

平成21年 5月15日現在

研究種目：特定領域研究
 研究期間：2005～2008
 課題番号：17064013
 研究課題名（和文） 高圧極限環境を活用した物質合成シミュレーション手法の開発・応用
 研究課題名（英文） Development of simulation methods for materials synthesis
 under high pressure
 研究代表者
 長柄 一誠 (NAGARA HITOSE)
 大阪大学・大学院基礎工学研究科・助教
 研究者番号：10135676

研究成果の概要：

第一の成果はメタダイナミクス法が、高圧未知構造探索法として有効であることを、リン、カルシウムの未知構造決定を通して証明した。次に高圧下での超伝導転移温度の予測で、第一原理に基づく計算が、フォノン起源の圧力誘起超伝導に関し、実験値の良い予測値を与えることを示すことが出来た。圧力下での新物質合成に関しては、CaN, SrN 等が磁性元素を持たないにもかかわらず磁性を持つこと、また準安定相として存在可能を示した。

交付額

(金額単位：円)

| | 直接経費 | 間接経費 | 合計 |
|--------|------------|------|------------|
| 2005年度 | 5,700,000 | 0 | 5,700,000 |
| 2006年度 | 5,900,000 | 0 | 5,900,000 |
| 2007年度 | 5,900,000 | 0 | 5,900,000 |
| 2008年度 | 1,400,000 | 0 | 1,400,000 |
| 年度 | | | |
| 総計 | 18,900,000 | 0 | 18,900,000 |

研究分野：数物系化学

科研費の分科・細目：物性学・物性II

キーワード：超伝導、高圧、分子性固体

1. 研究開始当初の背景

(1) 精密高圧実験手法の発達により、次々と単純元素の高圧下での新しい相が発見され報告されていた。また圧力誘起超伝導も多くの元素で発見されていた。高圧下では常圧に比べて、構造データその他の多くの物性データの取得が制限されており、実験データ解析のため、あるいは単純さ故により正確な理論計算との比較が可能であるため、理論面からの情報提供

が求められていた。

(2) 一方並列計算機が研究室レベルでも購入利用できる環境が整ってきていて、第一原理計算に基づく高圧力下での物性、構造の理論予測計算が可能な状況も整って来ていた。

2. 研究の目的

上記のような背景のもとに、第一原理計算によって、高圧実験のデータ解析に役立つ情報提供を行い、それに基づいて新物質探索合成

シミュレーション手法を確立することを目的とした研究を計画した。具体的には

- (1) 高压下での精密な物性予測にとって最も重要な構造決定に関する、重要な情報を得るための理論的手法開発とその応用
- (2) 高压下での超伝導転移温度の信頼できる予測手法の確立
- (3) 高压下で実現する新物質相の探索を3つの主要目標とした。

3. 研究の方法

- (1) メタダイナミクス法を第一原理計算のもとに実行する手法を我々のグループで開発すること。これにより、未知構造として長年構造決定がされてこなかった物質、新しく高压でのX線データが得られた興味ある物質に対し、第一原理計算からの構造データ提供を行い、実験グループとの密接な情報交換のもとに構造決定を行う。
- (2) より高い超伝導転移温度をもつ物質発見のための指針を得るため、高压下で、興味ある超伝導転移温度変化が観測されている物質に対し、フォノン起源を仮定し第一原理計算手法を用いて転移温度の計算を行って、その有効性を試す。
- (3) 今まで観測されていない新物質に対して新物性を予測するとともに、その高压合成の可能性を第一原理計算の手法を用いて調べる。

4. 研究成果

I: 第一原理メタダイナミクス法コード開発と応用

メタダイナミクスコードと第一原理バンド計算コードとを結合することにより、高压構造相転移において現れる興味ある未知構造探索および同定を行った

(1) リンの高压 IV 相の構造

1999年に赤浜等によって粉末X線パターンが報告されたが、理論的な計算で構造の候補を探すことが非常に困難であったため、6年以上もその構造が同定出来なかった。その原因のひとつは107万気圧から137万気圧の非常に狭い範囲であったこと、X線パターンからの実験的構造予測には大枠の構造が必要であったが、これが難しかったことによると考えられる。我々はメタダイナミクス法を用いてIV相の大枠の構造を見出すことに成功し、それを基にIV相の構造を得た。その構造は

