

平成 21 年 6 月 22 日現在

研究種目：若手研究 (B)

研究期間：2006 ~ 2008

課題番号：18740266

研究課題名 (和文) 第一原理分子動力学計算による非秩序相の多形の研究

研究課題名 (英文) First-principles molecular-dynamics study of polymorphism
in liquids and glasses

研究代表者

森下 徹也 (MORISHITA TETSUYA)

独立行政法人産業技術総合研究所・計算科学研究部門・研究員

研究者番号：10392672

研究成果の概要：アモルファスや液体状態のシリコンが、温度や圧力に対してどのように変化するかを、コンピュータシミュレーションにより解明した。液体シリコンに関しては、(1) 融点から 500 度近く過冷却すると水と同様な密度極大が生じること、及び (2) そのような過冷却下では、液体構造に著しい不均一性が現れることを初めて明らかにした。またアモルファスシリコンに関しては、(3) 通常のアモルファスシリコンを加圧して得られる高密度アモルファスシリコンが金属的であることを示した。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
年度	500,000	0	500,000
年度	500,000	0	500,000
年度	500,000	150,000	650,000
総計	1500,000	150,000	1650,000

研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：物理学 (分科)、生物物理・化学物理 (細目)

キーワード：ポリアモルフィズム、過冷却液体、アモルファス、Si、分子動力学、第一原理

1. 研究開始当初の背景

同一の化学組成を持つ物質が複数の異なる結晶構造をとる現象は、ポリモルフィズム (結晶の多形) としてよく知られている。しかしながら、複数のアモルファス相や液体相が実現される現象—ポリアモルフィズム—は結晶相と比べてあまり研究されていない。ポリアモルフィズムは、温度や圧力などの環境変化によって、ある液相 (アモルファス相) が性質の異なる別の液相 (ア

モルファス相) へ一次相転移する現象と捉えることもできる (ポリアモルフィックな転移)。このような現象が最初に観測されたアモルファス物質は、水 (氷) である。77K の非常に低い温度で結晶氷 (I_h 相) を 1 GPa まで加圧すると、高密度な新しいアモルファス相 (HDA: high-density amorphous) へ一次相転移することが 20 年以上前に観測された。さらにこの HDA 相は減圧し昇温する

ことで、低密度なアモルファス相 (LDA: low-density amorphous) へ転移することも明らかになっている。アモルファスシリコンでも同様な現象が最近観測されており、私の分子動力学 (MD) 計算により、SiのHDA相の構造が予測されている。一方液体では、リンの低密度な液相 (LDL: low-density liquid) を加圧すると、高密度な別の液相 (HDL: high-density liquid) へ一次相転移することが明らかになっている。液体でのポリアモルフィックな転移は液-液相転移ともいうが、最近では triphenyl phosphite などの化合物液体でも観測されている。計算機シミュレーションによるポリアモルフィズムの理解も積極的に試みられており、先に述べたMD計算を中心に、炭素、シリコン、シリカ、水などの物質が調べられている。

2. 研究の目的

本研究では、電子状態を考慮したMD (第一原理MD) 計算により、液-液相転移などのポリアモルフィズムに関連する現象のメカニズムを、原子レベルから明らかにすることを目的とする。MD計算は固体や液体を構成する原子をあらわに扱い、各原子の時間発展を再現することで、系の巨視的な振舞いを再現する。アモルファスや液体の構造を原子レベルで直接解析することができるため、実験からは得られない微視的な情報を得ることができる。ポリアモルフィズムの研究では、原子レベルの局所的な構造の記述が重要と考えられている。さらに、局所構造の大きな変化がポリアモルフィックな転移を引き起こすと考えられることから、原子間相互作用、即ち電子状態の変化を正確に記述できる手法が望まれる。従って第一原理MD計算は、ポリアモル

フィズムの研究に非常に適していると考えられる。

3. 研究の方法

本研究では、圧力制御が可能な第一原理MD (定圧第一原理MD) を実行する。これは、圧力変化に伴うポリアモルフィックな転移が多く報告されていることと、密度 (体積) そのものが秩序変数となることが多く、体積変化が可能な圧力制御手法が望ましいからである。現状では、定圧第一原理MD計算は通常的第一原理MDの倍以上の計算負担となるため、あまり多くの計算はなされていない。5、6年前から我々は定圧第一原理MDを実行するようになったが、現在国内で定圧第一原理MDを実行できるのは2グループほど、国外でも数グループ程度である。実際、定圧第一原理MDをポリアモルフィズムのシミュレーションに適用したのは、我々が最初である。定圧第一原理MD計算は実行が大変であるものの、これまでに多くの重要な成果を挙げてきており、計算機の発達とともに今後より多くの物理現象への適用が望まれている。

