

令和 6 年 6 月 17 日現在

機関番号：35403

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2021～2023

課題番号：21K03705

研究課題名（和文）高圧下における鉄-軽元素混合液体の結合状態と不混和に関する第一原理分子動力学計算

研究課題名（英文）Bonding Properties and Immiscibility of Liquid Fe-Light-Element Mixtures under High Pressures: ab initio Molecular Dynamics Simulations

研究代表者

大村 訓史 (Ohmura, Satoshi)

広島工業大学・工学部・准教授

研究者番号：90729352

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,100,000円

研究成果の概要（和文）：H,C,O,Si,Sのうち、2種類の軽元素が含まれる液体鉄混合系に対して、第一原理分子動力学法を用いて、高圧下における構造的性質と結合状態などの電子的性質を明らかにした。高温高圧環境下においても、軽元素の種類によって、軽元素同士間に共有結合的な相互作用が存在することが明らかとなった。特にSiとOの結合は構造的性質に加えて、Siの電荷にも影響し、Oと結合したSiの電荷は正寄りになることが分かった。さらにSiとOの空間分布を見ると、Siに比べてOの存在領域に偏りがあることが解明された。また機械学習を用いて比較的大規模なシミュレーションを行い、大きな系においてもOの分布の偏りを確認できた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では、原子間の化学結合という観点から液体鉄-軽元素混合系の電子的、構造的性質を明らかにした。この結果は、軽元素同士の相互作用によって電荷の揺らぎが生まれ、原子の存在分布にも偏りが生じることを示唆しており、地球外核の混和・不混和問題に重要な知見を与えるものである。また液体のような乱れた系、かつ組成が非常に偏った系においても機械学習を用いることで計算の大規模化ができる可能性を示している。

研究成果の概要（英文）：The structural and bonding properties of liquid iron-light-element ternary systems such as Fe-H-O, Fe-C-O, Fe-Si-O, and Fe-S-O under high pressure are studied by ab initio molecular dynamics simulations. For the interactions between light elements, Si-O show covalent-like interactions even under high-pressure condition. The Si-O covalent bond causes a shift in the ionic charge of Si to more positive. The shift of atomic charge due to the Si-O covalent bond is possibly related to the gathering of oxygen atoms with negative charges around Si, leading to the separation of Fe-Si-O and Fe-Si domains in liquid Fe-Si-O. Atomic configurations in our simulation also seem to be suggestive of the phase separation though the actual immiscibility region might exist at some lower temperatures. In addition, we created a stable machine-learning interatomic potential and succeeded in performing relatively large-scale MD simulation.

研究分野：理論物性物理学

キーワード：地球外核 不混和 液体鉄混合系 第一原理分子動力学法 結合状態 機械学習型ポテンシャル

## 様式 C-19、F-19-1 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

地球内部の構造、進化過程を知るためには、地球の核の冷却スピードを見積もる必要がある。そのため、これまで地球内核・外核を主に構成している鉄や鉄-軽元素混合系の高圧下における熱伝導度・電気伝導度が調べられてきた。しかし、軽元素の影響に関しては冷却スピードのほかに未解明な問題が存在している。以前から、ケイ素と酸素が液体鉄に同時に含まれた場合、ケイ素と酸素が液体鉄に溶けない（不混和）の可能性が示唆されている。これらを実証するため、高圧下の鉄-ケイ素-酸素混合系に対し、2つの研究グループによる別々の研究がなされ、一方は不混和性が生じる可能性を示唆し、他方は不混和が起こらないという異なった結果を報告している。これら2つの研究はどちらも小さな系の静的構造と、原子拡散の二つの物理量によって主な議論がされている。そのため、この混和性の問題を解決するためには、先行研究とは異なる視点からのアプローチが必要とされている。

### 2. 研究の目的

本研究は、複数種の軽元素が同時に含まれた鉄混合系の軽元素同士の結合状態を詳細に調べることによって、地球外核環境下における混和性を予測することを目的とする。加えて、機械学習型ポテンシャルを用いた大規模シミュレーションを実行し、予測の裏付けを行う。

### 3. 研究の方法

高圧下における軽元素を含む液体鉄混合系を調べるために、第一原理分子動力学法に基づく計算機シミュレーションを行う。結合状態の評価にはMullikenのポピュレーション解析を用いる。また、第一原理分子動力学シミュレーションから得られるデータを学習データとした機械学習型ポテンシャルを作成することで第一原理分子動力学の精度を保ちつつ、2種類以上の軽元素を含む液体鉄混合系の大規模シミュレーションを実行する。

