

氏 名	市 村 孝 雄 いち むら たか お
学位の種類	工 学 博 士
学位記番号	論 工 博 第 1372 号
学位授与の日付	昭 和 56 年 3 月 23 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 5 条 第 2 項 該 当
学位論文題目	固相-液相転移, ならびに, 液相, 気相における相分離に関する研究

(主 査)  
論文調査委員 教授 上 田 顯 教授 池 田 峰 夫 教授 伊 原 千 秋

### 論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、固相・液相転移、高密度液体の構造、および2成分流体の相平衡について、計算機実験も含めて、統計力学の観点から行った研究をまとめたものであって、5章より成っている。

第1章では、本研究に直接関連する液体の理論として、格子理論、自由体積理論、分布関数理論の要約を記したのち、著者が行った、分子力学法で得られた分子運動の動画化の方法と、視覚的にとらえた分子運動の特徴を述べている。この動画は結晶化過程の計算機シミュレーションが可能なることをはじめて示したものである。

第2章は、分子力学法で得られた、距離の逆12乗巾ポテンシャルをもつ軟芯球系の高密度液体状態を、揺動自由体積 (fluctuating free volume, 以下では  $ffv$  という) を導入して解析した結果を述べている。 $ffv$  は個々の分子の環境のゆらぎを反映した自由体積であって、モンテカルロ法によって評価される。ここでは、以下の結果を述べている。(i)融点直上の液相でも  $ffv$  は固相より分散が明らかに大きい。(ii)示強性を示す  $ffv$  の割合は還元密度が0.7の近傍で急速に増大する。この密度は動径分布関数、速度相関関数に気相から液相への特徴の変化がみられる密度に対応する。(iii)共有エントロピーによく用いられる仮定のもとで、ヘルムホルツ自由エネルギーは精度よく評価できるが、この仮定は安定状態では過大評価、準安定状態では過小評価の傾向をもつ。(iv)  $ffv$  の対数平均は還元密度と線形関係で表される。

第3章では、同じ軟芯球系を、Lennard-Jones と Devonshire の融解理論に用いられる格子系 (格子定数  $a$ ) 上で、モンテカルロ法でシミュレーションを行い、近似理論と比較した結果を述べている。つぎに格子間隔を  $a/2$ ,  $a/4$ ,  $a/8$  と小さくした系のシミュレーションを行い、格子点を増すことによって、はじめの格子系の示す秩序無秩序転移から連続系の固相液相転移への移行過程を調べて次の結果を得ている。液相、固相ともに  $a/8$  の系は連続系の状態方程式をよく近似する。転移点でのエントロピーのとびには、 $a/4$  と  $a/8$  の系の間で、約  $1 R/\text{モル}$  の変化がみられ、これが秩序無秩序転移と固相液相転移の質的相違に対応する。これは  $a/4$  の系が固相の状態方程式をよく近似できないことによって。最後に  $a/8$  の系を12-6ポテンシャルの2成分系に応用し、2成分流体の相平衡に関する予備的考察の結果を述べている。

第4章では、2成分流体の気相(G)、液相(L)における相平衡に対する異種分子間引力の効果を調べた結果を述べている。2成分系は井戸型ポテンシャルをもつ2種の剛体球A、Bより成り、A-A間とB-B間のポテンシャルは全く同じで、A-B間の井戸の深さのみ $\alpha$ 倍に変るとする。ヘルムホルツの自由エネルギーは、剛体球系を基準系とする摂動論で求められる。 $\alpha=0.8$ と $0.6$ について、L-L、L-G、G-G平衡領域を含む温度 $T$ 、圧力 $P$ 、濃度比 $x$ にわたって、2相共存条件式が図式的に解かれる。まず化学ポテンシャルと $P$ の関係が、 $x$ をパラメータとして図示され、 $x$ が3値となるG-LおよびL-L共存領域の位相的構造と温度依存性の特徴が示され、ついで $P-x$ 図の温度依存性、最後に3次元の $P-T-x$ 空間での相図が示される。相図には以下の特徴がみられる。 $\alpha=0.8$ では、L-G臨界曲線と上臨界共溶曲線(UCST)とは全く分離し、 $x=0.5$ に正の共沸線が現れ、その高温側の端点はUCSTの下端と一致して臨界共沸点となる。 $\alpha=0.6$ では、L-G臨界曲線とUCSTとは滑らかに接続して、第2種の臨界曲線を形成し、高圧側でG-G平衡へ移行する。低温の $P-x$ 図はL-GとL-L平衡が干渉し、異方共沸点をもつ。干渉領域は温度とともに伸びて細くなり、ついにL-GとL-L平衡領域は分離する。分離直後にはL-L-L3相平衡がみられ、さらに高温ではL-L2相平衡となる。

