第一原理計算による圧カスケールの検証 — Grüneisen parameter の体積依存性について —

Verification of Pressure Scales by the First Principles Calculation
-Volume Dependence of the Grüneisen Parameter-

土屋 卓久

Taku TSUCHIYA

An essential and fundamental problem to determine a P - V - T thermal equation of state (EOS) of solid as a primary pressure standard is the fact that the pressure or volume dependence of thermal property of solid, that is necessary for the conversion of Hugoniot to isotherm, cannot be obtained experimentally. In this article, theory of P - V - T EOS of solid is reviewed first, and based on our recent *ab initio* results of gold, validity of previous P - V - T EOS models and especially volume dependence of Grüneisen parameter are discussed in detail.

[pressure scale, Grüneisen parameter, P - V - T equation of state, gold, first-principles method, density functional perturbation theory, lattice dynamics, quasiharmonic approximation]

1. はじめに

圧カ標準物質の不確定問題が今もって解決されていないことは、物質の真の圧カ(P)-体積(V)-温度(T)状態方程式を知ることが、それがいたって基礎的な性質であるにもかかわらず大変に困難であることを物語っている。これまでの連載では衝撃実験、静的実験それぞれにおいて残されている数々の問題点について主に技術的側面から詳しく議論がなされてきた。今回は趣向を変えこれまで深く扱われていなかった、一次圧カ標準を決定する際の根本的問題である“グラーネイゼン・パラメータの体積依存性”の問題[1]にクローズアップしようと思う。

通常、一次標準としての P - V - T 状態方程式は、衝撃実験で得られるユゴニオを常圧付近での熱的、弾性的物性データを利用して P - V - T の関係に変換することで得られる。しかし、たとえユゴニオと常圧付近の熱弾性データがどれだけ正しかったとしても、それだけで直ちに真の P - V - T 状態方程式を得ることは不可能である。変換に必要なとなる固体の熱弾性特

性の圧カ(体積)依存性が分からないからだ。そのため通常は経験的な仮定を用いてこれを表し変換を実行する。だが経験式を用いる以上、当然用いた関係式やパラメータに依存して結果が変化するという避けがたい任意性が存在する。従って、結局他の圧カスケールとの整合性などから用いた仮定の妥当性を改めて検証せねばならなくなってしまうのだ。こうなると、得られた状態方程式はもはや一次標準とは言えないかもしれない。

何ら他の圧カスケールに頼らず固体の熱的性質の圧カ依存性を実験的に測定することは、現実問題として明らかに極めて難しい。このような状況では理論的手法、特に近年高い予言性と定量性が認められつつある第一原理計算法[2]に基づくアプローチも大いに活用されるべき手段の一つであろう。だが様々な要素をすべて正しく考慮し実験結果との比較に耐える定量情報を理論的に算出することもまた、決して容易なことではなく挑戦的テーマに違いない。本解説では現在静的圧縮実験で最もよく用いられている圧カ較正物質の一つである金の P - V - T 状態方程

式[3]に関して最近筆者らが行った研究[4,5]を中心に、固体の状態方程式の理論とシミュレーションについて解説しようと思う。

2. 固体の P - V - T 状態方程式の理論

2.1 グルーナイゼン・パラメータ

ユゴニオを等温圧縮曲線、すなわち P - V - T の関係に変換する際の困難について、もっと具体的に説明しよう。固体の熱弾性的情報を包含する物理量で

$$\gamma = \alpha B_S V / C_P = \alpha B_T V / C_V \quad (1)$$

として定義されるグルーナイゼン・パラメータに着目する。ここで α , B_S , B_T , C_P , C_V はそれぞれ熱膨張率、断熱体積弾性率、等温体積弾性率、定圧熱容量、定積熱容量である。(1)式最右辺を各定義

