



令和5年12月27日

報道機関 各位

熊本大学
福岡大学

なぜ分子性液体の超高周波数振動の音速は 異常に速いのか？

(ポイント)

- 分子からなる液体中を、X線非弾性散乱から得られるような非常に高周波で振動するときの音速は、超音波を用いて測定した音速の値より50%以上も速くなります。
- 今回新たに開発した解析方法では、X線非弾性散乱から得られる速い音速は、音波の振動の減衰効果に働く摩擦を明らかにすることができます。
- 今回データの解析を行った四塩化炭素では、速い粘性緩和は分子内部の振動に、遅い粘性緩和は分子の回転にエネルギーを奪われることを、そのピコ秒程度の緩和時間が一致することで確かめました。
- 今回の結果は、アセトン、ベンゼンなどの他の分子性液体にも共通して見られる速い音速にも適用できます。

(概要説明)

熊本大学産業ナノマテリアル研究所の細川伸也特任教授は、福岡大学理学部の吉田亨次准教授と協力して、簡単な分子からなる四塩化炭素 (CCl_4) の液体を対象として行ったX線非弾性散乱 (IXS) (注1)に見られる非常に「速い音速 (注2)」の起源を明らかにしました。 CCl_4 液体では、IXSで得られる音速は超音波で得られる一般的な音速と比較しておよそ57%も異常に速くなっています。この研究では、IXSで得られたデータの詳細な解析を行い、音速の異常な速さは分子内部の振動運動と分子の回転運動によってエネルギーが失われることによることがわかりました。これは、分子の振動方程式に含まれる減衰項に含まれる記憶関数の2つの粘性の緩和時間について、速い方は分子内部の振動の、遅い方は分子全体の回転運動の緩和時間とほぼ一致していることで示されています。この結果は CCl_4 液体に限らず、液体アセトンや液体ベンゼンなどの分子の作る液体 (分子性液体) に一般的に見られる「速い音速」の起源は同じであることも、別のIXS研究から明らかになりました。この研究は、放射光X線や中性子を用いた、一見難しそうに思われる実験結果が、大学学部1年次程度の力学で学ぶ基礎的な減衰振動 (注3) の考え

で解き表すことができることを示しています。今回の研究では、これまでブラック・ボックスになっていたIXSスペクトルが示す分子性液体の速い音速の謎を、データ解析を慎重に行うことで、分子の振動運動や回転運動と結びつけることができた画期的な業績と言えます。

本研究は、文部科学省科学研究費補助金・学術変革領域研究(A)「超秩序構造科学」および基盤研究(C)、科学技術振興機構CRESTの支援を受けて実施されたもので、科学雑誌「Journal of Molecular Liquids」に令和5年12月23日に掲載されました。

(説明)

[背景]

物質の音速は、材料の性質を求めることができるために、古くから物性物理学で用いられてきました。測定方法としては、キロヘルツ、メガヘルツ程度の振動数の超音波振動を用いるのが一般的ですが、物質に超音波を検知する振動子を接触させることが難しい物質が数多くあり、光の散乱(ブリルアン散乱、注4)を用いる方法も行われています。

私たちは、光としてより高いエネルギーと原子間距離とほぼ同じの短い波長を持つX線を用いたIXSを手段として、分子性液体の音速やそのダイナミクスを探る研究を行ってきました。今回の研究対象である CCl_4 の液体は、分子性液体としては最も単純な分子性液体ですが、通常は超音波測定と比較して57%程度も速い音速を持つことがこれまでのIXS実験でわかっています。単一の原子でできた液体金属でも最大15%程度の速い音速が観測されていますが、液体 CCl_4 の非常に速い音速は、他の複雑な分子でできた液体である液体アセトンや液体ベンゼンとほぼ同じ大きさで、分子性液体に共通に見られる大きなズレであると考えられています。

[研究の内容]

