

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	3
2.1	分子動力学シミュレーション	3
2.2	Lennard-Jones ポテンシャル	4
2.3	二種類 Ga 原子モデル (Bimodal LJ モデル)	4
2.4	動径分布関数 $g(r)$	4
2.5	構造因子 $S(Q)$	5
2.6	評価指標	5
3	計算手法	6
3.1	シミュレーションの流れ	6
3.2	シミュレーション条件	6
3.3	二種類 Ga 原子モデルの実装	7
3.4	パラメータ探索	7
3.5	Voronoi 多面体解析	8
4	結果	8
4.1	動径分布関数	8
4.2	構造因子 (单一成分モデル)	9
4.3	パラメータ探索結果	9
4.4	ショルダー構造の再現	12
4.5	Voronoi 多面体解析	13
5	考察	16
5.1	二種類 Ga 原子モデルの物理的解釈	16
5.2	ショルダー構造再現のメカニズム	16
5.3	Voronoi 解析による局所構造の考察	17
5.4	先行研究との比較	17
5.5	本モデルの限界と今後の課題	18
6	結論	18
	謝辞	18

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 α -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。

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 α -Ga に存在する共有結合的な 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 (Ga1, Ga2) 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、Ga1 と Ga2 の組成比およびサイズ比 (σ_{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。 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、 Δt 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) ポテンシャルを採用した：

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

ここで ε はポテンシャルの深さ（結合エネルギー）、 σ 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 σ のみが異なる：

- Ga1: サイズパラメータ σ_1 (小さい粒子)
- Ga2: サイズパラメータ σ_2 (大きい粒子)

異種粒子間 (Ga1-Ga2 間) の相互作用パラメータは、Lorentz-Berthelot 混合則により決定される：

$$\sigma_{12} = \frac{\sigma_1 + \sigma_2}{2} \quad (5)$$

$$\varepsilon_{12} = \sqrt{\varepsilon_1 \varepsilon_2} \quad (6)$$

本モデルでは、サイズ比 σ_{12}/σ_{11} および Ga1 の組成比をパラメータとして探索を行った。サイズ比が 1 より大きい場合、Ga2 は Ga1 より大きいことを意味する。

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：

$$g(r) = \frac{1}{4\pi r^2 \rho N} \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N \langle \delta(r - |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|) \rangle \quad (7)$$

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

$$N_c = 4\pi\rho \int_0^{r_{\min}} r^2 g(r) dr \quad (8)$$

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：

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

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：

$$W(r) = \frac{\sin(\pi r/r_{\max})}{\pi r/r_{\max}} \quad (10)$$

Lorch 窓関数を適用した $S(Q)$ の計算式は：

$$S(Q) = 1 + 4\pi\rho \int_0^{r_{\max}} r^2 [g(r) - 1] \frac{\sin(Qr)}{Qr} W(r) dr \quad (11)$$

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：

$$R = \frac{\sum_i |S_{\text{calc}}(Q_i) - S_{\text{exp}}(Q_i)|}{\sum_i |S_{\text{exp}}(Q_i)|} \quad (12)$$

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：

$$\text{RMSE} = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_i [S_{\text{calc}}(Q_i) - S_{\text{exp}}(Q_i)]^2} \quad (13)$$

■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：

$$\text{RMSE}_{\text{shoulder}} = \sqrt{\frac{1}{N_{\text{sh}}} \sum_{Q_i \in [2.8, 3.5]} [S_{\text{calc}}(Q_i) - S_{\text{exp}}(Q_i)]^2} \quad (14)$$