$$\alpha = 1/V(\partial V/\partial T)_P,$$

$$B_S = -[1/V(\partial V/\partial P)_S]^{-1}, B_T = -[1/V(\partial V/\partial P)_T]^{-1}, \quad (2)$$

$$C_P = (\partial E/\partial T)_P, C_V = (\partial E/\partial T)_V$$

で置き換えると(ここで E は内部エネルギー)、

$$\gamma = V(\partial P/\partial E)_V \quad (3)$$

が得られる。(3)式中の P は一定体積下で熱エネルギーの変化によりもたらされる圧力変化だから熱圧力 P_{th} である。(3)式はいわゆる Mie-Grüneisen 方程式として知られ、この定義における γ は特に熱力学的グルーナイゼン・パラメータと呼ばれている[6]。

衝撃圧縮実験では圧力、体積、内部エネルギーの関係が得られるので、もし任意の体積で γ の値が分かれば、(3)式よりユゴニオから温度、圧力、体積の関係すなわち等温圧縮曲線への変換が可能となる。しかし、実験的にまったく他の圧力スケールに頼らず高圧下で γ を測定する方法は現在の所存在しない。このことが、実験的にユゴニオを等温線へ変換する際に最も根本的な問題なのだ。

等温線への変換がこれに本質的に依存するにもかかわらず、実験的にはグルーナイゼン・パラメータの体積依存性、及びそこに現れる物質固有のパラメータの決定に経験的仮定を導入せざるを得ない。金の場合で従来の例を紹介しよう。最も初期の Jamieson ら[7](以下 JFM と記す)の研究で用いられたのが、

$$\gamma/\gamma_a = V/V_a \quad (4)$$

という関係だ。ここで a の添え字は ambient condition(298 K, 1 気圧)での値を意味する。これは γ が体積に単純に比例するという近似である。あまりにも単純すぎどれだけ広い圧力範囲で保証されるか

明らかに怪しい。それにもかかわらず(4)式は金属で一般的に用いられている。これに柔軟性を持たせた形として Heinz and Jeanloz[8](以下 HJ)や Anderson ら[9](以下 AIY)などをはじめ酸化物などでもしばしば採用されている表式が

$$\gamma/\gamma_a = (V/V_a)^q \quad (5)$$

だ。これは最近の Shim ら[10](以下 SDT)でも一応、用いられている。このモデルでは物質の固有のパラメータとして指数 q が付加されている分、自由度が増している。 $q = 1$ のときは(4)式と等しい(SDT モデルは最終的に $q = 1$ を採用)。 q は体積に関するグルーナイゼン・パラメータの対数微分 $d\ln\gamma/d\ln V$ であり、この値が大きいほど体積変化が熱圧力に大きく影響するという関係にある。重要なことは、HJ、AIY、SDT のそれぞれのモデルで異なった q の値がとられているという事実である(Fig. 4 参照)。

(4)、(5)式では $V/V_a = 0$ の高圧極限で γ が 0 となってしまう。電子熱圧力を考慮すると、これは明らかに適当でないので高圧極限でも γ が有限値となるようなより複雑な表式も提唱されている (Holzapfel ら[11]、以下 HHS)。このように金に対してだけでも様々な $\gamma(V)$ のモデルが提唱されているのである。しかしながら実のところパラメータの値はもとより、どのような一般形が妥当であるのかすら未だ明らかでない。

話が逸れるがユゴニオも圧力スケールも用いず実験的に室温の圧縮曲線を測定した Zha らの研究[12]にも少し触れておく。Zha らは高圧その場 Brillouin 散乱測定と X 線回折測定により、MgO の等温体積弾性率(B_T)と体積の関係を決定し、これを積分して圧力スケールを用いることなく P と V の関係、すなわち圧縮曲線を得た。ただ Brillouin 散乱では直接得られるのは断熱体積弾性率(B_S)なので、室温でそれらはほぼ等しいと予想されるとはいえ B_S を B_T へ変換しなければならない。この変換には結局グルーナイゼン・パラメータが必要で、この際彼らは(4)式の単純すぎるとされる仮定を採用しているである。また筆者ら[13]に指摘されるように、彼らの求めた体積弾性率は第一原理計算の値と良く一致したものの、その元となる各弾性定数の測定値は 30 GPa 以上で奇妙な挙動を示している。測定誤差が相殺され運良く合理的な B_S の値が得られたようだ。技術面で改善すべき点があるのも事実のようである。

