

結果は下記の通りである。

	$v_s$	$v_l$	$\rho^{1/3}$
case (1)	1.1	1.32	0.12
case (2)	1.575	1.735	0.13

ここで系の取り得る最小の体積を, hard disc (直径 1) の close packed (三角格子) にとっている。

### 結晶化過程の計算機実験

統 数 研	種 村 正 美
理論物理学研究所 (チューリヒ)	樋 渡 保 秋
九 大 理	松 田 博 嗣
Max-Planck 研究所 (シュトゥットガルト)	小 川 泰
理 研	荻 田 直 史
京 大 工	上 田 頭

soft-core モデルの逆ベキ指数  $n=12$  の系 ( $\phi(r) \propto r^{-12}$ ) に対する結晶化の計算機実験とその幾何学的解析について, 500 粒子系の一例を前年のこの研究会で報告した。その後, 500 粒子系でさらにいくつかの結晶化過程を実現してその再現性の良いことがわかり, 以前より系統的な解析を加えた。

われわれは結晶化の過程を, 不安定な過冷却流動相から固相への緩和過程として実験してみた。soft-core モデルでは平衡状態の熱力学関数が  $\rho^* = \rho (\epsilon/kT)^{1/4}$  のみの関数として表わされることから, 全系のエネルギーを保存する分子力学法で, 時間依存の量についても, 瞬間的な温度  $T_t$  というものを時刻  $t$  の運動エネルギーから定義しておけば,  $\rho_t^* = \rho (\epsilon/k T_t)^{1/4}$  のみの関数とすることができる。そこで  $PV/NkT$  の瞬間的な値  $(PV/NkT)_t$  をビリアル定理と類似の形で定義して, これが  $\rho_t^*$  のみの関数となる。

したがって、ある時刻の  $(PV/NkT)_t$  と  $\rho_t^*$  が与えられると、任意の時刻における状態は  $(PV/NkT) - \rho^*$  平面で一つの径路を通りながら変化する。そこで初期 ( $t=0$ ) の状態が不安定である場合には、状態はこの径路に沿って緩和する。図 1 に、緩和した三例 (実験 B1, B2, B3) と準安定状態の一例 (実験 B0) を示した。安定な流動相 (アモルファス状態) および fcc 構造の結晶相の分枝は実線で示す。凝固点と融点は四角で示してある。×印は不安定状態の初期状態であり、これらはアモルファス分枝を高密度側へスムーズに延長した曲線上に乗っていた。○印は準安定状態 (実験 B0) を示し、実験の全ステップ (10000 ステップのうち初期の数百ステップは除いてあ

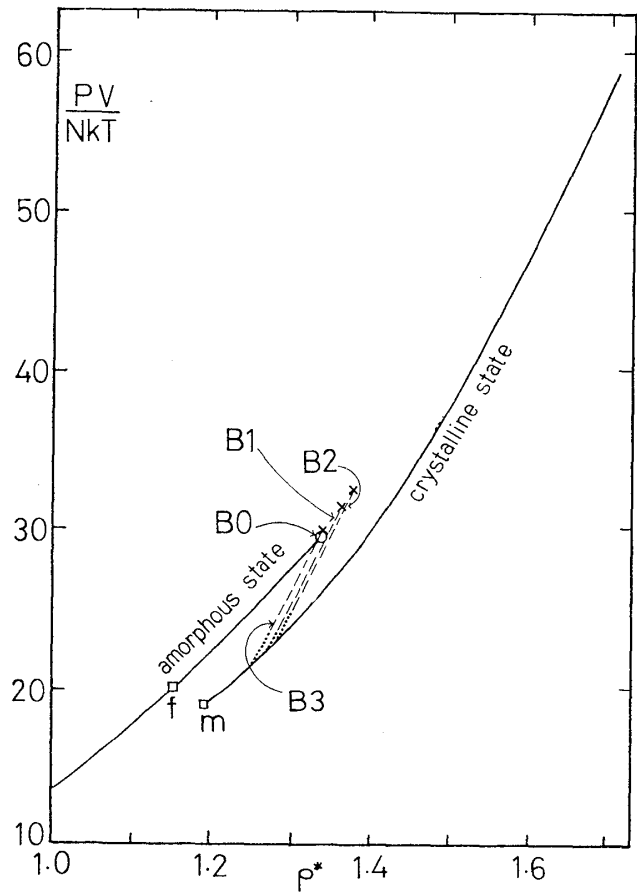


図 1

る) について平均した値を示してある。破線・点線は緩和径路を表わす。破線は実験で状態が実際に通過した径路を示し、点線は緩和が完全であるときに通るはずの径路を表わす。表 1 に実験の数値をまとめてある。それぞれの実験の数値は不安定状態については ×印の値 ( $t=0$ )、準安定状態については ○印の値 (平均値) が示してある。

表 1

粒子数  $N=500$

実験番号	$\rho$	$\rho_0^*$	$(PV/NkT)_0$	$kT_0/\epsilon$	状態	ステップ数
B0	1.10	1.339	29.58	0.456	準安定	10000
B1	1.11	1.362	31.32	0.441	不安定	5000
B2	1.12	1.377	32.57	0.438	''	5000
B3	1.13	1.336	29.56	0.512	''	5000