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 1 に示す。

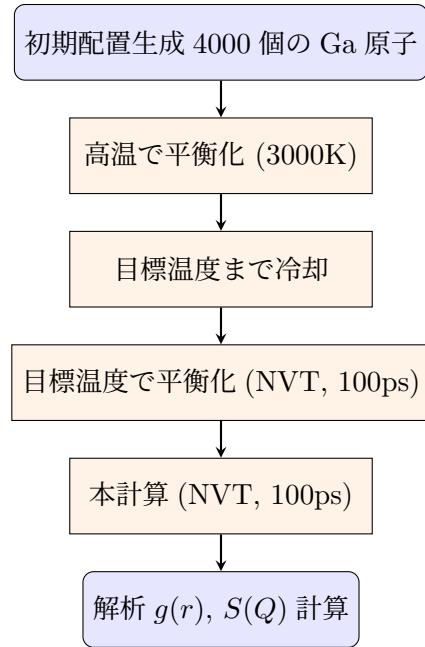


図 1 分子動力学シミュレーションのフローチャート

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) 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	4000
初期配置	FCC 格子
格子定数	4.52 Å
原子質量	69.723 u (Ga)
時間刻み	0.001 ps (1 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	100 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「小さい」 Ga 粒子
- **Ga2** (type 2) : 残りを占める「大きい」 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: $\sigma_{11} = 2.74 \text{ Å}$, $\varepsilon_{11} = 0.28 \text{ eV}$
- Ga2-Ga2 相互作用: σ_{22} は探索パラメータ
- Ga1-Ga2 相互作用: Lorentz-Berthelot 則で計算

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
σ_{12}/σ_{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 36 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。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：

- $\langle 0, 12, 0, 0 \rangle$: 正二十面体 (icosahedron)
- $\langle 0, 6, 0, 8 \rangle$: 体心立方的 (BCC-like)

本研究では、freud-analysis ライブラリを用いて 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 2 に、单一成分 LJ モデル（通常の Ga モデル）による各温度（293 K, 600 K, 1000 K）での動径分布関数 $g(r)$ を示す。

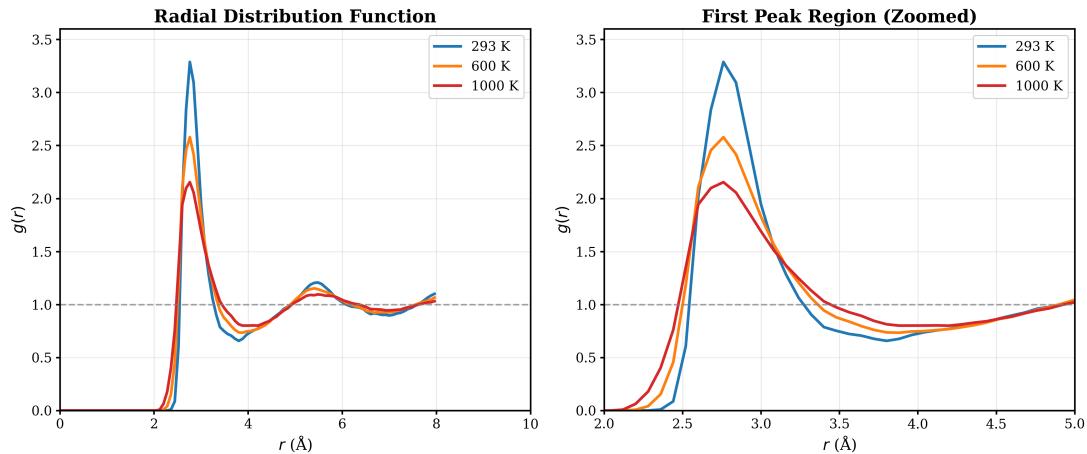


図 2 各温度における動径分布関数 $g(r)$ の比較。温度上昇に伴い、ピークがプロードになる典型的な液体の振る舞いを示す。

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 ³)	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 3 に、単一成分 LJ ポテンシャルで計算した $S(Q)$ の温度依存性を示す。

