

元素中で最高の超伝導転移温度を示す カルシウム高圧相の結晶構造解析

藤久裕司

産業技術総合研究所 計測フロンティア研究部門 〒305-8565 茨城県つくば市東 1-1-1

中本有紀

大阪大学基礎工学研究科附属極限科学センター 〒560-8531 大阪府豊中市待兼山町 1-3

坂田雅文

岡山大学大学院自然科学研究科 理学部付属界面科学研究施設 〒700-8530 岡山県岡山市北区津島中 3 丁目 1-1

清水克哉

大阪大学基礎工学研究科附属極限科学センター 〒560-8531 大阪府豊中市待兼山町 1-3

要旨

カルシウムの高圧下における電気抵抗測定と粉末 X 線回折により、高圧 IV, V, VI 相の存在と、これらが 25 K 付近の元素最高の超伝導転移温度 (T_c) を持つことが知られていた。最近、坂田らはさらなる高圧 216 GPa で VII 相が出現することと、それがカルシウム自身の記録を塗り替える 29 K の T_c を持つことを報告した。VII 相の結晶構造はアルカリ金属、アルカリ土類金属等の高圧相として有名なホストゲスト構造であろうと当初予測されていた。その結晶構造を明らかにすることは固体物性、超伝導研究に重要であるものの、それは想像以上に複雑なものであった。本稿ではその構造解析の過程に加え、筆者らが行っている粉末回折実験と量子化学計算を併用した構造解析手法について紹介する。

1. 歴史的背景

超伝導体の基礎研究は固体物理の中の大きな領域を占めており、さらには電力、情報通信、医療、交通などの広い産業領域で応用が期待されている。現在も世界中で競争的に高い超伝導転移温度 (T_c) をもつ新しい物質の探索が行われている。一方、単一元素の超伝導の研究は物理現象の単純化、とりわけ超伝導機構解明の基礎となるため、重要視されている。100以上ある元素のうち、水銀をはじめとする 30 元素は低温下で超伝導性を示す。それぞれの元素に圧力を加えてゆくと、常圧では超伝導にならなかった元素も超伝導を示すようになり、合計 53 種類もの元素が超伝導体になることが確認されている¹⁾。幾つかの元素は圧力により T_c が上昇する。その中でも、20 K 級の高い T_c を示す単一元素はリチウム、カルシウム、スカンジウム、イットリウムであり、これらの元素の最高 T_c は高圧下で観測されている。

アルカリ土類金属元素では、ストロンチウム、バリウムは高圧相中で T_c がそれぞれ最高で 4 K, 5 K である²⁾。常圧ではエネルギー準位は 4s 電子が下、3d 電子が上に位置しているが、高圧下では両者の間のギャップが減少し、ついには準位が逆転する s-d 電子転移と呼ばれる現象がしば

しば起きる。これにより元々空であった d 軌道に電子が遷移し、その占有率が上がるごとに T_c が上昇すると Skriver は理論予測した³⁾。結晶構造と T_c の関係は非常に興味深い。ストロンチウム、バリウムの T_c が最大となる高圧相の結晶構造は複雑なホストゲスト構造を組んでいることが高圧 X 線回折により明らかになっている^{4,5)}。ホストゲスト構造とは内部に空洞を持った骨格構造 (ホスト) の中に、原子や分子 (ゲスト) が入り込んでできた構造の総称である。単一元素でありながらなぜこのような構造をとり得るのかとても不思議である。

アルカリ土類金属であるカルシウムの高圧下での振る舞いは近年特に興味を持たれている。その理由は T_c の上昇が他の元素よりも大きいからである。ここからカルシウムの高圧下における結晶構造と超伝導研究の歴史を紹介する。まず Dunn らによる超伝導測定により、カルシウムは 440 kbar (44 GPa) で T_c が 2 K の超伝導を示すことが報告された⁶⁾。後に Olijnyk らの X 線回折実験により、常圧の fcc 構造 [I 相, Fig. 1(a)] が 19.5 GPa で bcc 構造 [II 相, Fig. 1(b)] へ、32 GPa で simple cubic (sc) 構造 [III 相, Fig. 1(c)] へと相転移すると報告された⁷⁾。

より高圧下での実験により、藪内ら⁸⁾、中本ら⁹⁾によって、IV 相、V 相がそれぞれ 119 GPa, 143 GPa から出現す

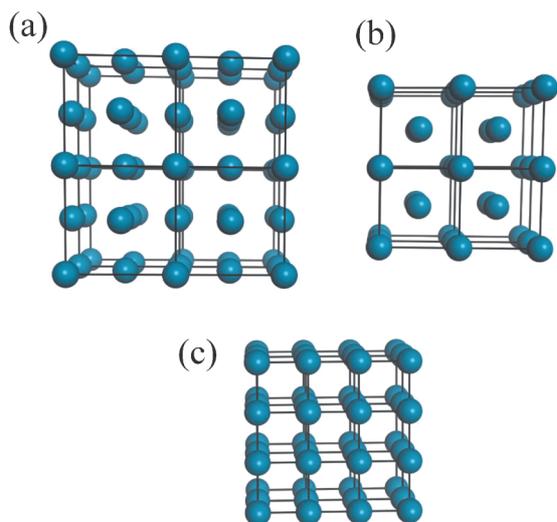


Fig. 1 Crystal structures of calcium below 100 GPa. (a) Phase I at 1 bar, (b) phase II at 20 GPa, and (c) phase III at 40 GPa.

