いを示している.  $B_2$  と  $B_3$  の温度依存性の再現性を重要視すると, Johnson ら [72] の状態方程式だけが許容できる.

本研究では, 非線形パラメータ  $\gamma$  の最適化を, パラメータ空間を探索することによって行った. 文献 [69, 70, 71, 72, 73, 26] の中では Nicolas ら [69] だけが  $\gamma$  値の決定を行い,  $\gamma = 3$  を見出した. 他の研究者は  $\gamma$  値の再吟味は行わず, Nicolas らが見出した  $\gamma = 3$  を採用している. 従って, LJ 系に対する mBWR 状態方程式については,  $\gamma$  の最適値の探索と上述の  $B_2$  と  $B_3$  を再現性改善を行う必要がある

と考えられる。

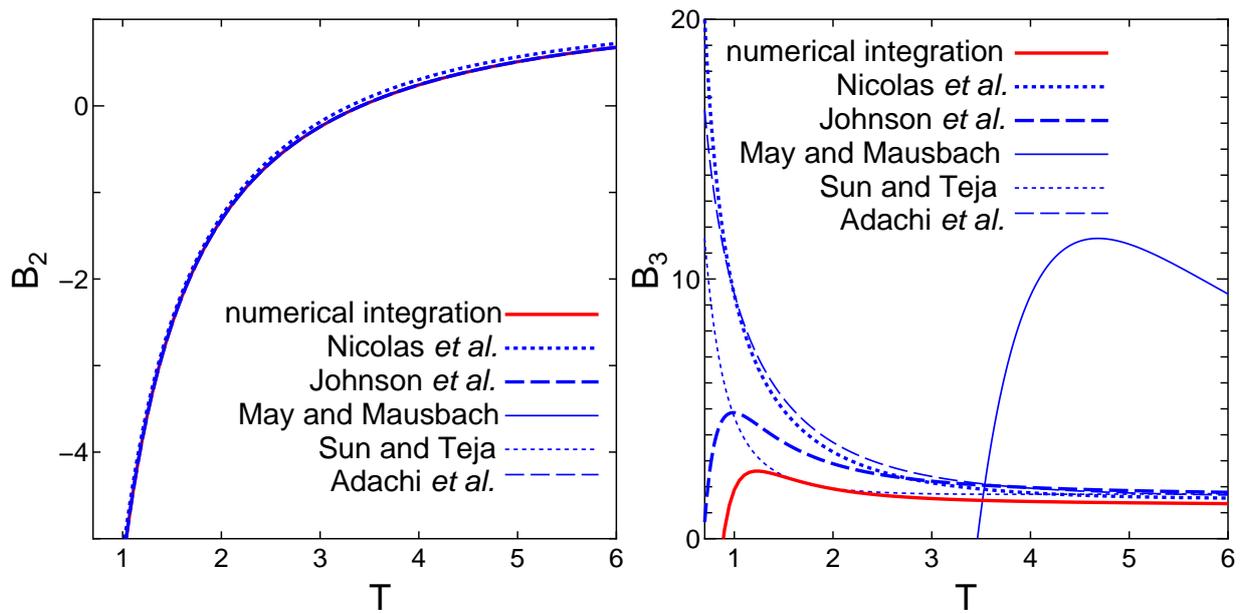


図 2.6 LJ 系に対するビリアル係数の温度依存性 [7]. 数値積分の結果を赤線, 図中に示した研究者が決定した mBWR 状態方程式から求めたものを青線で示す. 第 2 ビリアル係数  $B_2$ , 第 3 ビリアル係数  $B_3$ , 及び温度  $T$  の単位は, それぞれ,  $\sigma^3$ ,  $\sigma^6$ ,  $\epsilon/k_B$  である.

### 2.4.3 実在流体への適用

本研究で求めた mBWR 状態方程式の大きな特徴は、その成立範囲の広さである。この成立範囲において、3 次までのビリアル係数の再現性を保証している。変形 LJ ポテンシャルの大部分は、実質、LJ ポテンシャルそれ自身であるから、LJ ポテンシャルで記述できる実在流体の熱力学的性質を、変形 LJ ポテンシャルでも同様に記述できると考えられる。

本研究で得られた mBWR 状態方程式の適用性を調査する実例として、不活性ガスへの適用を試みた。このために、変形 LJ ポテンシャルのパラメータである、 $\epsilon$  と  $\sigma$  を適用する流体に対して決定した。これらのパラメータは次式で定義される  $\chi_{\text{exp}}^2$  が最小になるように決定した。

$$\chi_{\text{exp}}^2 = \sum_{i=1}^{N_{\text{exp}}} (p_{i,\text{cal}} - p_{i,\text{exp}})^2. \quad (2.23)$$