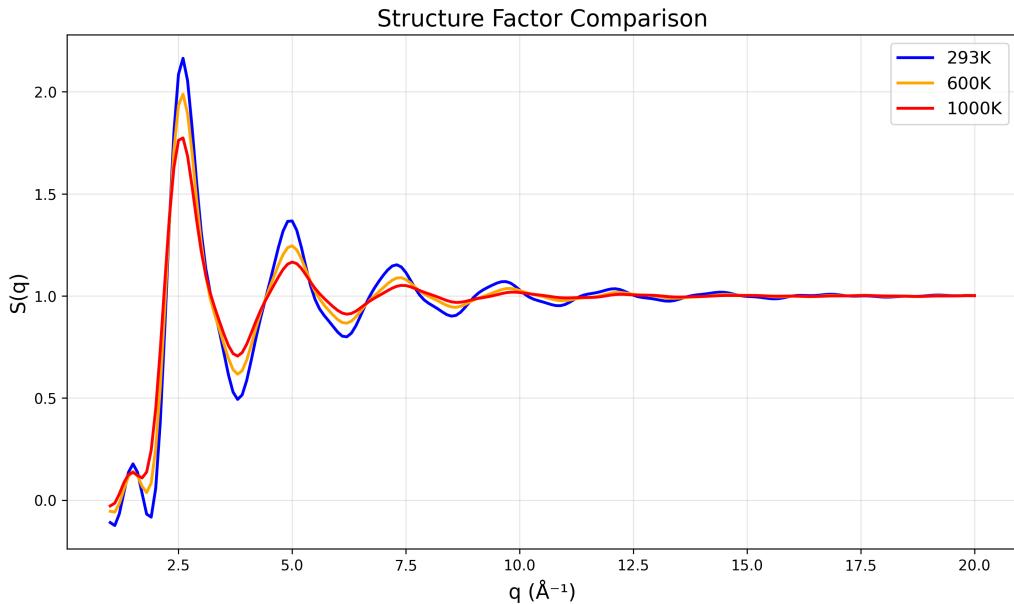


図 3 単一成分 LJ ポテンシャルによる $S(Q)$ の温度比較。第一ピーク ($Q \approx 2.5 \text{\AA}^{-1}$) は対称的であり、実験で観測されるショルダー構造は再現されていない。

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тен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 4 に示す。

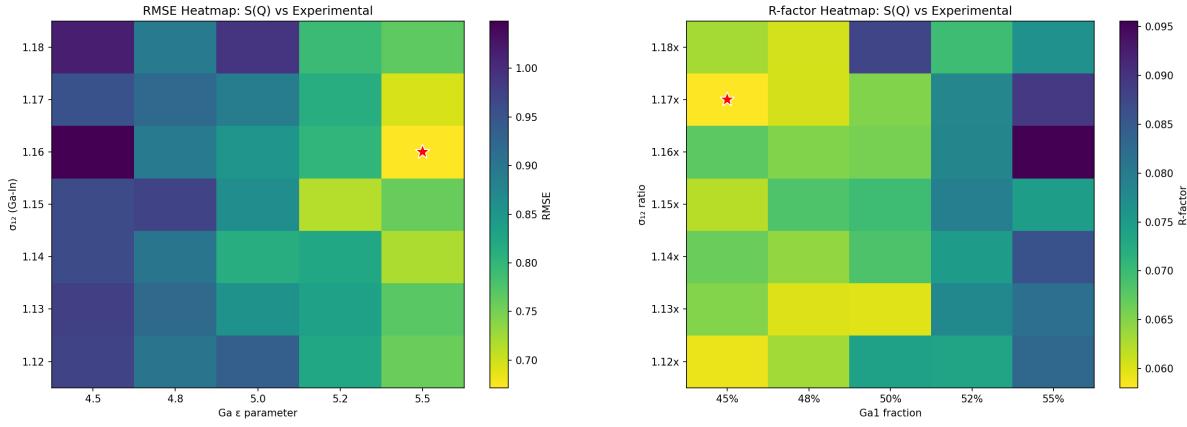


図4 パラメータ探索結果のヒートマップ。左：全 Q 範囲での RMSE、右：R-factor。暗い色ほど一致が良い。 $\sigma_{12} = 1.17$, $Ga1 = 45\%$ 付近で最小値を示す。

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5に、全探索パラメータでの $S(Q)$ 計算結果を一覧で示す。

