

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 6 日現在

機関番号：17401

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2011～2013

課題番号：23340106

研究課題名(和文)共有結合性を有する不規則凝縮系の原子ダイナミクスへの超高压環境の影響

研究課題名(英文)Effects of high-pressure environments on atomic dynamics in disordered materials with covalent bonds

研究代表者

下條 冬樹 (SHIMOJO, FUYUKI)

熊本大学・自然科学研究科・教授

研究者番号：60253027

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 15,300,000円、(間接経費) 4,590,000円

研究成果の概要(和文)：第一原理分子動力学法による理論計算と中性子・X線非弾性散乱等の実験的手法を駆使して、液体シリカを代表とする共有結合性を有する種々の二元、三元系液体における原子の拡散挙動のミクロな機構とその圧力依存性を解明した。局所構造や結合状態の時間変化を解析し、各圧力での拡散機構を明らかにすると共に、液体を構成する元素の拡散挙動が互いにどの程度異なるのか(動的非対称性)という観点からそれぞれの液体における原子ダイナミクスを特徴づけた。本研究で得られた知見はシリカや水といった地球惑星物理や生物にも亘って広く興味を持たれる物質の動的性質の根本的な理解に踏み込む上で重要である。

研究成果の概要(英文)：The microscopic mechanisms of atomic diffusion and their pressure dependence in various covalent liquids, such as typically liquid silica, have been clarified by theoretical calculations based on first-principles molecular-dynamics simulations and experimental techniques of neutron and x-ray inelastic scattering. We investigated the time evolution of local atomic structure and bonding properties between atoms at each pressure, and discussed atomic dynamics in covalent liquids under pressure from a point of view of dynamic asymmetry. The knowledge obtained in this study is important in understanding dynamic properties of materials, such as silica and water, which are getting attention in many fields including geophysics and biology.

研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：物理学・物性

キーワード：液体 構造不規則系 高压環境 共有結合 ダイナミクス 第一原理計算 分子動力学法 非弾性散乱

1. 研究開始当初の背景

結晶と違い構造の周期性を有しない液体の性質には原子密度の空間的・時間的ゆらぎが本質的に関わっている。特に、本研究で対象とする共有結合性液体の場合、原子の拡散に伴い結合状態が時々刻々と変わるため、その物性を理解する上で時間的に変化する原子配置の乱れと電子状態の間の動的相関を正しく把握することが極めて重要である。

近年の SPring-8 など高輝度放射光施設の稼働および高圧技術の発展により、高圧・高温下の液体に対して高精度の実験が行われるようになってきている。慶應大学の千葉・服部・辻の実験グループは、オリジナルの実験装置を開発することにより、20 GPa 程度の高圧力下における液体の構造の精密測定を実現してきた。様々な共有結合性液体の構造の圧力依存性が X 線測定により系統的に調べられ、従来にはない多くの新しい知見が得られている[1]。しかし、実験的にその構造変化のミクロな機構の詳細を得ることは難しく、計算機シミュレーション等の理論的手法[2]との連携が重要になる。

最近、典型的な共有結合性液体である液体 B_2O_3 に対する第一原理分子動力学計算から拡散挙動に対する非常に興味深い結果を得た(図 1 参照)[3]。10 GPa までの低圧域では酸素とホウ素の拡散係数は同程度であるのに対し、更なる加圧に伴い酸素の拡散係数が急激に減少し、結果として高圧域ではホウ素は酸素よりも 2 倍以上大きい拡散係数を持つことを発見した。これは、一言で言うと、数が多い方の元素の拡散が高圧下では抑制される、という結論である。この現象は共有結合性を有する化合物液体に共通の性質であると予測している。

このように二つの構成元素の拡散挙動が大きく異なることを、ここでは「動的非対称性」と呼ぶ。動的非対称性の研究は主に、ソフトマター分野でなされてきた[4]が、動的に対称と考えられている共有結合性液体についてこのような観点からの研究はこれまでは皆無であった。共有結合性液体には液体 SiO_2 など地球科学的に古くから広く興味の持たれる物質も含まれる。このような液体の高圧相で動的非対称性が示されれば、世界的に格別な関心が寄せられると期待される。