今回の研究では、分子性液体に見られる非常に速い音速の起源を明らかにするために、現在最もIXSスペクトルを再現すると考えられている「一般化されたランジュバン形式(GLF)」(注3)に基づいた解析を行いました。GLFは、大学物理初年度の力学で学修する減衰振動の公式を用います。ただし今回の解析では、その摩擦項において熱の放出による運動の緩和以外に、2種類の粘弾性によると仮定した運動の緩和を記憶関数に加えました。また、このままGLFでフィット行えば、それぞれのパラメータが大きくばらつくことから、それぞれのパラメータは波数の変化 Q に対して滑らかに変化することを仮定した簡単なスプース・モデリング(注5)の考えをフィットに取り入れました。求まる2つの緩和時間を、ラマン散乱(注6)、NMR、理論計算などから求めることができる分子内振動や分子の回転運動に必要な時間に何らかの関係があると推察し、データ解析を慎重に行いました。

[成果]

図1に、以前に報告した液体 CCl_4 のIXSスペクトルの Q 変化を●印で、今回行ったGLFを用いたフィットの結果を実線で示します。破線はIXSの分解能関数を示しています。スペクトルは非常に緩慢に見えますが、中央の準弾性散

乱ピークの両脇に、縦波音波による小さな肩が見られ、その位置は Q によって移動しています。今回行ったGLFを用いたフィットは、実験の結果をよく再現していると言えます。この結果より音速を求めることができ、その値はおよそ1,450メートル毎秒程度で、超音波測定で求められる値921.5メートル毎秒よりもおよそ57%も速い音速が再び確認できました。

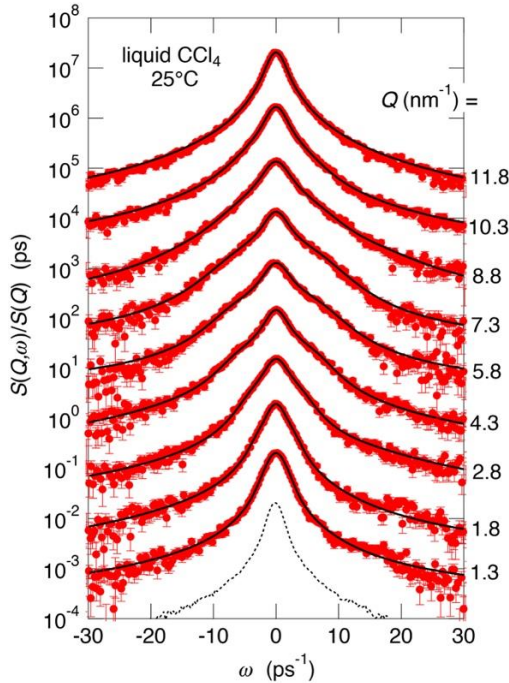


図1：以前に報告した液体 CCl_4 のIXSスペクトルの Q 変化（●）と今回行ったGLFを用いたフィットの結果（実線）

図2に、今回GLFを用いたフィットから求めることができた、記憶関数に含まれる(a)速いおよび(b)遅い粘弾性緩和時間の Q 変化を示します。破線は、スパース・モデリングによって想定される滑らかに Q 変化するパラメータを示します。(a)に示されているように、速い指数緩和の緩和時間は、 $Q \rightarrow 0$ の極限である0.4-0.5ピコ秒から Q の増加に伴って0.1ピコ秒程度まで大きく減少することがわかりました。一方、(b)に示される遅い粘弾性の緩和時間は、0.3-1.8ピコ秒付近で非常にばらついた結果が得られています。

