

# 液体金属中における様々な二物体間の平均力ポテンシャルの研究

天 野 健 一\*

## Study of Potentials of Mean Forces between Various Two Bodies in Liquid Metals

Ken-ichi AMANO\*

Interaction between two bodies in a liquid metal has not been sufficiently elucidated yet, because there are conductive electrons in the liquid metal. Recently, Ichii (collaborator) measured the interaction between a probe and a substrate in liquid metal using his original atomic force microscope (AFM), and found a characteristic shape in the force curve. In this study, we calculated the force curve combining a datum from small angle x-ray scattering (SAXS) and classical statistical mechanics of simple liquids in order to understand and compare with the experimental force curve. In addition, we attempted to develop a liquid theory that combines classical statistical mechanics and density functional theory.

### 1. 緒言

水中における疎水性の二物体間の相互作用は、疎水性効果・疎水性引力として知られており、実験・理論ともによく研究されている。油中やイオン液体中においても疎溶媒性効果・疎溶媒性引力として実験・理論ともに様々な研究報告例がある。液体中に溶けたまたは分散した物体は疎溶媒性であったり、親溶媒性であったり、その中間であったりするので、二物体間の相互作用曲線の形状は様々な形状を取る。そして、これらの知見は、薬や化粧品、塗料などを作る際に利用されている。水や油、イオン液体は化学反応における「反応場」という意味合いでもよく研究されている。一方、液体金属中における疎溶媒性の二物体間の相互作用は実験・理論ともに比較的研究がされていない。その理由は、液体金属が不透明であったり、高粘度であったり、高温でない液体として存在できないといった実験上の不都合な制約があるためである。また、液体金属中には伝導電子が存在するため、理論的に液体金属を扱う場合は量子力学的効果を見逃すことができない事も理由である。量子力学に立脚した液体金属の物性予測は、理論的難易度だけでなく計算負荷の高さもあり、これが原因で中々液体金属中の二物体間の相互作用は理解が比較的十分でない。しかし、金属は車体や半導体、電池、ヒートパイプなど様々な所で活用されている。最近では、液体金属中にコロイド粒子を適切に分散させ、それを固体金属にし、より強度等を向上させる試みもされている<sup>1)</sup>。このようなことから、液体金属中における二物体間の相互作用の理解は重要であると考えられる。また、液体金属を化学反応や自己組織化などの場として活用すれば、新たな機能性材料を作る事も出来る可能性がある。そういう意味でも液体金属の研究は大変重要と考えられる。

### 2. 実施内容・成果

共同研究者である京都大学の一井らによってAFMによる液体Ga中の基板-探針間の周波数変調曲線が世界で初めて測定された<sup>2)</sup>。周波数変調曲線をSaderとJarvisの式<sup>3)</sup>に代入すると基板-探針間のフォースカーブが算出される。そこで、本研究では実験由来のフォースカーブの妥当性の確認と理解のために、早稲田と大谷によって報告されていたSAXS由来の液体Ga-Ga原子間の実効の二体ポテンシャル<sup>4)</sup>と古典統計力学を組み合わせた計算を行った。実効の二体ポテンシャルを組み込む事で、暗にはあるが量子効果を計算に取り込まれる。実験と理論ともに液体金属中における疎溶媒性相互作用は、比較的引力が強く、かつ、フォースカーブ中の振動数が比較的多い事が分かった(図1)。また、実験由来のフォースマップを逆解析する事によって、

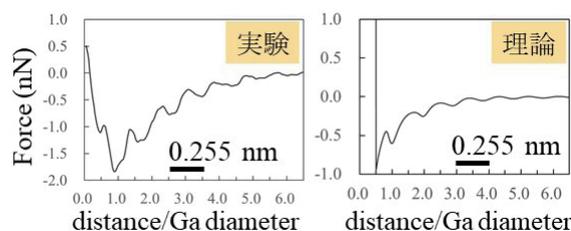


図1 実験と理論由来の液体金属中における疎溶媒性相互作用<sup>5)</sup>。

2024年3月8日 受理

\* 豊田理研スカラー

名城大学農学部応用生物化学科

液体Gaのおよその溶媒和構造も求めた(図2). 計算は, 実験において探針表面もマイカ基板表面も酸化ガリウムで覆われていると仮定して行った. この実験と理論の比較結果は国際論文<sup>5)</sup>にて報告する事が出来た.