2.2 固体の自由エネルギー

熱力学の定義によれば、圧力はヘルムホルツの自由エネルギー F の体積微分として

$$P(V,T) = -[\partial F(V,T)/\partial V]_T \quad (6)$$

と表される。 F を静的(static)エネルギー $F_0(V)$ とそれ以外 $F_T(V,T)$ に分けて考えよう。 $F_0(V)$ は原子が静止した状態で固体が有している自由エネルギーで、エントロピーの寄与がないから、静的格子エネルギーと等しい。つまり

$$F_0(V) = F(V,0) = E_0(V) \quad (7)$$

である。 E_0 は温度を考慮しない電子状態計算でよく全エネルギーと称される。

$F_T(V,T)$ は温度に依存する項である。原子の熱振動の寄与(通常高温で固体の熱エネルギーの大半を担う)、金属では電子の運動からの寄与、さらに磁性体ではスピンの寄与がある。 $F_T(V,T)$ はそれら各自由度からの寄与の和として

$$F_T(V,T) = F_{ph}(V,T) + F_{el}(V,T) + F_{sp}(V,T) \quad (8)$$

のように表せるだろう。ここで F_{ph} , F_{el} , F_{sp} はそれぞれ、格子、電子、スピン系の自由エネルギーである。ただし実在金属では(8)式のような各自由度についての分離が妥当でない場合も考えられるので注意を要する。

2.3 格子振動計算法と準調和近似

よく知られるように格子の周期性から原子の熱振動は量子化されており、格子比熱は 0 K でゼロとなる。熱膨張率が 0 K でゼロとなることや零点振動エネルギー(ZPVE)も、同様に量子性によるものだ。従って、 F_{ph} を計算するためには量子化された格子振動(フォノン)を考慮することが本質的に重要だ。ただし、低圧下の高温、特に融点付近以上では熱振動の変位が大きくなり非調和効果が無視できなくなることは要注意である。

原子の運動を計算機でシミュレートする主な方法に分子動力学法と格子動力学法がある。前者は時間発展をニュートンダイナミクス(古典力学)に基づき計算するので、熱振動の量子性を考慮できない方法だ。一方、後者は、もともと格子振動の記述を目的としているので量子性をあらわに扱う方法だ。ところが、振動ポテンシャルを調和近似するので、非調和性が十分大きくなるような高温では欠陥が現れる。そのような訳で、低温で格子動力学法、高温で分子動力学法を用いる作戦が考え得る限り最良の方法だろう。ただし、非調和性は我々が今着目しているような物質では圧力増加に伴い急速に減少するので、

数千度までの範囲ならばさし当たってあまり重要とならないことが分かっている[4,14]。

効率よく非経験的に格子動力学計算をおこなう方法が、密度汎関数摂動理論(DFPT)に基づく第一原理格子動力学計算法だ。Baroni ら[15]は、密度汎関数理論の枠内で原子変位に伴う系の微小エネルギー変化の一般的表式を導いた。摂動状態も拘束条件付の変分原理を満たし、通常(基底状態)の電子状態計算と同様に自己無撞着に解を得ることが可能である。そして 2 次の微小エネルギー変化から、いわゆる動力学行列(dynamical matrix)を非経験的に求める。この方法の優れた特徴として、基本単位格子のみを扱うだけで任意の波数ベクトルを持つフォノンの計算ができ、大きな計算セルをとり実際に原子を変位させてエネルギーの差分を求める従来の方法に比べ精度・効率が飛躍的に高いという点がある。とは言え、Brillouin zone 全域におけるフォノン情報収集には基底状態の計算とは比べ物にならない計算時間が要求されるのも事実である。

Fig. 1. Calculated phonon dispersion relations at $a = 7.671$ a.u. (solid curves), 7.3 a.u. (dashed curves) and 7.1 a.u. (dot-dashed curves) along high symmetry lines of the FCC Brillouin zone. Filled circles are experimental results of the neutron inelastic scattering at ambient pressure [16].