後に実験グループによって確認された。メタダイナミクス法は自由エネルギー障壁を超えたところにある構造を効率よく探すことが出来る点の特徴であるがこれが今回のIV相の構造発見に有効に働いた。メタダイナミクス法はパリネロ等のグループが提唱した方法だが、第一原理計算と組み合わせて新しい構造探索に成功したのは我々が世界で初めてである。結果はPhys. Rev. Lettersに発表した。図1にメタダイナミクスでの構造パラメータの変化と得られた構造を示す。

図1：単位胞の堆積と角度の変化

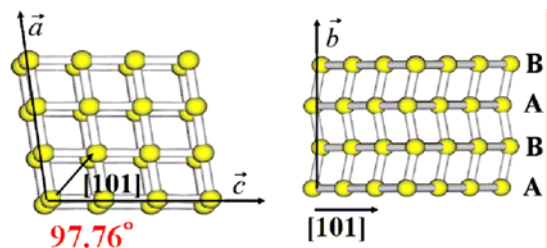
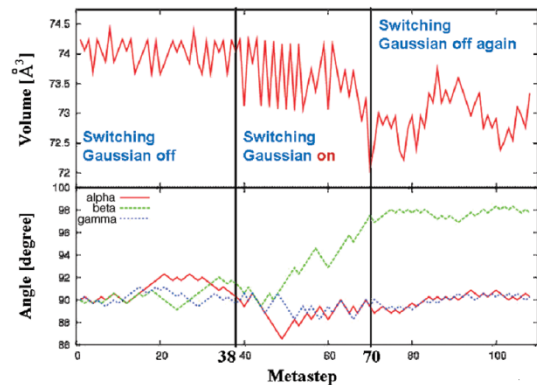


図2：a, c軸の角度とb軸にそっての変調

この構造の特徴としては図2のようにa, c軸の角度が約98°と変則的であること。またb軸に沿って変調が見られることであった。最初にメタダイナミクス法で見つけた上の構造は単位胞が小さいシミュレーションであったためより長周期の変調周期の可能性も調べる必要があった。そのため図3に示す4つの周期をb軸にそって仮定し、通常バンド計算で全エネルギーを計算し比較した。するとM4が最も低エネルギーであった。

