

令和 6 年度卒業論文

二種類の Ga 原子を仮定した分子動力学シミュレーション  
による

液体ガリウムの構造因子  $S(Q)$  ショルダー構造の再現性  
検証

御指導 平田 秋彦 教授

早稲田大学基幹理工学部 応用数理学科

氏名：小幡有生

# 目次

1	緒言	3
2	理論	5
2.1	分子動力学シミュレーション	5
2.2	Lennard-Jones ポテンシャル	5
2.3	二種類 Ga 原子モデル (Bimodal LJ モデル)	5
2.4	動径分布関数 $g(r)$	6
2.5	構造因子 $S(Q)$	6
2.6	評価指標	6
3	計算手法	7
3.1	シミュレーションの流れ	7
3.2	シミュレーション条件	7
3.3	二種類 Ga 原子モデルの実装	8
3.4	パラメータ探索	8
3.5	Voronoi 多面体解析	9
4	結果	9
4.1	動径分布関数	9
4.2	構造因子 (单一成分モデル)	10
4.3	パラメータ探索結果	10
4.4	ショルダー構造の再現	13
4.5	Voronoi 多面体解析	14
5	考察	17
5.1	二種類 Ga 原子モデルの物理的解釈	17
5.2	ショルダー構造再現のメカニズム	17
5.3	パラメータ感度の考察	18
5.4	Voronoi 解析による局所構造の特徴づけ	18
5.5	先行研究との比較	19
5.6	本モデルの意義と限界	19
6	結論	20
	謝辞	20

## 1 緒言

液体金属の原子構造は、X線回折や中性子回折によって得られる構造因子  $S(Q)$  および動径分布関数  $g(r)$  から議論される [1]。多くの単純な液体金属の  $S(Q)$  は、第一ピークが対称的なハード球モデルで良く記述されるが、一部の多価液体金属は異なる振る舞いを示す。

液体ガリウム (Ga) は、多くの特異な性質を持つ液体金属として知られている。まず、液体 Ga は固体  $\alpha$ -Ga よりも密度が高いという、水と同様の密度異常を示す。また、構造因子  $S(Q)$  の第一ピークは非対称であり、その高  $Q$  側（約  $2.8\text{--}3.5 \text{\AA}^{-1}$  付近）に顕著な肩 (shoulder) 構造が観測される [2, 3]。この肩構造は他の単純な液体金属では見られない液体 Ga 特有の特徴であり、その起源について長年議論が続いている。

図 1 に液体 Ga の実験  $S(Q)$  を示す。 $Q \approx 2.5 \text{\AA}^{-1}$  に第一ピークがあり、その高  $Q$  側（オレンジ色の領域、 $Q = 2.8\text{--}3.5 \text{\AA}^{-1}$ ）に肩構造が見られる。

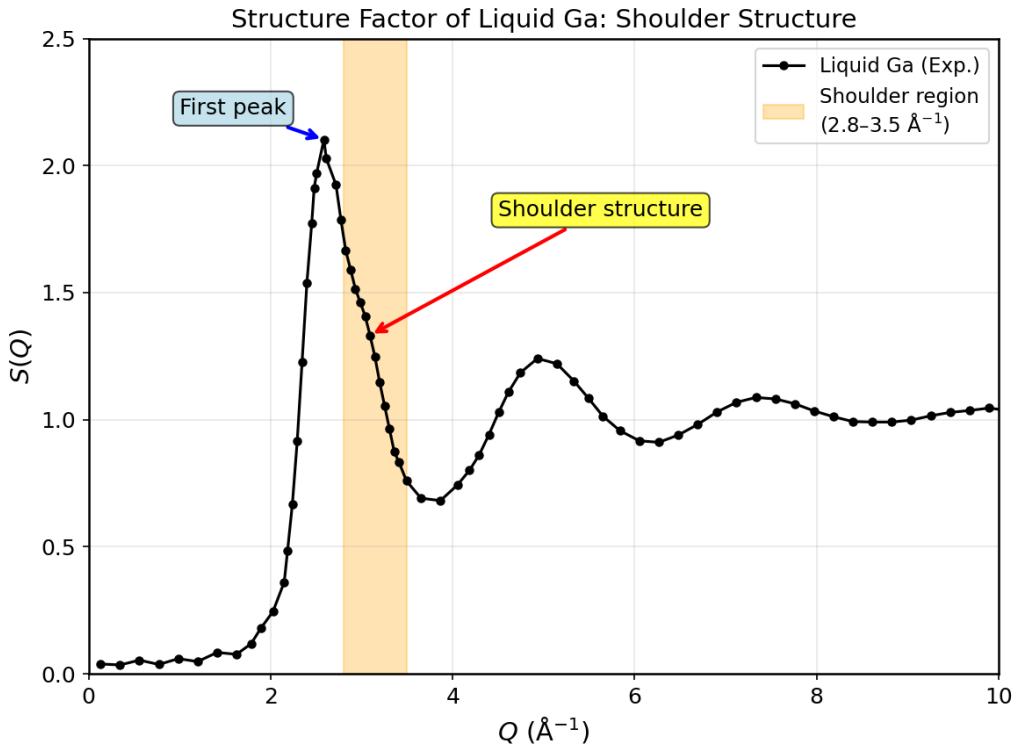


図 1 液体 Ga の構造因子  $S(Q)$  (実験値)。第一ピークの高  $Q$  側 ( $Q = 2.8\text{--}3.5 \text{\AA}^{-1}$ 、オレンジ領域) に肩構造 (shoulder structure) が見られる。

図 2 に、液体 Ga の  $S(Q)$  とハードスフィアモデル (Percus-Yevick 近似) の比較を示す。多くの単純な液体金属の  $S(Q)$  はハードスフィアモデルで近似できるが、液体 Ga の第一ピークは非対称であり、高  $Q$  側に緩やかな減衰 (肩) を示す。

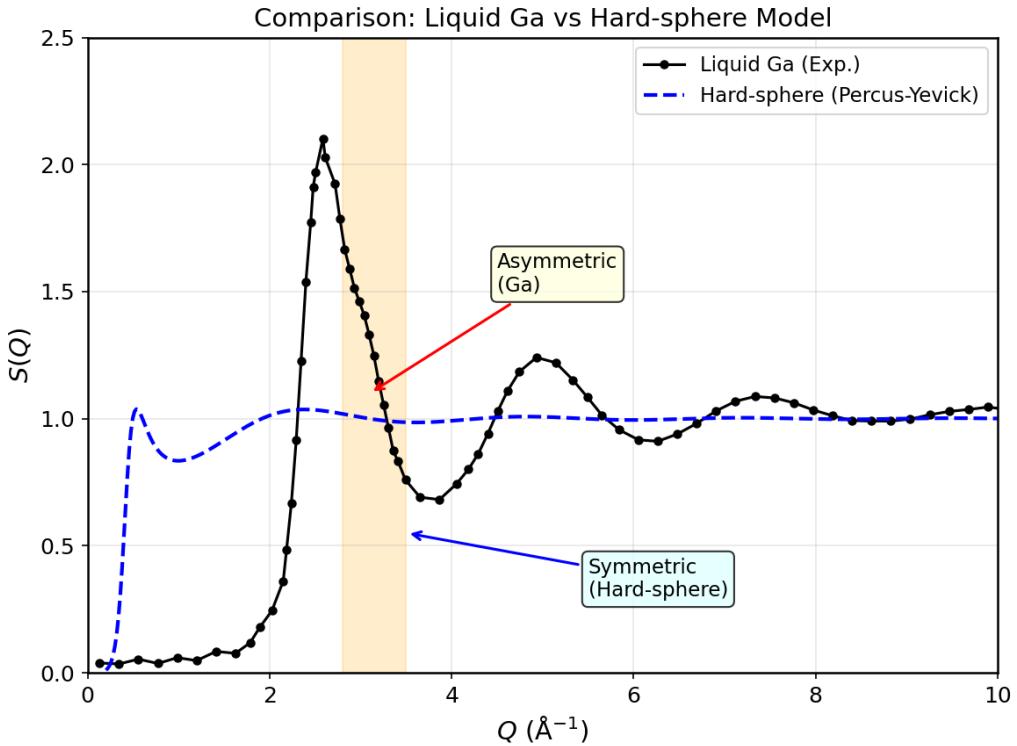


図2 液体Ga（黒丸）とハードスフィアモデル（青破線）の構造因子  $S(Q)$  の比較。ハードスフィアモデルの第一ピークは対称的だが、液体Gaは高  $Q$  側に肩構造を持つ非対称なピークを示す。