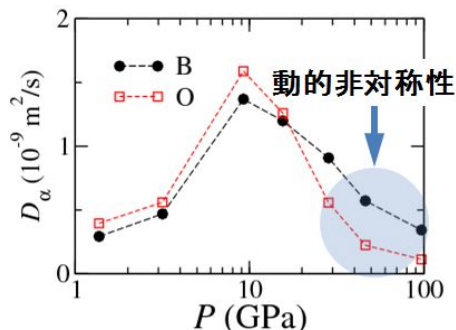


図 1: 液体 B_2O_3 における拡散係数の圧力依存性[3]

2. 研究の目的

そこで、本研究では、高圧実験技術と第一原理に基づく理論的解析法を駆使して、共有結合性を有する二元、三元系液体の原子拡散機構を、圧力をパラメータとして解明する。これにより、 SiO_2 や水を含む不規則凝縮系の動的性質の系統的な理解を目指す。

高輝度放射光施設 SPring-8 及び英国中性子散乱施設 ISIS における最新の実験技術を用いた高圧実験と第一原理分子動力学法に基づく理論計算の連携を通して、高温・高圧下にある種々の共有結合性液体中の動的非対称性について系統的・俯瞰的な理解を目指す。

理論計算では、1) Si-O 系、Ge-Te 系等の IV-VI 族混合液体、2) 水などの分子性液体、3) $MgSiO_3$ 等のシリケート系液体、4) AgI 等の貴金属・ハロゲン混合液体について、部分構造や拡散機構の圧力依存性と動的非対称性の関係に注目する。配位数の圧力依存性、局所構造や結合状態の時間変化を解析し、動的非対称性の程度とそれぞれの液体が持つ独自の拡散機構との関連性を調べることに よりそれが出現する条件を解明する。

中性子・X 線非弾性散乱実験を用いて、二元系液体の拡散挙動が圧力で変わることを実験的に示し、理論的予測を検証する。具体的には、 SiO_2 と同じ IV-VI 化合物である液体 Ge-Te 系を研究対象とする。Ge と Te のそれぞれの拡散挙動の圧力変化を調べ、動的非対称性を探る。このように、いわば疎な液体から、温度・圧力を上げて密な液体へと構造が変化することに伴う拡散挙動の変化を世界で初めて実験的に捉えることを目標としている。

3. 研究の方法

共有結合性液体中の拡散挙動を解明するには乱れた原子配置の下での電子状態の情報が必要であり、そのための理論的手法として、第一原理分子動力学法を用いた計算機シミュレーションを採用する。電子状態計算は、一般化された密度勾配近似を用いた密度汎関数法に基づく Projector augmented wave (PAW) 法[5]で行う。原子のダイナミクスは、断熱近似の範囲で、分子動力学法により計算する。その際、分子動力学シミュレーションの各ステップで、共役勾配法 (band-by-band 法) により電子系の基底状態を求める。原子間の結合状態の解析には Population 解析の手法を用い、共有結合性の圧力依存性を定量的に評価する。

原子の拡散の測定には、エネルギー分解能から、中性子準弾性散乱が最適である。しかしながら、中性子散乱の場合、必要なサンプル体積が大きいため、高温高圧条件を達成することが大変難しい。本研究では、千葉の中性子準弾性散乱の経験を活かし、世界でも新しいセル設計(図 2,3)によって困難な高温高圧測定を実現し、拡散機構の温度・圧力

依存性を解明する。二元系の二種の原子の拡散を調べるにあたっては、同位体置換することが望ましい。しかしながら、中性子散乱実験には、散乱能から一般的に 10g 程度のサンプルが必要で、都合の良い同位体が高額で多量には入手不能な場合もある。ここでは、そのような場合を想定して、同位体置換法を用いずに、中性子と X 線の併用を前提として研究を計画した。同位体置換できる場合には、中性子だけを用いれば良い。

