

論文の内容の要旨

論文題目 平均場的アプローチによる固体流体転移の理論的解析

氏名 小松尚登

固体流体転移、則ち冷却した流体が固体になる現象は古くから知られているものであるが、相互作用をする粒子系という取り扱いの難しい系で起こる現象であるため、理論的に理解することは難しい。本研究は、固体流体転移を厳密に議論できる模型や、そうした模型に関する知見を応用した一般の模型の近似的考察などを通じて、この現象に関する理解を深めることを目標としたものである。

まず第1章では導入として、通常の結晶性固体から流体への相転移とガラス転移との差異や、これらの現象の理解、解析を目標として行われてきた先行研究の紹介などの、本研究の背景となる事項について記述する。続く第2章では、全結合模型の例や、そこから発展した、固体流体転移を示す一次元空間上の特殊な模型の紹介、平均場近似として見た場合の van der Waals 理論の扱いなど、本研究に関連した模型や、参考となる理論的考察に関して触れる。これらの章は、本研究の前提となる知識の紹介であり、研究成果の紹介そのものは次の第3章以降から始める。

第3章では、分配関数を厳密に計算することが可能で、かつ結晶性固体から流体に相転移する統計力学模型を取り扱う。これは以下のハミルトニアンで指定されるような、想定している結晶構造の最小逆格子ベクトルに対応した波数 \mathbf{k}_α を持つ \cos 型の関数の和で表される二体ポテンシャルにより相互作用する古典粒子系である [?]

$$H_{\{\mathbf{k}_\alpha\}} = \sum_i \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} - \frac{J}{N} \sum_\alpha \sum_{i,j} \cos \mathbf{k}_\alpha \cdot (\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_j) - \sum_\alpha h_\alpha \sum_i \cos \mathbf{k}_\alpha \cdot \mathbf{x}_i. \quad (1)$$

この模型は分配関数の厳密な計算が可能であり、かつ転移温度以下の温度で固体相になる、つまり結晶性固体の秩序変数である密度の Fourier 成分が 0 でない値を取ることが確認できる。ただし、その際に系がとり得る結晶構造は、予め導入した波数 \mathbf{k}_α の組に対応したもののみである。つまり、ポテンシャルを導入する際に、例えば面心立方格子の最小逆格子ベクトルの組を \mathbf{k}_α として採用すれば、低温状態で構成される結晶構造は面心立方格子のみとなるのである。また、このような模型の構成法では、完全結晶状態における最小単位胞の内部に粒子が存在する位置が一箇所しか存在しないもの、つまり三角格子、体心立方格子、面心立方格子、単純立方格子といった比較的単純な結晶構造のものだけしか形成できないという問題点も存在する。

そのため、次の第4章において、六角格子などの、最小単位胞に複数の粒子の“席”があるような結晶を作るような模型の構成を行う。具体的には、二種類の粒子 A と B の混合系を考え、A と B がそれぞれ第2章で構成する

ことに成功した結晶構造を作るようにすることで、それらの結晶構造を二つ sublattice として含む結晶構造、例えば単純立方格子の sublattice 二つからなる CsCl 型結晶や、面心立方格子の sublattice 二つからなる NaCl 型結晶、閃亜鉛鉱型結晶などを形成する模型を構築できるのである。

このように、様々な結晶構造に対応した固体流体転移の模型の構成ができる。しかし、これらの模型は固体相、流体相問わず全ての温度領域で理想気体の状態方程式が成立するという注意すべき性質を持っている。“固体”に関する日常的な直感と比較すると奇妙に感じられるこの性質は、 \cos ポテンシャルが粒子を特定の格子点上に集めようとするものの、それらの内のどの格子点に粒子が存在するかに関して全く無頓着であることに起因している。このような模型が、現実の固体流体転移を考察する上で参考となり得るものなのか否かの判断は難しい。そこで、第5章では三次元 Lennard-Jones 模型を例にとって、系をこの模型によって近似することで、固体、液体、気体間の相転移を記述できるか否かを確かめる。具体的には、まず粒子間のポテンシャルを Fourier 変換し、その内で波数が0の成分と、最小逆格子ベクトルに対応する波数の成分のみを取り出して考慮する対象とし、また、粒子間距離が極めて小さいときにはたらく斥力については、別途排除体積効果を入れるという近似を行った。ポテンシャルの Fourier 成分の内、最小逆格子ベクトルに対応する波数のものは第2章の模型における \cos 型ポテンシャルと同様の固体相を形成する働きを持ち、また、波数が0の成分は van der Waals 理論における引力の項と同じ形になり、結果として流体相内での密度の相転移、つまり気液転移を与えるのである。このような考え方の下、排除体積効果の入れ方や、Fourier 成分の見積もり方などにおいて様々な修正を加えることで、図??のように少なくとも定性的には Lennard-Jones 模型の相転移を記述する相図を描くことに成功した。