肩の起源に関しては主に以下の仮説が提唱されてきた。第一に、固体  $\alpha$ -Ga に存在する共有結合的な  $\text{Ga}_2$  ダイマーが液体中にも残存しているという説である [4]。しかし、第一原理分子動力学計算による検証では、融点近傍の液体 Ga にはダイマーの存在を示す証拠が得られなかった [5]。第二に、伝導電子による Friedel 振動が原子間ポテンシャルに長距離の振動成分をもたらし、これが肩構造の原因とする説がある [6]。最近の EPSR(Empirical Potential Structure Refinement) シミュレーションでは、肩構造はダイマーではなく第二配位圏の構造再配列に起因することが示唆されている [7]。

液体 Ga の構造を古典分子動力学 (MD) シミュレーションで再現する試みも行われてきたが、通常の Lennard-Jones(LJ) ポテンシャルでは肩構造を再現することができない。EPSR 法では実験データとの整合性を取るようにポテンシャルを逐次的に修正することで肩の再現に成功しているが、得られるポテンシャルは複雑な形状となり、物理的解釈が困難である。

本研究では、液体 Ga の  $S(Q)$  における肩構造を、異なる原子サイズを持つ仮想的な 2 種類の Ga 粒子 ( $\text{Ga}_1$ ,  $\text{Ga}_2$ ) を導入した LJ 型 MD シミュレーションによって再現することを目的とする。具体的には、 $\text{Ga}_1$  と  $\text{Ga}_2$  の組成比およびサイズ比 ( $\sigma_{12}$  比) をパラメータとして系統的に探索し、実験  $S(Q)$  との一致度を評価した。さらに、Voronoi 多面体解析により二種類の Ga 粒子の局所構造の違いを調べ、ショルダー構造の起源について考察した。本手法は、複雑なポテンシャルを用いることなく、シンプルな 2 成分系モデルで肩構造の本質を捉えることを試みるものである。

## 2 理論

### 2.1 分子動力学シミュレーション

分子動力学 (MD) シミュレーションは、ニュートンの運動方程式に従って粒子の軌道を時間発展させる計算手法である [8]。 $N$  個の粒子からなる系において、粒子  $i$  の運動方程式は

$$m_i \frac{d^2 \mathbf{r}_i}{dt^2} = \mathbf{F}_i = -\nabla_i U(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) \quad (1)$$

で与えられる。ここで  $m_i$  は粒子  $i$  の質量、 $\mathbf{r}_i$  は位置ベクトル、 $U$  は系の全ポテンシャルエネルギーである。

運動方程式の時間積分には、速度 Verlet 法を用いた。速度 Verlet 法は以下の更新式で与えられる：

$$\mathbf{r}(t + \Delta t) = \mathbf{r}(t) + \mathbf{v}(t)\Delta t + \frac{1}{2}\mathbf{a}(t)\Delta t^2 \quad (2)$$

$$\mathbf{v}(t + \Delta t) = \mathbf{v}(t) + \frac{1}{2}[\mathbf{a}(t) + \mathbf{a}(t + \Delta t)]\Delta t \quad (3)$$

ここで  $\mathbf{a} = \mathbf{F}/m$  は加速度、 $\Delta t$  は時間刻みである。

### 2.2 Lennard-Jones ポテンシャル

本研究では、原子間相互作用として Lennard-Jones (LJ) ポтенシャルを採用した：

$$U_{\text{LJ}}(r) = 4\varepsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (4)$$

ここで  $\varepsilon$  はポテンシャルの深さ（結合エネルギー）、 $\sigma$  は粒子の有効直径を表す。 $r^{-12}$  項は近距離での強い斥力 (Pauli 斥力) を、 $r^{-6}$  項は遠距離での van der Waals 引力を表現する。

ポテンシャルの極小値は  $r = 2^{1/6}\sigma \approx 1.12\sigma$  の位置にあり、その深さは  $-\varepsilon$  である。

### 2.3 二種類 Ga 原子モデル (Bimodal LJ モデル)

本研究の核心となるモデルは、液体 Ga 中に 2 種類の仮想的な Ga 粒子 (Ga1, Ga2) が存在するとの仮定するものである。これらは同じ質量を持つが、LJ パラメータ  $\sigma$  のみが異なる：

- Ga1: サイズパラメータ  $\sigma_1$  (大きい粒子)
- Ga2: サイズパラメータ  $\sigma_2$  (小さい粒子)

異種粒子間 (Ga1-Ga2 間) の相互作用パラメータ  $\sigma_{12}$  は、Lorentz-Berthelot 混合則を用い、 $\sigma_{11}, \sigma_{22}$  とともに独立なパラメータとして扱った。エネルギーパラメータ  $\varepsilon$  は全ての相互作用で共通の値を用いた。

本モデルでは、 $\sigma_{11}, \sigma_{22}, \sigma_{12}$  および Ga1 の組成比を変化させてシミュレーションを行い、得られた構造因子  $S(Q)$  と実験データを比較することで、最も良いフィッティングを与えるパラメータセットを決定した。

## 2.4 動径分布関数 $g(r)$

動径分布関数  $g(r)$  は、ある原子から距離  $r$  の位置に別の原子が存在する確率密度を、理想気体（一様分布）の場合で規格化したものである：

$$g(r) = \frac{1}{4\pi r^2 \rho N} \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N \langle \delta(r - |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|) \rangle \quad (5)$$

ここで  $\rho = N/V$  は数密度、 $\langle \cdot \rangle$  は時間平均（またはアンサンブル平均）を表す。

$g(r)$  の物理的意味は以下の通りである：

- $g(r) = 0$ : 距離  $r$  には原子が存在しない（排除体積効果）
- $g(r) = 1$ : 一様分布と同じ（長距離での極限）
- $g(r) > 1$ : 一様分布より原子が多い（秩序構造）

$g(r)$  の第一ピーク位置は最近接原子間距離に対応し、配位数  $N_c$  は

$$N_c = 4\pi\rho \int_0^{r_{\min}} r^2 g(r) dr \quad (6)$$

で求められる。ここで  $r_{\min}$  は第一極小の位置である。

## 2.5 構造因子 $S(Q)$

構造因子  $S(Q)$  は  $g(r)$  のフーリエ変換により得られ、X 線や中性子の回折実験で直接測定される量である：

$$S(Q) = 1 + 4\pi\rho \int_0^\infty r^2 [g(r) - 1] \frac{\sin(Qr)}{Qr} dr \quad (7)$$

ここで  $Q$  は散乱ベクトルの大きさ（波数）である。

実際の計算では  $g(r)$  は有限の距離  $r_{\max}$  で切断されるため、切断に伴うアーティファクト（Gibbs 振動）を低減するため Lorch 窓関数を適用する：

$$W(r) = \frac{\sin(\pi r / r_{\max})}{\pi r / r_{\max}} \quad (8)$$

Lorch 窓関数を適用した  $S(Q)$  の計算式は：

$$S(Q) = 1 + 4\pi\rho \int_0^{r_{\max}} r^2 [g(r) - 1] \frac{\sin(Qr)}{Qr} W(r) dr \quad (9)$$

