

第一章

緒論

在液態物理中，通常在分析三維液體結構時，最普遍使用的是粒子徑向分佈函數 (radial distribution function) $g(r)$ 。然而，粒子徑向分佈函數只能呈現液體結構在徑向一維的資訊，對於液體的三維結構卻無法很清楚的描述。為了進一步的了解液體的三維結構，Voronoi polyhedron (VP) 是一個分析液體結構相當有用的方法[1]，將整個液體系統的體積，分割成許多個別的 polyhedron，如同在固態晶體中的 Wigner-Seitz cell，由這些 polyhedron 的形狀及體積的分佈來描繪粒子局域的排列情形。

在 2002 年，W.Starr[2] 利用 VP 分析液體結構發現了一個有趣的結果：簡單液體 (simple liquid) 在熱平衡的狀態下，其 Voronoi 體積分佈在 rescale (將分佈的平均體積平移到 0，寬度 rescale 為 1) 之後，所得到的 rescaling 體積分佈函數似乎是一個具有普遍性的曲線，此曲線與液體的溫度和壓力、液體粒子間的交互作用力皆無關。這使我們對於其他許多的液體是否也有如此的性質產生了極大的興趣。我們想進一步地探索這個結果是否真的是液體的一個普遍性質，此性質對於所有的液體在不同的溫度、壓力是否都是成立的。

在本研究中，我們以分子動力模擬作為實驗方法，並以 Voronoi polyhedron 分析以下三類不同的交互作用位能的簡單液體，(I) 同時具有吸力及斥力的液體：Lennard-Jones $2n-n$ 液體；(II) 僅具有斥力作用位能的液體：Hard Sphere 液體 & Truncate Lennard-Jones $2n-n$ 液體；(III) 液態金屬：鎂、鋰、鈉和鉛。我們主要分析這些液體 Voronoi polyhedron 體積的分佈，探討對於不同的液體，其 VP 體積分佈的普遍性是否存在。

為了能定量分析 rescaling voronoi 體積分佈是否具有普遍性，我們參照[3]的研究方法，引進一個參數：Voronoi polyhedron 體積分佈的 skewness，這個參數代表 Voronoi polyhedron 體積分佈在平均位置兩側的非對稱程度，skewness 值愈大代表該分佈的

非對稱程度越大。我們以 VP 體積分佈的 skewness 值來判定這些液體的 VP 體積分佈是否具有普遍性。

本論文的架構如下：在第二章裡，我們介紹我們所研究三類液體的交互作用位能，和一些關於 Voronoi 體積分佈的理論，第三章則交待我們的分子動力模擬所用的的相關參數及演算法，以及我們如何求得各液體系統之粒子徑向函數和 Voronoi 體積分佈函數的細節，第四章則是我們的結果與討論，包含我們求得的各液體系統之粒子徑向函數和 Voronoi 體積分佈函數；我們並討論 Voronoi 體積分佈函數的 skewness 與系統的 compression factor 的關係。最後我們以另一種 rescale 的方式得到一具有普遍性的曲線。



第二章

理論

在簡單液體(simple liquid)中，粒子間交互作用位能函數，主要可分為兩個部分，包括粒子間排斥力部分(repulsive part)和吸引力部分(attractive part)。有許多的研究[4][5]指出，在較高的密度下，液體的結構主要是由排斥力部分所決定，而吸引力部分則幾乎不影響系統結構。

一、作用位能的模型

在下面，我們討論三種類型的簡單液體粒子交互作用位能的模型：

1. 同時具有吸引力及排斥力的作用位能

LJ 2n-n 位能的函數形式如下：

$$V(r) = 4\varepsilon \left(\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{2n} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^n \right), \quad (1)$$

其中 ε 是位能井的能量深度， σ 是零點位能的距離截距。由(圖一)我們可以看出，LJ 2n-n 的交互作用力是由參數 n 所決定， n 值愈大，LJ 2n-n 的排斥力就愈強，並且交互作用力的範圍就愈短。當 $n=6$ 時，LJ12-6 是最廣泛被研究的 LJ 液體，其 r^{-6} 項扮演 van der Waals 吸引力的部分，而 r^{-12} 項則是排斥力的部分。

2. 僅具有斥力的作用位能

(1) Hard-sphere 位能

Hard-sphere 位能的函數形式如下：

$$V(r) = \begin{cases} \infty & r < \sigma, \\ 0 & r > \sigma. \end{cases} \quad (2)$$

其中 σ 是 Hard-sphere 的直徑。這個位能函數沒有吸引力的成分，並且它的排斥力部分是個無窮大的位壘，這是所有的位能函數中形式最簡單的一種。

(2) Truncate Lennard-Jones (TLJ) 位能

TLJ 位能的函數形式如下：

$$V(r) = \begin{cases} 4\varepsilon \left(\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right) + \varepsilon & r \leq 2^{1/6} \sigma, \\ 0 & r > 2^{1/6} \sigma. \end{cases} \quad (3)$$

將 Lennard-Jones 12-6 位能在最低位能處 ($2^{1/6} \sigma$) 截斷並提升一個 ε ，如(圖二)所示，所得的粒子的交互作用位能僅剩排斥力的部分，沒有吸引力的部分。與 Hard-sphere 位能比較，TLJ 位能的斥力部分並不是無窮大，並且其位能函數是連續的。相較起來，TLJ 位能要更接近某些真實液體。

3. 液態金屬 (metallic liquids)

液態金屬可視為由價電子和離子（原子核 + 內層電子）所組成的系統，其作用位能包括電子間的庫倫作用力，離子間的庫倫作用力及非庫倫作用力，以及電子與離子間的庫倫作用力，所以液態金屬系統的位能是十分複雜的。因此，為了簡化液態金屬中離子間複雜的交互作用位能，物理學家引進了假位能 (pseudopotential) 的概念。理論上，假位能是一種虛擬的位能，但它等效的取代這些離子間複雜的交互作用，由這假位能可以有效的將真實的液態金屬裡離子間的動力學行為充分表現出來。

應用 self-consistent energy-independent model pseudopotential theory，液態金屬的假位能函數可由下列的式子 [6] 獲得：

$$V(r; \Omega) = \frac{Z_{eff}^2}{r} \left[1 - \frac{2}{\pi} \int_0^\infty dq F(q; \Omega) \sin(rq) / q \right] \quad (4)$$