Fig. 1 にいくつかの体積において計算された金のフォノン分散曲線を示す。常圧に関しては中性子非弾性散乱実験による測定値があるので、これもあわせて図中に示す(黒丸)。常圧下で実測の分散曲線と計算結果がほぼびたりと一致していることが分かるだろう。ここでの計算が“経験的に調整可能”なパラメータをまったく含まないことを考えれば、この一致は驚くべきものである。しかし、今日の第一原理計算の手法(特に内殻電子を含め全電子の電子状態をポテンシャルの形状に制約を課さずに解く、フ

ルポテンシャル法と呼ばれる方法と局所密度近似+DFPT 法[17])による比較的単純な金属のフォノン分散の計算では、この程度の範囲内での実験値との一致はいたって典型的なものと思ってよい[18]。

さて、格子動力学法で直接計算されるのは、フォノン波数ベクトルと振動数の分散関係である。分散関係から温度の関数としてフォノン自由エネルギーを求める方法がいわゆる調和近似(HA)だ[19,20]。HAは温度が変化しても体積が一定であればフォノンの振動数は一定であるとする近似だ。各熱力学量はフォノンが満たすボーズ・アインシュタイン分布関数(f_{BE})を用いて

$$E_{ph}(V, T) = \sum_{\mathbf{q}, i} \hbar \omega_i(\mathbf{q}, V) \left[\frac{1}{2} + f_{BE}(\omega_i, T) \right],$$

$$F_{ph}(V, T) = k_B T \sum_{\mathbf{q}, i} \ln \left[2 \sinh \left(\frac{\hbar \omega_i(\mathbf{q}, V)}{2 k_B T} \right) \right], \quad (9)$$

$$S_{ph}(V, T) = \frac{E_{ph}(V, T) - F_{ph}(V, T)}{T},$$

$$f_{BE}(\omega, T) = \left[e^{\hbar \omega / k_B T} - 1 \right]^{-1}$$

と表される。ここで、 ω_i , $\hbar$, k_B はそれぞれ、 i 番目フォノンモードの振動数、プランク定数、及びボルツマン定数である。この方法で得られた金の常温常圧での標準エントロピー、デバイ温度は 47 J/(mol·K)、180 K で、実測値 47.4 J/(mol·K)、165~170 K と極めてよく一致した(他の物理量の比較については文献[5]参照)。

ところで F_{ph} はフォノン分散曲線を通じて体積に依存しており、そのためその体積微分であるフォノン熱圧力 $-\partial F_{ph}(V, T) / \partial V|_T = P_{ph}(V, T)$ はゼロでない値をとる。熱圧力がゼロでないということは、逆に圧力一定下では温度変化により体積変化(すなわち熱膨張)が生じることを意味する。このように力定数が体積に依存することから調和近似の範囲内でも熱膨張を導くことが出来る。このことは特に準調和近似(QHA)と呼ばれている[19]。

2.4 電子熱圧力

従来の金属の状態方程式の問題点として指摘されている点が、もう一つ存在する。電子熱圧力補正だ[21]。金のみならず過去の金属スケールにおいて、電子の自由度に起因する熱圧力をあらわに考慮した例はない。その理由は主に高温高压下で電子熱圧力

