
分子動力学法による軽水散乱断面積の 解析と冷中性子源設計への応用

京大院工： 安部 豊, 坪井 亨, 田崎誠司

目次

- 分子動力学法 (MD) による軽水散乱断面積評価
自己中間散乱関数 (SISF) の評価方法 (2 方法)
 - (1) ガウス近似による評価
 - (2) MD 軌跡データからの直接評価
- 軽水の核データの作成と冷中性子源設計などへの応用

はじめに

■ 背景

- 詳細な冷中性子源の設計や原子炉の炉心解析のためには、広い入射エネルギー・温度範囲にわたり信頼性の高い軽水の散乱断面積データが必要。
- 散乱断面積データは核データに散乱則 $S(\alpha, \beta)$ の形式で数表として格納されている。
→ 広範囲の運動量・エネルギー遷移領域 $((\alpha, \beta)$ 平面)をカバーするためには、理論解析による散乱断面積評価が必要。
- 熱中性子散乱断面積は標的系の原子・分子の運動や配置に依存
→ 高精度の核データ構築には、水の分子運動や配置の正確な評価が必要
- 既存の核データ(ENDF, JEFF)では、水分子の並進運動を単純化(分子気体モデルや自由クラスタモデル)
→ 冷中性子以下のエネルギーで実験値の再現性に問題がある

■ 目的

- 分子動力学法による水分子の詳細な解析に基づき、軽水の中性子散乱断面積を評価することにより、核データの高精度化を図る

軽水の中性子散乱断面積の解析方法(ガウス近似)

- 二重微分散乱断面積と自己散乱則 (非干渉性散乱近似)

二重
微分散乱
断面積

$$\frac{d^2\sigma_s}{d\Omega d\varepsilon} = \frac{2}{\hbar} \frac{\sigma_b^H}{4\pi} \sqrt{\frac{E}{E_0}} S_s^H(\kappa, \omega) + \frac{1}{\hbar} \frac{\sigma_b^O}{4\pi} \sqrt{\frac{E}{E_0}} S_s^O(\kappa, \omega)$$

自己散乱則(H) 自己散乱則(O)

束縛原子散乱断面積

	H	¹⁶ O
σ_{coh} (b)	1.8	4.2
σ_{inc} (b)	80	0

- 自己中間散乱関数のガウス近似

$$S_s^X(\kappa, \omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{-i\omega t} \exp\left[-\frac{\kappa^2}{2} \Gamma^X(t)\right]$$

自己中間散乱関数

幅関数:
平均自乗変位 $\langle (r(t) - r(0))^2 \rangle$

- 幅関数と周波数分布関数

(X = H or O)

$$\Gamma^X(t) = \frac{\hbar}{m_X} \int_0^{\infty} d\omega \frac{g^X(\omega)}{\omega} \left\{ \coth\left(\frac{\hbar\omega}{2k_B T}\right) (1 - \cos \omega t) - i \sin \omega t \right\}$$

幅関数 周波数分布関数

- 周波数分布関数と速度自己相関関数

$$g_c^X(\omega) = \frac{2m_X}{3\pi k_B T} \int_0^{\infty} dt \langle \mathbf{v}^X(0) \cdot \mathbf{v}^X(t) \rangle_c \cos \omega t$$

速度自己相関関数

分子動力学解析

軽水分子の分子動力学解析

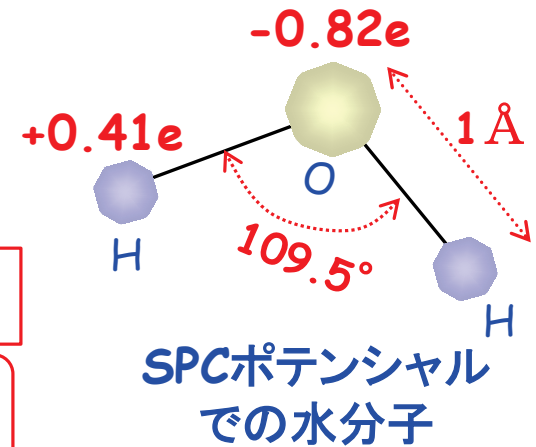
- 分子ポテンシャル: SPCポテンシャル (L. X. Dang, B. M. Pettitt)

分子間:
$$U_{\text{inter}} = \sum_{i,j}^{\text{all sites}} \left(\frac{A_{ij}}{r_{ij}^{12}} + \frac{C_{ij}}{r_{ij}^6} + \frac{q_i q_j e^2}{r_{ij}} \right)$$

L-Jポテンシャル
(O原子間のみ)
分極によるクーロン
ポテンシャル

分子内:
$$U_{\text{intra}} = \frac{a}{2} \left\{ (r_{\text{OH}_1} - d_{\text{OH}})^2 + (r_{\text{OH}_2} - d_{\text{OH}})^2 \right\}$$

調和振動子型ポテンシャル
非調和項



シミュレーション条件

- 分子数: 216
- 時間ステップ間隔: 0.1 fs
- 時間ステップ数: 10^6
- 定温-定積アンサンブル
- MDコード: DL_POLY

シミュレーションの温度・圧力条件

Run No.	1	2	3	4	5	6
温度(K):	293	300	350	400	600	800
密度(g/cm ³):	1.0	1.0	0.97	0.94	0.66	0.08
圧力(MPa):	0.1	0.1	0.1	1	15	25

