

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 7 日現在

機関番号：35403

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2015～2016

課題番号：15K17722

研究課題名(和文) 超高压液体半導体の結合状態に関する第一原理的研究

研究課題名(英文) Ab initio molecular dynamics study of bonding nature of liquid semiconductors under ultrahigh pressure

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) 2,100,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、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用いて、超高压下における液体金属、液体半導体の性質を微視的な視点から明らかにした。典型的な液体金属であり、等方的な構造を持つ液体ナトリウムも数百GPaという超高压下では新しい異方的な構造を持つことが明らかとなった。また、半導体的な性質を示す液体ヒ素の中距離構造を局所構造の相関から説明することに成功した。高压下になると、その局所構造が壊れ、金属化が起こることも明らかとなった。さらに本研究によって得られた知見を地球科学的に重要なメルトの輸送特性解明に応用した。

研究成果の概要(英文)：Using ab initio molecular dynamics simulations, microscopic properties of liquid metals and semiconductors under ultrahigh pressure conditions have been investigated. It is found that a novel structure appears in liquid sodium at pressures of more than 100 GPa. We also clarified that network structures consisting mainly of As<sub>4</sub> units exist in liquid As at lower pressures and that the correlation between the As<sub>4</sub> units is the origin of an intermediate-range order. When pressure increases, the network structure disappears and metallization occurs. In addition, the knowledge acquired from this study was used for investigation of transport properties of melts which are important for earth science.

研究分野：計算物性物理学

キーワード：液体金属 液体半導体 第一原理分子動力学法 高压物性

### 1. 研究開始当初の背景

近年の衝撃圧縮実験などの次世代高圧実験技術の進展によって、今まで不可能であった超高圧実験が可能となり、それに伴い、今まで観測されなかった新しい物理現象が観測されるようになった。通常、よく知られているように液体半導体などのいわゆる“金属でない液体”は加圧に伴い金属化が起こり、構造は等方的になっていく。しかし、2011年の液体ナトリウムの衝撃圧縮実験において、理論的に示唆されていた加圧による液体金属から液体半導体への転移が確認され、液体において金属状態を加圧した先に半導体状態が存在するということが実験的にも確かめられた。このような実験に対して、理論的研究は、高圧下での構造、電子状態のエネルギーギャップや電気伝導度などのマクロな物理量に注目した議論に留まっていた。

さらに、よく知られているはずの加圧による液体半導体から液体金属への転移も、その詳細なメカニズムは解明されておらず、理論的研究が待たれる段階であった。

### 2. 研究の目的

上記で述べたように、高圧実験技術の進展によって新しい物理現象が報告されている今日、今まで未知であった超高圧状態に関して、理論的側面からの詳細な議論が必要であると考へた。さらに、これまで実験的によく知られている加圧による液体半導体から金属への転移に関して、その詳細は不明であり、解明されていない問題が多く残っている。そこで、本研究では、第一原理計算を駆使して、以下の2つの目的をもって研究を遂行した。

(1) 超高圧下における液体状態を原子間の結合状態、さらにそれに関連する液体中の局所構造というミクロな視点から明らかにする。

(2) 常圧で半導体的な性質を示す液体に関して、加圧による金属化の詳細なメカニズムを微視的な視点から明らかにする。

これらの研究から、加圧による液体の変化、すなわち、半導体から金属、さらにその先の状態への変化を理論的に解明する。

### 3. 研究の方法

液体のような乱れた系、かつ超高圧状態などの原子間相互作用が不明な系においては、経験的なポテンシャルを用いない第一原理分子動力学計算を行う必要がある。本研究では分子動力学法の各ステップで電子の基底状態を共役勾配法によって求める型の第一原理分子動力学法を用いた。この手法は経験的なパラメータを用いずに計算を行うので、外部条件によって原子間相互作用が変化する系を扱うのに極めて強力な手法である。さらに結合状態の解析には Mulliken のポピュレーション解析の方法を使い、定量的な評価を行った。

### 4. 研究成果

#### (1) 液体ナトリウムの超高圧構造

まず、液体ナトリウムの数百 GPa と超高圧下における構造を詳しく調べた。ナトリウムなどのアルカリ金属は価電子が s 軌道の一つだけであり、自由電子モデルによってその物性が説明されてきた。液体状態においても同様で、常圧ではシンプルな構造を持ち、典型的な液体金属的な性質を示す。しかしながら、本研究では超高圧状態を調べるため、本来価電子として扱わない、内殻電子、具体的に、2s, 2p 軌道の電子を価電子として計算に取り込み、より詳細な計算を行った。本研究から得られた静的構造因子を図1に示す。この図より、300 GPa という非常に高圧な状況下において第1ピークの手前にショルダーが現れていることが分かる。このことから、超高圧下における液体ナトリウムには常圧では見られないような構造があることが明らかとなった。

