

### 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

---

(開始ページ / Start Page)

1

(終了ページ / End Page)

48

(発行年 / Year)

2018-03-24

(学位授与番号 / Degree Number)

32675甲第429号

(学位授与年月日 / Date of Granted)

2018-03-24

(学位名 / Degree Name)

博士(工学)

(学位授与機関 / Degree Grantor)

法政大学 (Hosei University)

(URL)

<https://doi.org/10.15002/00014767>

博士学位論文  
論文内容の要旨および審査結果の要旨

氏名	片岡 洋右
学位の種類	博士 (工学)
学位記番号	第 429 号
学位授与の日付	2018 年 3 月 24 日
学位授与の要件	法政大学学位規則第 5 条第 1 項第 1 号該当者 (甲)
論文審査委員	主 査 教授 緒方 啓典 副 査 教授 山下 明泰 副 査 教授 高井 和之 副 査 教授 森 隆昌

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

### 1. 論文内容の要旨

固体の融解や液体の蒸発など、物質の相転移現象は身近なものではあるものの、極めて多数の粒子が関与する協同現象であるため、その理論的取り扱いが容易ではない。熱力学における相転移現象の扱いは、体積  $V$ 、圧力  $p$ 、温度  $T$  など少数の変数をもとに行われるため、現象の整理には好都合であるが、相転移が起こる条件を理解するためには、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。熱力学においては、一般に相 1 と相 2 が相平衡にある条件は (1) 式のように表される。ここで  $N$  は粒子数である。

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

しかしながら、相互作用のある系において  $G$  を表す式は、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。従来の 3 相平衡の研究は、それぞれの相を異なる方法で調べるものであった。また各相を実験値やシミュレーションを再現するように状態式を定めるに当たって、式の複雑さはいとわずに多数のパラメータを使用している。相境界を定めるときも、計算法は複雑なものとなっている。

本論文では 3 つの相を可能な限り統一的にかつ単純な方法で表わし、それらを使って平衡点を初等的に定める方法を示すことを目的としている。液体と気体の特徴を良く表わし、意味の分かりやすいパラメータを 2 個だけを使う van der Waals 式は本論文の目的に合致している。そこでこれを式の形を変えない範囲で固体と気体の間の相転移を表わせるように拡張する。こうして式(1)に基づく相転移点の計算も初等的に数値的に行えるようにする。van der Waals 式は広く一般の分子系に適用できる。本論文では、分子動力学シミュレーションを用いて、van der Waals 系およびレナードジョーンズ系における気相・液相・固相間の相転移の境界線を定める方法を明らかにしている。さらに、炭化水素系分子

の熱力学的挙動をレナード・ジョーンズ系として表わすことができる可能性について明らかにしている。

本論文は、全4章により構成されている。

第1章では、導入および本論文の構成について述べている。

第2章では、物理的意味の分かりやすい2つのパラメータのみを使う分子間相互作用である van der Waals 式を仮定して、同式の形を変えない範囲で固体と気体との相転移を表わせるように拡張を行い、気相・液相・固相間の相転移の境界線を定める方法について述べている。一般に van der Waals 式は、気相-液相間の相転移を統一的に説明するための分子間相互作用としてこれまで広く用いられてきたが、固相を含めた議論はごく限られた状態においてされてきたのみであった。本論文では、初めて密度の非常に高い凝縮状態である固体を想定して、固体-気体間の van der Waals 式を新たに導入し、それを用いて分子動力学シミュレーションを行い、その結果を元にアルゴンについて状態図を求めている。また、それらの結果を元に蒸気圧曲線、融解温度線および昇華圧曲線を求め、実験結果との比較を行い、その妥当性を明らかにしている。さらに、今回の理論的取り扱いの有効性を確かめるために、アルゴン以外の系として水、酸素、プロパン、リチウムを取り上げて同様に計算を行い、それらの相図を求め、実験データとの比較を行っている。その結果、これらの系では定性的に実験結果を再現することを明らかにしている。

