

1. 分担課題研究の目的

本分担研究は、金属状態における金属イオンと荷電子との量子力学的相互作用及び荷電子系内の多体相関効果の理論的解析をもとにして、金属の結晶状態と流体状態とを一貫して考察するのに必要な有効イオン間相互作用の定式化を第一の目的とし、その理論表式に基づいて種々の状態におけるイオン系の構造と位置相関の特徴を明らかにすることを第二の目的とするものである。

第一の目的については、アルカリ金属等の単純金属の場合に有効な形式として、最近の多電子相関の成果を取り入れた表式をあたえた。これには、対象とする金属の密度と Pseudopotential パラメタを与えれば、ただちに精密な数表を作成できるアルゴリズムがつけられている。この結果は、ひとつの金属については、相の種類や密度・温度がいろいろ異なる状態それぞれの場合におけるイオン系の構造について、ノンパラメトリカルに一貫した議論が可能な理論形式である。したがって、第二の目的に直ちに応用できる。実際に、実測例が多いルビジュウムを理論的検討の対象に選んで、B.C.C. 結晶構造の安定性、融点直上のイオン系対分布関数 $g(r)$ 、構造因子 $S(Q)$ などが正しく再現できることをしめした [1]。ただし、統計力学的近似理論の導入によるあいまいさを避けるために、構造や相関については分子動力学法 (M.D.) によるシミュレーション計算を行なった。

2. 超急冷液体構造のシミュレーション

本研究の直接的応用の 1 例として、超急冷過程による非晶質状態作成の M.D. シミュレーションを行なった [2]。ルビジュウムを例にとり、融点直上の液体構造をよく再現している M.D. シミュレーション試料を出発点にして、密度は 0 K の結晶状態の約 90 % に保って段階的に 4 K 近く迄冷却した。冷却速度は、実験条件の約 1000 倍である。図 1 と図 2 に示すように、融点の約 1/3 ぐらい迄冷却されるとイオン系の位置相関に変化が起こり、最終状態では非晶質状態の典型的な短距離秩序に対応する配列となっていることがわかる。この最終状態におけるイオン系の位置相関については、さらに粘性率や 3 体分布関数の M.D. シミュレーション計算を行なって詳細に解析した [3]。これらの解析から、最終状態におけるイオン系の構造は、単原子系非晶質状態の典型的モデルと考えられる。その根拠としては、中性単原子液体のアルゴンについて同様に超急冷 M.D. シミュレーションによって非晶質状態を作成してみると、対分布関数や 3 体分布関数について図 3 と図 4 に示すように相似性が成り立つことがあげられる [4]。したがって、これら超急冷状態の構造について、もっと詳細に短距離秩序の特徴を解析することが重要な課題となった。

分担研究の第三年次として、超急冷状態における各原子の VORONOI 多面体の統計解析を行なった。

3. 超急冷状態における VORONOI 多面体の特徴

VORONOI 多面体は、結晶格子における Wigner-Seitz セルの定義と同ように定める各原子の専有原子胞である [5]。非周期的構造 (非晶質、液体、さらに高温結晶状態) では、この VORONOI 多面体は各原子ごとに一般には異なる凸多面体であり、それらの幾何学的・トポロジカルな特徴の統計的分布が短距離秩序の特性を表わす。なお、すべてが $T \neq 0$ の状態であるから、VORONOI 多面体の統計は各原子についてと時刻サンプルについてと二重にとる。

3-1 超急冷過程における VORONOI 多面体分布の変化

まず、出発点の液体ルビジュウム (315.5K) と超急冷最終状態 (4.5K) の双方について、VORONOI 多面体の分布を比較する。図 5 に、VORONOI 多面体の面数 F の分布、図 6 には多面体の 1 つ 1 つが何角形であるかの稜数 N の分布をしめす。これらから、超急冷過程での変化は明らかである。最終非晶質状態では、5 角形面の頻度が非常に大きく、14 面体の比率が高い。これらは、長周期規則構造を持たない原子配列の本質的特徴であろう。VORONOI 多面体を規定するトポロジカルなパラメタとして、 N 稜面何個をもつかを表わす Index n_N ($N = 3, 4, \dots$) を使う事ができる。ただし、実際上は $N = 7$ 迄でほとんど十分である。図 7 には、12 面体から 16 面体までについて、特定の Index をもつ VORONOI 多面体の出現頻度の変化を示そう。

