

プロジェクト名(タイトル):

**Magma from the early Earth to the current Earth**

利用者氏名: 福井宏之(1)、John Sak Tse (2) ○飯高敏晃(2)

理研における所属研究室名:

(1) 創発物性科学研究センター、計算物質科学研究チーム

(2) 計算科学研究センター、離散事象シミュレーション研究チーム

## 1. 本プロジェクトの研究の背景、目的、関係するプロジェクトとの関係

マグマとは、一般的に惑星内部で発生した高温の流体のことを指し、地球内部では岩石の熔融体やミネラルに富んだ熱水の溶液ないしは不混和液体であると考えられる。酸素はこれらを構成する主要元素であり、元素単体物質  $O_2$  について考えることは有益である。

酸素は人類にとって最も身近な元素・物質であり、広く興味の対象となっている。固体物理においては、酸素分子は唯一磁気モーメントを持つ 2 原子分子であり、その振る舞いについて分かっていないことが多い。低温で出現する酸素  $\alpha$  相は反強磁性秩序を示すことが分かっている。より温度の高い領域、あるいは高压領域で安定化する  $\beta$  相は酸素分子が回転しているため巨視的には磁気秩序が見られないが、 $\gamma$  相はスピン三角格子を示すし、 $\delta$  相は温度に応じて磁気秩序が変化することが見出だされている。8-10 万気圧以上に加圧すると、光をほとんど通さない  $\epsilon$  相(通称赤い酸素)が安定化する。この相では、4 個の  $O_2$  分子が会合して  $O_8$  クラスタが生じていることが X 線回折により明らかとなり、電子状態も変化することが X 線ラマン散乱法により示された。中性子散乱スペクトルからは、磁気秩序の証拠が示されていないことから、長く非磁性であると考えられてきたが、最近の理論研究により 20 万気圧程度までは磁化が残っていることが提案された。本研究では、実験的に(特に X 線ラマン散乱法を用いて)酸素  $\epsilon$  相の磁気状態を知ることができるかについて検討するため、電子状態の理論計算を実施した。

## 2. 具体的な利用内容、計算方法

計算は Hokusai BW にインストールした第一原理計算パッケージ Quantum ESPRESSO を用いて実施した。このパッケージでは平面波基底と擬ポテンシャルにより計算を行う。擬ポテンシャルは Troullier and Martins による方法で作成した。交換相関相互作用は Perdew, Burke, and Ernzerhof (PBE) によるものを用いた。内殻励起を伴う計算を実施するため、gauge including projected

augmented wave を用いた。系の原子数は基底状態の計算においては 16 原子とした。エネルギーカットオフは 160 Ry とした。逆格子空間でのエネルギーサンプリングは  $4 \times 4 \times 4$  点のメッシュ上で行った。スピン偏極計算には、初期値として図 1 のような磁気構造を採用した。

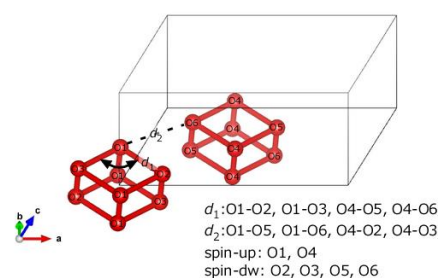


図 1 酸素  $\epsilon$  相の構造。赤丸は酸素原子を、実線はユニットセル(空間群  $C2/m$  の慣用単位胞)を示す。

PBE 計算は酸素  $\epsilon$  相の構造を良く再現しないことが知られている。Hubbard モデルを取り入れることで計算結果が改善されるが、まだ実験で得られる構造(格子定数や内部座標)を再現しない。そこで、本研究では格子定数を実験で得られた値に固定し、U パラメータを変えながら構造緩和を行い、 $O_8$  クラスタの構造を良く再現する U を選択した。

X 線ラマン散乱スペクトルは電気双極子近似が成り立つ条件で X 線吸収スペクトルと等価である。X 線吸収スペクトルの計算には XSPECTRA コードを使用した。 $2 \times 2 \times 2$  スーパーセルを用い、128 原子中のひとつに内殻ホール 0.5 を導入した状態で計算を行った。内殻ホールの寿命による線幅の広がりとして、幅が 0.2eV のローレンツ関数によるコンボリューションを行った。スピン偏極および非偏極での計算を実施した。