の測定が困難であることによると思われる。しかしながら、鉄では電子熱圧力が 2000 K で 2 GPa 程度に達するとの予測もある[22,23]。従って、格子系からの圧力しか考えていないと電子熱圧力の分、全圧力を過小評価してしまうという可能性があるのだ。

熱励起された電子の自由エネルギー F_{el} は、 F_{ph} と同様に分散関係と分布関数から見積もることが可能だ[4]。この場合、電子の分散関係とフェルミ・ディラック分布関数を用いる。フェルミレベルでの状態密度($N(E_F)$)だけから P_{el} を見積もる簡単な近似式 $P_{el}(V, T) = 1/2 \gamma_{el} \beta T^2 / V$ (β は電子比熱係数 $1/3 \pi^2 k_B^2 N(E_F)$ 、 γ_{el} は電子グルーナizen・パラメータ $\partial \ln \beta / \partial \ln V$)もある[20,22]。ただし、後者の方法では電子のバンド構造の個性が考慮されず、そのためある程度までの低い温度でしか妥当でない。

Fig. 2 に前者の方法から計算した金と白金の電子熱圧力 $P_{el}(V, T)$ を温度の関数として示す。白金の電子熱圧力は 1000 K で 0.25 GPa、2000 K で 0.85 GPa に達し、金に比べるとはるかに大きい。既存の白金の P - V - T 状態方程式[7,24]でも電子熱圧力は考慮されていないので、高温では電子熱圧力補正は無視できなくなることが分かる。一方、金の電子熱圧力は 2000 K でも 0.05 GPa と白金に比べ大変に小さく、補正はそれほど重要でないという結論が得られる。両者の違いは白金ではフェルミレベルが状態数の大きい d バンド中に位置するのに対し、金では状態数の小さい s バンド中に位置していることによる[4]。またこれらの傾向は 200 GPa 程度までの圧力範囲内ではほとんど変わらない。

Fig. 2. Calculated electronic thermal pressures of Au and Pt as a function of temperature. The electronic structures are obtained by the *ab initio* full-potential linear muffin-tin-orbital method.

金の電子熱圧力が大変小さいという結果は、さらに調和近似の妥当性に関しても重要な示唆を与える。先にも述べたが調和近似ではフォノン振動数は体積のみに依存し温度には依存しないとされる。しかし金属では電子の熱励起がフォノン振動数を変化させる可能性がある。電子と格子が互いに影響しあい、独立とみなせなくなるわけだ。この場合、(8)式の変数分離は妥当でなく交差項が無視できなくなる。しかし金のように電子熱圧力が極めて小さい金属では、フォノン振動数の値に関し言うなら電子-格子相互作用は重要とならない。実際、我々はフェルミ面付近の電子を熱励起させた状態でフォノン振動数を計算することで、金ではフォノン振動数が電子温度にほとんど依らないことを確認した。

3. 金の *ab initio* P - V - T 状態方程式モデル

3.1 全熱圧力と Grüneisen parameter の体積依存性

フォノン熱圧力と電子熱圧力の合計として金の全熱圧力が得られる。まずこの全熱圧力に関し、計算結果と過去のモデルとの比較を行ってみよう (Fig. 3)。図から従来の経験的モデルの熱圧力値が高圧では大きくばらついている様子が一目瞭然である ($V/V_a = 1$ ではさすがによく収束している)。 $V/V_a = 0.8$ では JFM モデルと AIY モデルの差は 1000 K でさえ 3 GPa 以上にもなる。また JFM モデルと SDT モデルは(4)式を採用したため 300 K 以上で熱圧力の体積依存性がまったく無い。一方、フォノン分散曲線における一致から言わば当然の結果だが、我々の計算した熱圧力(赤線)は $V/V_a = 1$ の体積で経験モデルとびたりと一致した。そして注目すべきことに、高圧下ではばらつく経験値のちょうど中間程度の値となり、結果的に HJ モデルと最も近い値となった。この結果は、JFM モデルでは熱圧力が過大評価され、逆に AIY モデルでは過小評価されてしまっていることを示唆している。AIY モデルは HJ モデルに非調和補正を施したとされるものだが、通常非調和性は圧力増加に伴い減少するのに HJ モデルと AIY モデルの差は逆に増加しており不自然である。また AIY モデルよりも HJ モデルのほうがユゴニオとの整合性でも優れている。