液体

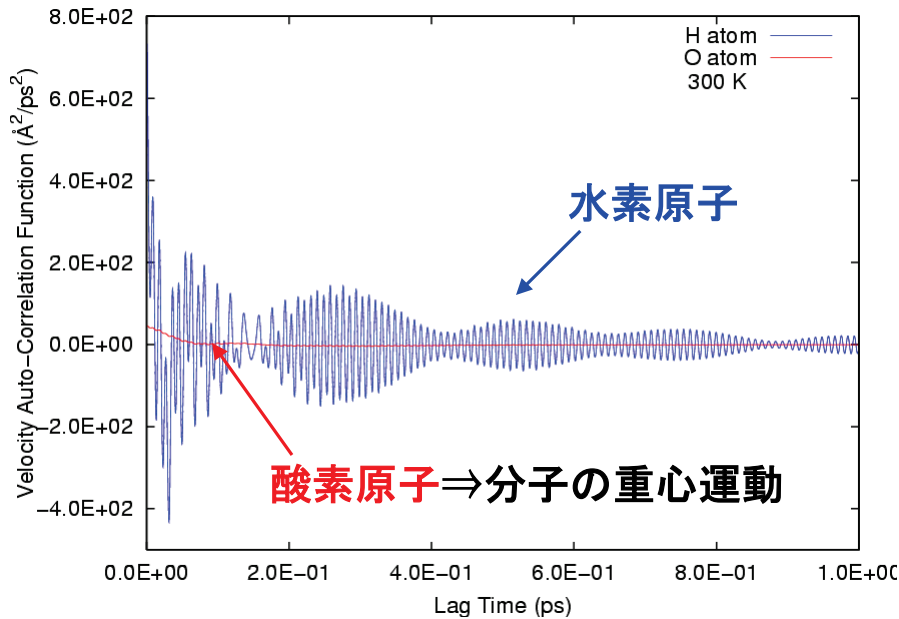
超臨界
状態

軽水分子の分子動力学解析結果

- 速度自己相関関数

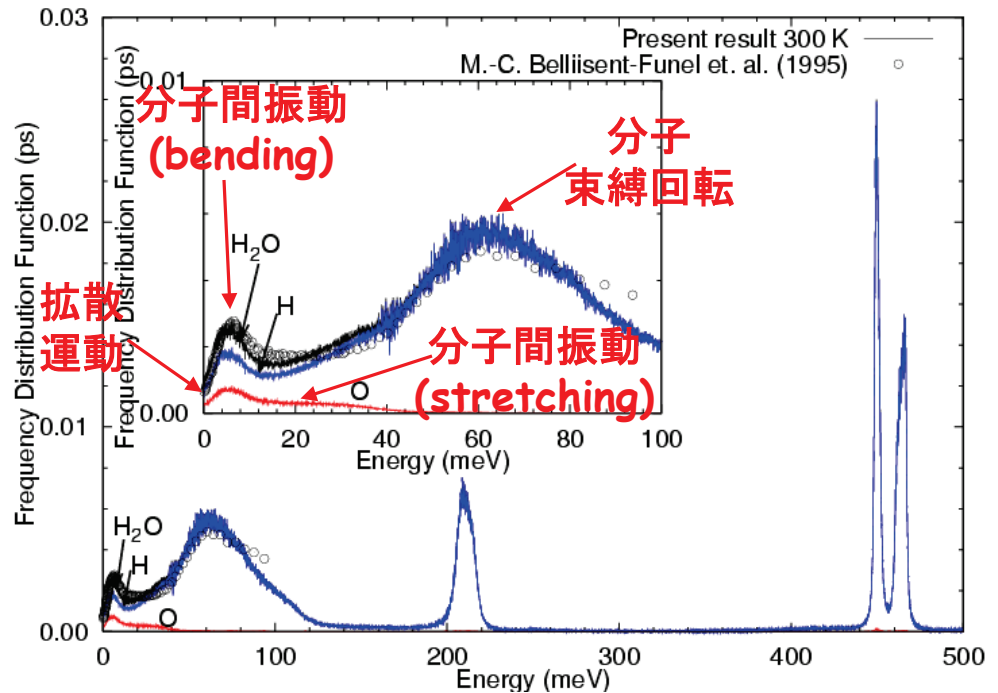
$$\langle \mathbf{v}^X(0) \cdot \mathbf{v}^X(t_i) \rangle_c$$

$$= \frac{1}{N_X(N_t - i)} \sum_{j=0}^{N_t-1-i} \sum_{k=1}^{N_X} \mathbf{v}_k^X(t_j) \cdot \mathbf{v}_k^X(t_j + t_i)$$



- 周波数分布関数

$$g_c^X(\omega) = \frac{2m_X}{3\pi k_B T} \int_0^\infty dt \langle \mathbf{v}^X(0) \cdot \mathbf{v}^X(t) \rangle_c \cos \omega t.$$



分子内振動 (bending)

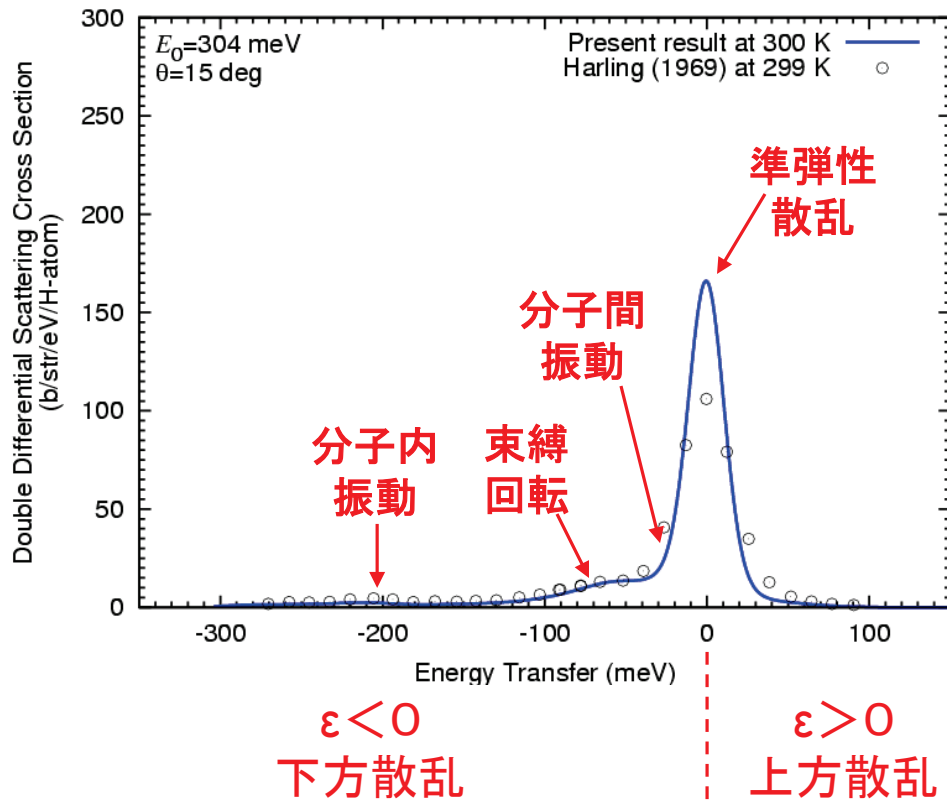
分子内振動 (Sym and asym stretching)

二重微分散乱断面積(低角)

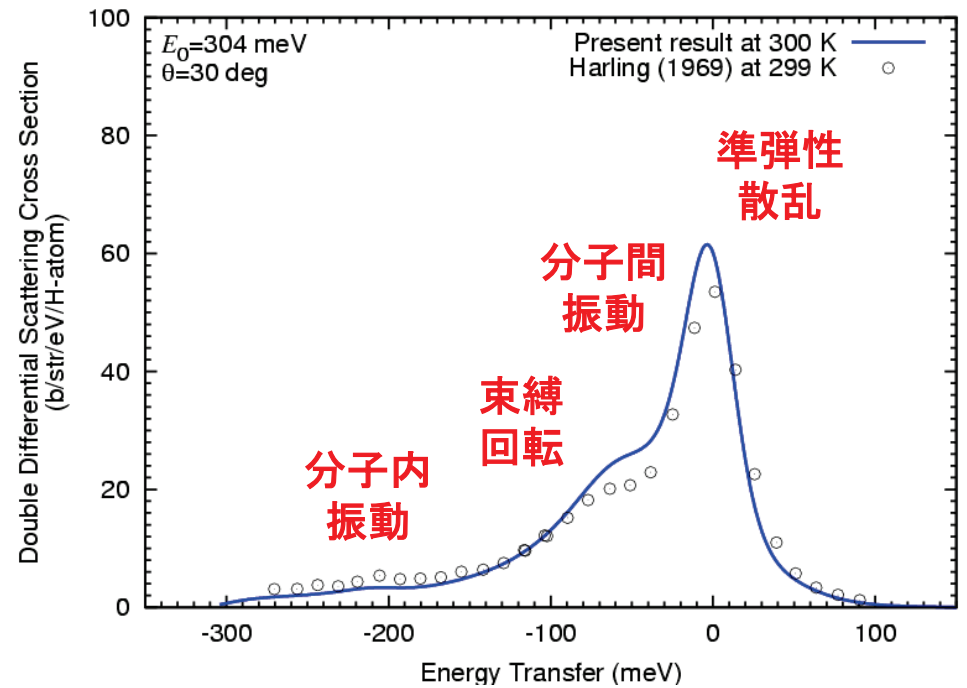
▪ $T=300\text{K}$, $E = 304\text{ meV}$

装置分解能: $\sigma=9.6\text{meV}$ (Gauss関数とConvolution)

