解説

第一原理計算を用いた高压下の未知構造及び物性探索

First-Principles Investigation of Unknown Structures and Properties of Materials under Pressure

館山 佳尚

Yoshitaka TATEYAMA

The constant-pressure first-principles molecular dynamics (CP-FPMD) method shows its great power in the investigation of high-pressure phenomena which are difficult to observe in experiments. In this article, I present a survey of this CP-FPMD method as well as a new technique we developed for the determination of transition states. I also illustrate their ability with our investigations of high-pressure synthesis of BCN heterodiamonds and pressure induced metallization of organic monomolecular crystals.

[first-principles calculation, constant-pressure scheme, structural transformation, transition state, electronic state, metallization]

1. はじめに

計算機シミュレーションを用いて高压下の現象を説明・理解しようとする場合、その現象でkeyとなる性質（電子状態?、格子振動?）及び対象物質（半導体?、単純金属?、遷移金属?）によって、古典分子動力学 (MD) 法や第一原理計算手法 (LAPW法、LMTO法、平面波基底法など) の中から最適な手法を選択する必要がある。例えば実験でまだ確定していない高压下の未知相探索やその物性の解明を行う場合、シミュレーションの中で構造及び結晶対称性を決めることが要求されるため、高精度な原子間力やストレスの計算が可能な手法が望ましい。また構造相転移の多くは電子状態（原子結合）変化を伴うケースが多く、そのような現象を扱うにはやはり第一原理手法が適しているであろう。これら2つの要求を唯一クリアしているのが「圧力一定の平面波基底による第一原理計算手法」であると言える。

筆者はこの手法のプログラム開発に加え、非平衡条件下の構造相転移で重要となる活性障壁の自動探索手法の開発などを行ってきた。またそれらを用いてグラファイト-ダイヤモンド構造相転移の遷移状態解析[1]やBCNヘテロダイヤモンドの理論的物質設計[2,3]などに取り組んできた。また最近では単分子性結晶の圧力誘起金属化について取り組んでいる[4]。

このうちBCN系については既に本誌第8巻(1998年)などにおいて東大物性研・常行助教授と共著で解説を掲載している[5,6]。そこで今回は計算手法を中心に解説を行うことにした。特に圧力一定の第一原理計算で何を説明することができ、また何がまだ難しいのかを明らかにすることに重点をおいて話を進めたいと思う。

本説の構成は、まず2章で圧力下現象へ向けた第一原理計算手法の概説と我々が提案した活性障壁自動探索手法の説明を行う。続いて3章ではこれらの手法を用いて我々がやってきた研究の中から特徴的なものを紹介する。

2. 圧力下現象に向けた第一原理計算手法

2.1 はじめに

現在凝縮系に対して広く用いられている第一原理計算手法は、P. HohenbergとW. Kohnが提唱した多電子系の基底状態に関する密度汎関数理論[7]とW. Kohn及びL. J. Shamによるその一電子近似[8]をベースとしている。(W. Kohnがこれらの業績により1998年にノーベル化学賞を受賞したことは記憶に新しい。) これらについては多くの参考文献があるが[9]、ここでは圧力下現象への適用に主眼をおいて簡単に振り返ってみる。

〒305-0047 茨城県つくば市千現 1-2-1 科学技術庁金属材料技術研究所
National Research Institute for Metals, 1-2-1 Sengen, Tsukuba-shi, Ibaraki 305-0047

密度汎関数理論と Kohn-Sham の一電子近似を踏まえると、ある原子配置 $\{\mathbf{R}_I\}$ が与えられた時に unit cell 内の基底状態エネルギーは次の Kohn-Sham エネルギー汎関数 E を一電子波動関数 $\{\psi_i(\mathbf{r})\}$ について最小化することにより求められる。

$$\begin{aligned} E[\{\mathbf{R}_I\}] &= \sum_i f_i \langle \psi_i | H_{KS} | \psi_i \rangle \\ &= \sum_i f_i \langle \psi_i | -\frac{\Delta}{2} | \psi_i \rangle + E_H[n(\mathbf{r})] + E_{xc}[n(\mathbf{r})] \\ &+ E_{e-i}[\{f_i\}, \{\psi_i(\mathbf{r})\}, \{\mathbf{R}_I\}] + E_{i-i}[\{\mathbf{R}_I\}]. \quad (1) \end{aligned}$$

$$n(\mathbf{r}) = \sum_i f_i |\psi_i(\mathbf{r})|^2. \quad (2)$$

ここで i はバンド指数、 f_i はその占有数、 H_{KS} は Kohn-Sham 一電子ハミルトニアン、 $n(\mathbf{r})$ は電子密度、 Ω は unit cell の体積を表す。また式 (1) の右辺の各項は順に運動エネルギー、Hartree エネルギー、交換相関エネルギー、電子-イオン（原子）相互作用、及び イオン（原子）間相互作用を表す。

