

平成 22 年 3 月 31 日現在

研究種目：基盤研究 (C)
 研究期間：2007 ～ 2009
 課題番号：19540404
 研究課題名 (和文) 高温・超高压下における液体の圧力誘起構造変化の理論的研究
 研究課題名 (英文) Theoretical study on the pressure-induced structural change at high temperatures and high pressures
 研究代表者
 星野 公三 (HOSHINO KOZO)
 広島大学・大学院総合科学研究科・教授
 研究者番号：30134951

研究成果の概要 (和文)：

本研究では、液体に高压を加えたときの圧力誘起構造変化を第一原理分子動力学シミュレーションにより理論的に研究した。液体カーボンと液体ナトリウムについては、超高压までの広い圧力領域で液体の構造の圧力変化を調べ、融解曲線に融点極大が存在することとの関連を明らかにした。また、液体スズについて、0 気圧～4 万気圧の高压領域での圧力誘起構造変化を調べ、圧力の増加に伴って、液体スズが複雑な共有結合的非等方的構造から単純な金属的等方的最密構造へと変化することを明らかにした。

研究成果の概要 (英文)：

We have studied the pressure-induced structural change of liquids by *ab initio* molecular-dynamics simulations. As for liquid carbon and sodium, we investigated the pressure dependence of the structure and electronic states of liquids and clarified the relation of the structural change and the existence of the maximum of the melting curve. As for liquid tin, we have investigated the pressure-induced structural change at high pressures up to 4 GPa and found that, with increasing pressure, the structure of liquid tin changes from the complex covalent-bonding anisotropic structure to the simple metallic isotropic close-packed structure.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	1,100,000	330,000	1,430,000
2008年度	1,100,000	330,000	1,430,000
2009年度	1,000,000	300,000	1,300,000
年度			
年度			
総計	3,200,000	960,000	4,160,000

研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：物理学・数理物理・物性基礎

キーワード：不規則系、液体、圧力誘起構造変化、第一原理シミュレーション、分子動力学法、カーボン、ナトリウム、スズ

1. 研究開始当初の背景

(1) 最近の高圧技術および放射光 X 線回折実験技術の進歩により 100 万気圧程度の超高圧領域までの X 線回折構造測定が可能になり、種々の興味ある実験結果が国内外で報告されている。

(2) 第一原理分子動力学シミュレーション法の進歩により、幅広い温度・圧力領域における液体の構造と電子状態を高精度で求めることが可能になった。

2. 研究の目的

(1) 高温・超高圧下における液体金属の圧力誘起構造変化を理論的に研究する。

(2) すでに圧力誘起構造変化が実験的に調べられているアルカリ金属ナトリウムや 14 族スズなどについて、理論的に圧力誘起構造変化の微視的機構を解明する。

3. 研究の方法

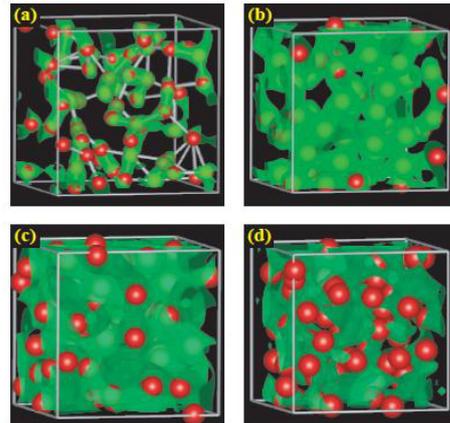
現在最も進んだ理論的アプローチである第一原理分子動力学シミュレーションを用いて、液体の構造と電子状態を理論的に求め、実験結果との比較検討を行うとともに、今後の超高圧下での実験計画への指針を与える。

4. 研究成果

(1) 液体カーボンの圧力誘起構造変化

カーボン系の融解曲線は高温・高圧であるため実験的に決定するのは困難であるので、第一原理分子動力学シミュレーションにより詳細な融解曲線を決定することは有意義である。これまでに理論的に推測されているカーボン系の融解曲線は融点極大現象を示す。本研究では、Clausius-Clapeyron の関係式と構造の圧力変化、および電子状態の圧力変化から融点極大の起源を解明することが目的である。融点極大の起源をミクロなレベルで解明するためには、第一原理分子動力学シミュレーションで得られた結果にもとづく解析が重要である。特に、波動関数および電子密度から計算される bond-overlap population や電子密度分布の等高線図などの時間変化から、原子間の共有結合性などの電子状態に関する有用な知見を得ることが