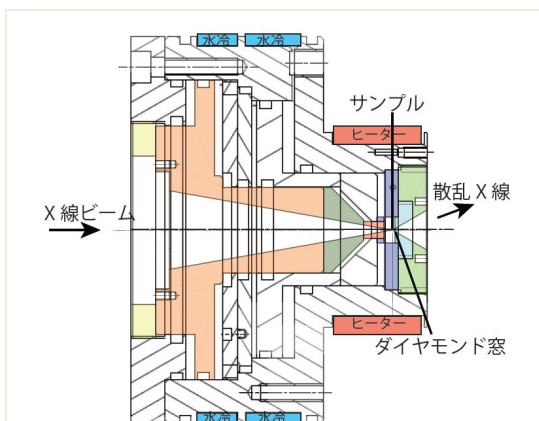


図 2 : X 線用高温高圧セル (オリジナルの設計は文献[6].広島大学の彦坂正道特任教授のご指導によって製作)

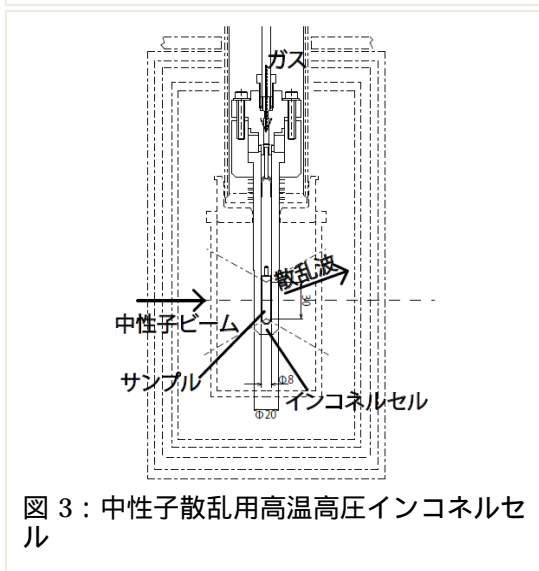


図 3 : 中性子散乱用高温高圧インコネルセル

4. 研究成果

(1) Ge-Te 系混合液体の部分構造と拡散機構の圧力依存性

まず、 SiO_2 と同じ IV-VI 族化合物で融点の低い Ge-Te 系に注目し、シミュレーション、X 線散乱、中性子散乱を用いて動的性質を調べた。

常圧での基礎的物性を把握するために、広島大学の梶原行夫助教との共同研究により、液体 Ge-Te 混合系の X 線小角および非弾性 X

線散乱測定を行った。比較的高温から過冷却状態まで温度を変えて測定を行ったところ小角散乱強度の増大が観測され、液体-液体相転移を起こすことが示唆された。

Ge-Te 系混合液体中の原子の拡散機構を解明するために、共晶組成である液体 $\text{Ge}_{15}\text{Te}_{85}$ の中性子非弾性散乱実験を行い、世界で初めて共有結合性液体中での原子の個別拡散の温度依存性の測定に成功した(図 4)。その結果、700 K 付近の温度を境に拡散係数の温度依存性に变化があることを見出した。つまり、高温液体と低温液体で活性エネルギーが異なっている。第一原理分子動力学計算を行い、この動的性質の変化は温度上昇に伴う高密度化に起因することを示唆した。今後、拡散の圧力依存性の中性子測定へと展開していく予定である。

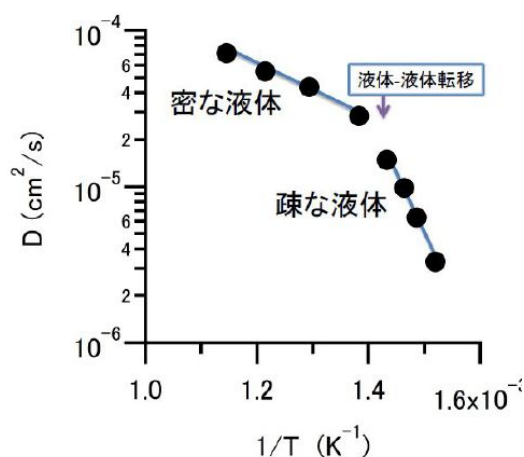


図 4 : 中性子非弾性散乱により得られた共晶組成にある液体 Ge-Te 中の Ge の拡散係数の温度依存性

理論的に圧力依存性を調べるため、第一原理分子動力学計算を、4 つの組成 (Ge の組成 : 0.15, 0.25, 1/3, 0.5) に対して 0 GPa から 10GPa の圧力範囲で行った。常圧においては、Ge の増加に伴い拡散係数は減少する。どの組成においても Ge の拡散が Te に比べて大きい。一対一組成で差が顕著になる。加圧すると組成に依らず拡散は抑制される。興味深いことに、一対一組成において Ge と Te の拡散の差が更により大きくなり動的非対称性が見られた。Population 解析から、Te-Te 間の共有結合は比較的高圧まで維持されるのに対し、Ge の周りでは圧力と共に共有性が急激に弱くなることが分かった。このことが動的非対称性出現の要因である。

