

論文審査の結果の要旨および担当者

報告番号	※ 甲 第 号
------	---------

氏 名 松原 大貴

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

論文審査担当者

主査 名古屋大学大学院理学研究科 教授 Ph.D. 岡本 祐幸

委員 名古屋大学大学院理学研究科 教授 理学博士 河野 浩

委員 名古屋大学大学院理学研究科 教授 博士(理学) 宮崎 州正

論文審査の結果の要旨

別紙 1-2

分子スケールの計算機シミュレーションは、通常、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行う。しかし、多自由度複雑系では、シミュレーション中に、無数に存在するエネルギー極小状態に系が留まってしまうために、誤った結果を出してしまう問題がある。

この問題を解決するために、実験環境条件とは異なる人工のアンサンブルを生成する、拡張アンサンブル法に基づく計算が行われてきた。特に、シミュレーション中で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次相転移を含む系に対してはREMを適用できないことが知られている。なぜなら、相転移点をまたぐレプリカ交換が起こらないからである。そこで、申請者はこの困難を解決するために、1次相転移点を迂回して他の相を通ることによって、全パラメータ空間を網羅するアイデアを導入した。本研究では特に、粒子系での相転移現象を扱うために、温度と化学ポテンシャルについての2次元レプリカ交換法を開発した。

具体的には、申請者は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 (LJ) 粒子系を計算対象とした。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次相転移曲線が存在する。また、1次相転移の相曲線の端点が臨界点と呼ばれる2次相転移点となる。申請者の開発した、温度と化学ポテンシャルの2次元グランドカノニカルレプリカ交換モンテカルロ法は、気体相と液体相の間の1次相転移曲線を迂回し、超臨界流体相を通ることによって、一回のシミュレーションで全パラメータ空間を網羅することができる。この新手法の有効性を確かめるために、気体相・液体相・超臨界流体相の3相を含む、温度と化学ポテンシャルのパラメータ領域でのシミュレーションを実行した。

その結果、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ことによるものであり、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が示唆された。更に、高温・高化学ポテンシャルになるにつれて、不連続点の段差は小さくなり、二峰性の二つの分布が近づいていくことが確認された。このことから、1次相転移曲線の端点である2次相転移点では完全に同化して一つの広い分布となる事が確認され、液体相、気体相、超臨界流体相の3相を含む系の相図を描画することに成功した。また、2次相転移点の正確な温度と化学ポテンシャルの数値を決定した。更に、西川・森田(2000)はCO₂、H₂O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示したが、本計算結果は、この実験結果を再現している。

以上の結果は、LJ粒子系の気体相および液体相の物性を、独自開発した新手法を用いて一挙に引き出すことに成功したものである。この新手法は1次相転移を含む系に対する構造探索の有効性を示したものであり、高く評価される。以上の理由により、申請者は博士(理学)の学位を授与される十分な資格があるものと認められる。