

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成25年5月23日現在

機関番号：15401

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2010～2012

課題番号：22540389

研究課題名(和文) 第一原理分子動力学シミュレーションによる液体の圧力誘起構造変化の研究

研究課題名(英文) First-principles molecular-dynamics simulation on the pressure-induced structural change of liquids

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)：第一原理分子動力学法により、高温・超高压下における液体スズ、液体ナトリウムおよび液体カルシウムの圧力誘起構造変化のメカニズムをシミュレーションで解明することを目的とした。液体Snにおける圧力誘起構造変化と共有結合性の変化の関連、液体ナトリウムの超高压下の融点極大現象と液体の構造および電子状態の圧力変化との関連を解明した。また、超高压下の液体カルシウムの融解曲線を求め、圧力誘起構造変化との関連を調べた。

研究成果の概要(英文)：The purpose of this study is to clarify the mechanism of pressure-induced structural change of liquid Sn, liquid Na and liquid Ca at high temperatures and pressures using the ab initio molecular-dynamics simulations. We have clarified the relation between the structural change and the bonding character of liquid Sn, the relation between the melting point maximum at high pressure and the structure of liquid Na. We have also obtained the melting curve of liquid Ca at high pressure in relation to the pressure-induced structural change.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	1,100,000	330,000	1,430,000
2011年度	1,100,000	330,000	1,430,000
2012年度	900,000	270,000	1,170,000
年度			
年度			
総計	3,100,000	930,000	4,030,000

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、スズ、ナトリウム、カルシウム

## 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 万気圧程度の超高压領域までの X 線回折構造測定が可能になり、

種々の液体の圧力誘起構造変化に関する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・超高压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液体スズ、液体ナトリウムや未解明の液体カルシウムについて、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、今後の超高压下での実験計画への指針を与える。

## 4. 研究成果

### (1) 液体スズにおける圧力誘起構造変化

高温・高压下における液体 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。また、動的構造を調べ、液体中で縦波のみならず横波も存在することを明らかにし、細川らの実験結果を理論的に確認した。

### (2) 液体ナトリウムの圧力誘起構造変化

高温・高压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、超高压下では、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。また、第一原理シミュレーションで融解曲線を調べるためには、シミュレーションセル内に少なくとも 200 原子以上の系を採用する必要があることを示した。

### (3) 高压下のカルシウムの融解曲線

最近超伝導体として注目されている超高压下の固体カルシウムの圧力誘起構造相転移については第一原理電子状態計算がいくつか報告されているが、液体状態についての実験的・理論的研究はまだなされていない。それは、高温・超高压下での実験の困難性による。このような状況でも適用できる分子動力学シミュレーションを実行し、理論的に物性を予測し、実験への指針を示すことは、シミュレーションの重要な使命のひとつである。我々は、まず分子動力学シミュレーションにより液体カルシウムの超高压下における融解曲線の圧力変化を求め、実験的に得られている融解曲線と 40 GPa まで良く一致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 7 件)