其中 Ω 是原子的體積， Z_{eff} 是等效離子的原子量， q 是波向量， $F(q; \Omega)$ 是 exchange-correlation factor。

大部分液態金屬裡的假位能函數包含三個部分：粒子間排斥力部分、粒子間吸引力部分與遠距離的振盪尾部 (oscillatory tail part)。在這裡，我

們共討論四種液態金屬：鎂(gallium)、鋰(lithium)、鈉(sodium)、鉛(lead)的假位能函數。首先，(圖三)是鎂在溫度 973K 的假位能函數，在第一峰值以前，鎂與 Lennard-Jones 12-6 位能同樣的具有排斥力部分和吸引力部分，但在第一峰值之後，鎂的假位能函數還多了 oscillatory tail part，即排斥力與吸引力相互交錯的部分。(圖四)是鋰在溫度 573K 的假位能函數。與鎂不同的是，鋰有很強的 oscillatory tail part，幾乎是四種液態金屬最強的。(圖五)是鈉在溫度 723 K 的假位能函數，鈉與鋰的假位能函數相似，也有很強的 oscillatory tail part。(圖六)是鉛在溫度 823K 的假位能函數，其 oscillatory tail part 則比鋰和鈉弱。

二、粒子徑向分佈函數(radial distribution function)

粒子徑向分佈函數 $g(r)$ 是指系統中所有粒子在空間的分佈情況，以一顆粒子為座標中心，觀察其它粒子在空間中隨著 r 的分佈情形。在空間中粒子的總數可表示成

$$\int_0^{\infty} \rho \cdot g(r) \cdot 4\pi r^2 \cdot dr \approx N \quad (5)$$

(5)式中的 $\rho \cdot g(r) \cdot 4\pi r^2$ 是中心粒子所觀察到由 r 到 $r+dr$ 之間的粒子數目，從(圖七)可以清楚的看出系統裡的粒子在空間中是以有層次性的分佈，圖中第一個波峰代表最接近中心粒子的粒子數目，第二個波峰代表次接近中心粒子的粒子數目，以此類推，直到 $r \rightarrow \infty$ 則 $g(r) \rightarrow 1$ 時，即表示在遠距離的結構已感受不到中心粒子的存在。

三、壓力(P)和 Compression factor(Z)

從系統的位能和粒子徑向分佈函數，經由下列的壓力方程式(pressure equation)[7]，我們可求出系統的壓力 P ：

$$\frac{P}{K_B T} = \rho - \frac{\rho^2}{6K_B T} \int_0^{\infty} r g(r) V'(r) 4\pi r^2 dr \quad (6)$$

(6)式中的 $g(r)$ 是系統的粒子徑向分佈函數， ρ 是系統的密度， T 是系統溫

度， $V'(r)$ 是該系統位能對 r 的一次微分， K_B 是波茲曼常數。但對於 Hard Sphere 液體，其壓力為：

$$\frac{P}{\rho K_B T} = 1 + \frac{2\pi\sigma^3}{3} \rho g(\sigma+) \quad (7)$$

其中 $g(\sigma+)$ 是 $g(r)$ 在 σ 此點從正方向趨近之值。

我們定義一液體的 Compression factor(Z) 為其壓力 P 除以相同溫度及密度下理想氣體的壓力 P_{ideal} ：

$$Z \equiv \frac{P}{P_{ideal}} = \frac{P}{\rho K_B T} = 1 - \frac{\rho}{6K_B T} \int_0^\infty r g(r) V'(r) 4\pi r^2 dr \quad (8)$$

所以當粒子間無交互作用時 $Z=1$ ，故 Z 之大小可視為液體偏離理想狀況的程度，當 Z 愈大時，代表液體比理想氣體更難壓縮。

四、Voronoi polyhedron

粒子徑向分佈函數主要是用一維的方式呈現液體結構的資訊，對於液體的三維結構卻無法很清楚的描繪，由 Voronoi polyhedron 的幾何分佈則可得到液體三維結構更細節的描述。

Voronoi polyhedron(或稱為 Wigner-Seitz cell)定義如下：選定一個在三維空間的系統粒子，用直線與它附近的粒子連接，再畫出這些連接線的垂直平分面，這些垂直平分面所規劃出的最小封閉空間，就稱為該系統粒子的 Voronoi polyhedron(VP)。對一個選定的系統粒子，在它的 Voronoi polyhedron 所包含的空間內任意點到此粒子的距離，要比到液體其他粒子的距離更短。

對於固態晶格而言，任一粒子的 Voronoi polyhedron 都是同樣形狀的晶胞(圖八)，故其體積的統計分佈為單一的 Delta function；然而，當我們從晶格過渡到無序的系統(disordered system)時，其 Voronoi polyhedron 就不再是單一形狀的晶胞了(圖九)，它的體積分佈也就不是一個單一的 Delta function，而是被一個分佈函數 $p(v)$ 所取代， $p(v)$ 是 Voronoi polyhedron 體積的機率分佈函數，這個體積的分佈函數能用來描述該系統的微觀局域三維結構(local structure in 3D)。

考慮這個各種體積的機率分佈函數 $p(v)$ 的 moments，其定義如下：

$$\langle v^n \rangle \equiv \int_{-\infty}^{\infty} v^n p(v) dv \quad (9)$$

$\langle v^n \rangle$ 代表這分佈函數第 n 階的 moment。當 $n=1$ 時， $\langle v \rangle$ 是這一個分佈的 first moment， $\langle v \rangle$ 所描述的是 Voronoi polyhedron 體積分佈的平均體積 $V/N = \rho^{-1}$ ，因此當系統密度越高，Voronoi polyhedron 的平均體積也就越小。 $n=2$ 時 $\langle v^2 \rangle$ 是 second moment，由 $\langle v \rangle$ 和 $\langle v^2 \rangle$ 可得該分佈的 standard deviation σ_v ：

$$\sigma_v^2 \equiv \langle v^2 \rangle - \langle v \rangle^2 \quad (10)$$

σ_v 決定 $p(v)$ 體積分佈的寬度。有研究指出[2]，對一個液體在固定壓力 (P) 下，液體的等溫壓縮係數 κ_T (isothermal compressibility) 可表示為：

$$\kappa_T = \frac{\sigma_v^2}{\langle V \rangle kT} \quad (11)$$

但這裡的 $\langle V \rangle$ 是整個系統的平均體積， σ_v 是整個系統體積的 fluctuation，是否可取代為單個粒子 Voronoi polyhedron 的平均體積 $\langle v \rangle$ 及 fluctuation σ_v ，則仍未確定。

