

平成 30 年 6 月 8 日現在

機関番号：15401

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K05214

研究課題名(和文)液体の動的構造因子と横波の関係～古典および第一原理分子動力学法

研究課題名(英文) Structure factor and transverse wave in liquids studied by molecular-dynamics simulations

研究代表者

宗尻 修治 (MUNEJIRI, SHUJI)

広島大学・総合科学研究科・准教授

研究者番号：90353119

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,500,000円

研究成果の概要(和文)：液体中においても横波が存在することが、古くから理論や分子動力学によって知られている。また最近、非弾性X線散乱実験においても様々な液体の動的構造因子に横波の存在を示唆するピークが観測されるようになってきた。本研究は液体中の横波の情報がどのような機構によって縦波の情報のみを含む動的構造因子に現れるかを明らかにすることを目的としている。その結果、液体中の横波は局所構造の異方性により、同一波長の波においても、その方向により異なる振動数を持つことが示され、それらの平均または、何らかの機構により縦波として現れやすい横波の情報が動的構造因子に現れる可能性を示した。

研究成果の概要(英文)：The existence of the transverse wave in liquids has been well known by theoretical and molecular-dynamics studies. Recently, inelastic x-ray scattering experiments also found a peak in dynamic structure factor for various liquids, which might be related to the transverse wave. The purpose of this study is clarify the relation between the peak and transverse wave. We found that there exist several transverse waves for one wavelength due to anisotropic local structure of liquids. The frequency of averaged those transverse waves or that of a certain transverse wave among them might emerge as a peak in the dynamic structure factor.

研究分野：液体の分子動力学シミュレーション

キーワード：液体 横波 分子動力学

### 1. 研究開始当初の背景

液体中においても横波が存在することが、古くから理論や分子動力学によって知られている。また、2009年、細川らにより液体の動的構造因子に横波の存在を示唆するピークが実験で観測された (Phys. Rev. Lett. **102**, 105502, 2009)。液体ガリウム、銅、鉄、スズなど1種類の原子から構成される比較的単純な液体においても動的構造因子に2つ以上の振動ピークが含まれていることがX線非弾性散乱実験により示されている。そのひとつは通常の縦波音波であり、もうひとつは、より低振動数の縦波振動である (これを T-mode と呼ぶことにする)。この T-mode は液体中の横波の振動の様子を間接的に表していると考えられているが、T-mode の出現機構および、T-mode と横波の関係は明らかになっていない。

### 2. 研究の目的

本研究の目的は、この縦波 T-Mode がどのような機構によって生じ、横波とどのように関係しているのかを、古典および第一原理分子動力学シミュレーションを用いて、ミクロな原子のダイナミクスから明らかにすることである。

(1) まず液体中の各原子と周囲の原子配置との関係、またその時間変化を詳細に調べ、T-mode のミクロな起源となる振動を特定することを目指す。

(2) 次に、原子集団の運動として、横波と縦波の関係を明らかにする。

### 3. 研究の方法

動的構造因子で観測される量は、波数ベクトルに対して縦方向の密度ゆらぎである。したがって、動的構造因子に横波の情報が現れるためには、横方向の振動と同程度の振動数を示す縦方向の振動が存在している必要がある。これが T-mode であると考えられる。

(1) まず、この T-mode の起源となる局所的な原子の運動を特定するための解析方法を開発する。その手法を分子動力学によって求めた原子の時系列データに適用する。

(2) 原子の集団運動としての横波と縦波の関係を調べるために、横方向、縦方向の流れの相関関数、および、そのスペクトル  $C_L(k, \omega)$ 、 $C_T(k, \omega)$  を計算する。それぞれのスペクトルに含まれる振動ピークを抜き出し、縦波と横波に共通する振動が存在しているか明らかにする。

### 4. 研究成果

(1) 液体中の二つの原子に着目し、横方向の振動が縦方向の振動に影響を与えるかどうかをミクロな原子配置をもとに解明することを試みた。そこで、液体中の二つの原子間の振動を、その原子を結ぶ方向と、それに垂

直な方向に分け、縦方向と横方向の振動数を調べる方法を開発した。さらに周囲の環境によってそれらがどのように変化するかを調べる方法を開発し、古典分子動力学によって求めた統計精度の十分な液体銅の時系列データに適用した。その結果、注目している2原子の近傍に別の原子が存在しているとき、その2原子間の縦方向の振動数は、そうでない場合に比べ小さくなり、横方向の振動に近づくことを発見した (図1)。注目している二つの原子 A、B の近傍に別の原子 C が存在しているとき、その AB 間の相互作用は、AB 間の直接相互作用だけでなく、C を介した間接相互作用 ACB も含むことになる。横波を起こす復元力は、3原子以上による間接的な相互作用によって起こるので、本研究で発見した機構は、横波が縦波として観測される可能性をミクロに示す証拠であると思われる。また、第一原理分子動力学による時系列データを用いた場合にも同様な結果が得られた。

