

分子動力学シミュレーションによる高温・高圧下における 液体金属の構造の研究

山根 阿樹

広島大学大学院総合科学研究科

Structure of Liquid Metals at High Temperatures and High Pressures Studied by Molecular Dynamics Simulations

Aki Yamane

Graduate School of Integrated Arts and Sciences, Hiroshima University

Abstract

We have studied the structure of liquid metals at high temperatures and high pressures, i.e., fluid mercury near the critical point and dense liquid/solid sodium at high pressures, by molecular dynamics (MD) simulations. For fluid mercury near the critical point, using classical MD with Lennard-Jones-type effective pair potential, we have investigated the dependence of the structure on the system size and cut-off distance of the effective pair potential, and found that the static structure depends strongly on the system size and cut-off distance, when the system is close to the critical point. For dense liquid/solid sodium at high pressures, by performing *ab initio* MD with $3s$ - and $2p3s$ -valence-electron models, we have found that the melting curve has a melting point maximum, which depends on the type of valence-electron models used at high pressures. We can say that the effect that can be neglected at ambient conditions, i.e., the effects of long-range interaction of Hg and inner core $2p$ states of Na, play important roles when the systems approach to the special conditions.

第一章 序論

金属は一般に高い融点を持つが、常温で唯一液体の金属である水銀や、ナトリウムのようなアルカリ金属は比較的低い融点を持つ。これらの金属は、臨界点も比較的低温の領域にあり、超高圧下においても比較的低い融点を保つことが期待され、高温高圧下の液体金属の研究において主要な研究の対象となっている。

1994年、田村・細川によって臨界点近傍を含む液体から気体までの幅広い密度での水銀のX線回折実験が行われ、構造因子 $S(k)$ が求められた。宗尻ら(1998)はこの $S(k)$ から逆問題の方法により水銀の有効ペアポテンシャルを求め、臨界点近傍の非金属流体水銀のポテンシャルがレナード・ジョーンズ (LJ) 型のポテンシャルでよく記述できることを示した。星野ら (2007) はこのLJ型ポテンシャルを用いて粒子数864個の分子動力学

(MD)シミュレーションを行い、臨界点近傍での非金属水銀の構造を、長距離構造を除いて、よく再現できることを示した。長距離構造を記述するには、系を大きく取るとともに、通常は無視される長距離相互作用が重要になる可能性がある。従来の臨界点近傍のシミュレーションにおいては、粒子数を増やした研究(Yoshii and Okazaki, 1997など)はあったが、臨界点近傍での液体の微視的な構造が長距離相互作用にどのように依存しているかを調べた研究は無かった。

一方、Gregoryanzら(2005)は、温度上昇によるX線回折パターンの変化によってナトリウムの融点を見積もり、融解曲線が約30GPaの圧力で融点極大を持つことを示した。この結果に対し、Hernándezら(2007), Ratyら(2007), 我々(2008)は第一原理MDシミュレーションによる理論的検証を独立に行った。Hernándezらは、3s電子のみを価電子としたモデルでは不自然なダイマー化が起こるとして2p3s価電子モデルで計算を行い、液体と固体の圧縮率の違いから融点極大の存在を示し、液体の動径分布関数 $g(r)$ には一様圧縮以外の変化が見られないことを示した。また、Ratyらは3s価電子モデルを用い、融解曲線を直接求めて融点極大の存在を示すと共に、 $S(k)$ に固体状態の構造変化に対応する変化が見られることを示した。一方、我々は2p3s電子を価電子としたが、3s価電子モデルでも不自然なダイマー化は見られなかった。また、融解曲線には融点極大が存在したが、液体の構造は $g(r)$ のピーク高さに変化が見られる程度であった。これら三つの研究は、価電子モデルに違いがあり、結果にも違いがある。

本論文の目的は、原子間の長距離作用が臨界点近傍の流体水銀の構造に及ぼす影響、および超高压下のナトリウムにおいて、内殻の2p電子が構造や融解曲線に及ぼす影響を理論的に明らかにすることである。これらはいずれも、常温常圧下では無視可能な効果が、極端条件下において系の構造や物性に及ぼす影響を明らかにするものである。

第二章 方法

本章では、本研究で用いた古典MD及び第一原

理MDシミュレーション法について解説した。古典MDについてはニュートンの運動方程式の数値積分、MDセル及び周期境界条件、温度制御、原子間ポテンシャル及び相互作用のカットオフ距離 r_c について解説し、第一原理MDについては断熱近似、密度汎関数理論、運動量空間での計算、擬ポテンシャル、ダイナミクスについて解説した。

第三章 超臨界流体水銀

本章では、古典MDによる超臨界流体水銀の研究の結果を示した。

原子間ポテンシャルにはLJ型ポテンシャルを用い、原子の半径に相当するパラメタ σ に対し、 $r_c=3.2\sigma \sim 9.6\sigma$ とした。 r_c は三重点近傍では 3.2σ 程度で十分であるが、臨界点近傍では長波長の密度ゆらぎが重要であるので、大きな値をとった。

