OUKA
The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	圧縮水素はどこまで分子的にふるまうか?
Author(s)	中村, 伝
Citation	大阪大学低温センターだより. 1987, 59, p. 1-3
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/4964
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

研究ノート

圧縮水素はどこまで分子的にふるまうか？

中村　伝*

いまはカナダに住んでいる旧知からむかし聞いたのだと思うが、分子の電子状態をしらべる方法にunited atom という考えかたがある。うろ覚えで心細いが、この考えかたを水素分子に応用すると次のようになる。1つの水素分子は、もしその中の2つのプロトンの距離をちぢめていった極限を考えると、それはヘリウム原子である。もし2つのプロトンの距離が十分に小さいと考えてもよいならば、水素分子の電子状態はヘリウム原子のものにほとんど近いと考えられよう。従ってunited atom の近くでは、水素分子の電子状態をしらべる出発点はヘリウム原子の知識だということになる。

ヘリウム原子と水素分子について、その基底エネルギーを比較してみよう。ヘリウム原子の基底エネルギーは−5.80 Ryであるにひきかえ、水素分子のそれは−2.35 Ryである。しかし上の2つの数値をそのまま比較するわけにはいかない。それは水素分子の基底エネルギーにはプロトン間の反撥エネルギーが含まれているからである。反撥エネルギーはプロトン間の平衡距離 $1.4a_0$（a_0はボーア半径）を使うと容易に見つもられる。この反撥エネルギーを除いて、水素分子の電子的な基底エネルギーとして−3.78 Ryが得られる。従って、水素分子の電子的基底エネルギーは、単独な2つの水素原子の基底エネルギー和（−2.00 Ry）と1つのヘリウム原子のものの、ほとんど中間に位置していることがわかる。

2原子分子のモデルに2つの玉を串さしにしたもの一亜鈴状のものがよく見受けられるが、このようなモデルはすくなくとも水素分子に関する限り、分子の漫画に過ぎない。水素分子は2中心の系であるが、電子的基底エネルギーだけでなく、その電荷分布もヘリウムの方へ寄ってきていて、球対称からのずれは余り大きくない。球対称に近いことは、固体水素が玉を稠密に積み重ねて得られる、いわゆる稠密構造をとることに対する、正しい理由だと思われる。

固体水素では、分子の回転状態は自由分子のものと余り違わない。このことは分子の回転的なエネルギー準位が自由分子のもの

$$\varepsilon_J = J(J+1)B \qquad (B：回転の定数)$$

からほとんどずれていない、ということである。これは回転の定数Bにくらべて、分子軸の方位に関係したエネルギー、すなわち異方的なエネルギーがきわめて小さいことによる。水素分子が最も軽い分子であるために、回転定数は卓越して大きな値をもっているにひきかえ、分子が球対称に近いために、異方性エネルギーが比較的に小さい。固体水素における分子の自由回転は1930年代の Paulingの論文において議論された。この議論はラマン散乱スペクトルに基づくものであったが、1960年代に冷中性子散乱における非弾性散乱スペクトルからも自由回転が確かめられている。

前置きが長くなったが、圧縮固体水素の挙動は、現段階の実験ではどこまでわかっているのか、お話

してみたい。また実験結果の意味を考えてみたい。圧縮を進めていくと、とんな状態にたどりつくのか、それはわかっている。どこかで分子の解離が起こるであろう。こうして生じる固体原子水素は金属か半金属であろう。金属水素が常温超伝導体であることは、既に1960年代の終わりに指摘されている。

そこで問題は、現在到達している圧縮度で、分子は解離しているのか、もし解離していないとするならば、解離の兆候は認められるか、ということである。

固体の建物の素材が分子であるならば、圧縮とともに変容を受けることはあっても、分子の回転準位が存在するであろう。回転準位の追跡はアムステルダムのSilvera（現在ハーバード）らによってなされた。この実験では、5 Kのパラ固体水素（偶数のJ）について50万気圧までにわたって、ラマン散乱のスペクトルがしらべられた。[1] 彼らの使った状態方程式によれば、50万気圧下の固体水素は常圧下の体積の1／5以下に圧縮されている。しかし、この極端に圧縮された水素でも、建物の素材は依然として分子のままだ、という結果である。

