

課題名(タイトル):

結晶構造と物性の予測法

利用者氏名:

福井宏之(1)、○飯高敏晃(2)

理研における所属研究室名:

(1)放射光科学研究センター 物質ダイナミクス研究グループ

(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. 本課題の研究の背景、目的、関係する課題との関係
 高压下において、氷は多彩な相転移を示すことが報告されているが、2 GPa を超える圧力では、酸素が体心副格子を形成する高密度氷が安定となることが実験的に報告されている[1]。酸素副格子中での水素の配置によって、高密度氷はVII相、VIII相、X相に分けられる。VII相とVIII相は約 60 GPa まで安定に存在し、水分子が無秩序に方向を変えている高温相がVII相で、水分子の向きが反強誘電的にそろった低温相がVIII相である。60 GPa 以上で安定となるX相では、水素原子が 2 つの酸素原子の間に存在し、水分子は乖離している。

氷VIII相はいくつかの異常な振る舞いを示すことがX線回折実験やラマン分光実験などで報告されている。これを説明するために、強誘電的冰VIII相(VIII_{FE}とする)が理論計算により提案された。この結晶構造は空間群 $P4_2nm$ に属する[1]。しかしながら、VIII_{FE} は実験で報告された異常[2]を完全に説明することはできなかった。なお反強誘電的冰VIII相(VIII_{AFE}とする)の構造は空間群 $I4_1/amd$ に属する[3]。

本研究では、VIII_{AFE}でもVIII_{FE}ない、空間群 $Iba2$ に属する構造を持つ氷VIII相(VIII_{NCFE}とする)の静的構造と動的構造の圧力依存性を明らかにする。またVIII_{AFE} およびVIII_{FE} についても同様の計算を行い、それらを比較することにより実験で報告されている氷VIII相の異常な振る舞いについて知見を得ることを目指す。

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 を用いて行った。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。擬ポテンシャルとしては Hartwigesen, Goedecker, and Hutter により提案されたものを用いた。交換相関相互作用は Perdew, Burke, and Ernzerhof によるものを用いた。エネルギーカットオフは 350 Ry とした。単位格子に 4 分子を含むVIII_{NCFE} およびVIII_{AFE} については逆格子空間の $4 \times 4 \times 4$

点のメッシュで、2 分子を含むVIII_{FE} については $8 \times 8 \times 8$ 点のメッシュでエネルギーサンプリングを行った。圧力は 0 GPa から 110GPa まで 10GPa ステップにて、エンタルピーが最小となるように格子定数と原子座標の緩和を行い、この構造に基づき LD 計算を実施した。

3. 結果

図 1 に VIII_{NCFE} の結晶構造を示す。VIII_{AFE} や VIII_{FE} と同じく、2 つの水 Ic 型構造が相互嵌入了構造であるが、水分子の分極ベクトルの向きが異なっている。それぞれの副格子内の水分子の分極ベクトルはそろっているが、VIII_{AFE} では逆向きを、VIII_{FE} では同じ向きを向いているが、VIII_{NCFE} ではベクトルの成す角が 90 度となっている。

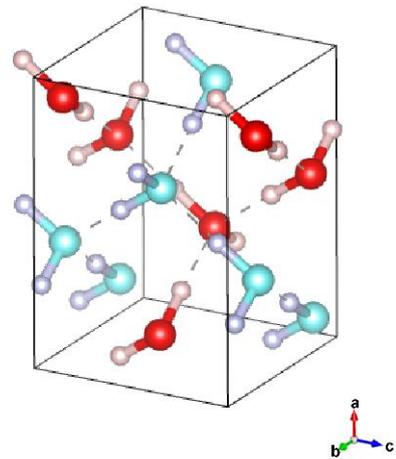


図 1 VIII_{NCFE} の結晶構造。赤および水色の球は別の副格子に属する酸素分子を示す。白い球は水素原子を示す。実線は単位格子を、破線は水素結合を示す。

VIII_{AFE} を基準としたエネルギーの圧力変化を図 2 に示す。110 GPa にて 3 つの構造は氷 X 相と同一となることから、内部エネルギー差はゼロとなる(図 2a)。ただしこれは水素原子の量子効果を考慮していないためで、実際は 60 GPa を超えたところで氷 X 相(あるいは dynamical disordered X 相)が実験的には安定となる。エンタルピー差(図 2b)を

見ると、110 GPa で3つは同じ値となるが、それ以下の圧力では VIII_{AFE} が最も低いエンタルピーを取り安定であることが分かる。ゼロ点振動エネルギーを取り入れた 0 K での自由エネルギーを比較すると、80GPa 以上で $\text{VIII}_{\text{NCFE}}$ と VIII_{FE} が VIII_{AFE} よりも低くなる(図 2c)。これは、80GPa 以上で $\text{VIII}_{\text{NCFE}}$ と VIII_{FE} に虚数フォノンが現れるため、ゼロ点振動の寄与が少なくなるためであると思われる。