熱圧力の相違はグルーナイゼン・パラメータの相違として見る事が出来る (Fig. 4)。我々の計算による γ の変化は明らかに体積に関し直線でない。このことは JFM モデルや SDT モデルでなされた(4)式の

仮定(γ が体積に比例)が金に対しては適当でないことを意味している。HHS モデルの $\gamma(V)$ の仮定もまた、複雑な関数形の割に我々の求めた γ にはうまくフィットしなかった。一方、それらと対照的に我々の求めた γ は、(5)式の関数により完全にフィッティングすることができた(実線)。そしてこの際、パラメータの値として $\gamma_a = 3.16$, $q = 2.15$ が得られた。図から分かるとおり我々の γ と最も近いのは全熱圧力と同様 HJ モデル($\gamma_a = 2.95$, $q = 1.7$)である。これらの結果から $V/V_a > 0.7$ 程度の体積範囲においては(5)式が金の γ の体積依存性を表すのに十分妥当な関数形であるという重要な結論が得られる。

Fig. 3. Calculated total thermal pressures of Au at volumes of $V/V_a = 1, 0.9$ and 0.8 (red lines). Values of empirical models are also shown by purple circles (JFM), blue diamonds (HJ), orange upper triangles (AIY), brown lower triangles (HHS) and green squares (SDT).

Fig. 4. Calculated Grüneisen parameter (filled circles). Dashed curves are the empirical models. The solid line is fitted result of *ab initio* γ by Eq. (5).

3.2 P - V - T 状態方程式

さて、全熱圧力に静的圧力を加えることにより全

圧力が求まる。こうして、とうとう P - V - T 状態方程式に到達する(数値データについては文献[5])。Fig. 5 に室温における我々の予測する金の等温線(ab initio EOS モデル)と従来の経験モデルの等温線を示す。約 25 GPa 程度までどのモデルもほぼ一致しているが、50 GPa 以上になると相違が明瞭となってくる。この違いは主に体積弾性率の圧力微分の違いに帰着される。例えば SDT モデルは我々の計算に比べかなり圧縮されやすい挙動を示しているが、これは SDT モデルの B_0' の値が小さいからである。二次標準である SDT スケールが大きな熱圧力や γ を持つ原因が実はここにある。 B_0' が小さく全体として大きな圧縮挙動を示す常温の等温線データを基本にして P - V - T 状態方程式を導いたので、ユゴニオを再現するために大きな熱圧力が必要となったのだ。50 GPa 以上の体積では、ab initio EOS モデルの全圧力値は HHS モデルと JFM, HJ(= AIY)モデルの中間程度となる。この室温高圧下で全圧力が HJ モデルよりも大きくなる挙動は、最近の赤浜ら[25]の解析結果と一致している。

Fig. 5. Calculated isotherm at 298 K and 2000 K (red) with models of JFM (purple dot-dash), HJ (blue dash), AIY (orange dash), HHS (brown long dash), and SDT (green dot).