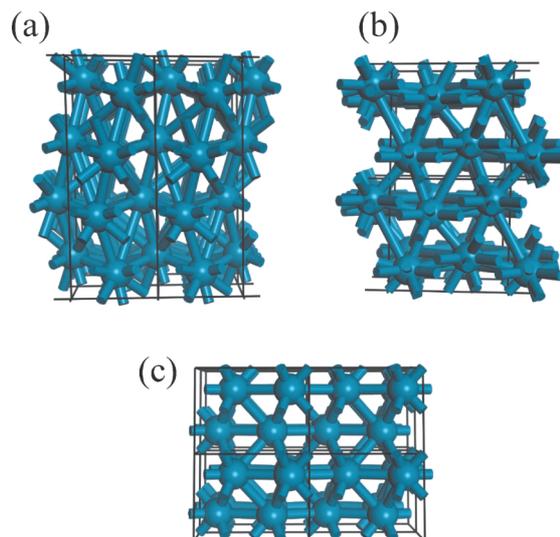


Fig. 2 Crystal structures of calcium above 100 GPa recently determined by the authors. (a) Phase IV at 130 GPa¹⁶⁾, (b) phase V at 154 GPa¹⁶⁾, and (c) phase VI at 190 GPa²²⁾.

ることが報告された。これらの相では T_c は圧力とともに上昇し^{10,11)}, 161 GPa では25 K に達し, リチウムの20 K (48 GPa¹²⁾), バナジウムの17.2 K (120 GPa¹³⁾), イットリウムの17 K (89.3 GPa¹⁴⁾) 等を抜き, 元素での最高 T_c を更新した。一方, IV 相と V 相の構造はその時点ではわかっていなかった。その後の石河らの理論計算¹⁵⁾により, それぞれ空間群 $P4_3$ (後日筆者らの指摘によりこれは $P4_32_12$ に取り替えることが可能であることが文献15の Erratum 欄に追記された。その鏡像となる $P4_12_12$ も解である。), $Cmca$ と予測された。ほぼ同時期における筆者らの構造解析¹⁶⁾により, Fig. 2(a), (b)に示すように, IV 相, V 相とも理論予測された構造は正しいことが実験的にも確かめられた。これ以降, 高圧下におけるカルシウムの研究は実験, 理論とも活発化することになった。

より高圧下において現れる VI 相として, Yao らは理論的に $Pnma$ 構造の出現を予測した¹⁷⁾。ほぼ同時期に石河ら¹⁸⁾, Teweldeberhan ら^{19,20)}, Oganov ら²¹⁾も $Pnma$ 構造の出現を支持した。筆者らはより高圧力下で実験を行い, VI 相への相転移を180 GPaにおいて発見し, その構造は Fig. 2(c)に示すように, 理論予測通り $Pnma$ 構造であることを確認した²²⁾。この構造に対する T_c の計算では, $T_c = 24.7$ K となり, 実験とよく一致している²³⁾。

次に出現する高圧相 (VII 相) の構造モデルとして, 理論研究によりいくつかのモデルが提案された。それらは $Cmcm$ ¹⁹⁾, $I4_1/amd$ ^{24,25)}, $I4/mcm$ (00γ) ホストゲスト構造^{18,21,26)}である。最後のホストゲスト構造は, ホスト骨格のみに注目した部分構造の格子定数の c 軸長 c_1 と, ゲスト構造のそれ c_2 の比 $\gamma (= c_1/c_2)$ が有理数とならない非整合 (インコメンシュレート) 状態を表現可能な四次元超空間群で記述され, Ba-IV⁵⁾, K-III²⁷⁾, Sc-II²⁸⁾ など, いくつかの元素の高圧相が取る構造として知られている。カルシ

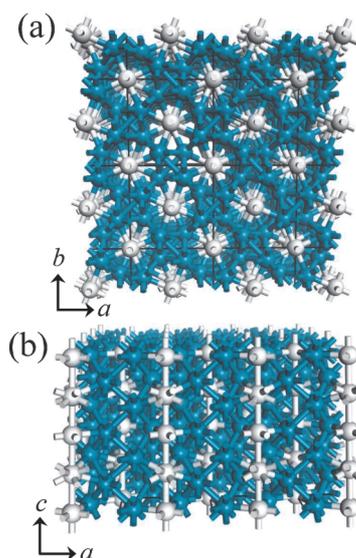


Fig. 3 Predicted crystal structures of calcium phase VII ($I4/mcm-32$) by some theoretical studies^{18,21,26)} viewed from (a) ab - and (b) ac -planes. Blue and white balls represent the atoms forming the host and the guest frameworks, respectively.

ウム VII 相の場合は γ が有理数 $4/3$ に近い値になるであろうと予想されている (実情は計算では有理数で近似されたモデルでしか取り扱うことができない)。その $\gamma = 4/3$ の整合 (コメンシュレート) 状態に固定された場合に限り, そのモデルは通常の三次元正方晶 (テトラゴナル) 格子と空間群 $I4/mcm$ で表現することができる (Fig. 3)。この格子には32個の原子が含まれているので, $I4/mcm-32$ と呼ばれている²¹⁾。その他のホストゲスト構造として Oganov らはゲストチェーンの高さがずれた二つの新しい単斜晶 (モノクリニック) 構造 $C2/m-32$, $C2/c-32$ も提案してい

る²¹⁾。これらの32も格子中に32個の原子を含んだモデルであることを示している。最近、坂田らはさらなる高圧下で放射光を用いた粉末 X 線回折実験と低温電気伝導測定を行った²⁹⁾。210 GPa 付近で新しい相 VII 相の出現を示す回折パターンの変化が観測された。各圧力点で電気伝導測定が行われ、VII 相では216 GPaにおいて超伝導転移温度が $T_c = 29$ K という、これまでのカルシウム V 相の25 K の元素の最高記録を塗り替えた。VII 相の結晶構造については予備的な解析の結果、理論予測された通りのホストゲスト構造 (Fig. 3) であろうと報告された。