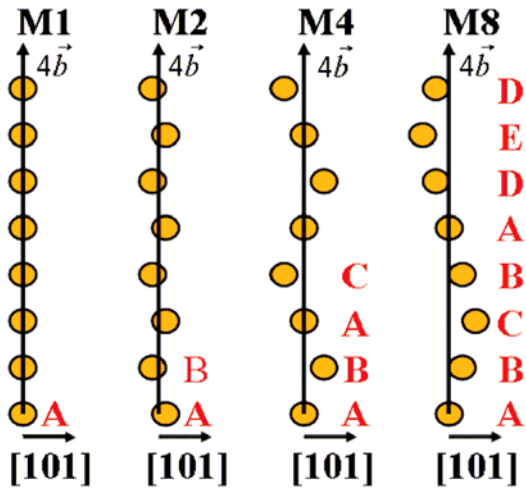


図3 : b 軸に沿っての変調周期。M4 が最も低エネルギーであった。

図5 に X 線パターンの比較を与えておく。X 線パターンも理論の最終構造 M4 が図のように最も良く一致している。

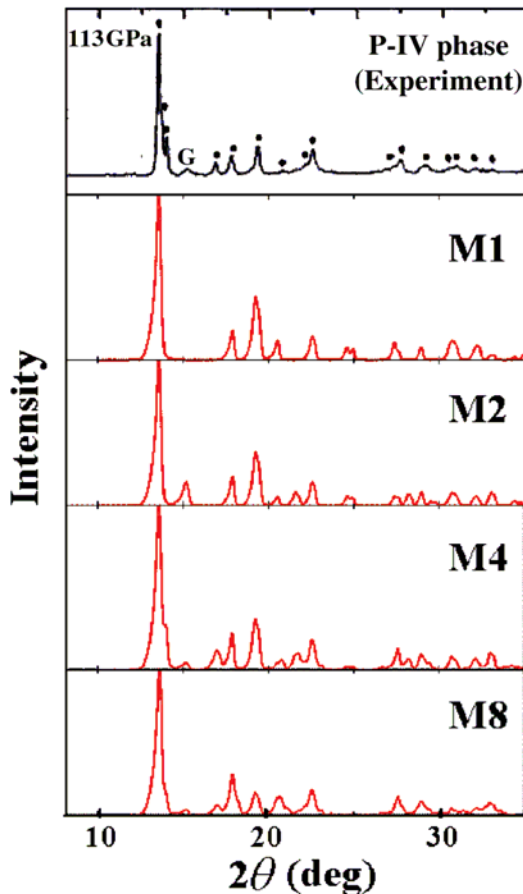


図5 : X 線パターンの実験との比較
M4 が良い一致を示している。

(2) カルシウムの IV 相、V 相の構造
カルシウムは圧力下で超伝導転移温度が急激に上昇し、約 25 K にまで達することが最近の実験で観測された。これは以前リチウムが元素単体の中で最高の圧力誘起超伝導転移温度を記録していたが、カルシウムはこれを超えて最高の転移温度の記録となった。ところが X 線粉末パターンのデータが阪大極限センターチームによって発表されていたが、構造同定が出来ていなかった。われわれはカルシウムに対してもメタダイナミクス法を用いて構造決定を試みた。手法はリンの場合と同様である。カルシウムに対しても約 9 カ月後に実験グループにより我々の見つけた構造が正しいことが報告された。図6, 図7に決定した Ca-V 相の構造と X 線パターン比較、図8、図9に Ca-IV 相のものを与える。

