

令和元年5月25日現在

機関番号：17501

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2017～2018

課題番号：17K14371

研究課題名(和文)液体に潜む活性化過程の運動論構築と粘度の微視的起源の解明

研究課題名(英文)Unveiling thermally activated dynamics in liquids and microscopic origin of viscosity

研究代表者

岩下 拓哉(Iwashita, Takuya)

大分大学・理工学部・准教授

研究者番号：30789508

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,700,000円

研究成果の概要(和文)：非弾性X線散乱実験や計算機シミュレーションを融合し、液体の物性である粘度の微視的起源を明らかにすることを目的とする。非弾性X線散乱実験から、水の実時間・実空間相関関数を導くことに成功し、実空間での水分子の運動と水の巨視的物性である粘度との関係性を明らかにした。また、ブラウン動力学シミュレーションと小角中性子散乱実験から、定常せん断流にある荷電コロイド分散系の構造異方性を特徴づけ、定常流粘度との関係を明らかにした。液体金属の分子動力学シミュレーションから、液体の局所応力構造と局所粘性緩和の間の強い相関を発見した。この結果は、液体状態の構造変化と運動は、局所的に強い相関があることを示している。

研究成果の学術的意義や社会的意義

液体は、我々の身の回りに多く存在するが、液体状態の複雑性のために十分な理解が得られていない部分が多い。例えば、液体の粘度を構造から事前に予測することはできない。近年の実験技術や計算機の進歩は、実空間での原子や分子の運動を捉えることを可能にしており、液体に関する新規な知見を得ることが期待されている。本研究では、水の実時間相関関数を導くことに成功し、この結果は液体科学の進歩に大きく貢献している。

研究成果の概要(英文)：Local dynamics of atoms in liquids has been studied with inelastic X-ray scattering, neutron scattering, and molecular dynamics simulation. Inelastic X-ray scattering experiments revealed elementary excitation in the dynamics of liquid water and its connection to viscosity through real-space, real-time correlation function, so-called van-Hove function (VHF). We clearly found isotope effects on structural relaxation in liquids.

We also performed Brownian dynamics simulation and neutron scattering experiments on charged colloidal suspension under steady shear. The results show a close connection between steady shear viscosity and anisotropic pair-distribution function.

Molecular dynamics simulation on various liquid metals have showed a strong correlation between atomic level pressures and local shear relaxations, indicating that local structure-dynamics relationship holds.

研究分野：液体やガラスの物理

キーワード：液体 緩和 ガラス 粘度 非弾性X線散乱 分子動力学シミュレーション ガラス転移現象 動的構造 応力

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

液体の運動論を構築し、粘度を代表とする液体の輸送特性の微視的起源を明らかにすることは、統計物理学の基本的課題である。しかしながら、液体状態にある原子や分子運動と液体の巨視的な物性との関係性は明らかではなく、どのような支配原理が内在しているのかが未解明のままである。また、液体の物理学と密接に関わる問題として、物性物理学の未解決問題であるガラス転移現象が挙げられる。ここで、ガラス転移現象とは、高温液体を急冷することにより、液体構造のような不規則な構造をもつガラス状態と呼ばれる非平衡状態へ固化する現象のことである。このガラス形成過程において、液体の粘度が15桁以上もの急激な増大を伴うことが知られている。このことからわかるように、液体の粘度の理解がガラス転移現象解明への鍵となることは明白である。このような背景の下、液体のダイナミクスを原子レベルで理解する液体の運動論構築が期待されている。

近年、非常に強力な放射光を用いた非弾性X線散乱や非弾性中性子散乱により、液体中の原子・分子運動に対する実時間・実空間相関関数、すなわち van-Hove function の実験データ取得が可能になっている。この技術的進歩が、実空間における液体の局所ダイナミクスに対する新たな解析手法の開発を加速させつつある。このために、液体の構造がどのように時々刻々と変化しているのか？実空間における局所構造変化とそれに関連した熱活性化過程の理解を深めることが可能になっている。しかしながら、現状では、その物理的理解は遅れている。

### 2. 研究の目的

本研究の目的は、非弾性X線散乱実験や分子動力学シミュレーションを用いて液体の粘度の微視的起源を明らかにすることである。特に、液体の実空間ダイナミクスに着目し、液体の構造緩和における素過程の性質を実空間レベルで定量化し、その粘度との因果関係を明らかにすることを目標とする。