しかしながらその解析では観測された細かい回折ピークの位置と強度を、 $I4/mcm-32$ モデルでは十分説明することができないという問題が残っていた (これについては4章と Fig. 4 で詳しく説明する)。このことはこの基本構造に対し非整合複合結晶、変調構造、超周期構造等の修正を施す必要があることを意味する (その具体的な解析の過程も4章と Fig. 5 と 6 で説明する)。そこで我々はこの VII 相の構造解析を試みた。放射光を用いた粉末 X 線回折実験と量子化学計算の1種である密度汎関数理論 (Density Functional Theory, DFT) 計算による構造最適化、ストレス計算等により構造モデルの検証を行った。その結果、実測の X 線回折パターンを合理的に説明できるモデルを得ることに成功した³⁰⁾ので、ここで紹介する。

2. 粉末 X 線回折実験について

構造解析には坂田らの論文²⁹⁾に掲載されている回折パターンを使った。その実験条件を以下に述べる。高圧発生にはダイヤモンドアンビル (キュレットサイズ外径300 μm , 内径100 μm , 面取り傾斜8°) を用いた。ガスケットはレニウムで、試料室は穴径40 μm , 厚さ15 μm とした。圧力媒体は使用しなかった。粉末回折測定は SPring-8 BL10XU にて波長0.41231 \AA , ビームサイズは10 μm の放射光を使って行われた。試料からのデバイシェラーリングをイメージングプレート (IP) により記録した。得られた二次元粉末回折像を横軸回折角、縦軸回折強度の一次元回折パターンに変換するために、筆者が開発したソフトウェア (PIP: Powder pattern analyzer for Imaging Plate) を使用した³¹⁻³³⁾。デバイシェラーリングの円弧に沿った方向で積分を行うことでカウント数を1~2桁向上させることができる。これにより0.001 mm^3 程度の微量試料でも構造解析を行うことができる。現在この手法は100 GPa を超える高圧研究の常とう手段となっている。今回のカルシウムの実験では10分程度の露光時間で十分な統計精度を持った回折パターンが得られている。

粉末回折パターンの指数付けとリートベルト解析にはアクセルリス社のプログラム Materials Studio X-Cell³⁴⁾ と Materials Studio Reflex を用いた。非整合周期を持ったホストゲスト複合結晶のリートベルト解析にはプログラム

Jana2006³⁵⁾を用いた。

3. 粉末結晶構造解析と DFT 計算について

粉末 X 線回折法は単結晶育成方法が確立されていない新規物質、高圧力下や相転移後に単結晶が砕けてしまう高圧相、高温相、低温相などの研究には主力となる実験法である。微結晶の粒径、選択配向の除去等の試料の状態には注意を払う必要があるが、測定自体は簡便であり、既に結晶構造が知られている物質の同定や格子定数、原子座標の最適化であれば、一時間以内で終わることができる。ところが未知の結晶構造を粉末回折パターンから一から解こうとすると難易度は一気に高くなる。高分解能で回折強度が正確な回折パターンであれば実空間法 (原子、分子を含んだ構造モデルを仮定しその回折パターンを計算し、実測の回折パターンと一致する原子、分子の配列を探索する方法)、直接法 (フーリエ合成で構造因子から電子密度に変換する方法)、チャージフリッピング法 (直接法で得た電子密度の負の部分の正に折り返し、構造因子の位相を繰り返し修正しながら収束させる新しい方法) の各種アルゴリズムで初期構造モデルが半自動的に得られる場合がある。実際的には多数の格子と空間群の候補が絞り切れない、原子番号の近い元素の判別できない、水素やリチウム等の軽元素の位置が見えない、分子構造やコンフォメーションのあいまいさ、組成の誤差、含水量の誤差等、多くの避けられない問題に直面することになる。教科書で述べられている指数付け、消滅則からの空間群決定、初期モデル構築、リートベルト解析という手順は極単純化されたものであり、実際には何度も格子、空間群の再考が必要である。それでも粉末 X 線回折法で全ての構造を正しく解けるわけではなく、他の実験からの情報を組み合わせて構造を決めて行くことが望ましい。例えば中性子回折実験は水素、リチウム、酸素等の軽元素の座標決定には極めて有効な手法である。ただし専用実験設備が必要であり、いつでも手軽に使用できるわけではなく、課題審査やビームタイム割り当てのため長期にわたる準備期間が必要である。

我々が近年 DFT 法による量子化学計算や力場計算などの各種計算技術を利用して、粉末 X 線構造解析における諸問題を回避することで結晶構造モデルを構築することに力を入れている。適用例として、水素やリチウム等を含む材料であれば、計算による構造最適化を実行することで、これらの初期位置に誤りがあれば周囲の原子の座標も大きくシフトし、元の構造モデルと回折パターンを保つことができなくなるので誤りを即座に見つけることができる。また空間群の制約を外した状態で構造最適化を行ったり、有限温度での分子動力学 (Molecular Dynamics) シミュレーションを行ったりすることにより、安定な原子位置を求め直し、空間群の修正を行うことができる。さらには内部ストレス計算により化合物の場合は組成の違いを、含水物

であれば水分子の個数の間違いをチェックできる。有機分子性結晶についてはプロトンが移動した zwitterion 型になっていないかもこの段階で確認できる。最終的にはストレス計算, スペクトル計算, 物性値計算, フォノン計算等を行い, 実験データと照合することで得られたモデルの正当性を評価する。最終モデルの与える回折パターンと実測のそれとの残差はリートベルト解析時よりも大きくなることしばしばある。それを受け入れることができるかどうかは, 試料の純度, 粉末の粒度, 配向性による回折強度の誤差が実験には含まれることを考慮して判断する。逆に実測の粉末回折強度のみを100%信頼し, フィッティングの残差を極限的に小さくするように多くのパラメーターを導入した解析は避けるべきであると筆者らは考えている。

本研究においてはDFT計算による構造最適化, ストレス計算, フォノン計算にはプログラムCaste³⁶⁾を用いた。汎関数にはGGA-PBEsol³⁷⁾, 擬ポテンシャルとしてUltrasoft pseudopotentials³⁸⁾を用いた。平面波カットオフは380 eV, k 点分解能として 0.03 \AA^{-1} とした。