この原子配置において I 番目の原子にかかる力は Hellmann-Feynman (HF) 定理 [10] を用いると、エネルギー $E[\{\mathbf{R}_I\}]$ の $\mathbf{R}_I$ に関する偏微分で求めることができる。

$$\begin{aligned} \mathbf{F}_I &\equiv -\frac{dE}{d\mathbf{R}_I} = -\sum_i f_i \left(\left\langle \frac{d\psi_i}{d\mathbf{R}_I} \right| H_{KS} | \psi_i \right\rangle \\ &+ \langle \psi_i | \frac{dH_{KS}}{d\mathbf{R}_I} | \psi_i \rangle + \langle \psi_i | H_{KS} | \frac{d\psi_i}{d\mathbf{R}_I} \rangle \right). \quad (3) \end{aligned}$$

$$\Rightarrow -\langle \psi_i | \frac{dH_{KS}}{d\mathbf{R}_I} | \psi_i \rangle \equiv -\frac{\partial E}{\partial \mathbf{R}_I}. \quad (4)$$

ここで矢印は基底状態に対する $\{\psi_i(\mathbf{r})\}$ についてのみ成立する。従って原子間力を計算する前に電子状態を十分収束させる必要がある。そこで我々は有名な Car-Parrinello 法 [11] のように電子状態最適化と構造ダイナミクス/緩和を同時に行うのではなく、まず電子状態の最適化を行って収束した後に力の計算を行うという改良版の手法を採用した。これによりシミュレーション中の構造ダイナミクス/緩和が常に原子配置空間 $\{\mathbf{R}_I\}$ 内の断熱ポテンシャル面上で行われることが保証される。

系の内部ストレス σ は、空間（計算では unit cell）の歪みテンソル ϵ に関するエネルギーの一階微分で定義されるが、HF 定理を同様に適用すれば偏微分によって計算することができる。

$$\sigma_{\alpha\beta} = -\frac{1}{\Omega} \frac{\partial E}{\partial \epsilon_{\alpha\beta}}. \quad (5)$$

数式的には歪みテンソル ϵ を用いて空間及び原子座標を $\mathbf{r}' = (1 + \epsilon)\mathbf{r}$ 、 $\mathbf{R}'_I = (1 + \epsilon)\mathbf{R}_I$ と変換した時のエネルギーと歪む前のエネルギーの差を考えれば良い。その際、全電子数保存条件を満たすために波動関数が $\psi'_i(\mathbf{r}') = \psi_i(\mathbf{r})/\det(1 + \epsilon)$ の関係になることに注意する必要がある [12]。

2.2 体積一定スキーム vs. 圧力一定スキーム

従来、第一原理計算では unit cell を固定した体積一定スキームが用いられている。このスキームにおける構造ダイナミクスは、以下のような Lagrangian 及び運動方程式に従っている。

$$L = \sum_I \frac{1}{2} M_I \dot{\mathbf{R}}_I \dot{\mathbf{R}}_I - E[\{\mathbf{R}_I\}]. \quad (6)$$

$$\ddot{\mathbf{R}}_I = \mathbf{F}_I / M_I. \quad (7)$$

ここで M_I は I 番目の原子の質量を表す。構造緩和を行う場合には、運動方程式に摩擦項を導入したり $E[\{\mathbf{R}_I\}]$ の 2 次微係数を利用した $\{\mathbf{R}_I\}$ に関する最適化を行うことにより、断熱ポテンシャル面 $E[\{\mathbf{R}_I\}]$ の極小点を求めれば良い。

実験により空間群または結晶系が既知で対称性が高い構造を取り扱う場合には、手動で cell パラメータを調節しながらこのスキームを用いれば十分なこと多い。しかし対称性の低い構造を取り扱う場合は探索すべき cell パラメータ数が増加し、それらを手動で振りながら完全に緩和した構造を求めることは結構大変な作業となる。更に実験で構造が確定していない未知相を計算から決定しようとする時には、考えうる全ての対称性の構造について調べなければならない、事実上実行不可能になってしまう。

圧力一定のスキームでは原子配置に関する変数 $\{\mathbf{R}_I\}$ を原子配置の変数と unit cell の形状に関する変数の 2 種類に分け、unit cell のダイナミクスを含む以下のような Lagrangian に従って構造ダイナミクスを行うことになる。

$$\begin{aligned} L &= \sum_I \frac{1}{2} M_I \dot{\mathbf{s}}_I G \dot{\mathbf{s}}_I - E[\{\mathbf{s}_I\}, h] \\ &+ \frac{1}{2} W' \text{Tr}(\dot{h} \dot{h}) - P_{ext} \Omega. \quad (8) \end{aligned}$$