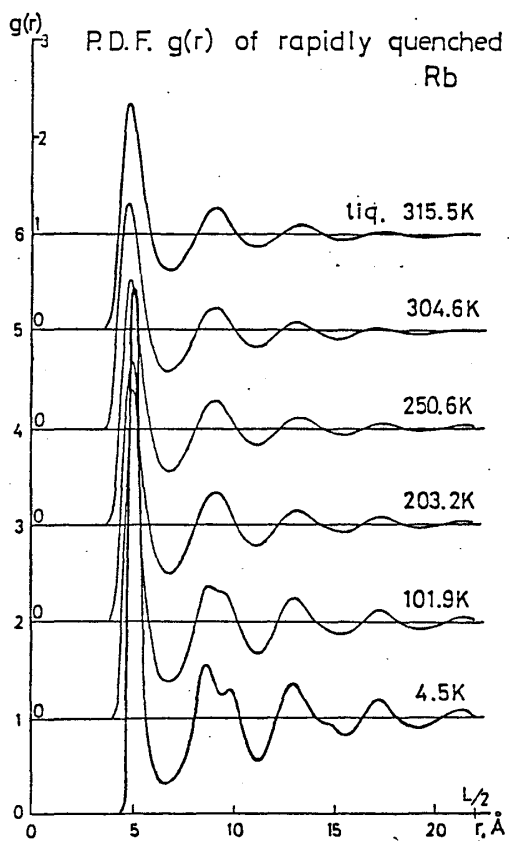


図 1. r. q. 過程での $g(r)$ の変化

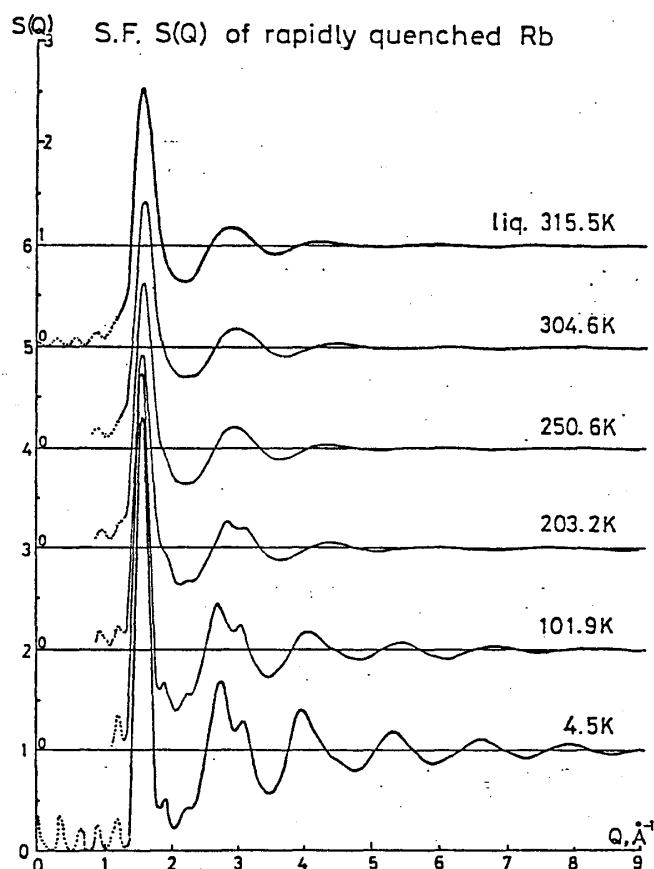


図 2. r. q. 過程での $S(Q)$ の変化

SIMILARITY IN SHORT-RANGE ORDER

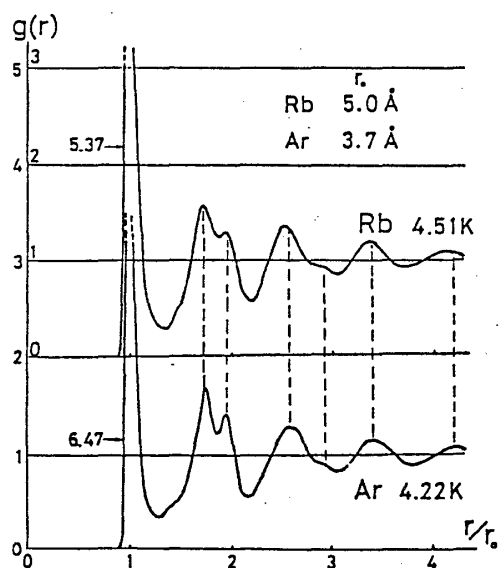


図 3. r. q. 状態での $g(r)$ の相似性

SIMILARITY IN SHORT-RANGE ORDER

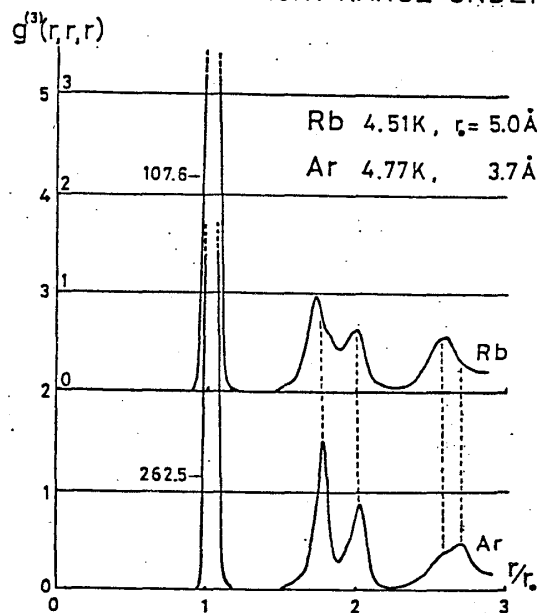


図 4. r. q. 状態での $g^{(3)}(r, r, r)$ の相似性

まず、3角形を少なくとも1つ以上持つような多面体は超急冷過程の途中で減少し、反対に5角形面を8個またはそれ以上持つような多面体の個数が増加している。完全結晶の場合には、この Index は (0 12 0 0 0) (F.C.C., H.C.P.) と (0 6 0 8 0) (B.C.C.) であり、このように5角形面を多数持つような多面体の出現が長周期構造の生成を禁止する要因であろう。特に、準 Icosahedron (0 0 12 0 0) 多面体は約3%にものぼる。勿論、各面は正多角形ではないが、面の大きさや各稜の長さは大体似通っている。これは対分布関数の第1ピークの中が非常に狭いことを反映している。図8に、左図の Index 分布で非晶質状態において4%以上の出現頻度を持つ VORONOI 多面体の形状の例を示す。多面体の体積の分布は、超急冷非晶質状態では±10%ぐらいの分散の中の狭いものである。

3-2 非晶質状態の VORONOI 多面体の特徴

図9には、もう少し粗い分類として、3、4、5角形の個数だけの Triple Index による出現頻度を、液体状態と比較する。点線で示した液体状態の分布に比べて、(0 3 6)、(0 2 8)、(0 1 10) および (0 0 12) の型の増加が著しいことがわかる。なお、破線は Yamamoto, et al. 非晶質鉄モデルの解析の結果であるが、(0 0 12) 型の割合が多いことが注目される。図10には、準 Icosahedron (0 0 12 0 0) 多面体を囲む12個の VORONOI 多面体の Triple Index 分布を示す。この図から明らかなように、図1、図2で見られた超急冷過程の低温側における分布関数の変化は、準 Icosahedron 多面体を中心に (0 0 12)、(0 1 10) および (0 2 8) 型の多面体が周囲に集まる局所的構造が生成されていくことを反映するものと理解される。このような局所的構造は直径が12—15 Åであり、途中に他の型の多面体2—3個はさんで分布していると推測され、いわば超急冷非晶質状態構造のコアと呼べるものと考えられる。なお、超急冷過程の途中の各段階で起こる VORONOI 多面体分布の変化をも詳細に解析した。