### 4. 研究成果

#### (1) 酸素を含む液体鉄-軽元素混合系（3元系）の高圧下における構造的性質

これまでの液体鉄-軽元素（2元系）の第一原理分子動力学シミュレーションから、140 GPa 5000 K という高温高圧環境下の液体状態においても、液体鉄に軽元素（H, C, O, Si, S）が含まれた場合、軽元素の入るサイトが置換型と侵入型 2種類のサイトに分類することができることが明らかとなっている。本研究では、液体鉄-酸素-軽元素混合系（3元系）の第一原理分子動力学シミュレーションを実行し、140 GPa, 5000 Kにおける構造的性質を詳しく調べた。図1には、計算から得られた140 GPa, 5000 Kの液体鉄-酸素-軽元素混合系（3元系）の動径分布関数を示す。その結果、3元系においても、2元系のサイトの分類は維持されていることが分かった。また、軽元素と酸素の相互作用に着目すると、ケイ素と酸素間に比較的強い相互作用が存在するが明らかとなった。このことは、高温高圧環境下においても、SiとOの間に強い原子間結合が存在していることを示唆している。

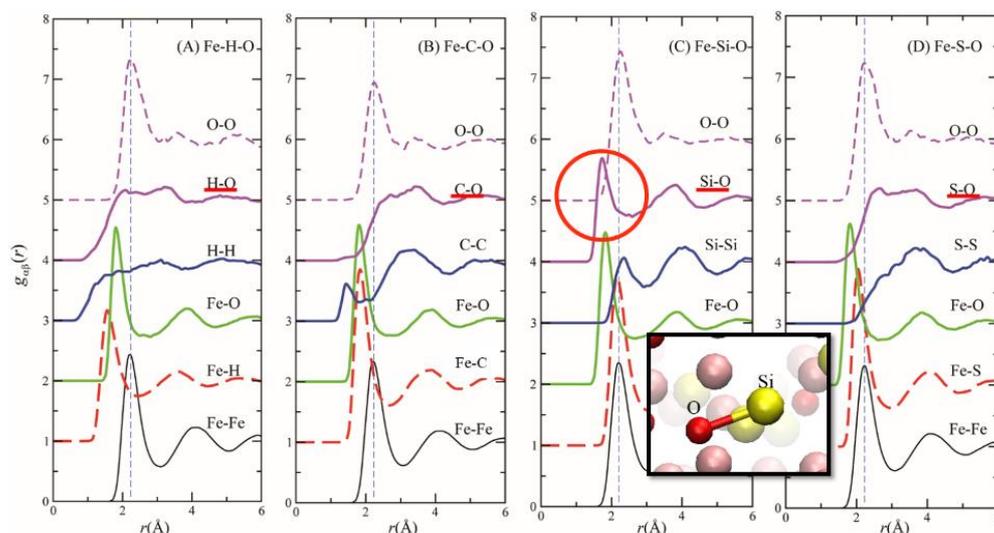


図1. 第一原理分子動力学法から得られた高圧下における液体-酸素-軽元素系の動径分布関数

## (2) 液体 Fe-Si-O (3 元系) の高圧下における結合状態

(1) の結合状態をより詳しく調べるために、Mulliken ポピュレーション解析を行い、bond overlap population (BOP) を求めた。その結果、Si-Si、Si-O の間には共有結合的な相互作用が存在していることが明らかとなった。また、BOP の時間発展 (図 2) から、結合の lifetime を見積もり、Si-Si はおよそ 1 ps、Si-O は 0.15 ps 程度の lifetime を持つことが明らかとなった。電荷についても詳しく調べ、その結果、Si-O 結合が Si の電荷に影響を与えていることが明らかとなった。具体的には、酸素と結合している Si と結合していない Si は電荷に違いがあり、酸素と結合した Si の電荷はよりプラス側に分布することが分かった。このことは、Si が酸素と結合しプラス寄りの電荷を持つことで、負の電荷を持つ酸素を近くに引き付ける傾向があることを示唆している。つまり、酸素の分布に偏り、すなわち不混和性と関係している可能性を示している。