ここで h は unit cell 行列 $\{\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3\}$ を、 $\{\mathbf{s}_I\}$ は unit cell を基準とした原子の内部座標 ($\mathbf{R}_I = h\mathbf{s}_I$ の関係がある) を表しこれらが変数として取り扱われ

る。また W' は unit cell の仮想質量を表し、cell ダイナミクスを制御する役割を持つ。 G は計量テンソルで $G = {}^t h h$ で表される。このスキームでは外部圧力 P_{ext} を与えれば、その圧力に対する構造ダイナミクスまたは緩和された構造がアウトプットとして出てくる。この手法は古典 MD に対しては古くから採用されており、Parrinello-Rahman (PR) 法 [13] と呼ばれている。

圧力一定スキームの第一原理計算への適用は 1990 年代前半に我々を含めて幾つかのグループで取り組みはじめられた。最初に論文として出たのは Wentzcovitch らによる $MgSiO_3$ の構造相転移に関する研究である [14]。その中で彼らは PR 法とは異なる変数を採用したラグランジアンを提案している [15]。まず cell に関する変数として unit cell 行列 h 自身ではなくある参照 unit cell h_0 からの歪みテンソル ϵ を、また原子配置に関する変数もこの参照 unit cell へマッピングした時の実空間座標 $\{q_I\}$ を用いている。 h と ϵ 及び s_I と q_I の関係は各々 $h = (1 + \epsilon)h_0$ 、 $R_I = h s_I = (1 + \epsilon)q_I$ となっており、これらを変数とした Lagrangian と運動方程式は以下ようになる。

$$L = \sum_I \frac{1}{2} M_I {}^t \dot{q}_I d \dot{q}_I - E[\{q_I\}, \epsilon] + \frac{1}{2} W \text{Tr}({}^t \epsilon \epsilon) - P_{ext} \Omega. \quad (9)$$

$$\ddot{q}_I = \frac{1}{M_I} (1 + \epsilon)^{-1} F_I - d^{-1} d \ddot{q}_I. \quad (10)$$

$$\ddot{\epsilon} = \frac{\Omega}{W} (\Pi - P_{ext}) {}^t (1 + \epsilon)^{-1}. \quad (11)$$

ここで Π は対称化ストレステンソルで、

$$\Pi = \frac{1}{\Omega} \sum_I M_I v_I {}^t v_I + \sigma, \quad (12)$$

と表される。また $d = {}^t (1 + \epsilon)(1 + \epsilon)$ 、 $v_I = (1 + \epsilon) \dot{q}_I$ の関係がある。

PR 法に比べたこの手法の利点は、まず同じ系を異なるサイズの unit cell を用いて計算しても cell の仮想質量 W の値が同じならば同じダイナミクスが得られる点が挙げられる。これは cell 変数として無次元量の歪みテンソルを採用していることによる (この手法の W と PR 法の W' は次元が異なる)。もう一つの利点は熱ゆらぎを常に 0 にしながら構造ダイナミクス/緩和を行う場合、式 (12) の第一項が消え、式 (11) が ϵ と σ のみからなるためシミュレーション中にブラベー格子の対称性が非物理的に崩れることがないと

いう点にある。我々もこちらのスキームを採用している。

次章で紹介する我々の研究例では主に構造緩和に対して圧力一定の第一原理手法を用いているため、有限温度における構造ダイナミクスについては詳しく触れて来なかった。これについては Nosé の方法が良く用いられる [16]。それに対する変更は容易で、上述の Lagrangian に温度制御項が付加され、それに伴い温度制御に関する運動方程式が増えるだけである。

2. 3 基底に関する問題

第一原理計算と一言で言っても、波動関数に対する基底の取り方には様々な種類がありそれぞれ長短所がある。ここでは特に原子間力及びストレスに対する精度の観点から、我々が用いている平面波基底の特徴を概説する。

一般に原子間力の式 (3) の中には波動関数の原子配置 $\{R_I\}$ に関する微分が含まれる。従って原子に中心を持つ局在基底の場合、完全に基底状態まで収束させない限り (HF 定理の条件を満たさない限り) これらの項 (Pulay force という) を評価する必要が出てくる。一方、平面波基底は原子配置依存性がないのでこの項が常に 0 になることが保証されている [17]。従って原子配置のダイナミクス/緩和を行う時には平面波基底が最も扱いやすいと考えられている。

平面波基底を用いた計算では (厳密には無限個の平面波を取る必要があるが)、通常適当な cutoff energy E_{pw} 以下の平面波を採用して波動関数を表現する。

$$|\psi_i\rangle = \sum_{\mathbf{G}}^{N_{pw}} c_i(\mathbf{G}) e^{i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}}; \text{ 但し } \frac{|\mathbf{G}|^2}{2} \leq E_{pw} \quad (13)$$

