

# 多面体分布による 粒子配置の研究

統数研 種村正美  
京大理 小川泰

融解，凝固という現象は二相間の空間的対称性が変化する点で本質的に幾何学的な現象といえよう。とくに凝固の場合には，short range な斥力を及ぼし合う粒子系が，短距離秩序を次々に積み重ねて長距離秩序を形成する機構は幾何学的に解明することが重要であろう。液体論においては斥力相互作用による局所的な多体相関をいかに取り入れるかという問題がある。そこで一般に粒子系のもつ幾何学的特徴を捉えることが必要である。

我々は次の Voronoi 多面体（あるいは Wigner-Seitz セル——以下では多面体と略称する）の統計分布を調べる。粒子配置  $\{a_i\}$  が与えられているとき

$$\Pi(a_i) = \bigcap_{j(\neq i)} P_i^j \quad \text{ただし} \quad P_i^j = \{x \mid |x-a_i| \leq |x-a_j|, i \neq j\}$$

が粒子  $i$  の多面体である。この多面体は短距離の多体相関を高次まで取り入れた量になっており，short-range 相互作用をする粒子系の構造を記述する上で好ましい量と考えられる。多面体の例を図1に示す。

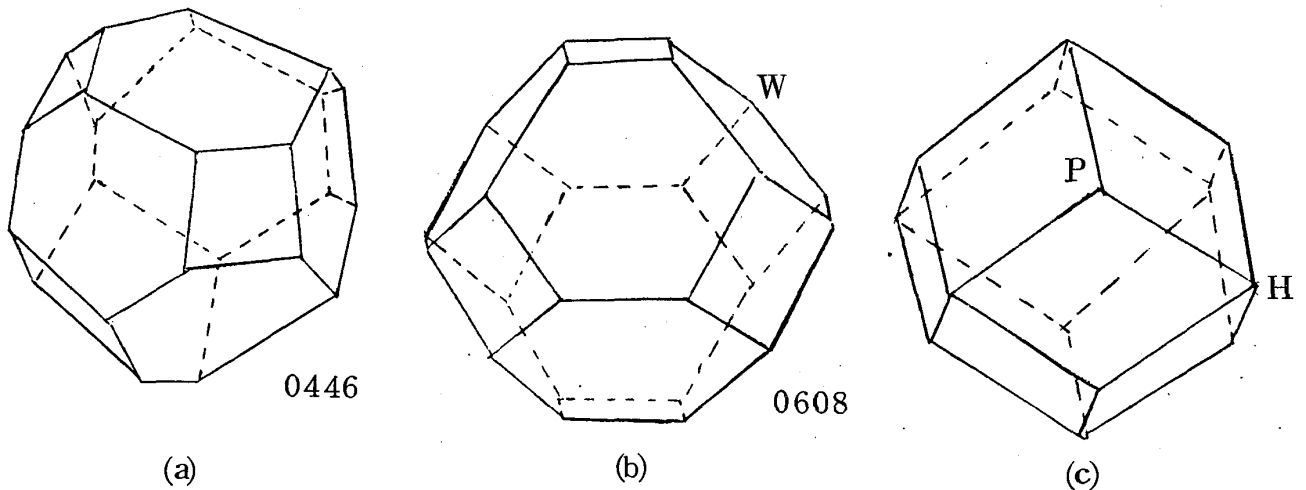


図1 多面体の例

(b), (c) はそれぞれ BCC, FCC 格子の多面体で, (a), (b) の右下の数字  $n_3 n_4 n_5 \dots$  は 3, 4, 5,  $\dots$  角形の数を表わす。以下では多面体を  $n_3 n_4 n_5 \dots$  で分類することにする (Finney<sup>1)</sup>)。一般の粒子配置の場合, 各頂点には三つの稜があつまる。図 1 (c) の H 点のように 4 つ以上の稜があつまる測度は 0 と考えられるが, もしそのようになった時には関与する粒子の微小変位によって分離させる。

次に多面体の分布が計算できるモデルを考察する。規則格子上に配位している粒子が互いに独立に各格子点を中心とする半径  $\delta$  ( $\ll a_1$  ただし  $a_1$  は格子の最近接距離) の球の内部を一様にランダムに分布するモデルを考え, これを random solid と呼ぶことにする。BCC 格子の random solid の場合, すべて 0608 なる多面体で変化しない。FCC 格子の場合, 図 1 (c) の H 点は次の七通りに分かれる (図 2)。H 点は 6 個あるから  $7^6$  個の多面体ができるが少数の種類に縮退する。図 2 の (3) ~ (7) は面を一つ増加させるため 12 ~ 18 面体を生じ