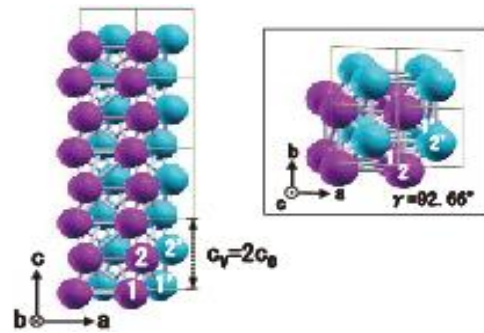


図6 : Ca-V 相の構造

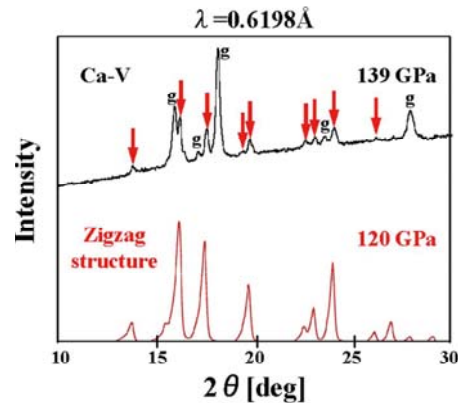


図7 : Ca-V の X 線パターンの比較
上が実験、下が理論的に決定した構造のもの。

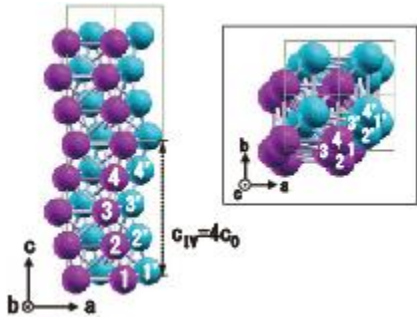


図 8 : Ca-IV 相の構造

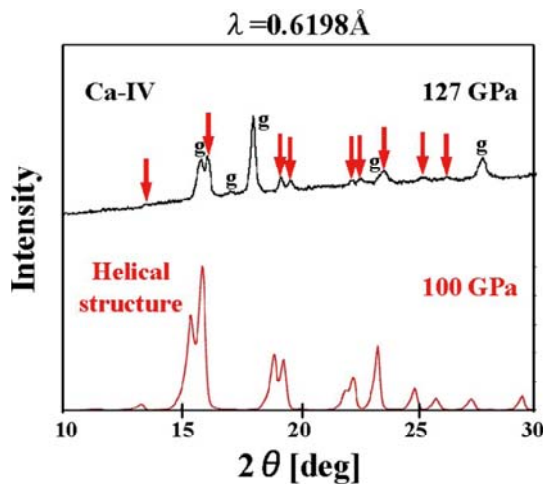


図 9 : Ca-IV 相の X 線パターンの比較
上が実験、下が理論的に決定
した構造のもの。

これら (1) リン、(2) カルシウム の例のように、
 高压相転移における未知構造の発見同定に、
 メタダイナミクス法が有効に働き、構造決定
 に成功したことは、第一原理計算に基づくメ
 タダイナミクス法が広く構造探索において
 有効であり、かつ強力な手法であることを示
 しており、この手法が広く未知構造探索に使
 える事がわかった。

II: 圧力誘起超伝導の超伝導転移温度の評価

単体元素の圧力誘起超伝導の転移温度とそ
 の圧力依存性を理論的に調べることにより、
 超伝導メカニズムの解明と高い転移温度を
 持つ物質探索の指針をえることを目指した。
 第一原理計算の手法を用いて超伝導転移温
 度が理論的に評価可能なメカニズムは現在
 フォノン起源の超伝導であるため、圧力誘起
 超伝導の起源をフォノンであるとして転移

温度を評価した。
 ヨー素、リチウム、テルリウムにおいては転
 移温度がフォノン起源でよく評価できるこ
 とがわかり、かつこれらの元素における転移
 温度の圧力依存性がフォノンモードの不安
 定化と密接に関係していることもわかった。
 またカルシウムにおいても我々が決定した
 構造に基づいて超伝導転移温度を計算する
 と非常に一致を示すことがわかった。カル
 シウムについては論文を現在準備中であ
 る。これらの研究を通してフォノン起源の超
 伝導に関しては現在の第一原理計算でかなり
 正確な転移温度の予測が可能であること
 がわかった。しかし中にはフォノン起源と考
 えられているにもかかわらず、第一原理計算
 による転移温度が実験と大きく異なるCaSi₂
 のような物質も存在することも本研究でわ
 かった。

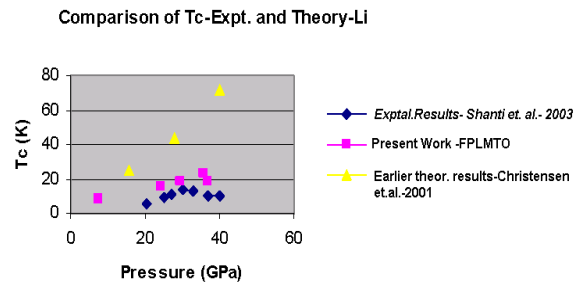


図 1 0 : Li の超伝導転移温度の圧力依存

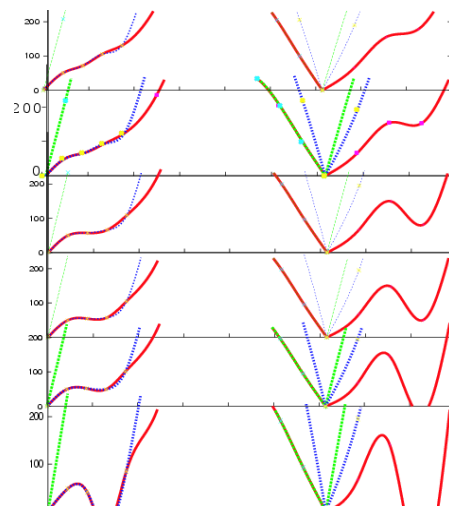


図 1 1 . Li の FCC 相でのフォノン不安定化
 下ほど高压で横波モードが下がる。

III. 酸素の高压相構造に

現在第一原理計算は実験的に得られた ε 相
 の構造を再現できていない。磁性との関連等

が議論されているが現在まだよくわかっていない。また分子解離圧についてもまだ結論がでていない。これらは今後も研究が必要

IV. 新物質探索と合成

CaN, SrNのような磁性元素を含まない新物質(自然界に存在しない物質)の物性と合成可能性を調べた。これらの物質は最低自由エネルギーではないが、何らかの方法で一度出来ればその構造は、準安定状態として存在可能であることが、フォノンおよび弾性定数を常圧から高圧まで調べてわかった。