このパラメータの探索には Microsoft Excel を用いた。各流体に対して得られている、臨界点の温度  $T_c$  以上のいくつかの等温線上の圧力を、パラメータを決定するためのデータとして用いた。 $N_{\text{exp}}$  は用いた実験データの数を表す。これらのデータにそれぞれ番号をつけ、 $i$  番目の圧力を  $p_{i,\text{exp}}$ 、その熱力学条件での mBWR 状態方程式から得られる圧力を  $p_{i,\text{cal}}$  とする。

得られた  $\epsilon$  と  $\sigma$  を表 2.4 にまとめた。実験データと mBWR 状態方程式から得られる圧力差の標準偏差も合わせて示している。標準偏差の大きさから判断すると、調査した流体の熱力学状態を非常によく再現していると結論できる。

アルゴンの等温線と mBWR 状態方程式の等温線の比較を図 2.7 に示す。温度  $T_c$  と  $2T_c$  の間のいくつか

かの等温線を表している．温度が 153 K から 307 K，圧力は 21MPa までの範囲でアルゴンの熱力学状態をよく再現していることがわかる．図 2.7 には，2 次（点線）と 3 次（破線）のビリアル方程式による結果も示している． $n$  次のビリアル方程式は，

$$\frac{p}{\rho T} = 1 + \sum_{k=2}^n B_k \rho^{k-1} \quad (2.24)$$

で与えられる [49]．第 3 ビリアル係数まで考慮すると，第 2 ビリアル係数までを考慮した場合に比べて，高密度領域まで再現できていることが見て取れる．従って，第 3 ビリアル係数を考慮することは，流体の熱力学状態の再現性に大きく寄与すると結論できる．表 2.4 に示した他の流体に対する適用性についても， $\epsilon$  と  $\sigma$  を用いて図の縦軸と横軸をスケールすることにより推察できる．

状態方程式が適用できる下限温度については，図 2.5 に示したように臨界点の温度以下においても適用可能であることが期待される．実際，図 2.8 に示すように，状態方程式から得られた気 - 液共存線はアルゴンの気 - 液共存線をよく再現している．図 2.5 から推察されるように，臨界点の位置に関する拘束を課すことにより再現性が向上すると考えられる．

本研究で得られた mBWR 状態方程式は，不活性ガスへ適用することが可能であった．このことから，これらの物質の混合物の熱力学状態も記述できることが示唆される．このような調査を行うことにより，状態方程式の実在流体への適用性が広がることが期待される．

表 2.4 (1.1) 式で与えられる変形 LJ ポテンシャルのパラメータ  $\epsilon$  と  $\sigma$  の値 [7] . 表中の物質に対する温度 - 圧力 - 密度のデータを , (2.1) 式で与えられる mBWR 状態方程式にフィットすることにより決定した . 実験値は文献 [5] に示されているものを使用した .

物質	$\epsilon/k_B$ [K]	$\sigma$ [Å]	標準偏差
Ar	139.8	3.389	0.031
Ne	41.49	2.795	0.076
Kr	195.5	3.620	0.045
Xe	269.2	3.943	0.024