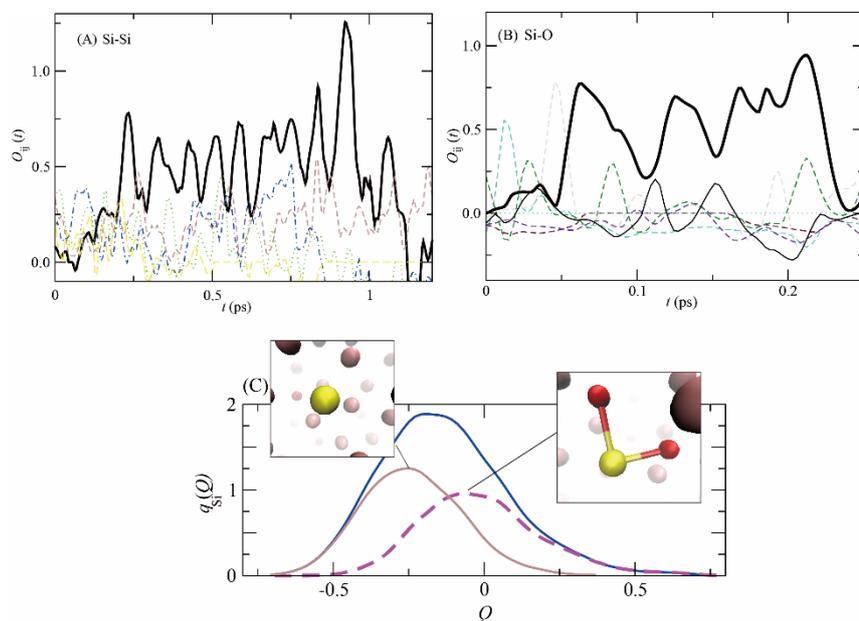


図 2. (A) Si-Si 原子間の bond overlap population (BOP) の時間発展、(B) Si-O 原子間の BOP の時間発展、(C) Si の電荷分布。青線はすべての Si 原子の分布、灰色の線は O に結合していない Si の電荷分布、紫の点線は O に結合している Si の電荷分布を示している。

(1), (2) の結果を雑誌論文①にて発表している。

## (3) 機械学習型原子間ポテンシャルを用いた液体 Fe-Si-O の不混和性に関する考察

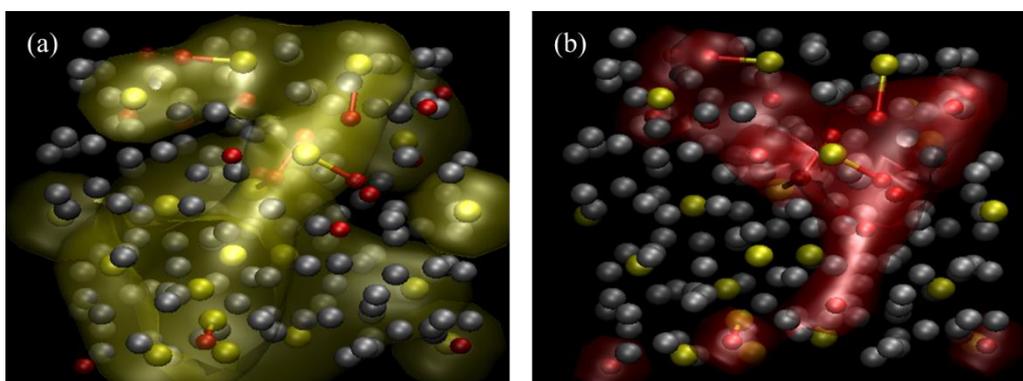


図 3. 第一原理分子動力学シミュレーションで見られた Si (a) と O (b) の空間分布。黄色の領域が Si が分布している領域、赤色の領域が O が分布している領域を示す。

図 3 は第一原理分子動力学シミュレーションで見られた Si の空間分布と O の空間分布を示したものである。このことから、予想された Si の分布に比べ、O の分布が偏っていることが分

かる。これは、液体 Fe-Si-O が液体 Fe-Si と液体 Fe-Si-O に分離する可能性を示唆している。このことをより大きな系で確認するため、機械学習を用いて人工ニューラルネットワーク (ANN) 型の原子間ポテンシャルを用いた分子動力学シミュレーションを行った。ANN ポテンシャルの構築には aenet パッケージを用いた。学習に用いる教師データは第一原理分子動力学シミュレーションで得られた 2000 step 分の原子配置、およびポテンシャルエネルギー・圧力・原子に作用する力のデータを用いた。得られた ANN ポテンシャルを用いて、200000 原子のシミュレーションを 12 ps 分を行った。その結果、酸素が偏って分布する傾向は見られたが、完全な相分離を見ることはできなかった。これはシミュレーションの空間スケールを大きくしたとしても、計算時間が数 10 ps 程度では不混和の議論が難しく、不混和性を議論するためには、時間スケールの拡張も必要であることが明らかとなった。この結果を国際会議 (学会発表①) にて発表している。