図 1 1 : CaN のエンタルピー比較

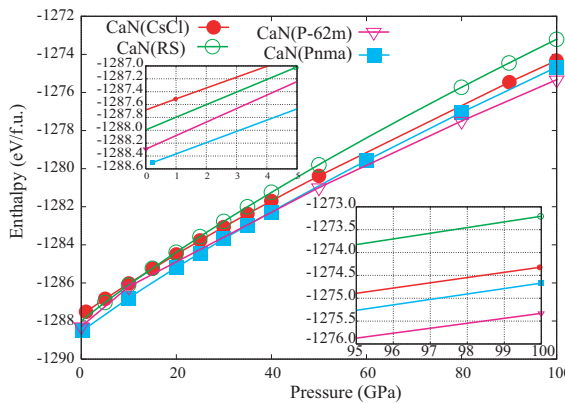
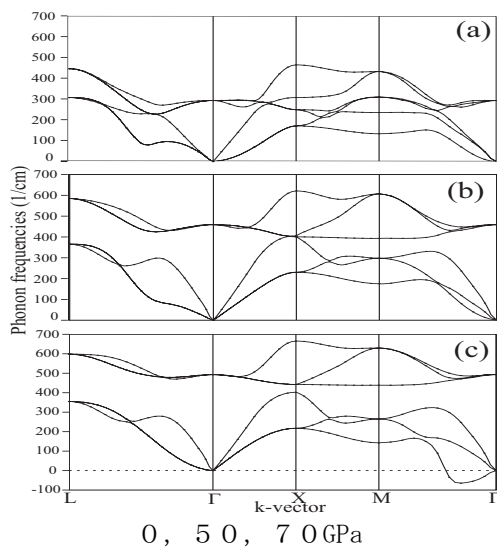


図 1 2 : CsCl 構造 CaN のフォノン。上から



5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 2 1 件)

- ① Theoretical study of the structure of calcium in phases IV and V via ab initio metadynamics simulation, T. Ishikawa, A. Ichikawa, H. Nagara, M. Geshi, K. Kusakabe, and N. Suzuki, Phys. Rev. B **77**(2008), 020101(R) (査読あり).
- ② Charge-Density Waves, Incommensurate Modulations, and Superconductivity in Phosphorus and Iodine, Takahiro Ishikawa, Hitose Nagara, Kiichiro Mukose, Koichi Kusakabe, Hiroshi Miyagi, and Naoshi Suzuki, High Pressure Research **28** (2008), 459 (査読あり).
- ③ Theoretical Evidences for Enhanced Superconducting Transition Temperature of CaSi₂ in a High-Pressure AlB₂ Phase Akitaka Nakanishi, Takahiro Ishikawa, Hitose Nagara, and Kouichi Kusakabe, J. Phys. Soc. Jpn. **77**(2008), 104712 (査読あり).
- ④ Synthetic ferromagnetic nitrides: First-Principles calculations of CaN and SrN, Masaaki Geshi, Koichi Kusakabe, Hitose Nagara, and Naoshi Suzuki, Phys.Rev. B **76**(2007), 054433 (査読あり).
- ⑤ Half-metallic p-electron ferromagnetism in Ca and Sr pnictides, M. Geshi, K. Kusakabe, H. Nagara, and N. Suzuki, J. Phys. Soc. Japan, **76**(2007),074717 (査読あり).
- ⑥ Ab-initio Calculations for High Pressure Phases of Ar(H₂)₂, Naoki Matsumoto and Hitose Nagara, J. Phys. :Condens. Matter, **19**(2007), 365237 (査読あり).
- ⑦ Oxygen at High Pressures : Theoretical Approach to Monoatomic Phases, T. Oda, K. Sugimori, H. Nagao, I. Hamada, S. Kagayama, M. Geshi, H. Nagara, K. Kusakabe, and N. Suzuki, J. Phys.: Condens. Matter, **29**(2007),

