

## Studies of fluid–solid phase transition using a thermodynamic perturbation method

末松, 安由美

<https://hdl.handle.net/2324/1522374>

---

出版情報：九州大学, 2015, 博士（理学）, 課程博士  
バージョン：  
権利関係：やむを得ない事由により本文ファイル非公開（3）

## 論文内容の要旨

固液相転移は身近な現象であるが、まだ分からない点が多い。中でも系を構成する粒子間の相互作用ポテンシャルの概形と結晶の安定性との関係は明らかにされていない。本研究では、ある結晶が液相などの他の相よりも安定になる時、相互作用ポテンシャルの形状にどのような特徴があるのかを明らかにする。この目的のために2つの具体的な系を取り上げた。

手法はいずれの系も熱力学的摂動論を用いる。ポテンシャルを短距離の斥力と残りの部分とに分ける。ここで残りの部分の影響は小さいと考え、摂動として扱う。自由エネルギーを摂動部分で展開し、二次以上は無視する。短距離の斥力は、粒子直径の内部で無限大の斥力をもつ剛体球ポテンシャルで近似する。この手法はLennard-Jones系を始め多くの系に適用されており、シミュレーションの結果とよく一致することが分かっている。

この熱力学摂動論をまず最初に、極小が2つあるポテンシャル(Lennard-Jones-Gauss(LJG)ポテンシャル)に応用した。LJGポテンシャルは1つの極小をもつLennard-Jones(LJ)ポテンシャルの部分と、ガウス関数による第2極小の部分からなる。本研究では結晶を安定化する第2極小の深さと位置を明らかにする。

一定の圧力下で、2つ目の極小の位置 $r_G$ がLJポテンシャルの極小の位置 $\sigma$ の1.6倍のときfcc結晶の安定性が著しく増大することを明らかにした。この位置では、結晶化する圧力が0になり、任意の正の圧力で固相が安定になる。また第2極小の位置が $r_G=1.2\sigma$ ではfcc結晶がbcc結晶よりも安定化した。

固相が安定化する第2極小の位置は、結晶構造によって決まることを明らかにした。第2極小がfcc結晶の第3近接粒子の位置 $1.6\sigma$ に重なるとき、固相の自由エネルギーが下がる。このエネルギーの低下が結晶の安定化に最も寄与することを明らかにした。エネルギーの低下はfcc結晶の第3近接粒子数が、最近接および第2近接粒子数にくらべて多い為に起こる。同様にbcc結晶が安定化する $r_G=1.2\sigma$ はbcc結晶の第二近接の位置にあたり、fcc結晶では第一と第二近接の間に位置する。よってこの位置に第二極小が重なると、fcc結晶よりbcc結晶のエネルギーが下がるのでbcc結晶が安定化する。

次に、直径の異なる2種類の剛体球系において、直径の小さい粒子間にはたらく相互作用が、大きい粒子の結晶化に与える影響を有効ポテンシャルを用いて明らかにした。二つの大粒子が近づくと小粒子のエントロピーが増加するので、大粒子間には実効的に引力を含む相互作用がはたらく。この時の相互作用ポテンシャルを計算したものを有効ポテンシャルと呼ぶ。本研究では小粒子の相互作用を考慮する場合としない場合の2つの有効ポテンシャルで、大粒子の固液の共存密度を計算した。

小粒子間の相互作用を考慮すると、共存相の領域が広がることを明らかにした。小粒子の密度を固定して大粒子の共存密度を計算すると、小粒子の相互作用を考慮した時、液相の共存密度は小さくなり、固相の共存密度は大きくなる。

この違いは、最近接の有効ポテンシャルの深さから生じることを明らかにした。大粒子は直径に等しい距離まで近づけるが、その距離で有効ポテンシャルは極小をもつ。この極小の近傍(直径の1.06倍まで)だけを考慮して自由エネルギーを計算した場合、無限大までを考慮した値と0.07%以内の差で一致した。従って、最近接の有効ポテンシャルの値で固相の安定性がほとんど決まっていることが分かった。小粒子の相互作用を考慮した場合、最近接の有効ポテンシャルの極小が考慮しない場合より深くなっており、考慮した場合の方が結晶が安定化した。

以上の結果から、粒子間の相互作用ポテンシャルの概形、特にその極小が固液相転移に大きな影響を与えることを明らかにした。極小が複数ある場合にはその相対的な位置で共存密度が大きく変わり、極小が一つの場合でもその深さによって共存密度が大きく変わる。もし粒子間のポテンシャルの概形を何らかの実験的な方法で変えることができれば、共存密度や結晶化する圧力を意図的に調整できる可能性を理論的に示した。