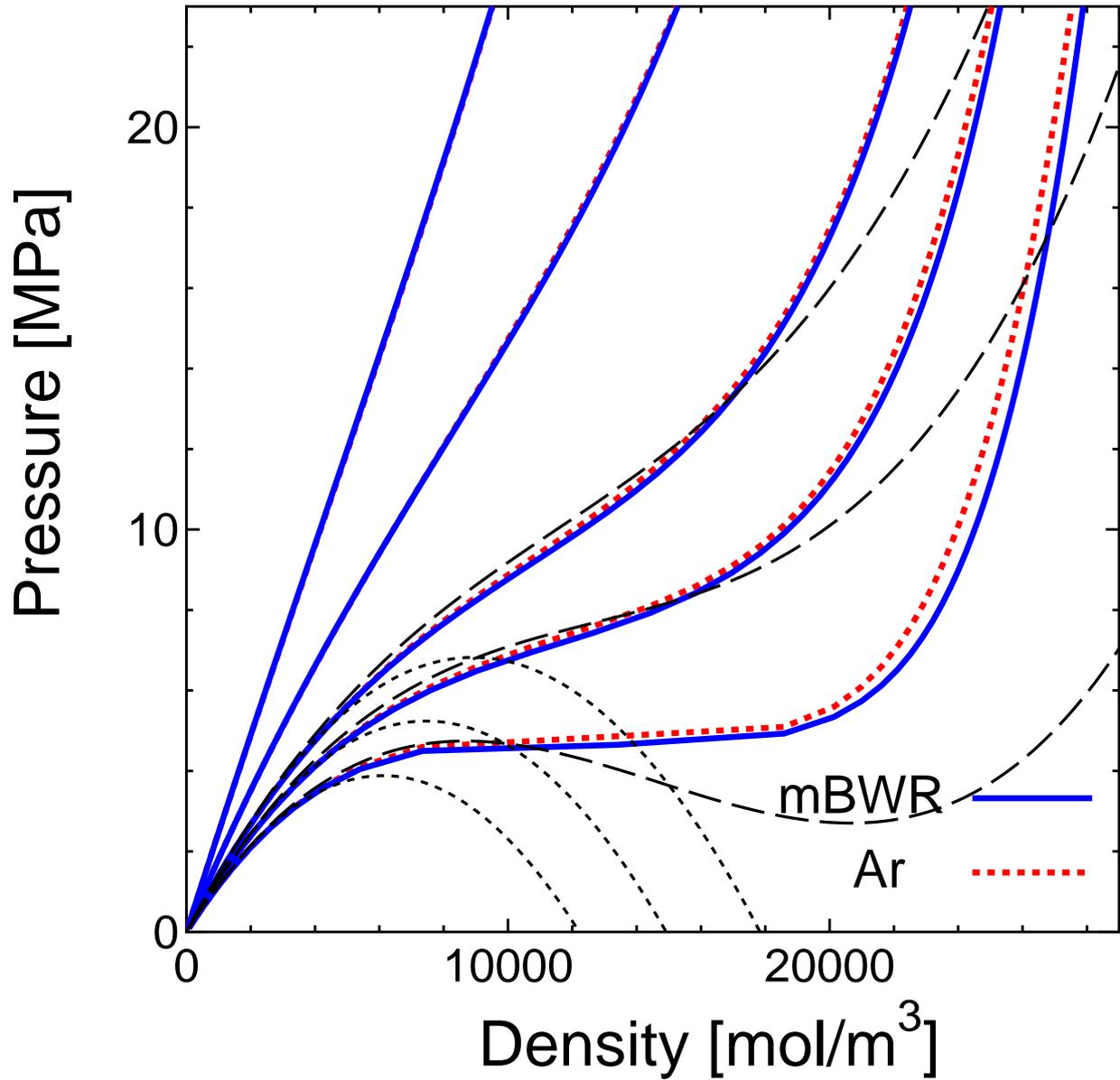


図 2.7 アルゴンに対する圧力の密度依存性 [7] . 下から順に  $T = 153 \text{ K}$  ,  $169 \text{ K}$  ,  $184 \text{ K}$  ,  $230 \text{ K}$  , 及び  $307 \text{ K}$  の等温線を表す . 実線 ( 青 ) が mBWR 状態方程式からの見積り , 点線 ( 赤 ) が文献 [5] に示されているアルゴンの実験値を表す . 点線は 2 次のビリアル方程式 , 破線は 3 次のビリアル方程式による見積りである .