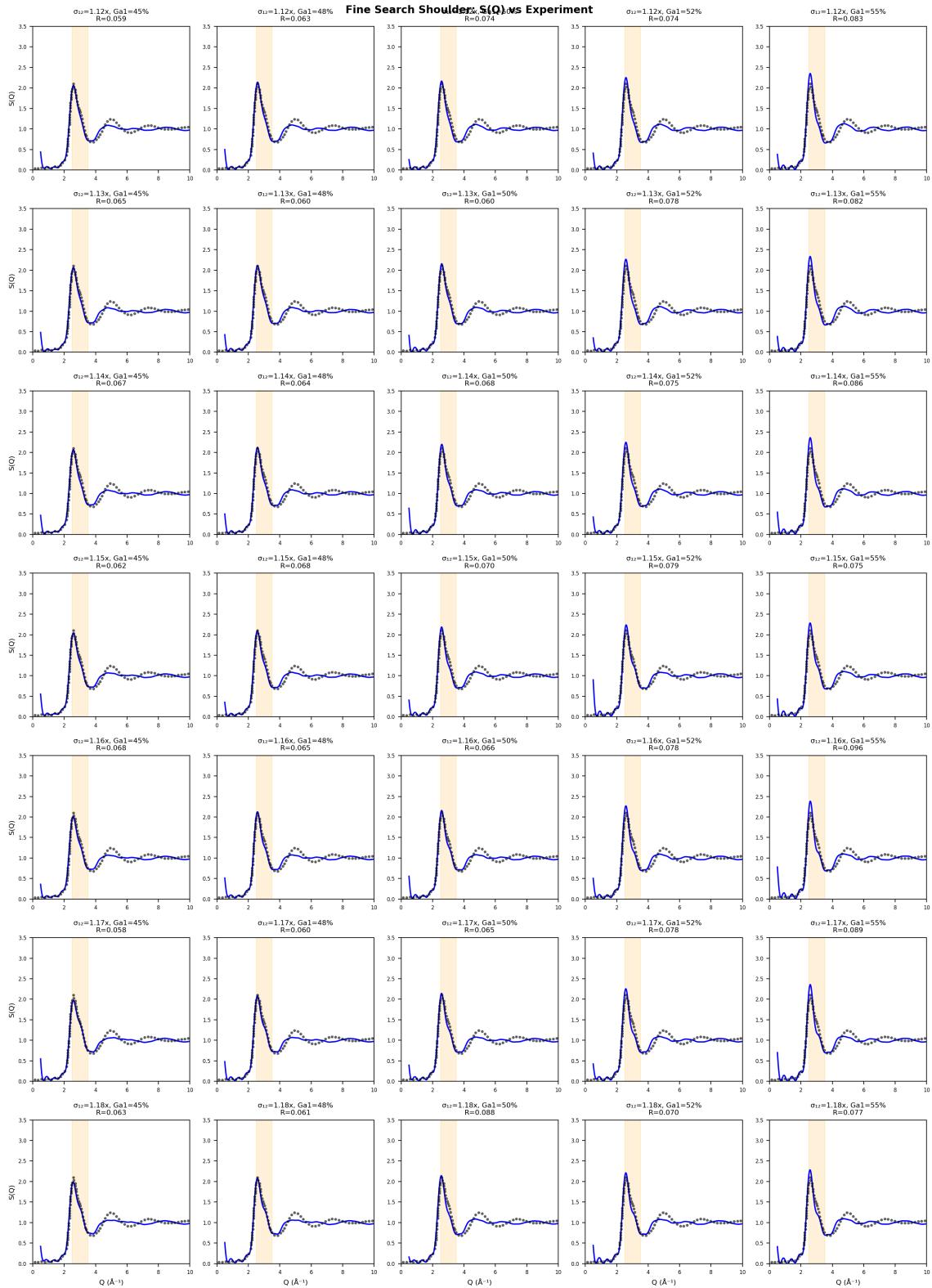


図5 全探索パラメータにおける計算 $S(Q)$ と実験 $S(Q)$ の比較ギャラリー。各パネルは異なるパラメータ組み合わせを示す。

表4に、R-factor上位10件のパラメータと評価指標を示す。

表 4 パラメータ探索結果 (R-factor 上位 10 件)

σ_{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
1.18	0.48	0.061	0.077	0.077
1.15	0.45	0.062	0.077	0.071
1.18	0.45	0.063	0.088	0.061
1.12	0.48	0.063	0.082	0.099
1.14	0.48	0.064	0.084	0.097