第5章では、本研究が契機となった他の仕事にも触れながら、簡単にまとめを述べている。

### 論文審査の結果の要旨

物質の示す3相において、気相・液相平衡は分子間力中の引力によるが、固相・液相転移および高密度液体の構造は主に斥力によることが近年明らかになってきた。本論文は、斥力のみで軟芯球系の示す固液相転移、高密度液体状態を模型理論と対比しながら調べた結果、および2成分流体の相平衡と引力との関係について研究した結果をまとめたものである。得られた主な成果は次のとおりである。

- (1) 結晶化過程のシミュレーションが可能であることを、分子運動の動画化によって、はじめて示した。
- (2) 分子力学法で得られた、距離の逆12乗巾ポテンシャルをもつ軟芯球系の高密度液体状態を、個々の分子の環境を反映させた揺動自由体積(ffvという)を導入して解析し、(i)ffvの統計的分散の液相と固相での相違、(ii)示強性を示すffvの割合の急増する密度と、動径分布関数、速度相関関数の気相から液相への特徴的变化を示す密度との対応、(iii)共有エントロピーによく用いられる仮定から求めた自由エネルギーの安定、準安定状態にわたる一般的傾向、(iv)高密度でのffvの密度依存性、などについて新知見を得た。
- (3) 同じ軟芯球系を、Lennard-JonesとDevonshireの融解理論の格子系(格子定数 $a$ )上で、モンテカルロ法でシミュレーションを行い、近似理論の精度を明らかにした。さらに、格子間隔を $a/2, a/4, a/8$ と変えて、格子系から連続系への移行過程を調べ、連続系を記述するに必要な格子間隔とその場合の精度、格子系の秩序・無秩序転移から固液相転移への質的变化の起り方を明らかにした。
- (4) 2成分流体の気相(G)、液相(L)両域における相図を、L-L、G-L、G-G相平衡と異種分子間引力との関係に注目して調べ、以下の結果を得た。(i)化学ポテンシャル-圧力のグラフ上で、G-LおよびL-L平衡領域の位相的構造とその温度依存性、両平衡の干渉の起り方を明解に示した。(ii)共沸点の現れ方を具体的に示した。(iii)G-L臨界曲線と上臨界共溶曲線との接続の有無は、異種分子間引力の強弱の度合のみによっても記述できること、また相図上での接続のしかたを、第2種臨界曲線が形成される例につ

いて具体的に示した。(iv)気・液両相の相図を圧力、温度、濃度比の3次元空間で決定した。この相図は水と芳香族炭化水素の混合系の特徴をもっている。このように、分子間力から理論的に流動相全体の相図を導いたのは初めてであり、2成分流体の示す相図と分子間力の関係について重要な示唆を与えた。

以上要するに、本論文は固相液相転移、高密度液体、2成分流体の相平衡について、分子間力の斥力と引力の役割に注目して理論的に研究したものであって、興味ある新知見を得ており、学術上、応用上寄与するところが少なくない。

よって、本論文は工学博士の学位論文として価値あるものと認める。