この時最も短い平面波の波長 $2\pi/\sqrt{2E_{pw}}$ が実空間分解能であると見なせる。従って E_{pw} を増やすことにより計算精度を系統的に上げることができるという利点がある。実際には、まず最初に E_{pw} により平面波基底 $\mathbf{G}$ の選択を行い (Fig. 1(a) で黒丸の格子点を選択することに相当)、シミュレーション中はその基底数 N_{pw} を一定とするのが普通である。

このように利点の多い平面波基底でも、シミュレーション中に unit cell が変形する場合はそれに伴って実質的な cutoff energy が変化してしまうため、Pulay stress の問題は避けられない。例えばシミュレーション中に unit cell が圧縮される場合 (Fig. 1(a) から Fig. 1(b))、基底数 N_{pw} 一定では最初 Fig. 1(a) の実線であった cutoff energy E_{pw} が実質的に Fig. 1(b)

の破線 $E'_{pw}(> E_{pw})$ になってしまい計算精度が変化することになる。一方、unit cellの変形ごとに新たに基底を取り直す (Fig. 1(b)において実線内の格子点 (白丸) を新たに選択する) ことにより E_{pw} を一定に保つ方法は、精度保持の面では理想的であるが今度はシミュレーション中に N_{pw} が不連続に変化するため [18]、断熱ポテンシャル面がギザギザになり、その微分である原子間力・ストレスの収束が難しくなってしまう。

この両者の短所を補うために、‘mimicking constant energy cutoff’ と呼ばれるテクニックが用いられる [19]。このテクニックでは式 (1) の運動エネルギー項に対して、 $|\mathbf{G}|^2/2 \leq E_{pw}$ なる $\mathbf{G}$ に対しては 1 を、 E_{pw} を越える $\mathbf{G}$ の場合にはある 1 より大きい重み C を与えるような重み関数 $F(x)$ を付加するといふものである。

$$E_{kin}^0 = \sum_i f_i \langle \psi_i | -\frac{\Delta}{2} | \psi_i \rangle = \sum_{i,\mathbf{G}} f_i \frac{|\mathbf{G}|^2}{2} |c_i(\mathbf{G})|^2$$

$$E_{kin} = E_{kin}^0 \times F\left(\frac{|\mathbf{G}|^2}{2} - E_{pw}\right) \quad (14)$$

$$\sim \begin{cases} E_{kin}^0 & ; (1/2)|\mathbf{G}|^2 \ll E_{pw} \\ E_{kin}^0 \times C(>1) & ; (1/2)|\mathbf{G}|^2 \gg E_{pw} \end{cases}$$

するとある有限な成分 $c_i(\mathbf{G})$ を持つ平面波 $\mathbf{G}$ に対するエネルギー $|\mathbf{G}|^2/2$ がシミュレーション中に E_{pw} を越えた場合、重み関数 F のおかげで急激にエネルギーが上昇してしまうため、電子状態最適化の過程で自然に $c_i(\mathbf{G}) \sim 0$ となり実質的に $|\mathbf{G}|^2/2 \leq E_{pw}$ を満たす $\mathbf{G}$ だけで波動関数を表現していることと同等になるという考え方である。

我々の計算では $F(x)$ として、 $A, B(>0)$ をそれぞれ重みと幅のパラメータとした、

$$F(x) = 1 + \frac{A}{1 + e^{-x/B}}, \quad (15)$$

のような関数を用いた。この場合、もし $x \ll 0$ であれば $F(x)$ は近似的に 1 となり $x \gg 0$ では $1 + A$ となる。またこの式では $A \rightarrow \infty$ かつ $B \rightarrow 0$ の場合が E_{pw} 一定に対応し、 $A = 0$ が N_{pw} 一定に相当する。このテクニックにより Pulay stress の影響がかなり改善され、大きな構造変化を伴う圧力一定のシミュレーションが可能となる。

Fig. 1. Schematic view of basis problem caused by unit cell variation. Unit cells in real space are shown in upper row, and the corresponding reciprocal lattice spaces ($\mathbf{G}$ space) are in the lower row. (a) At initial state, plane wave bases, namely lattice points in the $\mathbf{G}$ space (filled circles) are selected by cutoff energy of E_{pw} (solid line). (b) After compression, reciprocal unit cell becomes large. For N_{pw} constant, all symbolized points are used, which leads to effective change of cutoff energy from E_{pw} to E'_{pw} . While only points shown by open circles are used for E_{pw} constant.

Fig. 2. Schematic view of procedures in Force Inversion Technique (FIT). (a) Real potential surface U with a saddle point at the origin. The vector $\mathbf{u}$ is a reference unit vector for the projection in the FIT. (b) Fictitious potential surface U_{fic} transformed from U . The saddle point of U is transformed into the local minimum of U_{fic} .

