

研 究 主 論 文 抄 録

論文題目 *Ab initio* molecular dynamics study of dynamic and electronic properties of covalent liquids under pressure

( 高圧下における共有結合性液体の動的及び電子的性質の第一原理的研究 )

熊本大学大学院自然科学研究科 理学専攻 物理科学 講座

( 主任指導 下條 冬樹 教授 )

論文提出者 大村 訓史

(by Satoshi Ohmura )

主論文要旨

本論文では、実験が非常に困難である高温高圧下における共有結合性液体に対し、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、それらの動的性質、並びに電子的性質を調べた結果を章ごとに説明する。さらに第 7 章では将来への発展として、新しい第一原理分子動力学法の応用例について紹介する。

第 1 章では、研究背景と目的について説明する。

第 2 章では、第一原理分子動力学法の基礎理論について説明する。

第 3 章では、液体  $B_2O_3$  の動的性質の圧力依存性について説明する。計算によって、液体  $B_2O_3$  の拡散係数の圧力依存性には二つの特異な性質があることが分かった。ひとつは 10 GPa 付近で拡散係数が最大となることであり、もうひとつは 20 GPa 以上で動的非対称性(配位数の多い B 原子の拡散係数が O 原子の拡散係数より大きくなること)を持つことである。通常の液体であれば、圧力をかければ拡散は減少するが、液体  $B_2O_3$  は 10 GPa まで加圧と共に拡散係数が増加する。さらに、常圧ではほとんど差のなかった B 原子と O 原子の拡散に、20GPa 以上で差が現れはじめ、100 GPa の超高圧下では B 原子の拡散係数が O 原子の拡散係数の約 2 倍となる。本研究において原子の拡散機構、およびその圧力効果を解明することで、これらの拡散係数の特異な圧力依存性の起源を原子レベルで解明した。

第 4 章では、液体  $SiO_2$ 、液体  $GeO_2$ 、液体  $SrGeO_3$  の動的性質の圧力依存性について説明する。液体  $SiO_2$  は液体  $B_2O_3$  と同様に高圧下で最大値、動的非対称性を持つ。しかし、液体  $GeO_2$  は高圧下で拡散係数に最大値を持つが、動的非対称性は持たない。一方、液体  $SrGeO_3$  は高圧下で最大値すら持たない。このような拡散特性の違いを原子拡散機構の違いから説明し、共有結合性液体に見られる特異な拡散係数の圧力依存性の起源を、より一般的に原子レベルで明らかにした。

第 5 章では、液体 Se の高圧下における金属化のメカニズムについて説明する。液体 Se は常圧で強い共有結合を反映した鎖構造をとるが、圧力増加に伴い鎖が切れ、徐々に金属

化が起こる。この金属化を結合性という観点からみると、局所的に共有結合と金属結合が原子間の相互作用として競合し、この競合の末に金属結合が支配的になる。これがいわゆるマクロな意味での金属化である。このため、金属になった後も局所的には共有結合的な相互作用は残っており、高圧下の液体 Se はこの共有結合の名残によって他の液体金属では見られない非常に特異な構造(最近接殻内に強い結合、弱い結合の二種類の結合が存在する)をもつ。このように、共有結合的な相互作用が液体 Se の金属化及び、金属化が起こった後の構造に大きな影響を及ぼすことが明らかになった。

第 6 章では、加圧に伴う液体 AsS の分子性液体から高分子液体への構造変化を説明する。液体 AsS は  $As_4S_4$  分子を基本構造とする分子性液体であり、加圧によってこの分子が壊れると共に高分子液体に構造変化を起こす。その際、密度の圧力依存性に飛びが生じるため、この液体の構造変化は液体-液体一時転移ではないかと考えられる。高分子液体になった後、さらに加圧すると金属化が起こる。この金属化の過程において、液体 Se と同様、局所的には共有結合的な相互作用が残っており、As-S 間の原子間距離が圧力とともに伸び、拡散係数が高圧下で極大値をとるといふ、液体  $B_2O_3$  などの共有結合性液体によく見られる性質を示すことが分かった。つまり液体 AsS が金属化していく過程においても、局所的な共有結合が重要な役割を示すことが分かった。

第 7 章においては、第一原理分子動力学法の発展として、非断熱過程を取り入れた第一原理分子動力学法という新しい手法を用いて、光捕集性 dendrimer のエネルギー伝達過程を調べた結果を説明する。光捕集性 dendrimer は光を吸収し、高効率でエネルギーを伝達する光エネルギー変換材料として注目されている物質である。しかし、そのエネルギー伝達過程の詳細は未解であった。計算の結果から、dendrimer におけるエネルギー伝達は、励起された電子とホールの波動関数が空間的に重なることによって移動するという (Dexter) メカニズムを通して起こることを見出した。波動関数が空間的に重なるためには分子振動が必要であり、dendrimer 内の分子振動が波動関数の重なりを誘発しエネルギー伝達を促進していることが分かった。さらに我々は、実験で溶媒として使われているテトラヒドロフラン (THF) のエネルギー伝達過程における影響を調べ、THF の存在が分子の振動を抑制し、エネルギー伝達の効率を落としていることを見出した。