る。組合わせの計算により各 F 面体の総数 ( $N_F$ ) 及び種類の数 ( $n_F$ ) は右の通りである。そこで図 2 の七つの場合の各々の出現確率  $p_i$  ( $i = 1, \dots, 7$ ) を求め, 各多面体の出現確率を計算する。{ $p_i$ } を得るために H 点に関する 6 粒子のみに着目して乱数を用いてシミュレーションをおこなう。  $\delta = (1/20)a_1$  のと

F	$N_F$	$n_F$
12	64	4
13	960	15
14	6000	42
15	20000	74
16	37500	105
17	37500	111
18	15625	92
		$117649 = 7^6$

き  $p_1 = p_2 = 0.311$ ,  $p_3 = \dots = p_6 = 0.020$ ,  $p_7 = 0.300$ ,  $\delta = (1/15)a_1$  のとき  $p_1 = p_2 = 0.305$ ,  $p_3 = \dots = p_6 = 0.022$ ,  $p_7 = 0.301$  を得た。

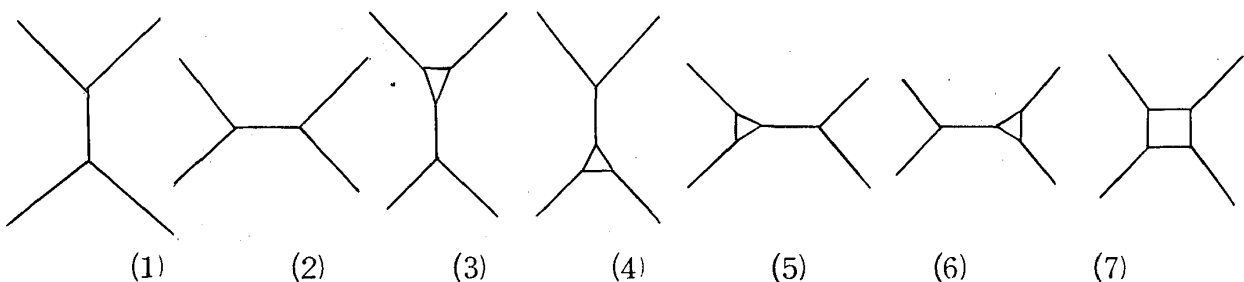


図 2 H 点の分離

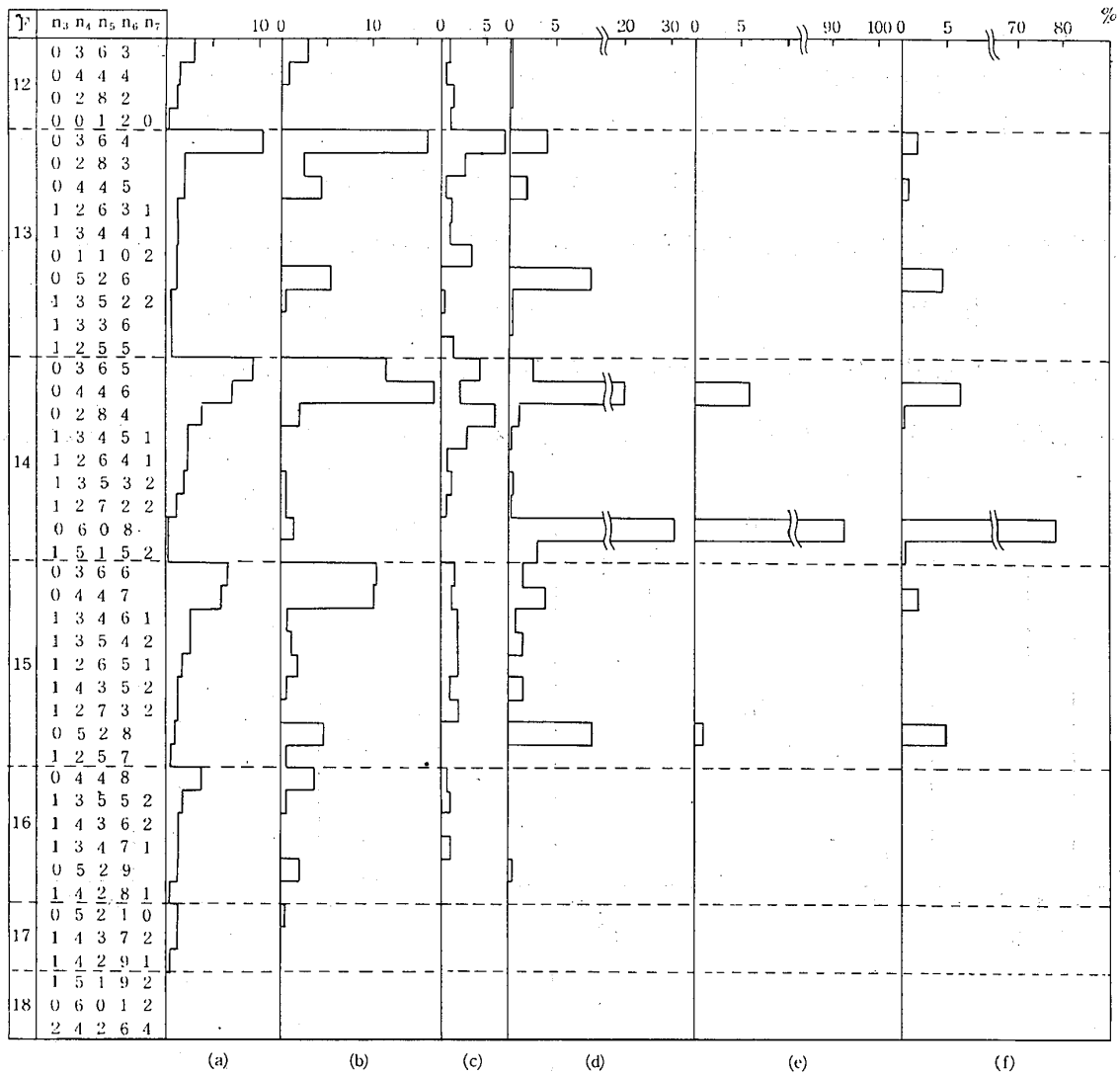


図3 多面体の種類分布

(前頁図3解析)

- (a) random solid (FCC)  $\delta = (1/20)a_1$
- (b) FCC solid  $N = 256$   $\rho = 2.0$
- (c) fluid  $N = 500$   $\rho = 0.9$
- (d) compressed fluid  $N = 500$   $\rho = 1.2186$
- (e) compressed fluid  $N = 500$   $\rho = 1.2186$  20個の平均化パターン
- (f) BCC solid  $N = 250$   $\rho = 1.2186$

( $\rho = N/V$   $N$ ; 粒子数  $V$ ; 系の体積)

多面体の種類の分布の結果を図3に示す。図では FCC 格子の random solid の各 F 面体に対して出現確率の大きい順に表わしてある。(b)~(f) 図は上田・荻田・樋渡他の分子力学法による計算機実験<sup>2)</sup>で得られた配置に対する多面体分布である。ここで粒子間相互作用は  $\phi(r) = \epsilon(\sigma/r)^{12}$  としている。図4, 5には図3に対応してそれぞれ