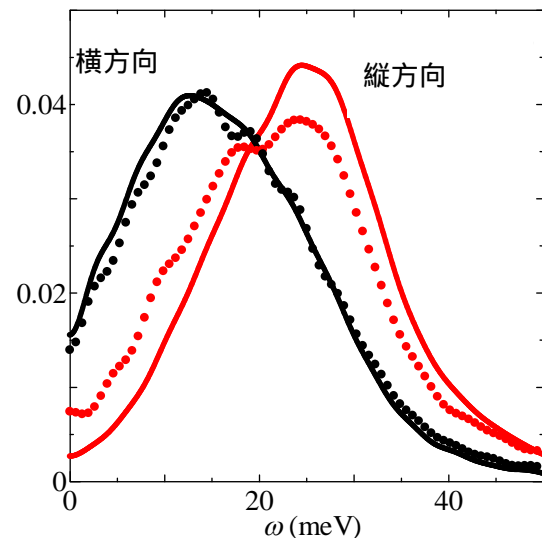


図1：液体銅中の二原子 A、B 間 (A、B の原子間が、互いに第三近接原子の場合) の縦方向 (赤)、横方向 (黒) の振動スペクトル。実線は、周囲の環境によらないすべての平均。点は、原子 A、B の近傍に他の原子 C が存在する場合のスペクトルを示す。

(2) 次に集団運動としての横波と縦波の関係を調べた。T-mode と横波の関係を調べる際の問題点のひとつは、液体では、動的構造因子の中の T-mode を明確に特定することが困難であることである。そこで液体に比べて T-mode が明確に現れる多結晶を対象にして分子動力学を行い、横波の情報が縦波として現れる可能性を調べた。その結果、T-mode の振動数は、横波の振動数とは必ずしも一致せず、それらの中間の値を取る場合があることがわかった。多結晶ではある波数ベクトルに対して、縦波、横波ともに、 $C_L(k, \omega)$ 、 $C_T(k, \omega)$  に複数の振動モードが明確に現れるため、縦方向の流れの相関関数のスペクトル  $C_L(k, \omega)$  の第

二ピーク（液体で T-mode と呼んでいるもの）が、横方向の流れの相関関数のスペクトル  $C_T(k, \omega)$  のメインピークに必ずしも対応していないことを表している。これは、ミクロな原子配列には異方性があり、同一の波長の波においても、その方向によって異なる振動数となるからである。多結晶の分析から得られたこの知見をもとに、液体の  $C_L(k, \omega)$ 、 $C_T(k, \omega)$  を詳細に分析した。その結果、液体の場合も、T-mode は、 $C_T(k, \omega)$  のメインピーク、つまり、横波の振動数とは一致せず、 $C_T(k, \omega)$  の第二ピークに近い値となることを見出した（図 2）。

以上、液体中においても、局所的な原子配置や、そのダイナミクスは等方的ではなく、異方性を持つことを考慮した分析が必要であると思われる。T-mode は、複数ある横波の振動を平均したものか、または、それらのなかで、縦波として現れやすいものであると予想される。この点については、さらに詳細に分析する必要がある。

古典および第一原理分子動力学により、液体 Bi、水 アルコール混合系の縦波および横波の音速も調べた。これらはより異方性の大きい液体であり、異方性の小さい構造が単純な液体に比べて、動的構造因子に T-mode が顕著に現れることを明らかにした。

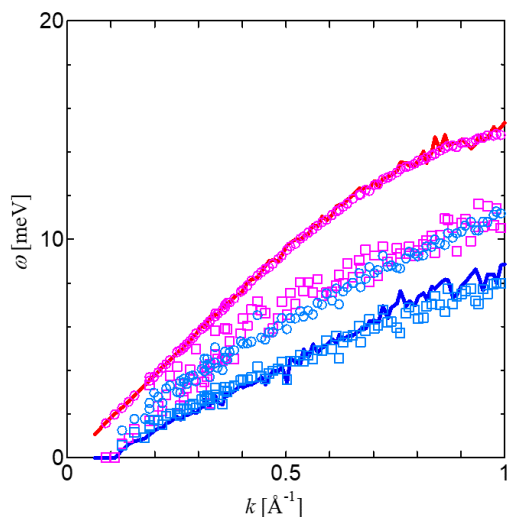


図 2：液体銅の縦方向、横方向の流れの相関関数のスペクトルから得られた分散関係。赤は縦波、青が横波を表す。実線は、それぞれのスペクトルのメインピークの振動数を示す。および○は、それぞれのスペクトルを 2 つのフィッティング関数を用いて、2 つのピーク振動数求めたも。ひとつは、メインピークによく一致している。2 つ目の振動数が、横波と縦波で、ほぼ一致していることがわかる。