將體積變數 v 平移一個常數 $\langle v \rangle$ 及 rescale σ_v 後，也就是

$$\tilde{v} = \frac{v - \langle v \rangle}{\sigma_v}, \quad (12)$$

$$\tilde{p}(\tilde{v}) = \sigma_v p(v) \quad (13)$$

我們可以得到一個平均值為 0，standard deviation 為 1，且與單位無關的分佈函數 $\tilde{p}(\tilde{v}) = \sigma_v p(v)$ ，而此機率分佈函數 $\tilde{p}(\tilde{v})$ 只單純與系統結構有關。

考慮 N 個粒子的系統，在固定體積下其 VP 體積分別為 $v_1, v_2 \dots v_N$ ，我們可將第 i 個粒子的 VP 體積視為一隨機變數 (Stochastic variable) V_i 之某一次

的抽樣之值。當收集了 M 個系統狀態後，亦即我們作了 M 次的抽樣，則 N 個粒子的 VP 體積分佈可視為此隨機變數 V_i 的機率分佈函數 $P(v)$ 。根據統計學的中央極限定理(central limit theory)，當抽樣的次數相當大，且各隨機變數之間是獨立不互相關連的情況下，這些變數的機率分佈經過 rescale 後會是 Gaussian 分佈：

$$\tilde{p}(\tilde{v}) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{\tilde{v}^2}{2}}, \quad (14)$$

然而，在一個固定體積的系統中，當其中一個粒子的 VP 體積增加時，其週圍粒子的 VP 體積必然會相對的減少，因此該粒子和它相鄰粒子的 VP 體積大小會彼此互相影響，而不是互相獨立的，因此這 N 個粒子的 VP 體積的機率分佈函數 $P(v)$ 經過 rescale 之後就不是 Gaussian 分佈，並且由於粒子之間有極強的核心排斥力，因此粒子的 VP 體積在小於平均體積和大於平均體積的出現機率不同，所以這個分佈並非一個對稱的分佈，這個 non-Gaussian & asymmetric 的分佈函數，我們可以由下列的函數來近似：

$$\tilde{p}(\tilde{v}) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{\tilde{v}^2}{2}} \left\{ 1 + \frac{s}{2} \left(\frac{\tilde{v}^3}{3} - \tilde{v} \right) \right\} \quad (15)$$

其中 s 是這個分佈的 skewness，其定義是分佈的 third moment 除以 standard deviation 的三次方：

$$s \equiv \frac{\langle (v - \langle v \rangle)^3 \rangle}{\sigma_v^3} = \langle \tilde{v}^3 \rangle \quad (16)$$

當函數的 $s=0$ 時，代表分佈在平均位置的兩邊是對稱的；隨著 s 值愈遠離零，分佈的不對稱程度也就愈大。

第三章

方法—分子動力模擬

一、分子動力模擬(Molecular dynamics simulation)

分子動力模擬是使用數值分析的演算方法來求系統粒子運動方程式的解。對 N 個粒子的系統，粒子間的交互作用位能為 $V(r)$ ，其運動方程式為：

$$m \frac{d^2 \vec{r}_i}{dt^2} = \vec{F}_i = - \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^n \vec{\nabla}_i V(r_{ij}) \quad , \quad i=1 \dots N \quad (17)$$

這裡的 \vec{F}_i 是所有粒子對第 i 個粒子之作用力的總合， m 是系統粒子的質量。

爲了求解這個運動方程式，我們採用 Verlet 演算法[9]及採用週期性邊界條件(Periodic boundary condition)，將模擬液體粒子放在一個虛擬的立方盒子裡，當有一粒子移出(或移入)盒子，則必有其相對應的粒子移入(或移出) 盒子，以保持系統中粒子的密度爲定值。在計算系統位能時，我們採用最小鏡像法(minimum image convention)，其原理是限定粒子只與一定範圍內的粒子有交互作用。在我們計算位能所規定的範圍，設定截斷半徑(cut-off)值，最大距離不能超過虛擬盒子邊長的一半，凡超過截斷半徑其作用位能視爲零。

在以下的模擬中，粒子的初始位置是由亂數產生的，粒子的初始速度則由馬克斯威爾—波茲曼分佈來配置。系統單位採用 **reduced unit**：溫度 $T^* = k_B T / \varepsilon$ ；密度 $\rho^* = \rho \sigma^3$ ；時間 $t^* = t / t_0$ ， $t_0 = (m \sigma^2 / \varepsilon)^{1/2}$ ，每一步的時間間隔是 Δt 。

從粒子的初始條件開始，系統運行 n 步，直到系統的動能和位能到達一個穩定的平均值，我們可確定系統達到平衡。待系統平衡時便可開始記錄粒子的位置和速度，每隔 1000 步記錄一次，共收集 1000 個系統狀態。

我們將各液體系統分子動力模擬的相關參數列於表一。

二、 $g(r)$ 數值計算

由分子動力模擬得到的系統狀態，我們可求出系統的粒子徑向分佈函數 $g(r)$ 。考慮一 N 個粒子的系統，選定系統中第 i 個粒子，以該粒子為中心，計算此粒子與其他所有粒子的距離 r_{ij} ($i, j=1 \sim N, i \neq j$)，則我們一共會得到 $\frac{1}{2}N(N-1)$ 個粒子對之間的距離。我們將粒子對之間的距離 r_{ij} 介於 r 至 $r+dr$ 的數目 N_d 求出，則與系統任一選定粒子的距離介於 r 至 $r+dr$ 之間的平均粒子數 $n(r)$ 為 $N_d/(N \cdot \Omega)$ ， Ω 是總共收集的系統狀態數。由此我們可得系統的粒子徑向分佈函數：

$$g(r) = n(r) / \frac{4\pi\rho}{3} [(r+dr)^3 - r^3] \quad (18)$$

三、 Voronoi 分析

我們對整個液體系統的每一個粒子規劃出它的 Voronoi polyhedron，由參考文獻[3]的程式 F.35，我們可求得每一個粒子 Voronoi polyhedron 的各頂點座標，當求得這些頂點的座標時，我們可代入多面體體積公式[4]：

$$V = \frac{1}{6} \sum_{k=1}^{N_f} \sum_{j=2}^{N^{(k)}-1} \left| \mathbf{r}_1^{(k)} \times \mathbf{r}_j^{(k)} \cdot \mathbf{r}_{j+1}^{(k)} \right| \quad (19)$$

