

超高压固体アルゴンの弾性定数と

その第一原理計算

清水宏晏

< 岐阜大学工学部 501-1193 岐阜市柳戸 1-1

e-mail:shimizu@cc.gifu-u.ac.jp >

飯高敏晃

< 理化学研究所 計算科学技術推進室 351-0198

和光市広沢 2-1 e-mail:tiitaka@postman.riken.go.jp >

希ガス固体アルゴンは、古くから物質探究のモデルとして基礎物性研究のための理想系を提供してきた。特に、多体力を含めた最適な原子間ポテンシャルの構築に注目が集まっている。そのテストケースとなる弾性定数とその圧力依存性が、ブリルアン散乱の新手法により室温圧力 70 万気圧までの広領域で得られた。本稿では、実験および第一原理計算の結果を示し、実験と理論計算の比較を交えた超高压固体アルゴンの研究最前線を解説する。

1. はじめに

固体物理学の根本課題は、個々の構成要素である原子や分子の性質から固体全体の物性を理解することである。希ガス原子は、電子が閉殻構造をとるので、物理的・化学的性質が最も単純な原子の一つである。そのため、格子力学や分子動力学のモデル物質として重要であり、数多くの実験と理論の比較研究がなされてきた。¹⁾ その最終目標は、多体力の効果を含む希ガス原子間ポテンシャルの構築にある。実験と理論計算で得られる弾性定数の一致は、モデルの妥

当性の重要な指標となる。²⁾ また、水や二酸化炭素と違って希ガスはほとんど化学反応しないので、地球科学ではマントルの脱ガスによる地球大気形成過程のトレーサーとして活用されている。その解析には、固体マントル中の希ガスが水や二酸化炭素とともに部分溶融体中に放出されることを仮定している。³⁾ 比較的低压域では、この仮定が成立することが確かめられているが、地球内部の超高压でも正しいかどうかは最新の研究課題である。ジェフコート (A.P. Jephcoat) は、⁴⁾ 希ガスが部分溶融体中へ放出されず、地球深部に希ガス固体⁵⁾として留まるという衝撃的な説を唱えている。この説が正しければ、現在信じられている大気形成史の書き換えが必要になるだろう。³⁾

希ガス原子の一つであるアルゴン (Ar) は、地球大気中で体積比率が第3番目に多い(約1%)成分である。Arが他の希ガスに比べて地球大気中に多量に存在するのは、岩石中の⁴⁰Kの崩壊によって生成されるためである。また、固体 Ar は柔らかいため、高压科学の実験において良好な圧力媒体として利用されてきた。特にダイヤモンド・アンビル・セル (DAC) を用いた超高压スペクトロスコピーの測定においては、その光学的スペクトル不活性のため単純な実験環境を提供する。⁶⁾

Arガスを常圧下で冷却すると、温度 $T=87.3$ K で液化し、さらに $T=83.8$ K でファンデルワールス引力により弱く結合した面心立方 (fcc) 結晶となる。¹⁾ ほとんどの場合、固体 Ar に関する実験結果は適切な経験的 2 体中心力により説明できる。六方最密 (hcp) 結晶よりも fcc 結晶の方がわずかなエネルギー差で安定である事実は、経験的 2 体中心力だけでは説明が難しいが、多体力や零点振動の効果による小さな補正を取り入れるとうまく説明できる。⁷⁾

また、室温で加圧すると圧力 $P=1.3$ GPa (1 GPa=1 万気

圧)で Ar は上述の fcc 固体と同じ相に結晶化する.⁸⁾ さらに圧力を増大すると, おそらく歪みによる結晶場の乱れにより, $P=4$ GPa で固体 Ar は必ず再結晶化し, いくつかの単結晶の集合体となる.^{8, 9)} 高圧力下では, 原子間距離が縮まるので原子間相互作用は斥力成分が支配的である. このような高圧力下での光スペクトロスコピーの実験は, DAC の使用により初めて可能となった. ラマン散乱や赤外吸収に対しては, 希ガス固体はスペクトル不活性であるので, ブリルアン散乱が高圧力下の希ガス固体に対する唯一の有力な光学的測定手段となる.¹⁰⁾

この報告では, 清水ら^{10, 11)}による圧力 70 GPa までのブリルアン散乱実験による固体アルゴンの弾性的性質の決定と, 飯高ら¹²⁾の第一原理計算によるそれらの検証結果を述べる. さらに, 実験と理論計算との比較を交えた超高压固体アルゴンの研究の意義を解説する.