4. カルシウム VII 相の構造解析

坂田らの論文²⁹⁾の Fig. 1 に回折パターンの圧力変化が掲載されているが, ここでは229 GPa で VI 相のピークが消え, VII 相の単相となり, 241 GPa まで VII 相が保たれるという結果が示されている。このパターンを使って構造解析をすることにした。まずは VII 相のパターン中の明瞭なピーク14本を使い指数付けを行ったところ, $a = 3.90, 5.51, 7.80 \text{ \AA}$ と $c = 3.85, 7.40, 11.60 \text{ \AA}$ を組み合わせたテトラゴナル格子の候補がいくつか得られた。それぞれの格子中に適量の原子を投入し, 回折強度を再現できる構造モデルを探索したものの, 正解と思われる構造モデルは得られなかった。つまり通常の指数付け, 初期モデル構築, リートベルト解析のプロセスを取ることはできなかった。一般的に指数付を行うと数個, 場合により数百個もの格子の候補が得られる。正しくない格子を選択してしまった場合, 原子座標を動かしても実測の回折強度をフィットすることに失敗し, 上の例のように正しい構造モデルは得られなくなる。これは現状の粉末構造解析の弱点である。TEM 像による格子の観測や, 単結晶 X 線回折を併用して格子の候補を絞っておく回避策はある。

次のアプローチとして, 理論で有望視されている Fig. 3 で示した $I4/mcm-32$ モデル^{18,21,26)}でフィットを試みた。 $a = 5.51 \text{ \AA}$ を固定し, c 軸長を最適化すると, $c = 9.18 \text{ \AA}$ でメインピークの強度をほぼ再現することができた。このモデルでリートベルト解析した様子を Fig. 4 に示す。格子定数は $a = 5.511 \text{ \AA}, c = 9.181 \text{ \AA}$ となった。残念ながら, 左上の挿絵中に \times で示したように, $10.2^\circ, 12.0^\circ$ 等余計なピークが出て, 図中 \uparrow で示しているように $10.6^\circ, 11.3^\circ, 12.1^\circ, 13.0^\circ, 15.0^\circ$ 等の実測で見られる小さいピークがうまくフ

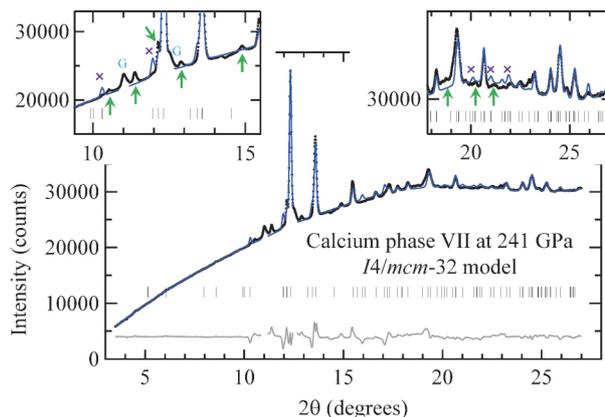


Fig. 4 (Color online) Powder x-ray diffraction pattern and Rietveld analysis with the $I4/mcm-32$ model for calcium phase VII at 241 GPa. The black dots show the experimental values. The blue solid lines show the calculated diffraction pattern. The labels “G” denote the diffraction peaks from rhenium gasket. The insets show the enlarged views.

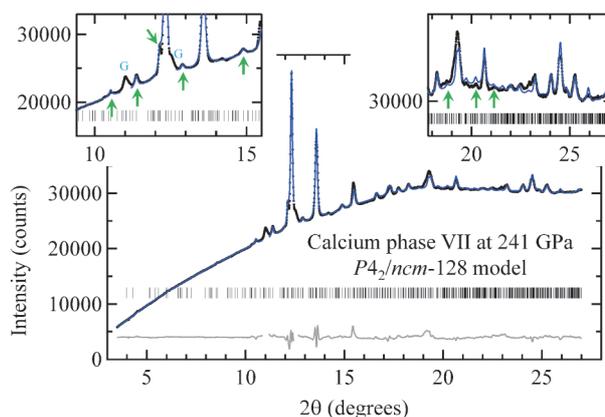


Fig. 5 (Color online) Final Rietveld refinement with the $P4_2/nm-128$ model for calcium phase VII which is proposed in this study³⁰⁾.

ットできなかった。以上より, 基本的にはホストゲスト構造を組んでいるが, ゲスト構造に関連した問題が残っている。このように未知構造の解析には類似物質の既知の構造モデルや理論予測されたモデルが大いに参考になる。既知モデルから計算された回折パターンと実測のそれがよく似ている場合は, 格子定数, 原子座標を最適化するリートベルト解析すればうまくフィットできることがある。上の例のように完全に合わなかったとしても回折パターンが類似していれば構造も似ているので, 構造を解くための大きな手がかりとなる。

次にプログラム Jana2006³⁵⁾を使い, 細かいサテライトピークを従来の $I4/mcm(00\gamma)$ モデルでホストとゲストの格子定数の比 c_1/c_2 を示すパラメーター γ を動かし, 非整合周期を持った複合結晶として合わせることを試みた。 γ を1.0から1.5までステップ0.02で初期値を設定し, リートベルト解析により γ を最適化した。しかし小さいピークを

全部同時に説明できるモデルは得られなかった。

次に筆者らは別のホストゲスト構造モデルとして Oganov らが理論予測した二つのホストゲスト構造である $C2/m-32$, $C2/c-32$ モデル²¹⁾の可能性を検証した。これらはチェーンの高さが少しずつずれたものである。これらのホスト構造は通常の $I4/mcm(00\gamma)$ と同じであるのでメインピークの強度は再現できるので、そこそこのリートベルトフィッティングは得られる。しかしどちらのモデルとも、細かいピークについては格子定数を調整してもうまく合わせることができなかった。よってこれらのモデルについても、ゲスト構造に関連した問題が残っているものと思われる。