其中 $\mathbf{r}_j^{(k)}$ 為該多面體第 k 個面第 j 個頂點的位置座標， $N^{(k)}$ 是多面體第 k 個面的頂點數目， N_f 是該多面體所有面的數目。由(19)式，我們可以得到系統所有粒子 Voronoi polyhedron 的體積。接著，將這些體積依大小排序繪製成一統計分佈圖，分佈圖的 X 軸代表 VP 體積，Y 軸代表 VP 體積的機率分佈。我們將 X 軸劃分成許多的間距，每一個間距的寬度是 dv ，第 i 個間距的體積值由 v_i 至 $v_i + dv$ ，VP 體積值介於這個間距的 Voronoi polyhedron 數目為 dN_i ，則 VP 體積為 $v_i \sim v_i + dv$ 的出現機率 $p_i' = dN_i / Ndv$ ， N 是系統的總粒子數。

最後對總系統狀態數 Ω 取平均，我們可求得該液體的 Voronoi polyhedron 體積分佈 $p_i = p_i' / \Omega$ 。

四、Data fitting

這些液體的 VP 體積分佈，我們可利用(15)式將其還原為未 rescale 之前的函數形式來近似，將 \tilde{v} 用 $(v - \langle v \rangle) / \sigma_v$ ， $\tilde{p}(\tilde{v})$ 用 $\sigma_v p(v)$ 取代，可得到下列的近似函數：

$$p(v) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma_v} e^{-\frac{(v-\langle v \rangle)^2}{2\sigma_v^2}} \left\{ 1 + \frac{s}{2} \left(\frac{v-\langle v \rangle}{\sigma_v} \right)^3 - \left(\frac{v-\langle v \rangle}{\sigma_v} \right) \right\} \quad (20)$$

其中有三個參數 $\langle v \rangle$ 、 σ_v 和 s 。由 $\langle v \rangle$ 可得液體的 VP 平均體積，由 σ_v 可得 VP 體積分佈的寬度，由 s 可得 VP 體積分佈的 skewness。

另外，我們定義一 Error Function

$$E = \sqrt{\sum_{i=1}^m [p(v_i) - p_i]^2} \quad (21)$$

其中 $p(v)$ 是我們的近似函數，而 p_i 則是從分子動力模擬所得到的 VP 體積分佈數值。當 Error Function 的值愈小時，也就代表此函數的近似愈佳。我們將此函數近似這些液體 VP 體積分佈的結果列於表二。

第四章

結果與討論

一、粒子徑向分佈函數

圖十~圖十八是由分子動力模擬得到的液體粒子徑向分佈函數 $g(r)$ 。

圖十是 LJ12-6 液體的 $g(r)$ ，密度 ρ^* 為 0.8，溫度 T^* 由 0.85 增加至 5.0。隨著溫度的增加，粒子的平均動能增大；因此對某一粒子，其他的粒子可比在低溫時更靠近此中心粒子。所以溫度越高， $g(r)$ 第一峰值的位置就越向較小的距離 r 移動且第一峰值亦隨之減低。 $g(r)$ 第一峰值之後的 oscillation 部分之振幅亦隨溫度增高而逐漸減小。這是由於溫度增加所造成的效應，使液體內的微觀結構逐漸減弱。

圖十一~圖十三是 LJ2n-n 液體與 TLJ2n-n 液體 ($n=6,12,18$) 同樣在溫度 $T^*=1.0$ ，密度 $\rho^*=0.8$ 的 $g(r)$ 。當 $n=6$ 時，LJ12-6 液體和 TLJ12-6 液體的 $g(r)$ 幾乎是相同的，這顯示 TLJ12-6 液體雖然比 LJ12-6 液體交互作用位能少了吸引力部分，但和 LJ12-6 液體的結構卻相差不大，代表粒子間交互作用位能的吸引力部分在此密度及溫度時對液體結構並沒有很大的影響；因此液體的結構主要是由斥力的部分所決定。但是當 $n=12$ 和 18 時，LJ2n-n 液體和 TLJ2n-n 液體的 $g(r)$ 在第一峰值上逐漸有了明顯的差距，LJ2n-n 液體 $g(r)$ 的第一峰值要比 TLJ2n-n 更高，並且 n 值愈大差距愈顯著。這表示對 LJ2n-n 液體，當 n 值愈大時液體交互作用的吸引力部分開始對系統結構產生影響，使得 LJ24-12 液體、LJ36-18 液體與 TLJ24-12 液體、TLJ36-18 液體的結構在此密度及溫度下有明顯的不同。

圖十四是 Hard Sphere 液體的 $g(r)$ ，溫度固定在 $T^*=1.0$ ，密度由 0.5 增加至 0.9。因為 Hard Sphere 液體位能的排斥力部分是無窮大的位壘，因此粒子與粒子之間的距離必無法比 Hard-sphere 的直徑 σ 還小，因此 $g(r)$ 第一峰值的

位置皆在 σ ($r/\sigma=1$)之外。隨液體的密度逐漸增加， $g(r)$ 的峰值隨密度的增加而增大，這是由於粒子與粒子間的距離逐漸小，所以液體的結構漸趨緊密且層次結構也因此愈來愈明顯。

圖十五是液態金屬鎘的 $g(r)$ ，溫度由 323K 增加至 1273K，密度隨溫度增加而減少。隨著溫度增加， $g(r)$ 第一峰值的位置向較小的距離 r 移動，第一峰值及 *oscillation* 部分的振幅逐漸減低，原因與 LJ12-6 液體相同。