ところが、2000 K 程度の高温になると 40 GPa 程度までの体積で ab initio EOS モデルの全圧力値とよい一致を示すのは HJ, HHS 及び室温では圧縮されやすいが大きな熱圧力を持つ SDT モデルとなる。熱圧力が小さいことも加わり AIY モデルの全圧力値は高温では ab initio EOS に比べかなり小さい。これは AIY モデルが高温で圧力を過小評価するという入船らをはじめとする多くのその場観察実験から得られる予想[26,27]を支持するもので、大変興味深い結果だ。さらに 70~80 GPa 程度の圧力における体積では、JFM モデルが ab initio EOS モデルと最も近い全圧力値を示す。これ以上の圧力における体積では JFM, HJ, AIY, SDT モデルの全圧力値は ab initio EOS に比べ小さく、HHS モデルの全圧力値は大きくなる。特に ab initio EOS モデルと AIY モデル及び SDT モデルとの全圧力値の相違は 80 GPa 付近で 5 GPa 程度になる。これは AIY モデルでは熱圧力が小さく、SDT では静圧力が小さいことによっている。

4. 660 km 地震波不連続とポスト・スピネル相転移

我々の予測した ab initio EOS モデルでは約 23 GPa、1800 K 程度の温度圧力条件において AIY モデルより約 1.5 GPa 高い圧力値を示す。この P - T 条件で生じるマントル構成鉱物の相転移圧もこの程度高圧側へシフトされる[5]。その結果、地震学的に観測される地下 660 km の地震波不連続と AIY モデルを用いてその場測定されたポスト・スピネル転移圧の間に見出された相違は大きく減少されることになる。これは、まったく独立な研究である松井ら[28]による MgO の状態方程式の解析から得られる結論と、期せずしてよく一致しており興味深い。ただし、依然 0.5~1 GPa の不一致が残る。これは温度の誤差に帰着させると約 200 K の過大評価に相当する。やはり大容量プレスを用いた高温高圧実験では温度測定においても無視できない不確実性がありそうだ。だが、金属の熱起電力やゼーベック係数の圧力依存性に関しては、Getting and Kennedy[29]や Bridgeman などかなり昔の研究を除きほとんど測定例がない。十分な理論的枠組みも十分ではなく、グルーナイゼン・パラメータの圧力依存性以上に不明な点も多いのが現状だ。

5. おわりに

本稿では有限温度での固体の熱力学的性質を非経験的に計算する DFPT+QHA 法を解説し、実験と対極に位置する第一原理計算法を駆使して圧力校正物質の P - V - T 状態方程式を予測する試みを紹介した。そして特に一次スケール構築の際に最も根本的問題となるグルーナイゼン・パラメータの体積依存性について、金を中心に我々の得た計算結果と従来のモデルを比較し議論を行った。その結果、金ではメガバール領域まで $\gamma/\gamma_a = (V/V_a)^q$ の関係が十分正しく q が 2 程度の値をとること、得られた状態方程式に基づき圧力値を再計算すると地震学的観測と高压実験のずれが大きく減少することなどを示した。

ここで紹介した DFPT+QHA 法は、固体の有限温度状態方程式の研究のみならず、例えば自由エネルギーから有限温度での相平衡を予測するなど、高压固体物性研究において有用な手段となり得る方法だ。ただし、物質によって QHA の妥当性に十分な注意が必要だし、そもそも現在の第一原理計算法には局所密度近似(勾配補正)を超える多体性の表現など定量性に関し本質的課題が依然存在しているのも事実だ。そういった意味では金は幸運にもこれらの近似が大変うまくいく物質の一つだったと言える。ここで紹介した研究結果は理論的手法に基づく有限温度状態方程式研究の端緒に過ぎない。本当に信頼できる真の圧力スケール確立のためには、今後もさまざまな観点からクロスチェックを続けていくことが重要であるのは言うまでもない。

謝 辞

東京工業大学近藤建一先生には本論文を執筆する機会を与えていただきました。姫路工業大学松井正典先生には圧力スケールの問題点に取り組むきっかけ及び重要な議論をいただきました。この場を借り深く謝意を表します。また今年はじめに東京工業大学にて開催された本学会主催のワークショップは大変有意義な議論の場でした。コメント等いただいた皆様に感謝いたします。

参考文献

- [1] 近藤建一: 高压力の科学と技術, **12**, 345 (2002).
- [2] 第一原理計算法の平易な解説として以下を参照.
常行真司: 高压力の科学と技術, **12**, 323 (2002).
- [3] 船守展正: 高压力の科学と技術, **12**, 153 (2002).