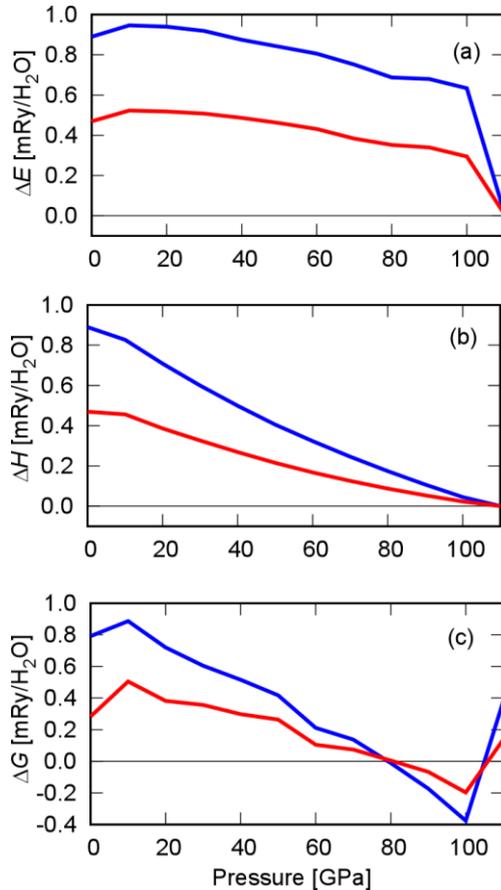


図 2 VIII_{AFE} を基準とした(a)内部エネルギー、(b)エンタルピー、(c)ゼロ点振動を取り入れた自由エネルギーの圧力変化。赤線は $\text{VIII}_{\text{NCFE}}$ 、青線は VIII_{FE} を示す。

3 つの氷について Γ 点での振動数の圧力変化を計算し、実験結果[4-6]と比較を行った(図 3)。1400 cm^{-1} 以下の低波数領域では、 $\text{VIII}_{\text{NCFE}}$ と VIII_{AFE} が実験結果を良く再現した。1400 cm^{-1} 付近の圧力に依存しないモードは VIII_{FE} と VIII_{AFE} で再現された。2000~3000 cm^{-1} で観測されたモードは本計算では再現されなかった。これらの計算で再現されなかったモードは、1 フォノン励起ではなく、非調和効果による他フォノン励起によるものであろう考えられる。注目すべきは図中黒破線で示したモード(0 GPa で 1050 cm^{-1} 付近、60 GPa で 1900 cm^{-1} 付近へと分散するモード)である。このモードは本計算では VIII_{FE} と VIII_{AFE} で現れたが、赤外吸収やラマン散乱に不活性となった。このモードがラマン散乱で

測定されているということから、振動の対称性が崩れている可能性が示唆される。

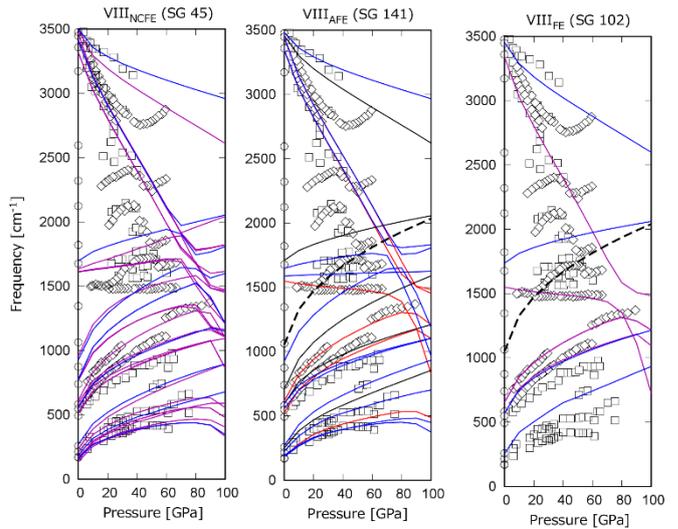


図 3 計算で得られた Γ 点での振動数の圧力依存性。赤線は赤外活性、青線はラマン活性、紫線は赤外+ラマン活性、黒線は不活性なモードを示す。記号は実験値(丸:ラマン[4]、四角:ラマン[5]、ダイヤモンド:赤外[6])を示す。

4. まとめ

高密度氷 $\text{VIII}_{\text{NCFE}}$ の静的・動的構造を計算し、 VIII_{AFE} や VIII_{FE} と比較した。この 3 つの相では VIII_{AFE} が最も安定であることが明らかになったが、 $\text{VIII}_{\text{NCFE}}$ とのエンタルピー差は最大で 0.5 $\text{mRy}/\text{H}_2\text{O}$ 程度であった。また、これらの 3 つの氷は、それ単独では実験により報告されている異常を完全に説明することはできないことが分かった。

5. 今後の計画・展望

今回取り扱った 3 つの相のエンタルピー差は非常に小さいため、有限温度下でのエントロピー利得を考慮した場合に共存していてもおかしくない。分子動力学計算により温度影響を取り入れた静的・動的構造を求める必要があるだろう。

参考文献

- [1] R. Caracas and R.J. Hemley, *J. Chem. Phys.* 142, 134501 (2015).
- [2] Y. Yoshimura, S.T. Stewart, M. Somayazulu, H.K. Mao, R.J. Hemley, *J. Chem. Phys.* 124, 024502 (2006).
- [3] 例えば、W.F. Kuhs, J.L. Finney, C. Vettier, and D.V. Bliss, *J. Chem. Phys.* 81, 3612 (1984).
- [4] P.T.T. Wong and E. Whalley, *J. Chem. Phys.* 64, 2359 (1976).

- [5] A.F. Goncharov, V.V. Struzhkin, H.K. Mao, and R.J. Hemley, Phys. Rev. Lett. 83, 1998–2001 (1999).
and K. Aoki, Phys. Rev. B 68, 014106 (2003)
- [6] M. Song, H. Yamawaki, H. Fujihisa, M. Sakashita,