



Title	Ab initio molecular dynamics study on microscopic behaviors of light-element mixtures under high pressures and temperatures
Author(s)	村山, 大輔
Citation	大阪大学, 2026, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/105451
rights	
Note	やむを得ない事由があると学位審査研究科が承認したため、全文に代えてその内容の要約を公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

論文内容の要旨

氏 名 (村 山 大 輔)

論文題名

Ab initio molecular dynamics study on microscopic behaviors of light-element mixtures under high pressures and temperatures

(第一原理分子動力学法に基づく超高压高温の軽元素混合系の微視的挙動)

論文内容の要旨

本論文は、著者が大阪大学 大学院工学研究科電気電子情報通信工学専攻博士課程にて行った“*Ab initio* molecular dynamics study on microscopic behaviors of light-element mixtures under high pressures and temperatures (第一原理分子動力学法に基づく超高压高温の軽元素混合系の微視的挙動)” の研究成果をまとめたものである。

Warm Dense Matter (WDM)と呼ばれる物質系が取りうる状態量の領域において、軽元素(H, C, O, N など)の挙動を理解することは、惑星科学や核融合科学をはじめとする幅広い分野にとって重要である。WDMは、高温かつ高密度の効果により、多様かつ複雑な物質状態や物性が現れる。そのため、非経験的なシミュレーション手法の一つである第一原理分子動力学(*Ab initio* molecular dynamics: AIMD)計算は、このような複雑な“WDM物質”を原子レベルで理解するための強力な研究アプローチである。本研究では、特にWDM温度圧力条件におけるC-H-N-O混合系に関してAIMDシミュレーションを行い、構造物性や化学結合性などを明らかにした。また系の化学組成の観点から、構造相転移シーケンスや拡散原子ダイナミクスの一般性について検討した。

第1章は緒論であり、WDMそのものや代表的な研究手法について概説した。天王星や海王星の内部は、典型的なWDM条件となっており、WDMの炭素-水素-酸素の混合物質の相関係や物性を理解することは、氷惑星の内部構造や進化の解明に直結している。本章では、氷惑星に関するこれまでの知見および未解決問題を整理し、内部構造モデルや熱進化モデル、磁場形成過程の理解に重要な水及び炭化水素化合物、混合系の惑星内部状態での構造変化及び相図を説明した。最後に、それらを踏まえた本研究の目的と意義を述べた。

第2章では、本論文で使用したAIMD 計算手法について概説した。

第3章では、代表的な炭素-水素2元素の化合物であるメタンに関して、高温高压下の分子乖離に伴う構造的特性および化学結合性の変化を明らかにした研究について述べた。AIMD 計算に基づき、特に水素原子間の構造的特性及び化学結合性を原子レベルで評価した。その結果、メタンの分子乖離の際に水素分子の形成と崩壊が数十から数百フェムト秒の時間スケールで起こっていることを見出した。これは、炭素から遊離した水素が単純な原子状水素としてではなく、水素同士の無視できない相関を伴って存在していることを示している。

第4章では、炭化水素に酸素を加えた C-H-O 3 元素系に拡張し、高温高压で起こり得る安定相および拡散特性について述べた。AIMD 計算において、最安定構造を初期状態として幅広い温度を設定し、原子の拡散特性の違いに基づいた二種類の異なる超イオン相を発見するとともに圧力温度に対する構造相転移のシーケンスを明らかにした。ひとつ目の超イオン相は、炭素と酸素からなる副格子中を水素原子が拡散する性質をもち、50 GPaかつ1000 K以上の圧力温度状態で生成される。ふたつ目は3000 K以上のより高温の領域で、酸素の副格子中を水素と炭素が同時に拡散するもので、“ダブル超イオン相”である。これらは、酸素が副格子を形成するという点で、代表的な二元系である水の超イオン相と類似性がある。これら超イオン相内部の水素は準二次元的な拡散を示すことを明らかにした。Mulliken 電子密度解析法と Nudged Elastic Band (NEB)法を用いることで、副格子の構造と関連付けて水素の異方的な拡散機構を原子レベルで明らかにした。

第5章では、第4章で述べたダブル超イオン相内部を拡散する第二可動粒子(炭素)の拡散機構について詳細に述べた。C-H-O ダブル超イオン相の副格子を構成する酸素は常に細密構造をとっており、その四面体サイト及び八面体サイト間の遷移に対する活性化エネルギーをNEB 法で計算した。さらに、移動する炭素周囲の化学結合性を定量化することで、炭素の微視的拡散機構を、炭素と酸素間の化学結合性と幾何学的要因の両面から明らかにした。また、このような炭素の拡散機構は C-H-N-O の他のダブル超イオン相においても共通して現れることを示し、そのようなダブル超イオンが実現される前提条件を述べた。

第6章は、第3章から第5章までの研究内容を踏まえた本論文の結論である。

論文審査の結果の要旨及び担当者

氏 名 (村 山 大 輔)			
	(職)	氏 名	
論文審査担当者	主 査	教授	兒玉了祐
	副 査	教授	蔵満康浩
	副 査	准教授	尾崎典雅
	副 査	准教授	大村訓史 (愛媛大学理工学研究科)
	副 査	教授	村上匡且 (レーザー科学研究所)
	副 査	教授	岩本晃史 (レーザー科学研究所)
	副 査	教授	中嶋誠 (レーザー科学研究所)
	副 査	准教授	有川安信 (レーザー科学研究所)