実空間における構造変化の素過程を議論する場合、液体運動の局所ダイナミクスに焦点を絞り、巨視的な物性への寄与を明確にすることは自然なアプローチであり、さらに背後にある物理的過程を直感的に理解しやすい利点がある。実験とシミュレーションの両面から液体の局所ダイナミクスの背後にある物理的解明を目指す。

### 3. 研究の方法

液体のダイナミクスに潜む熱活性化過程を明らかにすることを目的とした本研究では、非弾性X線散乱実験や中性子散乱を用いた実験的研究と分子動力学シミュレーションを用いた理論的研究の二つから構成されている。

非弾性X線散乱実験は、兵庫県に設置してある大型放射光施設スプリング8の理研ビームラインである BL43XU で行う。現在のところ、世界最高レベルの非弾性X線散乱実験設備であり、van-Hove function をX線によって唯一取得することが可能となる装置である。測定する液体は、液体の代表格であり我々の身の回りに存在する水を対象とする。

分子動力学シミュレーションを用いた研究では、単純液体である液体金属(Fe, ZrCu, PdSi)や水のモデルを用いる。液体金属系では、液体粘度と局所ダイナミクスの関係性を明らかにするために、粘度に関するグリーン-久保公式をマイクロなレベルに分解し、局所応力とダイナミクスの関係性について検討する。また、分子性液体である水に関しては、双極子モーメントの配向緩和と構造緩和の関係性に関する分子動力学シミュレーション研究を実施する。これにより誘電緩和スペクトルのデバイピークの起源を明確にすることが目標である。

### 4. 研究成果

#### (1)非弾性X線散乱による水の van-Hove function (vHf)の測定

水の非弾性X線散乱実験を実施し、広範囲わたるエネルギー遷移( $-10 < E < 100 \text{meV}$ )と運動量変化( $1.5 \text{\AA} < Q < 9 \text{\AA}$ )に対する散乱関数  $I(Q, E)$  を測定した。測定された実験データから、装置関数間の補正などのデータ補正などを行い、動的構造関数  $S(Q, E)$  を求めた。さらにこのデータをエネルギー方向および運動量変化  $Q$  方向にフーリエ変換を行うことにより、実時間・実空間相関関数である van-Hove function,  $G(r, t)$  を求めることに成功した。この解析により、どのように水の動的な構造が実空間で変化しているのかを知ることができた。同時に、さまざまな水のモデルの分子動力学シミュレーションから求めた vHf と直接比較を行い、温度依存性やモデル依存性などを議論することができた。

また、vHf の第一ピークと第二ピークの詳細な挙動の解析から、第一ピークと第二ピークが交わる時間が、水の粘度から期待されるマクスウェル緩和時間と一致することを突き止めた。この結果を検証するために、粘度が20%ほど高い放射性同位体である重水に対して同様の解析を行い、粘性緩和の違いを vHf の中で明確に見出すことができた。

#### (2)中性子散乱とブラウン動力学計算による流動下にある荷電コロイド分散系の構造異方性とレオロジーの研究

定常せん断流下にある材料は、一般的に定常流粘度で特徴づけることができる。定常流

粘度は、構造のひずみとそれに由来する構造異方性と密接に関連付いており、粘度と構造の関係性について理解を深めるには有効な系である。本研究では、せん断流下にある荷電コロイド微粒子分散系に対してフランスの ILL で測定された小角中性子散乱データから、異方的な動径分布関数を求めた。得られた構造関数からレオメーターで測定された巨視的な粘度との関係性を明らかにした。また、理論的解析から構造異方性の空間依存性を導出し、粘度の高い液体における不均一な弾性応答の空間構造を特徴付けることに成功した。この結果は、PRL2012 で示唆された液体金属のシミュレーション結果の実験的証拠という位置付けを含んでいる。さらに、ブラウン動力学シミュレーションを実施し、動的な空間構造と微粒子運動の関係をより詳細に明らかにした。

### (3) 液体金属の局所構造と粘度の関係性に関する研究

液体の粘度は、グリーン・久保公式により応力揺らぎの時間相関関数と結びついている。液体に対する理論的理解を深めるために、液体金属(Fe, Zr, Cu50Zr50, Pd80Si20)の分子動力学シミュレーションを行い、巨視的な粘度の温度依存性を求めた。巨視的な応力揺らぎの時間相関関数を原子1個あたりの時間相関関数に分解することにより、局所構造と応力緩和の相関を直接議論することが可能となった。本研究では、局所圧力と応力緩和時間に強い正の相関が存在することを発見した。この挙動は、引っ張り環境にある原子よりも圧縮環境にある原子のほうが緩和が早いことを意味している。また、得られた関係式は、本研究対象の材料における種類には依存しない普遍性を示している。