残る可能性として、我々はテトラゴナル格子の ab 面を拡張したモデルを考えた。まず Fig. 3 で示した $I4/mcm-32$ モデルを元に、その $\sqrt{2} \times \sqrt{2} \times 1$ 倍のスーパーセル ($a = 7.794 \text{ \AA}$, $c = 9.181 \text{ \AA}$, $Z = 64$) を作ってみた。それでも 10.6° と 11.3° のキーとなる小さいピークに指数が付かなかったのでこの候補は却下された。次に我々は元のテトラゴナル格子を $2 \times 2 \times 1$ 倍にしたスーパーセルの可能性を検証した ($a = 11.022 \text{ \AA}$, $c = 9.181 \text{ \AA}$, $Z = 128$)。チェーンの c 軸方向の座標を最適化したリートベルト解析を行ったところ、なんと細かい 10.6° と 11.3° の細かい回折ピークが良く合うようになった。収束した後の構造では、チェーンの高さは2種類あった。それについては後で説明する。 $\gamma = 4/3$ のコメンシュレートとして解析をしたが、そのピーク位置は完全に実測に合っているため、この c 軸方向のホストとゲストの周期の比はインコメンシュレートではないと我々は考えた。このスーパーセルを通常の3次元空間群で表すと $P4_2/nm$ となる。以降これを、ユニットセル内に128原子含んでいることから $P4_2/nm-128$ と呼ぶことにする。このモデルで改めてリートベルト解析を行った様子を Fig. 5 に示す。原子座標はすべて最適化した。Fig. 5 の挿絵に示すように、細かいピークをよく再現することができた。リートベルト解析で得られた原子座標を初期値に設定し、DFT 計算で原子座標を最適化したところ、それほど大きな変化がない座標に収束した。つまりリートベルト解析で得られた座標はエネルギー的にもほぼ安定な位置であることが確かめられた。DFT 最適化後の構造を Fig. 6 に示す。このような手順でようやく Ca-VII の構造モデルが決定された³⁰⁾。

5. カルシウム VII 相の構造について

Fig. 6 中でゲスト原子の z 座標で区別してチェーンには2種類あり、それらを白と黒で区別してあらわした。(a) 中で白同士、黒同士をそれぞれつなぐと、 45° 傾いた正方形パターンが浮かんで見える。従来のホストゲスト構造においては、Fig. 3 の白で示したゲスト原子で示したように ab 面内正方形においてセンターチェーンとコーナーチ

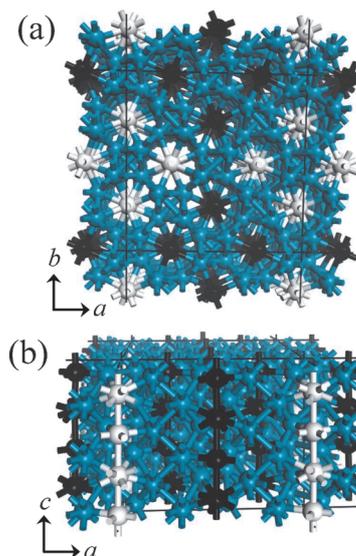


Fig. 6 Crystal structure of calcium phase VII drawn in (a) ab - and (b) ac -planes³⁰⁾. Black and white atoms show the two types of the height of the guest atom along c -axis in (b).

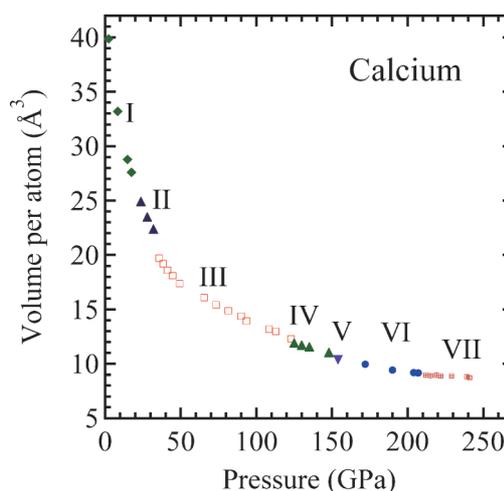


Fig. 7 (Color online) Pressure change of the atomic volume for calcium. Data points for phase VII were obtained by the Rietveld analysis with the $P4_2/nm-128$ model.

ェーンの2個のチェーンが存在し、 z 座標がどちらもそろっている。これらの場合は ab 面内は小さく取ることができる。しかし今回のカルシウム VII 相では、白、黒それぞれが正方形パターンを描くように集まったため、 ab 面内が 2×2 の長周期になったとも言える。

Fig. 7 に1原子あたりの体積の圧力変化を示す。常圧から VII 相にかけてその値はなんと22%になり、密度にすると約5倍も圧縮されていることがわかる。原子間距離は単純に三乗根をとると60%程度にまで縮むことになる。VI 相から VII 相への転移は、回折パターンに共存状態が存在することから一次相転移と判断できる。VI 相, VII 相の共存が見られる207 GPa と212 GPa のデータ点から

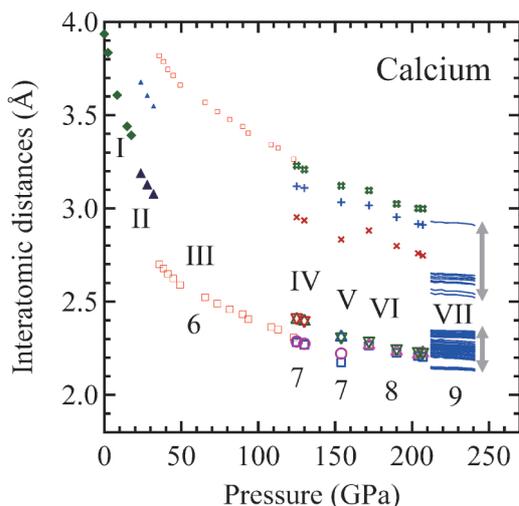


Fig. 8 (Color online) Pressure change of the inter-atomic distances for calcium. Phase VII data includes numerous distances; therefore, its data points are marked with thin lines.