(2) 液体 SiO_2 の部分構造と拡散機構の圧力依存性

第一原理分子動力学計算を 0 GPa から 200 GPa の圧力範囲で行った。100 ps 程度の長時

間のシミュレーションを実行し、拡散係数の計算値を十分な精度で求めた。その結果、3000 K という比較的低温の場合、50 GPa 程度の高压条件において、シリコンの拡散係数が酸素の拡散係数よりも大きくなり、動的非対称性が現れることを見出した (図 5)。

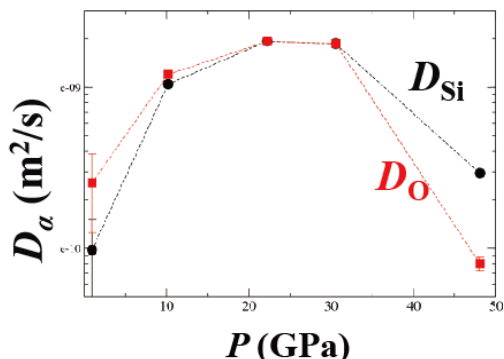


図 5 : 液体 SiO₂ における拡散係数の圧力依存性

Nudged-elastic-band (NEB) 法により拡散機構の定量的評価を行った (図 6)。高压液体の分子動力学計算から得られた配置を元に構造最適化を行うことにより液体の固有構造を求め、固有構造間を系が移動する際の拡散経路と移動障壁を得た。拡散経路においてはシリコンのみが大きく移動していること、障壁の値から見積もられる状態間の遷移確率 (1 ps^{-1}) は高压液体中での拡散の大きさと矛盾しないことを示した。

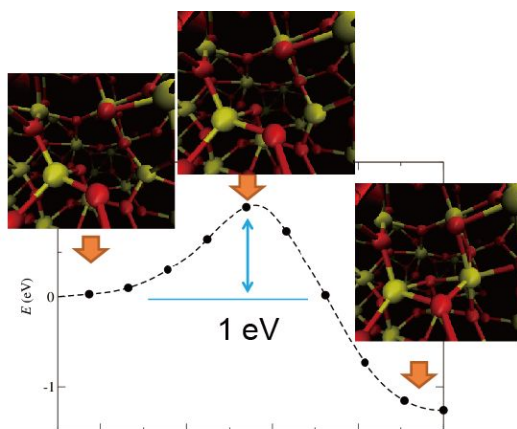


図 6 : NEB 法により見積もった液体 SiO₂ 中での原子の拡散障壁

(3) Se-Te 系混合液体の部分構造と拡散機構の圧力依存性

液体 Se₃₀Te₇₀ に対して、第一原理分子動力学計算を行い拡散係数の圧力依存性を求め、動的非対称の有無を検討した。常圧から高压 (1 GPa 程度) まで、セレンの拡散係数がテルルの拡散係数より約 10% 程大きいことが分かった。質量の効果を見るためにセレンと

テルルの質量を入れ替えて計算したところ、テルルの拡散はほとんど影響を受けないのに対し、高压においてセレンの拡散係数が上昇するという興味深い結果を得た。これはセレンとテルルの拡散機構に違いがあることを示しており、今後より詳細に探究していく予定である。