散乱角: 15度



散乱角: 30度

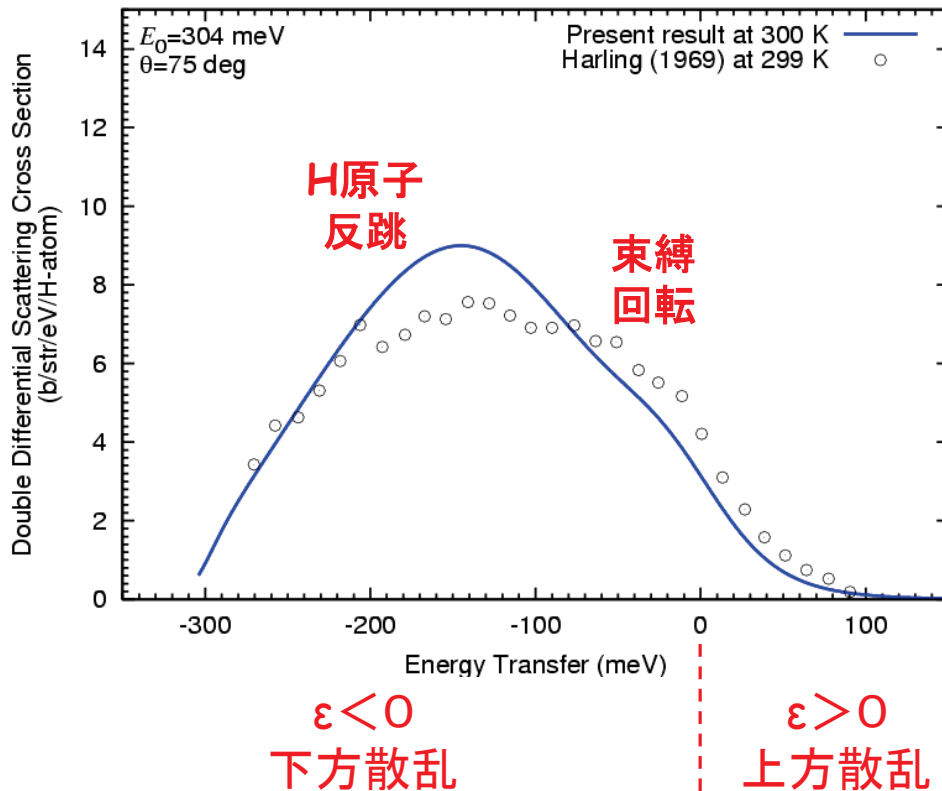


二重微分散乱断面積(高角)

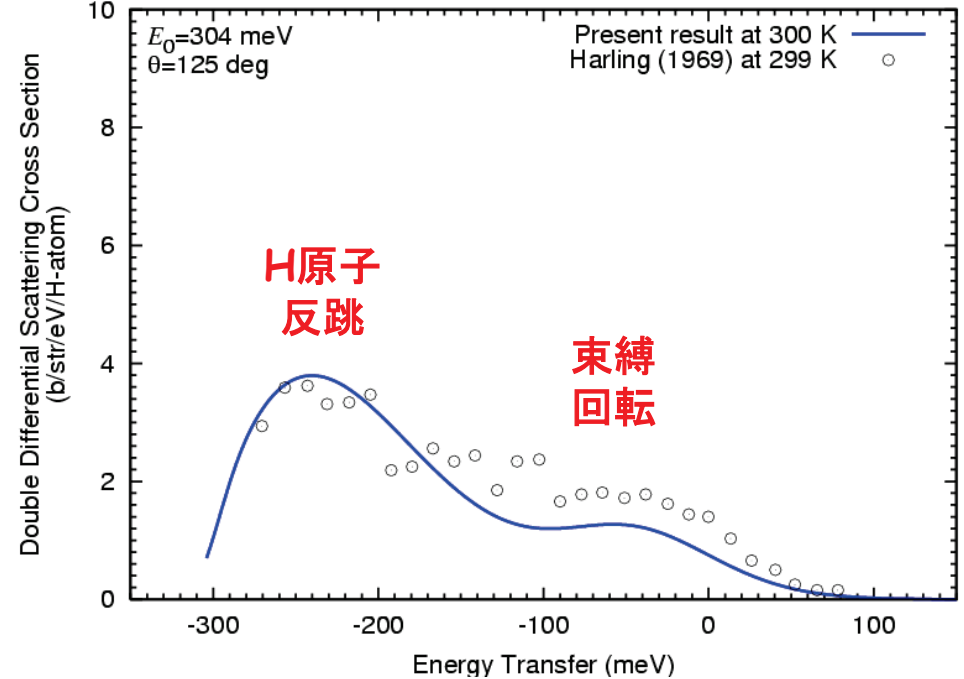
▪ $T=300\text{K}$, $E = 304 \text{ meV}$

装置分解能: $\sigma = 9.6\text{meV}$ (Gauss関数とConvolution)