4. 研究成果

(1) 過冷却液体 Si の密度・構造変化
過冷却下の液体 Si の振る舞いがこれまでに多くの実験で調べられている。しかしながら、実験における過冷却は融点下 300 K (~1400 K) が限界で実験精度もあまり高くない。こうしたことから、第一原理 MD により過冷却による液体 Si の密度変化と構造変化を調べた。MD では周期境界条件を採用しているため、比較的低い温度 (~1000 K) まで過冷却が可能である。図 1 に温度に伴う密度変化を示す。1200 K までは冷却により密度が増大しているが、さらに冷却すると密度が減少し始め密度極大が確認できる。水が 4°C で密度極大を持

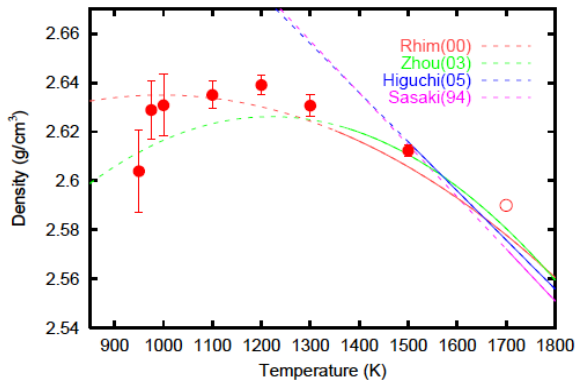


図 1：密度の温度変化. ●が計算結果で直線及び破線は実験結果(破線はフィッティングに用いた関数による外挿値).

つことはよく知られているが、液体 Si の密度極大は実験では観測されていない。我々の計算は、500 K ほど融点から過冷却できれば実験で密度極大が観測できることを予測している。報告されているこれまでの実験結果と比較すると、Rhim らと Zhou らの実験データをそれぞれフィッティングした 2 次曲線の外挿値が、我々の計算とよく一致している。一方、1 次関数ではこのような広い過冷却領域の密度変化を記述するのは難しいことがわかる。図 2 には動径分布関数 $g(r)$ と構造因子 $S(Q)$ の温度変化を示す。過冷却が深くなるにつれ、 $g(r)$ の第 1 ピークは鋭くなり第 2 ピークが成長しているのが確認できる。特に 1100 K で顕著である。 $g(r)$ の変化は $S(Q)$ にも反映されている。最初のピークとその高 Q 側の肩が、冷却と共に 2 つのピークに成長している。実験が可能な温度領域で Higuchi らの $S(Q)$ と比較しているが、我々の計算結果との一致は非常に良い。 $g(r)$ と $S(Q)$ の変化は、局所的に四面体構造が回復することによると思われる。Si の結晶相は四面体構造のダイヤモンド型構造をとるが、液体状態ではその特徴的な四面体構造は大きく崩れ、配位数が 6~7 の液体構造を形成している。しかしながら冷却と共に四面体構造が部分的に回復していると考えると、我々の計算で得られた構

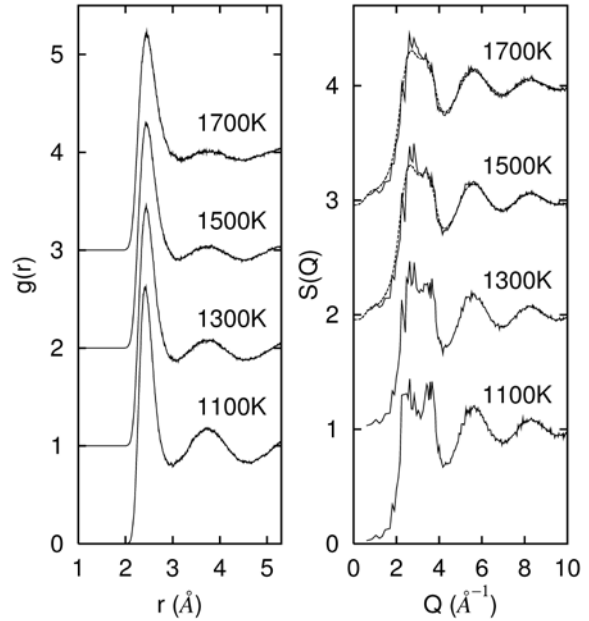


図 2：動径分布関数(左)と構造因子(右)の温度変化. 1500 K と 1700 K の構造因子の破線は実験結果.