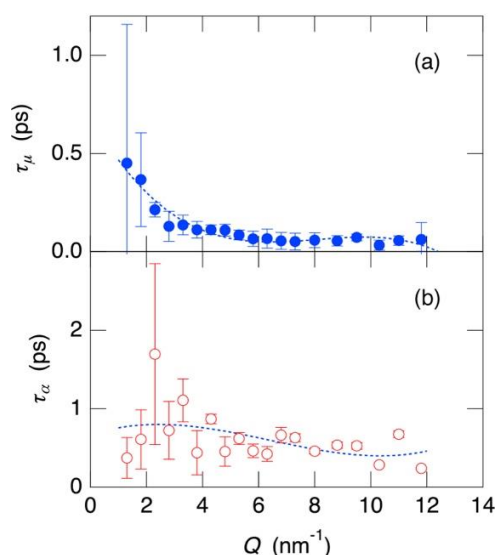


図 2 : (a)速いおよび(b)遅い粘弾性緩和時間の Q 変化

CCl_4 液体を構成する分子の振動運動の特徴的な時間は、主としてラマン散乱によって求められています。振動運動については、特徴的な時間が0.11–0.83ピコ秒までさまざまな種類の伸縮運動やねじれ運動が存在しますが、そのうちラマン信号の強い分子間伸縮運動の0.11ピコ秒および分子内伸縮運動の0.83ピコ秒の平均は、得られた速い粘弾性緩和の $Q \rightarrow 0$ の極限緩和時間0.4–0.5ピコ秒と大まかに一致していると言えます。また、その Q 変化については、それぞれの Q における音波の伝播距離を考慮すれば小さくなっていくことが説明できました。また、 CCl_4 分子の回転運動の特徴的な時間は、主としてNMRやラマン散乱および分子動力学計算から、ほぼ1.7–1.8ピコ秒という結果が得られています。この値は、遅い粘弾性の緩和時間が示している最大値の1.8ピコ秒とよく一致しています。

このように、分子内振動や分子の回転運動と粘弾性の緩和時間のスケールが一致していることから、それらの分子運動にエネルギーが消費され、その結果として速い音速が見出されると考えられます。また最近の研究から、この関係は液体アセトンや液体ベンゼンなど他の分子性液体でも同様な関係があることを明らかにしました。

[展開]

これまでIXSあるいは中性子非弾性散乱測定で得られていたスペクトルの解析は、格子振動の励起エネルギーやそのピーク幅を求めるための経験的なモデル関数を用いてきたため、求まるパラメータがどのように粘弾性などの物性に結びつくかを探求することは、ともすればないがしろになっていたと思われます。

今後、最も典型的な分子性液体である水のIXS測定は既に行っていますので、同様の考え方で解析ができれば、より現実の生活に基づいた研究が実現すると考えています。また解析手法としては、粘弾性緩和のチャンネルの数を増やすことで、それぞれの振動モードに一つ一つ対応した緩和を記憶関数に導入することが可能です。そのような研究を行うためには、より統計精度が良く、よりエネルギー分解能の優れたIXS実験を行うことが必要と思われ

ます。SPring-8の新しいビームラインBL43LXUを用いるのが最善であろうと考えられます。

[用語解説]

(注1) X線非弾性散乱

図3にX線非弾性散乱の原理を示します。波数 k_i 、エネルギー E_i で入射した光が 2θ 方向に散乱すると、方向とエネルギーが変化して波数 k_f 、エネルギー E_f となります。ここで波数の変化 $Q = k_f - k_i$ の大きさは $Q = 4\pi \sin\theta/\lambda$ で、ここで λ はX線の波長を示します。またエネルギーの変化は $\hbar\omega = E_f - E_i$ で、ここでは \hbar はプランク定数を 2π で割ったデラック定数、 ω は振動数を示します。

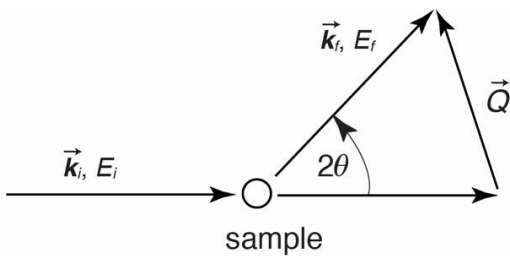


図3：光散乱の原理

X線あるいは中性子が試料によって散乱すると、最も簡単な場合(格子振動が1種類するとき)には図4のような信号が得られます。エネルギーが変化しない中央のピークは、エネルギーが変化しない弾性散乱を示し、原子の瞬間的な配置および拡散についての情報を与えます。一方、物質はX線あるいは中性子よりある一定のエネルギーを得て格子振動を起こす(エネルギー変化が+側)、あるいは物質の格子振動が止まってそのエネルギーをX線あるいは中性子に与える(-側)ことが起こります。これが格子振動による非弾性散乱です。したがって、中央からの左右のピーク信号のエネルギー変化が格子振動のエネルギーとなります。また、そのエネルギーの広がり、格子振動の寿命を与えることがわかっています。