まず、今回用いたポテンシャルの臨界点を見積もった。温度・圧力相図において臨界点が等温曲線の変曲点となることや、臨界点近傍でゆらぎが発散的に振る舞うことを利用して1000点以上の温度・密度でシミュレーションを行った結果、臨界点は臨界温度 $T_c \simeq 1590\text{K}$ 、臨界密度 $\rho_c \simeq 4.7\text{g/cm}^3$ 、臨界圧力 $P_c \simeq 102.5\text{GPa}$ と見積もられた。

次に、臨界点近傍での構造を調べた。シミュレーションはこの臨界密度に沿った高温側に相当する、温度 $T=1640 \sim 1910\text{K}$ で行った。粒子数は $N=6912 \sim 55,296$ 個とした。タイムステップは 2.4fs とし、800,000ステップ、約2nsの長時間シミュレーションを行った。臨界温度に近づくにつれ $S(k)$ は長波長部分が発散的な振る舞いを示し、 $g(r)$ も相関が長距離に及んだ。また、 r_c が大きくなるほど $g(r)$ の相関は長距離に及び、また臨界温度からやや離れた温度では $r_c=6.4\sigma$ で結果がほぼ収束するのにに対し、臨界点近傍では $r_c > 6.4\sigma$ でも長距離での相関の増加が見られた。また、 r_c が大きい場合には N 依存性が見られるが、 r_c が小さい場合には臨界点近傍でもほとんど見られなかった。

さらに、相関長 ξ と構造因子の長波長極限 $S(0)$ をOrnstein-Zernikeプロットから求め、臨界指数との比較を行った。その結果、 r_c が小さくない場合には臨界点から比較的遠い温度で臨界指数をよく

再現しており, N , r_c を大きくするほどより臨界温度に近い温度まで臨界指数を再現できる傾向があることが分かった.

以上のことから, 臨界点近傍のシミュレーションにおいては, 系を大きく取るだけでなく, 長距離の相互作用を考慮することも重要であり, 臨界点近傍では長距離でのごく小さな相互作用が長距離構造に大きく寄与することを明かにした.

第四章 高圧下におけるナトリウムの融解

本章では, 第一原理MDシミュレーションによる高圧下におけるナトリウムの融解の研究の結果を示した.

シミュレーションは, 擬ポテンシャルとしてウルトラソフト擬ポテンシャル (USPP) 法とProjector-augmented wave (PAW) 法を用い, USPP法については3sまたは2p3s価電子モデルを, PAW法については2p3s価電子モデルを採用した. 粒子数は54個または108個, 密度は常圧から100GPa程度に相当する $0.9 \sim 3.7\text{g/cm}^3$ とし, 融解は平均二乗変位, $S(k)$, および $g(r)$ の温度変化から見積もった.

シミュレーションの結果, いずれのモデルでも融点極大を持つ融解曲線が得られた. 3s価電子モデルではGregoryanzらやRatyらの結果に近い融解曲線が得られ, 2p3s価電子モデルではそれよりも高温高圧側に融点極大を持つ融解曲線が得られた. 各密度での圧力の温度依存性を調べた結果, 3s価電子モデルと2p3s価電子モデルの違いは, 高圧の場合に顕著な一方で, 比較的低圧の場合にはあまり見られなかった. また, 価電子モデル以外の違いは小さかった.

上記の結果は, 理論的により良い近似であるは

ずの2p3s価電子モデルよりも3s価電子モデルの方が実験結果とよく一致することを示す. 2p3s価電子モデルと実験で得られた融解曲線の相違の原因について, 理論的・実験的側面から検討し, 今後改善すべき点を指摘した.

次に, $g(r)$ を比較的低圧の場合と超高圧の場合とで比較した. 比較的低圧の場合, $g(r)$ は価電子モデルの違いにかかわらずほぼ同じ形となったが, 高圧の場合, 2p3s価電子モデルのほうが3s価電子モデルよりも $g(r)$ の立ち上がりが遠距離になると共にピークが鋭くなった. また, ナトリウムのダイマーの束縛エネルギーの原子間距離依存性を調べると, 長距離では価電子モデルに依存しない一方で, 短距離ではより内殻側の電子を価電子として考えるほど原子間の斥力が大きくなった.

以上のことから, ナトリウムの融解曲線と構造は, 超高圧下において価電子モデルに依存し, 2p電子を価電子として考えると, 3s価電子モデルに比べ原子間の斥力が増大し, 融点極大もより高温・高圧側になることを明らかにした.

第五章 まとめ

本論文では, 常温常圧下では通常無視することができる, LJ型ポテンシャルの長距離部分でのごく小さな相互作用, およびナトリウムの内殻2p電子が, 極端な条件下で液体の構造や物性にどのような影響を及ぼすかを明らかにした. すなわち, 超臨界流体水銀においては, 臨界点近傍での長距離構造が長距離での弱い原子間相互作用に強く依存していることを明かにし, 高圧下でのナトリウムの融解については, 2p電子が超高圧下で原子間の斥力を増加させ, 融点極大を高温・高圧側にシフトさせることを明らかにした.