研究報告

球形粒子ランダム集合体における第1層近接粒子の空間分布

Spatial Distribution of the First-Layer Neighbors in a Random Assemblage of Equal Spheres

後藤 圭司*
Keishi Gotoh

1. 緒言

粒子集合体の基礎的物性の研究には、粒子相互の配列状態を知ることが必要である。特に粉粒体では、粒子の相互作用は直接遠距離まではおよばないから、隣接粒子の配列状態が問題になる。たとえば牧野ら¹⁾は着目中心粒子周りの粒子配列状態を層別に表わし、粉体層の静的崩壊現象を解析している。鈴木ら²⁾は中心粒子から全体が見える他粒子を第1層粒子と定義し、その空間分布の近似表現を行なっている。

本報では等方的でランダムな球形粒子集合体について、任意の着目中心粒子周りの第1層近接粒子を動径分布関数の第1の谷までに含まれる粒子と定義し、その個数と空間分布状態を検討したのでここに報告する。

2. 動径分布関数の考察

気体や液体の分子配列状態を表わすには動径分布関数 $g(R)$ が用いられ、これと分子間相互作用とから巨視的な熱力学的性質や物性が検討される。しかし一般にこれら微視状態は複雑であり、巨視的な性質を導くに至る統一的な理論の正否を検証するには、分子の相互作用が簡単で明白なモデル物質すなわち剛体球分子を想定するのが便利である³⁾。この仮想の分子がランダムな熱運動をし、系が熱平衡の状態にあるとすれば、等方的な分子のランダム配列状態を表わす動径分布関数 $g(R)$ が理論から導かれる³⁾。Fig. 1はこの説明図で、任意の中心粒子から距離 R だけ離れた点における他粒子の存在確率分布を示している。ただし距離 R は粒子の直径で割ることによって無次元化してあり、 $R=1.0$ は接触状態に相当する。この $g(R)$ に平均粒子濃度を掛ければ、 R 方向の濃度分布

Fig.1 Schematic illustration of the radial distribution function. The range from $R=1.0$ to R_1 corresponds to the first layer.

がえられる。 $g(R)=1.0$ は一様分布に相当する。粒子の体積濃度 ϕ が高いと曲線の振動がはげしくなるが、これは粒子配列に規則性が生じるためである。

剛体球分子がランダム運動し、熱平衡の状態にある場合を粉粒体にうつして考えてみると、粉粒体がたとえば気流や機械的操作によって等方的にランダムなかくはん混合が行なわれ、任意の1個粒子に着目するとその運動経過がいわゆるランダムな場合が考えられる。一方、粒子の運動がない単なる分散系や充てん体でも粒子配列が空間に等方的にランダムと考えられる場合もある。粉粒体を取り扱うプロセスではこのように動的（時間的）にランダムな場合と静的（空間的）にランダムな場合とがあり、このいずれの系の平均的な性質に対しても統計力学からの動径分布関数が応用できると考える。

3. 第1層近接粒子

粉粒体における粒子の相互作用は一般に隣接粒子のみ

昭和54年8月24日受理

* 北海道大学水産学部水産学科 (〒041 函館市港町3-1-1)
TEL 0138-41-0131

に働き、これを飛び越えて直接遠方の粒子に力がおよぶことはない。したがって、たとえ形式的に動径分布関数を用いても、実際の計算では着目中心粒子周りのいわゆる第1層近接粒子の配列状態を知るだけで十分と考えられる。このような層別の考えは牧野ら⁵⁾によって粉体層の静的崩壊現象の解析に適用されている。ランダム系では配位粒子といってもどの程度近接している粒子であるか、その定義は明らかでない。「接触粒子」は一応その定義がはっきりしているが、その数を正確に知ることはランダム系では困難であるし、たとえこれを幾何学的な球形粒子の場合について知っても実際には物理、化学的性質をもつ粒子表面に対して意味があるかどうか疑わしい。ペアリングボールのランダム密充てんにおいて、塗料を流し込んでその付着状態の観察からえられる接触粒子数と、粒子座標の実測からの接触粒子数の推定値とでは結果が異なっている。すなわち後者では充てん率に関係なく充てん体では常に6.0となっている^{3),4)}。このようにいわゆる近接粒子の明白な定義はランダム系では困難である。鈴木ら⁶⁾は着目中心粒子から全体が見える他粒子を第1層粒子と定義し、その分布を近似的な方法で検討している。しかしこの定義では層別な粒子配列構造が動径分布関数と必ずしも直接的に結びついていない。本報では動径分布関数の第1ピーク部までが着目中心粒子周りの第1層近接粒子層に相当すると考え、その粒子配列構造を詳細に検討する。