計算すると、相転移に伴う体積ギャップは2%と見積もられた。Fig. 8に原子間距離の圧力変化を示す。カルシウム各相について、第1近接、第2近接距離付近をプロットした。図中の数字で示してある数字は配位数で、2.7 Å以下の距離の本数をカウントしたものである。III相のFig. 1(c)で示したsc構造では配位数は6となる。それがIV, V, VI相になると7, 7, 8と徐々に上がってゆく²²⁾。VII相では第1近接と第2近接のギャップが明確ではないが、その境目を2.5 Åとすると、その配位数は平均で9となる(ホスト原子は9, ゲスト原子は6から10とばらつきがある)。VI相の値よりも1だけ上がっているのが面白い。

今回決めたモデルは理論では予測されていなかったため、筆者らはDFT計算による各種検証を行った。まず原子座標最適化後の構造から内部ストレスを計算してみると、 $\sigma_{xx} = \sigma_{yy} = 212.8$ GPa, $\sigma_{zz} = 211.4$ GPa, $\sigma_{xx}/\sigma_{zz} = 1.006$ となった。これらの値は、DFT計算と実験の状態方程式(圧力と体積の関係)のズレが存在することを考慮すると、実験での圧力である241 GPaと良く合っているとと言える。次に $I4/mcm-32$ モデルと $P4_2/ncm-128$ モデルに対してエンタルピーを計算、比較してみた。それぞれ-31413.355 eV, -125653.704 eVとなった。後者の値を4で割って原子数をそろえると-31413.426 eVとなり、こちらの方が従来のモデルよりもわずかに安定であることが確認された。 $P4_2/ncm-128$ のゲストチェーンはc軸にそって並んでいるが、完全な直線ではなく、ab面内にわずかな変位があるようである。さらに $P4_2/ncm-128$ モデルについて216 GPaで原子座標、格子定数の最適化を行い、フォノン計算を行ったところ、すべてのモードで虚部は出ず、モデルは安定的であることを確認した。なお一つのモードでもその振動数に虚部が出るということはその振動に復元力がないという意味であり、その状態は安定に存在することができなく

なることがわかる。新しい構造モデルを提案する場合にはこの検証は欠かせない。最後にこのモデルを使っての超伝導転移温度 T_c の計算をし、元素最高の値が出るかどうか確認してみたいところである。しかしこれには高い計算精度、多くの計算リソース、計算技術が必要とされるため、専門家によって実施されることを希望する。

元素のホストゲスト構造としてはバリウムのBa-IVが有名であるが、19 GPaにおいて存在するその少し変形した相であるBa-IVcの構造が最近Loaらによって明らかにされた³⁹⁾。これは通常のホストゲスト構造のテトラゴナル格子のab面を3×4倍したものであり、2種類のチェーンパターン存在し、絡み合ったS字状に交互に並んでいるという、複雑なものであった。チェーンの並び方の周期のオーダリングによりab面が拡張されるという意味で、これは今回のVII相の我々のモデルと似ているように思える。なお彼らの構造解析は単結晶X線回折実験により行われた。一方、カルシウムVII相は200 GPaを超える圧力領域で存在する構造解析であり、粉末でしか実験することができないことを付け加えておく。

6. おわりに

カルシウムIII相について、近年理論、実験とも大きな動きがあるので紹介しておく。このIII相のsc構造は近年DFT計算により、フォノン不安定性が指摘されていた^{19,40,41)}。さらに低温ではscでなく、 β スズ型と呼ばれる $I4_1/amd$ モデルが安定であると報告された^{21,24,25)}。実験ではGuら⁴²⁾はIII相の構造はscで良いと報告した。一方、筆者らピーク幅の不均一性と低温によるピークのスプリットにより、III相のモデルとしては $Cmmm$ であろうと述べた²²⁾。Maoら⁴³⁾も同様の実験により、 $R-3m$ と $Cmmm$ を提唱している。以上の理論と実験から、室温では熱平均によりscが安定化すると考察された^{25,44)}。最近の温度を考慮した計算では、有限温度における $Cmmm$ モデルの安定化も報告されている²⁰⁾。そして最近Liら⁴⁵⁾は低温高圧X線回折実験により、新しい低温高圧相を発見し、その構造が $I4_1/amd$ であることを報告した。このように現在においてもカルシウムの超伝導化付近の研究は活発に行われ、理論と実験との差が埋まりつつある。

通常多くの固体、特に単純な構造を組む金属は高圧下では結晶構造の対称性が上がってゆき、よりシンプルになってゆくものと思われる。しかしこのカルシウムの例で分かるように電子転移が絡むと新規で複雑な構造が次々と出現してゆくことがある。我々はその多様性に驚かされるばかりである。今回明らかになったカルシウムVII相の構造モデルには128個の原子、12種の原子サイトが含まれている。基本構造が既知のホストゲスト構造であったことにかなり助けられた。とはいえ粉末回折法によって200 GPaを超える高圧下、微小粉末での複雑な新規構造の解析に成

功したことは、今後の高圧物性、地球物理、材料開発において好ましいことであろう。

現在粉末回折法による結晶構造解析の結果が毎月数件のペースで論文発表されている。著者らの確認によるとこれらの信頼性にはかなりばらつきがあるように見受けられる。問題がある構造モデルの例として、格子の取り方、空間群の選択が正しくないもの、無理矢理なフィッティングにより原子間距離に異常が残っているものが挙げられる。このような問題を発見し、正しい構造モデルへと修正するため、DFT 計算による検証はとても有効である。近い将来、粉末結晶構造解析の論文には計算によるチェックが必須になるのではないかと筆者らは考えている。

