

シンプレクティック分子動力学法による相転移の研究

分子科学専攻 量子物理学

DS-12902 宇野 俊明

分子動力学法（以下 MD 法という）とは、多粒子系の運動方程式を数値的に解き、いろいろな物理量の長時間平均を計算することにより、系の統計力学を研究する手法である。ここで、ミクロな運動の情報から系のマクロな熱統計的性質が求まるわけは、リュウビルの定理と系のエルゴード性の成立による。「シンプレクティック」とは、このリュウビル定理を満たすような差分計算法の性質のことをいう。

系のマクロな性質（物性、構造）を決めるのは、系の置かれた環境（温度、粒子密度など）のほか、構成要素である分子の属性（質量など）と分子間相互作用である。

本研究の目的は、有限距離の斥力と引力を持つ分子間ポテンシャル

$$\phi(r) = u_0 \left[\left(\frac{r_0}{r} \right)^3 - 1 \right]^2 \left[\left(\frac{r_0}{r} \right)^3 - \sigma \right] \quad (r \leq r_0) \quad (1)$$

について (I) 拡散係数や熱伝導度などの輸送係数の計算法を確立し (II) 気体・液体・固体の 3 相の存在を示し (III) 2 体分布関数の計算から固相の結晶構造を決定するなどにより、この系の相転移について調べることである。

本研究では、この目的のために温度一定かつ密度一定の MD 計算をいろいろな温度・密度で実行した。温度一定の拘束条件を課すには、シミュレーション時間が実時間に一致し輸送係数等の計算が容易になる Nosé-Poincaré 法を用いた。Nosé-Poincaré 法とは、熱浴とのエネルギー授受に関与する互いに正準共役な新しい力学変数 s と p_s と、その質量に相当する量 M_T を導入した、

$$H_{NP}(\xi_i, \pi_i, s, p_s; t) = s \left(\sum_{i=1}^N \frac{\pi_i^2}{2ms^2} + U(\{\xi_i\}) + \frac{p_s^2}{2M_T} + gk_B T_{ex} \log s - H_0 \right) \quad (2)$$

というハミルトニアンで記述される正準力学系をいう。これにより、系の温度が目標温度 T_{ex} に拘束される。

相転移点の判定には、熱力学的性質である比熱のほか、輸送係数である自己拡散係数と熱伝導度の特異的な振る舞いを用いる。ここで、これらの輸送係数は揺動散逸定理により平衡状態におけるゆらぎとして表現できるので、MD 計算のデータからこれらを数値的に求められる。

温度と密度を変化させることにより、自己拡散係数から固液相転移点を、熱伝導度と比熱から気液相転移点が求められ、それらの結果を総合して相図が作成される。(図 1) また、

2 体分布関数の計算により、固相の結晶構造が六方最密格子 (hcp) になっていることがわかる。以上から、ポテンシャル (1) は気体・液体・固体の 3 相を有する系であると結論できる。

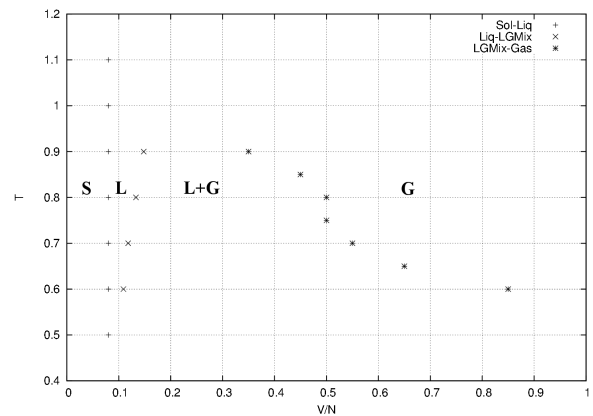


図 1: 相図