Fig. 1に示した動径分布関数の説明図において、はじめの谷の位置を R_1 とおけば、第1層粒子の個数は(1)式で表わされる。

$$Z_1 = \int_1^{R_1} 4\pi R^2 dR \cdot N_V g(R) \quad \cdots \cdots (1)$$

ただし $N_V = 6\phi/\pi$ は粒子の個数濃度、 ϕ は粒子体積濃度、距離 R は粒子の直径を単位としている。上式に Percus-Yevick 近似 (PY 近似) による動径分布関数 $g(R)$ の解析解^{2),7)}を適用し、第1の谷の位置 R_1 と第1層粒子数 Z_1 を種々の粒子体積濃度 ϕ について求め、それぞれ Fig. 2 と Fig. 3 に示した。

Fig. 2 において、第1層の幅 R_1 は ϕ が大きくなると減少するが、最密充てん $\phi = 0.74$ で $R_1 = 1.0$ になっていない。これは PY 近似の動径分布関数がいわゆるランダム充てん体以上の高粒子濃度域では正しくないためである。このことは Fig. 3 に示した第1層粒子数 Z_1 からも明らかである。すなわち、第1層粒子の個数は最密充てんに近づくにつれて $Z_1 = 12$ に漸近するはずであるのに、Fig. 3 ではこれより大きくなっている。PY 近似による

Fig. 2 Distance of the first-layer neighbors from a central sphere in units of the sphere diameter. ϕ , average particle volume fraction; R_1 , edge of the first layer. When $g(R)$ in the PY approximation has negative region, R_1 is taken as the distance to the first zero point (dotted line); R_m , average position of the first-layer neighbors; R_n , average nearest-neighbor distance¹⁰⁾; ●, distance within which lying particle number equals the coordination number.

動径分布関数は $\phi \geq 0.62$ の範囲では負になる部分が生じるから、第1層の幅 R_1 を第1の谷ではなく、はじめて0になる点までの距離にとれば Fig. 2 の点線で示したように第1層の幅 R_1 は $\phi = 0.74$ で $R_1 = 1.1$ となり $R_1 = 1.0$ に若干近づく。しかし Fig. 3 では Z_1 が12より逆に遠ざかる。第1層粒子の個数が ϕ の増加とともに $Z_1 = 12$ に漸近するのが理論的な正解のはずであるから、これが動径分布関数の理論の良否の判定に役立つと考える。

つぎに第1層の幅ではなく、それに属する粒子の平均的な位置を考える。いま第1層に属する粒子の半分が中心粒子に配位する位置を R_m とする。すなわち

$$Z_m = \frac{1}{2} Z_1 = \int_1^{R_m} 4\pi R^2 dR \cdot N_V g(R) \quad \cdots \cdots (2)$$

PY 近似の動径分布関数 $g(R)$ を上式に適用し、第1層粒子の平均的な位置 R_m を求めて Fig. 2 に示した。 R_m は最密充てん $\phi = 0.74$ で1より若干大きくなっているが、これは PY 近似が完全ではないためである。しかし、こ

Fig.3 Number of the first-layer neighbors, Eq. (1). ϕ , average particle volume fraction; —, R_1 is taken as the distance to the first zero point when $g(R)$ in the PY approximation includes negative region; ---, coordination number⁹⁾.

の動径分布関数の解析解は等方的でランダムな系であれば粒子濃度が希薄な領域から高濃度ないわゆる粒子充てん領域まで一応十分な精度で粒子の配列状態を表現できると考えてよい⁴⁾。Fig. 2 の高粒子濃度域で R_m 曲線が R_1 曲線と横軸 $R=1.0$ の中間より下側になるのは、粒子の存在確率分布が中心粒子側に片寄っているためである。

粒子の空間分布を形式的に用いても実際の工学計算では平均値のみを知るだけで十分な場合が多い。そこで第1層の平均位置 R_m を簡単に求める方法をつぎに考える。粒子のランダム集合体の単位セルは粒子1個を含むボロノイ多面体で表わされる⁹⁾。Fig. 4 はこのボロノイ多面体の2次元的な説明図である。まず中心粒子とすべての近接粒子の中心とを結び、中間点で各線をよぎる面を考える。中心粒子を含みこれらの平面で作られる多面体のうち一番内側のものがボロノイ多面体である。この多面体は粒子集合体の全空間を満たすことができるし、各々1個の粒子を含んでいるから単位セルである。すべての粒子に対するボロノイ多面体の体積分布を知れば充てん率のミクロな分布がえられる。球形粒子のランダム密充てん ($\phi=0.6366$) ではボロノイ多面体の面の数は12~17の範囲に分布し、その平均値は14.25である⁹⁾。一般に充てん体では粒子の希薄な分散系の場合よりボロノイ多面体の面の数は多いし、ここでは等方的でランダムな粒子集合体を考えているから、多面体を球で近似して考える。また粒子配列を最密充てん構造で、粒子の寸法を一樣に縮めた状態を想定する。すなわち Fig.5 に点線で

Fig.4 Two-dimensional illustration of the Voronoi polyhedron⁹⁾.