散乱角: 75度

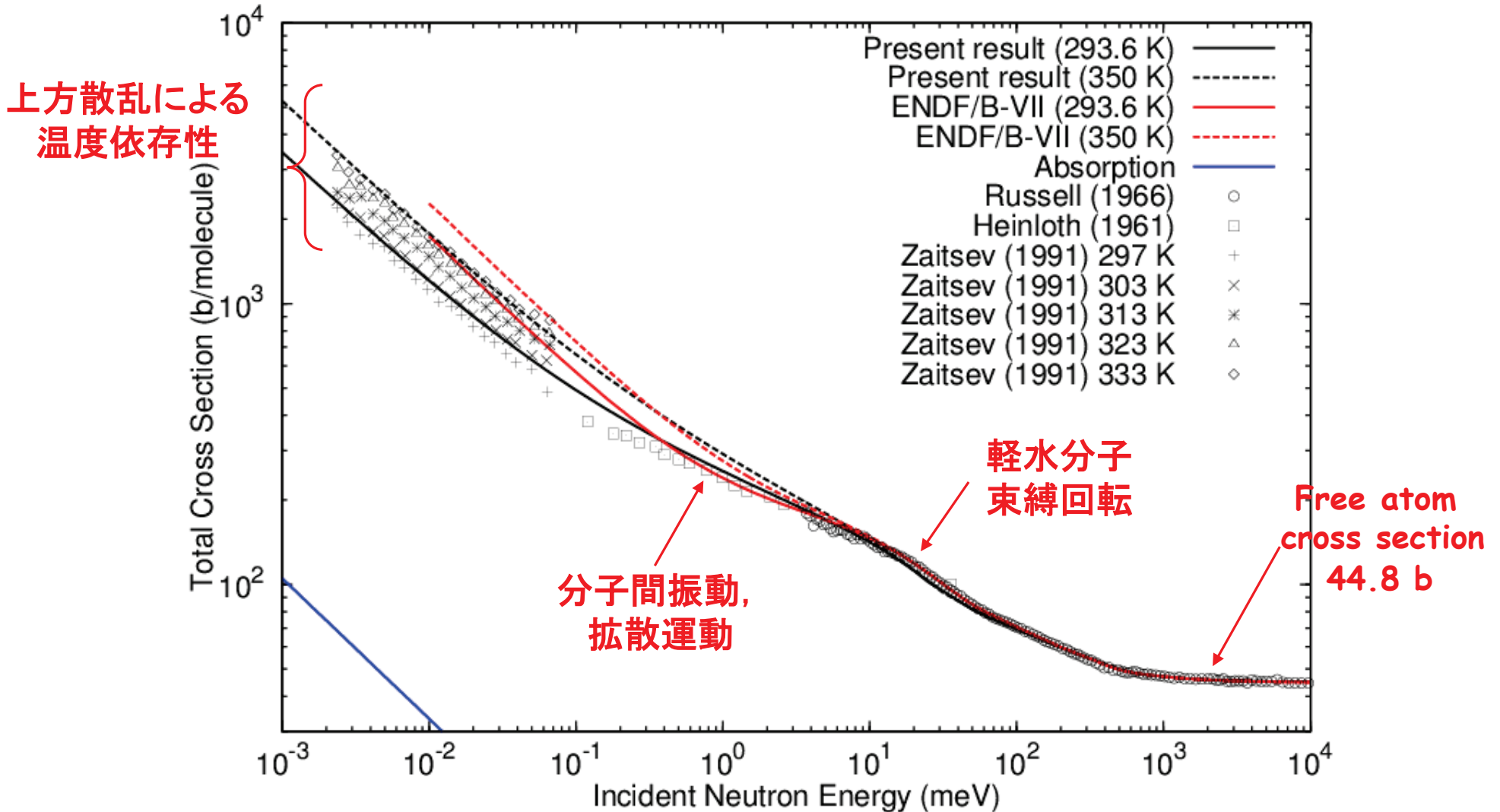


散乱角: 125度



全断面積の解析結果

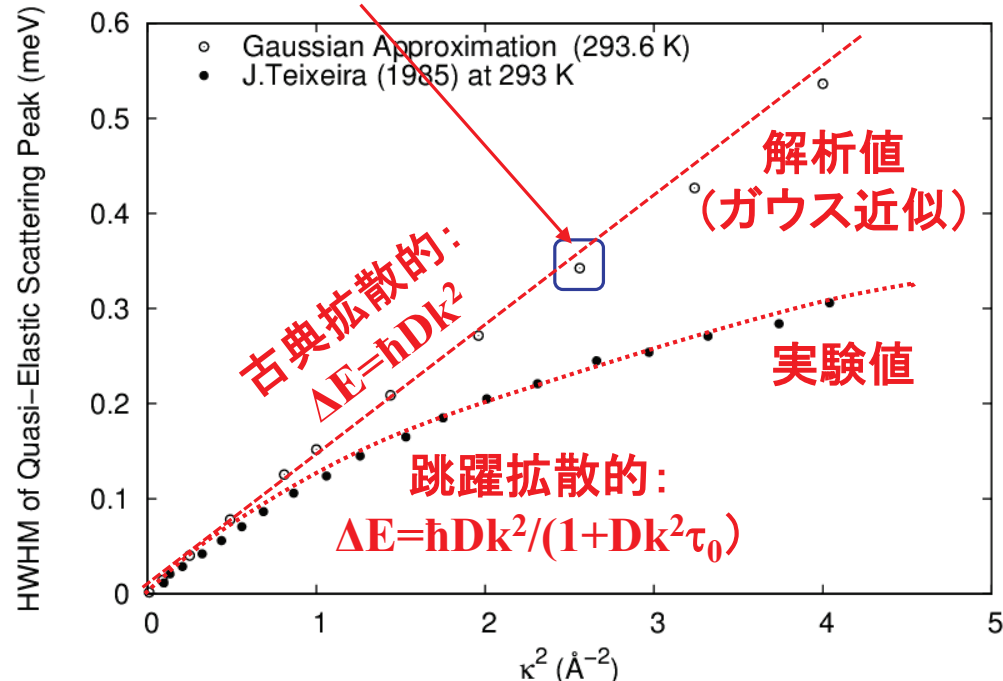
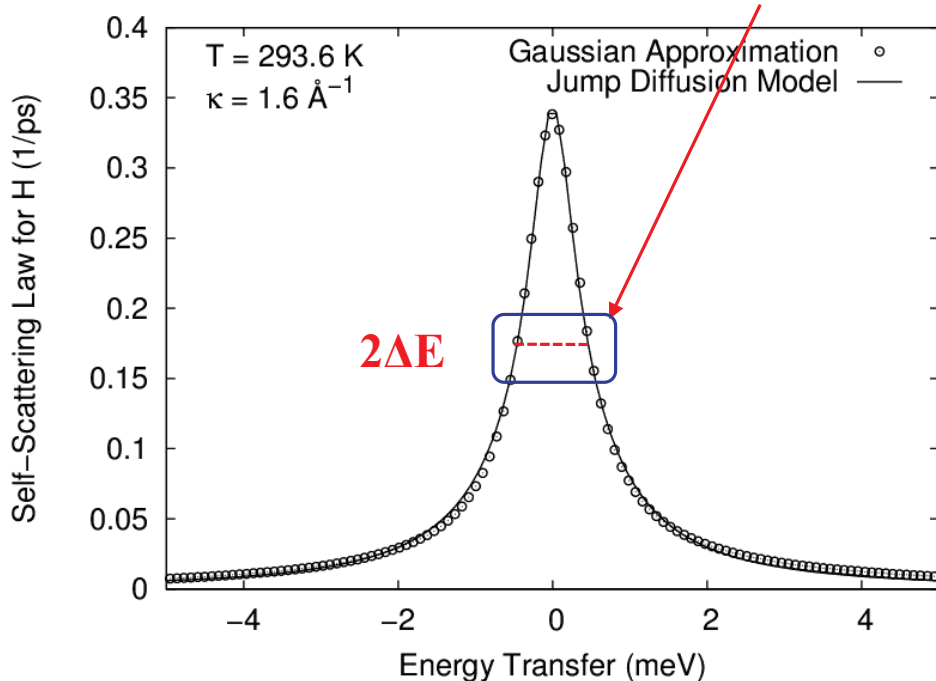
・実験値, ENDF/B-VIIとの比較(293, 350 K)



自己中間散乱関数のガウス近似の問題点

- 準弾性散乱における水分子の跳躍拡散的振舞いの再現性
(軽水分子の水素結合ネットワークの影響)

準弾性散乱ピークHWHM(ΔE)の
跳躍拡散モデルによる解析



分子動力学による軌跡データから軽水分子の自己中間散乱関数(SISF)を直接解析し、軽水の非干渉性中性子散乱断面積を評価する

軽水散乱断面面積のMD直接解析方法

- 二重微分散乱断面面積の非干渉性散乱近似

二重微分散乱断面面積

$$\frac{d^2\sigma_s}{d\Omega d\varepsilon} = \frac{2 \sigma_b^H}{\hbar 4\pi} \sqrt{\frac{E}{E_0}} S_s^H(\kappa, \omega) + \frac{1 \sigma_b^O}{\hbar 4\pi} \sqrt{\frac{E}{E_0}} S_s^O(\kappa, \omega)$$

自己散乱則(H) 自己散乱則(O)

- 自己中間散乱関数(SISF)のMD直接解析

$$S_s^X(\kappa, \omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{-i\omega t} F_s^X(\kappa, t) \quad (X=H \text{ or } O)$$

自己散乱則 SISF

$$F_s^X(\kappa, t) = \int dr e^{i\kappa \cdot r} G_s^X(r, t)$$

SISF 自己時空相関関数

$$\tilde{G}_s^X(r, t) = \left\langle \delta \left(r - R^X(t) + R^X(0) \right) \right\rangle_c$$

自己時空相関関数 (MD解析) 各原子の軌跡データを時間平均

MDによるSISFは古典系での結果
→ 量子補正が必要

MDシミュレーション条件

- 分子数: 216
- ポテンシャル: Flexible SPC
- 時間ステップ間隔: 0.1 fs
- 時間ステップ数: 10^6 (100ps)
- 定温・定積条件
- MDコード: DL_POLY

MD直接評価による全断面積解析

SISFの量子補正(3種類) 量子補正 (補間式に適用)

• Schofield (1960)

$$F_s^X(\kappa, t) = \tilde{F}_s^X(\kappa, t - i \frac{\hbar}{2k_B T})$$

MD直接評価

• Egelstaff (1961)

$$F_s^X(\kappa, t) = \tilde{F}_s^X(\kappa, \sqrt{t^2 - i \frac{\hbar}{k_B T} t})$$