## 3. 結果

基底状態での構造緩和を行ったところ、スピン非偏極ではどの体積においても U にほぼ無関係に一定の構造に収束した。一方で、スピン偏極の場合には、約 10 万気圧 ( $157 \text{ \AA}^3$ ) で 0.8 eV、約 20 万気圧 ( $140 \text{ \AA}^3$ ) で 1.5 eV、約

30 万気圧 ( $128 \text{ \AA}^3$ ) で 2.0 eV、約 40 万気圧 ( $117 \text{ \AA}^3$ ) で 3.3 eV を  $U$  として使用した場合に、実験値を良く再現することが分かった (図 2)。酸素は反強磁性秩序を示し、原子あたりの磁化の絶対値は、0.70、0.58、0.39、0.39 Bohr であった。また、 $U = 0.0 \text{ eV}$  の結果はいずれの体積においてもスピン非偏極の結果とほぼ等価であった。いずれの体積においても、 $U$  を同じ値としたときで比較すると、スピン偏極の全エネルギーはスピン非偏極のもの以下となった。ただし、約 30 万気圧以上では非磁性の結果との差は小さくなっている。よって少なくとも 20 万気圧では酸素  $\epsilon$  相が磁気秩序を持つという選考結果の結論を支持する。

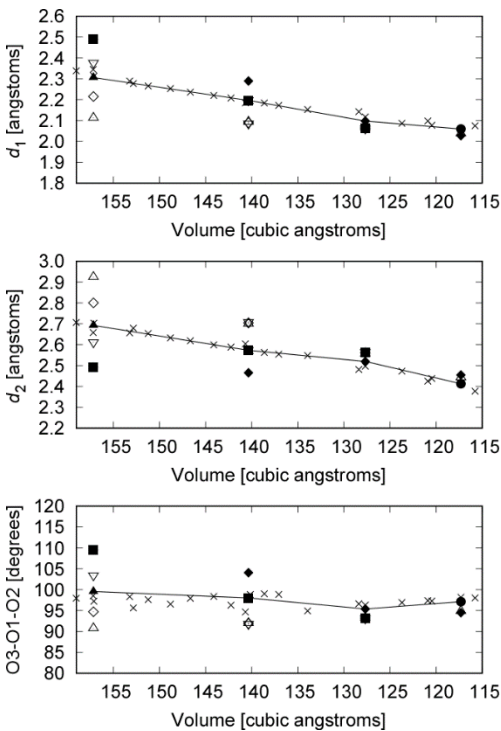


図 2  $O_8$  クラスターの構造パラメータの体積変化。△ ( $U = 0.0 \text{ eV}$ )、◇ ( $U = 0.5 \text{ eV}$ )、▲ ( $U = 0.8 \text{ eV}$ )、▽ ( $U = 1.0 \text{ eV}$ )、■ ( $U = 1.5 \text{ eV}$ )、◆ ( $U = 2.0 \text{ eV}$ )、● ( $U = 3.3 \text{ eV}$ ) はスピン偏極の結果。× は実験値 [1]。スペクトル計算に採用したものを実線で結んだ。構造パラメータ  $d_1$ 、 $d_2$ 、O3-O1-O2 については図 1 を参照のこと。

基底状態で得られた構造に基づいた X 線吸収スペクトルを計算した。吸収端付近の  $\pi^*$  に対応する領域を図 3 に示す。横軸はフェルミエネルギーからの差として表している。実験で得られるスペクトルと比較するため、計算されたものを半値幅 0.5 eV および 1.4 eV のガウス関数でコンボリューションしたものも示す。幅が 0.2 eV のスペクトルを見ると、スピン非偏極では高エネルギー側に肩が観察されることが分かる。スピン偏極の結果では、圧力の増加によりこの肩が