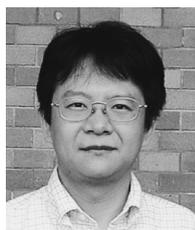
謝辞

本研究の一部は日本学術振興会の先端研究助成基金助成金（最先端・次世代研究開発支援プログラム）GR068と科研費基盤研究（S）19104009、文部科学省のグローバルCOEプログラムによって行われた。本研究に示したX線回折実験はSPring-8の共同利用実験課題2009A1893によって行われた。

参考文献

- 1) K. Shimizu: 100 Years of Superconductivity, edited by H. Rogalla and P. H. Kes (CRC Press, Taylor & Francis, London, 2011), Chap. 4.8, p. 278.
- 2) K. J. Dunn and F. P. Bundy: Phys. Rev. B **25**, 194 (1982).
- 3) H. L. Skriver: Phys. Rev. Lett. **49**, 1768 (1982).
- 4) M. I. McMahon, T. Bovornratanaraks, D. R. Allan, S. A. Belmonte and R. J. Nelmes: Phys. Rev. B **61**, 3135 (2000).
- 5) R. J. Nelmes, D. R. Allan, M. I. McMahon and S. A. Belmonte: Phys. Rev. Lett. **83**, 4081 (1999).
- 6) K. J. Dunn and F. P. Bundy: Phys. Rev. B **24**, 1643 (1981).
- 7) H. Olijnyk and W. B. Holzapfel: Phys. Lett. **100A**, 191 (1984).
- 8) T. Yabuuchi, Y. Nakamoto, K. Shimizu and T. Kikegawa: J. Phys. Soc. Jpn. **74**, 2391 (2005).
- 9) Y. Nakamoto, T. Yabuuchi, T. Matsuoka, K. Shimizu and K. Takemura: J. Phys. Soc. Jpn. **76**, 25 (2007).
- 10) S. Okada, K. Shimizu, T. C. Kobayashi, K. Amaya and S. Endo: J. Phys. Soc. Jpn. **65**, 1924 (1996).
- 11) T. Yabuuchi, T. Matsuoka, Y. Nakamoto and K. Shimizu: J. Phys. Soc. Jpn. **75**, 83703 (2006).
- 12) K. Shimizu, H. Ishikawa, D. Takao, T. Yagi and K. Amaya: Nature **419**, 597 (2002).
- 13) M. Ishizuka, M. Iketani and S. Endo: Phys. Rev. B **61**, R3823 (2000).
- 14) J. J. Hamlin, V. G. Tissen and J. S. Schilling: Phys. Rev. B **73**, 094522 (2006).
- 15) T. Ishikawa, A. Ichikawa, H. Nagara, M. Geshi, K. Kusakabe and N. Suzuki: Phys. Rev. B **77**, 020101(R) (2008).
- 16) H. Fujihisa, Y. Nakamoto, K. Shimizu, T. Yabuuchi and Y. Gotoh: Phys. Rev. Lett. **101**, 095503 (2008).
- 17) Y. Yao, J. S. Tse, Z. Song, D. D. Klug, J. Sun and Y. Le Page: Phys. Rev. B **78**, 054506 (2008).
- 18) T. Ishikawa, H. Nagara, N. Suzuki, T. Tsuchiya and J. Tsuchiya: Phys. Rev. B **81**, 092104 (2010).
- 19) A. M. Teweldeberhan and S. A. Bonev: Phys. Rev. B **78**, 140101R (2008).
- 20) A. M. Teweldeberhan, J. L. Dubois and S. A. Bonev: Phys. Rev. Lett. **105**, 235503 (2010).
- 21) A. R. Oganov, Y. Ma, Y. Xu, I. Errea, A. Bergara and A. O. Lyakhov: Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. **107**, 7646 (2010).
- 22) Y. Nakamoto, M. Sakata, K. Shimizu, H. Fujihisa, T. Matsuoka, Y. Ohishi and T. Kikegawa: Phys. Rev. B **81**, 140106(R) (2010).
- 23) M. Aftabuzzaman and A. K. M. A. Islam: J. Phys.: Condens. Matter **23**, 105701 (2011).
- 24) Y. Yao, D. D. Klug, J. Sun and R. Martoňák, Phys. Rev. Lett. **103**, 055503 (2009).
- 25) Y. Yao, R. Martoňák, S. Patchkovskii and D. D. Klug: Phys. Rev. B. **82**, 094107 (2010).
- 26) S. Arapan, H-k. Mao and R. Ahuja: Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. **105**, 20627 (2008).
- 27) M. I. McMahon, R. J. Nelmes, U. Schwarz and K. Syassen: Phys. Rev. B **74**, 140102 (2006).
- 28) M. I. McMahon, L. F. Lundegaard, C. Hejny, S. Falconi and R. J. Nelmes, Phys. Rev. B **73**, 134102 (2006).
- 29) M. Sakata, Y. Nakamoto, K. Shimizu, T. Matsuoka and Y. Ohishi: Phys. Rev. B **83**, 220512(R) (2011).
- 30) H. Fujihisa, Y. Nakamoto, M. Sakata, K. Shimizu, T. Matsuoka, Y. Ohishi, H. Yamawaki, S. Takeya and Y. Gotoh: Phys. Rev. Lett. **110**, 235501 (2013).
- 31) 藤久裕司：高圧力の科学と技術 **9**, 65 (1998).
- 32) 藤久裕司：高圧力の科学と技術 **15**, 29 (2005).
- 33) H. Fujihisa: Intellectual property number H22PRO-1100 of AIST, Japan (2009).
- 34) M. A. Neumann: J. Appl. Cryst. **36**, 356 (2003).
- 35) V. Petricek, M. Dusek and L. Palatinus: *The Crystallographic Computing System Jana 2000* (Institute of Physics, Praha, Czech Republic, 2000).
- 36) S. J. Clark, M. D. Segall, C. J. Pickard, P. J. Hasnip, M. I. J. Probert, K. Refson and M. C. Payne: Z. Kristallogr. **220**, 567 (2005).
- 37) J. P. Perdew, A. Ruzsinszky, G. I. Csonka, O. A. Vydrov, G. E. Scuseria, L. A. Constantin, X. Zhou and K. Burke: Phys. Rev. Lett. **100**, 136406 (2008).
- 38) D. Vanderbilt: Phys. Rev. B **41**, 7892 (1990).
- 39) I. Loa, R. J. Nelmes, L. F. Lundegaard and M. I. McMahon: Nat. Mater. **11**, 627 (2012).
- 40) G. Gao, Y. Xie, T. Cui, Y. Ma, L. Zhang and G. Zou: Solid State Commun. **146**, 181 (2008).
- 41) I. Errea, M. Martinez-Canales, A. R. Oganov and A. Bergara: High Pressure Research **28**, 443 (2008).
- 42) Q. F. Gu, G. Krauss, Yu. Grin and W. Steurer: Phys. Rev. B **79**, 134121, (2009).
- 43) W. L. Mao, L. Wang, Y. Ding, W. Yang, W. Liu, Duck Young Kim, W. Luo, R. Ahuja, Y. Meng, S. Sinogeikin, J. Shu and H-k. Mao: Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. **107**, 9965 (2010).
- 44) Z. P. Yin, F. Gygi and W. E. Pickett: Phys. Rev. B **80**, 184515 (2009).
- 45) B. Li, Y. Ding, W. Yang, L. Wang, B. Zou, J. Shu, S. Sinogeikin, C. Park, G. Zou and H-k. Mao: Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. **109**, 16459, (2012).