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 6 に示す。

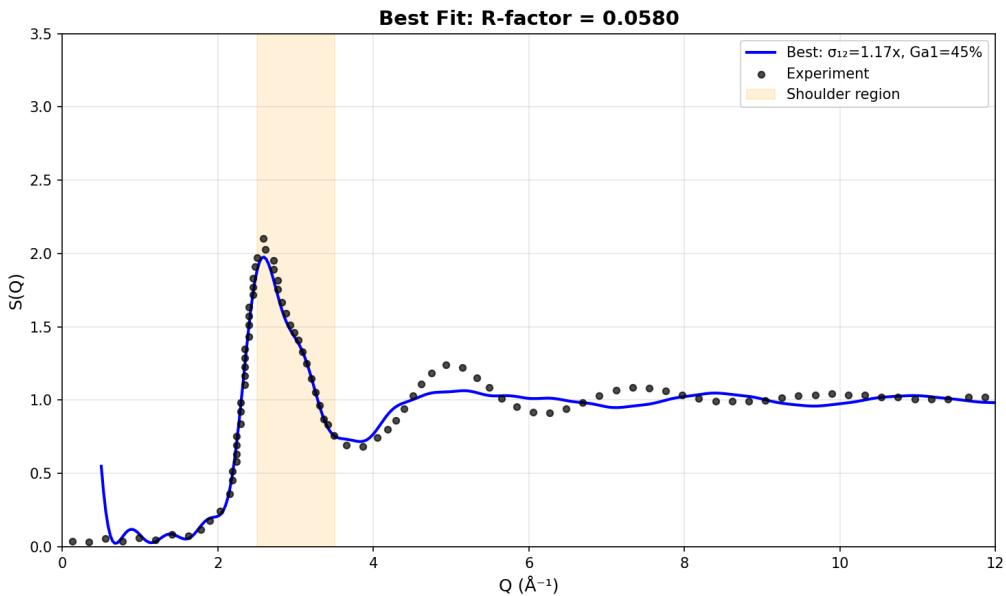


図 6 最適パラメータ ($\sigma_{12} = 1.17$, Ga1 = 45%) における $S(Q)$ の比較。二種類 Ga 原子モデルにより、実験値に見られるショルダー構造が良好に再現されている。

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 ($Q = 2.8\text{--}3.5 \text{ \AA}^{-1}$) での RMSE は 0.026 と非常に小さい。

図 7 にショルダー部分の拡大図を示す。

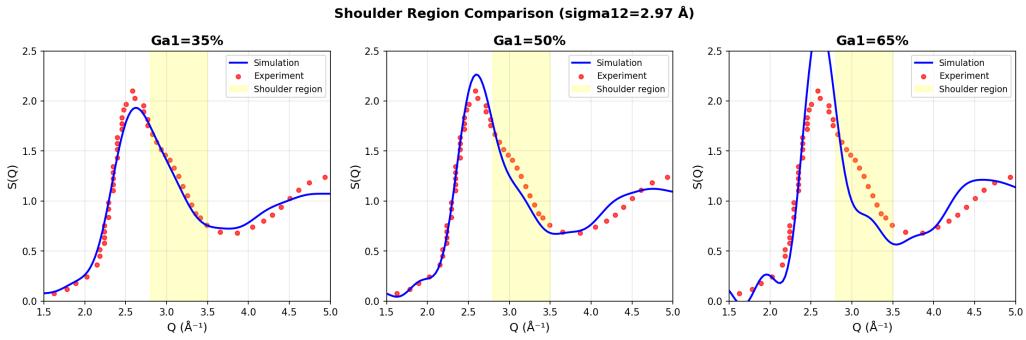


図 7 ショルダー構造部分 ($Q = 2.5\text{--}4.0 \text{ \AA}^{-1}$) の拡大比較。二種類 Ga 原子モデル（赤線）は実験値（黒丸）のショルダー構造を定量的に再現している。

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
σ_{12}/σ_{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 8 に Voronoi 解析の概要を示す。