(4) 液体貴金属・ハロゲン混合系の部分構造の特異性と拡散機構の圧力依存性

液体 AgI の第一原理計算を 0 GPa から 20 GPa の圧力範囲で行った。得られた構造因子は X 線散乱実験の結果を良く再現する (図 7)。

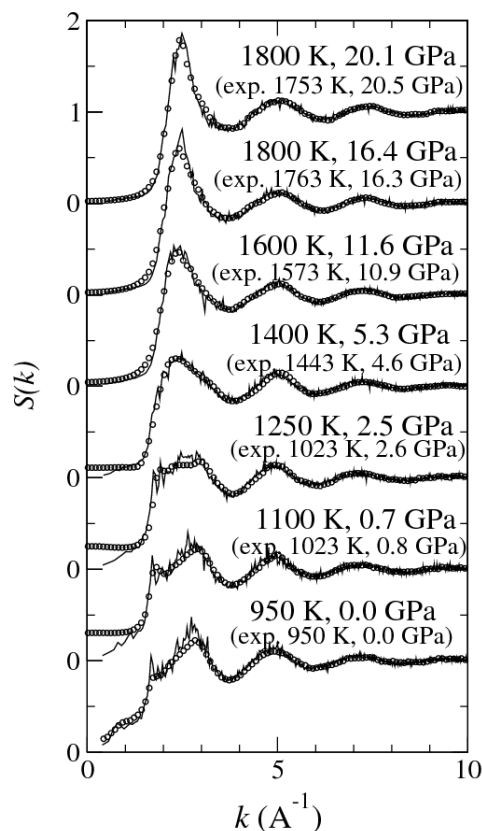


図 7 : 液体 AgI の構造因子の圧力依存性。実線が計算結果、白丸は X 線回折実験の結果である。

動径分布関数、原子間距離、配位数の計算から、5 GPa 付近の圧力で部分構造の圧力依存性に定性的な変化が現れることが分かった。

図 8 に液体 AgI 中の平均二乗変位 MSD の圧力依存性を示す。平均二乗変位の傾きが大きいほど原子が良く拡散することを意味する。実線で示されているように、液体貴金属・ハロゲン混合系では、常圧下において貴金属の拡散がハロゲンに比べて圧倒的に大きく動的非対称性が見られる。点線は 20 GPa での平均二乗変位を表す。ヨウ素の拡散の様子は常圧に比べてあまり変わらないが僅かに増加しているのに対し、銀の拡散は常圧よりも抑えられていることが分かる。このように、加圧に伴い、拡散係数の差が減少し動的

非対称性が失われていくことが分かる。

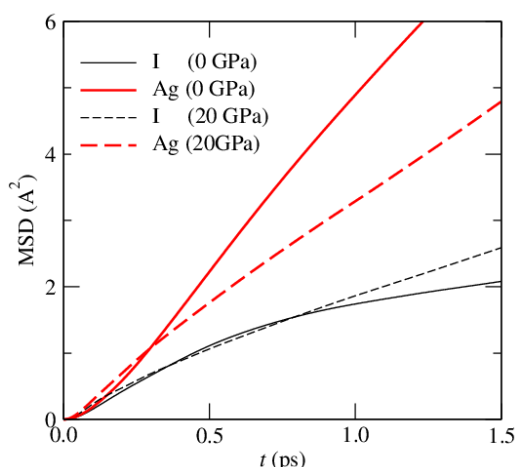


図 8 : 液体 AgI 中の平均二乗変位 MSD の圧力依存性。実線と破線は、それぞれ、0 GPa と 20 GPa における MSD を表す。

(5) シリケート系液体の部分構造と拡散機構の圧力依存性

液体 MgSiO_3 の第一原理分子動力学計算を 0 GPa から 200 GPa の圧力範囲で行った。低圧における配位数の不均一性、即ち、架橋酸素と非架橋酸素の存在により動的な非対称性が現れることを見出した。Population 解析を行い、拡散に伴う化学結合の組み換えを調べ、拡散機構を詳細に議論した。

参考文献

- [1] T. Narushima, T. Hattori, T. Kinoshita, A. Hinemann, and K. Tsuji, Phys. Rev. B **76** (2007) 104204 など
- [2] Y. Miyata, F. Shimojo, and M. Aniya, Phys. Rev. B **77** (2008) 125217 など
- [3] S. Ohmura and F. Shimojo, Phys. Rev. B **80** (2009) 020202(R).
- [4] H. Tanaka, Phys. Rev. Lett. **76** (1996) 787.
- [5] P. E. Böchl, Phys. Rev. B **50** (1994) 17953.
- [6] M. Hikosaka, T. Seto, Jpn. J. Appl. Phys. **21** (1982) L332.