< 引用文献 >

## 5 . 主な発表論文等

（研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線）

〔雑誌論文〕(計 2 件)

Masanori Inui, Yukio Kajihara, Shuji Munejiri, Shinya Hosokawa, Ayano Chiba, Koji Ohara, Satoshi Tsutsui and Alfred Q. R. Baron, 'Asymmetrical bonding in liquid Bi disentangled by inelastic X-ray scattering', EPJ Web of Conferences 151, 06001 (2017), DOI: 10.1051/epjconf/20171510  
査読有

乾雅祝、梶原行夫、宗尻修治、細川伸也、千葉文野、尾原幸治、筒井智嗣、パロンアルフレッド、液体ビスマスの音響モードの奇妙な振舞い、日本放射光学会誌 放射光、29(2): 74-81(2016)

査読有

<http://www.jssrr.jp/journal/pdf/29/p074.pdf>

〔学会発表〕(計 18 件)

宗尻修治、日本物理学会 第 73 回年次大会、液体中の縦波と横波の Mixing ~ 多結晶との比較、2018

佐久間翔太、山崎真史、宗尻修治、GPU を用いた動的構造因子計算プログラムの開発、第 31 回分子シミュレーション討論会、2017

山崎真史、佐久間翔太、宗尻修治、水-メタノール混合系の音速 ~ 波数及び 温度依存性 ~、第 31 回分子シミュレーション討論会、2017

佐久間翔太、山崎真史、宗尻修治、GPU を用いた動的構造因子計算の高速化、日本コンピュータ化学会 2017 秋季年会、2017

山崎真史、佐久間翔太、宗尻修治、水-メタノール混合系における音速の波数依存性、日本コンピュータ化学会 2017 秋季年会、2017

山崎真史、佐久間翔太、宗尻修治、分子動力学シミュレーションによる水-メタノール混合系の音速、第 40 回溶液化学シンポジウム、2017

佐久間翔太、山崎真史、宗尻修治、溶液の動的構造因子計算の高速化 ~ 分子動力学法 ~、第 40 回溶液化学シンポジウム、2017

山崎真史、佐久間翔太、宗尻修治、水-メタノール混合系の音速：分子動力学シミュレーション、日本物理学会 2017 年秋季大会、2017

Masafumi Yamasaki, Sakuma Shota and Shuji Munejiri, 'Concentration dependence of sound velocity in water and methanol mixtures using molecular-dynamics simulations', The 11th Triennial Congress of the World Association of Theoretical and Computational Chemists, 2017

山崎真史、宗尻修治、水 - メタノール混合系におけるメタノールのポテンシャルモデルの開発、第 30 回分子シミュレーション討論会、2016

立花優侑、宗尻修治、水 メタノール混合系中の音速 ~ 分子動力学シミュレーション ~、第 30 回分子シミュレーション討論会、2016

宗尻修治、分子動力学シミュレーションによる液体 Ca の動的構造の研究、日本物理学会 2016 年秋季大会、2016

Y. Tachibana and S. Munejiri, Sound velocity of water-methanol mixtures: Molecular dynamics, 16th International Conference on Liquid and Amorphous Metals, 2016

立花優侑、宗尻修治、分子動力学シミュレーションによる水-メタノール混合系の音速の研究、応用物理・物理系学会 中国四国支部 合同学術講演会、2016

山崎 真史、宗尻修治、水 アルコール混合系の分子動力学シミュレーション、応用物理・物理系学会中国四国支部 合同学術講演会、2016

立花優侑、宗尻修治、水 メタノール混合系の動的構造 ~ 分子動力学シミュレーション ~、日本物理学会 第 71 回年次大会、2016

立花優侑、宗尻修治、分子動力学シミュレーションによる水 アルコール混合系の動的構造の研究、第 29 回分子シミュレーション討論会、2015

宗尻修治、分子動力学シミュレーションによる液体 Cu の動的構造の研究、日本物理学会 2015 年秋季大会、2015

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況 (計 0 件)

名称 :

発明者 :  
権利者 :  
種類 :  
番号 :  
出願年月日 :  
国内外の別 :

取得状況 (計 0 件)

名称 :  
発明者 :  
権利者 :  
種類 :  
番号 :  
取得年月日 :  
国内外の別 :

〔その他〕  
ホームページ等

#### 6. 研究組織

##### (1) 研究代表者

研究代表者

宗尻 修治 (MUNEJIRI Shuji)

広島大学・大学院総合科学研究科・准教授

研究者番号 : 90353119

##### (2) 研究分担者

( )

研究者番号 :

##### (3) 連携研究者

( )

研究者番号 :

##### (4) 研究協力者

立花 優侑 (TACHIBANA Yusuke)

山崎 真史 (YAMASAKI Masafumi)

佐久間 翔太 (SAKUMA Shota)