#### (4) その他

液体メタンの超高压下における結合状態、液体タンタルの負圧における構造、水和鉱物の 1 種である 11 Å トバモライトの引張・圧縮応力下における局所力学特性に関する研究等も行い、成果を国際学会等で発表し、学術論文として公表した。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4件（うち査読付論文 4件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 Ohmura Satoshi, Shimojo Fuyuki, Tsuchiya Taku	4. 巻 10
2. 論文標題 Ab Initio Molecular Dynamics Study of Structural and Bonding Properties of Liquid Fe-Light-Element-O Systems Under High Pressure	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Frontiers in Earth Science	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.3389/feart.2022.873088	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -
1. 著者名 Katagiri K., Ozaki N., Ohmura S., Albertazzi B., Hironaka Y., Inubushi Y., Ishida K., Koenig M., Miyanishi K., Nakamura H., Nishikino M., Okuchi T., Sato T., Seto Y., Shigemori K., Sueda K., Tange Y., Togashi T., Umeda Y., Yabashi M., Yabuuchi T., Kodama R.	4. 巻 126
2. 論文標題 Liquid Structure of Tantalum under Internal Negative Pressure	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Physical Review Letters	6. 最初と最後の頁 175503
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1103/PhysRevLett.126.175503	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 KANEMASU Ikumi, OHMURA Satoshi, TAKEDA Nobufumi	4. 巻 77
2. 論文標題 MOLECULAR DYNAMICS STUDY OF LOCAL MECHANICAL PROPERTIES OF AMORPHOUS AND CRYSTALLINE 11? TOBERMORITE	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 Cement Science and Concrete Technology	6. 最初と最後の頁 9~16
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.14250/cement.77.9	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -
1. 著者名 Murayama D., Ohmura S., Kodama R., Ozaki N.	4. 巻 134
2. 論文標題 Chemical bonding properties of liquid methane under high-density conditions	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Journal of Applied Physics	6. 最初と最後の頁 95902
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1063/5.0156913	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

[学会発表] 計13件(うち招待講演 2件/うち国際学会 4件)

1. 発表者名 Satoshi Ohmura
2. 発表標題 Properties of liquid Fe-O-Light-Element ternary systems under high pressure : molecular dynamics simulations
3. 学会等名 INTERNATIONAL CONFERENCE ON HIGH ENERGY DENSITY SCIENCES 2022 (HEDS2022) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Satoshi Ohmura
2. 発表標題 Bonding and structure of liquid iron-light-element-oxygen ternary alloys under high pressure: molecular dynamics simulations
3. 学会等名 The 18th International Conference on Liquid and Amorphous Metals (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Satoshi Ohmura
2. 発表標題 Pressure-induced structural change of liquid sulfur from polymeric liquid to simple liquid
3. 学会等名 日本地球惑星科学連合2022年大会(JpGU 2022)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 大村訓史
2. 発表標題 Properties of liquid Fe mixtures under high-pressure conditions
3. 学会等名 地球惑星科学連合大会 JpGU2021 (招待講演)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 大村訓史
2. 発表標題 第一原理分子動力学計算で探る極限超高压下の物質構造
3. 学会等名 ワークショップ レーザー超高压力による新物質合成 (招待講演)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 大村訓史、下條冬樹
2. 発表標題 ケイ酸塩液体の超高压物性
3. 学会等名 日本物理学会2021年秋季大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 大村訓史、下條冬樹、土屋卓久
2. 発表標題 第一原理分子動力学法による液体鉄 軽元素混合系の 高压下における構造と結合状態 広
3. 学会等名 日本物理学会第77回年次大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 S. Ohmura, K. Shimamura, and F. Shimojo
2. 発表標題 Molecular dynamics study of Fe-Light-Element mixtures under high pressure using DFT and neural network interatomic potential
3. 学会等名 Conference on Computational Physics 2023 (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 I. Kanemasu and S. Ohmura
2. 発表標題 Molecular dynamics study of uniaxial tensile and compressive behavior of crystalline and amorphous tobermorite
3. 学会等名 Conference on Computational Physics 2023 (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Ikuchi Funahashi, Ryo Kobayashi, Satoshi Ohmura, Kenji Kawai
2. 発表標題 Molecular Dynamic Simulations of Elastic Wave Interaction with Microcracks in $\alpha$ -Quartz Crystal
3. 学会等名 Conference on Computational Physics 2023
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 金舩 育実、大村 訓史
2. 発表標題 分子動力学法によるケイ酸カルシウム水和物(トバモライト)の引張 縮シミュレーション
3. 学会等名 日本地球惑星科学連合2023年大会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 船橋 郁地、小林 亮、大村 訓史、河合 研志
2. 発表標題 分子動力学シミュレーションから導かれるマイクロクラックを含む 水晶の振動特性
3. 学会等名 日本地球惑星科学連合2023年大会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 土屋 旬、大村 訓史、河合 研志
2. 発表標題 ヘッドマウントディスプレイを用いた分子動力学シミュレーションの可視化の試み
3. 学会等名 日本地球惑星科学連合2023年大会
4. 発表年 2023年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究協力者	金舩 育実  (KANEMASU Ikumi)		

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------