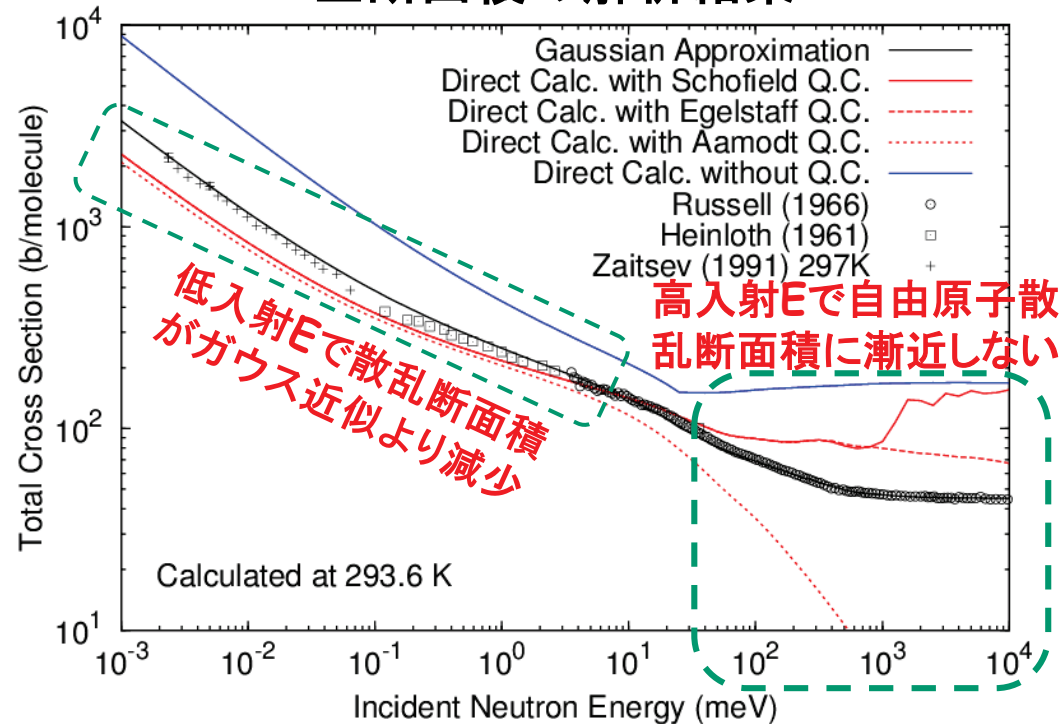
• Aamodt (1962)

$$F_s^X(\kappa, t) = e^{-\frac{E_r}{4k_B T}} \tilde{F}_s^X(\kappa, t - i \frac{\hbar}{2k_B T})$$

量子補正方法の比較

	Sum Rules			Detailed Balance
	0th	1st	2nd	
Schofield	○	×	×	○
Egelstaff	○	○	×	△
Aamodt	○	○	×	○
(ガウス近似)	○	○	○	○

全断面積の解析結果



高入射エネルギーでの自由原子散乱断面積への漸近特性に2次のSum Ruleが影響

量子補正法の改良

・高次Sum Rule に対する量子補正: Sears (1985)

$$F_s^X(\kappa, t) = R(\kappa, t) \tilde{F}_s^X(\kappa, t)$$

補正関数 MD直接評価

(標的系が古典的な場合: R=1)

$$S_s^X(\kappa, \omega) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n!} \frac{\partial^n}{\partial \omega^n} \tilde{S}_s^X(\kappa, \omega) \int d\omega' \omega'^n \hat{R}(\kappa, \omega')$$

標的系が古典系に近い場合, 低次の展開で収束

古典系と見なせる条件

$$\text{時間: } \frac{1}{\omega} \gg \frac{\hbar}{k_B T} \quad \text{空間: } \frac{2\pi}{\kappa} \gg \frac{\hbar}{\sqrt{2m_X k_B T}}$$

H原子の場合: ~0.01ps

~0.1 Å

・ガウス近似援用量子補正 (GASQC)

$$F_s^X(\kappa, t) = \frac{F_s^{\text{Gauss}, X}(\kappa, t)}{\tilde{F}_s^{\text{Gauss}, X}(\kappa, t)} \tilde{F}_s^X(\kappa, t)$$

補正関数: R(κ, t)

MD直接評価

(ガウス近似のSISFを利用)

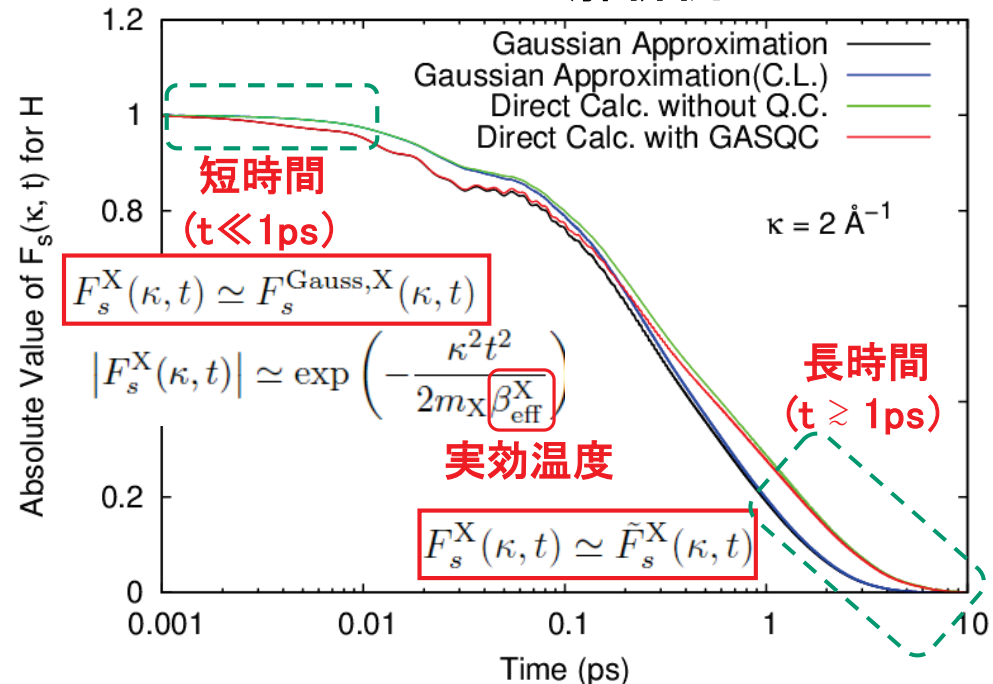
$F_s^{\text{Gauss}, X}(\kappa, t)$: ガウス近似でのSISF

$\tilde{F}_s^{\text{Gauss}, X}(\kappa, t)$: 上記の古典極限 ($\hbar \rightarrow 0$)

GASQCの特性

	Sum Rules			Detailed
	0th	1st	2nd	Balance
GASQC	○	○	○	△

SISFの解析例



自己散乱則の解析(長時間($t \geq 1\text{ps}$))

- 小 κ (長時間) の自己散乱則: 準弾性散乱

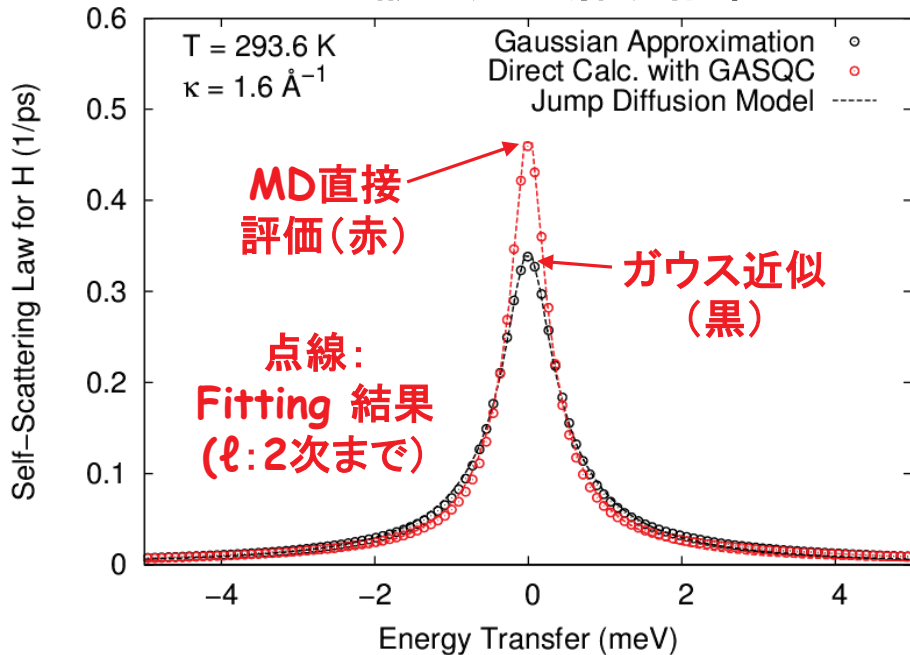
$$F_s(\kappa, t) = C(\kappa) \underbrace{\exp(-\Gamma(\kappa)t)}_{\text{並進拡散}} \sum_{\ell=0}^{\infty} (2\ell+1) \underbrace{j_{\ell}^2(\kappa d_{\text{OH}})}_{\text{回転拡散}} \exp\left(-\frac{\ell(\ell+1)t}{6\tau_r}\right)$$