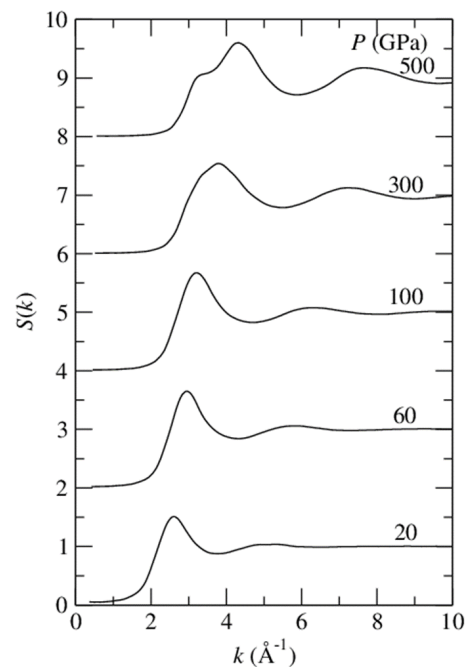


図1 静的構造因子の圧力依存性

#### (2) 液体ヒ素の中距離構造と局所構造の圧力依存性

液体ヒ素の計算によって、液体ヒ素中の中距離構造の圧力変化を局所構造の圧力変化から説明することに成功した。通常、液体 Se などに代表される液体半導体は鎖構造などのネットワーク構造を持っている。液体ヒ素に関して何かしらの中距離構造の存在が実験的に示唆されていたが、鎖構造のようなネットワーク構造は確認されておらず、結晶でみられるバイエルス歪みの名残という漠然とした形で説明されてきた。そこで我々は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い、液体ヒ素中の中距離構造の微視的な起源を探った。シミュレーショ

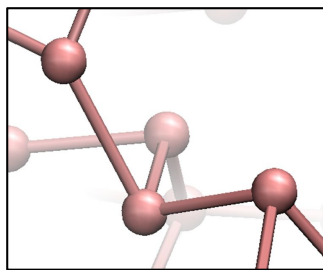


図2 液体Asの局所構造

ンにより、液体Asは常圧において、通常の共有結合に比べると弱いながらも1つのヒ素原子に3つのヒ素原子が結合するような局所構造(結晶相においてもみられる構造)がネットワークを形成しており、その局所構造の相関が中距離構造の起源となっていることが明らかとなった(図2)。つまり液体Asの金属化に関して、液体Seや液体As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>と同じようにネットワーク構造が壊れ、金属化が起こることが明らかとなった。

### (3) 液体硫黄の分子性液体からネットワーク構造を持つ液体への変化

液体硫黄は常圧でS<sub>8</sub>リング分子から成る分子性液体であり、温度上昇、光励起または圧力上昇によって鎖構造へと変化することが知られている。これまで温度上昇や光励起に伴う構造変化は詳しく調べられているが、圧力増加に伴う構造変化はあまり調べられていなかった。そこで我々は液体硫黄に対して、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い、加圧に伴う鎖構造の形成メカニズムを詳しく調べた。計算によって、二個のリングが相互作用して鎖構造になる様子をとらえることができた。この開環メカニズムのエネルギーバリアを nudged elastic band 法によって定量的に見積もることに成功した。

### (4) 地球内部液体物質への応用

さらに本研究で得られた知見を、玄武岩質メルトなどの地球内部に存在する液体物質の高圧下における輸送特性に応用し、メルトの局所構造と輸送特性の関連性を明らかにすることに成功した。

## 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9件)

Femtosecond Charge and Molecular Dynamics of I-containing organic molecules Induced by Intense X-Ray Free-Electron Laser Pulses

K. Nagaya, K. Motomura, E. Kukk, Y. Takahashi, K. Yamazaki, S. Ohmura, H. Fukuzawa, S. Wada, S. Mondal, T.

Tachibana, Y. Ito, R. Koga, T. Sakai, K. Matsunami, K. Nakamura, M. Kanno, A. Rudenko, C. Nicolas, X.-J. Liu, C. Miron, Y. Zhang, Y. Jiang, J. Chen, M. Anand, D. E. Kim, K. Tono, M. Yabashi, M. Yao, H. Kono and K. Ueda

*Faraday discussion* **194** 537-562 (2016), 査読有

Ultrafast dynamics of a nucleobase analogue illuminated by a short intense x-ray free electron laser pulse

K. Nagaya, K. Motomura, E. Kukk, H. Fukuzawa, S. Wada, T. Tachibana, Y. Ito, S. Mondal, T. Sakai, K. Matsunami, R. Koga, S. Ohmura, Y. Takahashi, M. Kanno, A. Rudenko, C. Nicolas, X.-J.

