

Title	Theoretical Studies of Structures of Compressed Hydrogen - Vibrational frequencies at the Γ -point and Evaluation of the zero-point energy with its effect on the transition pressures-
Author(s)	竹澤, 智樹
Citation	大阪大学, 1999, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.11501/3155503
rights	
Note	

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

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

Osaka University

氏名	竹 澤 智 樹
博士の専攻分野の名称	博士(理学)
学位記番号	第 14751 号
学位授与年月日	平成11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 Studies of Structures of Compressed Hydrogen -Vibrational frequencies at the Γ -point and Evaluation of the zero-point energy with its effect on the transition pressures- (圧縮水素の構造に関する理論的研究- Γ 点における格子振動の振動数, 零点エネルギーとその転移圧に及ぼす影響の評価-)
論文審査委員	(主査) 教授 鈴木 直 (副査) 教授 天谷 喜一 教授 吉田 博 助教授 宮城 宏

論文内容の要旨

全エネルギー, 格子振動の振動数, 原子核の零点エネルギーの第一原理計算により圧縮水素の構造に関する理論的研究を行った。平面波基底を用いたバンド計算は, 共役勾配(CG)法によりCPU時間とメモリーを節減して実行した。原子核に対する実効的な力定数の算出においては, スーパーセル法と *Hellman-Feynman* 定理を使用した。このスーパーセル法により, 格子振動の振動数は, ブリルアンゾーンのいくつかの点で正確に計算されている。

まず調和近似に基づき, 新しく予想されている分子相の構造に対して, Γ 点における光学的モードの格子振動の振動数を計算し, ラマン散乱や赤外吸収実験の結果と比較した。ここではラマン散乱実験によりその構造の実現性が指摘されている *Pa3*構造と, 理論的に全エネルギーの低い構造であることが示され, 同じラマン散乱実験においても提案されている *Cmca* 構造に着目した。

*Pa3*構造の Γ 点における光学的モードの格子振動の振動数は, II相においては計算値と実験値がよい一致を示した。しかしIII相においてはその圧力依存性に矛盾がみられた。*Cmca*構造においては, $\sim 200\text{GPa}$ 以下で実験との一致はみられなかった。

次に理論的に提案されている分子相と原子相の構造に対し, ブリルアンゾーンのいくつかの点において格子振動の振動数を同じく調和近似のもとで計算し, 構造の安定性を考察した。またこれらの振動数から原子核の零点エネルギーを評価し, その結晶の圧力に及ぼす影響や分子解離の転移圧に及ぼす影響を考察した。

原子相においては *Cs-IV*構造が安定であった。また分子相の *Cmca*構造には弱い不安定な振動モードが存在した。これらの構造における零点エネルギーは, 以前の摂動計算における他の構造に対する結果に近かったが, 量子モンテカルロ計算の値よりはかなり小さかった。分子相における零点エネルギーが原子相におけるそれよりも大きいため, 零点エネルギーを考慮すると分子解離の転移圧の予測値は約 60GPa 下がった。

本研究により, 圧縮水素の構造に関して, 200GPa 以下の分子相では *Cmc2₁* または *Pca2₁* 構造が実現される可能性が最も高く, また *Cmc2₁* 構造は 200GPa 以上においても実現される可能性の高い事が明らかにされた。さらに高压になると *Cmc2₁* の構造は *Cmca* のそれに近づいてくると予測されること, 分子相は約 400GPa まで存在し, 分子相において金属化が起り, 分子解離の後, *Cs-IV*構造が実現される可能性が高いこと等の知見も得られた。

論文審査の結果の要旨

水素の高圧相の物性は非常に興味深い。最近の高圧実験で到達し得る圧力は、以前に分子解離が起こると予想されていた圧力をはるかに越えている。ダイヤモンドアンビルセル (DAC) による静的な圧力下での高圧実験で分子解離の報告はないが、光学的な観測により3つの高圧相 (I, II, III相) が確認されている。しかし、その結晶構造に関してはいまだ明らかでない部分が多く存在する。

理論的には原子相も含めた計算が数多く存在する。水素は最も軽い元素であるため、原子核の量子性が顕著にあらわれるが、計算においてこれを考慮するのは困難なため、無視されることが多い。しかし、量子効果 (零点エネルギーの効果) は非常に重要であると考えられる。

本論文はバンド理論にもとづく、全エネルギー、格子振動の振動数、原子核の零点エネルギーの計算により、その構造が不明である圧縮水素の高圧相の構造と分子解離が実現する圧力に関して、以下に示す重要な知見を得ることに成功している。

1. ラマン散乱実験によりその構造の可能性が指摘されている $Pa3$ 構造 (fcc) と $Cmca$ 構造 (fco) に着目し、 Γ 点における光学的モードの格子振動の振動数を調和近似で計算を行った。 $Pa3$ 構造の光学的モードの振動数は、II 相においては計算値と実験値がよい一致を示すが、III 相においてはその圧力依存性に矛盾がみられる。なお、エネルギー的には $Pa3$ 構造は他の構造より不安定である。また、 $Cmca$ 構造の光学的モードの振動数については、 ~ 200 GPa 以下で計算結果と実験結果との一致はみられない。
2. エネルギーの計算からは、200 GPa 以下の分子相では $Cmc2_1$ または $Pca2_1$ 構造が実現される可能性が最も高く、また $Cmc2_1$ 構造は 200 GPa 以上においても実現される可能性が高い。さらに高圧になると $Cmc2_1$ の構造は $Cmca$ のそれに近づき、350 GPa 以上では $Cmca$ が実現される可能性がある。
3. 理論的に提案されている原子相のいくつかの構造と $Cmca$ 構造の分子相に対し、ブリルアンゾーンのいくつかの点において格子振動の振動数を計算して原子核の零点エネルギーも評価し、構造の安定性および分子解離の転移圧を計算した。これらの構造における零点エネルギーは、以前の摂動計算における他の構造に対する結果に近かったが、量子モンテカルロ計算の値よりはかなり小さい。原子相においては Cs-IV 構造が最も安定であり、分子解離の転移圧の予測値は、零点エネルギーを考慮しないときの値 460 GPa よりも約 60 GPa 下がる。
4. 金属化は、分子相において起こる可能性が高い。

以下のように、本研究は圧縮水素について、分子相の構造、原子相の安定構造、零点振動エネルギーが分子解離の圧力に及ぼす影響に関し、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あるものと認める。