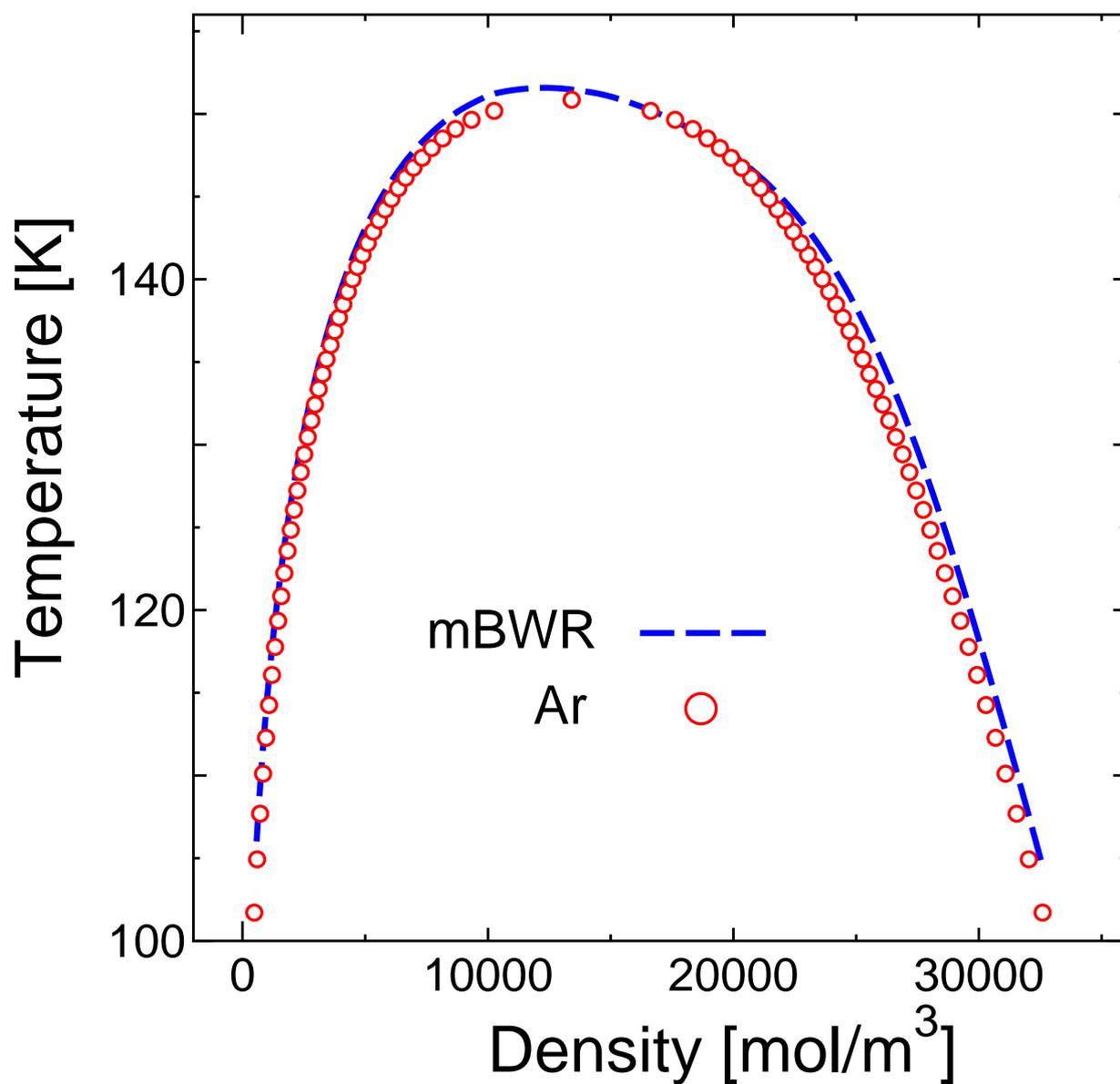


図 2.8 アルゴンの気 - 液共存線 (丸 : 赤) と本研究で得られた mBWR 状態方程式から得られる気 - 液共存線 (破線 : 青) の比較 [7]. 実験値は文献 [5] に示されているものを使用した.

## 2.5 結論

変形 LJ 流体の粒子数密度と温度が、それぞれ、 $0.001 \leq \rho \leq 1.15$ ,  $0.70 \leq T \leq 20$  の範囲の熱力学状態を良く記述する mBWR 状態方程式を確立した。mBWR 状態方程式に含まれる 32 個の線形パラメータは、第 2 ビリアル係数だけでなく、第 3 ビリアル係数の温度依存性を再現するように決定した。これまでに mBWR 状態方程式のパラメータ回帰では第 3 ビリアル係数の温度依存性は考慮されていなかった。筆者が知る限り、第 3 ビリアル係数を考慮に入れたのは本研究が初めてである。この考えに至った背景には、変形 LJ ポテンシャル関数は有限の距離までのポテンシャル関数であり、第 3 ビリアル係数が高精度に計算できるという事実が挙げられる。高次のビリアル係数の再現性が、状態方程式の妥当性を臨界点温度以下の低温領域に拡張していると考えられる。

線形パラメータの大部分と非線形パラメータを決定するために、 $0.70 \leq T \leq 20$ ,  $0.001 \leq \rho \leq 1.15$  の範囲で MD シミュレーションを行い、圧力と単位粒子当たりのポテンシャルエネルギーを計算した。この温度範囲は文献 [72] の約 2 倍である。変形 LJ 流体に対する適切な  $\gamma$  値が知られていないので、 $\gamma$  値を変化させながら損失関数が最小となるパラメータの組を探索した。文献 [69, 70, 71, 72, 73, 26] と異なり、臨界点の位置に関する拘束条件は課さなかった。しかしながら、Gibbs アンサンブル法によって得られた気 - 液共存線を良く再現し、臨界点の位置も良く合っていた。臨界点の位置を拘束条件として付け加えると、再現性は改善された。従って、より高精度の状態方程式を得るためには、変形 LJ 系の臨界点の正確な位置を求める必要性があると考えられる。

その熱力学状態が LJ ポテンシャルで良く記述される物質については、変形 LJ ポテンシャルでも同様

に記述できた。しかしながら，本研究で得られた mBWR 状態方程式は，その成立範囲が文献 [72] の約 2 倍であり，広範囲の熱力学条件で実在流体に対して適用できると考えられる。実際，アルゴンに対しては，少なくとも 307 K まで適用可能であった。この適用性の広さは，mBWR 状態方程式に含まれる 33 個のパラメータを，極めて広範囲の流体領域で得られた 677 個のシミュレーションデータから決定したことを反映していると考えられる。本研究で得られた mBWR 状態方程式は，表 2.4 に示した物質の混合系に対しても同様に成立することが期待される。



## 結言

本論文では、その粒子間相互作用が変形 LJ ポテンシャルで与えられる、変形 LJ 系の相図と状態方程式に関する研究を報告した。変形 LJ ポテンシャル関数は LJ ポテンシャル関数を基に作られており、 $r = 2.5$  のところでポテンシャルが滑らかに 0 になるように僅かに変形した点が LJ ポテンシャル関数との違いである。変形 LJ ポテンシャルは引力ポテンシャルが本質的に重要な役割を果たす熱力学の問題を議論するために考案された。有限の距離までしか引力ポテンシャルが存在しないために、引力ポテンシャルの切断による曖昧さが回避できる。これにより、冒頭で述べた過熱度の僅かな差を定量的に議論することが可能になる。また、比較的短距離の  $r_c = 2.5$  までの相互作用であるから、計算コストが少なく、ガラス形成液体のような長時間のシミュレーションが必要な系に対しても適用できることが期待される。