圖十六和圖十七是液態金屬鋰和鈉的 $g(r)$ ，鋰的溫度由 463K 增加至 1073K，鈉的溫度由 378K 增加至 823K，其密度皆隨溫度增加減少。與液態金屬鎘相同，其 $g(r)$ 隨著溫度增加，第一峰值的位置向較小的距離 r 移動，第一峰值及 *oscillation* 部分的振幅逐漸減低。

圖十八是液態金屬鉛的 $g(r)$ 。溫度由 823K 增加至 1173K，其 $g(r)$ 隨溫度的變化趨勢也與液態金屬鎘、鋰和鈉相同。

二、VP 體積分佈&fitting

接下來我們對這些液體做 Voronoi 分析，得到這些液體的 VP 體積分佈(圖十九~圖二十七)。當液體的密度減小時，由於鄰近粒子之間的距離變大，液體 VP 的平均體積 $\langle v \rangle$ 增加，所以分佈會移向較大的 v 值；由於粒子間的空隙增大，分佈變的較為平坦，寬度因此增加。當液體的溫度增加時，粒子之間的散亂程度變大，VP 體積的 fluctuation 增加，亦使分佈的寬度增大。

爲了比較這些液體的 VP 體積分佈之間的差異，我們先將這些液體 VP 體積分佈平移 $\langle v \rangle$ 及 rescale σ_v ，使它們的平均體積 $\langle v \rangle$ 皆平移至 0，standard deviation σ_v 皆 rescale 爲 1。這些 rescaling VP 體積分佈(圖二十八~圖三十八)，我們可以用(15)式來近似，由(21)式所定義的 Error function 值的大小可比較(15)式近似這些液體 rescaling VP 體積分佈的優劣程度，我們將近似的結果列於表二。由表二所列的數據得知：該函數對 LJ36-18 與 LJ24-12 液體近似的誤差最大，Hard Sphere 液體其次，

而後是 LJ12-6 液體和 TLJ2n-n 液體，液態金屬最佳。可以發現：當液體的 rescaling VP 體積分佈的 skewness 愈大，近似的誤差也就愈大；而分佈的 skewness 愈小，則近似的愈好。這是由於我們的近似函數在 s 值提高時，在小於平均值的部分會出現分佈機率小於 0 的 tail，因此當液體的 rescaling VP 體積分佈的 skewness 較大時，我們的近似函數在比平均值小的部分會出現較大的誤差。我們的近似函數在 skewness 較小的液體有較好的近似，隨著分佈的 skewness 愈大，近似的誤差便會逐漸增大。

三、VP 體積分佈的 Skewness

為了方便檢驗這些液體的 VP 體積分佈是否有普遍性(universality)，我們將所有液體的 rescaling VP 體積分佈疊合在一起(圖三十九)。它們的平均體積及 standard deviation 皆相同，但在曲線非對稱程度上卻有所差距，此非對稱性的程度可由分佈的 skewness 大小來判定。此分佈的 skewness 值和液體的 Compression factor 值應有一定的關聯，其理由敘述如下：

當系統的 Compression factor 值不大，即液體比較接近理想氣體的情形，每個粒子所佔的空間有較大的 fluctuation，有較多比平均值大的 Voronoi Polyhedron，因此在比平均值大的地方此分佈會有較長的 tail，因此 VP 體積分佈會呈現不對稱的情形，所以該分佈的 skewness 值較高。而隨著系統的 Compression factor 值逐漸增加，液體愈來愈遠離理想氣體，粒子間可 fluctuate 的空間愈來愈小，分佈比平均值大的 tail 部分縮短，VP 體積分佈因而漸趨對稱，所以分佈的 skewness 值會減小。

我們按(16)式及(8)式分別求得各系統的 skewness 值及 Compression factor 值。將 skewness(S)視為 Compression factor(Z)的函數，以 Z 值為橫軸，以 S 值為縱軸，將每一個液體系統的(Z, S)值標於(圖四十)上。在(圖四十)中，LJ12-6 液體位於低 Compression factor & 高 skewness 的區域，液態金屬鎂和鉛則在高 Compression factor & 低 skewness 的區域，TLJ2n-n 液體介於二者之間；LJ24-12、LJ36-18 與 Hard Sphere 液體的 Compression factor 值在 LJ12-6 液體與 TLJ2n-n 液體之間，但其 skewness

值比較高；液態金屬鉍則是在 Compression factor 和 skewness 值皆低的位置。

首先，我們討論同一種的液體在不同的狀態下，在 (Z, S) 圖上的分佈情況。LJ12-6 液體在固定密度下，隨溫度升高，液體的 Compression factor 值逐漸增加，逐漸遠離理想氣體，其 skewness 值逐漸減小；Hard Sphere 液體隨密度的增加，Compression factor 值漸大，skewness 值漸小；液態金屬則是隨溫度逐漸減小，液體密度增加，液體的 Compression factor 增加，skewness 值則下降。我們發現：對於不同種的液體而言，雖經改變不同的熱力學變數，但只要其 Compression factor 值愈大，則 skewness 值就愈小。

另外，我們比較不同的液體但在相同的熱力學狀態下 S 和 Z 之間變化的關係。比較 TLJ12-6，TLJ24-12，TLJ36-18，與 Hard Sphere 液體，溫度 T^* 皆為 1.0，密度 ρ^* 皆為 0.8。這些液體的交互作用位能皆只有排斥力部分，其斥力的強度是 Hard Sphere 液體最大，其次是 TLJ36-18 液體，TLJ12-6 液體最小。於 (Z, S) 圖上，這些液體的 Compression factor 值均十分接近，但大致上是 Hard Sphere 液體的 Compression factor 值最大，TLJ12-6 液體的 Compression factor 值最小，但 TLJ24-12 液體的 Compression factor 值要比 TLJ36-18 液體的 Compression factor 值略大。而其 skewness 值的大小則是 Hard Sphere 液體最大，其次是 TLJ36-18 液體，TLJ12-6 液體最小。我們由此分析發現：對於僅具有斥力位能的液體，當位能的斥力愈強，skewness 值愈大。這是由於當粒子間的斥力愈強，粒子與粒子間愈無法靠近，小於平均值的 Voronoi Polyhedron 出現機率就愈少，因此在比平均值小的地方其分佈的 tail 會愈短，其 VP 體積分佈就愈不對稱，其分佈的 skewness 便會較大。

