

## 別紙 4

報告番号	※ 甲 第 号
------	---------

## 主 論 文 の 要 旨

論文題目 2次元グランドカノニカルレプリカ交換法による  
単原子分子の気体、液体、超臨界流体の解析

氏 名 松原 大貴

## 論 文 内 容 の 要 旨

分子スケールの計算機シミュレーションは、実験環境条件に対応する統計力学的集団(アンサンブル)を再現するように設定された計算を通常は行う。しかし、多自由度系では無数に存在するエネルギー極小状態の一つにシミュレーションが留まってしまい、誤った解を出してしまう問題がある。

この問題を解決する為に、実験環境条件とは異なる人工のアンサンブルに基づく計算も行われてきた。それらの手法の中でも、単一シミュレーション中に平衡状態を保ちながら温度を変化させるレプリカ交換法 (REM) は、その汎用性の高さから広く用いられている。しかし、1次相転移点を含む系に対しては REM が適合しない事が知られている。そこで、粒子数が変動するグランドカノニカルアンサンブルの Lennard-Jones 粒子系を計算対象とし、手法の有効性を調査した。この系では、少粒子数状態は気体相、多粒子数状態が液体相となり、その境界には1次相転移点が存在する。また、それら結んだ線の端点が臨界点と呼ばれる2次相転移点となる。さらに、西川他(2000)は CO<sub>2</sub>、CF<sub>3</sub>H、H<sub>2</sub>O 等の X 線小角散乱実験の結果から超臨界流体相においても、臨界数密度よりも低密度側に粒子数揺らぎのピークを持つことを指摘した。

申請者は、多次元レプリカ交換法の枠組みをグランドカノニカルアンサンブルに拡張し、Lennard-Jones 粒子系において温度と化学ポテンシャルを変化させる、2次元レプリカ交換法を開発し、1次相転移を含む系の計算を可能にした。これを確かめる為に、気体相・液体相・超臨界流体相の3相を含み、さらに1次相転移点、2次相転移点を含む温度、化学ポテンシャル範囲でのシミュレーションを実行した。

シミュレーションの結果、低温・低化学ポテンシャル領域では平均粒子数に不連続性が確認された。この不連続性は同一パラメータ点に二峰性の分布が存在する事を示す為、得られた不連続点は化学ポテンシャル変化に対する 1 次相転移点であることを示唆する。しかし、高温・高化学ポテンシャルになるにつれて、不連続点の段差は徐々に小さくなる事が確認された。すなわち、二峰性の二つの分布が徐々に近づいていき、相図の端点である 2 次相転移点では完全に同化して一つの平坦な分布となる事が確認された。一方、2 次相転移点より高温な領域においても、粒子数揺らぎのピークが相図と繋がったかたちで確認された。この結果により X 線小角散乱実験で示されている超臨界流体相での振舞いを明らかにした。

以上から、設定パラメータ範囲で予想される全ての状態を単一のレプリカ交換シミュレーションから得た。これによりグランドカノニカルアンサンブルへ拡張した多次元レプリカ交換法の相転移系に対する有効性が示された。