Liu, Y. Zhang, J. Chen, A. Mailam, Y. H. Jiang, D.-E. Kim, K. Tono, M. Yabashi, H. Kono, C. Miron, M. Yao, K. Ueda, *Physical Review X* **6** 021035-1-021035-9 (2016), 査読有

Dissociation Dynamics of Ethylene Molecules on a Ni Cluster Using Ab Initio Molecular Dynamics Simulation

K. Shimamura, Y. Shibuta, S. Ohmura, Rizal Arifin, F. Shimojo

*Journal of Physics: Condensed Matter* **28** 145001-1~145001-11 (2016), 査読有

Crystalline anisotropy of shock-induced phenomena: omni-directional multiscale shock technique

K. Shimamura, M. Misawa, S. Ohmura, F. Shimojo, R. K. Kalia, A. Nakano, and P. Vashishta

*Applied Physics Letters* **108** 071901-1~071901-5 (2016), 査読有

Doping effect on photoabsorption and charge-separation dynamics in light-harvesting organic molecule

S. Ohmura, K. Tsuruta, F. Shimojo, and A. Nakano

*AIP Advances* **6** 015305-1-015305-7 (2016)

Non-equilibrium dynamics in disordered materials: Ab initio molecular dynamics simulations

S. Ohmura, K. Nagaya, F. Shimojo, and M. Yao

*AIP Conf. Proc.* **1673** 020006-1-020006-4 (2015), 査読有

Intermolecular correlations of racemic mixtures - comparison between liquid S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> and Se<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>

H. Shimakura, Y. Kawakita, S. Ohmura, K. Ohara, S. Takeda & S. Ohno

*Molecular Physics: An International Journal at the Interface Between Chemistry and Physics* **114** 297-1~297-7 (2015), 査読有

Charge and Nuclear Dynamics Induced by Deep Inner-Shell Multiphoton Ionization

of CH<sub>3</sub>I Molecules by Intense X-ray Free-Electron Laser Pulses  
K. Motomura, E. Kukk, H. Fukuzawa, S. Wada, K. Nagaya, S. Ohmura, S. Mondal, T. Tachibana, Y. Ito, R. Koga, T. Sakai, K. Matsunami, A. Rudenko, C. Nicolas, Xiao-Jing Liu, C. Miron, Y. Zhang, Y. Jiang, J. Chen, M. Anand, D. E. Kim, K. Tono, M. Yabashi, M. Yao, and K. Ueda  
*The Journal of Physical Chemistry Letters* **6**(15) 2944-2949 (2015), 査読有

Structural Changes of Short- and Intermediate-Range Order in Liquid Arsenic under Pressure  
S. Ohmura, A. Chiba, Y. Yanagawa, A. Koura, K. Tsuji, and F. Shimojo  
*Journal of the Physical Society of Japan* **84** 094602-1~094602-6 (2015), 査読有

[学会発表](計9件)

“超高压下における液体鉄 ニッケル混合系の輸送特性”  
大村訓史、土屋卓久、下條冬樹  
日本物理学会 第72回年次大会 大阪大学、大阪府豊中市 (2017年3月17日~3月20日)

“構造不規則系の原子ダイナミクス：第一原理分子動力学シミュレーション”  
大村訓史、鶴田健二、下條冬樹  
日本セラミックス協会 第29回秋季シンポジウム広島大学、広島県東広島市(2016年9月7日~9日) (招待講演)

“高圧下における玄武岩メルトの粘性と局所構造”  
大村訓史、土屋卓久  
日本物理学会 2106年秋季大会 金沢大学、石川県金沢市 (2016年9月13日~16日)

“液体硫黄の圧力誘起構造変化の微視的機構”  
大村訓史、下條冬樹  
日本物理学会 2106年秋季大会 金沢大学、石川県金沢市 (2016年9月13日~16日)

“Viscosity of Basaltic Melt under High Pressure: ab initio Molecular Dynamics Simulations”  
大村訓史、新井達之、土屋卓久  
日本地球惑星科学連合大会 2016 幕張メッセ、千葉県千葉市 (2016年5月22日~5月26日)

“高圧下における液体硫黄の構造と電子状態”  
大村訓史、下條冬樹  
日本物理学会 第71回年次大会 東北学院大、宮城県仙台市 (2016年3月19日~3月22日)

“超高压環境下における液体酸素の構造：第一原理分子動力学シミュレーション”

大村訓史  
第56回高压討論会 JMSアステールプラザ、広島県広島市 (2015年11月10日~12日) (招待講演)

“液体 As の中距離構造と局所構造の圧力依存性”  
大村訓史、千葉文野、下條冬樹  
日本物理学会 2105年秋季大会 関西大学、大阪府吹田市 (2015年9月16日~19日)

“液体アルカリ金属の超高压下における構造と電子状態”  
大村訓史、下條冬樹  
日本物理学会 2105年秋季大会 関西大学、大阪府吹田市 (2015年9月16日~19日)

## 6. 研究組織

### (1) 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