## 2.6 評価指標

計算  $S(Q)$  と実験  $S(Q)$  の一致度を定量的に評価するため、以下の指標を用いた。

■R-factor 結晶学で広く用いられる信頼度因子：

$$R = \frac{\sum_i |S_{\text{calc}}(Q_i) - S_{\text{exp}}(Q_i)|}{\sum_i |S_{\text{exp}}(Q_i)|} \quad (10)$$

$R$  が小さいほど一致が良い。一般に  $R < 0.1$  で良好な一致とされる。

■RMSE (Root Mean Square Error) 二乗平均平方根誤差：

$$\text{RMSE} = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_i [S_{\text{calc}}(Q_i) - S_{\text{exp}}(Q_i)]^2} \quad (11)$$

■ショルダー部 RMSE 肩構造が現れる  $Q = 2.8\text{--}3.5 \text{ \AA}^{-1}$  領域に限定した RMSE：

$$\text{RMSE}_{\text{shoulder}} = \sqrt{\frac{1}{N_{\text{sh}}} \sum_{Q_i \in [2.8, 3.5]} [S_{\text{calc}}(Q_i) - S_{\text{exp}}(Q_i)]^2} \quad (12)$$

### 3 計算手法

#### 3.1 シミュレーションの流れ

本研究における分子動力学シミュレーションの流れを図 3 に示す。

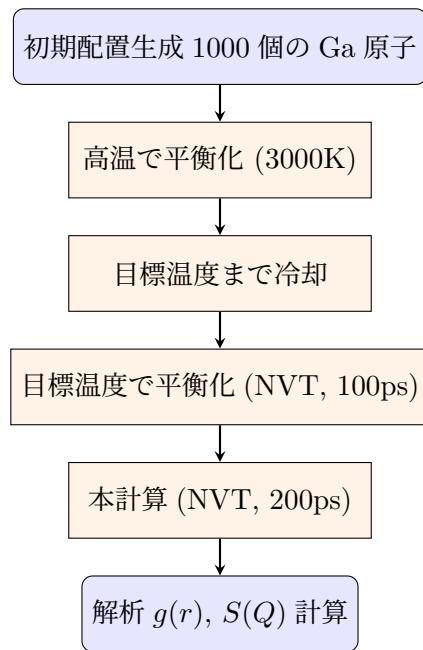


図 3 分子動力学シミュレーションのフローチャート

#### 3.2 シミュレーション条件

分子動力学シミュレーションには LAMMPS (Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator)[9] を使用した。表 1 にシミュレーション条件を示す。

表1 シミュレーション条件

パラメータ	値
原子数	1000
ボックスサイズ	26.76 Å (立方体)
数密度	0.0522 atoms/Å <sup>3</sup>
原子質量	69.723 u (Ga)
時間刻み	0.002 ps (2 fs)
温度制御	Nosé-Hoover thermostat
アンサンブル	NVT
境界条件	三次元周期境界条件
平衡化時間	100 ps
本計算時間	200 ps
カットオフ距離	12.0 Å

### 3.3 二種類 Ga 原子モデルの実装

二種類 Ga 原子モデルでは、系内の Ga 原子を以下のように 2 種類に分類した：

- **Ga1** (type 1) : 全原子の一定割合を占める「大きい」 Ga 粒子
- **Ga2** (type 2) : 残りを占める「小さい」 Ga 粒子

LJ ポテンシャルパラメータは以下のように設定した：

- Ga1-Ga1 相互作用:  $\sigma_{11} = 2.97 \text{ Å}$  (基準値  $\sigma_0 = 2.70 \text{ Å}$  の 1.1 倍)
- Ga2-Ga2 相互作用:  $\sigma_{22} = 2.43 \text{ Å}$  (基準値の 0.9 倍)
- Ga1-Ga2 相互作用:  $\sigma_{12}$  は独立な探索パラメータ
- エネルギーパラメータ:  $\varepsilon = 0.430 \text{ kcal/mol}$  (全相互作用で共通)

### 3.4 パラメータ探索

ショルダー構造を最もよく再現するパラメータを見つけるため、以下の範囲でグリッドサーチを行った：

表2 パラメータ探索範囲

パラメータ	探索範囲	刻み幅
$\sigma_{12}/\sigma_{11}$	1.12 – 1.18	0.01
Ga1 組成比	45% – 55%	2-3%

各パラメータ組み合わせについて MD シミュレーションを実行し、得られた  $S(Q)$  を実験値と比較して R-factor および RMSE を計算した。計 35 通りのパラメータ組み合わせを探索した。

### 3.5 Voronoi 多面体解析

局所構造を解析するため、Voronoi 多面体解析を行った [10]。Voronoi 多面体は、各原子を中心として空間を分割したときに得られる凸多面体であり、その形状は局所的な原子配置を反映する。

Voronoi 多面体は、面の数と種類によって  $\langle n_3, n_4, n_5, n_6, \dots \rangle$  という Voronoi 指数で分類される。ここで  $n_i$  は  $i$  角形の面の数を表す。例えば：

- $\langle 0, 0, 12, 0 \rangle$ : 正二十面体クラスター (icosahedral cluster, 12 配位)
- $\langle 0, 6, 0, 8 \rangle$ : 体心立方的 (BCC-like, 14 配位)

本研究では、OVITO[12] を用いて Voronoi 解析を行い、Ga1 と Ga2 の局所構造の違いを調べた。

## 4 結果

### 4.1 動径分布関数

図 4 に、単一成分 LJ モデルによる 423 K (150°C) での動径分布関数  $g(r)$  を実験データと比較して示す。

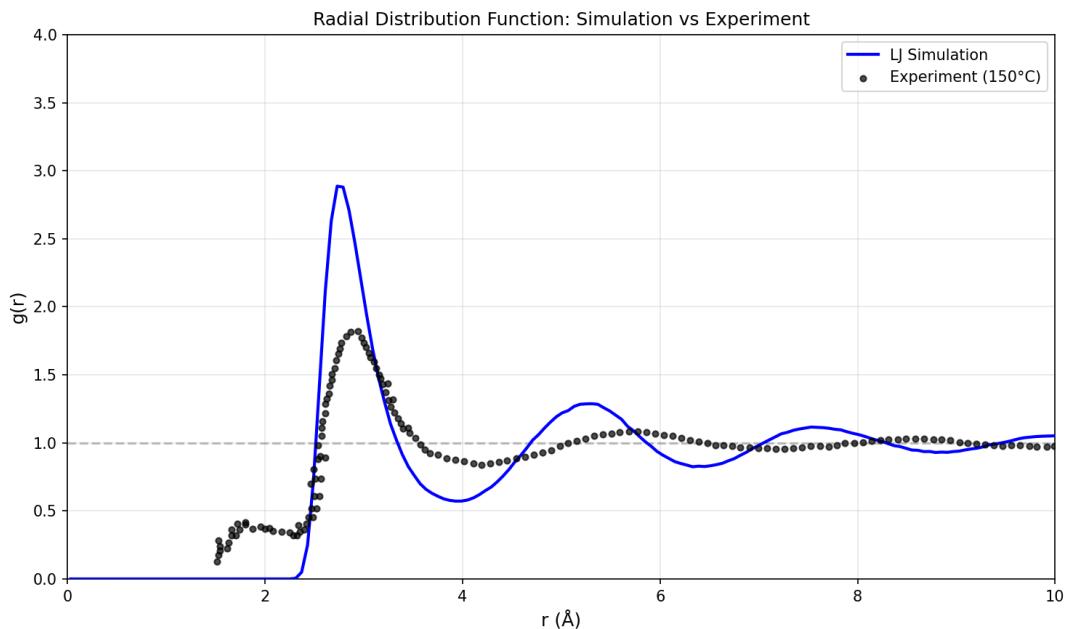


図 4 単一成分 LJ シミュレーションと実験による動径分布関数  $g(r)$  の比較 (423 K)。黒点が実験データ、青線がシミュレーション結果を示す。

表 3 に各温度での物性値を示す。温度上昇に伴い密度は減少し、ポテンシャルエネルギーは増加する。

表 3 各温度における物性値

温度 (K)	密度 (g/cm <sup>3</sup> )	圧力 (bar)	PE/atom (eV)
293	6.114	229	-2.787
600	5.898	-153	-2.741
1000	5.641	-360	-2.687