- 365211 (査読あり).
- ⑧ 新しい理論的手法により最近決定された超高压下の単体構造、長柄一誠、石河孝洋、固体物理, Vol. **42** (No. 12, 2007), pp. 19-29 (査読あり).
- ⑨ Determining the Structure of Phosphorus in Phase IV Takahiro Ishikawa, Hitose Nagara, Koichi Kusakabe, and Naoshi Suzuki, Phys. Rev. Lett. **96**(2006), 095502 (査読あり).
- ⑩ Ab-initio Calculation of Lattice Dynamics and Superconductivity in FCC Lithium and Iodine and BCC Tellurium. S.Uma MAHESUWARI, H. Nagara, K. Kusakabe, and N. Suzuki: J. Phys. Soc. Japan **74**(2005), 3227 (査読あり)
- ⑪ 「ノンコリニア磁性の第一原理分子動力学と液体酸素のシミュレーション」. 小田竜樹, 日本物理学会誌, 第**60**巻(第1号2005), 35 (査読あり).

[学会発表] (計 14 件)

- ① リン、ハロゲン、カルコゲン高压固体における変調構造、電荷密度波と超伝導、長柄一誠、石河孝洋、草部浩一、鈴木直 (日本物理学会 2009年3月27日立教大)
- ② CsCl構造CaNの構造安定性、下司雅章、長柄一誠 (日本物理学会 2009年3月27日立教大)
- ③ 高压縮カルシウムの格子ダイナミクスと超伝導、石河孝洋、長柄一誠、草部浩一、鈴木直 (日本物理学会 2009年3月27日立教大)
- ④ 高温超伝導を示すカルシウムIV相V相におけるフォノンモードの解析、石河孝洋、長柄一誠、草部浩一、鈴木直 (日本高压学会 2008年11月12日姫路)
- ⑤ 高压下で出現する単体の複雑構造とその原因、長柄一誠、石河孝洋、鈴木直 (日本高压学会 2008年11月12日姫路)
- ⑥ 第一原理計算による高压構造探索、石河孝洋、長柄一誠、草部浩一、鈴木直 (日本高压学会 2007年11月20日倉吉)
- ⑦ 第一原理計算によるカルシウムの構造相転移と超伝導 (日本高压学会 2007年11月20日倉吉)

- ⑧ 第一原理分子同力学法と格子振動計算による高压縮水素の構造探索、石河孝洋、長柄一誠、草部浩一、鈴木直 (日本高压学会 2006年11月29日室蘭)
- ⑨ 高压固体酸素の構造に関する理論的研究、小田竜樹 (日本物理学会 2006年9月23日千葉大)

[産業財産権]

○出願状況 (計 1 件)

名称: 磁性を有するアルカリ土類金属窒化物とその製造方法

発明者: 下司雅章、草部浩一、長柄一誠、鈴木直

権利者: 大阪大学

種類: 特許

番号: 特願 2006-115018

出願年月日: 平成 18 年 4 月 18 日

国内外の別: 国内

○取得状況 (計 0 件)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

長柄一誠 (NAGARA HITOSE)
大阪大学・大学院基礎工学研究科・助教
研究者番号: 10135676

(2) 研究分担者

下司雅章 (GESHI MASAOKI)
大阪大学・ナノサイエンス・ナノテクノロジー研究推進機構・特任助教
研究者番号: 70397660

研究分担者

小田竜樹 (ODA TATSUKI)
金沢大学・自然科学研究科・准教授
研究者番号: 30272941

(3) 連携研究者

長尾秀実 (NAGAO HIDEKI)
金沢大学・自然科学研究科・教授
研究者番号: 30291892