

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 11 日現在

機関番号：15401

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2012～2014

課題番号：24540406

研究課題名(和文)液体中の横波と縦波のMixingメカニズムの解明：第一原理分子動力学法

研究課題名(英文)Mixing of longitudinal and transverse modes in liquid:ab initio 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) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：我々は高校物理で、横波は固体中のみを伝わり、気体や液体中では伝わらないことを学ぶ。しかし2009年、液体中にも横波が存在することが細川らのX線非弾性散乱実験によって観測された。本研究では、第一原理分子動力学シミュレーションによって、液体中の横波は原子が周りの原子に囲まれて振動する「ケージ効果」によって起こることを定量的に明らかにした。さらに、横波が存在しているとき、その振動数に近い縦波も存在する、いわゆるMixing現象の存在を種々の液体についてシミュレーションによって示し、このMixing現象は、液体構造の異方性に起因することを明らかにした。

研究成果の概要(英文)：The high school physics text book says transverse wave does not propagate in fluids. But, Hosokawa and his collaborators have found transverse mode in liquid gallium by inelastic x-ray scattering experiment. In the present study, we have found that, one of the origins of the transverse wave is the cage effect. We have also revealed that, the mixing of the longitudinal and transverse waves occurs by anisotropic structures in liquids.

研究分野：計算物理学

キーワード：液体 シミュレーション 横波

## 1. 研究開始当初の背景

高校の物理では、横波は固体中のみを伝わり、液体や気体中では伝わらないことを学ぶ。しかし、原子スケールでは液体中にも横波が存在することは、1973年のLevesqueらの液体Arの分子動力学(MD)シミュレーション以来、よく知られている。MDでは、密度ゆらぎのスペクトルである動的構造因子 $S(k, \omega)$ (波数ベクトルに対して縦方向の振動スペクトル $C_L(k, \omega)$ に対応)に加えて、横方向の振動スペクトル $C_T(k, \omega)$ も直接計算できるので、それによって横波の存在を知ることができる。しかし、横波は、波数ベクトルに垂直な方向の原子位置のズレによって生じるため、波数ベクトル方向の密度ゆらぎは伴わない。つまり $C_T(k, \omega)$ は、 $S(k, \omega)$ と直接関係せず、非弾性散乱実験からは得られない量である。このため、液体中の横波を実験で観測することは困難であると考えられてきた。

2009年、細川らはX線非弾性散乱実験によって液体Ga中の横波の観測に成功した。彼らは、動的構造因子 $S(k, \omega)$ に小さなピークを見つけ、このピークの意味を解明するために、第一原理MDを行った。その結果、 $C_T(k, \omega)$ がピークを持つとき、 $C_L(k, \omega)$ には、縦波のメインピークに加えて、横波の振動数に近い振動数を持つ別のピークが含まれていることが示された。このMixing現象のため、横波の情報を間接的に $S(k, \omega)$ から得ることができたと解釈されている。

## 2. 研究の目的

Mixing現象は、これまでにMDによって過冷却液体の $H_2O$ や、液体 $SiO_2$ などのように、原子間の相互作用が異方的で複雑な構造を持つ液体で報告されている。しかしMixingは、単原子で単純な構造を持つ液体でも起こる現象なのか、また、どのような波数領域で起こるのかなど、液体中の縦波と横波のMixing現象については、これまで調べられていない。そこで本研究では、対象を単原子液体に絞り、等方的な構造をとる単純な液体から、異方的な構造が顕著な液体まで、液体Ar、Na、Cu、Sn、Siなどについて古典的、または、第一原理MDを実施し、液体中の縦波、横波、およびMixing現象が、液体構造とどのような関係があるかを明らかにすることを目的とする。

## 3. 研究の方法

Mixing現象を解明するために、第一原理分子動力学シミュレーションを実行する。次に得られた時系列データをもとに、動的構造因子、横波、縦波の振動スペクトルを計算し、横波の存在を調べる。動的構造を調べるためには、

統計精度の高いデータを必要であるので、100ps程度の長時間のシミュレーションを行う。さらに、横波発生の機構、および、Mixingの機構を探るために、局所的な運動と、原子集団の運動との関係を定量的に調べる方法の開発を行う。