2.4 活性障壁自動探索手法

高圧合成に限らず新物質合成として準安定構造がターゲットになる場合は数多い。その合成条件を議論する際、各構造間のエネルギー比較だけではなくそれらの間の様々な遷移状態 (活性障壁) の情報が重要となってくる。この遷移状態は原子配置空間 $\{\mathbf{R}_I\}$ 内 (N 原子の場合は $3N$ 次元) の断熱ポテンシャル面 $U\{\mathbf{R}_I\}$ 上の鞍点として定義されるが、従来よく用いられる途中経路を仮定しその中で極大点を求めるという手法では得られた極大点が本当に $U\{\mathbf{R}_I\}$ 上の

鞍点であるかどうか保証がない。従って確実に鞍点を決定するためには多数の異なる経路に対して同様の検討を行う必要があり、計算コストが非常に大きくなる問題があった。

この問題を改善すべく、我々は圧力一定の第一原理手法をベースに二構造間の遷移状態を途中経路の仮定なしに一度のシミュレーションで自動的に決定する方法を提案した [1]。この手法の特徴は U 上の鞍点が極小点になるような仮想的なポテンシャル面 U_{fic} を U の unitary 変換により得ることにある。従って U_{fic} において圧力一定スキームを用いて構造最適化を行えば、任意の圧力下かつ配置空間のより広い領域の中で遷移状態を決定することができる。

実際の計算における手続きは非常に単純で、まず配置空間内である参照単位 vector $\mathbf{u}$ を考え、配置空間内での $3N$ 次元の力 $\mathbf{F}$ の $\mathbf{u}$ に平行な成分だけを反転させた仮想的な力 $\mathbf{F}_{fic}$ を用いて構造緩和させれば良いだけである (Fig. 2)。この手続きから我々はこの手法を 'Force Inversion Technique (FIT)' と呼んでいる。

この手続きは解析的に次のように表せる。まず原点での傾きが 0 となるポテンシャル面 U を考える。原点周囲で調和近似が成り立つと仮定すると $U(\mathbf{x})$ は、

$$U(\mathbf{x}) = U(0) + \frac{1}{2} \mathbf{x}^T \mathbf{A} \mathbf{x}, \quad (16)$$

と表すことができる。ここで $\mathbf{x}$ は配置空間内の一般化座標、 $\mathbf{A}$ は原点における Hessian 行列 (U の $\mathbf{x}$ に対する二階微分テンソル) に相当し、原点が極小点の場合 $\mathbf{A}$ は正値となり、鞍点の場合は一つだけ負の固有値を持つ。上述の手続きは Hessian 行列 $\mathbf{A}$ を持つ U 上の極値点を、

$$\mathbf{A}_{fic} = (\mathbf{I} - 2 \mathbf{u}^T \mathbf{u}) \mathbf{A} \equiv \mathbf{U} \mathbf{A} \quad (17)$$

となる $\mathbf{A}_{fic}$ を持つ U_{fic} 上の極値点に変換することに相当する。この unitary 変換 $\mathbf{U}$ は、 $\mathbf{A}$ が一つだけ負の固有値を持つ場合かつその固有ベクトル $\mathbf{v}_{neg}$ と $\mathbf{u}$ の間に $|\mathbf{u} \cdot \mathbf{v}_{neg}|^2 > 1/2$ が成立している場合のみ、 $\mathbf{A}_{fic}$ を正値にすることが示される。従って FIT を用いて構造が収束した時、そこは確実に実際のポテンシャル面 U の鞍点であることが保証される。

実際には $\mathbf{u}$ の取り方に条件があるため、計算を行う上で試行錯誤をする余地が少なからずある。(しかし配置空間内で始状態から終状態へ向かう単位ベクトルをとれば、上記の条件が満たされることは多い

だろう)。この $\mathbf{u}$ の設定を自動的に行う代わりに計算量が 2 倍になる方法 (Ridge 法 [20] という) もあるが、計算速度や圧力一定スキームとの相性の良さを考えるとこの FIT は圧力誘起構造相転移などには適した手法であると言えよう。なお圧力一定スキームの場合、 U としてはエンタルピー $H = E + P_{ext} \Omega$ を使うことになる。

3. 圧力下における未知構造及び物性探索

3.1 計算機による新物質相探索

BCN ヘテロダイヤモンドはダイヤモンド及び立方晶 BN の特徴的な物性—例えば高体積弾性率、ワイドバンドギャップなど—を兼ね備え、かつ BCN の組成比や配置を変化させることによりその魅力的な物性を制御できることが予想されることから、様々な応用が期待されている。既にグラファイト様 BCN からの高压合成は様々な条件の下で試みられ、熱平衡では相分離すること [21-23]、衝撃圧縮 [24] や比較的低温での圧縮 [25] などの非平衡条件下では単相が得られることなどの知見が得られている。しかしその原子配置についてはまだ全くわかっておらず、その合成条件についても確立していない。そこで我々は原子レベルで BCN が混合している BCN ヘテロダイヤモンドの安定構造の特定を行い、その出発物質に対する高压下での構造安定性について計算を行った。