$g(r)$  の第一ピーク位置は約 2.8 Å であり、これは液体 Ga の最近接原子間距離に対応する。第二ピークは約 5 Å 付近に見られ、第二配位圏を反映している。

## 4.2 構造因子（単一成分モデル）

図 5 に、単一成分 LJ ポテンシャルで計算した  $S(Q)$  を実験データと比較して示す。オレンジ色の領域がショルダー構造の観測される  $Q = 2.8\text{--}3.5 \text{ \AA}^{-1}$  の範囲を示す。

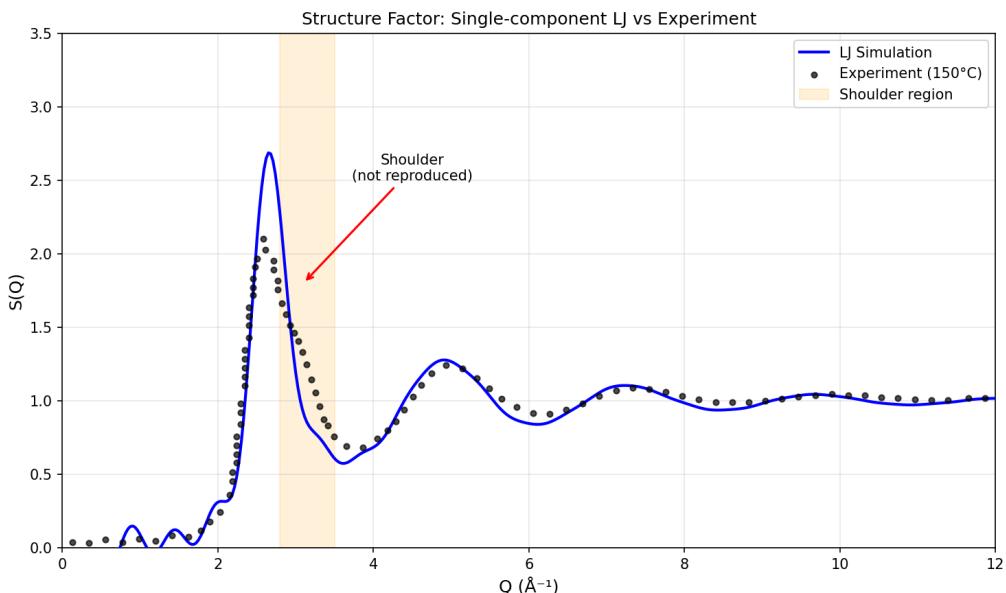


図 5 単一成分 LJ ポテンシャルによる  $S(Q)$  と実験データの比較。黒点が実験データ、青線がシミュレーション結果、オレンジ領域がショルダー構造の出現領域を示す。単一成分 LJ モデルでは実験で観測されるショルダー構造を再現できないことが視覚的に確認できる。

単一成分モデルでは、 $S(Q)$  の第一ピークは対称的な形状を示し、高  $Q$  側 ( $Q = 2.8\text{--}3.5 \text{ \AA}^{-1}$ ) に肩構造は見られない。これは通常の LJ ポテンシャルでは液体 Ga の特異な構造を再現できないことを示している。

## 4.3 パラメータ探索結果

二種類 Ga 原子モデルによるパラメータ探索の結果を図 6 に示す。

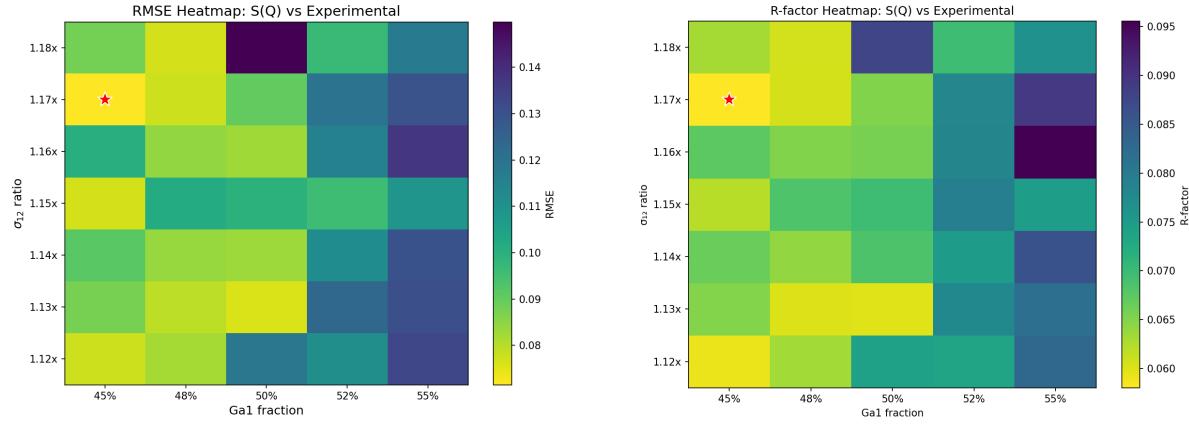


図 6 パラメータ探索結果のヒートマップ。左：全  $Q$  範囲での RMSE、右：R-factor。明るい色（黄色）ほど値が小さく一致が良い。赤い星は最適パラメータ ( $\sigma_{12}/\sigma_{11} = 1.17$ , Ga1 = 45%) を示す。

ヒートマップから、 $\sigma_{12}/\sigma_{11} = 1.17$ 、Ga1 組成比 = 45% の領域で RMSE および R-factor が最小となることがわかる。

