



Title	Theoretical study of hydrogen at megabar pressures and at zero temperature : Raman and infrared active vibrational modes and stable structures
Author(s)	長尾, 和多加
Citation	大阪大学, 1998, 博士論文
Version Type	
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/40655">https://hdl.handle.net/11094/40655</a>
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、<a href=" <a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed</a> ">大阪大学の博士論文について</a>をご参照ください。

*The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA*

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

The University of Osaka

氏名	長尾和多加
博士の専攻分野の名称	博士(理学)
学位記番号	第13961号
学位授与年月日	平成10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	Theoretical study of hydrogen at megabar pressures and at zero temperature: Raman and infrared active vibrational modes and stable structures. (megabar領域、絶対零度における水素の理論的研究: Raman及び赤外活性振動モードと安定構造)
論文審査委員	(主査) 教授 鈴木直
	(副査) 教授 張紀久夫 教授 遠藤将一 助教授 宮城宏

### 論文内容の要旨

megabar領域における分子性固体水素の振動モードを frozen phonon 法, LDA バンド計算により調べ, 現在約 200GPa まで行われているラマン散乱および赤外吸収実験と比較することにより, その構造を探った。hcp 格子点上に分子を配置し, いくつかの分子の向きに対して計算を試みた。分子の向きに依らず, 実験で観測されている赤外活性フォノン(分子の重心運動)と近い振舞いをするモードが計算から得られた。一方ヴィブロン(分子の伸縮運動)の振舞いについては, 分子が hcp の c-軸から傾いた構造では実験との良い一致が得られたが, 分子が c-軸に沿った構造では, 実験との著しい違いがみられた。このことから, 高圧水素の分子相における構造は, hcp 格子点上に分子を c-軸から傾けて配置した構造である可能性が高くなった。分子が c-軸に沿った構造は, バンドギャップが比較的低圧で閉じることが知られており, 分子相でのバンドオーバーラップによる金属化の可能性も含めて詳しく調べられてきた構造である。ここでの結果は, 分子相での金属化の可能性が減ったことを示唆している。

また, LDA バンド計算から Gibbs の自由エネルギーをもとめ, それを比較することにより, 分子相および原子相における安定構造を議論した。原子相での tetragonal diamond family の可能性に主な注目をおいて調べ, 次のような結果が得られた。tetragonal diamond family 内でのみ比較した場合, 低エネルギー構造は圧力とともに次のように変化する。低圧では diamond 構造が安定で, 約 120GPa で  $\beta$ -Sn 構造に移る。そして, 約 340 GPa で  $\beta$ -Sn 構造から Cs-IV 構造に転移する。しかし, 低圧においては分子相のエネルギーが低いので, diamond 構造の安定相は実際には存在しない。分子相での  $Pca_{21}$  構造から直接,  $\beta$ -Sn または Cs-IV 構造へと 300GPa 周辺で分子解離する。 $Pca_{21}$  構造は比較的バンドギャップの大きい構造であるので, 分子相での金属化の可能性は小さくなつた。また, Cs-IV 構造が原子相の広い圧力範囲(340GPa-1.7TPa)に渡って安定であるため, これまで高温超伝導の可能性とともに予想されていた, 低次元構造の安定相がほとんどあらわれないという結果が得られた。

### 論文審査の結果の要旨

最も簡単な元素である水素の凝集状態である固体水素は古くから科学者の興味を引いてきた物質である。特に, メガバール(megabar)領域の高圧における固体水素については, その金属化や高温超伝導の可能性が理論的に示唆さ

れているが、実験的にはいまだに金属化は確認されていないし、その構造さえ同定されていない状況である。

本論文では、分子性固体水素の振動モードの圧力変化を第一原理的に計算して、実験との比較から高圧下分子性固体水素の構造を探ると同時に、第一原理電子状態計算から求めた Gibbs の自由エネルギーを比較して、分子相および原子相における安定構造を議論している。得られた主な成果は次のようにまとめられる。

hcp 格子点上に分子を配置し、分子の向きに対してはいくつかの場合を仮定した構造について、ブリルアンゾーン・センターの振動を局所密度汎関数近似 (LDA)に基づくフローズンフォノン法で評価した。その結果、ヴィブロンモード（分子の伸縮運動）の圧力依存性については、分子が hcp の c 軸から傾いた構造では実験との良い一致がみられるが、分子が c 軸に沿った構造では実験との違いが著しい。このことから約 200 GPa 以上まで、分子は hcp 格子点近くにあり、c 軸から傾いた構造をとる可能性が強く示唆される。また、この構造では、バンドギャップは高圧まで閉じることなく、従って分子相でのバンドオーバーラップによる金属化の可能性は小さいことを意味する。

次に、LDA 電子状態計算から求めた分子相および原子相の  $T = 0$  K での Gibb の自由エネルギーを比較し、分子相および原子相における安定構造および分子解離転移を議論した。原子相の構造としては、tetragonal diamond family (TDF) に特に注目して調べた。まず、分子相としては、 $Pca\ 2_1$  構造が、300 GPa 付近まで最も安定である。原子相では、TDF 内で比較した場合、低圧では diamond 構造が安定で、約 120 GPa で  $\beta$ -Sn 構造に移った後に、約 340 GPa で Cs-IV 構造に転移する。しかし、低圧では分子相のエネルギーが低いので、実際には diamond 構造は現れない。また、 $Pca\ 2_1$  構造から  $\beta$ -Sn 相への分子解離は 300 GPa 周辺で起り、金属化は分子解離と同時に起る可能性が高く示唆される。さらに、Cs-IV 構造が原子相の広い圧力範囲 (340 GPa - 1.7 TPa) に渡って安定であるため、高温超伝導の可能性とともに予想されていた低次元構造の安定相がほとんど現れにくいという結果が得られた。

以上のように、本研究は高圧下の固体水素について、分子性結晶の構造、分子解離転移（原子相への転移）の圧力、金属化、安定原子相構造に関し、理論的に重要な新しい知見を得ており、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のあるものと認める。