## 4. 研究成果

横波、および、Mixingについて、以下のことが明らかになった。

横波は、等方的な構造を持ち配位数が比較的大きい場合に起こりやすい。

異方性の強い液体Si(融点近傍)には横波は存在しない。

ケージ効果が大きい場合に横波は顕著に現れる。

Mixingの程度は、異方的な構造を持つ液体の方が大きい、異方性の強い液体だけでなく、液体Arにも確かに存在する。

$C_L(k, \omega)$ に含まれる横波の隠れたピークは、 $C_T(k, \omega)$ のピーク振動数と完全に一致はしないが、近い値となる。

横波は配位数の大きいAr、Naの場合に顕著に現れるが、Mixingは逆に、配位数の少ないシリコンで最も顕著となった。これは、横波の発生はケージ効果と関係するため、配位数が多くケージが作られることが前提となることを示している。また、Mixingは、構造の異方性が重要であることが結晶についての解析からも明らかになった。シリコンは、まさに液体中においても方向性を持つ構造をとるため、Mixingが大きくなっていると考えられる。

図1に横波の分散関係の例を示す。この結果は、Mixing現象が起これば、動的構造因子 $S(k, \omega)$ から、横波の振動数を得ることが可能であることを示している。つまり、非弾性散乱実験では、横方向の振動スペクトルは得られないが、縦方向の振動スペクトルから、横波の情報が得られるため、横波は、実験で観測できることを分子動力学シミュレーションにより明らかにした。

さらに、横波とケージの関係について定量的に調べるために、比較的容易に高い統計精度が得られる古典分子動力学を用いて、液体銅について調べた。

液体の縦波・横波とケージ効果の関係を、分子動力学によるミクロなデータを直接用いて調べる方法はこれまで確立されていなかったため、どのような物理量を調べる必要があるかを詳しく検討し、2つの原子の間の相互速度相関関数を、縦方向、横方向に分離する方法を提案した。

その結果以下のことを明らかにした。ケージ内の2つの原子を結ぶ方向と垂直方向への

振動は、横方向の current correlation function の最大振動数と一致する。一方、縦方向の current correlation function の振動数は、平均原子間距離よりも近い位置に存在する 2 つの原子間の振動の振動数と一致するのみであり、原子間距離が離れるにつれて急激に振動数が小さくなるのがわかった。つまり、原子集団のつくる縦波は、極近傍に存在する原子が次々に衝突して、それが伝播していくことによって起こることがわかった。一方、原子集団のつくる横方向の振動は、12 個程度の原子からなるケージ内の原子の振動が、その発生源であることを明らかにした。

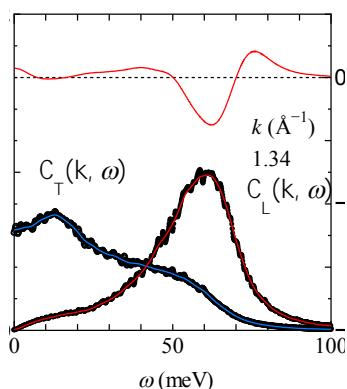


図 1. 縦波と横波の Mixing 現象の典型例

Stillinger-Weber ポテンシャルによる過冷却液体 Si の  $C_L(k, \omega)$  と  $C_T(k, \omega)$  の結果。  $C_L(k, \omega)$  には、60meV 近傍のピークに加えて、  $C_T(k, \omega)$  のピークに対応する 10meV 近傍に隠れたピークが存在することがわかる。この振動数は、  $C_L(k, \omega)$  を  $\omega$  で二階微分すると、極小となることから見出した ( 図の上部の線 )