図 7 に、全探索パラメータでの  $S(Q)$  計算結果を一覧で示す。

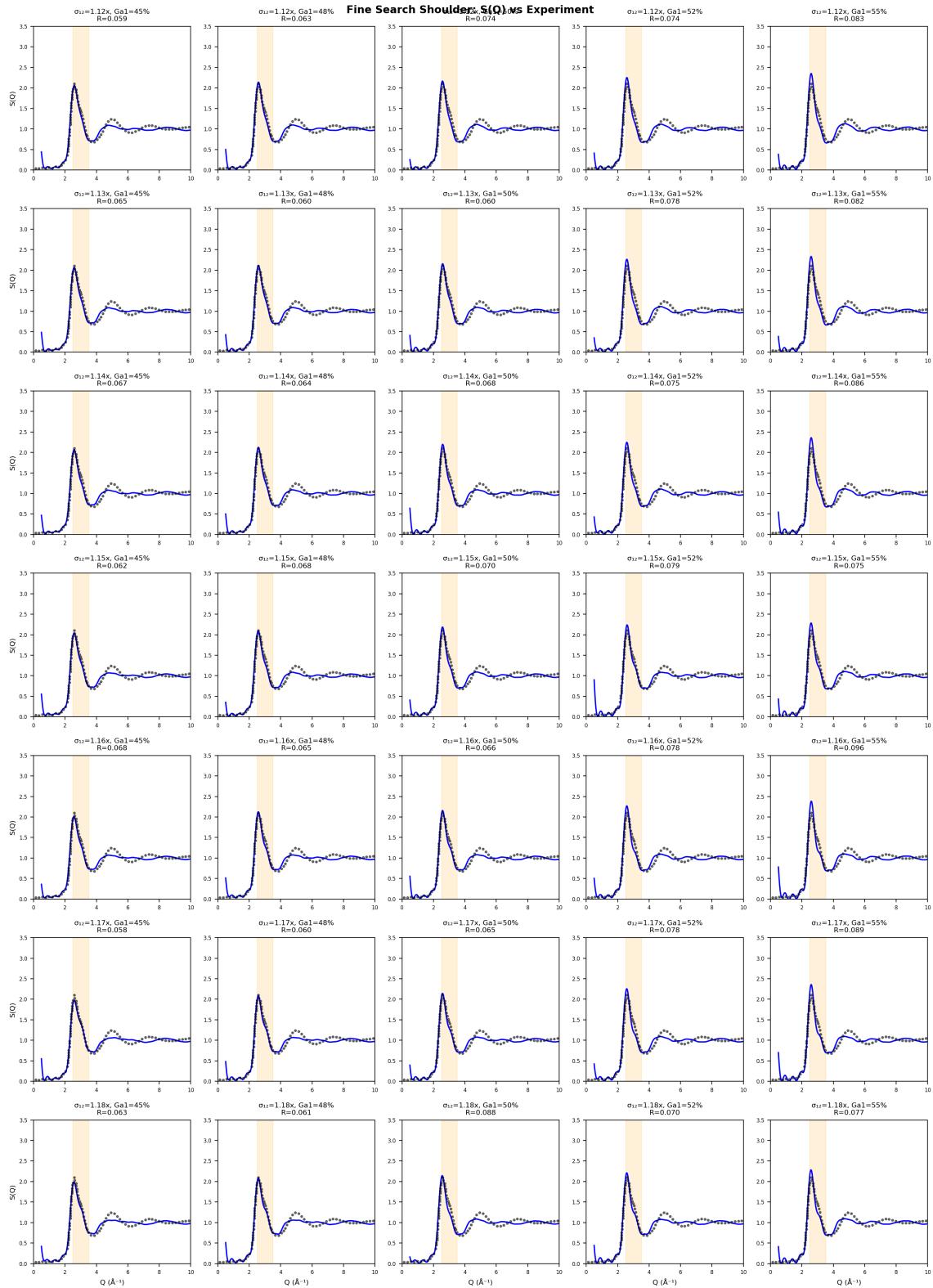


図7 全探索パラメータにおける計算  $S(Q)$  と実験  $S(Q)$  の比較ギャラリー。各パネルは異なるパラメータ組み合わせを示す。

表4に、 $R$ -factor  $\leq 0.060$  を満たすパラメータと評価指標を示す。この閾値は、結晶学において良好な一致とされる  $R < 0.1$  の約半分に相当し、より厳格な基準として設定した。

表4 パラメータ探索結果 (R-factor  $\leq 0.060$ )

$\sigma_{12}$	Ga1 比率	R-factor	RMSE	ショルダー RMSE
1.17	0.45	0.058	0.071	0.026
1.12	0.45	0.059	0.077	0.080
1.13	0.50	0.060	0.076	0.082
1.13	0.48	0.060	0.079	0.085
1.17	0.48	0.060	0.078	0.075

この表から、 $\sigma_{12} = 1.17$ 、Ga1 比率 = 45% の組み合わせが、R-factor だけでなくショルダー部 RMSE においても最も優れていることがわかる。特に、ショルダー部 RMSE が 0.026 と他の組み合わせ (0.075–0.085) に比べて顕著に小さい点が注目に値する。

#### 4.4 ショルダー構造の再現

最適パラメータ ( $\sigma_{12}/\sigma_{11} = 1.17$ , Ga1 = 45%) における計算  $S(Q)$  と実験  $S(Q)$  の比較を図8に示す。

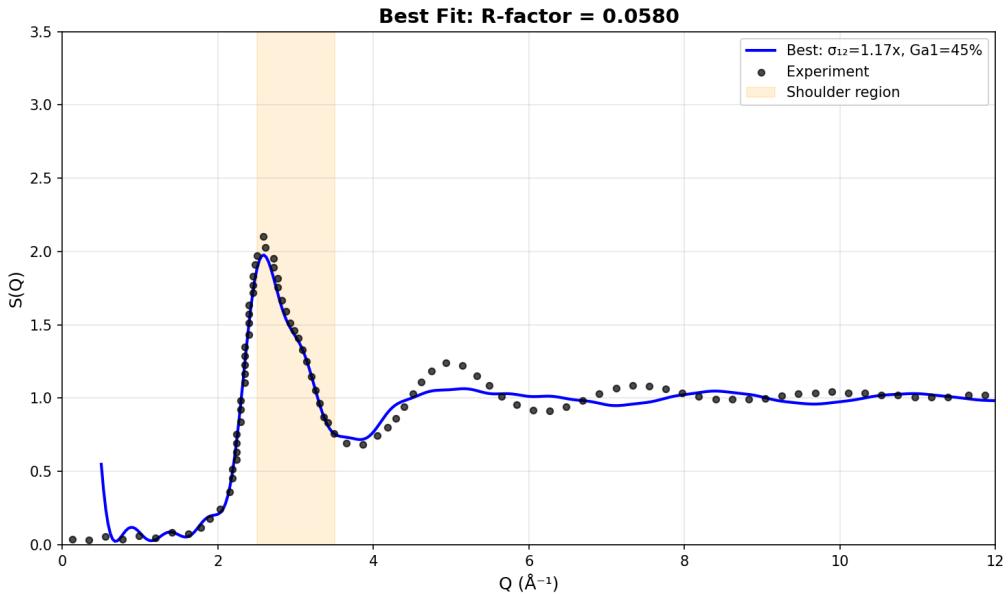


図8 最適パラメータ ( $\sigma_{12} = 1.17$ , Ga1 = 45%) における  $S(Q)$  の比較。二種類 Ga 原子モデルにより、実験値に見られるショルダー構造が良好に再現されている。

最適パラメータでは、R-factor = 0.058、RMSE = 0.071 という良好な一致が得られた。特に、ショルダー領域 ( $Q = 2.8$ – $3.5 \text{\AA}^{-1}$ ) での RMSE は 0.026 と非常に小さい。

図9にショルダー部分の拡大図を示す。

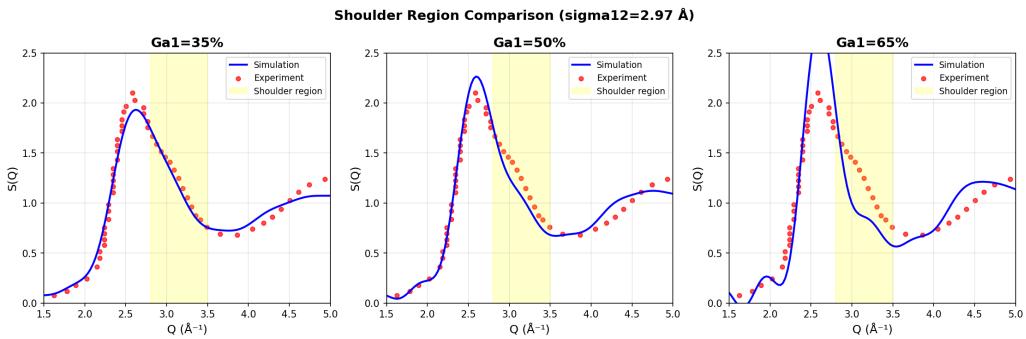


図9 ショルダー構造部分 ( $Q = 2.5\text{--}4.0 \text{ \AA}^{-1}$ ) の拡大比較。二種類 Ga 原子モデル（赤線）は実験値（黒丸）のショルダー構造を良好に再現している（ショルダー部 RMSE = 0.026）。

表5に最適パラメータの詳細と評価指標をまとめた。

表5 最適パラメータと評価指標

パラメータ/指標	値
$\sigma_{12}/\sigma_{11}$	1.17
Ga1 組成比	45%
Ga2 組成比	55%
R-factor	0.058
全体 RMSE	0.071
ショルダー部 RMSE	0.026