再來我們比較 LJ2n-n 液體與 TLJ2n-n 液體，同樣的溫度 T^* 皆為 1.0，密度 ρ^* 皆為 0.8。LJ2n-n 液體的交互作用位能除了排斥力部分之外，還多了吸引力的部分。當我們比較 LJ2n-n 液體與 TLJ2n-n 液體在 (Z, S) 圖上的位置時，會發現在相同的熱力學狀態下，LJ2n-n 液體的 skewness 值要比 TLJ2n-n 液體的 skewness 值要大，但 Compression factor 值則較小。這顯示液體位能的吸引力部分會使系統的 Compression factor 減少，同時使 skewness 增加。為了比較兩者分佈的差異，我們將 LJ2n-n 液體與

TLJ2n-n 液體的 rescaling VP 體積機率分佈相減(圖四十一),由(圖四十一)我們可以看到,在 \tilde{v} 由-1.5 至 0 的分佈, LJ2n-n 液體要較 TLJ2n-n 液體多,這是由於 LJ 液體位能的吸引力作用,粒子會聚集成一個個的 cluster,因此小體積和大體積的 Voronoi Polyhedron 增加,因而使 \tilde{v} 由-1.5 至 0 的分佈和 \tilde{v} 為 2 以上的分佈增加,而由於整體體積是固定的,因此相對的 \tilde{v} 由 0 至 2 的分佈就會減少。而在 \tilde{v} 由-4 至-1.5 的分佈,由於 LJ 液體液體有吸引力部分,粒子會集中在最低位能井的位置,因此在 \tilde{v} 由-4 至-1.5 的分佈 LJ2n-n 液體要較 TLJ2n-n 液體小。綜合以上的原因,使得對於整體的分佈而言, LJ2n-n 液體的 skewness 要較 TLJ2n-n 液體大。

我們再將以上討論的液體與液態金屬相比較之下,會發現液態金屬多是位在高 Compression factor 且低 skewness 的地方,這顯示液體位能若是多了 long-range 的 oscillatory tail part,則此 oscillatory tail part 會使系統的 Compression factor 增加,使 skewness 減小。其原因目前仍尚未清楚。

縱合以上的討論,似乎可以發現以下幾點:

- 1、對於同一種的液體,在不同的狀態下,其 Compression factor 值越大, skewness 值就越小。
- 2、對於交互作用位能僅有斥力部分的液體,其位能的斥力越強,該液體的 skewness 值就越大。
- 3、當液體交互作用位能除了斥力部分以外,還多了吸引力部分,則會使該液體的 skewness 值比僅有斥力部分的液體的 skewness 值提高。
- 4、當液體的交互作用位能有 long-range 的 oscillatory tail part,則該液體的 skewness 值會較小。

但對於整個圖形的趨勢大致上來說,隨著 Compression factor 值的增加,液體系統 VP 體積分佈的 skewness 逐漸減少,這與我們預測的結果是一致的。

由下列的近似函數我們可 fitting 圖上的這些點:

$$f(Z) = Ae^{-\frac{Z}{B}} + C \quad (22)$$

在此 $A=0.46458$ ， $B= 19.1461$ ， $C= 0.137305$

由此 fitting 的結果我們發現，在我們的 data 所在的範圍內($Z= 0 \sim 50$)，液體系統的 Compression factor 與 skewness 大致是呈自然指數遞減的關係。而從這個 fitting function 的趨勢，告訴我們：當 Compression factor 趨進無限大時，skewness 會逐漸趨進於一定值。但實際的情形是否如此，還須要進一步的探討：例如，我們可以藉增加液體密度，將同樣液體的 Compression factor 值再繼續逐漸提高，視其 skewness 是否的確逐漸減小並趨進於一定值，或者我們可考慮其他不同交互作用位能的液體，對 skewness 的影響為何。

四、Lognormal distribution fitting & Log-rescale

由以上的討論我們得知：液體的 VP 體積分佈在以上 rescale 後並非一個具普遍性的曲線，它們之間有 skewness 上的差異。然而，在這裡當我們採取另外一種方式的 rescale 時，我們卻能得到一個具有普遍性的曲線。首先，我們先用下方的 log-normal 分佈：

$$p(v) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}(v - v_{\min})\mu} e^{-\frac{(\ln(v-v_{\min})-y)^2}{2\mu^2}} \quad (23)$$

來近似這些 VP 體積分佈。由(圖四十二)至(圖五十二)，我們可以看見：此函數是個非常好的近似函數。由此函數的近似，我們可求得各分佈的 v_{\min} 、 μ 及 y (表四)。在求得各個分佈的分佈的 v_{\min} 、 μ 及 y 後，我們將各分佈先平移 v_{\min} 再取自然對數 \ln ，則我們會得到一 Gaussian 分佈，其平均值為 y ，寬度為 μ ，再把此 Gaussian 分佈平移一個常數 $\langle v \rangle$ 及 rescale σ_v ，即令：

$$v' = \frac{\ln(v - v_{\min}) - y}{\mu} \quad (24)$$

$$p'(v') = \mu(v - v_{\min})p(v) \quad (25)$$

我們稱此過程為 Log-rescale。我們所得到的 $p'(v')$ 會是一個平均值為 0，分佈的寬度為 1

的 Gaussian 分佈(Standard Gaussian 分佈)。此時我們發現：所有的曲線都 rescale 成這一個 Standard Gaussian 分佈(圖五十三)。

我們可以定義一判定函數 Y ，來定量的比較兩種方式的 rescale 後其普遍性的程度：

$$Y \equiv \sqrt{\sum_{i=1}^m [\tilde{p}_i) - \bar{p}]^2} \quad (26)$$

其中 \tilde{p}_i 是第 i 種液體 rescaling 的 VP 體積分佈的數值， \bar{p} 則是所有液體的 rescaling VP 體積分佈之數值的平均， m 是我們所有不同熱力狀態及種類的液體數目，共有 38 種。 Y 值愈大，代表這些分佈彼此之間愈分散，愈不具有普遍性； Y 值愈小，則代表這些分佈愈集中，愈具有普遍性。對於原本的 rescaling VP 體積分佈，其 Y 值為 0.0813；但對 log-rescaling VP 體積分佈，其 Y 值為 0.0021。從 Y 值我們可以清楚的比較出：log-rescaling VP 體積分佈要比原來的 rescaling VP 體積分佈更接近為一普遍性的曲線。由此我們所得到的結論為：將原分佈直接平移至 0，再將寬度 rescale 為 1 的 rescaling VP 體積分佈並非一個普遍性的曲線，而是應先將原分佈取自然對數後再 rescale，如此所得到的是一個具有普遍性的 Standard Gaussian 分佈。