第3章では、レナード・ジョーンズ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を行い、状態式  $p(V, T)$ ,  $U(V, T)$  に対して著者が提案する新たな式を導入することにより、 $G(V, T)$  を得る方法について述べている。さらに得られた  $G$  を元に(1)式を数値的に解いて相図を求め、アルゴンの3重点における熱力学量の計算値を実験値と比較し、その合理性を明らかにしている。これらのことから、レナード・ジョーンズ系における3相平衡は著者が提案する完全液体および完全固体の状態式でよく説明することが可能であることを明らかにしている。相互作用の効果を取り入れているレナード・ジョーンズ系は、van der Waals 式による相図よりは格段に現実的な多くの物質に適応が可能である。さらに著者は、炭化水素分子を球状分子と仮定することにより同分子にレナード・ジョーンズ系の状態式を適応し、炭化水素の臨界温度を分子に含まれる電子の数  $n$  に対しプロットした結果、極めて多数の炭化水素系について大局的に分子中の電子数の増加に応じて臨界温度が上昇する傾向を示すことを明らかにしている。このことは多くの炭化水素系分子の熱力学的挙動をレナード・ジョーンズ関数を用いて表わすことができる可能性を示唆しており、第3章で用いた状態式が非常に多くの分子系の臨界点・沸点の評価に使用する可能性を示すものである。

第4章では、*NPH MD* 法によってギブスエネルギーを経由することなく、レナード・ジョーンズ系において与えられた状態  $(V, T)$  あるいは  $(p, T)$  の相の安定性を調べ、相図を得る単純な方法が示されている。ここで著者は、圧力に応じて用いる基本セルの設定方法(構成および形状)を工夫することにより、従来の方法(多数の状態点でのシミュレーション結果

を状態方程式にまとめ、それを元に相平衡を議論する方法)に比べ、比較的少ない計算量で相境界および3重点を定めることが可能であることを示している。さらに著者は、分子動力学シミュレーションにより、レナード-ジョーンズ系における融解エントロピーは密度によらず1分子あたり約  $0.5 k_B$  ( $k_B$ :ボルツマン定数)となることを予測している。

## 2. 審査結果の要旨

本論文では、分子動力学シミュレーションを用いて、van der Waals 系およびレナード-ジョーンズ系における気相・液相・固相間の相転移の境界線を定める具体的な方法を明らかにしている。さらに、炭化水素系分子の熱力学的挙動をレナード-ジョーンズ系として表わすことができる可能性について明らかにしている。また、レナード-ジョーンズ系における融解エントロピーは密度によらず1分子あたり約  $0.5 k_B$  となることを予測している。

審査の結果、以下の点において学術上の新規性と有効性があることを確認した。

1. 従来、気相-液相間の相転移を統一的に説明するための分子間相互作用として広く用いられてきた van der Waals 式を、固体-気体間に拡張して、新たな van der Waals 式を導入し、それを用いて分子動力学シミュレーションを行い、アルゴンの蒸気圧曲線、融解温度線および昇華圧曲線を求め、実験結果との比較を行い、その妥当性を明らかにしている。さらに、アルゴン以外の系として水、酸素、プロパン、リチウムを取り上げて同様に計算を行い、それらの相図を求め、実験結果を再現することを明らかにしている。
2. レナード-ジョーンズ系における状態式  $p(V,T)$ ,  $U(V,T)$  に対して、新たな式を導入することにより、 $G(V,T)$ を得る方法を提案し、得られた  $G(V,T)$ を元に数値解析的にアルゴンの相図を求め、得られた3重点における熱力学量を実験値と比較し、その合理性を明らかにしている。
3. 炭化水素分子を球状分子と仮定することにより同分子にレナード-ジョーンズ系の状態式を適用し、炭化水素の臨界温度を分子に含まれる電子の数に対しプロットした結果、極めて多数の炭化水素系について大局的に分子中の電子数の増加に応じて臨界温度が上昇する傾向を示すことを明らかにしている。
4. *NPH MD* 法によって、レナード-ジョーンズ系において比較的少ない計算量で相図を定める具体的な方法を明らかにしている。
5. 分子動力学シミュレーションにより、レナード-ジョーンズ系における融解エントロピーは密度によらず1分子あたり約  $0.5 k_B$  となることを予測している。

よって、本審査小委員会は全会一致をもって提出論文が博士(工学)の学位に値するという結論に達した。

(報告様式Ⅲ)