

Title	First-Principles Study on Solid Iodine under High Pressure
Author(s)	山口, 健志
Citation	大阪大学, 1997, 博士論文
Version Type	VoR
URL	<a href="https://doi.org/10.11501/3129138">https://doi.org/10.11501/3129138</a>
rights	
Note	

*Osaka University Knowledge Archive : OUKA*

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

氏名	山 口 健 志
博士の専攻分野の名称	博 士 (理 学)
学位記番号	第 1 3 2 3 9 号
学位授与年月日	平成 9 年 3 月 25 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当 基礎工学 研究科 物理系 専攻
学位論文名	First-Principles Study on Solid Iodine under High Pressure (高圧下の固体ヨウ素の第一原理的研究)
論文審査委員	(主査) 教授 鈴木 直  (副査) 教授 天谷 喜一 教授 那須 三郎 助教授 宮城 宏

#### 論 文 内 容 の 要 旨

固体ヨウ素は二原子分子結晶のうちでもっとも早く圧力誘起分子解離が実証された物質である。本研究においてその構造的性質、分子振動、超微細パラメータの圧力依存性が密度汎関数法と局所密度近似に基づいた第一原理電子状態計算を用いて調べられた。

本論文は6章より構成されている。

第1章では従来の実験的、理論的研究が紹介されている。特に本研究の動機づけとして、X線構造解析によって21 GPa で発見された圧力誘起分子解離に対し、Pasternak 等がメスbauer分光によって求めた超微細パラメータを基に疑問を呈したこと、ラマン散乱によって発見されたA<sub>g</sub>リブロンソフト化と圧力誘起分子解離との関係が不明であること、に注目した。

第2章では本研究で用いられたフルポテンシャル-LMTO法の説明と、用いられた数値計算上の条件が記されている。

第3章では分子解離を、単原子相からの「二原子分子化」とみなす現象論を基に、議論した。X線構造解析による分子相の構造が、単原子面心斜方晶 (FCO) に徐々に近づくことから、分子相のFCOに対する安定性を調べた。分子相において加圧に伴う第3近接原子の接近により、FCOとのエネルギー差が減少することが示された。単原子相同士において、FCOは単原子体心斜方晶 (BCO) よりも不安定な構造であることが分かった。これより、X線構造解析で報告されたように、圧力誘起分子解離は分子相からBCOへの一次相転移である事が結論づけられた。

第4章では分子相の恒等表現、A<sub>g</sub>モード、に属する格子振動をFrozen-phonon法によって計算した。加圧による分子間距離の接近と、価電子帯と伝導電子帯の重なりによる金属化の働きにより、分子金属相においてA<sub>g</sub>ヴィブロンはc軸沿いの振動、A<sub>g</sub>リブロンはb軸沿いの振動、となることが分かった。観測されたA<sub>g</sub>リブロンソフト化は、第3章で示された分子相の加圧による不安定化の現れであることが結論づけられた。

第5章ではX線構造解析で決定された構造での、超微細パラメータを計算した。Pasternak 等が16 GPa で発見した電場勾配の主軸の入れ替えは、加圧に伴う第3近接原子の接近により引き起こされることが示された。すなわちこれも第3章で示された分子相の加圧による不安定化の現れであることが分かった。21 GPa 以上のBCOにおいて、Pasternak 等が報告した電場勾配の大きな非対称パラメータ、例えば30 GPa において0.49が求まった。これは、織田等によって示されたBCOを正方晶に対して安定化させるメカニズム、バンド・ヤーン・テラー効果、によって引き

起こされる $5p_x$  電子と $5p_y$  電子の占有数の大きな差によって、生じることが示された。電子の原子位置の密度の圧力依存性は、Pasternak 等が20GPa 付近以上で見つけた、アイソマー・シフトがほぼ一定になる現象を再現した。これは、体積変化による $5s$ 電子のアイソマー・シフトへの直接的寄与の変化と、 $5p$ 電子による遮蔽効果の変化が、打ち消し合うことによって生じることが分かった。以上より、Pasternak 等の実験結果とX線構造解析の結果の間に矛盾は無いことが結論づけられた。

第6章で、本研究の成果をまとめた。

## 論文審査の結果の要旨

本論文は、二原子分子結晶のうちでもっとも早く圧力誘起分子解離が実証された物質である固体ヨウ素について、その構造的性質、分子振動、超微細パラメータの圧力依存性を第一原理電子状態計算法であるフルポテンシャル-LMTO 法を用いて調べ、その結果をまとめたものである。

圧力誘起分子解離の機構を解明する目的で、X線解析による分子相の構造が単原子面心斜方晶 (FCO) に徐々に近づくことに着目して、分子相のFCO に対する安定性をまず最初に調べた。その結果、加圧に伴って分子相における第3近接原子が接近することにより、FCO とのエネルギー差が減少することを明らかにした。次に、単原子相同土においては、FCO は単原子体心斜方晶 (BCO) よりも不安定であることも明らかにした。以上の結果により、圧力誘起分子解離は分子相からBCO への一次相転移であり、その前駆現象としてFCO への接近が起こることを解明した。

次に、分子相の恒等表現 ( $A_g$ モード) に属する格子振動をフローズンフォノン法によって計算した。その結果、加圧による分子間距離の接近および価電子帯と伝導電子帯の重なりによる金属化の働きにより、分子金属相における $A_g$  ヴィブロンは $c$ 軸に沿った振動、 $A_g$  リブロンは $b$ 軸に沿った振動となることを明らかにした。また、観測された $A_g$  リブロンソフト化は、分子相の加圧による不安定化の現れであることを解明した。

最後に、X線解析で決定された構造での超微細パラメータを計算し、次のような重要な結果を得た。まず第一に、Pasternak 等が16GPa で発見した電場勾配の主軸の入れ替えは、加圧に伴う第3近接原子の接近により引き起こされること、すなわちこの現象も分子相の加圧による不安定化の現れであることを明らかにした。次に、21GPa 以上のBCO における電場勾配の非対称パラメータを計算した結果、Pasternak 等が報告した大きな値 (例えば30GPa で0.5) を得ることに成功した。このような大きな非対称パラメータを生じさせる起源は、バンド・ヤーテン・テラー効果によって引き起こされる $5p_x$  電子と $5p_y$  電子の占有数の大きな差であることを明らかにした。さらに、20GPa 付近以上でアイソマー・シフトが圧力に対してほぼ一定になる現象は、 $5s$ 電子のアイソマー・シフトへの直接的寄与と $5p$ 電子による遮蔽効果の圧力変化が打ち消し合うことによって生じることが示した。

以上のように本研究は、固体ヨウ素における圧力誘起分子解離の機構を微視的に解明すると同時に超微細パラメータの圧力変化をX線測定で決定された構造に基づいて矛盾無く理解することに成功しており、物性物理学の発展に寄与するところが大きい。よって本論文は博士 (理学) の学位論文として価値あるものと認める。