

氏 名	小 倉 久 和
学位の種類	理 学 博 士
学位記番号	理 博 第 473 号
学位授与の日付	昭 和 52 年 7 月 23 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 5 条 第 1 項 該 当
研究科・専攻	理 学 研 究 科 物 理 学 第 一 専 攻
学位論文題目	融点極大現象の計算機実験 —二種粒子ソフトコアモデル—

論文調査委員 (主査) 教授 松原武生 教授 富田和久 教授 恒藤敏彦

論 文 内 容 の 要 旨

融解温度が圧力の増加とともに極大点を経て降下する現象が、最稠密構造（面心立方）の Cs II で観測されている。この現象を説明する一つのモデルとして二種粒子モデル（two-species model）が提案されていた。申請論文はこのモデルの熱力学的性質をモンテカルロ法による計算機実験によって調べ融点極大現象を解明しようとしたものである。

計算機によってシミュレートしようとするモデルでは、各粒子は2つの内部状態をとりうる自由度を持ち、粒子間有効相互作用のポテンシャルは距離の逆次に比例するソフトコア型で、その有効半径が粒子の内部状態に依存して変化するものと仮定する。すなわち距離 r_{ij} へだてた 2 粒子 ij 間に作用するポテンシャルは

$$\phi(r_{ij}; \delta_i \delta_j) = \epsilon (\sqrt{\delta_i \delta_j} / r_{ij})^n$$

の形で δ_i は i 粒子が基底状態にあるとき δ_G 、励起状態にあるとき δ_E ($\delta_G > \delta_E$) とする。励起エネルギーを $2e_0$ としたとき実際のシミュレーションでは

$$n=12, \quad \lambda = \delta_E / \delta_G = 0.8 \quad K = e_0 / \epsilon = 1$$

の値が採用された。粒子数 $N=32$ および $N=256$ の系をとり、3 次元的周期条件を課して Hoover-Ree の方法に従って次のように系の融点をきめている。まず“液相”と“固相”に相当する粒子配置を別々に用意する。これは空間を適当な格子胞に分割したとき“固相”では各格子胞に粒子が必ず 1 個存在するようにきめるが、“液相”ではこの条件は設けない配置である。それぞれの相に対して別々にモンテカルロ法によってカノニカル・アンサンブルを構成しヴィリアル定理によって圧縮因子 ($PV/NK_B T$) を求め、 $PV/NK_B T$ の等温線に沿う密度変化から自由エネルギーを計算し、各相の自由エネルギー曲線の交点から融点を決定するのである。

計算機実験の結果は以下のようなものである。低温では大部分の粒子が基底状態にある固相 S_G と大部分が励起状態にある固相 S_E の 2 つの固相がそれぞれ低圧側と高圧側に実現する。そしてある圧の下で

相の転移がおこるがこの固相—固相転移は同じ面心立方構造間の同相転移であって、約40%の体積の減少を伴う。低圧側の固相 S_G の融解曲線には極大点が現われ、その時の温度より高温領域では固相 S_G は存在しない。 S_G の極大点でも融解はやはり一次相転移であって密度にはとびはないがエントロピーにとびが見られる。融解曲線降下領域では液相側でより多くの粒子が励起状態にあり、固相側より高い密度をもった液相になっている。固相 S_G の融解の際のエントロピーのとび ΔS を融解曲線に沿って眺めると低圧側ではモデルの性格のため一定値をたもつが、圧力の増加と共に融解曲線極大点の手前から増加しはじめ、極大点に至るまでに約0.3の増を示す。融解曲線降下領域でも ΔS は圧力と共に増加する。申請者はこの結果を C_s II- C_s III に適用し観測事実との対応を詳細に検討している。またシミュレートされた粒子配置から液相における動径分布関数を種々の密度に対して求め、液体 C_s に対する実験曲線との対比を試みている。

参考論文1～7はすべて融解に関する研究の速報で、参考論文1は距離の指数関数で表される反接対ポテンシャルをもつ系の融解の理論に関するコメントである。参考論文2～5は申請論文を完成するまでに随時得られた興味ある知見を速報したもの、参考論文6は液体論に関する2つの試みを示したものである。参考論文7では計算機実験から示唆された融解のひとつの模型理論を考察している。

論文審査の結果の要旨

いわゆる融点極大現象は現在多くの単体、化合物について観測されており、この現象を説明するための理論もいくつか提出されている。それらの中で金属 C_s に特にあてはまると考えられる二種粒子モデルに対して、申請者はできるだけ近似理論や近似計算を排して、モデルの熱力学的性質を計算機実験のみから導きだしてモデルの有効性を証明している。

申請者が融点を決定するために採用した計算機によるシミュレーション法は、既に単純な粒子系に対して確立された方法であるが、二種粒子系への拡張はモデルの特異性もあって決して簡単な作業でなく綿密な検討を要する点が少ない。申請者はそのため周到な予備実験をくりかえし、正しい解答が得られる見通しをもった上で、多大の時間を消費する本実験に取組みほぼ所期の目的を達している。

本研究の大きな特徴は液相および固相に対応する粒子配置に対し、電子計算機によって自由エネルギーを粒子密度、温度の関数として直接計算させるだけでなくエントロピー、粒子の分布関数、各粒子がとりうる二種の状態（基底状態と励起状態）の存在比等をも同時に求め、融解に際し、これらの諸量がどのように相関をもつかを明らかにしている点である。これは計算機実験によってはじめて可能な手法であって、モデルの中で融解がどのように起るかに対する描像を鮮明に示している。

特に申請者の計算機実験の結果を C_s に応用した場合、従来の理論実験の結果と対比していくつかの重要な知見が引出される。Makarenko 等の測定によれば C_s の融点極大前後においてエントロピーのとび ΔS は増加しているが、粒子の内部自由度をもたないモデルによる融解曲線極大現象の従来の理論では ΔS は逆に減少することが報告されている。申請者の計算機実験はむしろ Makarenko 達の実測に近い結果を与えモデルの正しさの一つの検証となっている。また Gingrich-Heaton の実験は液体 C_s の動径分布関数の第一ピークに肩が現われ、それが温度と共に成長することを示したが Rapport

はこれを二種類の粒子が存在することの一つの証拠とした。しかし申請者のシミュレーションによれば二種粒子モデルにおける動径分布関数はそのような肩や副ピークはもっておらず、このことから液体 Cs の動径分布関数に見られる肩や副ピークは二種粒子の存在のためでなく他の要因によるものであることが結論される。

以上の主論文における新しい知見は Cs に見られる融点極大現象が二種粒子モデルによって充分理解できることを示唆すると共に、計算機実験がモデルの検証に有効であることを示し、また融解現象の機構の解明に寄与するところが少なくない。

なお、参考論文はいずれも申請者の統計物理学の豊富な知識とすぐれた研究能力をもっていることを示している。

よって、本論文は理学博士の学位論文として価値あるものと認める。