著者紹介



藤久裕司

産業技術総合研究所 計測フロンティア研究部門・主任研究員

E-mail: hiroshi.fujihisa@aist.go.jp

専門：粉末 X 線回折，結晶構造解析

【略歴】

1993年筑波大学大学院工学研究科博士課程修了，博士（工学），日本学術振興会特別研究員，1994年東京大学物性研究所研究生，無機材質研究所 COE フェロー，1995年工業技術院物質工学工業技術研究所・研究員，2001年産業技術総合研究所物質プロセス研究部門・主任研究員，2004年より現職。



坂田雅文

岡山大学大学院自然科学研究科・特任講師

E-mail: sakata@cc.okayama-u.ac.jp

専門：高圧物性，超伝導

【略歴】

2003年熊本大学大学院自然科学研究科博士後期課程修了，博士（理学），京都大学大学院理学研究科・研究機関研究員，2006年科学技術振興機構・CREST 研究員（東北大学工学研究科），2007年京都大学大学院理学研究科・産学官連携研究員，大阪大学極限量子科学研究センター・特任研究員，2012年大阪大学極限量子科学研究センター・特任助教，2013年より現職。



中本有紀

大阪大学基礎工学研究科附属極限科学センター・技術職員

E-mail: nakamoto@stec.es.osaka-u.ac.jp

専門：高圧物性，粉末 X 線回折

【略歴】

1989年大阪大学極限物質研究センター・技官，2001年大阪大学極限科学研究センター・技術専門職員，2002年大阪大学大学院基礎工学研究科，博士（工学），2006年大阪大学極限量子科学研究センター・技術専門職員，2007年高輝度光科学研究センター・外来研究員兼務，2010年-2011年米国 Carnegie Institution of Washington Geophysical Laboratory・招聘研究員兼務，2014年より現職。



清水克哉

大阪大学基礎工学研究科附属極限科学センター・教授

E-mail: shimizu@stec.es.osaka-u.ac.jp

専門：高圧物性，粉末 X 線回折，超伝導

【略歴】

1994年大阪大学大学院基礎工学研究科博士後期課程修了，博士（理学），日本学術振興会特別研究員，1996年大阪大学大学院基礎工学研究科・助手，2002年大阪大学大学院基礎工学研究科・講師，2003年大阪大学極限科学研究センター・教授，2006年大阪大学極限量子科学研究センター・教授，2014年より現職。

Crystal structure analysis of high pressure phase of calcium showing the highest superconducting transition temperature in the element

Hiroshi FUJIHISA National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, 1-1-1 Higashi, Tsukuba, Ibaraki 305-8565, Japan

Yuki NAKAMOTO Center for Science and Technology under Extreme Conditions, Osaka Univ, 1-3 Machikaneyama-cho, Toyonaka, Osaka 560-8531, Japan

Masafumi SAKATA Research Laboratory for Surface Science, Okayama Univ, 3-1-1 Tsushima-naka, Kita-ku, Okayama 700-8530, Japan

Katsuya SHIMIZU Center for Science and Technology under Extreme Conditions, Osaka Univ, 1-3 Machikaneyama-cho, Toyonaka, Osaka 560-8531, Japan

Abstract High pressure phases IV, V, and VI of calcium have been known to have the highest superconducting transition temperature (T_c) around 25 K by electrical resistance and powder x-ray diffraction measurements. Recently, Sakata et al. reported that they discovered new higher pressure phase VII of calcium above 216 GPa and it has the highest T_c of 29 K. The structure was initially thought as a host-guest type that is seen in high pressure phases of alkali- and alkali earth-metals. Solving its crystal structure is obviously important for solid state physics and superconducting research, however, the structure is found to be more complex than previously thought. In this paper, we will describe the process of the structure analysis of calcium phase VII and briefly introduce the analysis technique of combining a powder diffraction experiment and a quantum chemical calculation.