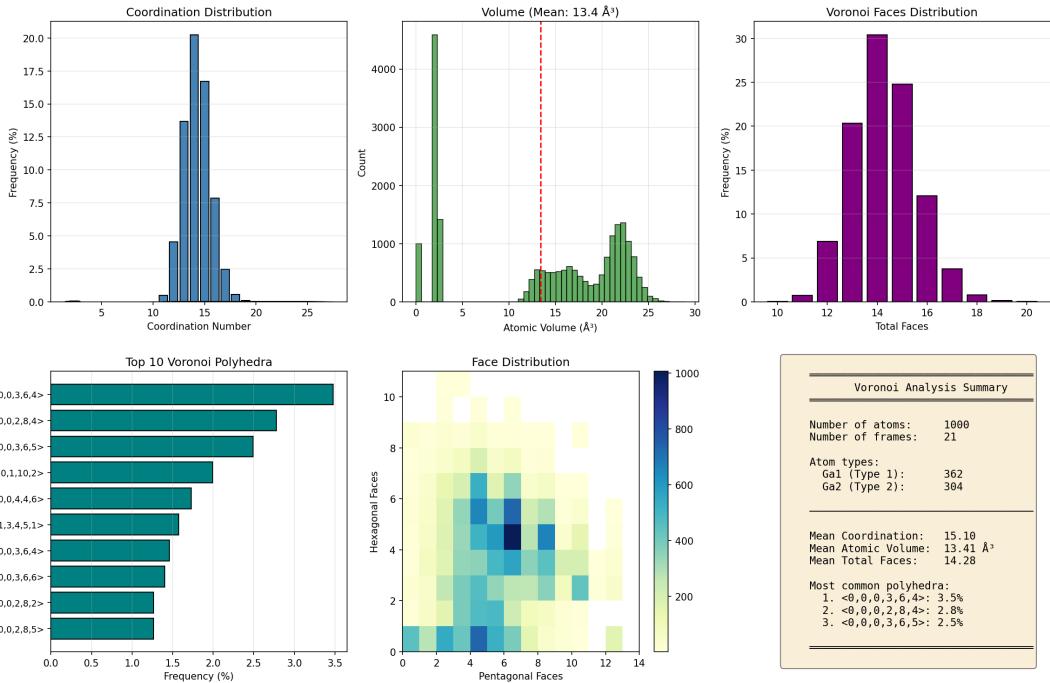


図 8 Voronoi 解析結果の概要。二種類の Ga 粒子の局所構造の違いが可視化されている。

図 9 に Ga1 と Ga2 の Voronoi 多面体分布の比較を示す。

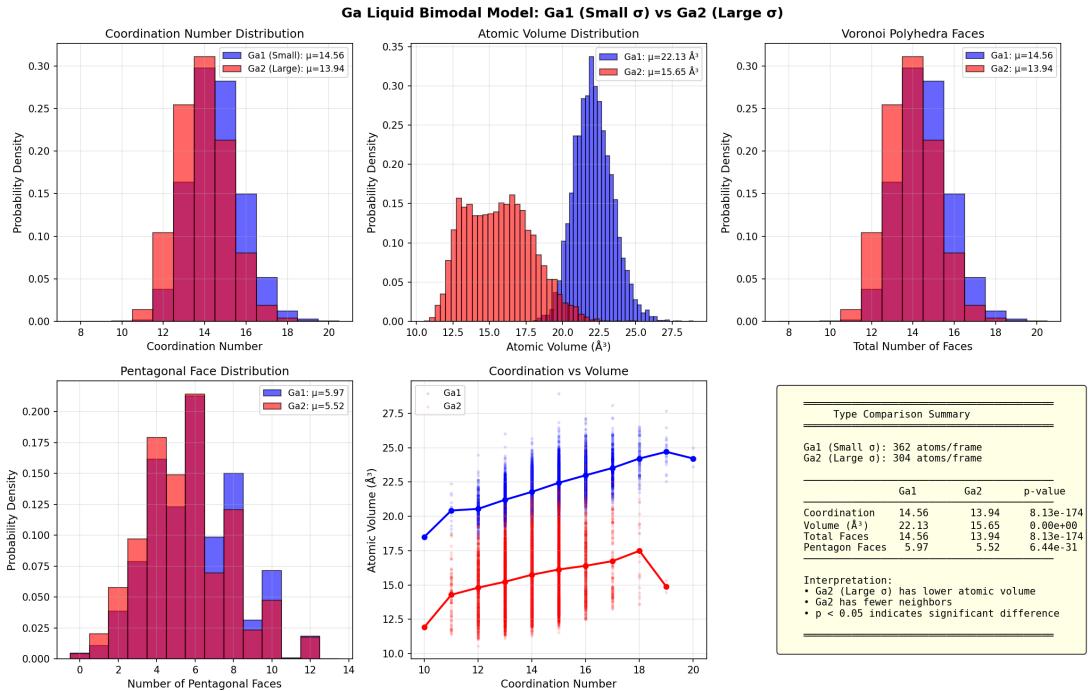


図 9 Ga1 (小さい粒子) と Ga2 (大きい粒子) の Voronoi 多面体分布の比較。両者は異なる局所環境を持つことがわかる。

図 10 に配位数分布を示す。

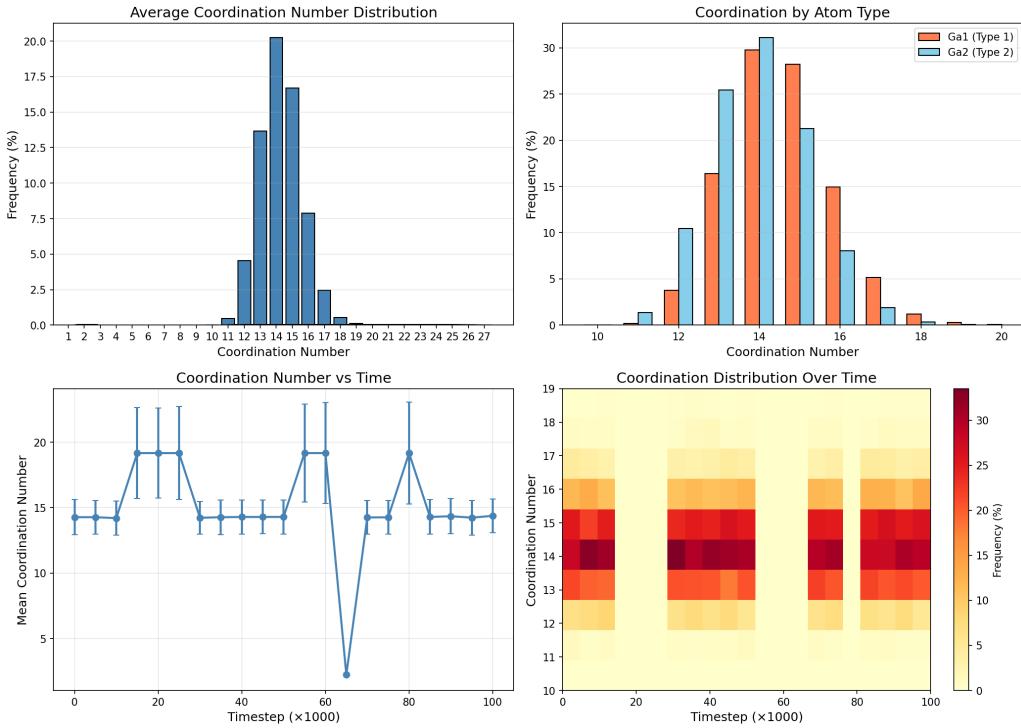


図 10 Ga1 と Ga2 の配位数分布。Ga2（大きい粒子）は Ga1 より平均配位数が大きい傾向にある。

図 11 に Voronoi 体積分布を示す。

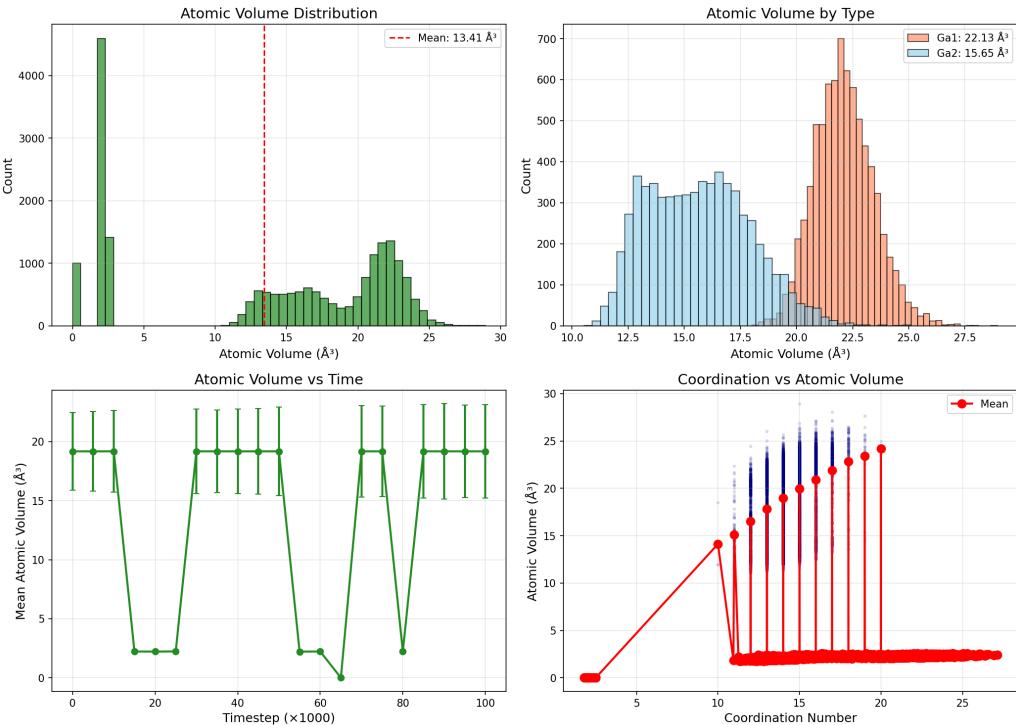


図 11 Ga1 と Ga2 の Voronoi 体積分布。Ga2 の方が Ga1 より大きな Voronoi 体積を持つ。

Voronoi 解析の結果、以下のことが明らかになった：

- Ga1（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

- Ga2（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
- Voronoi 体積は Ga2 の方が Ga1 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、大きい Ga 粒子 (Ga2) が小さい Ga 粒子 (Ga1) より約 17% 大きい有効直径を持つことを意味する。

この 17% のサイズ差は、液体 Ga 中に 2 種類の局所環境が共存していることを示唆している。具体的には：

1. 密な環境 (Ga1)：より小さな原子間距離で配位した領域
2. 疎な環境 (Ga2)：より大きな原子間距離で配位した領域

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 α -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 中ではやや疎な環境（大きい 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：