まず出発物質として低温 CVD の合成過程 [26,27] 及び理論計算 [28,29] から最も可能性が高いと予想される面内原子配置を持つグラファイト様 BC_2N ($\text{gr-BC}_2\text{N}$) を仮定し、それがマルテンサイト的に構造相転移する場合に得られうる BCN ヘテロダイヤモンド構造に対して常圧下で最もエネルギーの低いものを求めた所、Fig. 3 (a) の $\beta\text{-BC}_2\text{N}$ と名付けた構造が得られた。このような未知構造探索において、圧力一定スキームでは自動的に unit cell の緩和を行ってくれるので一度のシミュレーションで設定圧力下での安定構造が得られる利点がある。

この構造を見ると $\text{gr-BC}_2\text{N}$ からの転移経路の他に層状超格子 BN/C_2 (sl-BN/C_2) からの経路も存在することに気づく (Fig. 3 (a))。この構造は $\text{gr-BC}_2\text{N}$ に比べて、BN 層と C 層に分離していることから結晶性が良いと予想され、また転移中に起こるであろう層の sliding に最終構造がよらないという利点があ

り、結晶性の良い β -BC₂Nを合成するにはより良い出発物質であると期待できる。そこでこれを含めた三構造に対して今度は圧力下での構造安定性の比較を行った。

Fig. 3 (b)に各構造の $P-H$ 曲線を示す。これによると、gr-BC₂Nは既に常圧下で β -BC₂Nよりエネルギーが高くなっている。従って温度を上げさえすれば数GPaの圧力領域でもBCNヘテロダイヤモンドへの転移が可能であり、これはNakanoらの高温高压実験の結果[21]と矛盾しない。またこの結果は低温CVDによりgr-BC₂Nではなく直接 β -BC₂Nを合成可能であることを示唆している。一方 β -BC₂Nをsl-BN/C₂と比較すると常圧下ではやはり層状構造の方がエネルギーが低いことが分かる。しかし圧縮していくと約16GPa付近で β -BC₂Nの方が安定になる。従って16GPa以上圧縮すれば、 β -BC₂N構造の合成が可能になることが示唆される。Fig. 3 (b)で明らかのように、圧力一定スキームでは $P-H$ 曲線が直接求められるので圧力誘起構造相転移が分かりやすいという利点がある。

3. 2 圧力誘起構造相転移の活性障壁

3.1 節では高压合成の出発及び合成物質のエネルギー比較を行った。しかし今着目しているのは準安定構造間の相転移であり、実際には原子拡散による相分離が起こらないよう非平衡条件下での合成が必要となる。従って転移条件を吟味する上では、単にエネルギー比較だけでなく遷移状態・活性障壁についても検討しなければならない。そこで我々は2.4節で述べたFITを用いて各構造間の0GPa及び15GPaにおける活性障壁を求めた。

そのうちsl-BN/C₂と β -BC₂Nの間の遷移状態の結果をFig. 4に示す(Fig. 3(b)に比べ、計算精度が上がっているため数値が若干異なっている)。これによると、常圧下でのsl-BN/C₂からの β -BC₂N合成に対する活性障壁は0.29 eVであり、両者のエネルギーがほぼ等しくなる15 GPaでは0.19 eVとなっている。各構造の $P-H$ 曲線がこのまま線形に外挿できるとすれば約45GPaでゼロ障壁になると予想される。また β -BC₂N側から見て常圧下において0.16eVの障壁があることは、この構造を常圧下にクエンチ可能であることを示唆している。

gr-BC₂Nからの β -BC₂N合成に対する活性障壁は常圧下では約0.23 eVであった。これも上述のように線形外挿を行うと約30GPaでゼロ障壁になること

Fig. 3. (a) The most stable atomically-mixed BC₂N heterodiamond (β -BC₂N) and the martensitic transformation paths from graphitic BC₂N (gr-BC₂N) and layered superlattice BN/C₂ (sl-BN/C₂). (b) Pressure dependence of enthalpies of the three structures. β -BC₂N is more stable than gr-BC₂N even at ambient pressure and sl-BN/C₂ beyond about 16 GPa.

Fig. 4. Schematic view of the enthalpy surface between sl-BN/C₂ and β -BC₂N. Note that calculation condition is more accurate than that in Fig. 3.

が予測できる。この圧力は非平衡条件下の実験[24,25]の転移圧と一致しており、これらの高压合成は活性障壁がなくなることによる構造相転移と見なせるかも知れない。

Fig. 5. Structures of iodanil ($\text{C}_6\text{O}_2\text{I}_4$; **IA**). Unit cell is displayed with broken lines. The space group is $P2_1/c$.