參考文獻

- [1] J. L. Fmney, Proc. R. Sot. London Ser. A 319,479 (1970); 495 (1970).
- [2] F.W. Starr, S. Sastry, J. F. Douglas, and S.C. Glotzer, PhysRevLett.89.125501 (2002)
- [3] J. C. Gil Montoro and J.L.F Abascal, J. Phys. Chem 1993,97,4214(1992)
- [4] M. Canales, and J. A. Padro, Phys. Rev. E. 60, 551 (1999).
- [5] M. Canales, and J. A. Padro, Phys. Rev. E. 56, 1759 (1997).
- [6] S. F. Tsay, Phys .Rev. B 48,5945 (1993)
- [7] Donald A. McQuarrie, *Statistical Mechanics* (1976).
- [8] G. Ruocco, M. Sampoli, and R. Vallauri, J. Chem. Phys. 96, 3857(1992).
- [9] M. P. Allen and D. J. Tyndesley, *Computer Simulation of Liquids* (Clarendon, Oxford, 1987).



液體	N	T^*	ρ^*
<i>LJ6-12</i>	864	0.85	0.8
	864	0.9	0.8
	864	1.0	0.8
	864	1.1	0.8
	864	1.2	0.8
	864	1.3	0.8
	864	1.4	0.8
	864	2.0	0.8
	864	5.0	0.8
<i>LJ12-24</i>	864	1.0	0.8
<i>LJ18-36</i>	864	1.0	0.8
<i>TLJ6-12</i>	864	1.0	0.8
<i>TLJ12-24</i>	864	1.0	0.8
<i>TLJ18-36</i>	864	1.0	0.8
<i>Hard-</i>	864	1.0	0.5
<i>Spheres</i>	864	1.0	0.6
	864	1.0	0.7
	864	1.0	0.8
	864	1.0	0.9

表一、各液體系統分子動力模擬之相關參數

液體	N	$T(K)$	ρ	$\sigma(\text{\AA})$	$\varepsilon(K)$	$t_0(ps)$
<i>Ga</i>	500	323	0.05018	4.039821	47.1796	5.3865
	500	473	0.048937	4.054152	46.990	5.4165
	500	673	0.047617	4.069377	46.895	5.4423
	500	823	0.046302	4.084639	46.990	5.4572
	500	973	0.046015	4.087979	47.021	5.4598
	500	1073	0.045058	4.099145	47.116	5.4693
	500	1273	0.043987	4.111807	47.495	5.4642
<i>Li</i>	500	463	0.046706	2.702295	749.759	0.2852
	500	573	0.044698	2.710581	742.297	0.2875
	500	873	0.040774	2.725077	734.602	0.2905
	500	1073	0.037453	2.73509	737.589	0.2912
<i>Pb</i>	500	823	0.033749	4.27896	34.177	11.554
	500	1023	0.033198	4.279192	36.418	11.195
	500	1173	0.032759	4.27967	39.163	10.794
<i>Na</i>	2000	378	0.024252			
	2000	473	0.02352			
	2000	573	0.02309			
	2000	723	0.022049			
	2000	823	0.021449			

表一、各液體系統分子動力模擬之相關參數

液體	T^*	ρ^*	$\langle v \rangle$	σ_v	S	E
LJ6-12	0.85	0.8	1.24902	0.12086	0.624538	0.00082
	0.9	0.8	1.24897	0.122306	0.617349	0.00089
	1.0	0.8	1.24924	0.123568	0.590051	0.0007
	1.1	0.8	1.24915	0.125372	0.581193	0.00084
	1.2	0.8	1.24921	0.126846	0.58194	0.00075
	1.3	0.8	1.24925	0.128552	0.569438	0.00086
	1.4	0.8	1.24928	0.130174	0.570637	0.00077
	2.0	0.8	1.2492	0.137742	0.560933	0.00087
	5.0	0.8	1.24902	0.16104	0.554069	0.00096
LJ12-24	1.0	0.8	1.24955	0.139776	0.687537	0.00169
LJ18-36	1.0	0.8	1.24858	0.138343	0.674203	0.00181
TLJ6-12	1.0	0.8	1.24967	0.11555	0.450818	0.00038
TLJ12-24	1.0	0.8	1.24957	0.113635	0.478724	0.00055
TLJ18-36	1.0	0.8	1.24959	0.113956	0.481717	0.00055
Hard-	1.0	0.5	1.99733	0.322979	0.683082	0.00149
Spheres	1.0	0.6	1.66503	0.224703	0.666959	0.00124
	1.0	0.7	1.42761	0.16043	0.646697	0.00091
	1.0	0.8	1.24964	0.115892	0.627857	0.00063
	1.0	0.9	1.11086	0.0838399	0.601782	0.00043

表二、近似各液體 VP 體積分佈的參數

液體	$T(K)$	ρ	$\langle v \rangle (\text{\AA}^3)$	$\sigma_v (\text{\AA}^3)$	S	E
<i>Ga</i>	323	0.05018	19.9281	1.119537	0.215067	0.0003
	473	0.048937	20.4343	1.337904	0.257625	0.00021
	673	0.047617	21.0008	1.595446	0.274278	0.00021
	823	0.046302	21.5973	1.7984	0.308236	0.00022
	973	0.046015	21.7323	1.911595	0.314904	0.00024
	1073	0.045058	22.1937	2.059241	0.339885	0.00013
	1273	0.043987	22.7336	2.270073	0.344411	0.00018
<i>Li</i>	463	0.046706	21.4106	1.478896	0.210082	0.00036
	573	0.044698	22.3726	1.761688	0.261148	0.00024
	873	0.040774	24.5256	2.534757	0.378595	0.00013
	1073	0.037453	26.6997	3.288648	0.472715	0.00012
<i>Pb</i>	823	0.033749	29.6302	1.686244	0.143658	0.0001
	1023	0.033198	30.1219	1.909443	0.190185	0.00009
	1173	0.032759	30.5256	2.072868	0.200874	0.00011
<i>Na</i>	378	0.024252	41.2326	3.420412	0.343591	0.00011
	473	0.02352	42.5162	4.090208	0.41478	0.00012
	573	0.02309	43.3098	4.620575	0.483153	0.00009
	723	0.022049	45.354	5.617712	0.517161	0.00009
	823	0.021449	46.6237	6.28199	0.56797	0.00011