1. S. Hosokawa, S. Munejiri, M. Inui, Y. Kajihara, W.-C. Pilgrim, Y. Ohmasa,

- S. Tsutsui, A. Q. R. Baron, F. Shimojo and K. Hoshino, Transverse excitations in liquid metals, *Journal of Physics: Condensed Matter*, 25, 査読有, 2013, 112101 [5 pp]  
DOI: 10.1088/0953-8984/25/11/112101
2. S. Hosokawa, S. Munejiri, M. Inui, Y. Kajihara, W.-C. Pilgrim, A. Q. R. Baron, F. Shimojo, and K. Hoshino, Transverse excitations in liquid metals, *AIP Conference Proceedings*, 1518, 査読有, 2013, 695-702  
<http://dx.doi.org/10.1063/1.4794661>
3. S. Munejiri, F. Shimojo and K. Hoshino, Static and dynamic structures of liquid tin at high pressure from *ab initio* molecular dynamics, *Physical Review B*, 86, 査読有, 2012, 104202(pp9)  
DOI:10.1103/PhysRevB.86.104202
4. A. Yamane, F. Shimojo, K. Hoshino, Effects of system-size and inner-core 2p states on melting of dense sodium at high pressure: *ab initio* molecular-dynamics simulation, *European Physical Journal Web of Conferences*, 5, 査読有, 2011, 01009 (4pp)  
DOI:10.1051/epjconf/20111501009
5. S. Munejiri, F. Shimojo, K. Hoshino, Visualization of Nano-Scale Transverse Wave in Liquids Studied by Molecular-Dynamics Simulations, *Proceedings of the 11th Asian Symposium on Visualization*, 巻無し, 査読有, 2011, CD-ROM  
DOI:なし
6. K. Hoshino, T. Yoshikawa and S. Munejiri, Pressure-induced structural change from low-density to high-density amorphous ice by molecular-dynamics simulations, *Computer Physics Communications*, 182, 査読有, 2011, 49-51  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.cpc.2010.07.039>
7. S. Munejiri, F. Shimojo and K. Hoshino, Real-space investigation of a transverse wave in a liquid system generated by a molecular dynamics simulation, *Computer Physics Communications*, 182, 査読有, 2011, 58-61  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.cpc.2010.08.026>
- [学会発表] (計 15 件)
1. 宗尻修治, 星野公三, 液体中の縦波と横波のMixing, 第26回分子シミュレーション討論会, 2012年11月26日, 九州大学
2. Bold Tuvshintugs, 宗尻修治, 星野公三, 分子動力学法による高圧下のカルシウムの融解曲線, 第26回分子シミュレーション討論会, 2012年11月26日, 九州大学
3. Bold Tuvshintugs, 宗尻修治, 星野公三, カルシウムの融点の圧力依存性, 日本物理学会 2012 年秋季大会, 2012 年 09 月 19 日, 横浜国立大学
4. Bold Tuvshintugs, 宗尻修治, 星野公三, 分子動力学シミュレーションによるカルシウムの融解曲線, 日本物理学会中国・四国支部学術講演会, 2012年07月28日, 山口大学工学部
5. 宗尻修治, 星野公三, 液体中の縦波と横波のMixing, 第25回分子シミュレーション討論会, 2011年12月5-7日, 東工大
6. 星野公三, 吉川卓也, 宗尻修治, 分子動力学シミュレーションによるアモルファス氷の圧力誘起構造変化, 日本物理学会 2011 年秋季大会, 2011 年 9 月 23 日, 富山大学

7. 宗尻修治, 星野公三, 液体中の縦波と横波の Mixing, 日本物理学会 2011 年秋季大会, 2011 年 9 月 23 日、富山大学
8. 宗尻修治, 下條冬樹, 星野公三, 第一原理分子動力学法による液体の横波の研究, 日本物理学会第 66 回年次大会, 2011 年 3 月 25 日, 新潟大学
9. S. Munejiri, F. Shimojo and K. Hoshino, Visualization of Nano-Scale Transverse Wave in Liquids Studied by Molecular-Dynamics Simulations, The 11th Asian Symposium on Visualization, 5-9 June, 2011, Niigata, Japan
10. K. Hoshino, Molecular-dynamics studies on carbon systems, 1st International Symposium on Engineering Physics and Mechanics (ISEPM 2011), 25-26 October 2011, Ho Chi Minh, Vietnam
11. S. Hosokawa, S. Munejiri, M. Inui, Y. Kajihara, W-C Pilgrim, Y. Ohmasa, A. Q. R. Baron, F. Shimojo and K. Hoshino, Transverse excitations in liquid Sn, 8<sup>th</sup> Int. Conf. on Liquid Matter (Liquids 2011), 6-10 September 2011, Wien, Austria
12. K. Hoshino, T. Yoshikawa and S. Munejiri, Pressure-Induced Poly-Amorphism of Amorphous Ices by Molecular-Dynamics Simulations, 8<sup>th</sup> Int. Conf. on Liquid Matter (Liquids 2011), 6-10 September 2011, Wien, Austria
13. S. Munejiri, F. Shimojo and K. Hoshino, A new visualization method of transverse wave in liquid, 8<sup>th</sup> Int. Conf. on Liquid Matter (Liquids 2011), 6-10 September 2011, Wien, Austria
14. 山根阿樹, 下條冬樹, 星野公三, 超高圧下におけるナトリウムの融解曲線, 日本物理学会 2010 年秋季大会, 2010 年 9 月 25 日、大阪府立大
15. 宗尻修治, 下條冬樹, 星野公三, 低密度液体イオウの構造-第一原理分子動力学法 日本物理学会 2010 年秋季大会, 2010 年 9 月 26 日、大阪府立大
- [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 :