J. Teixeira (1985) の Fitting model

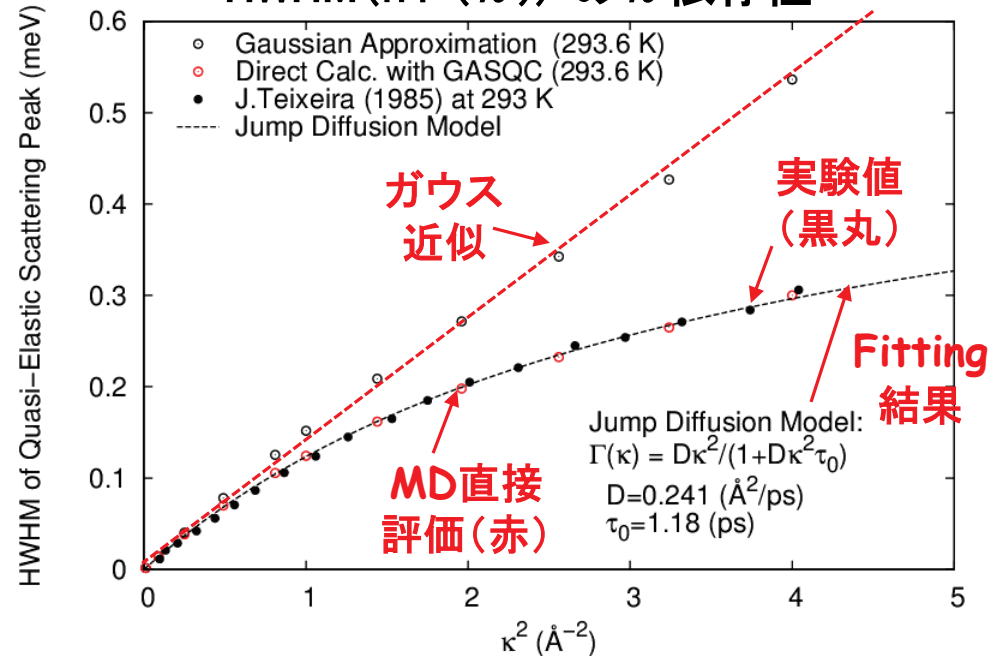
$$S_s(\kappa, \omega) = \frac{1}{2\pi} \int dt e^{-i\omega t} F_s(\kappa, t)$$

自己散乱則: ローレンツ関数の和

自己散乱則の解析結果

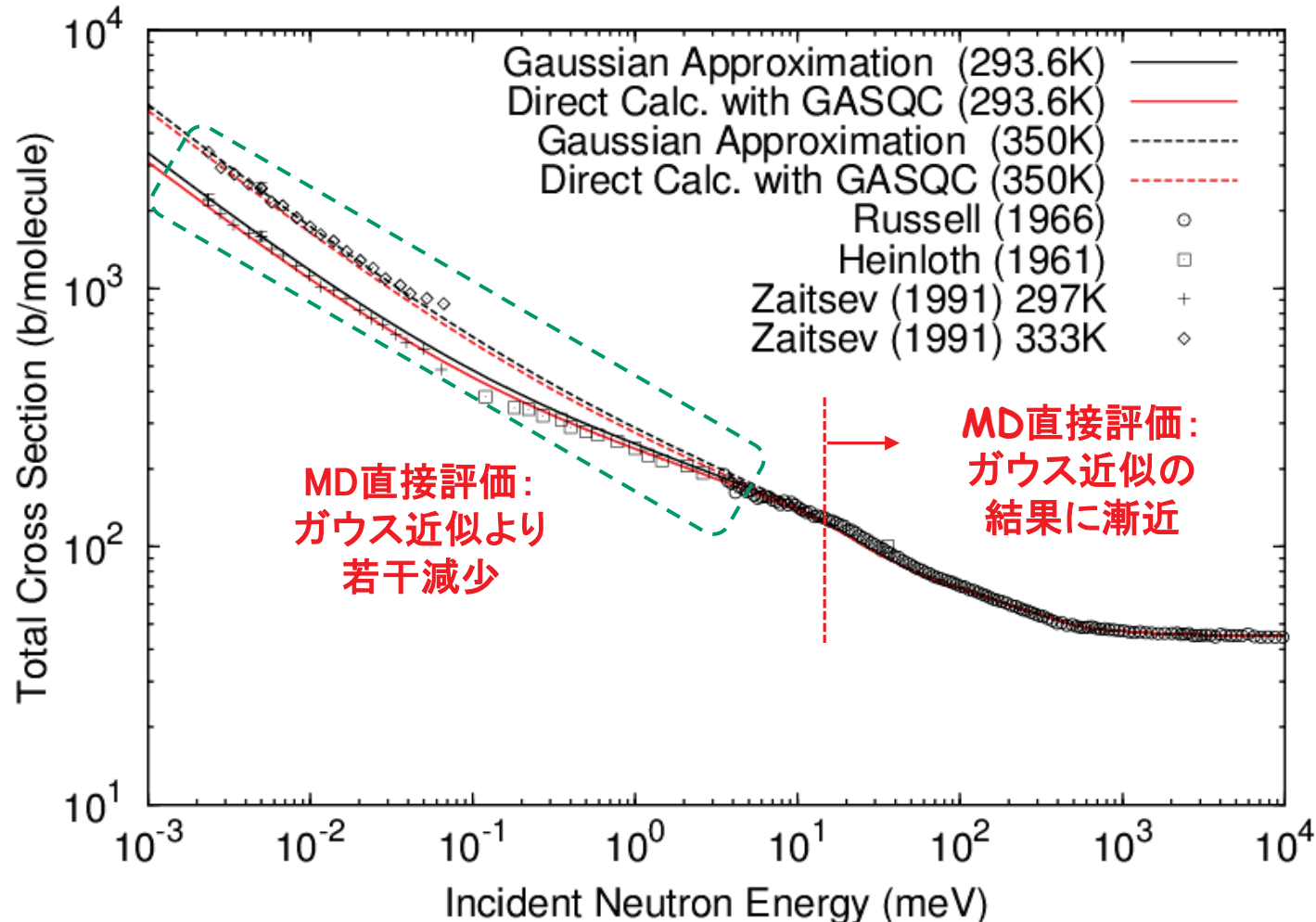


並進拡散の準弾性散乱ピークの HWHM ($\hbar\Gamma(\kappa)$) の κ 依存性



GASQCによる全断面積の解析結果

全断面積 (293.6, 350 K)



MD直接評価により、冷中性子以下で実験値の再現性が改善

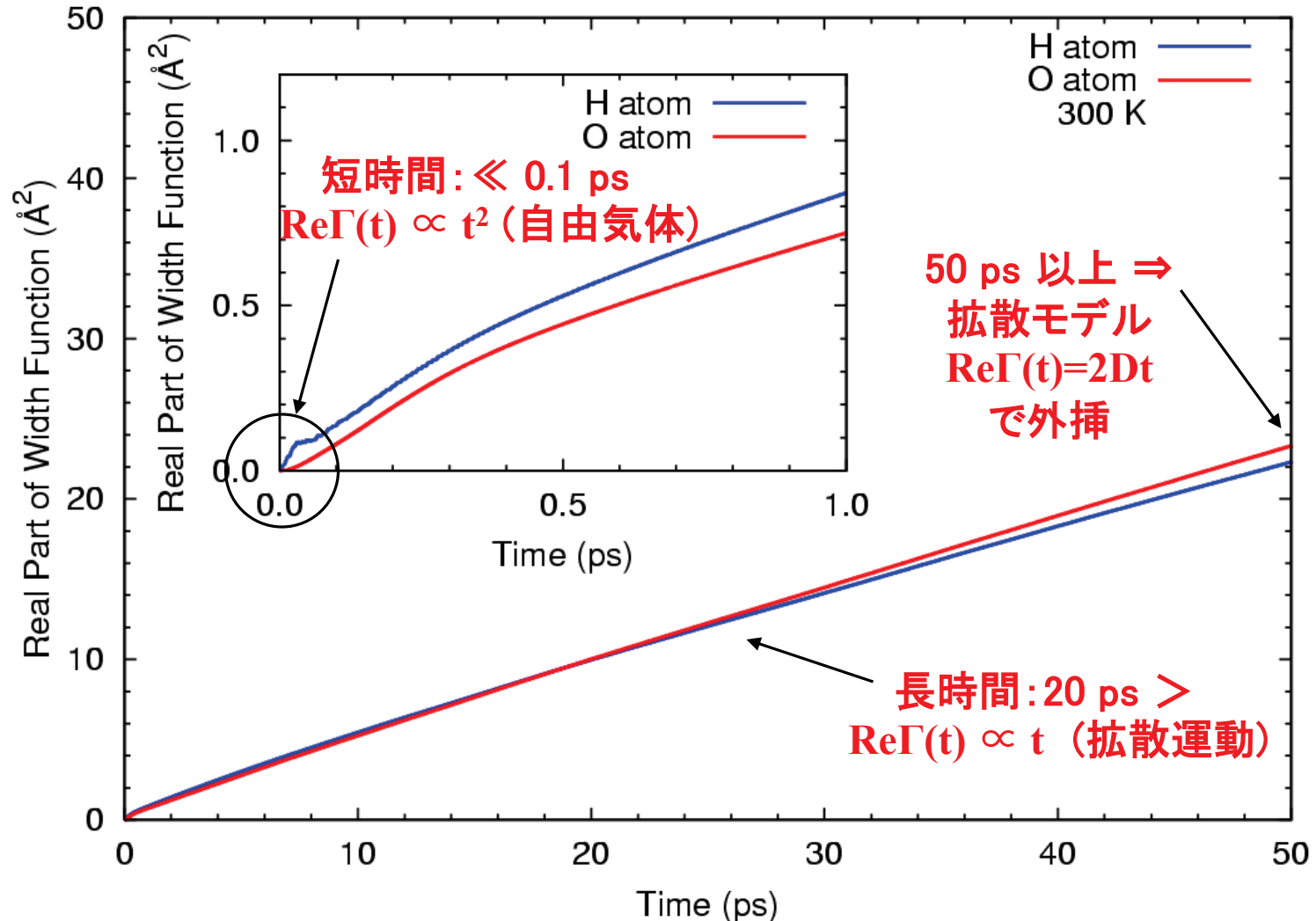
まとめ

- 分子動力学法による軽水の中性子散乱断面積を評価
- ガウス近似による評価では、冷中性子領域以下での全断面積の再現性がENDF/B-VIIより改善したが、準弾性散乱での軽水分子の跳躍拡散的な挙動の再現性に問題があった。
- MD直接評価と新しい量子補正法(GASQC)を提案し、その有効性を評価
 - ⇒ 高入射エネルギー: 全断面積の自由原子散乱断面積への漸近特性
 - ⇒ 低入射エネルギー: 準弾性散乱ピーク半値幅の跳躍拡散的な振舞い
- MD直接解析(GASQC)による全断面積は、数meV以下でガウス近似より若干小さな値になる。
 - ⇒ 水分子間の水素結合により水分子の拡散運動が抑制(跳躍拡散)
 - ⇒ 全断面積への準弾性散乱の寄与が若干減少

今後の展開

- 核データ作成(冷中性子源, 原子炉炉心解析用)
ガウス近似による評価: ENDFの $S(\alpha, \beta)$ 形式として作成済み
MD直接解析による評価: 作成予定
- 中性子イメージングへの応用: 含水物(植物, 燃料電池, セメントなど)
 - 冷中性子領域の全断面積から水分子の挙動解析
(自由水, 結合水などのイメージングデータからの識別と指標化)
- MDによる散乱断面積解析の他の減速材への応用:
(氷, 液体水素...)

幅関数実部の解析結果



MD: 0.1 fs \sim 100 ps \Rightarrow 幅関数: 0.1 fs \sim 50 ps \Rightarrow 周波数分布: 0.04 meV \sim 20 eV

自己散乱則の解析 (短時間 ($t \ll 1\text{ps}$))

・ 高 κ (短時間) の自己散乱則: 反跳散乱

$$S_s^X(\kappa, \omega) = \hbar \sqrt{\frac{\beta_{\text{eff}}^X}{4\pi E_r^X}} \exp\left(-\frac{\beta_{\text{eff}}^X}{4E_r^X} (\hbar\omega - E_r^X)^2\right)$$

反跳エネルギーを中心とするガウス関数
実効温度
反跳エネルギー
 $E_r^X = \frac{\hbar^2 \kappa^2}{2m_X}$

・ 実効温度: 反跳散乱ピークの幅

ガウス近似

$$T_{\text{eff}}^X = T \int_0^\infty d\omega g^X(\omega) \frac{\hbar\omega}{2k_B T} \coth\left(\frac{\hbar\omega}{2k_B T}\right)$$

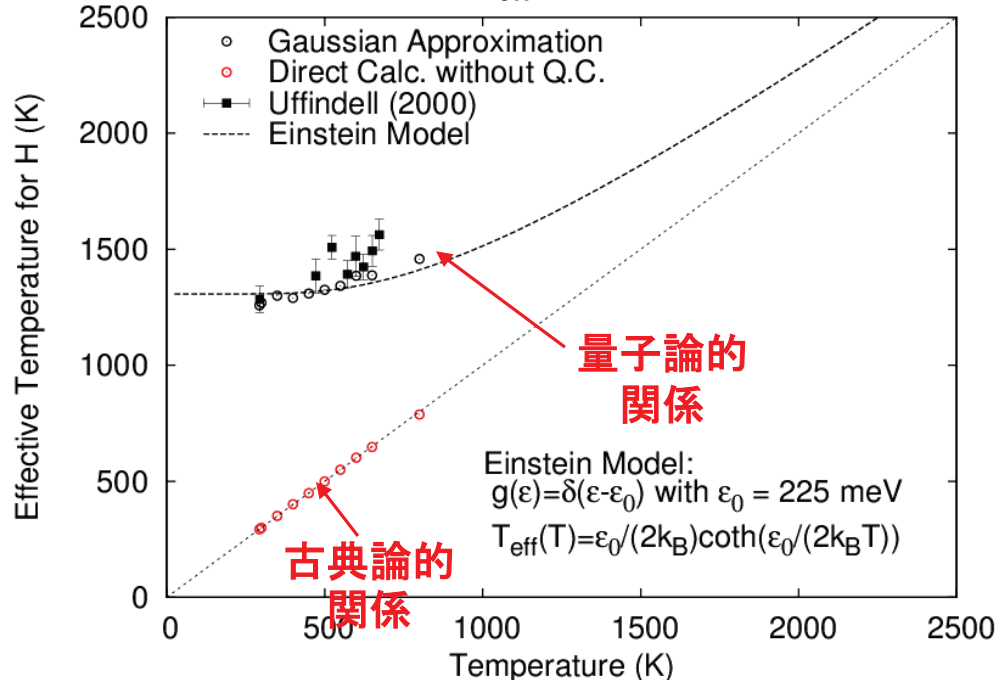
周波数分布

MD直接解析 (量子補正なし)