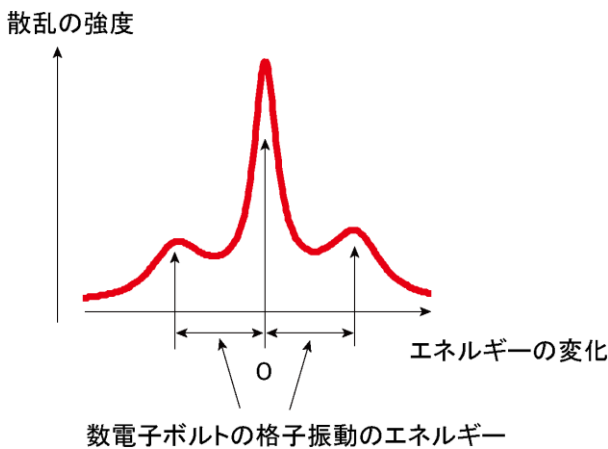


図4：IXSデータの模式図

IXS実験が技術的に難しいのは、前述のように、入射する20キロ電子ボルトのエネルギーのX線を、数ミリ電子ボルトまでのエネルギーの選り分けを

行って、中心の弾性散乱のピークのすそが格子振動の信号を決して覆い隠してしまわないようにエネルギー幅を小さくすることが重要である点にあります。そのためには、大型の放射光施設、高純度の Si 結晶とその精密な加工技術および精密な結晶温度の管理を必要とし、現在、世界で 4 箇所(日本に 2 箇所)しかこの実験を行うことができません。

(注 2) 速い音速

速い音速とは液体中で、テラヘルツ (1 兆回/秒) 程度の非常に大きな振動数の音波が物質中を伝搬するときの音速が、通常のキロヘルツ (千回/秒) 程度の音波のときの音速と比較して早くなる現象を指します。これは、測定している振動の周期がピコ秒 (1 兆分の 1) 程度と短く、音波が伝播する距離が原子間距離に近いナノ・メートル (10 億分の 1) の領域に入ってくるため、物質中のミクロな性質が音波の伝播に影響を及ぼすためと考えられます。例えば、単原子の集まった液体金属では、15% 程度の速い音速が一般的に観測されますが、これはこのような短い時間、小さな距離で液体を考えたときに、固体的な大きなずれ応力が現れるため、より大きなエネルギーが音波の振動に必要となるためと考えることができます。分子の集まった分子性液体の場合には、それ以外に分子そのものに固有なエネルギー損失が起こり、より速い音速の原因となっていると考えられます。

(注 3) 減衰振動と一般化されたランジュバン形式

ここで考える減衰振動は、物体に摩擦力が作用し、その振動の大きさが指数関数的に小さくなる緩和現象を指します。物体にはその位置に比例する逆方向のばねの力 $-kx$ と速度に比例する逆方向の摩擦力 $-Av$ が作用すると仮定しますと、物体の運動方程式は、

$$ma = -kx - Av$$

と表すことができます。ここで $k/m = \omega_0^2$ 、 $A/m = \gamma$ とおけば、

$$m\ddot{x} + \gamma\dot{x} + \omega_0^2x = 0$$

となります。ここで ω_0 はこの物体の固有振動数、 γ は減衰係数と呼びます。この方程式の解は、 $\gamma < \omega_0$ のとき、

$$x = Ce^{-\gamma t} \sin(\omega t + \phi), \quad \omega = \sqrt{\omega_0^2 - \gamma^2}$$

となります。やや振動数が変化することにご注意ください。

さて、一般化されたランジュバン形式ですが、まず、運動の式として中間散乱関数 $F(Q, t)$ を考えます。これを時間でフーリエ変換すれば求める動的構造因子 $S(Q, \omega)$ になります。ここで用いた γ として、摩擦の過去の影響である記憶関数 $M(Q, t)$ を積分の形で取り入れて、

$$\gamma = \int_0^t M(Q, t - t') \dot{F}(Q, t') dt'$$

と書きます。ここまでを一般化されたランジュバン形式と呼んでいます。

この $M(Q, t)$ として、今回は熱の放出による運動の緩和以外に、2 種類の粘弾性によると仮定した運動の緩和を記憶関数に指数関数として加え、

$$M(Q, t) = C_{th} e^{-\tau_{th} t} + C_{\mu} e^{-\tau_{\mu} t} + C_{\alpha} e^{-\tau_{\alpha} t}$$