## 5. 主な発表論文等

### [雑誌論文](計4件)

Luis E Sánchez-Díaz, Takuya Iwashita, Takeshi Egami, Wei-Ren Chen, “Connection between the anisotropic structure and nonlinear rheology of sheared colloidal suspensions investigated by Brownian dynamics simulations”, 2019 J. Phys. Commun. in press, <https://doi.org/10.1088/2399-6528/ab1e79>. 査読有。

Zhe Wang, Takuya Iwashita, Lionel Porcar, Yangyang Wang, Yun Liu, Luis E Sánchez-Díaz, Bin Wu, Guan-Rong Huang, Takeshi Egami, Wei-Ren Chen, “Local elasticity in nonlinear rheology of interacting colloidal glasses revealed by neutron scattering and rheometry”, Phys. Chem. Chem. Phys., **21**, 38-45 (2019). 査読有。

Yuya Shinohara, Wojciech Dmowski, Takuya Iwashita, Bin Wu, Daisuke Ishikawa, Alfred Q.R. Baron, Takeshi Egami, “Viscosity and real-space molecular motion of water: Observation with inelastic x-ray scattering”, Phys. Rev. E **98**, 022604 (2018). 査読有。

岩下拓哉, 江上毅, “液体・ガラスの運動論とエネルギーランドスケープ”, 日本物理学会誌 **73**, 832 (2018). 査読有。

### [学会発表](計12件)

岩下拓哉, “液体金属の原子レベル応力, 局所構造, 局所粘性緩和”, 日本物理学会第74回年次大会, 2019.

Yuya Shinohara, Wojciech Dmowski, Takuya Iwashita, Daisuke Ishikawa, Alfred Q.R. Baron, Takeshi Egami, “Emergence of local slow dynamics of water molecules induced by sodium chloride”, American Physical Society March Meeting 2019.

古賀遼生, 岩下拓哉, “液体金属の不均一な局所応力緩和”, スーパーコンピューターワークショップ2018.

山田爽水, 岩下拓哉, “液体金属の微視的破壊の解明: 多変量解析の応用”, 日本物理学会九州支部会2018.

村上祐太, 岩下拓哉, “変形下における金属ガラスの構造異方性と弾性不均一”, 日本物理学会九州支部会2018.

古賀遼生, 岩下拓哉, “液体金属の不均一な局所応力緩和”, 日本物理学会九州支部会2018.

岩下拓哉, “計算機シミュレーションによる液体・ガラスの物性研究”, 東北大学金属材料研究所スパコンプロフェッショナル No. 16 (招待講演) 2018.

岩下拓哉, “ガラスや液体の素励起に関する物理”, 日本物理学会領域10 第28回格子欠陥フォーラム「格子欠陥研究における理論・実験・計算の最前線」(招待講演) 2018.

岩下拓哉, “実空間で見る液体の原子レベルダイナミクス”, 東京大学物性研究所短期研究会「ガラス転移と関連分野の最先端研究」(招待講演) 2018.

Takuya Iwashita, Bin Wu, Wei-Ren Chen, Alfred Baron, Takeshi Egami, “Isotope effects on van-Hove functions for liquid H<sub>2</sub>O and D<sub>2</sub>O by inelastic X-ray scattering”, American Physical Society March Meeting 2018.

Yuya Shinohara, Wojciech Dmowski, Takuya Iwashita, Bin Wu, Daisuke Ishigawa, Alfred Baron, Takeshi Egami, “Molecular Motion of Water in Real Space and Time observed with Inelastic X-ray Scattering”, American Physical Society March Meeting

2018.

岩下拓哉, "液体とガラスの未解決問題", 第9回大分大学技術交流会 2017.

〔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：  
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：  
国内外の別：

〔その他〕

ホームページ等

## 6. 研究組織

### (1) 研究分担者

研究分担者氏名：

ローマ字氏名：

所属研究機関名：

部局名：

職名：

研究者番号(8桁)：

### (2) 研究協力者

研究協力者氏名：

ローマ字氏名：

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。