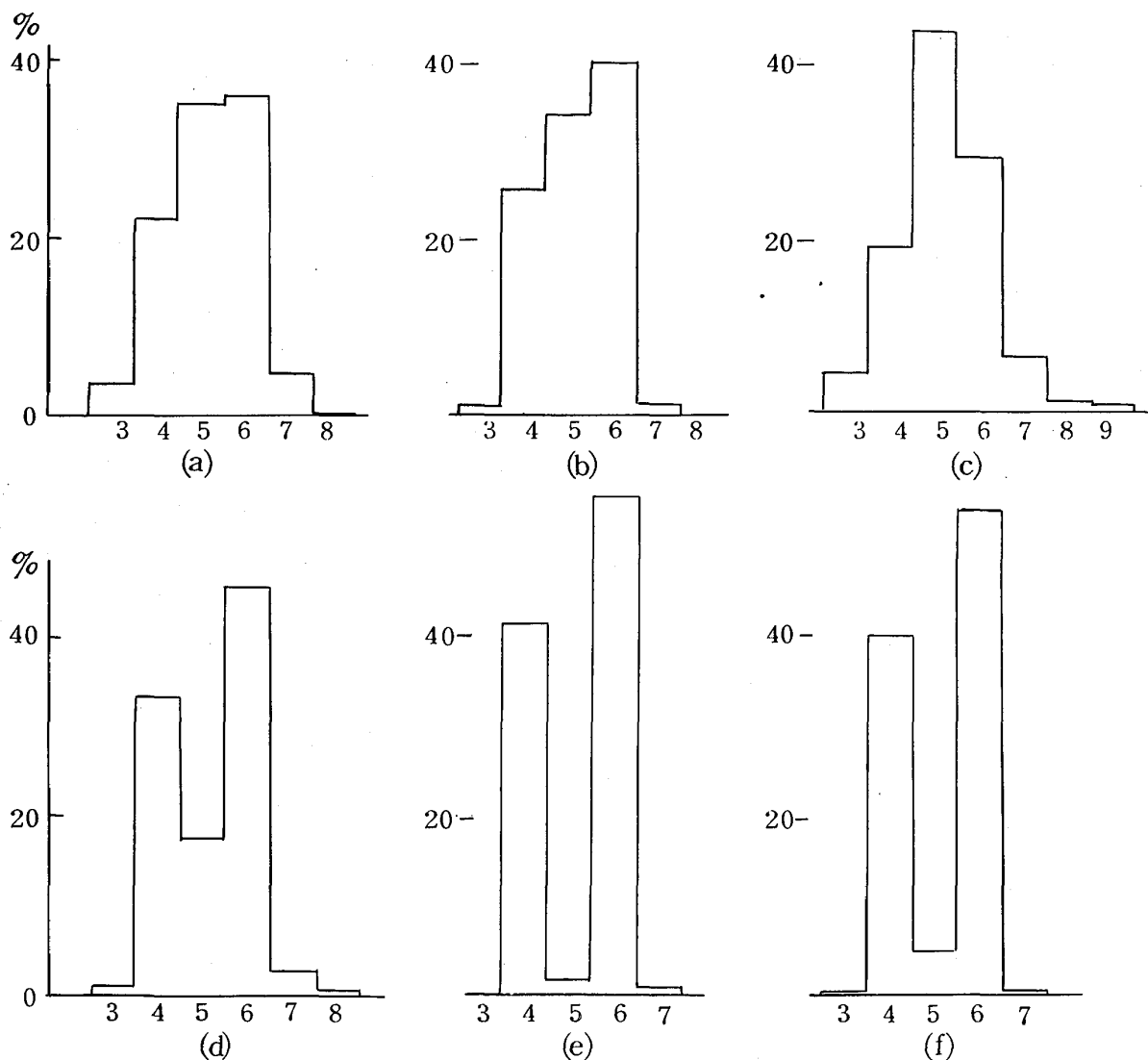


図4 多面体の面数分布

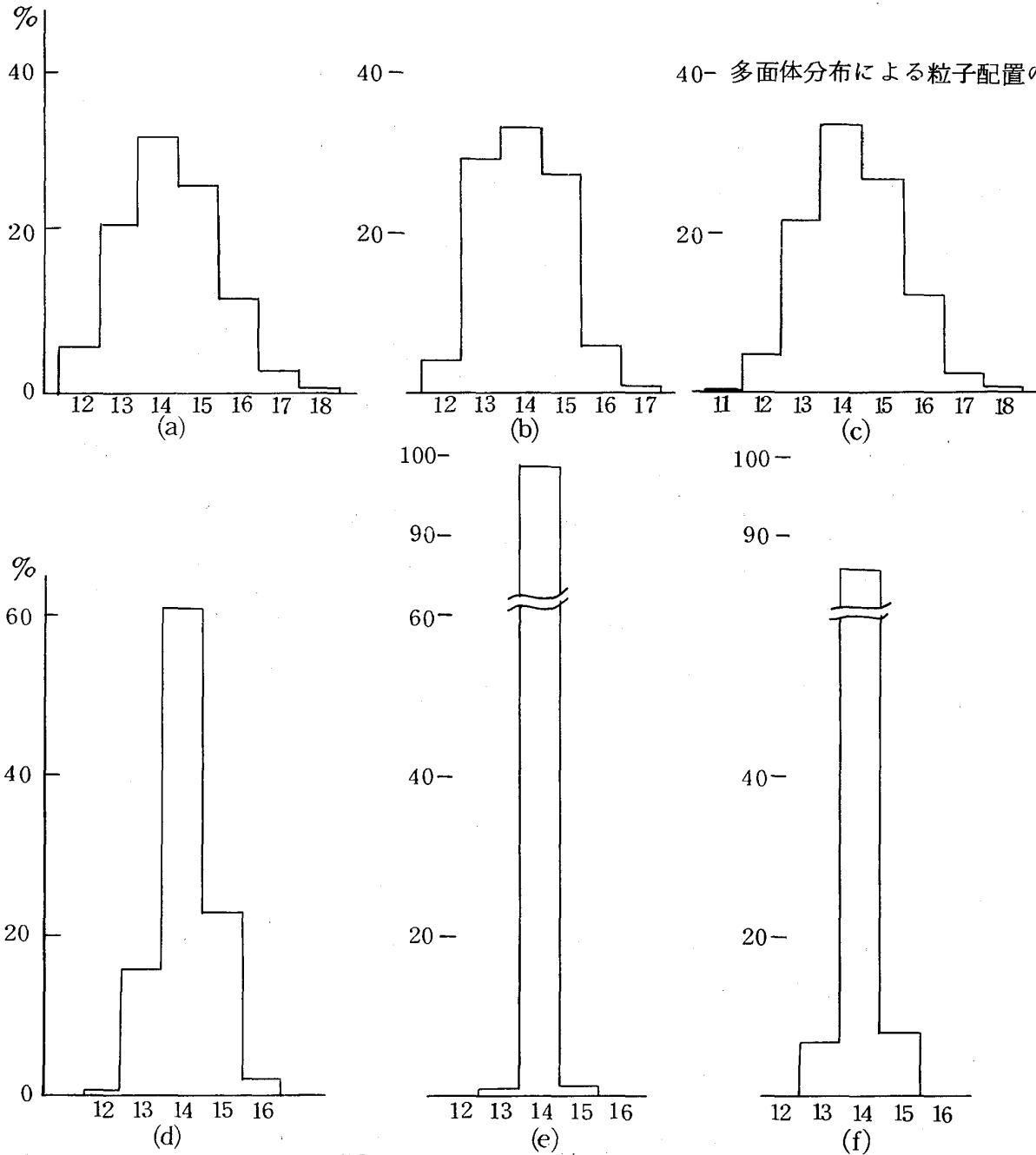


図5 多面体の面数分布

多面体の面の稜数分布、面数分布を掲げた。(d), (e)は荻田先生のお話にあった fluid phase の圧縮法による実験の配置に対する分析結果である。図3 (a), (b)を比較すると FCC solid は random solid に傾向は似ているが三角形の面が現われにくいのは格子振動がランダムと見なせぬことと関係があると考えられる。面数分布については random solid は流体相に似ているのに対し稜数分布に関しては固相に類似している点は random solid (FCC) の1つの特徴といえる。

圧縮法で得られた高密度状態 ( $\rho = 1.2186$ ) に対する分析は、構造決定をするための多面体分布の方法の一つの応用になるであろう。図3~5(d)は1つの time step

種村正美・小川 泰

の配置に対するものである。荻田先生のお話に従って平均配置をとって調べたのが(e)である。BCC solid の1配置に対する結果と、ここに掲げなかった他の量の分布(例えば n 角形の面積分布)を併せ考えて、この状態が BCC 構造の固相に近いと判断できる。