変形 LJ 系は引力ポテンシャルの切断による曖昧さが回避できるモデルであるが、その熱力学的性質については十分な研究がなされていない。そこで、1 章では基本的な性質である、相図の決定を行った。固 - 液、固 - 気相境界線については、自由エネルギー評価に基づいて決定した。気 - 液相境界線については、大部分を Gibbs アンサンブル法によって決定した。特に、平衡融点については、緒言で述べた過熱度の僅かな差を議論するには十分な精度で得られた。融解のメカニズム解明のために、基準系として変形

LJ 系が採用されることを期待する。

2 章では、1 章で得られた相図を基にして、変形 LJ 系の流体領域における状態方程式を確立した。変形 LJ ポテンシャルと LJ ポテンシャルの類似性から、LJ 系に対する知見を生かすことが可能である。LJ 系に対しては、これまでに様々な状態方程式が提案されてきたが、本研究では柔軟性と汎用性を兼ね備えた mBWR 状態方程式を変形 LJ 系に適用した。得られた状態方程式は極めて広範囲の流体領域 ( $0.70 \leq T \leq 20, 0.001 \leq \rho \leq 1.15$ ) で成立することがわかった。状態方程式から得られた気 - 液共存線は、Gibbs アンサンブル法の結果と良く一致した。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。同様に、混合物系に対しても適用可能であると考えられる。このような調査を行うことによって、状態方程式の適用性が広がることが期待される。

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。変形 LJ 系を基準系と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。固 - 気、気 - 液相境界線については改善の余地があるが、固 - 液相境界線は十分な精度で決定できている。このため、本研究で求めた範囲であれば、平衡融点の再計算の必要は無いと言える。本研究が、今後の融解のメカニズムに関する研究の発展に寄与しうると信じている。

## 参考文献

- [1] 東京天文台. 理科年表, p. 405. 丸善, 東京, Japan, 2013.
- [2] Y. Asano and K. Fuchizaki. Phase diagram of the modified Lennard-Jones system. *The Journal of Chemical Physics*, Vol. 137, No. 17, p. 174502, 2012.
- [3] K. Fuchizaki and Y. Asano. Sublimation of the modified Lennard-Jones system. *Journal of the Physical Society of Japan*, Vol. 82, No. 3, p. 033001, 2013.
- [4] W. H. Hardy, R. K. Crawford, and W. B. Daniels. Experimental determination of the P-T melting curve of argon. *The Journal of Chemical Physics*, Vol. 54, No. 3, pp. 1005–1010, 1971.
- [5] Nist chemistry webbook. <http://webbook.nist.gov/chemistry/>, 2011.
- [6] A.G.M. Ferreira and L.Q. Lobo. The sublimation of argon, krypton, and xenon. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, Vol. 40, No. 12, pp. 1621 – 1626, 2008.
- [7] Y. Asano and K. Fuchizaki. Modified Benedict–Webb–Rubin equation of state for the modified Lennard-Jones fluid. submitted to *Journal of the Physical Society of Japan*.
- [8] L. V. Woodcock. Isothermal molecular dynamics calculations for liquid salts. *Chemical Physics*

- Letters*, Vol. 10, No. 3, pp. 257 – 261, 1971.
- [9] D. J. Evans, W. G. Hoover, B. H. Failor, B. Moran, and A. J. C. Ladd. Nonequilibrium molecular dynamics via Gauss's principle of least constraint. *Phys. Rev. A*, Vol. 28, pp. 1016–1021, Aug 1983.
- [10] Z. H. Jin, P. Gumbsch, K. Lu, and E. Ma. Melting mechanisms at the limit of superheating. *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 87, p. 055703, Jul 2001.
- [11] K. Lu and Y. Li. Homogeneous nucleation catastrophe as a kinetic stability limit for superheated crystal. *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 80, pp. 4474–4477, May 1998.
- [12] J. Q. Broughton and G. H. Gilmer. Molecular dynamics investigation of the crystal-fluid interface. I. bulk properties. *The Journal of Chemical Physics*, Vol. 79, No. 10, pp. 5095–5104, 1983.
- [13] M. de Koning, A. Antonelli, and S. Yip. Optimized free-energy evaluation using a single reversible-scaling simulation. *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 83, pp. 3973–3977, Nov 1999.
- [14] A. Z. Panagiotopoulos. Direct determination of phase coexistence properties of fluids by Monte Carlo simulation in a new ensemble. *Molecular Physics*, Vol. 61, No. 4, pp. 813–826, 1987.
- [15] R. T. Jacobsen and R. B. Stewart. Thermodynamic properties of nitrogen including liquid and vapor phases from 63 K to 2000 K with pressures to 10,000 bar. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, Vol. 2, No. 4, pp. 757–922, 1973.
- [16] H. E. Stanley. 相転移と臨界現象. 東京図書, 東京, Japan, 1987. 翻訳: 松野 孝一郎.