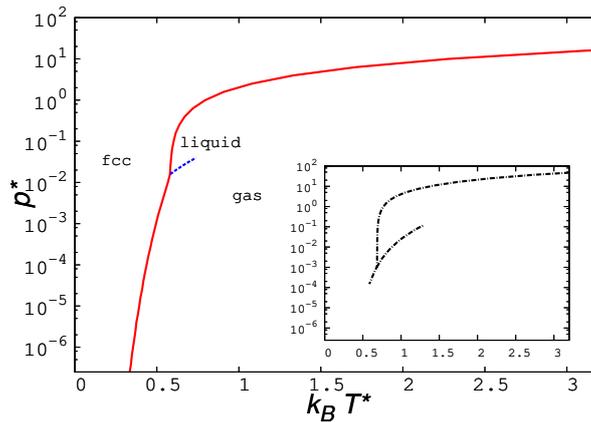


図 1: Lennard-Jones 模型の相図における、第4章の近似とシミュレーション [?] [?] との比較:定性的な振る舞いはシミュレーションの結果と類似する。

ここまでの章では、結晶性固体から流体への、明確な対称性の破れを伴った相転移を扱った。一方で、第6章は液体が不規則な内部構造を持ったまま固まる現象であるガラス転移に対する理解を深めることを目標としたものである。ガラス転移、つまり液体からガラスへの変化のメカニズムを理解することは非常に難しく、現在も様々な理論的アプローチが存在しているものの、多くの合意を得られるような理論は未だ完成していない。ただし、何らかの要因により系の緩和が一部遅れ、それにより二段階緩和などの特徴的な振る舞いが観察できるということは確かである。そこで、第6章では、意図的に遅く変化する変数を導入した模型を提案し、その振る舞いを調べることで、遅い変数が系の振る舞いに与える影響を調べる。この模型は、一部の変数の緩和が遅くなるのが原因となって、平衡状態と、ある種のシミュレーションにおいて観察できる時間スケール内での、系の振る舞いが異なるものである。具体的には、系を構成する変数が連続型のもの、離散型のもの二種類を考え、連続変数を持つ模型については、

$$H = \sum_i \frac{p_i^2 + p_{\theta i}^2}{2m} - \frac{J}{N} \sum_{i,j} \cos \theta_i \cos \theta_j \cos(x_i - x_j) - \sum_i (J' \cos 4\theta_i + J'' \cos 2\theta_i). \quad (2)$$

$$\text{where } \theta_i \in [0, 2\pi), \quad x_i \in [0, L]. \quad (3)$$

という形で、また、離散変数を持つ模型に関しては

$$H = -\frac{J}{N} \sum_{i,j} \cos \theta_i \cos \theta_j \cdot \sigma_i \sigma_j - \sum_i (J' \cos 4\theta_i + J'' \cos 2\theta_i), \quad (4)$$

$$\text{where } \theta_i = \frac{n\pi}{4} \quad (n = 0, 1, 2, \dots, 7), \quad \sigma_i = \pm 1. \quad (5)$$

という形でそれぞれハミルトニアンを与える。ここで、 θ_i は i 番目の変数が持つ“内部自由度”のようなものを想定して、上のハミルトニアンから分かるように、この変数は一体ポテンシャルを受けている。一体ポテンシャルを定める定数のうち、特に J' の値を大きく取ることによって、ポテンシャルの障壁を生み出し、“内部自由度”の緩和を遅らせることができるのである。この際、“内部自由度”が殆ど変化しない時間スケール内で観測される系の相転移は、秩序変数の強さ、転移温度共に真の平衡状態とは異なるものとなる。

第6章の後半においては、この模型のうち、離散変数を持つ方の動的な振る舞いを調べる。まず、真の平衡状態においては相転移が出現しないように J'' の値を調節した上で、“内部自由度”が固定されている時間スケール内で“偽の秩序相”が出現し、それが“内部自由度”の緩和と共に消滅することを観察し、それに伴い自己相関関数などがどのように振る舞うかも調べる。次に、平衡状態において相転移が出現するような J'' の値を選び、平衡状態の秩序相内での自己相関関数の緩和が“内部自由度”にかかるポテンシャルによりどのように遅れるかを観察する。興味深いことに、いずれの場合においても、 σ の自己相関 C_σ はガラス転移においてよく見られる二段階緩和を示した。これは、“内部自由度”の変化が遅いために、ハミルトニアン内の相互作用項を通じて σ の緩和も遅れることが原因である。

最後の第7章においては、本研究のまとめとして、第6章までにおいて扱った模型の意義や、将来の研究への展望について議論する。

参考文献

- [1] H.Komatsu, 2015 *J.Stat.Mech* P08020
- [2] A.Lotfi, J.Vrabec and J.Fischer, 1992 *Mol.Phys* **76**:1319
- [3] R.Agrawal and D.A.Kofke, 1995 *Mol.Phys* **85**:43