Fig.5 In the closest packed array of equal spheres, the particle diameters are reduced from d to d_s . Then the average particle volume fraction yields Eq. (3).

示した最密充てんにおいて、各粒子の直径を d から d_s に縮小した場合、系の新しい充てん率を ϕ とすれば次式をうる。

$$R_{Av} \equiv \frac{d}{d_s} = \left(\frac{\pi\sqrt{2}}{\phi} \right)^{1/3} \quad \dots\dots(3)$$

等方的な場合を考えているから、上式は新しい粒子径 d_s を単位とする中心粒子から第1層近接粒子までの距離を表わしている。(3)式を Fig.2 に示した。図からわかるように、(3)式はPY近似の動径分布関数を用いて(2)式から求めた第1層粒子の平均位置 R_m に $\phi \geq 0.3$ の範囲で非常によく一致している。しかし粒子体積濃度が低くなると第1層粒子の個数は12より少なく (Fig.3), ボロノイ多面体の面の数が少ないので粒子配列を Fig.5 のような最密充てん構造で近似できなくなるから、(3)式が成立しなくなる。Fig. 3 から $\phi \geq 0.4$ の範囲では第1層粒子数は12であるから、そのうち6個が中心粒子に対し(3)式の R_{Av} より内側に、残りの6個が外側に配位していること

になる*。なお、(3)式において最密充填率 $\pi\sqrt{2}/6$ を省略した場合、すなわち

$$RA_v = \phi^{-3} \quad \dots\dots(4)$$

の場合には Fig. 2 に示したように第1層の平均位置 R_m より大きな値となる。

Fig. 3 にはいわゆる粒子配位数と体積濃度の関係⁹⁾を参考のために示してある。中心粒子からの距離と平均近接粒子数の関係の実測結果⁴⁾から、平均近接粒子数がこの配位数と一致する距離を求めて Fig. 2 にプロットした。この図からいわゆる粒子配位数は着目中心粒子から粒子直径の約10%離れた位置までに存在する粒子個数を

*この数値計算結果から $\phi \geq 0.4$ の領域では以下の関係が一般に成立しているといえる。

$$\int_1^{R_{Av}} 4\pi R^2 dR \cdot N_V g(R) = \int_{R_{Av}}^{R_1} 4\pi R^2 dR \cdot N_V g(R) \\ = 6$$

主 な 記 号

$g(R)$: 動径分布関数

N_V : 粒子の個数濃度 ($=6\phi/\pi$)

R : 粒子の直径を単位とする距離

示しているといえる。なお P Y 近似の動径分布関数から求めた最近接粒子間距離の平均値¹⁰⁾を参考のため Fig. 2 の R_n 曲線で示した。

4. 結 言

球形粒子ランダム集合体において、着目中心粒子周りの第1層近接粒子の考察を P Y 近似の動径分布関数を用いて行なった。その結果、粒子体積濃度が $\phi \geq 0.3$ の範囲では第1層近接粒子の平均位置は(3)式で近似できることがわかった。特に $\phi \geq 0.4$ の範囲では第1層粒子は12個であり、中心粒子に対し(3)式で表わされる位置の内側に6個、外側に6個が配位すると考えることができる。これは空間平均で等方性を考えた取り扱いである。実際の粉粒体層は等方的な充填構造とは限らないし、粒子の形状や粒度分布などがその力学特性に複雑に関係すると考えられるから、粒子の空間分布構造についてはこのような簡単な第1層近接粒子モデルの使用が有用と考える。