造変化がうまく説明がつく。実際、四面体性の度合いを示す秩序変数を計算した結果、冷却と共に四面体性が増加していることがわかった。

(2) 過冷却液体 Si の不均一性

液-液相転移が期待される過冷却状態 (~1000K) において、液体構造とダイナミクスの不均一性を見出した。密度や局所構造の大きな揺らぎが観測され、局所的な液体構造とダイナミクスの強い相関関係が明らかになった。図 3 に、各原子の tetrahedrality (4 配位構造の正四面体性) を表す秩序変数 q_t と短時間の変位、 $\delta r = |r_i(t+d) - r_i(t)|$ の相関を示す。等高線プロットは各原子が dt の間に、同時にある q_t と δr をとる確率に比例する。 q_t は dt の間の平均値とし、 dt はノンガウシアンパラメータが最大となる 0.36 ps とした。明らかに、高い q_t をとる原子は δr が低い傾向にある。即ち、4 つの近接原子が正四面体構造に近い配置をとる場合、中心原子の拡散は抑えられる傾向にある。これ

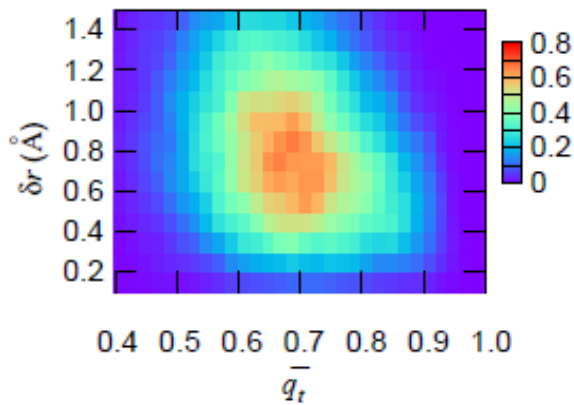


図3: 秩序変数 q_t と短時間変位 δr との相関.

は、正四面体構造では共有結合性が強まるためと考えられる。しかしながら、各原子の q_t 値は時間に対し大きく揺らいでおり（時間に関する不均一性）、決して結晶的な構造が部分的に保持されているわけではない。

図4に、高い q_t (> 0.8) 及び低い q_t (< 0.5) の原子同士の平均的な構造の相関（対相関関数 $g(r)$: $g_h(r)$ と $g_l(r)$ ）を示す。 $g_h(r)$ の第1ピークは 2.5\AA より短い距離に位置し、強い共有結合の存在が示唆される。第2ピークも $\sim 3.7\text{\AA}$ に確認でき、結晶やアモルファス Si に特徴的なネットワーク構造が、部分的に形成されている（ただしそのような構造が長時間同じ原子によって保持されているわけではない）。一方、 $g_l(r)$ の第1ピークはややブロードで、原子間結合が比較的弱いことがわかる。第2ピークも明確ではなく、第2近接殻以降の構造の相関はほとんどないといえる。以上より、1000K 近傍での液体 Si では、時間及び空間に関して構造が極めて不均一であり、それが各原子の拡散（の初期過程）に大きな影響を及ぼしていることがわかった。

(3) 高密度アモルファス Si の物性

これまでに我々が予測した Si の新しいアモルファス相—高密度アモルファス相（HDA）—は、通常のアモルファス Si（LDA）を加圧することで形成されるが、実験でもこの形成は

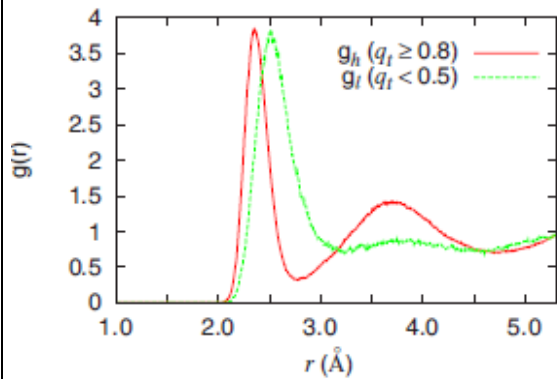


図4: 対相関関数: $g_h(r)$ と $g_l(r)$.

確認されている。本研究では、HDA Si の電子状態と動的性質について明らかにし、さらに高圧下の液体 Si との関連を議論した。

図5にLDA Si とHDA Siの電子状態密度(EDOS)を比較する。LDA Si は半導体であることが良く知られており、確かにフェルミエネルギー近傍にギャップが存在することがわかる。一方、HDA Si はギャップが埋まっており、金属的であることが確認できる。実験で観測されたLDA-HDA転移においても、電気抵抗率の大きな減少が観測されており、SiにおけるLDA-HDA転移は半導体—金属転移を伴うと考えられる。さらに局所的なEDOSの計算から、LDA SiではSi原子間のボンド長が伝導バンドのtailと関連すること、またHDA Siでは局所構造の四面体性がDOSの形状に大きく影響を与えることなども明らかになった。

さらに振動スペクトルをLDA Si、HDA Si、

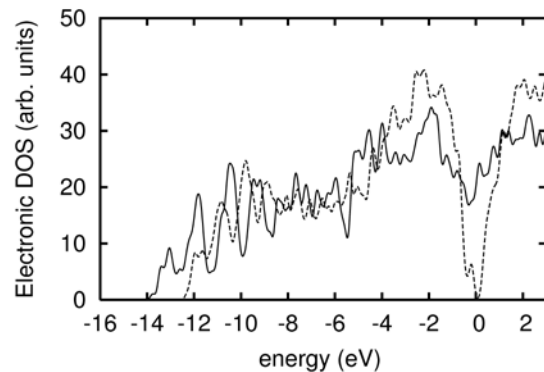


図5: 電子状態密度 (EDOS) . 直線はHDA, 破線はLDA. フェルミエネルギーは 0 eV .