- 
- [17] K. G. Wilson and J. Kogut. The renormalization group and the  $\epsilon$  expansion. *Physics Reports*, Vol. 12, No. 2, pp. 75 – 199, 1974.
- [18] J. G. Dash. History of the search for continuous melting. *Rev. Mod. Phys.*, Vol. 71, pp. 1737–1743, Oct 1999.
- [19] F. A. Lindemann. Über die Berechnung molekularer Eigenfrequenzen. *Phys. Z.*, Vol. 11, pp. 609–612, 1910.
- [20] M. Born. Thermodynamics of crystals and melting. *The Journal of Chemical Physics*, Vol. 7, No. 8, pp. 591–603, 1939.
- [21] H. J. Fecht and W. L. Johnson. Entropy and enthalpy catastrophe as a stability limit for crystalline material. *Nature(London)*, Vol. 334, pp. 50–51, 1988.
- [22] J. L. Tallon. A hierarchy of catastrophes as a succession of stability limits for the crystalline state. *Nature(London)*, Vol. 342, pp. 658–660, 1989.
- [23] J.-P. Hansen and I.R. McDonald. *Theory of Simple Liquids*, p. 6. Elsevier Science, 1990.
- [24] A. Michels, H. Wijker, and H. Wijker. Isotherms of argon between 0 °C and 150 °C and pressures up to 2900 atmospheres. *Physica*, Vol. 15, No. 7, pp. 627 – 633, 1949.
- [25] J.-P. Hansen and L. Verlet. Phase transitions of the Lennard-Jones system. *Phys. Rev.*, Vol. 184, pp. 151–161, Aug 1969.
- [26] H.-O. May and P. Mausbach. Riemannian geometry study of vapor-liquid phase equilibria and supercritical behavior of the Lennard-Jones fluid. *Phys. Rev. E*, Vol. 85, p. 031201, Mar 2012.

- [27] R. W. Zwanzig. High-temperature equation of state by a perturbation method. I. nonpolar gases. *The Journal of Chemical Physics*, Vol. 22, No. 8, pp. 1420–1426, 1954.
- [28] J. A. Barker and D. Henderson. Perturbation theory and equation of state for fluids. II. a successful theory of liquids. *The Journal of Chemical Physics*, Vol. 47, No. 11, pp. 4714–4721, 1967.
- [29] J. D. Weeks, D. Chandler, and H. C. Andersen. Role of repulsive forces in determining the equilibrium structure of simple liquids. *The Journal of Chemical Physics*, Vol. 54, No. 12, pp. 5237–5247, 1971.
- [30] L. Verlet. Computer "experiments" on classical fluids. I. Thermodynamical properties of Lennard-Jones molecules. *Phys. Rev.*, Vol. 159, pp. 98–103, Jul 1967.
- [31] K. Fuchizaki. Application of the generalized Ewald method to a molecular system. *Journal of the Physical Society of Japan*, Vol. 79, No. 2, p. 024004, 2010.
- [32] A. Ahmed and R. J. Sadus. Effect of potential truncations and shifts on the solid-liquid phase coexistence of Lennard-Jones fluids. *The Journal of Chemical Physics*, Vol. 133, No. 12, p. 124515, 2010.
- [33] W. Kob, C. Donati, S. J. Plimpton, P. H. Poole, and S. C. Glotzer. Dynamical heterogeneities in a supercooled Lennard-Jones liquid. *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 79, pp. 2827–2830, Oct 1997.
- [34] R. Yamamoto and A. Onuki. Dynamics of highly supercooled liquids: Heterogeneity, rheology, and diffusion. *Phys. Rev. E*, Vol. 58, pp. 3515–3529, Sep 1998.