論文審査の結果の要旨

本論文は、超高压高温の WDM (Warm dense matter) 条件における炭素および水素、酸素、窒素のような軽元素混合系が示す物性を明らかにすることを目的としている。宇宙存在比が高く、基盤元素と位置付けられているこれらの混合系に関して、WDM 条件での挙動を理解することは、惑星科学や核融合科学をはじめとする幅広い分野にとって重要である。WDM とは、一般の凝縮固体と古典プラズマの中間的な熱力学的パラメータ領域に位置づけられる物質のことであり、高密度と高温の双方の効果が同時に絡み合いことから、多様かつ複雑な物質状態や物性があらわれる。そのため、実験的手法のみでその全貌を把握することは困難である。本論文は、このような複雑な物質を正確に記述できる第一原理分子動力学計算法を用いて、C-H2 元系から C-H-O3 元系、C-H-N-O4 元系と研究対称の化学組成を拡張しながら、WDM 混合系における構造や化学結合性、拡散輸送特性を明らかにするとともに、関連する構造変化のシーケンスや相関係、拡散機構などにおける普遍性について検討している。

本論文は以下の 6 章で構成されている。第 1 章は緒論である。WDM および WDM を対象とした研究手法について概説している。大型の惑星内部は典型的な WDM 条件となっていることが知られているが、とりわけ天王星や海王星の内部は軽元素を主要成分とする WDM 混合状態であると考えられている。本研究の背景として、これら混合系で構成された氷惑星に関するこれまでの知見及び未解決問題を整理し、氷惑星の内部構造モデルや熱進化モデル、磁場形成過程の理解に重要な水及び炭化水素化合物、混合系の高圧高温下における振る舞いについて説明している。最後に、それらを踏まえた本研究の目的と意義を述べている。第 2 章では、本論文で使用した第一原理分子動力学計算について説明している。N 電子系の多体問題を解決する密度汎関数理論の基礎を説明し、交換相関汎関数及び擬ポテンシャル、電子状態と原子ダイナミクスを結びつけるヘルマン・フェインマンの定理についても説明している。第 3 章では、C-H2 元系の代表例であるメタン (CH₄) に注目し、高温高压条件における分子乖離を伴った構造的な特性および化学結合性を明らかにしている。また、水素原子間の構造的な特性及び化学結合性を原子レベルで評価し、分子乖離に伴う水素分子の形成と崩壊が数十から数百フェムト秒の時間スケールで行くことを示し、分子状水素が不安定であることを明らかにした。このことは、炭素がナノダイヤモンドに向けたネットワーク構造を形成していくことと対照的である。第 4 章では、第 3 章で扱った C-H2 元系に酸素を加えた C-H-O3 元系に対象を変え、高温高压で生成しうる新しい安定相の可能性および拡散特性を示した。低温で固相の最安定構造を初期状態として、幅広い温度域にわたって段階的な計算を行い、原子の拡散特性の違いに基づいた二種類の新しい超イオン相を発見している。ひとつは、炭素と酸素からなる副格子中を水素イオンが拡散する相、もうひとつは酸素の副格子中を水素イオンと炭素イオンが同時に拡散する相 (ダブル超イオン相) である。特に、これら超イオン相内部の水素は準二次元的な拡散特性を示すことを見出している。第 5 章では、第 4 章で発見したダブル超イオン相内部を拡散する第二可動粒子 (炭素) の拡散機構を明らかにしている。C-H-O ダブル超イオン相の副格子を構成する酸素は常に最密構造であることに基づいて、その四面体サイトおよび八面体サイト間の遷移に対する活性化エネルギーを Nudged Elastic Band (NEB) 法で計算している。加えて、移動する炭素周囲の化学結合性を定量化することで、炭素の微視的拡散機構を、炭素と酸素間の化学結合性と幾何学的要因の両面から

明らかにしている。最終的に、このような炭素の拡散機構がモル比の異なる 3 元系や C-H-N-O 4 元系におけるダブル超イオン相においても共通して現れることを示している。また、第二可動粒子と副格子間に共有結合性が関与するダブル超イオン相が現れるためには、副格子が最密構造を有していることが必須であることを述べている。第 6 章では、第 3 章から第 5 章までの研究成果から全体の結論を述べている。本論文の最も重要な成果は、C-H-N-O から構成される化学組成空間において、2 元系から 3 元系、さらに 4 元系へと組成を拡張するにつれて、よりエキゾチックな高压相及び多様な拡散特性が現れる一方で、原子の拡散特性に関する普遍的な法則性を見出したことである。また、3 元系以上においてダブル超イオン構造の形成が普遍的であることも示されている。ダブル超イオン状態中の第二可動粒子は、最密構造を有する副格子の四面体サイトを占有するが、この拡散挙動は、第二可動粒子と副格子との間に働く化学結合性に起因するといった微視的な観点から明らかにしている。

以上の研究成果は、WDM に関する物質科学的な新しい知見であると同時に、惑星科学における新たな内部構造物質の可能性や、材料科学における共有結合性が関与する新奇超イオン伝導体の可能性に繋がるものである。そのような予測された新奇超イオン相は、レーザーを用いた動的圧縮実験及び XRD による結晶構造予測で実証が可能である。また、2030 年代に天王星探査ミッション「Uranus Orbital Probe」が計画されていることから、重力モーメントの観測により本論文で提案された内部構造モデルの妥当性を検証することも可能となる。さらに、これら微視的で第一原理的な知見は、今後相分離や核生成といったメゾスケールの分子動力学計算への拡張及びその理解に重要である。以上より、本研究成果は単なるシミュレーション予測で終結されるものではなく、将来の実験及び惑星探査を後押しし、WDM に関わる新奇材料の創成及び、氷惑星の未解決問題の解消が期待される。したがって、本論文は博士論文として価値のあるものであると認める。