#### 4.5 Voronoi 多面体解析

二種類の Ga 粒子の局所構造の違いを調べるために、最適パラメータでの Voronoi 多面体解析を行った。

図10にVoronoi 解析の概要を示す。

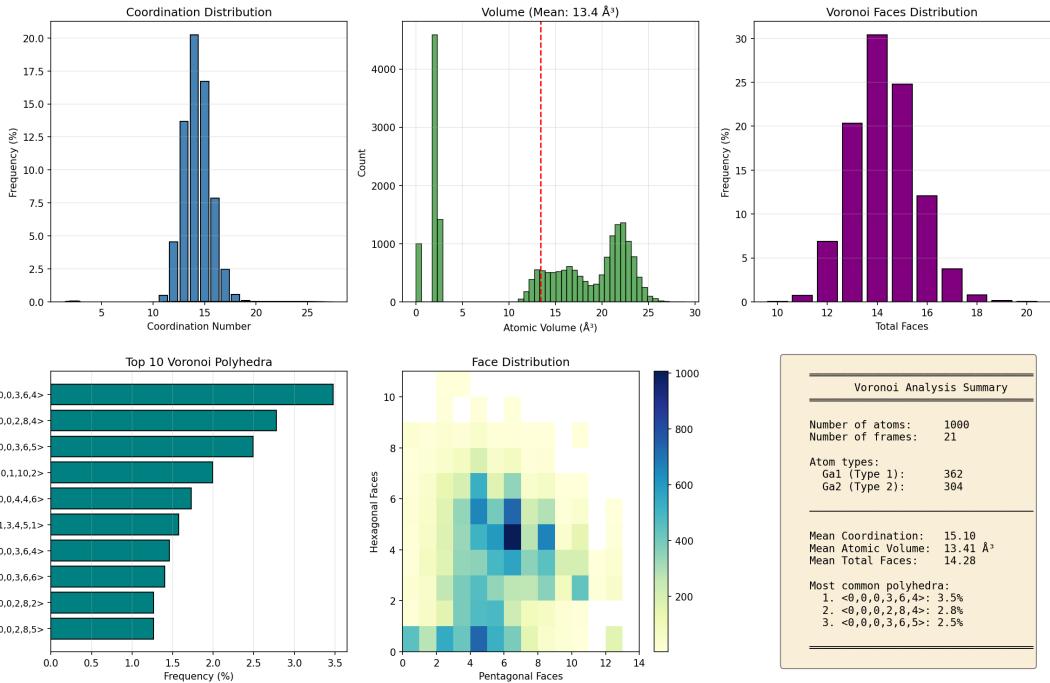


図 10 Voronoi 解析結果の概要。二種類の Ga 粒子の局所構造の違いが可視化されている。

図 11 に Ga1 と Ga2 の Voronoi 多面体分布の比較を示す。

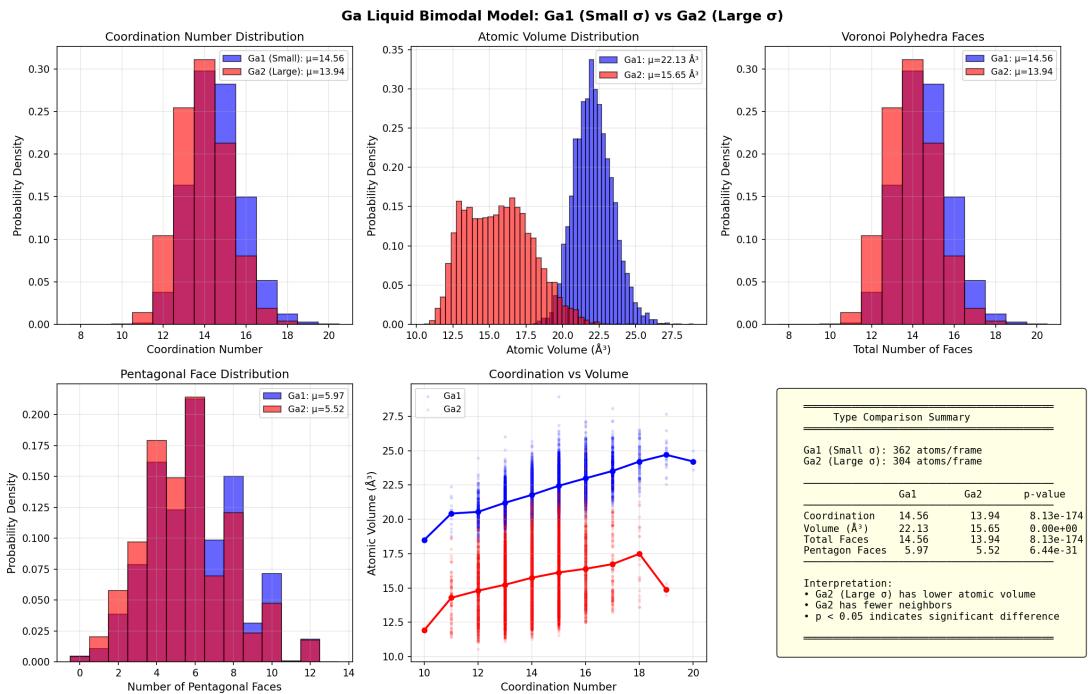


図 11 Ga1 (大きい粒子) と Ga2 (小さい粒子) の Voronoi 多面体分布の比較。両者は異なる局所環境を持つことがわかる。

図 12 に配位数分布を示す。

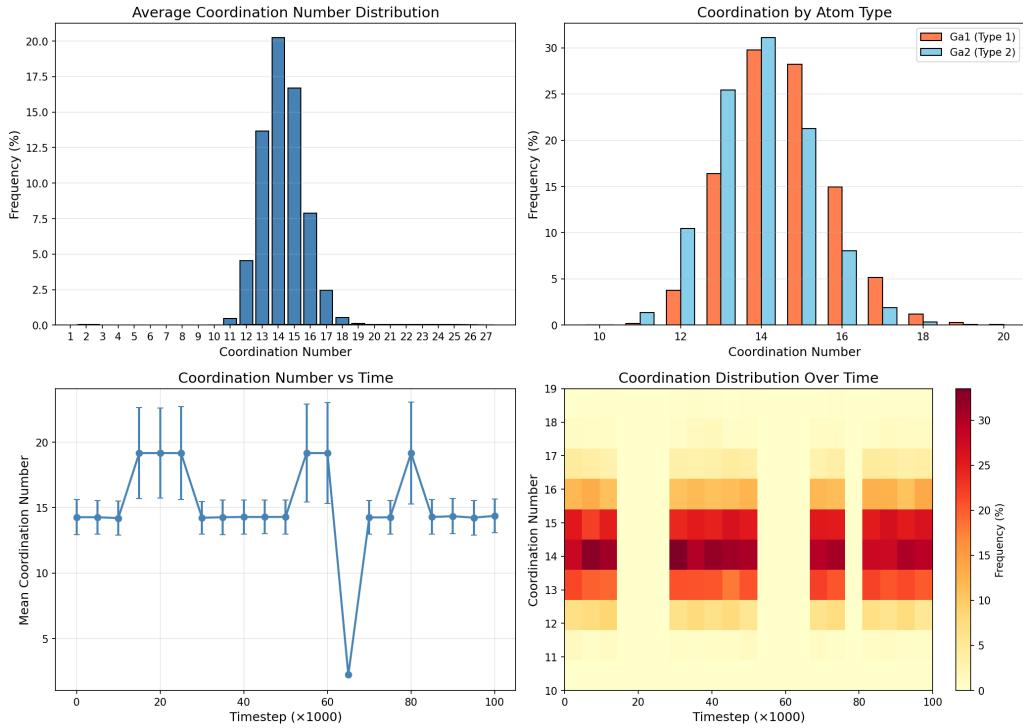


図 12 Ga1 と Ga2 の配位数分布。Ga1（大きい粒子）は Ga2 より平均配位数が大きい傾向にある。

図 13 に Voronoi 体積分布を示す。

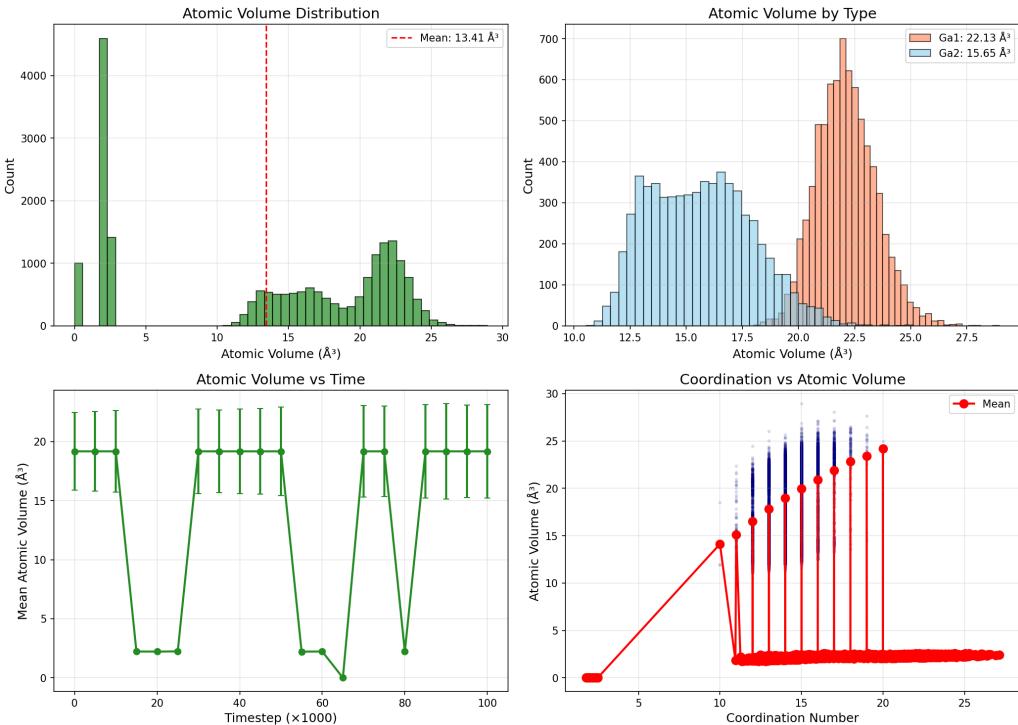


図 13 Ga1 と Ga2 の Voronoi 体積分布。Ga1 の方が Ga2 より大きな Voronoi 体積を持つ。

Voronoi 解析の結果、以下のことが明らかになった：

- Ga1（大きい粒子）は平均配位数が約 12.3 であり、より開いた環境にある

- Ga2（小さい粒子）は平均配位数が約 11.5 であり、より密に充填された環境にある
- Voronoi 体積は Ga1 の方が Ga2 より約 15% 大きい

## 5 考察

### 5.1 二種類 Ga 原子モデルの物理的解釈

本研究で提案した二種類 Ga 原子モデルにおいて、最適サイズ比  $\sigma_{12}/\sigma_{11} = 1.17$  が得られた。これは、Ga1-Ga2 間の相互作用距離が Ga1-Ga1 間より約 17% 大きいことを意味する。

この結果は、液体 Ga 中に 2 種類の局所環境が共存しているという仮説と整合的である。具体的には：

1. **疎な環境 (Ga1)**：より大きな原子間距離で配位した領域 ( $\sigma$  が大きい)
2. **密な環境 (Ga2)**：より小さな原子間距離で配位した領域 ( $\sigma$  が小さい)

このような局所環境の不均一性は、液体 Ga の密度異常（液体が固体より高密度）とも整合する。固体  $\alpha$ -Ga の複雑な結晶構造（斜方晶、各原子が 7 配位）が融解する際に、一部の領域でより密な充填が実現されると考えられる。

最適組成比が Ga1 = 45%、Ga2 = 55% であったことは、液体 Ga 中ではやや密な環境（小さい Ga2）が優勢であることを示している。

### 5.2 ショルダー構造再現のメカニズム

二種類 Ga 原子モデルがショルダー構造を再現できる理由を、以下のように考察する。

構造因子  $S(Q)$  は動径分布関数  $g(r)$  のフーリエ変換であり、実空間での原子配置の情報を逆空間（波数空間）に変換したものである。ショルダー構造は  $S(Q)$  の第一ピーク高  $Q$  側 ( $Q = 2.8\text{--}3.5 \text{ \AA}^{-1}$ ) に現れる。

