



Title	Theoretical determination of the crystal structure and the superconductivity of elements in high pressures
Author(s)	石河, 孝洋
Citation	大阪大学, 2008, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/48843
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"〉 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	いし かわ たか ひろ 石 河 孝 洋
博士の専攻分野の名称	博 士 (理 学)
学位記番号	第 2 2 1 2 4 号
学位授与年月日	平成 20 年 3 月 25 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当 基礎工学研究科物質創成専攻
学位論文名	Theoretical determination of the crystal structure and the superconductivity of elements in high pressures (高圧下元素の結晶構造と超伝導の決定に関する理論的研究)
論文審査委員	(主査) 教 授 清 水 克 哉 (副査) 教 授 北 岡 良 雄 教 授 三 宅 和 正 教 授 吉 田 博 教 授 鈴 木 直 准 教 授 草 部 浩 一

論 文 内 容 の 要 旨

理論計算による解析から超伝導の起源を解明していくためには、系の電子状態を正確に決定する必要がある。そのためには電子状態の基本となる荷電密度分布が正確に決定されている、つまり結晶構造が正しく再現されていることが必要不可欠である。第一原理計算に基づくシミュレーションにより未知構造が特定されるならば、超伝導の起源を定性的かつ定量的に議論していくことが可能となる。単純元素において高圧下で非常に複雑な変調構造をとる金属相の出現が数多く報告されており、より高い超伝導転移温度を示す新たな超伝導物質を求めて、複雑な結晶構造と超伝導状態が共存する物質の探索が行われている。その最も興味深い元素がカルシウムであり、複雑構造をとる Ca-V 相において、161 GPa で超伝導転移温度が単体元素中では最高値の 25 K に到達することが最近発見された。

本研究ではメタダイナミクスと第一原理計算を組み合わせたシミュレーションを行うことで、リンとカルシウムの複雑構造である P-IV 相、Ca-IV 相、Ca-V 相の構造探索を行った。その結果、P-IV 相は変調波数 $q=0.25$ の変調構造に、Ca-IV 相は螺旋変調構造、Ca-V 相はジグザグ変調構造となった。P-IV 相はその後の追実験で、変調波数 $q=0.268$ の変調構造となることが明らかになり、我々の予測がほぼ正しいことが確認された。またカルシウムも X 線回折パターンが実験データと一致し、ほぼ特定されたといえる。このことは荷電密度分布が正確に再現されていることを意味する。そこで Ca-V 相がフォノンを媒介とする超伝導であると想定し、強結合理論を用いて超伝導転移温度を評価したところ、20 K に近い値を得た。この高い転移温度が Γ 点の光学モードにおける強い電子・格子相互作用に由来することを突き止めた。

また、メタダイナミクスよりも効率良く構造探索が行える climbing up-and-down exploration を提案した。その詳細を述べるとともに、それを用いて固体酸素の分子解離相の構造探索を行った。

論文審査の結果の要旨

物質が示す構造とそのもとで発生する電子状態の量子力学的理解は、両者を理論的に整合性をもって決めることで、実験との直接比較が可能な知見として纏め上げることが出来る。特に、単純元素が超高压条件で示す多様な相転移と物性は、個別の物質間の共通性と相違性を教えてくれる代表的な物性系として、その重要性を増している。この論文がまず着目するのは、**P**と**Ca**というその高压相において類似した構造相転移を発生しながら、超伝導転移の点で異なる振る舞いをする興味深い系である。この2つの系について、X線構造解析データは当初解析困難とされた未解決問題を提供していた。ここに、高压理論物性において1次相転移に対しても適用可能である強力な理論的構造決定法であるメタ・ダイナミクス法を、申請者は第一原理電子状態計算と組み合わせることにより、世界に先駆けて構造決定のために適用した。その結果、**P**、**Ca**ともに興味深いモジュレーション構造を発生する相転移を単純立方晶から発生することを突き止めている。

申請者の研究方法は、メタダイナミクス法を単純に適用するのみではない。特筆すべきことの一つとして、彼はX線回折データを巧みに読み解き、現在でも計算資源の点から必ずしも万全ではない第一原理分子動力学法の困難を乗り越えることに成功して、最終的な物質解に至っている。実際に、彼の導いた**P** IV相におけるモジュレーション構造発生という結論は、その後の実験的な精密決定を強く促した。そして、**Ca**・IV相、**Ca**・V相におけるより複雑な変調をもつモジュレーション構造の同定は、直ちに申請者自身によってこの系で発見されていた高温超伝導の機構解明に用いられている。その結果、変調構造という点からは類似でありながら、特異な光学フォノン発生がある**Ca**において強結合超伝導理論による20 K超の超伝導転移温度を導いている。これらの知見は、不安定な高压相が発生している系におけるKohn異常などの不安定性により、さらに圧力誘起構造変態を発生させ、その結果、高い転移温度の超伝導発生すらも期待出来るという可能性を明示したものと考えることが出来る。

申請者は、さらにメタダイナミクス法ですら困難と考えられる大きな原子変位を伴う構造相転移の発見に繋がる理論的手法の提案も行なっている。実際に酸素高压相に適用した例を得て、その有効性についての検証を行なった。その結果、計算資源と電子状態計算精度の困難を除けば、高压相の決定法として機能することを示した。

以上のように本研究は、計算物理学の手法が実験物理学の手法を補完して最終解を得ることを可能とする高精度な物質構造と電子状態の決定法であることを改めて示し、**P**や**Ca**の高压相における相転移現象を解明したことから、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。