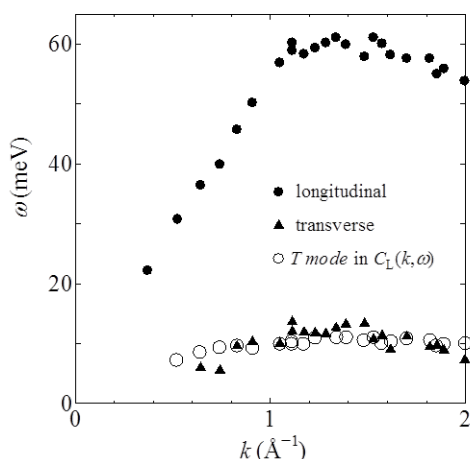


図 2. 過冷却液体 Si の縦波と横波の分散関係

- $C_L(k, \omega)$  のピーク振動数
- ▲  $C_T(k, \omega)$  のピーク振動数
- $C_L(k, \omega)$  に含まれる横波の振動数

## 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 3 件 )

Hosokawa S., Munejiri S., Inui M., Kajihara Y., Pilgrim W.-C., Baron A. Q. R., Shimojo F., Hoshino K.

Transverse excitations in liquid metals  
AIP Conf. Proc. **1518**, 695, 2013

査読有

DOI: 10.1063/1.4794661

Transverse excitations in liquid Sn.

Hosokawa S, Munejiri S., Inui M, Kajihara Y, Pilgrim W.-C., Ohmasa Y, Tsutsui S, Baron AQ, Shimojo F, Hoshino K.

J Phys. Condens. Matter **25**, 112101, 2013

査読有

DOI:10.1088/0953-8984/25/11/112101

Static and dynamic structures of liquid tin at high pressure from ab initio molecular dynamics

Munejiri S., Shimojo F. and Hoshino K.

Phys. Rev. B **86**, 104202, 2012

査読有

DOI: 10.1103/PhysRevB.86.104202

[ 学会発表 ] ( 計 9 件 )

宗尻 修治, 乾 雅祝

液体 Bi の特異な分散関係と原子間相互作用

日本物理学会第 70 回年次大会

2015 年 3 月 21 ~ 24 日

早稲田大学 ( 東京都・新宿区 )

宗尻 修治

液体中の横波と動的構造因子

第 28 回分子シミュレーション討論会

2014 年 11 月 12 ~ 14 日

仙台市民会館 ( 宮城県・仙台市 )

Shuji MUNEJIRI and Kozo HOSHINO

Mixing of longitudinal and transverse dynamics in monatomic liquids from molecular dynamics

9th Liquid Matter Conference

2014 年 7 月 21 ~ 25 日

リスボン (ポルトガル)

宗尻 修治

液体の構造と横波

日本物理学会第 69 回年次大会

2014 年 3 月 27 ~ 30 日

東海大学 ( 神奈川県・平塚市 )

Shuji Munejiri and Kozo Hoshino

Transverse and longitudinal modes in liquids  
from molecular-dynamics simulations  
第3回分子シミュレーション国際会議  
3rd International Conference on Molecular  
Simulation (ICMS2013)  
2013年11月18~20日  
神戸コンベンションセンター神戸国際会議  
場(兵庫県・神戸市)

Shuji MUNAJIRI

Mixing of transverse and longitudinal modes in  
monatomic liquids from molecular dynamics  
15th international conference on liquid and  
amorphous metals (materials)(LAM15)  
2013年9月16~20日 北京(中国)

Shuji MUNAJIRI and Kozo HOSHINO

Transverse wave and cage effect in monoatomic  
liquids from molecular dynamics  
第12回アジア太平洋物理会議  
(The 12th Asia Pacific Physics Conference of  
AAPPS)  
2013年7月14~19日  
幕張メッセ国際会議場(千葉県・千葉市)

宗尻 修治

液体中の横波：分子動力学法により見出され  
た新奇現象  
日本物理学会 第68回年次大会  
領域6,領域11合同シンポジウム「液体の構  
造とダイナミクス - 複雑系に現れる規則性」  
2013年3月27日  
広島大学(広島県・東広島市)

宗尻 修治、星野公三

液体中の縦波と横波の Mixing 機構  
第26回分子シミュレーション討論会  
2012年11月26~28日  
九州大学西新プラザ(福岡県・福岡市)

6. 研究組織

(1)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

星野 公三 (HOSHINO Kozo)  
広島大学・大学院総合科学研究科・名誉教  
授  
研究者番号：30134951