波数  $Q$  と実空間距離  $r$  の関係は  $Q \sim 2\pi/r$  であるから、 $Q = 3.0 \text{ \AA}^{-1}$  は  $r \approx 2.1 \text{ \AA}$  に対応する。これは最近接原子間距離（約 2.8 Å）よりも短い。

二種類の Ga 粒子が混在する系では、以下の 3 種類の原子間距離が存在する：

- Ga2-Ga2 間：最も短い ( $\sim 2.43 \times 2^{1/6} \text{ \AA} \approx 2.73 \text{ \AA}$ )
- Ga1-Ga2 間：中間 ( $\sim \sigma_{12} \times 2^{1/6} \text{ \AA}$ )
- Ga1-Ga1 間：最も長い ( $\sim 2.97 \times 2^{1/6} \text{ \AA} \approx 3.33 \text{ \AA}$ )

これらの異なる原子間距離が  $g(r)$  に複数の寄与を与え、そのフーリエ変換である  $S(Q)$  に非対称性（ショルダー構造）をもたらすと考えられる。

特に、 $\sigma_{12} = 1.17\sigma_{11}$  の条件では、Ga1-Ga2 間の距離が Ga1-Ga1 間と Ga2-Ga2 間の中間的な値を取り、ちょうどショルダー構造に対応する  $Q$  領域に寄与を与える。

### 5.3 パラメータ感度の考察

図 7 に示した全パラメータの  $S(Q)$  ギャラリーおよび図 6 のヒートマップから、パラメータ変化が  $S(Q)$  に与える影響を考察する。

サイズ比  $\sigma_{12}/\sigma_{11}$  を変化させた場合：

- サイズ比が小さすぎる (~1.12) と、2 種類の粒子サイズの差が小さく、ショルダー構造が十分に現れない
- サイズ比が大きすぎる (~1.18) と、第一ピーク位置のずれが生じ、全体的なフィッティングが悪化する
- 最適値 1.17 付近でショルダーの深さと位置が実験値と最も一致する

Ga1 組成比を変化させた場合：

- Ga1 比率が 50% を超えると、相対的に Ga1-Ga1 間相互作用が支配的になり、ショルダーの再現性が低下する
- 45% 付近では、Ga1-Ga1、Ga1-Ga2、Ga2-Ga2 の 3 種類の相互作用がバランスよく寄与する

このパラメータ感度分析は、ショルダー構造の再現が特定のパラメータ範囲でのみ可能であることを示しており、偶発的な一致ではないことを支持している。一方で、最適パラメータが物理的に何を意味するかについては、今後的第一原理計算との比較による検証が必要である。

### 5.4 Voronoi 解析による局所構造の特徴づけ

二種類 Ga 原子モデルにおいて、異なる  $\sigma$  を与えた結果として生じる局所構造の違いを、Voronoi 多面体解析により定量的に特徴づけた。これは因果の主張ではなく、本モデルの帰結として得られる局所構造の記述である。

Ga1 ( $\sigma$  の大きい粒子) の特徴：

- 平均配位数が約 12.3
- Voronoi 体積が相対的に大きい
- 周囲の原子がより離れた位置に存在

Ga2 ( $\sigma$  の小さい粒子) の特徴：

- 平均配位数が約 11.5
- Voronoi 体積が Ga1 より約 15% 小さい
- 周囲の原子がより近距離に存在

Ga1 の配位環境は正二十面体クラスター（配位数 12）に近い構造を取る傾向がある。正二十面体クラスターは金属ガラスの局所構造として知られており [11]、本モデルが生成する液体構造にはガラス的な構造要素が含まれることがわかる。