緩和の様子を時間的に調べるために、次式で定義される緩和関数  $\Phi(t)$  を導入する；

$$\Phi(t) = \frac{(PV/NkT)_t - (PV/NkT)_\infty}{(PV/NkT)_0 - (PV/NkT)_\infty}$$

ここで  $(PV/NkT)_\infty$  は最終的な ( $t \rightarrow \infty$ )、fcc 結晶状態の  $PV/NkT$  の値を表わす。これは緩和径路と fcc 結晶分枝との交点として求まる。図 2 に  $\Phi(t)$  の時間変化を示す。図 2 (a), (b), (c) および (d) はそれぞれ実験 B0, B1, B2 および B3 に対応する。黒丸の値はそれぞれ 100 ステップごとの平均値である。B0 以外の実験はすべて  $\Phi(t)$  が途中で急激に減少している。しかし完全に零に緩和するものはない。

われわれは、これらの緩和を結晶核の成長と考えたいが、動径分布関数や、構造因子を見るやり方ではこれを捉えることができない。そこでわれわれは原子の局所配置を表わす Voronoi 多面体による解析をおこなった。多面体の形を次のように指標化する。

Fig. 3c

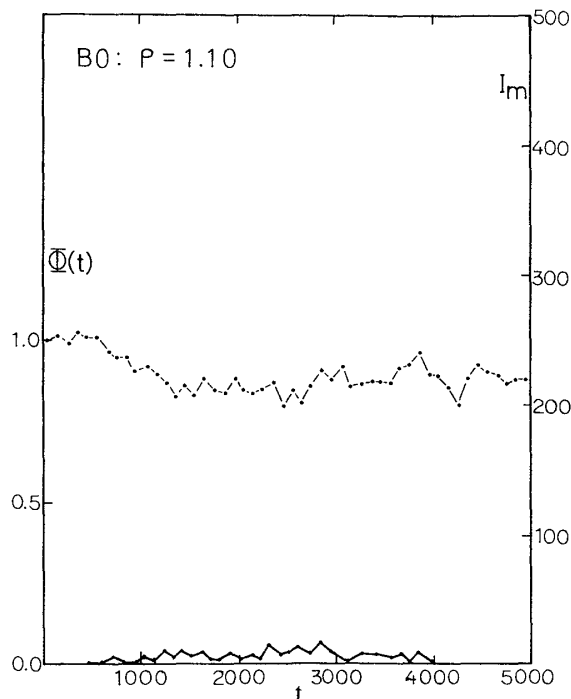


図 2 (a)

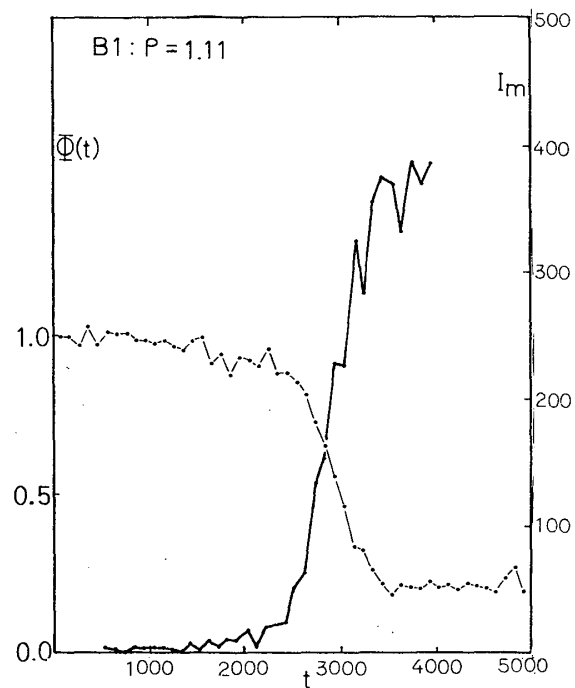


図 2 (b)

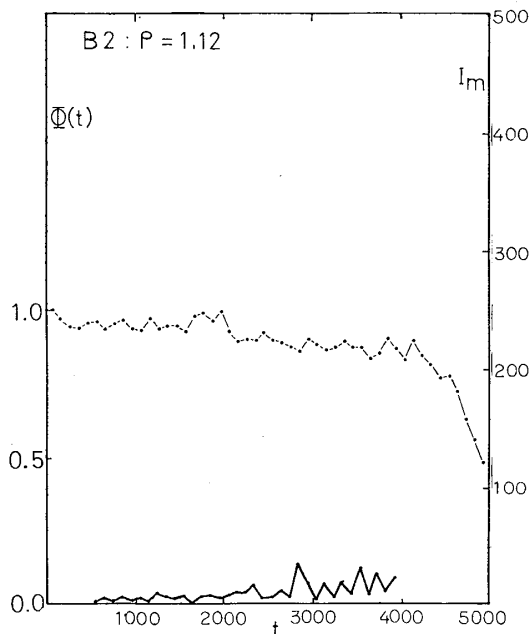


図 2 (c)

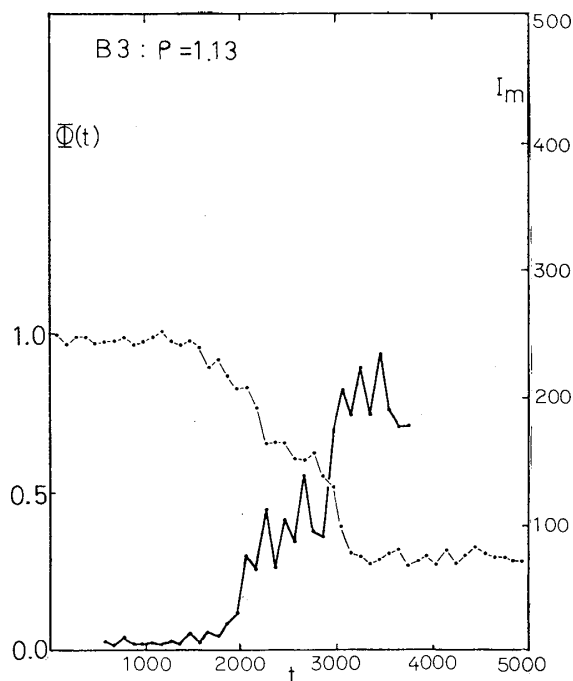


図 2 (d)

f 面体の,  $\alpha$  角形 ( $\alpha \geq 3$ ) の個数を  $n_\alpha$  として, その形を整数の集まり ( $n_3 n_4 n_5 \dots$ ) で表わすのである (ただし  $\sum_\alpha n_\alpha = f$ )。指標 ( $n_3 n_4 n_5 \dots$ ) の多面体をもつ原子を ( $n_3 n_4 n_5 \dots$ ) 一原子ということにする。以前の解析と同様, 体心立方格子 (bcc) の多面体<sup>\*</sup>すなわち (0608) 原子が結晶的な秩序をもつことがわかった。また (0446) 原子がこの多面体にもっとも近い環境をもつことから (物性研究 26 (1976), B62 参照), 結晶核を前と同様に次のように定義する ;

- (1) 核は少なくとも一個の (0608) 原子を含む。
- (2) (0608) 原子や (0446) 原子が一つの (0608) 原子に隣接<sup>\*\*</sup> しているとき, そ

\* ) この多面体の規則的なものは一種で空間を埋めつくす。Kelvin 卿が石けん膜の研究で, この多面体について研究したことから, Kelvin 多面体とも呼ぶことにする。

\*\* ) 原子 i と原子 j の多面体の一つの面で隣接しているとき, 原子 i と j は隣接しているとよぶことにした。

れらは後者の核に属する。

(3) 一つの核に属する，これら二種類の多面体をもつ原子の個数が核のサイズを表わす。

この定義にもとづいて，核のサイズの時間的変化を調べた。図2にそれぞれの実験に対して，最大核のサイズ  $I_m$  の時間変化が与えてある（太線で表わす）。ここで各時刻に示した値は，各々50ステップの時間間隔の粒子座標を平均して，熱振動の影響をとり除いたパターンの解析結果である。図2を見ると，結晶核はたいていサイズが30~40に達すれば急激に成長する。成長の初期段階においてはサイズが同程度の核がいくつか存在するが，後の段階ではこれらが一つにまとまっていくことがわかった。

紙面の関係で，ここに載せることはできないが，われわれは上の結晶核の定義にもとづいて，核の成長の様子をXYプロッターに描かせてみた。するといつも核の成長が一次元的に進行することがわかった。500粒子系では，核のサイズが比較的小さくても，系を閉じ込めている立方体の箱の端から端まで核が一次元的に伸びる。すなわち，結晶化の過程は，比較的早い段階で，計算に用いた周期境界条件の影響を受ける。そして，これ以上の核の成長は境界条件の影響が直接入っている。Mandell et al<sup>1)</sup> (Rahmanのグループ)はLennard-Jonesポテンシャルの108粒子系で結晶化の実験を報告しているが，われわれの解析からすると，この場合，周期境界条件の影響はもっと深刻である。

なお，Kelvin多面体の4角形面が，体心立方格子ではそれぞれ結晶軸方向を向いていることの頷推から，われわれは核の結晶軸の方向余弦および格子定数を求めた。それらの値の分散は割合小さかった。その結果，実験B1, B3の緩和した状態は歪んだbcc構造をもつことが得られた。<sup>2)</sup> またfcc構造に緩和する場合でもfccの(001)軸方向に微小に圧縮することによって，上と同様にKelvin多面体によって核を定義すれば，核成長が調べることが示せる。<sup>2)</sup> したがって上の核の定義は，bcc, fccを通じて統一的な定義であることがいえる。

(注) 研究会で述べなかった内容も入っていることをお断わりしておきます。

### 参 考 文 献

- 1) Mandell, Mc Tague and Rahman, J. Chem. Phys. **64**(1976), 3699.
- 2) Tanemura, Hiwatari, Matsuda, Ogawa, Ogita and Ueda, Prog. Theor. Phys. **58** (1977), to be published.