2. 低温及び高圧力下の固体アルゴンのブリルアン散乱

ブリルアン散乱では, 入射レーザー光の音響フォノンによる散乱に基づく微小な周波数シフト ($0 \sim 1 \text{ cm}^{-1} = 30 \text{ GHz}$) をファブリ・ペロー干渉分光計で測定することにより, 物質中の音速が決定できる.^{13, 14)} 音速は, 立方晶固体であっても音波の伝搬方向に対する結晶軸の向きに大きく依存する.¹⁵⁾ したがって, 低温容器や高圧力発生用 DAC 中に成長させた結晶のブリルアン散乱測定においては, 結晶の軸方位を同定しなければならない. そのためには X 線回折とブリルアン散乱実験を併用するか,¹⁶⁾ または「その場ブリルアン散乱法」¹⁷⁾ による単結晶の軸方位と任意方向の音速の同時決定が必要となる.

1974 年, カナダのストイシェフ (B.P. Stoicheff) らのグループが,¹⁸⁾ 常圧下 $T=82.3 \text{ K}$ において固体 Ar のブリルア

ン散乱の実験を行った。低温容器に成長させた結晶 Ar が単結晶であることを X 線回折により確認し、さらにその結晶軸方位を同定し、同時に各方向の音速と 3 つの弾性定数を決定した。

1986 年、フランスのポーリアン (A. Polian) らのグループが、⁹⁾ DAC を用いた室温、 $P=33$ GPa までの超高压力下で固体 Ar の Brillouin 散乱測定を行った。彼らは何回も DAC 中に結晶 Ar を成長させ (そのたびに結晶軸方位はランダム)、X 線回折による結晶軸方位の同定をしないで後方 Brillouin 散乱配置により縦音響 (LA) モードのみの測定を行った。得られた LA モードの音速の分布から、最大及び最小の LA 音速の「包絡線」を決定し、これに関する音速と弾性定数の 4 つの関係式 (後述) の内の 2 つの式と X 線測定で得られた等温体積弾性率 (B_T) により、3 つの弾性定数の圧力依存性を推定した。⁹⁾ これは、さらに必要な横音響 (TA) モードの測定を行っていない点、そして Brillouin 散乱では B_T ではなく断熱体積弾性率 (B_S) が直接関与している点 ($B_S > B_T$) を考慮すると、高压弾性定数の正確な決定としては問題が残った。

3. 超高压固体アルゴンの Brillouin 散乱実験と結果

3.1 $P=1.3 \sim 4$ GPa の単結晶その場 Brillouin 散乱法に

よる音速、弾性定数、状態方程式の決定

1992 年、清水ら ¹⁷⁾ が発展させた「その場 Brillouin 散乱法」は数々の単純分子性固体に適用された。¹⁹⁾ 既に解説記事 ^{14, 15)} にも詳述してあるので、ここでは省略する。特徴は X 線回折測定を行うことなく、Brillouin 散乱測定のみで単結晶の軸方位と任意の方向に伝搬する LA と TA モードの音速が同時決定できる点である。DAC 中の固体 Ar の $P=4$ GPa 以下の単結晶では、容易に LA, TA₂ (速度

が速い)と TA_1 (遅い)の任意の方向の音速が決定できる。そして、X線回折⁸⁾とその場ブリルアン散乱により評価された状態方程式、すなわち密度 ρ の圧力依存性(図1)を用いて立方晶系が持つ3つの断熱弾性定数 C_{11} , C_{12} , C_{44} の圧力依存性が評価できる(図3)。図2(a)の挿入図には、次式を用いて弾性定数から計算した最大及び最小 LA, TA 音速の2乗を黒色シンボルでプロットしてある:

LA 音速の最大 (<111>方向) ;

$$v_{LA,max} = [(C_{11} + 2C_{12} + 4C_{44}) / (3\rho)]^{1/2},$$

LA 音速の最小 (<100>方向) ; $v_{LA,min} = [C_{11}/\rho]^{1/2},$

TA 音速の最大 (<100>方向) ; $v_{TA,max} = [C_{44}/\rho]^{1/2},$

TA 音速の最小 (<110>方向) ; $v_{TA,min} = [(C_{11} - C_{12}) / (2\rho)]^{1/2}.$

この4本の包絡線は、次節で述べる $P > 4$ GPa の多結晶に対する最大及び最小 LA, TA の音速の2乗の包絡線を決定する基準として利用する。

3.2 $P=4 \sim 70$ GPa の多結晶領域への音速の最大最小値包絡線法の適用と弾性定数、体積弾性率の決定

室温で固体 Ar を加圧すると $P=4$ GPa で例外なく再結晶化し、ランダムな向きを持ったいくつかの単結晶の集合体(多結晶)が得られる。その結果、ある圧力下で多数回のブリルアン散乱測定で得られた LA と TA の音速は、図2(a)に示すように測定した結晶の伝搬方向依存性を反映して最大値と最小値の間に分布する。これらの音速の2乗の包絡線(4本)は、前節で求めた $P=4$ GPa 以下の単結晶に対する確実な4本の曲線と矛盾しないように決定した。ここで、 $v_{TA,max}$ のブリルアン散乱信号が微弱であったため、他の3本の曲線(図2(a)の実線)を用いて3つの弾性定数を決定し、これにより $v_{TA,max}$ とその2乗を計算して図2(a)の点