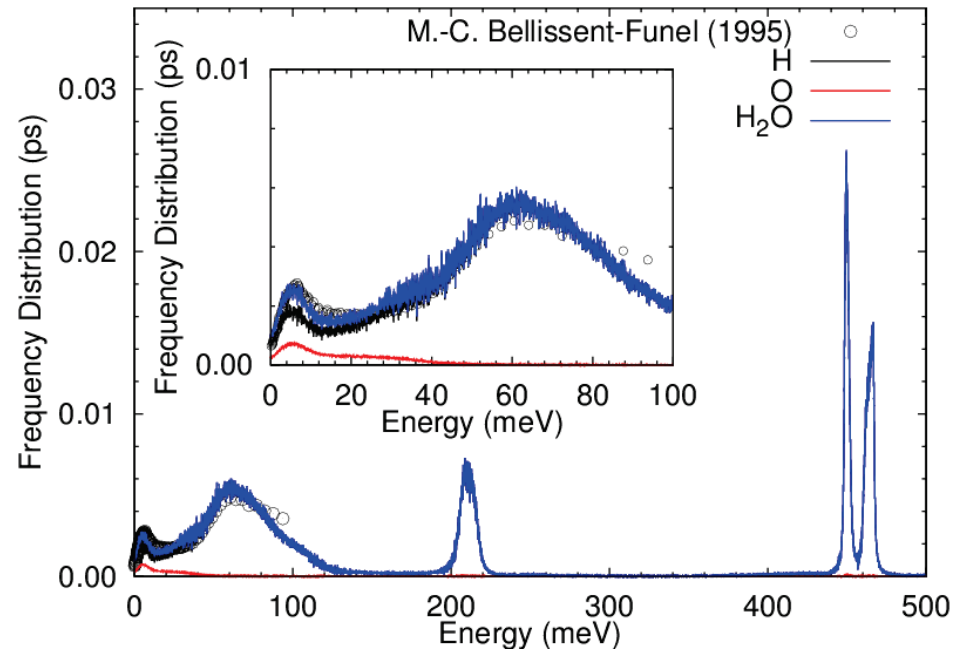
$$T_{\text{eff}}^X = \frac{1}{k_B \beta_{\text{eff}}^X} = \frac{2}{3k_B} \bar{K}^X$$

平均運動エネルギー

実効温度 T_{eff} の温度依存性

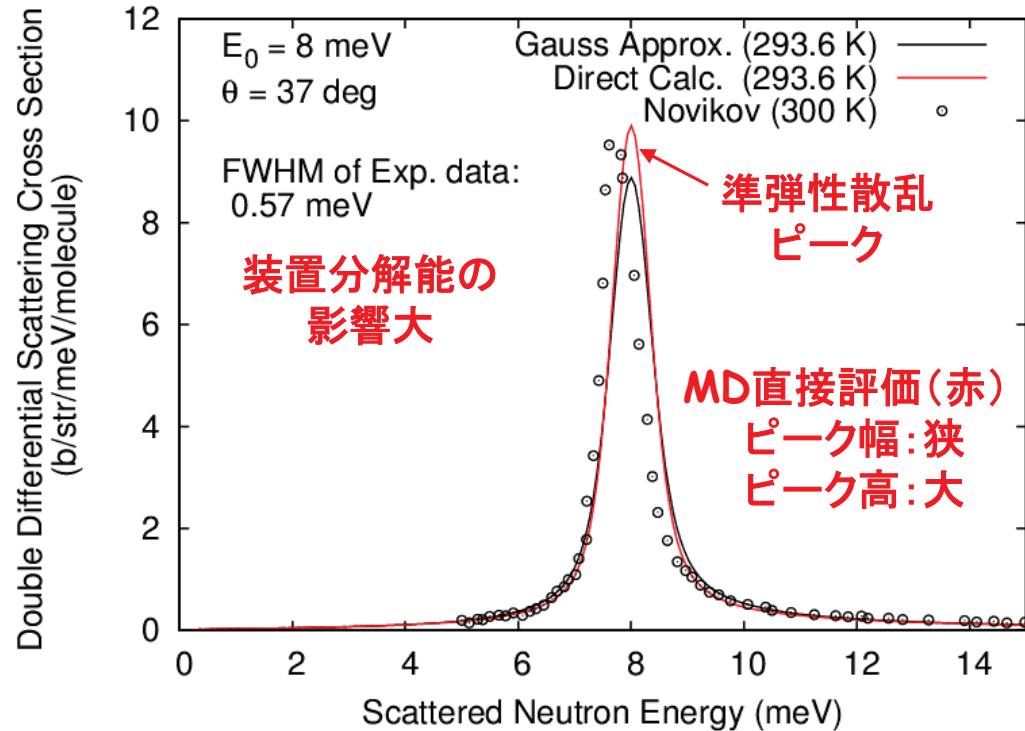


軽水分子の周波数分布 $g(\omega)$

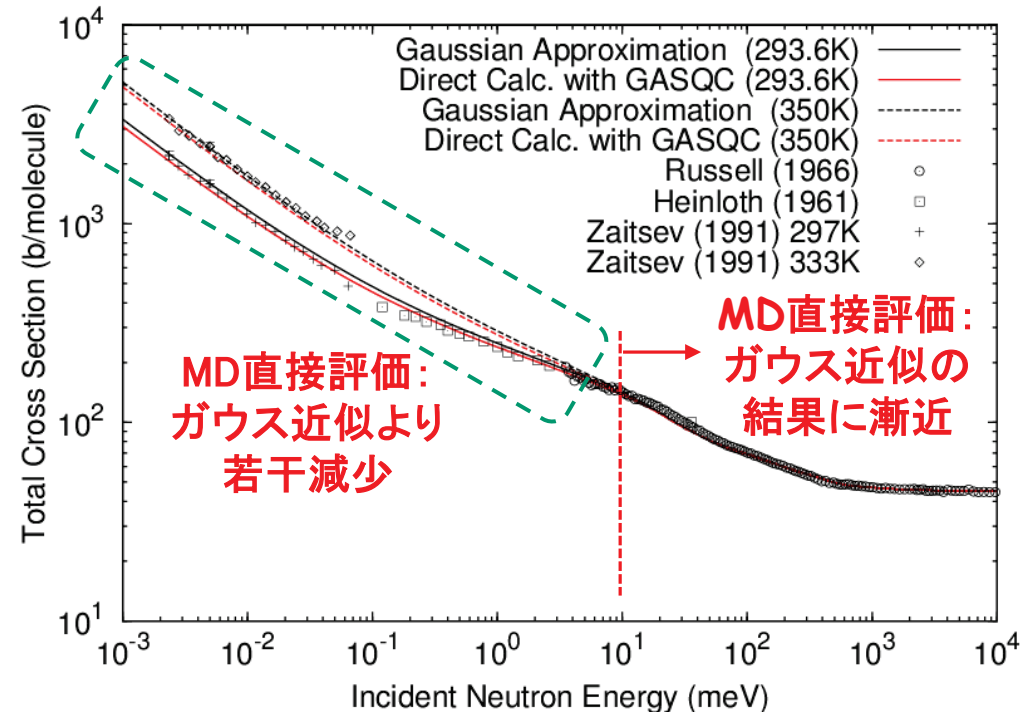


GASQCによる散乱断面積の解析結果

二重微分散乱断面積(293.6 K)



全断面積(293.6, 350 K)



GASQCを適用したMD直接評価により, 実験値の再現性が全体的に改善