- [4] T. Tsuchiya, K. Kawamura: Phys. Rev. B, **66**, 094115 (2002).
- [5] T. Tsuchiya: J. Geophys. Res., **108**, 2003JB002446 (2003).
- [6] J.P. Poirier: *Introduction to the physics of the Earth's interior* (Cambridge University Press, Cambridge, 2000).
- [7] J.C. Jamieson, J.N. Fritz, M.H. Manghnani: in *High-Pressure Research in Geophysics*, eds. S. Akimoto, M.H. Manghnani (Center for Academic Publications, Tokyo, 1982), p.27.
- [8] D.L. Heinz, R. Jeanloz: J. Appl. Phys., **55**, 885 (1984).
- [9] O.L. Anderson, D.G. Isaak, S. Yamamoto: J. Appl. Phys., **65**, 1534 (1989).
- [10] S.-H. Shim, T.S. Duffy, K. Takemura: Earth Planet. Sci. Lett., **203**, 729 (2002).
- [11] W.B. Holzapfel, M. Hartwig, W. Sievers: J. Phys. Chem. Ref. Data, **30**, 515 (2001).
- [12] C.-S. Zha, H.-K. Mao, R.J. Hemley: PNAS, **97**, 13494 (2000).
- [13] T. Tsuchiya, K. Kawamura: J. Chem. Phys., **114**, 10086 (2001).
- [14] M. Wentzcovitch, B.B. Karki, M. Cococcioni, S. de Gironcoli: Phys. Rev. Lett. (2003) in press.
- [15] S. Baroni, P. Giannozzi, A. Testa: Phys. Rev. Lett., **58**, 1861 (1987).
- [16] J.W. Lynn, H.G. Smith, R.M. Nicklow: Phys. Rev. B, **8**, 3493 (1973).
- [17] 本解説における金の電子状態計算の結果はすべて full-potential linear-muffin-tin(FPLMTO)法+局所(スピン)密度近似により計算したものである。計算条件の詳細は文献[4,5]参照。
- [18] S.Y. Savrasov, D.Y. Savrasov: Phys. Rev. B, **54**, 16470 (1996).
- [19] M.T. Dove: *Introduction to lattice dynamics* (Cambridge University Press, Cambridge, 1993).
- [20] N.W. Ashcroft, N.D. Mermin: *Solid State Physics* (Harcourt College Publishers, Orlando, 1976).
- [21] 松井正典: 高压力の科学と技術, **12**, 120 (2002).
- [22] M.S.T. Bukowinski: Phys. Earth Planet. Int., **14**, 333 (1977).
- [23] D.A. Boness, J.M. Brown, A. McMahan: Phys. Earth Planet. Int., **42**, 227 (1986).
- [24] N.C. Holmes, J.A. Moriarty, G.R. Gathers, W.J. Nellis: J. Appl. Phys., **66**, 2962 (1989).
- [25] 赤浜裕一, 川村春樹, A.K. Singh: 高压力の科学と技術, **12**, 63 (2002).
- [26] T. Irifune, N. Nishiyama, K. Kuroda, T. Inoue, M. Isshiki, W. Utsumi, K.-I. Funakoshi, S. Urakawa, T. Uchida, T. Katsura, O. Ohtaka: Science, **279**, 1698 (1998).
- [27] K. Hirose, Y. Fei, S. Ono, T. Yagi, K. Funakoshi: Earth Planet. Sci. Lett., **184**, 567 (2001).
- [28] M. Matsui, N. Nishiyama: Geophys. Res. Lett., **29**, 2001GL014161 (2002).
- [29] I.C. Getting, C.C. Kennedy: J. Appl. Phys., **41**, 4552 (1970).

[2003 年 8 月 19 日受理]