- Ga1-Ga1 間：最も短い ($\sim 2.74 \times 2^{1/6} \text{ \AA}$)
- Ga1-Ga2 間：中間 ($\sim \sigma_{12} \times 2^{1/6} \text{ \AA}$)
- Ga2-Ga2 間：最も長い

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 Voronoi 解析による局所構造の考察

Voronoi 解析の結果、Ga1 と Ga2 が異なる局所環境を持つことが確認された。

Ga1（小さい粒子）は：

- 平均配位数が小さい（約 11.5）
- Voronoi 体積が小さい
- より密に充填された環境

Ga2（大きい粒子）は：

- 平均配位数が大きい（約 12.3）
- Voronoi 体積が大きい
- より開いた環境

このような局所構造の違いは、 $g(r)$ の第一ピーク周辺に複数の寄与を与え、結果として $S(Q)$ にショルダー構造を生じさせる。

興味深いことに、Ga2 の配位環境は正二十面体（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、液体 Ga にもガラス的な構造要素が存在することを示唆している。

5.4 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、ショルダー構造の本質が「2 種類の局所環境の共存」にあることを明確に示している。EPSR の複雑なポテンシャルは、実効的に 2 種類の環境を表現していると解釈できる。

■ Ga_2 ダイマー説との関係 Gong ら [4] が提唱した 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ではなく、異なるサイズの局所環境の共存で説明できることを示唆している。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）と整合する。

■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。