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 10 件)

A. Koura and F. Shimojo, “Concentration dependence of the dynamic properties of liquid $\text{Tl}_x\text{Se}_{1-x}$ based on *ab initio* molecular-dynamics simulations”, J. Phys. Soc. Jpn. **82** (2013) 094602 (5 pp.), DOI: 10.7566/JPSJ.82.094602, 査読有
S. Ohmura, H. Shimakura, Y. Kawakita, F.

Shimojo, and M. Yao, “Dynamic Structure of a Molecular Liquid $\text{S}_{0.5}\text{Cl}_{0.5}$: *ab initio* Molecular-Dynamics Simulations”, J. Phys. Soc. Jpn. **82** (2013) 074602 (7 pp.), DOI: 10.7566/JPSJ.82.074602, 査読有

A. Koura, S. Ohmura, and F. Shimojo, “Dynamic asymmetry of self-diffusion in liquid ZnCl_2 under pressure: an *ab initio* molecular-dynamics study, J. Chem. Phys. **138** (2013) 134504 (7 pp.), DOI: 10.1063/1.4798376, 査読有

F. Shimojo, S. Ohmura, W. Mou, R. K. Kalia, A. Nakano, and P. Vashishta, “Large nonadiabatic quantum molecular dynamics simulations on parallel computers”, Comput. Phys. Commun. **184** (2013) 1-8, DOI:10.1016/j.cpc.2012.08.001, 査読有

H. Sadakuni and M. Aniya, “Anomalous Temperature Dependency of the Anderson-Grüneisen Parameters in High-Ionic Conductors”, Physica B **410** (2013) 81-84, DOI: 10.1016/j.physb.2012.11.005, 査読有

千葉文野, “液体・液体構造相転移: リン, 水から高分子まで”, 固体物理 3月号 (Vol. 48, No. 3) 1~11 ページ (2013), 査読有

A. Chiba, N. Funamori, K. Nakayama, 他 6 名, “Pressure-induced structural change of intermediate-range order in poly(4-methyl-1-pentene) melt”, Phys. Rev. E **85** (2012) 021807 (5 pp.), DOI: 10.1103/PhysRevE.85.021807, 査読有

A. Hinemann, A. Chiba, K. Tsuji, “The structure of liquid SnTe under pressure”, J. Phys.: Condens. Matter **24** (2012) 115103 (5 pp.), DOI:10.1088/0953-8984/24/11/115103, 査読有

S. Ohmura and F. Shimojo, “Polymerization transition in liquid AsS under pressure: an *ab initio* molecular-dynamics study, Phys. Rev. B **84** (2011) 224202 (7 pp.), DOI: 10.1103/PhysRevB.84.224202, 査読有

S. Ohmura and F. Shimojo, “*Ab initio* molecular dynamics study of the metallization of liquid selenium under pressure”, Phys. Rev. B **83** (2011) 134206 (7 pp.), DOI: 10.1103/PhysRevB.83.134206, 査読有

[学会発表](計 15 件)

大村訓史, 下條冬樹, 八尾誠, “第一原理分子動力学法による液体酸素の超高压下における構造”, 日本物理学会 2013 年秋季大会(2013 年 9 月 27 日、徳島大学、徳島市)

F. Shimojo, “Large-scale Density-Functional Molecular Dynamics Simulations of Nanostructured Materials”, The 7th International Conference on Materials for Advanced Technologies (ICMAT 2013) (June 30-July 5, 2013, Suntec Singapore Convention Centre, Suntec City, Singapore) 招待講演

A. Chiba, “Search for polyamorphism and

liquid-liquid transitions in polymers", (July 5, 2013, Pre-symposium of 33ICSC [7th Mini Symposium on Liquids], Kyushu Nisijin Plaza, Fukuoka, Japan) 招待講演

千葉文野, “ 压力誘起中距離秩序変化: 高分子液体を中心に ”, 日本物理学会第 68 回年次大会(2013 年 3 月 27 日、広島大学、東広島市) シンポジウム講演