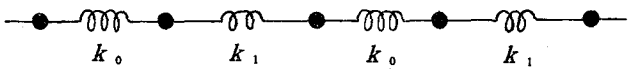
ラマン散乱をひき起こすのは、分子の力学座標の関数としての分極率である。分子の分極率は分子軸に平行な方向と垂直な方向では異なる。このために、光の伴う電場方向の分極率は分子の向きに依存するようになる。分極率が2階テンソルであることに相当して、自由分子のラマン散乱線には回転量子数$J=0\rightarrow 2$の遷移によって、$6B$だけ低振動数側へシフトしたものが出てくる。ところでパラ固体水素は六方稠密構造である。この構造の対称性を反映して、ラマン散乱線は$M=\pm 2$，± 1，0の3本の線に分裂する。この分裂は、分子の電気4重極－4重極相互作用から予想されるものと定量的に符合している。これらの3本のラマン線は、回転準位とフォノン準位の交叉に特有な（よく知られた）異常を途中で呈するが、1／5に圧縮されても、依然として3本のままである。（固体重水素では、体積が1／4に圧縮された附近で、対称破れの状態に転移する。この問題については理学部の五十嵐さんによる、くわしい研究がある。[2]）

では分子解離の兆候は存在するか、という問題に移ることにしよう。その前に金属水素について簡単に触れておくのがよいかもしれない。種々の問題点を含んでいるのであるが、[3] Wigner とHuntingtonが常圧下で準安定だと考えた金属水素（体心立方）の体積は常圧下の固体水素の1／8に近い。この体積に、50万気圧で到達した1／5体積はかなり接近しているのである。

さて分子が解離するのは、分子内の2つのプロトンをしばりつけているポテンシャル・エネルギー曲線の谷が消失してフラットになったときであろう。したがって、この考えかたでは、分子解離の兆候はポテンシャルの谷がけわしいものからゆるやかなものに変わっていくことから読みとられるはずである。これは分子内振動のソフト化ということである。

水素の分子内振動の振動数はきわめて高い —— 自由分子では4150cm^{-1}の近くにある。この振動数もやはりラマン散乱スペクトルから見つかるが、それは圧縮とともに高くなっていき，1／5体積の附近で最高（～4270cm^{-1}）になって、その後低下していく傾向にある。これも5 Kにおけるパラ固体水素の結果であるが、Silvera らの以前に出た、カーネギー工科大学の室温における実験の結果とほとんど変らない。

ラマン散乱で観測された、圧縮水素の‘分子内振動モード’は正確にはプロトンの光学振動モードである、と考えるべきだと思う。バネ定数がk_0，k_1の2種類のバネによって、次の図：



のように結びつけられている、プロトン（質量M）の鎖の振動を考えてみよう。この系の、長波長極限における光学モードの振動数はωは次式で与えられる。

$$\omega^2 = 2\ (k_0 + k_1)\ /M$$

これは圧縮水素で起こっていることに対する漫画に過ぎない。しかし、この漫画は、ラマン散乱データが語っている光学モード振動数の圧縮依存性の意味をつかむのに役立つかもしれない。すなわち、圧縮度の低い段階で、光学モード振動数が高くなっていったのは分子間プロトンの間のバネ（k_1）がかたくなったことによるものであろう。もしそうなら、分子内プロトン間のバネ（k_0）のソフト化は、ラマン・データにおける光学モード振動数が低下し始める圧縮度よりも、もっと低い圧縮度で既に始まっていなければならない。

圧縮水素における分子の解離は、その兆候は存在するけれど、簡単に起こりそうにない。この事情を分子間距離の側から考えてみよう。常圧下固体水素では、隣接分子は分子内のプロトン間距離（r_0）の5倍くらいの所にあって、ある分子から見た隣接分子はほとんどヘリウム原子と同じである。50万気圧で1／5に圧縮された水素でも、隣接分子間距離は5r_0から3r_0に変わっているに過ぎない。なお、この圧縮水素は次のような顕著な性質をもっている。50万気圧下の水素の屈折率はルビーよりは高い。また、その融点は 1,000Kの近くにある。[3)]

参 考 文 献

1） I.F.Silvera & R.J.Wijngaarden : Rhys.Rev.Lett. 47 (1981) 39.

2） J.Igarashi : J.Phys.Soc.Jpn. 53 (1984) 2629.

3） 中村 伝：高密度固体（物理学最前線14, 共立出版, 1986).

＊：名誉教授（基礎工学部),現在は神戸常盤短大。