線で示した。また，ポーリアンら⁹⁾による $P=33$ GPa までの LA モードに対する 2 本の包絡線を破線で示した。我々の結果と $v_{LA, \min}$ が高圧領域で大幅に異なり，これは実験で評価される弾性定数 C_{11} の不一致に帰結する。その主たる原因は，彼らの測定が⁹⁾ LA モードに限られている点と結晶成長の特異性によるのであろう。¹⁰⁾

図 3 に，得られた弾性定数 C_{11} ， C_{12} ， C_{44} (破線) の圧力依存性を示す。圧力の増大により，全て単調にその値が増加し， $P=70$ GPa では $C_{11}=340$ GPa， $C_{12}=199$ GPa， $C_{44}=145$ GPa となる。圧力 43 GPa では Ar の断熱体積弾性率 B_S $[=(C_{11}+2C_{12})/3]$ は bcc 鉄の常温常圧下の値，約 160 GPa と等しくなり，柔らかいはずの希ガス固体 Ar が超高圧力下でいかに硬くなったかが判る。また Xe 結晶では $P=70$ GPa 以下で fcc から hcp 晶系への相転移が起こるが，²¹⁾本実験の Ar 結晶では $P=70$ GPa まで相転移は存在しなかった。これは Ar の fcc \rightarrow hcp 相転移は約 230 GPa で起こるとする第一原理計算の結果²²⁾と矛盾しない。

4. 超高圧固体アルゴンの弾性定数の第一原理計算

上述のブリルアン散乱実験による $P=70$ GPa までの固体 Ar の弾性的性質の決定を受けて，飯高ら¹²⁾は 80 GPa までの超高圧固体 Ar の弾性定数を第一原理電子状態計算法により初めて計算した。ここでは，周期的境界条件・ヴァンダービルト (D. Vanderbilt) 型擬ポテンシャル・平面波基底展開による，絶対零度・定圧下での第一原理分子動力学を用いており，交換相関相互作用には GGA-PBE 汎関数²³⁾を使用している。(ここで，GGA-PBE とは Perdew, Burke, Ernzerhof らの表式による Generalized Gradient Approximation を意味する)

まず，圧力 P の下でエンタルピー， $H=E+PV$ を最小にす

るように格子定数を決定し，状態方程式を求めた．図 1 にその結果を清水らのブリルアン散乱による実験値とともに示す．数 GPa から 70 GPa の圧力範囲で，第一原理計算が実験値をよく再現することがわかる．原理的には GGA 系の密度汎関数はファンデルワールス力を正確に再現できないはずであるので，原子間距離が大きくファンデルワールス力が重要になる低圧域では実験値との一致が悪く，斥力ポテンシャルが重要になる高圧域で一致が良くなると期待される．それにもかかわらず，本計算では比較的 low 圧域まで実験値と良く一致する結果が得られたのは，GGA-PBE 汎関数が，たまたまファンデルワールス力に近い値を与える²⁴⁾ ためと考えられる．

弾性定数 (C_{ij}) は，歪みテンソル $[\varepsilon]$ と応力テンソル $[\sigma]$ をフックの法則， $[\sigma] = [C][\varepsilon]$ で結びつけるテンソルである．一般の場合には 21 個の独立な成分を持つが，立方晶系では対称性により独立な成分は C_{11} , C_{12} , C_{44} の 3 個に減る (フォークト記法を用いた)．弾性定数は，安定状態の結晶の単位胞を微小量だけ歪ませたときに発生する応力テンソルを計算すれば求められる．80 GPa までの計算結果を図 3 の黒色シンボル付の実線で示す．この圧力範囲で弾性定数は，結晶の弾性的安定条件，²⁵⁾ $C_{11} + 2C_{12} > 0$, $C_{44} > 0$, $C_{11} - C_{12} > 0$ を満たしている．ここで得られた C_{11} , C_{12} , C_{44} と前述の最大及び最小 LA, TA 音速との 4 つの関係式を用いて，それぞれの v^2 を計算し，図 2 (b) の黒色シンボル付の破線で示した．第一原理計算と実験値との一致は良好である．

