

Title	First-Principles Study on the Series of Solid Halogens under Pressure
Author(s)	向瀬, 紀一郎
Citation	大阪大学, 2004, 博士論文
Version Type	
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/45062">https://hdl.handle.net/11094/45062</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="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">〈a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"〉</a> 大阪大学の博士論文について <a>〉</a> をご参照ください。

***Osaka University Knowledge Archive : OUKA***

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

Osaka University

氏名	向 瀬 紀 一 郎
博士の専攻分野の名称	博 士 (理 学)
学位記番号	第 18827 号
学位授与年月日	平成 16 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 the Series of Solid Halogens under Pressure (圧力下における一連の固体ハロゲンに関する第一原理的研究)
論文審査委員	(主査) 教授 鈴木 直 (副査) 教授 三宅 和正 教授 清水 克哉 助教授 宮城 宏

### 論 文 内 容 の 要 旨

固体ハロゲン（ヨウ素、臭素、塩素、フッ素）の分子性結晶相について理論的かつ系統的に研究した。

Full-Potential Linear-Muffin-Tin Orbital (FP-LMTO) 法によって、臭素と塩素の安定構造の圧力依存性、およびラマン活性  $A_g$  モードを研究した。この計算の際には構造定数は実験値よりとり、構造の最適化は内部のパラメータのみについて行った。

この研究をさらに進めるために、擬ポテンシャル法による計算も行った。この手法によってすべての構造パラメータの圧力依存性を第一原理的に計算した。またラマン活性  $A_g$  モードの振動数のソフトニングを、ヨウ素だけでなく、臭素および塩素でもはっきりと確認した。

過去に行われた赤浜らによるラマン散乱の実験においては、臭素では  $A_g$  モードのソフトニングが見られなかった。これについては  $B_{2g}$  モードの誤認という説明が理論的に可能であることを示した。

固体フッ素については、その低温相における構造の空間群が  $C2/m$  か  $C2/c$  かがまだ確定していない。我々はフッ素の構造の圧力依存性を研究し、圧力下においては  $Cmca$  構造が安定となることを発見した。またこの構造のパラメータの圧力依存性を研究する中で、その分子長が圧力によって大幅に縮むことを発見した。

きわめて最近、竹村らによってヨウ素の分子解離過程における中間相が 23-30 GPa の圧力域で発見され、しかもそれは不整合に変調された構造であった。不整合構造をバンド理論で扱うことは困難であるが、我々は FCO 構造からの変調構造への不安定性の問題として研究した。その結果、実験値とよく一致する不安定性の圧力依存性を理論的に確認した。また同じ不安定性が臭素および塩素でも現れることを発見した。

### 論 文 審 査 の 結 果 の 要 旨

本論文では、一連のハロゲン族分子固体の圧力下の性質について、第一原理電子状態計算手法を用いて系統的に研究し、以下に示す重要な結果を得た。

1. FP-LMTO 法と擬ポテンシャル法という二つの第一原理バンド計算手法を用いて、ヨウ素、臭素、塩素の電子状態と格子振動の圧力依存性を詳細に計算し、これら一連のハロゲン族におけるラマン活性  $A_g$  モードの圧力依存性、圧力誘起金属化、圧力誘起分子解離について、系統的な理解をおさめることに成功した。

固体ヨウ素と違って、固体臭素では、ラマン活性  $A_g$  モードのソフト化が見られず、その強度の圧力変化が奇妙な振る舞いをする、という実験結果が報告されている。同君は、ヨウ素と同じく、臭素のラマン活性  $A_g$  モードにもソフト化が起こっていること、そのソフト化により、圧力下で  $B_{2g}$  モードとの振動数の交差が起こることを示した。この結果に基づき、実験グループが、その交差を見逃し、 $A_g$  モードにソフト化が見られないと見誤った可能性が高いこと、その結果、散乱強度の圧力変化が一度減少し、その後、増大する振る舞いに見えた可能性があることを指摘した。

また、ヨウ素、臭素、塩素では、金属化および分子解離が、還元体積  $v (=abcd/8r_s^3)$  ( $r_s$  は分子長) が同じ値をとる圧力で起こるというスケーリング則が、実験的に提案されていた。同君は、これらのスケーリング則が、第一原理計算結果においても成立している、すなわち、金属化と分子解離が、それぞれ  $v \approx 1.5$  と  $v \approx 1.3$  で起こっていることを確認すると共に、塩素の金属化圧と分子解離圧を、それぞれ 110 GPa、180 GPa と評価した。

2. 第一番目のハロゲン族であるフッ素は、上述の3種のハロゲンと違って、低圧での構造さえ、未だ確定されておらず、 $C2/m$  または  $C2/c$  構造と考えられている。同君は、固体フッ素の第一原理バンド計算を擬ポテンシャル法を用いて行い、高圧下では、他のハロゲンと同じ  $Cmca$  構造が安定である事を見出した。

一般に、二原子分子の分子長の圧力変化はわずかであるが、圧力と共に短くなる。しかるにフッ素の  $Cmca$  相では、分子長が圧力と共に単調に減少する。これに伴い、超高压においても  $Cmca$  相では金属化しない、という結果が得られたものであり、他のハロゲン族や水素などの結果と大いに異なるものである。この計算では、結晶構造が  $Cmca$  に固定されているので、今後、他の構造での計算を行うことも必要であるが、フッ素と他のハロゲン族との違いの起源を明らかにすることは今後の重要な課題である。

3. 最近、固体ヨウ素の低圧分子相と高圧原子相の中間圧力域 (23-30 GPa) において、不整合に変形された構造が存在する事が発見され、大いに注目されている。このような不整合相を、直接、第一原理バンド計算で扱うのは困難であるが、同君は、高圧での仮想的 FCO 原子相のフォノン不安定性を調べることにより、実験で不整合相が見出された 21-35 GPa の圧力域で、変調波に対して FCO 相が不安定である事を見出した。また、その波数  $k_x$  が圧力上昇と共に、実験同様に減少する結果も得られた。さらに、定量的にも、約 25 GPa で、 $k_x \approx 0.25$  と計算され、実験値とよく一致した。また、 $k_x = 0.25$  と仮定したスーパーセル計算を行い、実験とよく一致する変調構造が実際に安定である事も確認した。なお、固体臭素と塩素においても、同様な不安定性が、それぞれ、85 GPa と 190 GPa あたりで出現する事を見出しており、実験家に重要な示唆を提供している。

以上、本論文は、一連のハロゲン族分子固体の圧力下の性質について、系統的な理解を得ることに成功すると同時に、実験家にとって興味ある新しい重要な知見を与えている。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。