有効である。本研究により、比較的低压領域では共有結合的電子密度分布（下図(a), (b)）だが、圧力の増加に伴い、高压領域では金属的な等方的電子密度分布（下図(c), (d)）に変化することを明らかにした。



この電子状態の変化に伴って、構造も大きく変化することを明らかにした。

(2) 液体ナトリウムの圧力誘起構造変化

高温・高圧下におけるナトリウムの融解曲線を理論的に求め、実験結果および他の理論的結果との比較検討を行った。第一原理分子動力学シミュレーションを用いて、種々の圧力においてナトリウムの結晶状態から温度を上昇させて、結晶状態から液体状態へ変化する温度から融点を求めた。1気圧～100万気圧の広い圧力領域での融解曲線を求め、30～60万気圧付近に融点極大が存在することを明らかにした。また、最近Gregoryanzらにより X 線回折実験により得られた融解曲線およびRatyらによるシミュレーションの結果と比較検討した結果、超高圧下では、原子間距離が短くなるので、隣り合うナトリウム原子のコア電子 (2p) の波動関数の重なりを考慮することが重要であることを明らかにした。

(3) 液体 Sn における圧力誘起構造変化

高温・高圧下における液体 Sn の圧力誘起構造変化が特異な性質を示すことがイタリアの Di Cicco らの X 線吸収スペクトル実験によって指摘されている (Phys. Rev. Lett. **91**, 135505 (2003))。我々は、0 気圧～4 万気圧の高圧領域での圧力誘起構造変化を第一原理分子動力学シミュレーションにより調べ、圧力の増加に伴って、液体スズが複雑な共有結合的非等方的構造から単純な金属的等方的最密構造へと変化することを明らかにした。

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 8 件)

- ① K. Hoshino, Structure of liquid metals by *ab initio* molecular-dynamics simulations, J. Phys.: Condens. Matter, 査読有, Vol. **21**, 2009, 474212 (6pp)
- ② S. Munejiri, F. Shimojo, K. Hoshino and A. Di Cicco, Structure of Liquid Tin under High Pressure by *ab initio* molecular-dynamics simulation, J. Phys.: Conf. Ser. 査読有, Vol. **98**, 2008, 042010(4pp)
- ③ S. Munejiri and T. Masaki, T. Itami, F. Shimojo and K. Hoshino, Static and dynamic structure and the atomic dynamics of liquid Ge from first-principles molecular-dynamics simulations, Phys. Rev. B 査読有, Vol. **77**, 2008, 014206(12pp)
- ④ A. Yamane, F. Shimojo and K. Hoshino, Effects of Inner-Core 2p States on Melting Curve and Structure of Dense Sodium at High Pressures, J. Phys. Soc. Jpn. 査読有, Vol. **77**, 2008, 064603 (7pp)
- ⑤ A. Yamane, F. Shimojo and K. Hoshino, Pressure dependence of the structure of liquid Na, J. Phys.: Conf. Ser. 査読有, Vol. **98**, 2008,

012024 (4pp)

- ⑥ A. Harada, F. Shimojo and K. Hoshino, Structural and electronic properties of liquid carbon: *ab initio* molecular-dynamics simulation, J. Phys.: Conf. Ser. 査読有, Vol. **98**, 2008, 042014(4pp)
- ⑦ Y. Senda, F. Shimojo and K. Hoshino, Dynamical properties of liquid phosphorus studied by *ab initio* molecular-dynamics simulations, J. Non-Cryst. Solids, 査読有, Vol. **353**, 2007, pp3488-3491
- ⑧ A. Harada, F. Shimojo and K. Hoshino, Pressure-induced structural change of liquid carbon: *Ab initio* molecular-dynamics simulations, J. Non-Cryst. Solids, 査読有, Vol. **353**, 2007, pp3519-3522