3-3 超急冷状態のアルゴンとの比較

図3と図4とに示したように、相互作用の異なるルビジュウムとアルゴンにおいて、最終非晶質状態における分布関数には簡単な相似性が成り立つ。VORONOI 多面体は高次の相関関数であるから、このような相似性ももう少し限定されたものとなろう。図11に、VORONOI 多面体1個の1面の稜数、総頂点数、総稜数及び総面数それぞれの平均値を比較する。ホモロジーの理論から、V, E, Fのあいだにはオイラーの定理により、 $V - E + F = 2$ が成り立たなければならないが、最右端の数値からこれらの統計計算の精度がわかろう。この図から、やはりルビジュウムとアルゴンの超急冷非晶質状態の間には強い相似性があることが推測される。ただし、図7のように Index の分布を調べると、アルゴンの場合には (0 4 4) 型、特に (0 4 4 6 0) 多面体の頻度が高い。この型は、次に示すように F.C.C. あるいは H.C.P. 結晶の高温状態で多く出現するものであるから、アルゴンの超急冷状態では結晶化への核の生成が少し見られるのかもしれない。さらにまた、相互作用の性質による差異とも考えられる。この点の解析は、今後の課題である。

非晶質状態の構造については、ランダムという概念が不用意に使われている。図11の最下段には、相互作用をもたない自由質点系について分子動力学法を応用した“完全ランダム配置”サンプルの VORONOI 多面体解析の結果を示す。さらに、Index 分布の特徴からも、球対称ポテンシャルを持つ粒子系の短距離秩序には固有の強い位置相関が存在していることが結論される。

3-4 Hot - Solid Disorder と Topological Disorder

完全結晶でも $T \neq 0$ では規則格子ではなく、VORONOI 多面体は結晶の Wigner - Seitz セルではない。分子動力学法によって、ルビジュウムの B.C.C. 結晶状態とアルゴンの F.C.C. 結晶状態について、いろいろな温度で平衡密度にあるサンプル状態を作成し、VORONOI 多面体の解析をおこなった。まず、B.C.C. 結晶の場合には、高温になっても Index は (0 6 0 8 0) であり、歪んだ B.C.C. Wigner - Seitz セルにとどまっている。

すなわち、VORONOI 多面体の立場でも Hot - Solid Disorder である。他方、F.C.C. 結晶のアルゴンでは、4 Kの低温ですでに Index の分散がおこる。これは、F.C.C. Wigner - Seitz セルの (1 0 0) 頂点が5重に縮退していることによる。最後に、図13に有限温度の結晶状態における VORONOI 多面体のトポロジカルな統計的特性をしめす。この図における比較から、F.C.C. 結晶の場合には、融解に際しての短距離秩序の変化はむしろ小さく、また、当然のことであろうが、超急冷状態は液体状態と高温結晶状態との中間にあることもあきらかである。Index 分布を詳しく解析すると、高温結晶状態では (0 3 6) 型と (0 4 4) 型の頻度が非常にたかく、非晶質状態から annealing によって結晶化する際の核生成の機構にはどのような局所的配置が重要であるかが推測される。

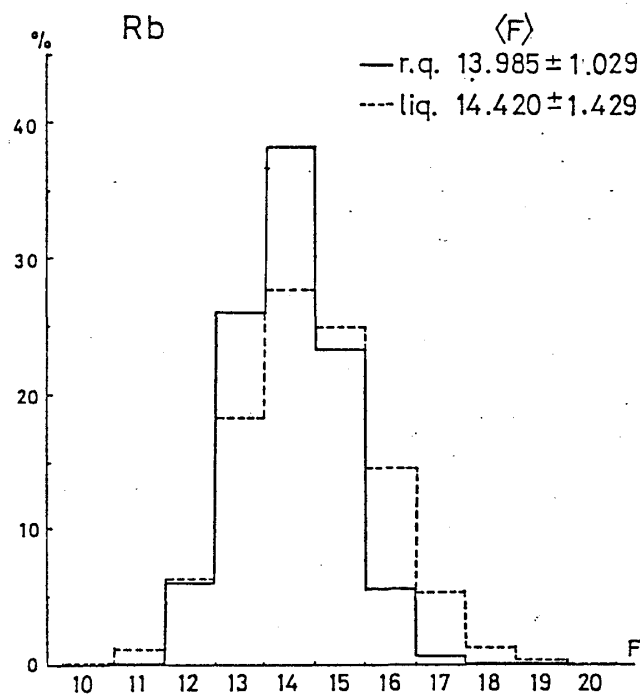


図 5. F面体 VORONOI Polyhedron の分布

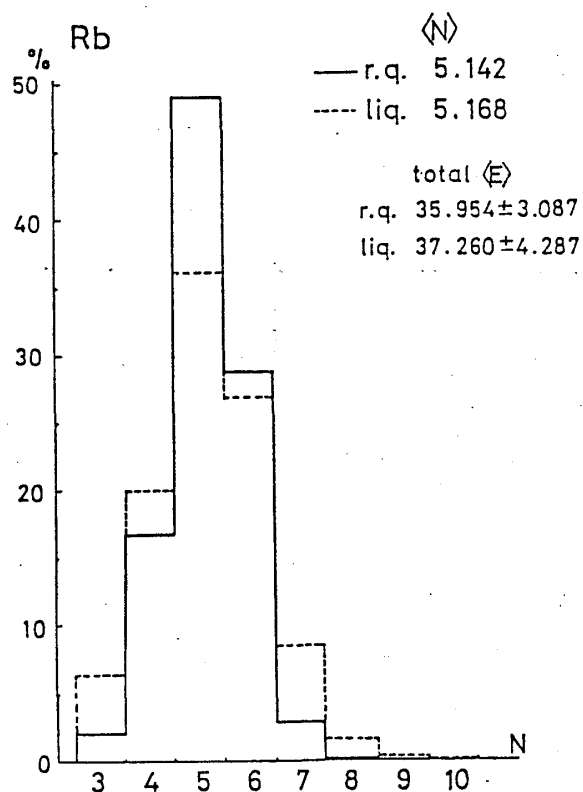


図 6. PolyhedronあたりのNりょう面の分布

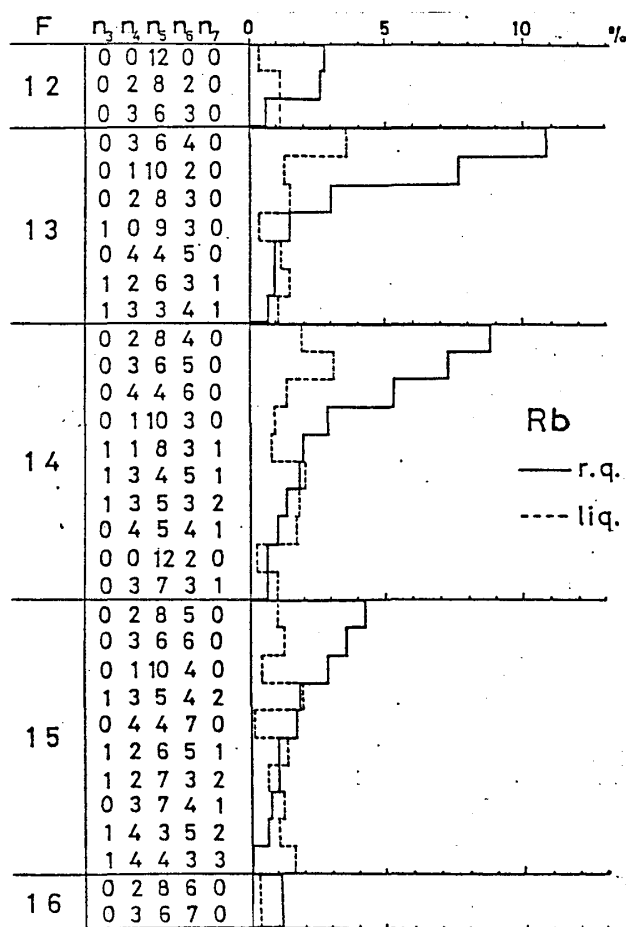


図 7. Index $n_3 \sim n_7$ による分類

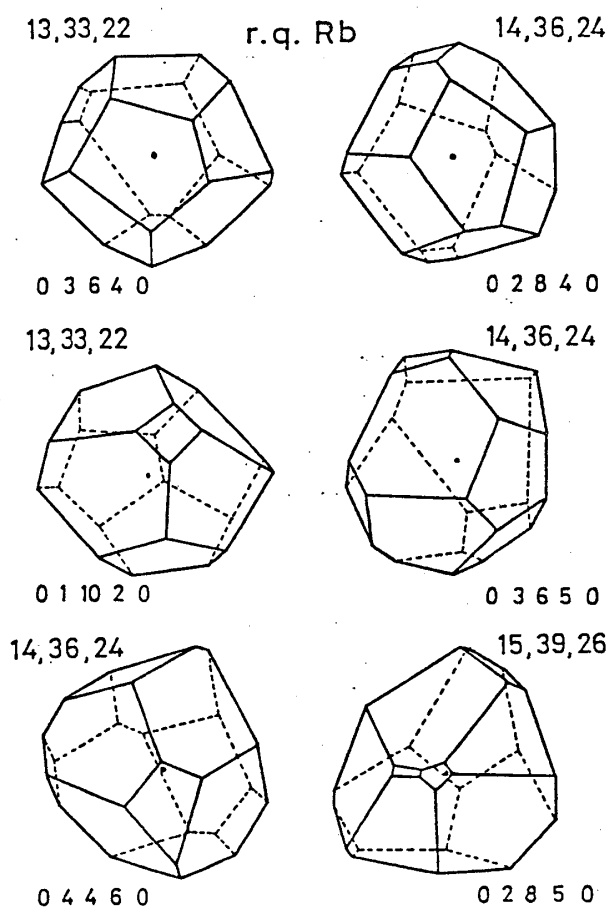


図 8. 4%以上の頻度の Polyhedron の例

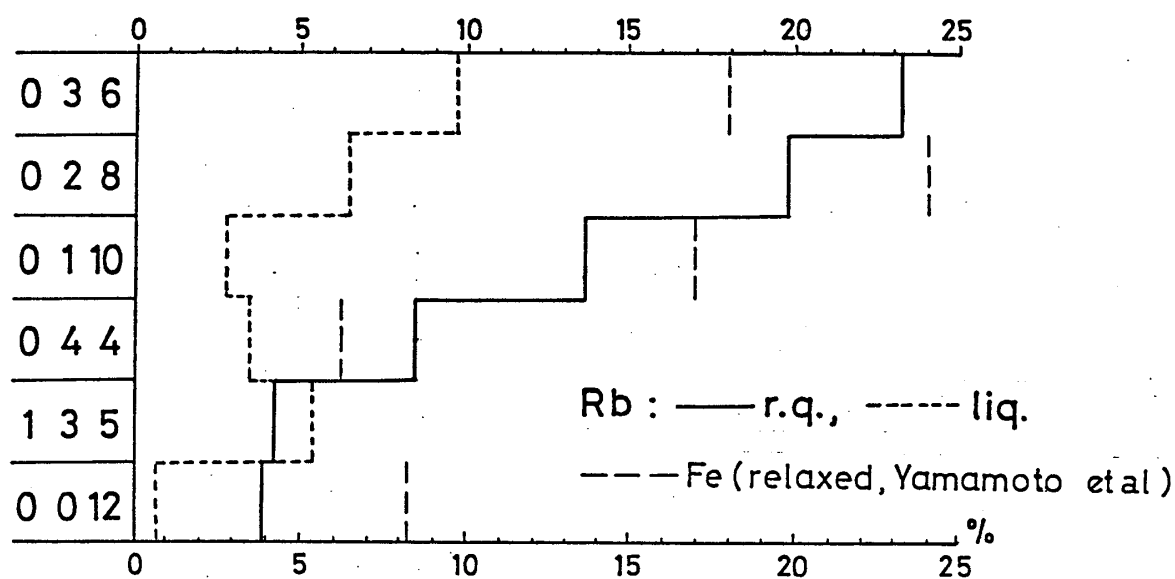


図 9. triple index (n_3, n_4, n_5) による出現頻度の比較

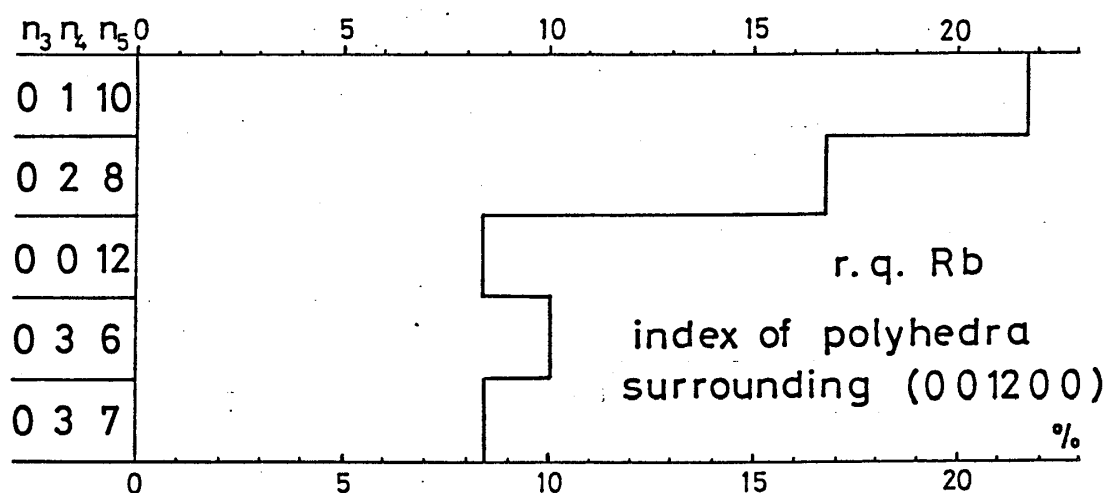
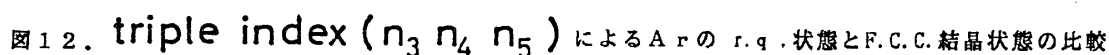


図 10. 準 Icosahedron を取り囲む Polyhedron の 3 Index 分類

r.q. states					
	$\langle N \rangle$	$\langle V \rangle$	$\langle E \rangle$	$\langle F \rangle$	Euler*
Rb	5.142	23.969 ± 2.058	35.954 ± 3.087	13.985 ± 1.029	2.000