- 
- [35] S. Toxvaerd and J. C. Dyre. Communication: Shifted forces in molecular dynamics. *The Journal of Chemical Physics*, Vol. 134, No. 8, p. 081102, 2011.
- [36] K. Fuchizaki. Towards generalization of Ewald sum. *Journal of the Physical Society of Japan*, Vol. 63, No. 11, pp. 4051–4059, 1994.
- [37] L. Greengard. *The Rapid Evaluation of Potential Fields in Particle Systems*. PhD thesis, MIT, Cambridge, MA, 1987.
- [38] S. Toxvaerd, O. J. Heilmann, and J. C. Dyre. Energy conservation in molecular dynamics simulations of classical systems. *The Journal of Chemical Physics*, Vol. 136, No. 22, p. 224106, 2012.
- [39] G. A. Mansoori and F. B. Canfield. Variational approach to melting. II. *The Journal of Chemical Physics*, Vol. 51, No. 11, pp. 4967–4972, 1969.
- [40] J.-P. Hansen. Phase transition of the Lennard-Jones system. II. High-temperature limit. *Phys. Rev. A*, Vol. 2, pp. 221–230, Jul 1970.
- [41] R. Agrawal and D. A. Kofke. Thermodynamic and structural properties of model systems at solid-fluid coexistence. *Molecular Physics*, Vol. 85, No. 1, pp. 43–59, 1995.
- [42] M. A. van der Hoef. Free energy of the Lennard-Jones solid. *The Journal of Chemical Physics*, Vol. 113, No. 18, pp. 8142–8148, 2000.
- [43] S.-N. Luo, A. Strachan, and D. C. Swift. Nonequilibrium melting and crystallization of a model Lennard-Jones system. *The Journal of Chemical Physics*, Vol. 120, No. 24, pp. 11640–11649,

- 2004.
- [44] S. Toxvaerd. Molecular dynamics simulation of prewetting. *The Journal of Physical Chemistry C*, Vol. 111, No. 43, pp. 15620–15624, 2007.
- [45] A. Ahmed and R. J. Sadus. Solid-liquid equilibria and triple points of n-6 Lennard-Jones fluids. *The Journal of Chemical Physics*, Vol. 131, No. 17, p. 174504, 2009.
- [46] E. A. Mastny and J. J. de Pablo. Melting line of the Lennard-Jones system, infinite size, and full potential. *The Journal of Chemical Physics*, Vol. 127, No. 10, p. 104504, 2007.
- [47] Y. Asano and K. Fuchizaki. Precise determination of the melting point of a modified Lennard-Jones system. *Journal of the Physical Society of Japan*, Vol. 78, No. 5, p. 055002, 2009.
- [48] M. Plischke and B. Bergersen. *Equilibrium Statistical Physics*, pp. 145–151. World Scientific, 2006.
- [49] J. A. Barker and J. J. Monaghan. Fourth virial coefficients for the 12-6 potential. *The Journal of Chemical Physics*, Vol. 36, No. 10, pp. 2564–2571, 1962.
- [50] 上田顯. 分子シミュレーション: 古典系から量子系手法まで, 第3章. 裳華房, 2003.
- [51] 藤野清次. 数値計算の基礎: 数値解法を中心に, pp. 104–105. サイエンス社, 2001.
- [52] H. C. Andersen. Molecular dynamics simulations at constant pressure and/or temperature. *The Journal of Chemical Physics*, Vol. 72, No. 4, pp. 2384–2393, 1980.
- [53] D.W. Heermann. シミュレーション物理学, pp. 61–68. シミュレーション物理学. シュプリンガー・フェアラー・東京, 1990. 翻訳: 小沢 哲, 篠嶋 受.

- 
- [54] 川添良幸, 三上益弘, 大野かおる. コンピュータ・シミュレーションによる物質科学 : 分子動力学とモンテカルロ法, 第 4 章. 共立出版, 東京, Japan, 1996.
- [55] N. Metropolis, A. W. Rosenbluth, M. N. Rosenbluth, A. H. Teller, and E. Teller. Equation of state calculations by fast computing machines. *The Journal of Chemical Physics*, Vol. 21, No. 6, pp. 1087–1092, 1953.
- [56] B. Smit and D. Frenkel. Calculation of the chemical potential in the Gibbs ensemble. *Molecular Physics*, Vol. 68, No. 4, pp. 951–958, 1989.
- [57] B. Smit, Ph. de Smedt, and D. Frenkel. Computer simulations in the Gibbs ensemble. *Molecular Physics*, Vol. 68, No. 4, pp. 931–950, 1989.
- [58] B. Widom. Some topics in the theory of fluids. *The Journal of Chemical Physics*, Vol. 39, No. 11, pp. 2808–2812, 1963.
- [59] K. Fuchizaki. Note on calculation of the pressure in a Gibbs ensemble. *Journal of the Physical Society of Japan*, Vol. 80, No. 2, p. 024003, 2011.
- [60] B. Smit. Phase diagrams of Lennard-Jones fluids. *The Journal of Chemical Physics*, Vol. 96, No. 11, pp. 8639–8640, 1992.
- [61] H. Okumura and F. Yonezawa. Reliable determination of the liquid-vapor critical point by the *NVT* plus test particle method. *Journal of the Physical Society of Japan*, Vol. 70, No. 7, pp. 1990–1994, 2001.
- [62] J. Pérez-Pellitero, P. Ungerer, G. Orkoulas, and A. D. Mackie. Critical point estimation of