としました。ここで、 τ_{th} 、 τ_{μ} 、 τ_{α} はそれぞれ、熱的緩和、速い粘弾性緩和、遅い粘弾性緩和による緩和時間、 C_{th} 、 C_{μ} 、 C_{α} はそれぞれの初期値の大きさを示します。

(注4) ブリルアン散乱

レオン・ブリルアン (1889—1969) は、1922年に音波による光の散乱について理論研究を行い、光は音波でドップラー効果による周波数変化 Δf を受け、ブラッグ条件に従う方向に散乱されることを示しました。このことをブリルアン散乱と呼びます。用いた光の波長を λ 、試料の屈折率を n 、光の散乱角を 2θ 、音波の音速を v とすれば、

$$\Delta f = 2nv \sin\theta / \lambda \quad (1)$$

の関係が得られます。

ここで、この光源としてX線を採用したのがIXSです。(注1)で示した $\omega = 2\pi\Delta f$ および $Q = 2\pi \sin\theta / \lambda$ を(1)式に用い、X線では $n \sim 1$ であることを考慮すれば、

$$\omega = vQ \text{ すなわち、 } v = \omega/Q, \quad (2)$$

すなわち遷移エネルギーと遷移波数の比という簡単な関係で求めることができます。

(注5) スパース・モデリング

スパースとは英語で「すかすか」を意味します。スパース・モデリングとは、入力された情報を、必要な要素とそれ以外のほとんどの不必要な要素に選別して、前者のみを抽出する方法です。その手段として、Lasso すなわち直訳すれば「最小で絶対的な縮小と選択を行う機能」を用います。データの相互関係からまばらな解を導き出す手段です。

本研究では、得られるパラメータは滑らかに Q 変化するはずである、ということ的前提にして、それぞれのパラメータが Q の三次関数となっていると仮定して、それをフィット関数に導入してフィットを行いました。そのとき、誤差の大きさが元の誤差の値と比較して、データのノイズのレベルに収まるように計算を繰り返しました。これにより、図2のような滑らかなパラメータと図1のような実験結果をよく再現するフィットの結果を得ることができました。

(注6) ラマン散乱

ラマン散乱は、物質に光を入射したとき、散乱された光の中に入射された光の波長と異なる波長の光が含まれる現象のことで、上記のブリルアン散乱より早く実験的に明らかにされました。1928年にインドの物理学者チャンドラセカール・ラマンとK・S・クリシュナンが発見しました。入射するフォトンと物質との間にエネルギーの授受が行われるために起こる光の非弾性散乱のことです。ラマン効果による散乱光と入射光とのエネルギー差は、物質内の分子や結晶の振動準位や回転準位、もしくは電子準位のエネルギーに対応しています。分子や結晶はその構造に応じて分子振動や光学フォノンなど、特有の振動エネルギーを持つため、単色光源であるレーザーを用いることで物質の同定などに用いられています。

(論文情報)

論文名 : Improved data analysis for molecular dynamics in liquid CCl₄

著者 : Shinya Hosokawa and Koji Yoshida

掲載誌 : Journal of Molecular Liquids

DOI : <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2023.123828>

URL : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167732223026351?via%3Dihub>

【お問い合わせ先】

熊本大学産業ナノマテリアル研究所

担当 : 特任教授 細川伸也

電話 : 096-342-3806

e-mail : shhosokawa@kumamoto-u.ac.jp

福岡大学理学部

担当 : 准教授 吉田亨次

電話 : 092-871-6631 (ext. 6241)

e-mail : kyoshida@fukuoka-u.ac.jp

<報道に関するお問い合わせ先>

熊本大学総務部総務課広報戦略室

電話 : 096-342-3271

e-mail : sos-koho@jimu.kumamoto-u.ac.jp

福岡大学 企画総務部広報課

電話 : 092-871--6631

e-mail : fupr@adm.fukuoka-u.ac.jp