

法政大学学術機関リポジトリ

HOSEI UNIVERSITY REPOSITORY

PDF issue: 2024-12-22

熱力学と分子動力学シミュレーションによる 粒子系の相転移

片岡, 洋右 / KATAOKA, Yosuke

(出版者 / Publisher)

法政大学大学院理工学研究科

(雑誌名 / Journal or Publication Title)

法政大学大学院紀要. 理工学・工学研究科編 / 法政大学大学院紀要. 理工学・工学研究科編

(巻 / Volume)

59

(発行年 / Year)

2018-03-31

論文要旨

No. 1/2

工学	研究科	物質化学	専攻
		プログラム	系
		コース	領域
氏名	片岡 洋右		

論文題目	熱力学と分子動力学シミュレーションによる 粒子系の相転移
------	---------------------------------

論文の要旨

固体の融解や液体からの蒸発など、相転移現象は身近なものではあるが、その理論的取り扱いが容易ではない。これらの現象では極めて多数の粒子が関与するからである。ここにおいて、熱力学の扱いは体積 V ・圧力 p ・温度 T といった少数の変数をもとに行われるために現象の整理には好都合である。しかし、どの条件で相転移が起こるかを突き止めると、温度と圧力の指定された純物質では、ギブスエネルギー G を知る必要があることが明らかになった。

つまり、相 1 と相 2 が相平衡にある条件は次のように表される。ここで N は粒子数である。

$$\begin{aligned} T_1 &= T_2 \\ p_1 &= p_2 \\ G_1 / N_1 &= G_2 / N_2 \end{aligned} \quad (1)$$

しかし、 G の式は相互作用の無い系はともかく、一般的には限られた模型的な取り扱いで知られるのみである。

分子間相互作用を具体的に扱って、粒子系の相転移を調べる方法のひとつに、分子動力学シミュレーションがある。そこでは分子間相互作用の関数が与えられたとき多分子系の古典力学の運動方程式を数値的に解いて、系の平衡状態を得た後、圧力や内部エネルギー U を求める。これらを元に、熱力学の関係式に基づいて、エントロピー S やギブスエネルギーを計算する。

本論文では 1 章で導入を述べ、2 章で van der Waals 式を仮定して、気相・液相・固相間の相転移の境界線を定める方法を述べる。こうしていわゆる相図(状態図)が得られる。蒸気圧曲線・融解温度線・昇華圧曲線として知られる実験結果と比較検討を行う。

3 章では、レナードジョーンズ相互作用系についてより現実的な相図を得るために、分子動力学シミュレーションにより、 $p(V, T)$ と $U(V, T)$ を簡単な式で表すことで、 $G(V, T)$ を得る方法を述べる。 G が得られた後は式(1)を数値的に解いて相図を得る。相互作用の効果を取り入れているため、van der Waals 式による相図よりは格段に現実的なものであることが示される。

4章では、ギブスエネルギーを経由することなく、与えられた状態 (V, T) あるいは (p, T) でどの相が最安定と見なすことができるかを分子動力学シミュレーションにより調べる。多数の状態点でのシミュレーションを繰り返すことにより、相境界も定めることができる。残念ながらこの方法は、コンピュータ資源を多く消費する。伝統的な方法としては多数の状態点での計算結果を状態方程式にまとめてそれにもとづいて、相平衡を議論するものがある。4章では、セルの構成などに工夫を凝らして、比較的少ない計算量で相境界を定める具体的な例を示す。

2章から4章まで具体的な分子系は球形からなる分子系に近似できるものとしている。このため実験値との比較においては、アルゴン系が多く利用される。しかし、van der Waals 式のような抽象的なモデルでは、水や酸素あるいはプロパンのような炭化水素系更にはアルカリ金属のリチウムとの比較も行った。また多数の分子系をレナードジョーンズ関数で表わせると考えると3章で得た状態式が非常に多くの分子系の臨界点・沸点などを議論できる。