Ar	5.147	24.165 ± 2.002	36.248 ± 3.001	14.083 ± 0.999	2.000
liquid states					
Rb	5.168	24.840 ± 2.858	37.260 ± 4.287	14.420 ± 1.429	2.000
Ar	5.155	24.421 ± 2.088	36.632 ± 3.132	14.211 ± 1.044	2.000
random					
	5.17	24.94 ± 5.76	37.34 ± 8.78	14.42 ± 2.88	2.02

図 11. r.q. Rb と r.q. Ar の VORONOI Polyhedron の統計的比較



T, K	$\langle N \rangle$	$\langle V \rangle$	$\langle E \rangle$	$\langle F \rangle$	Euler
0	4	14	24	12	2
4.7	5.142	$24.012_{\pm 1.818}$	$36.023_{\pm 2.722}$	$14.011_{\pm 0.907}$	2.0000
19.9	5.145	$24.072_{\pm 1.881}$	$36.110_{\pm 2.820}$	$14.038_{\pm 0.940}$	2.0000
60.4	5.147	$24.141_{\pm 1.881}$	$36.213_{\pm 2.821}$	$14.072_{\pm 0.940}$	2.0000
at saturated densities					
Liquid					
85.1	5.155	$24.421_{\pm 2.088}$	$36.632_{\pm 3.132}$	$14.211_{\pm 1.044}$	2.0000
R.Q. states					
4.2	5.147	$24.165_{\pm 2.002}$	$36.248_{\pm 3.001}$	$14.083_{\pm 0.999}$	2.0000

図 13. Ar の r. q. 状態と F. C. C. 結晶状態における VORONOI Polyhedron の統計的比較

1. M. Tanaka : J. Phys. F: Metal Phys. 10 (1980) 2581 - 2594
2. M. Tanaka : J. Phys. Soc. Jpn. 51 (1982) 3075 - 3076 ; ibd., 3802 - 3809
3. M. Tanaka : J. Phys. Soc. Jpn. 52 (1983) 1270 - 1277 ; ibd., 2046 - 2052
ibd., 2970 - 2972
4. M. Tanaka : J. Phys. Soc. Jpn. 54 (1983) 2069 - 2072
5. J. L. Finney : Proc. Roy. Soc. Lond. A 319 (1970) 479 - 493