及び液体Siに対して計算した。LDA Siでは四面体ネットワーク構造に特徴的な振動スペクトルが得られ、結晶Siとの類似性が確認できた。一方、HDA Siではネットワーク構造がかなり弱くなっているため、LDA Siで見られた特徴的なピークはややブロードになっていた。液体SiのスペクトルはHDA Siのスペクトルをさらにブロードにしたような形状を示した。基本的にHDA Siと液体Siは構造、電子状態、及び振動状態に関して似た振る舞いを示すため、HDA相は液体相を急冷して得られるガラス状態と考えられる。

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 8件)

T. Loerting, V. V. Brazhkin, and T. Morishita, “Multiple amorphous-amorphous transitions”, *Advances in Chemical Physics* (in press) 査読有.

T. Morishita, “Structural, electronic, and vibrational properties of high-density amorphous silicon: A first-principles molecular dynamics study”, *Journal of Chemical Physics* vol.130, 194709 (2009) 査読有.

T. Morishita, “Structural and dynamical heterogeneity in deeply supercooled liquid silicon”, *Physical Review E* vol. 77, 020501(R) (2008) 査読有.

T. Morishita, K. Nishio, and M. Mikami, “Formation of single- and double-layer silicon in slit pores”, *Physical Review B* vol. 77, 081401(R) (2008) 査読有.

T. Morishita, “Structural heterogeneity and non-exponential relaxation in supercooled liquid silicon”, *AIP Conference Proceedings* vol. 982, 804 (2008) 査読有.

T. Morishita and M. Mikami, “Enhanced sampling via strong coupling to a heat bath: Relationship between Tsallis and multicanonical algorithms”, *Journal of*

Chemical Physics vol. 127, 034104 (2007) 査読有.

T. Morishita, “Isothermal-isobaric first principles molecular dynamics: application to polymorphism in liquids and amorphous materials”, *Molecular Simulation* vol. 33, 5 (2007) 査読有.

T. Morishita, “How does tetrahedral structure grow in liquid silicon upon supercooling?”, *Physical Review Letters* vol. 97, 165502 (2006) 査読有.

[学会発表] (計 11件)

森下徹也「第一原理分子動力学法を用いたポリアモルフィズムの研究」日本物理学会第64回年次大会、2009年03月29日、立教学院池袋キャンパス

森下徹也「アモルファスシリコンの半導体-金属転移」日本物理学会秋季大会、2008年09月23日、岩手大学

Tetsuya Morishita, Structural and dynamical heterogeneity in supercooled liquid silicon”, *International Conference UCGP2008*, 2008/11/26, Kyoto, Japan

Tetsuya Morishita, “First-Principles Molecular-Dynamics Investigation of Polymorphism in Liquids and Amorphous Materials”, *MSSMBS 2008 International Workshop*, 2008/09/11, Moscow, Russia

森下徹也, 西尾憲吾, 三上益弘「スリット状細孔におけるナノシートSiの形成シミュレーション」第63回日本物理学会年次大会、2008年03月23日、近畿大学

Tetsuya Morishita, “Structure and dynamics of supercooled liquid silicon under pressure: A first-principles molecular-dynamics study”, 2008 APS Annual Meeting, 2008/03/11, New Orleans, U. S. A.

森下徹也「過冷却液体Siの構造及びダイナミクスの不均一性」第21回分子シミュレーション討論会、2007年11月26日、金沢歌劇座

Tetsuya Morishita, “Structural heterogeneity and non-exponential relaxation in supercooled liquid silicon”, *The 5th International Workshop on Complex Systems*, 2007/09/27, Sendai, Japan

森下徹也「過冷却液体シリコンにおける構造及びダイナミクスの不均一性 II」第 62 回日本物理学会年次大会、2007 年 09 月 24 日、北海道大学

森下徹也「過冷却液体シリコンの構造及びダイナミクスの非一様性」日本物理学会春季大会、2007 年 03 月 20 日、鹿児島大学

森下徹也「過冷却液体シリコンにおける四面体構造の回復」日本物理学会秋季大会、2006 年 09 月 25 日、千葉大学

6. 研究組織

(1) 研究代表者

森下 徹也 (MORISHITA TETSUYA)
産業技術総合研究所・計算科学研究部門・
研究員
研究者番号：10392672