Z : 粒子の個数

ϕ : 粒子体積濃度

引 用 文 献

- 1) 戸田盛和, 松田博嗣, 樋渡保秋, 和達三樹: 液体の構造と性質, 第3章 平衡状態の統計力学, 第5章 モデル物質, 岩波書店 (1976)
- 2) 後藤圭司: ランダム分散系における球形粒子の空間分布理論: 動径分布関数, 粉体工学会誌, 15, 655 & 726 (1978)
- 3) Bernal, J. D. and J. Mason: Co-ordination of randomly packed spheres, *Nature (London)*, 188, 910 (1960)
- 4) 後藤圭司: 液体と粉体—ランダム充填構造としての比較, 粉体工学会誌, 15, 220 (1978)
- 5) 牧野和孝, 幸一彦, 鈴木道隆, 玉村忠雄, 井伊谷綱一: 粉体層の静的崩壊現象の解析, 化学工学論文集, 4, 439 (1978)
- 6) 鈴木道隆, 牧野和孝, 玉村忠雄, 井伊谷綱一: 粒子集合体における第1層粒子分布の統計的近似表現, 化学工学論文集, 印刷中
- 7) Smith, W.R. and D.Henderson: Analytical representation of the Percus-Yevick hard-sphere radial distribution function, *Molecular Phys.*, 19, 411 (1970)
- 8) Finney, J.L.: Random packings and the structure of simple liquids I. The geometry of random close packing, *Proc. Roy. Soc. (London)*, A319, 479 (1970)
- 9) Gotoh, K.: Liquid structure and the coordination of equal spheres in random assemblage, *Nature (London) Phys. Sci.*, 231, 108 (1971)
- 10) Gotoh, K., W.S. Jodrey and E. M. Tory: Average nearest-neighbour spacing in a random dispersion of equal spheres, *Powder Technol.*, 21, 285 (1978)

質 疑 応 答

牧野(京大): ランダム系と充填系との境界はどのあたりにあるか。

著者: 実験的には充填率が0.55あたりだと考えている。充填系では重力による方向性が現われ、真の等方

性とはいえないと思う。

Author's Abstract

Spatial Distribution of the First-Layer Neighbors in a Random Assemblage of Equal Spheres

by

Keishi GOTOH

(Department of Fisheries Chemistry, Hokkaido University, Hakodate, Japan 041)

Spatial distribution of the first-layer neighbors in a random assemblage of equal spheres is discussed from the radial distribution function in the Percus-Yevick approximation. The first-layer neighbors are defined as the particles which lie within the first peak of the radial distribution function. The average distance of the first layer from a central sphere is obtained along with a simple, approximate expression. In the range higher than the particle volume fraction 0.4, the particle distribution can be modeled such that the average number of the first-layer neighbors is twelve, one half of them being distributed inside of the position expressed by Eq. (3) and the other half lying outside.

夏期シンポジウム印象記

夏期シンポジウムには初参加で、しかも私の専門が応用数学、応用力学というかわったものなのでこの会合には不向きではないかと心配していましたが、会が進むにしたがい、なごやかな雰囲気になり安心しました。

私はどちらかというと理論派の牧野先生、松岡先生、長尾先生しか存じ上げていませんでしたが、化学、薬学の先生方だけでなく、企業の方も大勢参加されているのを知り、改めて粉体工学を支える層の厚さを実感しました。このように化学、薬学、機械、土木、数学、等の異なる分野の人々が粉体という共通の対象に関して一同に集まって討論することには大きな意義があると思います。しかし、それだけに、それぞれの分野の方がそれぞれの関心を暗黙に限定しており、話にくい違いが生じるという点も見逃せませんでした。たとえば私や松岡先生、長尾先生、原先生の粉粒体の挙動に関する一般論も、比較して見ればそれぞれに粉粒体の特殊の側面をとらえたものであり、研究を行なうにあたりどういう側面に注目しているのかを明確にしておく必要を痛感しました。会場の環境は申し分なく、Beddow先生や荒川先生の特別講演も伺うことができ、懇親会も楽しく、充実したシンポジウムだったと思います。

(群馬大学工学部 金谷 健一)

三島駅からバスに乗りのだかな景色と心地良い振動でうつらうつらまどろんでいると、いつの間にかダイヤモンドに着いてしまった。小高い丘に洒落た建物の生産性研修会館。

一息ついて、さてシンポ。粒子の表面特性と移動層・粉碎について研究発表6件とポスターセッション。新しい研究や根拠と気力のデータの結晶などにじっくり討論が続いて、時間は少々不足気味。懇談会は今日の発表を酒の肴に夜遅くまで大盛況。

翌日の一番手は早朝ジョギングを欠かさない Dr. Beddow の粒子形状の数量化に関する講演。続いて、剪断・圧縮・付着特性および粒子間相互作用と流れについての研究報告9件に理論と実験満載。実験から導かれる理論やモデルを通しての検討など独自の研究が続々。夕食後は荒川先生の訪中みやげ話。先生の旅行案内と写真の腕前が超一流で一同拍手喝采。

三日目は総合ディスカッション。それぞれの研究をよりミクロ的にあるいはさらにマクロ的に視野を拡げてみると……粉屋の世界は限りなく複雑怪奇。

研究意欲と新鮮なイメージがわきました。最後に参加者全員で記念撮影をして、総て終了。

(岡屋 克則)