弾性定数に関するコーシーの関係式は， $C_{12} = C_{44} + 2P$ で与えられ，^{9, 10)} 原子間力が純粋に中心力である時に満たされる．この関係からのずれ， $\delta (= C_{12} - C_{44} - 2P)$ は多体力の効果を示すパラメータになる．図 4 の破線で示されるように，

ブリルアン散乱実験で得られた δ の圧力依存性は $P=1.3$ GPa で 2.59 GPa であるが, $P=60$ GPa では $\delta=-71.7$ GPa とコーシーの関係からの大きなずれを示す. これは, 超高圧固体 Ar で原子間力が非中心力的になっていることを示し, 原子間ポテンシャルに大きな多体力効果を入れる必要性を示している. 第一原理計算も, 図4の黒丸付の実線で表わされるように, この実験結果を強く支持しており, 多体力効果の重要性を明示している. この非中心力は, 注目している2原子の周りにおける最近接原子の影響により, 注目している2原子の電子雲が歪むために発生すると考えられる.

5. おわりに

超高圧ブリルアン散乱の新手法による実験結果と第一原理計算による検証により, 超高圧固体 Ar の弾性的性質研究の最前線を紹介した.

清水らの実験により, 超高圧力下では固体 Ar は常温常圧下の鉄より硬くなることが判明した. 超高圧実験において固体 Ar を圧力媒体に使う場合は, このことに注意を要するだろう. 圧力媒体として重用されてきた固体 Ar の超高圧力下での弾性的性質は実験的にも理論的にもほとんど未知であり, わずかにポーリアンらのグループによる $P=33$ GPa までの測定があるのみであった. 図2(a)の破線で示された彼らの結果は, 清水らの測定結果と大きく異なっている. 今回の第一原理計算の結果との比較により清水らの結果の信頼性が確認された.

ポーリアンらの経験的2体中心力に基づいた理論計算では, 彼らの実験でも(上述の清水らの実験でも)測定されたコーシーの関係からの大きなずれを説明できなかった. それに対し, 飯高らの第一原理計算はコーシーの関係からのずれを良く再現しており, 固体 Ar では多体力効果が重

要になることの理論的裏付けを与えている。第一原理計算がこれまであまり使われていなかった超高圧希ガス固体の研究に非常に有効であることが示された。

また、超高圧力下での結晶の弾性定数と音速の第一原理計算は地震波による地球マントル層の研究にも活用されており、²⁶⁾ジェフコート⁴⁾が主張するような希ガス固体の塊が地球内部に存在するとしたら、この塊の地震学的探査に本研究の弾性定数の知見が大いに役立つかもしれない。

本稿をまとめるにあたり、岐阜大学工学部の佐々木重雄氏には多大の助力をいただいた。ここに深く感謝したい。また、著者の一人、飯高は共同研究者である理化学研究所情報基盤部の戎崎俊一氏の指導と支援に謝意を表します。

付記

本原稿が筆者らの手を離れる段階で、カナダのツェ(J.S. Tse)らによる超高圧固体アルゴンの弾性的性質に関する理論計算の論文が見つかった。²⁷⁾彼らは、経験的2体中心力(HFD)による準調和近似格子力学および第一原理密度汎関数(DFT)の2つの計算方法で、圧力70 GPaまでの固体アルゴンの弾性定数を評価した。前者はコーシーの関係からのずれを説明できないなどの欠点があるが、後者はコーシーの関係からのずれも含め、実験値¹⁰⁾により近い結果を与えている。ツェらの第一原理計算と飯高ら¹²⁾のそれとの相違は、ツェらが内殻電子の変形の影響も考慮していることであるが、概ね同じ計算結果を示しており、その効果は小さいことがわかる。実験値との一致もほぼ良好である。