Fig. 6. (a) Band structure of **IA** at about 18.5 GPa where the band gap vanishes in the calculation. Valence band (VB) tops and conduction band (CB) bottom are shown by filled and open circles with solid lines. (b) Spatial distribution of the VB top and CB bottom. The VB top states consists of $\text{O}p_y$ and $\text{I}p_y$ orbitals, and the CB bottom is originated by $\text{C}=\text{O} \pi^*$ orbitals.

3. 3 高圧下における電子状態その場観察

最近行った単一有機分子結晶ヨードアニル ($\text{C}_6\text{O}_2\text{I}_4$; **IA**) の圧力誘起金属化メカニズムに関する研究を紹介する [4]。 **IA** は 33 GPa 付近で金属化し、52 GPa 付近で超伝導になることが電気抵抗測定により知られている [30]。また IR スペクトルから 46 GPa まで分子解離していないと報告されている [31]。しかしその構造については 10 GPa 付近までの X 線回折データしかなく [32]、どのように金属化するのかまたなぜ分子解離が起こらないのか、全く分かっていなかった。そこで我々は圧力一定の第一原理手法を用いて、高圧下における **IA** の構造を特定すると同時にそれらのバンド構造の圧力依存性からその金属化メカニズムの検討を行った。

計算で求められた 0 GPa における **IA** の構造は実験をうまく再現している。その構造のバンドギャップは 0.6 eV であった。これは電気抵抗測定から得られたギャップ 1.38 eV [30] を大きく過小評価しているが、これは交換相関エネルギーの近似に関する問題として理解できる [33]。従ってこの手法では転移圧の予測は難しい。しかしバンド分散等は再現するので、どのバンドで閉じるかという問題は議論できる。各圧力における **IA** の構造及びバンドギャップを追跡すると 18.5 GPa 付近で金属化した。実験値 33 GPa に対して過小評価しているのは、上述のギャップ過小評価から来ている。

Fig. 6 に金属化したあたりの **IA** のバンド構造とその価電子帯 (VB) 頂上及び伝導帯 (CB) 底における状態の空間分布を示す。これによると VB 頂上の $\text{O}p_y$ 、 $\text{I}p_y$ バンドと CB 底の $\text{C}=\text{O} \pi^*$ バンドが重なることにより金属化していることが分かる。金属化により電子が CB 底の $\text{C}=\text{O} \pi^*$ バンドに入ることになるが、これは π 結合が外れることに相当し σ 結合は依然残るため分子解離が起こらないことが説明できる。またバンド分散から $\text{C}=\text{O} \pi^*$ 軌道は b 軸方向の分子間相互作用が大きいこと、一方 VB 頂上は比較的分散が小さいことからこの圧力領域では分子間相互作用が小さいことがわかる。 $\text{C}=\text{O} \pi^*$ バンドの上にはかなりギャップがあることから、分子性金属相はかなり高圧まで続くことが示唆され、超伝導相の圧力付近でも分子性を保持している可能性が高いことが予想される。

4. おわりに

本稿では圧力一定スキームによる第一原理計算についてその手法論の解説と、新物質相の探索や圧力誘起構造相転移の遷移状態の解析及び圧力誘起金属化における電子状態のその場観察など実験による解析が困難な高圧下現象への応用について紹介してきた。この手法がベースとしている密度汎関数理論及びその Kohn-Sham 近似固有の問題 (ギャップの過小評価の問題など) や計算機能力の関係からまだ大規模シミュレーションを行うのが困難であることなど依然改善すべき点は幾つかあるものの、基本的には計算が実験とは独立に高圧下現象を解析できる所まで到達してきていると筆者は感じている。

最後に、本稿が微力ながら今後圧力一定の第一原理計算に取り組もうとする方々のお役にたつと共に、実験家の方々が圧力一定の第一原理計算で何ができて、何が難しいかを理解するための橋渡しに貢献することができれば幸いである。

謝辞

炭素系・BCN系の高圧実験に関する様々な知見を御教示頂いた八木健彦（東大物性研）、内海渉（現SPRING-8）、中野智志（無機材研）、角館洋三（物質研）各氏をはじめとする多くの実験家の方々と、応力計算について有益な議論を頂いた小林一昭（無機材研）氏にこの場を借りて深く感謝の意を表したい。また本稿執筆にあたり有益な助言を頂いた佐々木泰造（金材技研）氏に感謝する。本稿中、圧力一定の第一原理手法開発及びBCNヘテロダイヤモンドの理論設計は筆者が東大物性研在学中に行われたもので、常行真司（東大物性研）、草部浩一（現新潟大）、荻津格（現イリノイ大）各氏との共同研究である。またBCN系の一部は伊藤聡（東芝研究開発センター）氏との、分子性結晶の金属化は中山敦子（物質研）氏との共同研究である。