成長することが見てとれる。酸素原子当たりの磁化が低下することにより、この肩が発達することが示唆された。

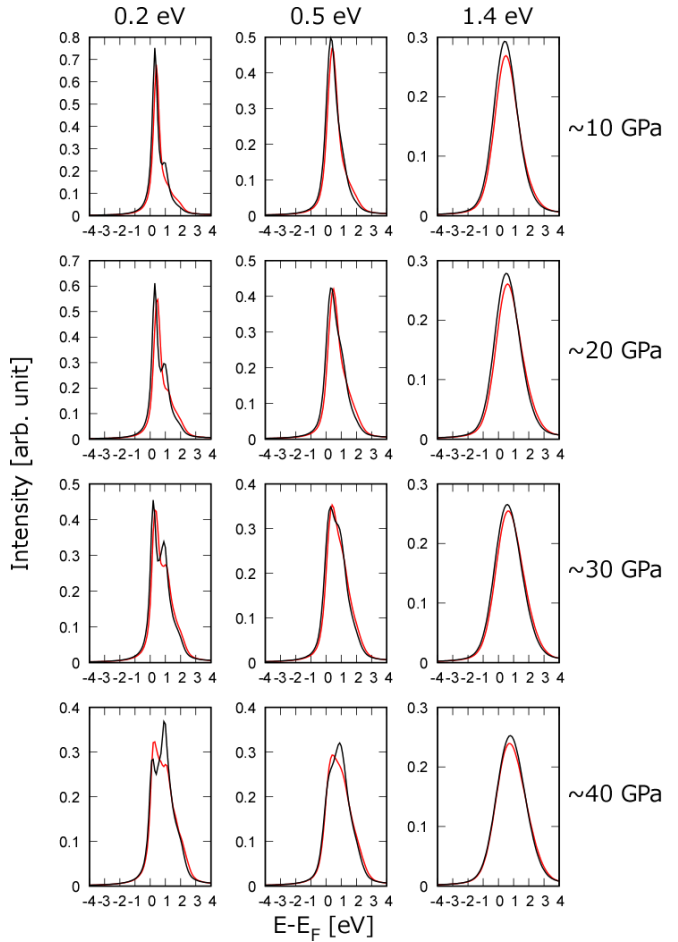


図 3 計算された酸素 X 線吸収スペクトルの  $\pi^*$  バンド部分。上から約 10 万気圧 ( $157 \text{ \AA}^3$ )、約 20 万気圧 ( $140 \text{ \AA}^3$ )、約 30 万気圧 ( $128 \text{ \AA}^3$ )、約 40 万気圧 ( $117 \text{ \AA}^3$ ) の結果。反強磁性 ( $U = 3.3 \text{ eV}$ ) を赤線で、非磁性 ( $U = 0.0 \text{ eV}$ ) を黒線で示す。左は幅 0.2 eV のローレンツ関数で畳み込んだもの。中および右は、左のスペクトルを幅 0.5 および 1.4 eV のガウス関数で畳み込んだもの。

ガウス関数で畳み込まれたスペクトルを比較する。X 線ラマン散乱測定で報告のあるエネルギー分解能 1.4 eV の場合は、スピン偏極・非偏極の結果に差異が見られない。幅 0.5 eV のガウス関数で畳み込まれたスペクトルでも明瞭な肩を認めるのは困難だが、十分な統計性でスペクトルを測定することで、微細構造の違いを検出することが可能かもしれない。

#### 4. まとめ

PBE+ $U$  計算により酸素  $\epsilon$  相の結晶構造を再現する  $U$  パラメータの値を求めた。得られた条件に基づき、X 線吸収ス

ペクトルを計算した。その結果、0.2 eV 程度の高エネルギー分解能でX線吸収（X線ラマン散乱）スペクトルを測定すれば、酸素  $\epsilon$  相の磁気状態を実験的に確認できる可能性が示された。

#### 5. 今後の計画・展望

PBE+Uで計算された圧力は実験値を再現していないため、更に高級な計算手法を用いて酸素の電子状態計算を実施する必要があるだろう。また本モデルでは磁化の向きが決められないため、中性子散乱スペクトルを提案することができなかった。磁化の向きの安定性を求めていくべきであろう。

#### 参考文献

[1] Fujihisa et al. Phys Rev Lett. (2005); Y. Akahama (private communication)