重要な点は、このような局所構造の分離が、3 種類の異なる原子間距離を生じさせ、 $g(r)$  および  $S(Q)$  に複数の寄与を与えることである。ただし、実際の液体 Ga にこのような 2 種類の局所環境が

存在するかどうかは、本シミュレーションからは結論できない。

## 5.5 先行研究との比較

■EPSR 法との比較 Tamura ら [7] の EPSR 法による研究では、経験的ポテンシャルを逐次的に修正することでショルダー構造の再現に成功している。EPSR で得られるポテンシャルは複雑な形状を持ち、その物理的解釈は困難である。

一方、本研究の二種類 Ga 原子モデルは、シンプルな LJ ポテンシャルの組み合わせのみで同様の再現を実現している。これは、ショルダー構造の再現には「2 種類の特徴的距離」という要素が重要であることを示唆しており、EPSR の複雑なポテンシャルが実効的に表現している構造的特徴の一つの解釈を与えるものである。

■ $\text{Ga}_2$  ダイマー説との関係 Gong ら [4] が提唱した  $\text{Ga}_2$  ダイマー説では、固体中のダイマー構造が液体中にも残存していると主張された。しかし、本研究のモデルはダイマーの存在を仮定していない。

本研究の結果は、ショルダー構造がダイマーを仮定しなくとも、異なるサイズの局所環境を導入することで再現可能であることを示している。これは Hafner と Jank[5] の第一原理計算（ダイマー否定）および Tamura ら [7] の EPSR 結果（第二配位圏の再配列）と矛盾しない。

■Friedel 振動説との関係 Oberle と Beck[6] は、伝導電子による Friedel 振動がショルダー構造の原因であると提唱した。Friedel 振動は、ポテンシャルに長距離の振動成分をもたらす。

本研究で用いた LJ ポテンシャルには Friedel 振動成分は含まれていないが、ショルダー構造を再現できた。これは、Friedel 振動が主要因ではない可能性を示唆している。ただし、2 種類の Ga 粒子の存在は、Friedel 振動の効果を取り込んでいる可能性もある。

## 5.6 本モデルの意義と限界

本研究の二種類 Ga 原子モデルは、物理的根拠よりも現象論的再現を優先した現象論的モデルである。2 種類の Ga 粒子が液体 Ga の電子状態のどのような違いに対応するかは未解決であり、この点は本モデルの明確な限界である。

しかし、この限界を認めた上でも、本研究には以下の意義がある：

1. 構造形成の本質的要件の絞り込み：複雑な EPSR ポテンシャルを用いずとも、「2 種類の特徴的距離」という最小限の要素でショルダー再現が可能であることを示した。これは、ショルダー構造の形成に必要な条件を絞り込む上で有用な知見である。
2. 現象論的モデルとしての有効性：本モデルは物理的実体を主張するものではないが、液体 Ga の構造を記述する有効な現象論的枠組みを提供する。
3. 先行研究との整合性：本モデルの結果は EPSR 法やダイマー否定の第一原理計算と矛盾せず、これらの研究が示唆する「局所環境の不均一性」という概念と整合的である。

今後の課題として、以下が挙げられる：

- 第一原理分子動力学計算との比較による、2 種類の Ga 粒子の物理的妥当性の検証
- ショルダー構造の温度依存性（高温での減衰）を本モデルで再現できるかの検証

- 拡散係数、粘性率などの動的物性の検証
- Ga-In 合金など類似のショルダー構造を示す系への適用可能性の検討

## 6 結論

本研究では、液体ガリウムの構造因子  $S(Q)$  における特徴的な肩（ショルダー）構造を、二種類の Ga 原子を仮定した分子動力学シミュレーションにより再現することを試みた。本モデルは現象論的アプローチであり、2 種類の Ga 粒子が実際の物理的実体を持つかは検証が必要であるが、ショルダー構造の再現に必要な最小限の要件を明らかにすることを目的とした。主な結論は以下の通りである。

- サイズ比  $\sigma_{12}/\sigma_{11} = 1.17$ 、Ga1 組成比 45% の条件において、実験  $S(Q)$  との良好な一致 (R-factor = 0.058) が得られた。
- 二種類 Ga 原子モデルにより、第一ピーク高  $Q$  側 ( $2.8\text{--}3.5 \text{ \AA}^{-1}$ ) の肩構造を再現することができるることを示した (ショルダー部 RMSE = 0.026)。
- Voronoi 解析により、本モデルの帰結として、二種類の Ga 粒子が異なる局所構造を形成することが確認された。Ga1 (大きい粒子) は疎な環境、Ga2 (小さい粒子) は密な環境に存在する傾向がある。
- ショルダー構造は、2 種類の異なる原子サイズに起因する複数の特徴的距離が、 $g(r)$  および  $S(Q)$  に複合的な寄与を与えることで生じるという解釈と整合的である。
- 複雑なポテンシャルを用いることなく、シンプルな 2 成分 LJ モデルで液体 Ga の構造的特徴を捉えることが可能であった。これは、ショルダー構造の再現には「2 種類の特徴的距離」が重要な要素であることを示唆している。

今後の課題として、第一原理計算との比較による本モデルの物理的妥当性の検証、温度依存性の詳細な解析、および動的物性の検証が挙げられる。

## 謝辞

本研究を遂行するにあたり、終始懇切丁寧なご指導を賜りました平田秋彦教授に深く感謝いたします。研究の方向性から論文の細部に至るまで、多くの有益なご助言をいただきました。

また、研究室の先輩方、同期の皆様には、日々の議論や実験に関して多大なるご協力をいただきました。計算資源の提供に関しても感謝いたします。

最後に、日々の学生生活を支援してくれた家族に感謝の意を表し、本卒業論文の結びとさせていただきます。

## 参考文献

- [1] Y. Waseda, *The Structure of Non-Crystalline Materials*, McGraw-Hill, New York (1980).
- [2] A. Di Cicco and A. Filippone, “Short-range structure of liquid gallium,” *Europhys. Lett.* **27**, 407–412 (1994).

- [3] L. Bosio, R. Cortes, and C. Segaud, “X-ray diffraction study of liquid gallium,” *J. Chem. Phys.* **57**, 3684–3689 (1972).
- [4] X. G. Gong, G. L. Chiarotti, M. Parrinello, and E. Tosatti, “ $\alpha$ -Gallium: A metallic molecular crystal,” *Phys. Rev. B* **47**, 3703–3706 (1993).
- [5] J. Hafner and W. Jank, “Structural and electronic properties of liquid gallium,” *Phys. Rev. B* **45**, 2739–2749 (1992).
- [6] R. Oberle and H. Beck, “On the structure factor of liquid gallium,” *Solid State Commun.* **32**, 959–962 (1979).
- [7] K. Tamura, S. Hosokawa, M. Inui, Y. Kajihara, and W. S. Howells, “Local Order in Liquid Gallium–Indium Alloys,” *J. Phys. Chem. C* **127**, 17523–17531 (2023).
- [8] M. P. Allen and D. J. Tildesley, *Computer Simulation of Liquids*, 2nd ed., Oxford University Press (2017).
- [9] S. Plimpton, “Fast parallel algorithms for short-range molecular dynamics,” *J. Comput. Phys.* **117**, 1–19 (1995).
- [10] J. L. Finney, “Random packings and the structure of simple liquids. I. The geometry of random close packing,” *Proc. R. Soc. Lond. A* **319**, 479–493 (1970).
- [11] H. W. Sheng, W. K. Luo, F. M. Alamgir, J. M. Bai, and E. Ma, “Atomic packing and short-to-medium-range order in metallic glasses,” *Nature* **439**, 419–425 (2006).
- [12] A. Stukowski, “Visualization and analysis of atomistic simulation data with OVITO—the Open Visualization Tool,” *Modelling Simul. Mater. Sci. Eng.* **18**, 015012 (2010).