以上述べたような多面体分布は流体相に関して少し系統的に調べており、剛体球のランダムパッキングと定性的に対応がつかうことがわかっている。なおこのような、いわば統計幾何学的扱いは Bernal 以来、Rahman<sup>3)</sup>、Finneyらがおこなっており、我々の結果と併せると少なくとも、図4、5の分布に関しては短距離の斥力部分がある限り、ポテンシャル依存性は少ないようである。図1辺りの説明で、筆者の不勉強のためぎこちない部分が幾らかあるが、結晶学上の記号を使うことについては田中実先生から御指摘を受けた。この報告では研究会以後にわかったことも付け加えてあることをお断りしておきます。

#### 参 考 文 献

- 1) Finney, Proc. Roy. Soc. Lond. A319 (1970), 479, 495.
- 2) Hiwatari, Matsuda, Ogawa, Ogita and Ueda, Prog. Theor. Phys. 52 (1974), 1105.
- 3) Rahman, J. Chem. Phys. 45 (1966), 2585.

### 高圧下における融解現象の計算機実験

#### Two species model III

京大理	小倉久和	小川 泰
京大工	上田 顕	
統数研	種村正美	
理 研	荻田直史	
九大理	松田博嗣	

我々の two species model は次の様に設定されている。

$$H = K + V_1 + V_2 \quad K : \text{Kinetic energy}$$

$$V_1 = \sum_{i < j} \phi_{ij} : \text{potential energy}$$