参考文献

- [1] Y. Tateyama, T. Ogitsu, K. Kusakabe, S. Tsuneyuki: Phys. Rev. B **54**, 14994 (1996).
- [2] Y. Tateyama, T. Ogitsu, K. Kusakabe, S. Tsuneyuki, S. Itoh: Phys. Rev. B **55**, R10161 (1997).
- [3] Y. Tateyama, T. Ogitsu, K. Kusakabe, S. Tsuneyuki: Mater. Sci. Forum **264-268**, 311 (1998).
- [4] 館山佳尚, 中山敦子: 第40回高圧討論会講演要旨集, 3A04, 233 (1999); Y. Tateyama *et al.*: in preparation.
- [5] 常行真司, 館山佳尚: 高圧力の科学と技術, **8**, 268 (1998).
- [6] 館山佳尚, 常行真司: NEW DIAMOND, No. **53**, 6 (1999).
- [7] P. Hohenberg, W. Kohn: Phys. Rev. **136**, B804 (1964).
- [8] W. Kohn, L. J. Sham: Phys. Rev. **140**, A1133 (1965).
- [9] 例えば, M. C. Payne, M. P. Teter, D. C. Allan, T. A. Arias, J. D. Joannopoulos: Rev. of Modern Phys. **64**, 1045 (1992).
- [10] R. P. Feynman: Phys. Rev. **56**, 340 (1939).
- [11] R. Car, M. Parrinello: Phys. Rev. Lett. **55**, 2471 (1985).
- [12] O. H. Nielsen, R. M. Martin: Phys. Rev. B **32**, 3780 (1985); *ibid.*, 3792 (1985).
- [13] M. Parrinello, A. Rahman: J. Appl. Phys. **52**, 7182 (1981).
- [14] R. M. Wentzcovitch, J. L. Martins, G. D. Price: Phys. Rev. Lett. **70**, 3947 (1993).
- [15] R. M. Wentzcovitch: Phys. Rev. B **44**, 2358 (1991).
- [16] S. Nosé: J. Chem. Phys. **81**, 511 (1984).
- [17] M. Scheffler, J. P. Vigneron, G. B. Bachelet: Phys. Rev. B **31**, 6541 (1985).
- [18] P. G. Dacosta, O. H. Nielsen, K. Kunc: J. Phys. C: Solid State Phys. **19**, 3163 (1986).
- [19] M. Bernasconi, G. L. Chiarotti, P. Focher, S. Scandolo, E. Tosatti, M. Parrinello: J. Phys. Chem. Solids **56**, 501 (1995).
- [20] I. U. Ionova, E. A. Carter: J. Chem. Phys. **98**, 6377 (1993).
- [21] S. Nakano, M. Akaishi, T. Sasaki, S. Yamaoka: Chem. Mater. **6**, 2246 (1994).
- [22] 総説として, 中野智志: 高圧力の科学と技術, **6**, 222 (1997).
- [23] T. Sasaki, M. Akaishi, S. Yamaoka, Y. Fujiki, T. Oikawa: Chem. Mater. **4**, 695 (1993).
- [24] Y. Kakudate, M. Yoshida, S. Usuba, H. Yokoi, S. Fujiwara, M. Kawaguchi, K. Sako, T. Sawai: Adv. Mater. **'93**, 1, 1447 (1994).
- [25] E. Knittle, R. B. Kaner, R. Jeanloz, M. L. Cohen: Phys. Rev. B **51**, 12149 (1995).
- [26] J. Kouvetakis, T. Sasaki, C. Shen, R. Hagiwara, M. Lerner, K. M. Krishnan, N. Bartlett: Synth. Met. **34**, 1 (1989).
- [27] 総説として, 佐々木高義: NEW DIAMOND, **34**, 14 (1994).
- [28] A. Y. Liu, R. M. Wentzcovitch, M. L. Cohen: Phys. Rev. B **39**, 1760 (1989).
- [29] H. Nozaki, S. Itoh: J. Phys. Chem. Solids **57**, 41 (1996).
- [30] T. Yokota, N. Takeshita, K. Shimizu, K. Amaya, A. Onodera, I. Shirovani, S. Endo: Czechoslovak. J. Phys. **46**, 817 (1996).
- [31] A. Nakayama, Y. Matsushita, K. Aoki, I. Shirovani: Solid State commun. **110**, 627 (1999).
- [32] A. Nakayama, H. Fujihisa, K. Aoki, I. Shirovani: Synth. Met. **103**, 1901 (1999).
- [33] J. P. Perdew, M. Levy: Phys. Rev. Lett. **51**, 1884 (1983).

[2000年3月15日受理]

[1999年度日本高圧力学会奨励賞受賞を記念して依頼した原稿]