千葉文野, “ 熔融高分子 P4MP1 の压力誘起構造変化 ”, (2012 年 11 月 11 日、第 3 5 回溶液化学シンポジウム プレシンポジウム、早稲田大学 西早稲田キャンパス、東京都新宿区) 招待講演

A. Koura, S. Ohmura, and F. Shimojo, “*Ab initio* Molecular-Dynamics Study of Dynamic Asymmetry of Self-Diffusion in Liquid ZnCl₂ under Pressure”, International Symposium on Advanced Materials Having Multi-Degrees-of-Freedom (November 1-2, 2012, Kumamoto Univ., Kumamoto, Japan)

S. Ohmura, W. Mou, K. Nagaya, F. Shimojo, A. Nakano, and M. Yao, “*Ab initio* Molecular Dynamics Study of Nonequilibrium Phenomena in Disordered Materials, The 5th international workshop “Molecular Simulation Studies in Material and Biological Sciences” (MSSMBS'12) (September 26-29, 2012, JINR-MSU, Dubna, Moscow region, Russia) 招待講演

A. Chiba, “Pressure-Induced Structural Change in Poly(4-methyl-1-pentene) Melt”, (September 23-27, 2012, IUCrHP2012/QuBS 2012, IUCr Commission on High Pressure 2012 Meeting “Advances in Crystallography at High Pressures”, Hotel Lake View Mito, Mito, Japan) 招待講演

M. Aniya, “Understanding the Mechanism of Superionic Transport from Trends of Materials Properties”, 10th International Conference Solid State Chemistry 2012 (11 June 2012, Pardubice University, Pardubice, Czech Republic) 招待講演

大村訓史, 下條冬樹, “第一原理分子動力学法による高圧下における液体 SiO₂ 中の原子拡散機構 II”, 日本物理学会第 67 回年次大会(2012 年 3 月 24 日、関西学院大学、西宮市)

S. Ohmura and F. Shimojo, “*Ab initio* molecular dynamics study of diffusion mechanism in liquid B₂O₃ under pressure”, Conference on Computational Physics 2011 (CCP 2011) (October 30-November 3, 2011, Gatlinburg, Tennessee, USA)

大村訓史, 下條冬樹, “第一原理分子動力学法による高圧下における液体 SiO₂ 中の原子拡散機構”, 日本物理学会 2011 年秋季大会(2011 年 9 月 23 日、富山大学、富山市)

A. Koura, S. Ohmura, and F. Shimojo, “*Ab initio* molecular-dynamics study of diffusion mechanisms in liquid ZnCl₂ under pressure”,

The 8th Liquid Matter Conference (September 6-10, 2011, the Universität Wien, Wien, Austria)

S. Ohmura and F. Shimojo, “*Ab initio* molecular dynamics study of pressure-induced metallization of covalent liquid”, The 8th Liquid Matter Conference (September 6-10, 2011, the Universität Wien, Wien, Austria)

M. Aniya, “Elastic Constants, Equation of State and Mechanical Relaxations of Some Metallic Glasses at High Pressure”, THERMEC 2011, International Conference on Processing & Manufacturing of Advanced Materials (2 August 2011, City Convention Center, Quebec, Canada) 招待講演

〔その他〕

ホームページ等
なし

6. 研究組織

(1) 研究代表者

下條 冬樹 (SHIMOJO, Fuyuki)
熊本大学・自然科学研究科・教授
研究者番号: 60253027

(2) 研究分担者

千葉 文野 (CHIBA, Ayano)
慶應義塾大学・理工学部・講師
研究者番号: 20424195

安仁屋 勝 (ANIYA, Masaru)
熊本大学・自然科学研究科・教授
研究者番号: 30221724

(3) 連携研究者

服部 高典 (HATTORI, Takanori)
独立行政法人日本原子力研究開発機構・量子ビーム応用研究部門・副主任研究員
研究者番号: 10327687

高良 明英 (KOURA, Akihide)
熊本大学・学生支援部学務ユニット・技術職員
研究者番号: 70537092

梶原 行夫 (KAJIHARA, Yukio)
広島大学・総合科学研究科・助教
研究者番号: 20402654

大村 訓史 (OHMURA, Satoshi)
広島工業大学・工学部・助教
研究者番号: 90729352