参考文献

- 1) *Rare Gas Solids*, ed. J.A.Venables and M.L.Klein (Academic, New York, 1976), Vols. I and II.
- 2) F.Occelli, *et al.*: Phys. Rev. B **63** (2001) 224306.
- 3) M.Ozima: Nature **393** (1998) 303; M.Ozima and G.Igarashi: Earth and Planet. Sci. Lett. **176** (2000) 219.
- 4) A.P.Jephcoat: Nature **393** (1998) 355.
- 5) R.Boehler, *et al.*: Phys. Rev. Lett. **86** (2001) 5731.
- 6) G.Zou, *et al.*: Carnegie Inst. Wash. Yearb. **81** (1982) 436.
- 7) V.F.Lotrich and K.Szalewicz: Phys. Rev. Lett. **79** (1997) 1301; K.Rosciszewski, *et al.*: Phys. Rev. B **62** (2000) 5482.
- 8) L.W.Finger, *et al.*: Appl. Phys. Lett. **39**, (1981) 892.
- 9) M.Grimsditch, *et al.*: Phys. Rev. B **33** (1986) 7192.
- 10) H.Shimizu, *et al.*: Phys. Rev. Lett. **86** (2001) 4568.
- 11) H.Shimizu: J. Phys.; Condens. Matter (in press), Proc. of AIRAPT-18 (Beijing, 2001).
- 12) T.Iitaka and T.Ebisuzaki: Phys. Rev. B **65** (2002) 012103.
- 13) H.Shimizu, *et al.*: Phys. Rev. Lett. **47** (1981) 128.
- 14) 清水宏晏, 佐々木重雄: 日本物理学会誌 **52** (1997) 111.
- 15) 清水宏晏: 固体物理 **29** (1994) 479.
- 16) C.S.Zha, *et al.*: Phys. Rev. B **48** (1993) 9246.
- 17) H.Shimizu and S.Sasaki: Science **257** (1992) 514.
- 18) S.Gewurtz and B.P.Stoicheff: Phys. Rev. B **10** (1974) 3487.
- 19) H.Shimizu, *et al.*: Phys. Rev. B **59** (1999) 11727.
- 20) M.Ross, *et al.*: J. Chem. Phys. **85** (1986) 1028.
- 21) H.Cynn, *et al.*: Phys. Rev. Lett. **86** (2001) 4552.
- 22) A.K.McMahan: Phys. Rev. B **33** (1986) 5344.
- 23) J.P.Perdew, *et al.*: Phys. Rev. Lett. **77** (1996) 3865.
- 24) T.Ikeda and K.Terakura: (私信).

25) J.Wang, *et al.*: Phys. Rev. Lett. **71** (1993) 4182.

26) B.B.Karki, *et al.*: Am. Mineral. **82** (1997) 51.

27) J.S. Tse, *et al.*: Solid State Commun. (印刷中).

(2002 年 4 月 1 日原稿受付)

Elastic Properties of Solid Argon at Very High Pressure, and their First-Principles Calculation

Hiroyasu Shimizu and Toshiaki Iitaka

abstract: The rare-gas solid argon has provided an ideal system to study the fundamental material-science. A considerable amount of effort has been expended in attempts to determine the best interatomic potentials. Recently, elastic properties of solid Ar and their pressure dependence have been determined up to $P=70$ GPa, which can provide the standard data to estimate interatomic potentials. By considering these experiments, the first-principles calculation has been performed very recently. We present the topics of experimental and theoretical studies for solid Ar at very high pressures.

図説

図 1 超高压固体アルゴンの状態方程式^{10, 12)} : 密度 ρ の圧力依存性 ; 白丸はブリルアン散乱実験によるもの . 黒丸付の実線は第一原理計算の結果 .

図 2 超高压固体アルゴンの音速の最大最小値 , $v_{LA,max}$, $v_{LA,min}$, $v_{TA,max}$, $v_{TA,min}$ の 2 乗の圧力依存性^{10, 12)} (a) 挿入図の矢印 $P=4$ GPa 以下の黒色シンボルは , 単結晶 Ar のその場ブリルアン散乱法による結果 . 白抜きシンボルは , 最大最小値包絡線法ブリルアン散乱による実測値 . $P=70$ GPa までの 3 本の実線は最大及び最小値の包絡線を表わし , これら 3 つから計算される値を用いて $v_{TA,max}$ の点線を示す . $P=33$ GPa までの 2 本の破線は LA モードに対する 2 本の包絡線を表わす以前の結果⁹⁾ (b) 黒色シンボル付の破線で示される第一原理計算の結果とブリルアン散乱実験 (実線と点線) との比較 . 白抜きシンボルは , 最大最小値包絡線法ブリルアン散乱による実測値 .

図 3 超高压固体アルゴンの弾性定数 (C_{11} , C_{12} , C_{44}) の圧力依存性^{10, 12)} 破線はブリルアン散乱実験によるもの . 黒色シンボル付の実線は第一原理計算によるもの . シンボルはグリムスディッチ (M. Grimsditch) らの理論計算⁹⁾

図 4 高压力下の弾性定数に関するコーシーの関係式からのずれ^{10, 12)} : 破線はブリルアン散乱実験によるもの . 黒丸付の実線は第一原理計算によるもの . 白抜きの四角はグリムスディッチらの理論計算⁹⁾