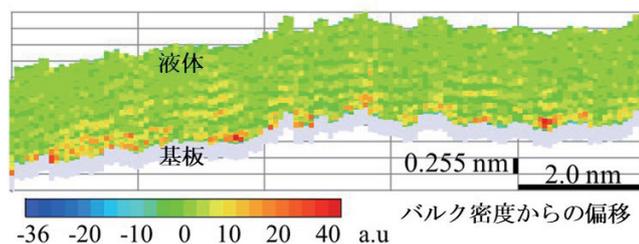


図2 疎溶媒性基板上的の液体Gaのおよその溶媒和構造<sup>5)</sup>.

液体金属中の伝導電子を暗に取り扱いつつ上記の計算を行ったが, より正確に液体金属を理解し扱うには, 既存理論の利用または独自の理論開発が必要である. しかし, 我々の研究では, 基板-探針間の相互作用やコロイド粒子間の相互作用といった比較的大きな二物体間の相互作用を計算したいため, 既存の第一原理分子動力学シミュレーションでは対処が難しい. そこで, 我々は伝導電子の効果をシンプルながらも明に取り入れられ, かつ, 計算速度の速い理論の開発に挑戦した. ファーストステップとして我々は, 電子と核の二成分系を表現する古典統計力学 (Ornstein-Zernike式とそれに付随した closure 式を連立したもの) に, Thomas-Fermi モデルで表現された量子力学における密度汎関数理論を組み合わせたハイブリッド理論を構築した. そして, バルク液体金属そのもの二体密度分布関数と実効の二体ポテンシャルを計算した. 計算結果には想定される挙動 (プラズマ分野における Kelbg ポテンシャル<sup>6)</sup> に似た挙動) が観察されたが, 残念ながら安定解は得られなかった. ゆえに, 現在我々は改良と別方向の取り組みを並列で行っている.

### 3. 謝辞

本研究は, 豊田理化学研究所の研究助成 (豊田理研スカラー) の助成により行う事ができました. 本研究の参考となる実験データは, 京都大学の一井崇氏からご提供頂きました. また, 量子化学的な相談は産業技術研究所の中農浩史氏とさせて頂きました. 豊田理研異分野若手交流会でお会いした豊田理化学研究所の大谷博司氏には金属の第一原理計算に関してご相談させて頂きました. 当研究室学生の岩安氏, 橋立氏とは一緒に研究を進めて頂きました. ここに書いた皆様に感謝の意を示します.

### REFERENCES

- 1) L. Y. Chen, J. Q. Xu, H. Choi, M. Pozuelo, X. Ma, S. Bhowmick, J. M. Yang, S. Mathaudhu and X. C. Li, *Nature*, **528** (2015) 537-543.
- 2) T. Ichii, M. Murata, T. Utsunomiya and H. Sugimura, *J. Phys. Chem. C*, **125** (2021) 26201-26207.
- 3) J. E. Sader and S. P. Jarvis, *Appl. Phys. Lett.*, **84** (2004) 1801-1803.
- 4) Y. Waseda and M. Ohtani, *J. Jpn. Inst. Met. Mater.*, **36** (1972) 1016-1025.
- 5) K. Amano, K. Tozawa, M. Tomita, R. Takagi, R. Iwayasu, H. Nakano, M. Murata, Y. Abe, T. Utsunomiya, H. Sugimura and T. Ichii, *RSC Advances*, **13** (2013) 30615-30624.
- 6) G. Kelbg, *Annalen der Physik*, **467** (1963) 219-224.