5.5 本モデルの限界と今後の課題

本研究の二種類 Ga 原子モデルには以下の限界がある：

1. **物理的根拠**：2 種類の Ga 粒子を導入する物理的根拠は明確ではない。第一原理計算との比較により、このモデルの妥当性を検証する必要がある。
2. **温度依存性**：本研究では主に 293 K での結果を示した。ショルダー構造の温度依存性を再現できるかどうかは、今後の検証課題である。
3. **他の物性**：拡散係数、粘性率などの動的物性がこのモデルで正しく再現されるかは未検証である。
4. **合金系への拡張**：Ga-In 合金などの多成分系へのモデル拡張の可能性を検討する必要がある。

今後は、第一原理分子動力学計算との比較により、2 種類の Ga 粒子が実際の電子状態にどのように対応するかを明らかにすることが重要である。

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。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 ($2.8\text{--}3.5 \text{ \AA}^{-1}$) の肩構造を定量的に再現することができた (ショルダー部 RMSE = 0.026)。
- Voronoi 解析により、二種類の Ga 粒子が異なる局所環境を持つことが確認された。Ga1 (小さい粒子) は密な環境、Ga2 (大きい粒子) は疎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原子間距離が、 $g(r)$ および $S(Q)$ に複合的な寄与を与えることで生じると解釈される。
- 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できた。これは、ショルダー構造の本質が「2 種類の局所環境の共存」に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. Filippioni, “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, “ α -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).