- the Lennard-Jones pure fluid and binary mixtures. *The Journal of Chemical Physics*, Vol. 125, No. 5, p. 054515, 2006.
- [63] H. Watanabe, N. Ito, and C.-K. Hu. Phase diagram and universality of the Lennard-Jones gas-liquid system. *The Journal of Chemical Physics*, Vol. 136, No. 20, p. 204102, 2012.
- [64] J. Kolafa and I. Nezbeda. The Lennard-Jones fluid: an accurate analytic and theoretically-based equation of state. *Fluid Phase Equilibria*, Vol. 100, pp. 1 – 34, 1994.
- [65] C. P. Bokis and M. D. Donohue. A closed-form equation of state for Lennard-Jones molecules based on perturbation theory. *The Journal of Physical Chemistry*, Vol. 99, No. 33, pp. 12655–12660, 1995.
- [66] M. Mecke, A. Müller, J. Winkelmann, J. Vrabec, J. Fischer, R. Span, and W. Wagner. An accurate van der Waals-type equation of state for the Lennard-Jones fluid. *International Journal of Thermophysics*, Vol. 17, No. 2, pp. 391–404, 1996.
- [67] A. Grzybowski, M. Paluch, and K. Grzybowska. Consequences of an equation of state in the thermodynamic scaling regime. *The Journal of Physical Chemistry B*, Vol. 113, No. 21, pp. 7419–7422, 2009. PMID: 19413280.
- [68] G. A. Parsafar, H. V. Spohr, and G. N. Patey. An accurate equation of state for fluids and solids. *The Journal of Physical Chemistry B*, Vol. 113, No. 35, pp. 11977–11987, 2009. PMID: 19678647.
- [69] J. J. Nicolas, K. E. Gubbins, W. B. Streett, and D. J. Tildesley. Equation of state for the

- Lennard-Jones fluid. *Molecular Physics*, Vol. 37, No. 5, pp. 1429–1454, 1979.
- [70] Y. Adachi, I. Fijihara, M. Takamiya, and K. Nakanishi. Generalized equation of state for Lennard-Jones fluids I. Pure fluids and simple mixtures. *Fluid Phase Equilibria*, Vol. 39, No. 1, pp. 1 – 38, 1988.
- [71] Y. Miyano. An equation of state for Lennard-Jones pure fluids applicable over a very wide temperature range. *Fluid Phase Equilibria*, Vol. 85, pp. 71 – 80, 1993.
- [72] J. K. Johnson, J. A. Zollweg, and K. E. Gubbins. The Lennard-Jones equation of state revisited. *Molecular Physics*, Vol. 78, No. 3, pp. 591–618, 1993.
- [73] T. Sun and A. S. Teja. An equation of state for real fluids based on the Lennard-Jones potential. *The Journal of Physical Chemistry*, Vol. 100, No. 43, pp. 17365–17372, 1996.
- [74] K. Shakun V. Y. Bardik. Investigations of the steepness of a repulsive potential in accordance with the equation of state and light-scattering spectra. *Ukr. J. Phys.*, Vol. 50, pp. 404–406, 2005.
- [75] P. E. Gill and W. Murray. Quasi-Newton methods for unconstrained optimization. *J. Inst. Math. App.*, Vol. 9, pp. 91–108, 1972.



# 謝辞

本研究の遂行ならびに論文の作成にあたり，学部4年より8年余りの間，愛媛大学大学院愛媛大学大学院理工学研究科の淵崎員弘教授には筆者の研究活動に対して懇切なる御指導を賜りました．また，研究遂行のために十分な環境を整えて頂いた事で本論文執筆に至ることができました．ここに謹んで感謝の意を表します．愛媛大学大学院理工学研究科の楠瀬博明准教授には，セミナーや研究発表の機会に多くのご指導を賜りました．この場を借りて深く御礼申し上げます．愛媛大学大学院理工学研究科の宮田竜彦助教には，分子動力学シミュレーションや液体に関する数多くの御助言を賜わり，筆者の研究の大きな助けとなりました．ここに感謝の意を表したいと存じます．愛媛大学大学院理工学研究科の土屋卓也教授には，誤差評価に関して，数学の観点から詳しくご指導頂き，本研究遂行にあたり大きな助けとなりました．ここに感謝の意を表したいと存じます．その他，愛媛大学物理学教室の緒先生方にも多くのご指導を頂きました．ここに深く御礼申し上げます．

愛媛大学物性理論研究室の西村光仙氏，長瀬大介氏，初村一希氏，卒業生の松本紳氏には，筆者の研究活動において非常に重要な活力を与えていただきました．筆者が最後まで元気に研究活動を遂行することができたのは，各氏の支えがあってこそと痛感しております．ここに深く感謝致します．各氏のこれから

の研究活動，社会人生活が輝かしいものであると信じております．最後に，筆者の研究活動を影ながら支えたくれた家族，激励の手紙をくれた叔母の江藤すが子氏に心より感謝の念を表したいと存じます．

本研究の数値計算には，東京大学物性研究所，ならびに京都大学基礎物理学研究所のスーパーコンピュータを使用させていただきました．