表二、近似各液體 VP 體積分佈的參數

液體	T^*	ρ^*	Z	S
LJ6-12	0.85	0.8	0.40497	0.624538
	0.9	0.8	0.74882	0.617349
	1.0	0.8	1.28856	0.590051
	1.1	0.8	1.71091	0.581193
	1.2	0.8	2.05533	0.58194
	1.3	0.8	2.32065	0.569438
	1.4	0.8	2.5475	0.570637
	2.0	0.8	3.34693	0.560933
	5.0	0.8	3.80784	0.554069
LJ12-24	1.0	0.8	3.51050	0.687537
LJ18-36	1.0	0.8	4.23922	0.674203
TLJ6-12	1.0	0.8	8.25914	0.450818
TLJ12-24	1.0	0.8	8.17396	0.478724
TLJ18-36	1.0	0.8	8.12343	0.481717
Hard-	1.0	0.5	6.4640	0.683082
Spheres	1.0	0.6	7.02905	0.666959
	1.0	0.7	7.87458	0.646697
	1.0	0.8	9.28088	0.627857
	1.0	0.9	11.11655	0.601782

表三、各液體系統的 *compression factor* 與 VP 體積分佈的 *skewness*

液體	T(K)	ρ	Z	S
Ga	323	0.05018	43.86268	0.215067
	473	0.048937	30.28559	0.257625
	673	0.047617	21.65468	0.274278
	823	0.046302	17.59405	0.308236
	973	0.046015	15.35360	0.314904
	1073	0.045058	13.75632	0.339885
	1273	0.043987	11.67500	0.344411
Li	463	0.046706	9.594922	0.210082
	573	0.044698	7.002293	0.261148
	873	0.040774	4.200739	0.378595
	1073	0.037453	3.168046	0.472715
Pb	823	0.033749	40.83034	0.143658
	1023	0.033198	32.20903	0.190185
	1173	0.032759	27.61655	0.200874
Na	378	0.024252	5.94383	0.343591
	473	0.02352	4.85446	0.41478
	573	0.02309	4.38082	0.483153
	723	0.022049	3.58629	0.517161
	823	0.021449	3.27231	0.56797

表三、各液體系統的 *compression factor* 與 VP 體積分佈的 *skewness*

液體	T*	ρ^*	v_{\min}	γ	μ	E
LJ6-12	0.85	0.8	0.629148	0.197596	-0.496532	0.0049
	0.9	0.8	0.620908	0.197359	-0.48313	0.0022
	1.0	0.8	0.593672	0.190799	-0.439363	0.0032
	1.1	0.8	0.58104	0.190023	-0.419967	0.0027
	1.2	0.8	0.567868	0.188498	-0.400334	0.0037
	1.3	0.8	0.561903	0.189406	-0.391491	0.0044
	1.4	0.8	0.552011	0.18904	-0.37724	0.0025
	2.0	0.8	0.499949	0.185991	-0.3034	0.004
	5.0	0.8	0.371571	0.185885	-0.146542	0.0037
LJ12-24	1.0	0.8	0.657576	0.23257	-0.549845	0.093
LJ18-36	1.0	0.8	0.630459	0.227728	-0.503965	0.095
TLJ6-12	1.0	0.8	0.47832	0.150915	-0.270455	0.028
TLJ12-24	1.0	0.8	0.542201	0.162048	-0.358522	0.0429
TLJ18-36	1.0	0.8	0.542884	0.16265	-0.359532	0.0426
Hard-	1.0	0.5	0.458565	0.213438	0.410631	0.0014
Spheres	1.0	0.6	0.515718	0.198486	0.121386	0.0026
	1.0	0.7	0.537395	0.182414	-0.13153	0.0027
	1.0	0.8	0.561114	0.169944	-0.386714	0.0054
	1.0	0.9	0.566696	0.155083	-0.619892	0.0076

表四、Log-normal 分佈近似各液體 VP 體積分佈的參數

液體	T(K)	ρ	v_{\min}	y	μ	E
Ga	323	0.05018	4.96129	0.0746937	2.703089	0.0000031
	473	0.048937	5.176534	0.0875128	2.721329	0.0000016
	673	0.047617	5.269648	0.101127	2.750859	0.0000025
	823	0.046302	4.881498	0.107267	2.810699	0.0000015
	973	0.046015	4.269962	0.109146	2.854069	0.0000043
	1073	0.045058	4.567899	0.11642	2.862719	0.0000055
	1273	0.043987	3.98631	0.120642	2.923819	0.0000034
Li	463	0.046706	2.518964	0.0781531	2.935799	0.0000012
	573	0.044698	2.482177	0.0883986	2.986309	0.0000009
	873	0.040774	4.429234	0.12563	2.992669	0.0000007
	1073	0.037453	5.52014	0.154344	3.041169	0.0000007
Pb	823	0.033749	1.705433	0.06033	3.327699	0.0000008
	1023	0.033198	1.17388	0.065887	3.363369	0.0000005
	1173	0.032759	0.771909	0.0695807	3.390569	0.0000006
Na	378	0.024252	12.41086	0.118276	3.353999	0.0000032
	473	0.02352	13.72697	0.141365	3.350009	0.0000052
	573	0.02309	12.42405	0.148808	3.418999	0.0000062
	723	0.022049	12.63061	0.170424	3.473589	0.0000042
	823	0.021449	12.46545	0.182387	3.514339	0.0000062

表四、Log-normal 分佈近似各液體 VP 體積分佈的參數