[学会発表] (計 16 件)

- ① S. Munejiri, K. Hoshino, F. Shimojo, Existence of Transverse Wave in Liquid Sn by *Ab Initio* Molecular-dynamics Simulations, Int. Conf. on Computational Physics 2009 (CCP2009), 2009 年 12 月 17 日, Taiwan
- ② 宗尻修治、下條冬樹、星野公三, 第一原理分子動力学シミュレーションによる液体スズの動的構造 II, 日本物理学会第 64 回年次大会 (2009 年 3 月 30 日、立教大学)
- ③ 山根阿樹、下條冬樹、星野公三, 第一原理分子動力学法による超高圧下におけるナトリウムの融解, 日本物理学会第 64 回年次大会 (2009 年 3 月 30 日、立教大学)
- ④ S. Munejiri, F. Shimojo and K. Hoshino, Structure of liquid tin under high pressure by *ab initio* molecular-dynamics simulation, 7th Liquid Matter Conference, 2008 年 6 月 27-30 日, Sweden

⑤A. Yamane, F. Shimojo and K. Hoshino, Effects of inner-core 2p states on the melting curve of dense sodium: ab initio MD simulations, 7th Liquid Matter Conference, 2008 年 6 月 27-30 日, Sweden

⑥宗尻修治、下條冬樹、星野公三、第一原理分子動力学シミュレーションによる液体スズの動的構造, 日本物理学会 2008 年秋季大会 (2008 年 9 月 23 日、岩手大学)

⑦山根阿樹、下條冬樹、星野公三、超高压下におけるナトリウムの構造と電子状態, 日本物理学会 2008 年秋季大会 (2008 年 9 月 21 日、岩手大学)

⑧山根阿樹、下條冬樹、星野公三、液体ナトリウムの構造の圧力依存性 V, 日本物理学会第 63 回年次大会 (2008 年 3 月 25 日、近畿大学)

⑨宗尻修治、下條冬樹、星野公三、高压下の液体スズの第一原理分子動力学シミュレーション II, 日本物理学会第 63 回年次大会 (2008 年 3 月 25 日、近畿大学)

⑩宗尻修治、下條冬樹、星野公三、高压下の液体スズの第一原理分子動力学シミュレーション, 日本物理学会第 62 回年次大会 (2007 年 9 月 21 日、北海道大学)

⑪山根阿樹、下條冬樹、星野公三、液体ナトリウムの構造の圧力依存性 IV, 日本物理学会第 62 回年次大会 (2007 年 9 月 21 日、北海道大学)

⑫山根阿樹、下條冬樹、星野公三、液体ナトリウムの構造の圧力依存性 III, 日本物理学会春季大会 (2007 年 3 月 19 日、鹿児島大学)

⑬原田晶子、下條冬樹、星野公三、液体カーボンの構造と電子状態: 第一原理分子動力学シミュレーション, 日本物理学会春季大会 (2007 年 3 月 19 日、鹿児島大学)

⑭S.Munejiri, F.Shimojo, K.Hoshino and A.Di Cicco, Structure of liquid tin under high pressure by *ab initio* molecular-dynamics simulation, 13th Int. Conf. on Liquid and Amorphous Metals, 2007 年 7 月 12-13 日, Russia

⑮A.Yamane, F.Shimojo and K.Hoshino, Pressure dependence of the structure of liquid Na, 13th Int. Conf. on Liquid and Amorphous Metals, 2007 年 7 月 12-13 日, Russia

⑯A.Harada, F.Shimojo and K.Hoshino, Structural and electronic properties of liquid carbon: *ab initio* molecular-dynamics simulation, 13th Int. Conf. on Liquid and Amorphous Metals, 2007 年 7 月 9 日, Russia

[その他]
ホームページ等
<http://home.hiroshima-u.ac.jp/minerva2/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

星野 公三 (HOSHINO KOZO)
広島大学・大学院総合科学研究科・教授
研究者番号: 30134951

(2) 研究分担者

宗尻 修治 (MUNEJIRI SHUJI)
広島大学・大学院総合科学研究科・准教授
研究者番号: 90353119

(3) 連携研究者

()
研究者番号: