

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 1 日現在

機関番号：14401

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25400371

研究課題名(和文) 超高压水素の金属転移と構造：準粒子計算に基づくバンドからみた構造

研究課題名(英文) Structures and Metallic transition in Hydrogen under Ultra-High Pressure :  
Structures come out through Quasi-particle calculations for the electronic band  
structure

研究代表者

長柄 一誠 (NAGARA, Hitose)

大阪大学・基礎工学研究科・教授

研究者番号：10135676

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 1,400,000円

研究成果の概要(和文)：200GPaから400GPaで実現可能性の高い構造に対し、GW計算を行い圧縮水素の金属転移圧の予測値を求めた。結果をエンタルピー比較から得られるそれぞれの構造の出現圧力領域と照らし合わせると、280GPa以下では非金属状態のC2/c-24構造をとり、約280GPaでCmca-12構造へと転移するが、Cmca-12構造は280GPaですでに金属状態となっている。Cmca-12構造は380GPaまで続き、Cmca-4構造へと転移する。Cmca-4構造はバンドギャップのないバンド構造で、常に金属状態である。結局、水素の金属転移は280GPa付近でCmca-12構造への転移により実現される。

研究成果の概要(英文)：Using the band structure calculations based on the quasi-particle picture, i.e. GW approximation, we have studied the pressure dependences of the bandgaps in hydrogen with the structures expected in the pressure range from 200GPa to 400GPa. Combined with the enthalpy data, we obtained the possible structures and their metallization pressure. Our results show that, at pressures below 280GPa, C2/c-24 structure will be realized and it is insulating. At around 280GPa the Cmca-12 structure will replace the C2/c-24 structure, and the hydrogen becomes metallic because, the band gaps of the Cmca-12 at 280GPa are already closed at 280GPa. The Cmca-12 structure transforms into the metallic Cmca-4 structure at around 380GPa. According to this study, the compressed hydrogen becomes metallic by the transformation into the Cmca-12 structure around 280 GPa, above which pressure hydrogen remains metallic.

研究分野：物性物理学

キーワード：金属水素 超高压縮固体 計算物理 GW近似計算

[テキストを入力してください]

## 1. 研究開始当初の背景

(1)現在まだ明らかになっていない 100GPa を越える高圧縮水素の物性は、惑星の物理や地上での水素関連物質の反応性、相分離等を考える上で重要な情報である。水素の高圧物性はまた、わが国で最近稼働を始めた中性子施設からの実験結果と一緒にあって、この分野の研究を急速に進展させるものと期待される。水素が関連する物性は固体物理にとって重要で興味深いものであるが、その高圧下での振る舞いも基本的で興味深い物理の一つである。

(2)この研究をはじめた当初、高圧下で直接金属転移を観測する電気伝導度測定が約 200 万気圧近くまで可能となった。そして日本で 300 万気圧に達する圧力まで水素の静水圧圧縮に成功したという報告(Akahama *et al.* 2010) がなされ、海外でも多くの高圧縮水素の研究が再開されていた。その中では水素の黒色化が観測され、また 2011 年から 2012 年にかけて新しい高圧相あるいは金属化を報告する論文も現れ (Howie *et al.* 2012, Eremets *et al.* 2011) その理論的実験的確認が急務となった。一方超高圧縮水素構造探索の理論的研究は、そのほとんどが LDA, GGA 等の通常のバンド計算手法の近似を用いた第一原理計算で行われて来た (Liu *et al.* 2012)。しかしながら LDA, GGA 等の近似ではバンドギャップが正確に評価出来ないという理論自体の欠陥から、金属化およびその圧力に対する信頼出来る予測値は得られていなかった。そこで準粒子モデルに基づく第一原理計算手法 (GW 近似計算, Kotani *et al.* 2007) を利用して、バンドギャップをより正確に評価することにより、予測されている実現可能性の高い圧縮水素の構造に対して金属化とその圧力を予測し、金属化圧の信頼出来る情報を得ることを目指した。これによって、水素金属化実験の重要な指針となるデータを得ようと考えた。GW 計算は一部の磁性物質を除いて、バンドギャップ評価の有用性が確立されてきている。

## 2. 研究の目的

(1)最近の静水圧圧縮での水素の黒色化の報告と、これに続く海外での同様の研究結果は新しい高圧相の発見へとつながっている。これらは金属水素の前兆と見られているが、理論的にバンドギャップを調べて金属化圧を推測することは、LDA, GGA に基づく第一原理バンド計算の欠陥故にギャップの高精度評価が出来ず、まだ行われていなかった。本研究では最近の準粒子計算 (GW 計算) の手法を用いてバンド構造をしらべ、より信頼度の高いバンドギャップ評価値を得ることにより、水素の金属化とその転移圧を理論的に予測し、実験の方向性と結果解析の指針となるデータを得ることを目的

とした。

(2)GW 計算を用いた金属水素の研究は水素関連物質における金属転移の研究の重要な指針を与え、いままでの LDA, GGA に基づくバンド計算ではできなかったこれらの物質での金属化に関する精度のよい予測を可能にする。

(3)日本の中性子実験設備 (J-PARK) をはじめとし、海外でも次々と整えられてきている中性子実験施設での中性子を用いた実験によって水素原子位置の情報が得られれば、より正確な圧縮水素の構造が得られ、原子核 (プロトン) の量子性のバンド理論に与える効果の評価も可能になる。その結果は金属水素を初めとする多くの水素含有物質にとっても重要な情報となり、その分野の研究の発展が期待される。プロトンの量子性を考えないバンド理論の範囲で、どこまで正確な水素のバンド構造が得られるか、基礎データを得ておく。現在の GW 近似計算によるバンド理論もプロトンの量子性は考慮していない。

## 3. 研究の方法

(1)これまで、水素の超高圧相の構造は主に LDA, GGA を用いて調べられて来ている。そこで見つかっている構造の中で、200GPa ~ 400GPa での金属化が予想される構造を調べる。バンド構造は結晶構造に大きく依存するため、それぞれの構造について構造最適化を行い、結晶構造を決める。これを圧力を変えて行う。この構造最適化は、これまで一緒に圧力誘起構造相転移の研究を行って来た石河孝洋氏 (阪大極限センター) に連携研究者として加わって頂いて行った。

(2)得られた構造に対して、GW 計算を行ってバンド構造およびバンドギャップの圧力変化を調べ、ギャップの閉じる圧力を評価し金属転移圧を得る。GW 計算は通常の第一原理バンド計算に比べて一桁以上計算時間とメモリー等の計算機資源を必要とする。通常の LDA, GGA 第一原理バンド計算を行ってバンド構造を調べ、バンドの形やブリリュアン帯域での価電子バンドのトップと伝導バンドの底の位置の見当とつけておくことは、GW 計算を行ってギャップを評価する時、計算時間と労力の節約となる。

(3)GW 近似に基づくバンド計算では鳥取大学の小谷岳生氏を中心に開発維持管理がされて来ている Ecalj に実装されている GW 近似計算法の一つ、Self-Consistent GW 近似の計算コードを用いる。これらの準粒子計算に関しては、現在いくつかの計算方法が提案され、種々の物質で試されて良い結果が得られているものも多いが、精度チェックのため、VASP コードも用いた。GW 計算

コードでの計算上の問題解決には、GW 計算コード開発に関わって来ている研究者の小谷岳生氏に協力して頂いた。現段階では GW 計算は開発者の協力が欠かせない上、問題解決のための時間の節約にもなった。

(4)GW 計算は単位胞に 4 個の水素原子を含む構造から、24 個を含む構造まで行ったが、単位胞に多く原子を含みかつ対称性の低い構造では計算時間、メモリともに膨大となる。計算機資源を食わない構造では Dual Xeon-12core、メモリ 24GB の手持ちマシンを用いて計算を行った。重い計算では阪大極限センターの Dual Xeon-24core メモリ 64GB のマシンを使ったが、1 つの構造、1 つの圧力点の計算に、90GB ものメモリ、1 週間ほどの計算時間を要するものもあった。

#### 4. 研究成果

##### (1) 予想される構造とその最適化 :

200GPa から 400GPa の圧力範囲で現われる可能性の高い圧縮水素の構造は LDA あるいは GGA を用いて、イギリスの Pickard 等が幅広く調べている (Pickard *et al.*, 2007)。バンド構造の圧力変化を調べるためには、それらの構造データが調べる圧力範囲において必要である。論文ではいくつかの圧力点のみ公表されているに過ぎないため、我々も GGA で構造最適化を行って、必要な圧力範囲にわたっての構造データを得た。そのとき得られたエンタルピーを Pickard 等の結果と比較してみるとよく一致した。図 1 に我々の結果を示す。

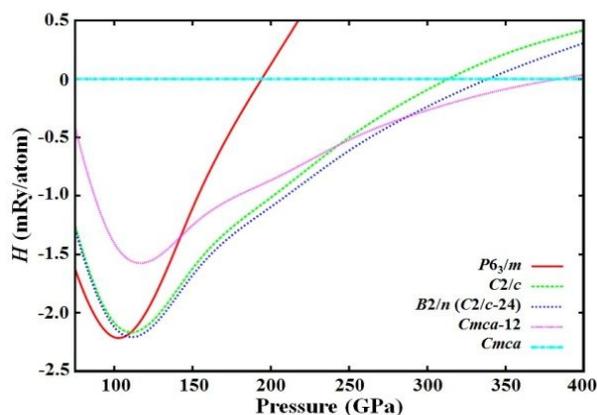


図 1 . 圧縮水素の構造とエンタルピー比較

同じ空間群を持つ構造があらわれているので、以下では単位胞に含まれる原子数をつけて構造を呼ぶことにする。Cmca は Cmca-4, C2/c は C2/c-12 と呼ぶ。この図によると、200GPa 付近では C2/c-24 が最も低エンタルピーで 280GPa 付近で Cmca-12 が低くなり、380GPa を越えると Cmca-4 が最低エンタルピー構造となる。C2/c-12 が最低エンタルピーとなる圧力領域はないが Pickard 等が

標準的でない呼び名で B2/n と呼んでる C2/c-24 と同じ空間群で、エンタルピーも近いので、これを含め、Cmca-4, Cmca-12, C2/c-12, C2/c-24 の 4 つの構造のバンドギャップを詳しく調べることにした。

##### (2) LDA と GW 近似のバンド構造 :

GW 近似には 1 次摂動の範囲で自己エネルギーを評価して、1 電子エネルギーを補正する One shot GW と呼ばれる手法と、自己エネルギーの行列要素を非対角項まで評価して、その自己エネルギーを加えて 1 電子状態を解くという操作を、1 電子エネルギーが収束するまで繰り返す SQGW (Self-consistent Quasi-particle GW) の手法があるが、ここでは計算時間はかかるが、問題の少ない SQGW の手法を用いた。(One shot GW の問題点については Shilfgaarde *et al.* 2006, Nagara *et al.*, 2012 を参照。) 図 2 に LDA, GGA でのバンドと GW 近似でのバンドを示す。

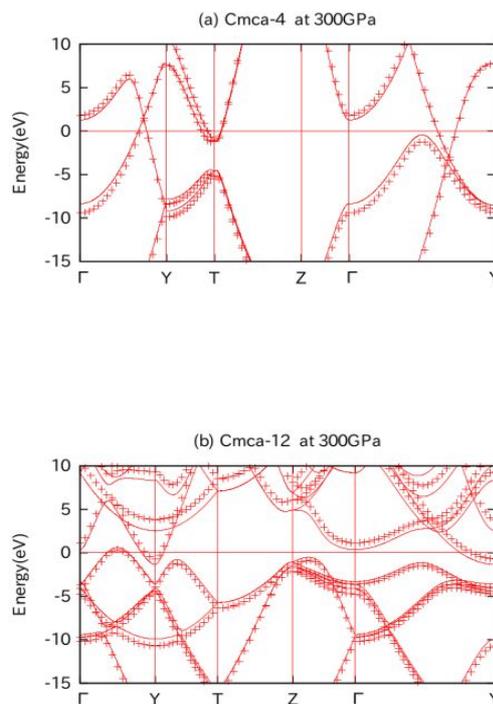


図 2 . Cmca-4 と Cmca-12 のバンド図。  
実線が LDA, + 記号が GW 近似。

GW 計算では間接ギャップが明らかに増大している。

##### (3) GW 近似でのバンドギャップの跳び :

このような GW 計算をそれぞれの構造について、圧力を変え構造最適化を行ってギャップの圧力変化を求めた。Cmca-4 は 1 電子状態エネルギーの分散曲線が交差しており常に金属状態のバンド構造であった。それ以外の構造では低圧でバンドギャップが存在し圧力の上昇とともに、ギャップが減少

し、ある圧力でギャップが消滅して金属状態となる。これをDOSで見ると図3のように変化する。

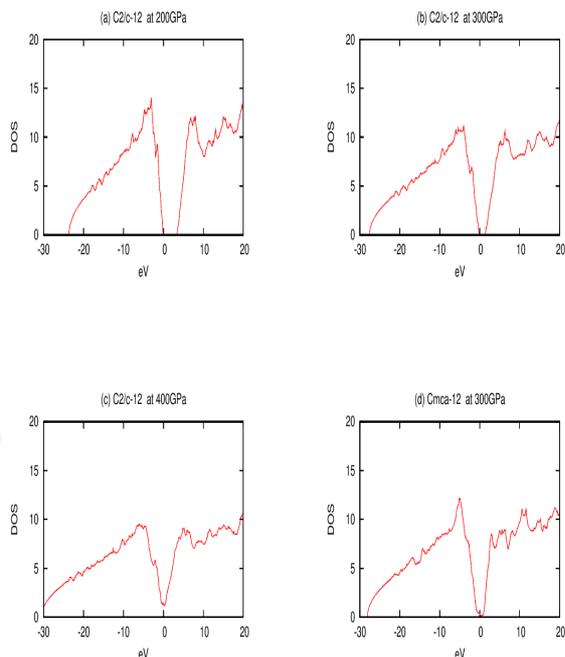


図3 . DOSの圧力変化。

バンドギャップの大きさを圧力に対してプロットすると図5 . のようになる。Cmca-12のgwの線に、はっきり見られるように、圧力の増大とともにバンドギャップが小さくなり、ギャップがある程度小さくなったところで急に消失する。図4 . の他の構造でははっきり見えないのは、点の間隔を細かくとっていない為と思われる。C2/cは対称性が低いと単位胞に含まれる原子数が多いため、計算時間の関係で細かく圧力を変えてプロットしていない。

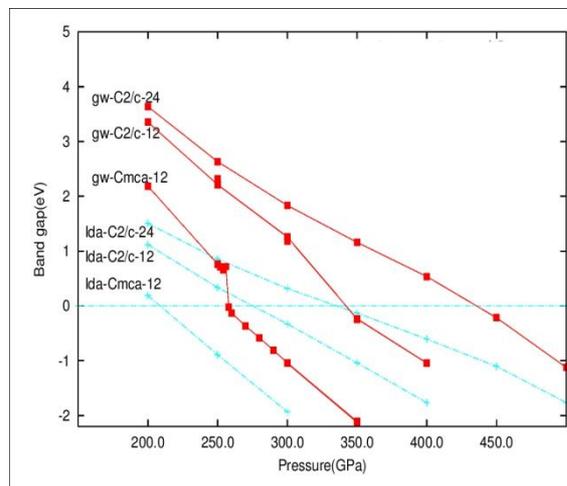


図4 . バンドギャップの圧力依存性。

バンドギャップが消失する圧力から圧縮水素の金属転移圧を求めると、Cmca-12 構造では255GPa付近、C2/c-12 構造では340GPa付近、C2/c-24 構造では約430GPaとなっている。

#### (4) 水素の金属転移圧と構造：

こうして得られた圧縮水素の構造と金属転移圧を、はじめに得た、エンタルピー比較による実現構造予測の結果と合わせて考えると、280GPa以下の圧力では、C2/c-24 構造をとり非金属である。そして280GPa付近でCmca-12 構造への転移を起こすが、Cmca-12 構造はこの圧力では間接ギャップが閉じており金属となっている。従って金属水素は約280GPa付近の圧力で構造相転移とともに実現されることになる。エンタルピー比較と本研究の結果からわかることは、300GPaを越える圧力領域においては圧縮水素の構造でバンドギャップの大きいものは、低エンタルピーになりにくく金属的なバンド構造を取るような構造の方が実現可能性が高くなっている。したがって水素の金属転移圧はこのあたりが上限である可能性が高い。

最後にエンタルピー比較を考慮すると、上の(3)で議論した同じ構造の中でのバンドギャップの跳びを伴う金属転移圧はいずれの構造においてもその構造が最低エンタルピーを取る圧力領域以外で起こっており、水素で観測されることはないものと思われる。

#### (5) 本研究の考察

本研究では、原子核の量子性を考慮に入れていないが、水素においては原子核の量子性の効果が無視できないことは、構造予測等においても明らかである。構造予測においては原子核の零点振動エネルギーの寄与等からある程度の評価は可能であるが、バンドギャップあるいは金属化への影響はそれを扱う理論が確立していないため、今の所評価出来ない。中性子を用いた構造決定等により、正確な原子位置情報が得られれば、現在のバンド理論による金属転移の予測が水素に対してどの程度有効であるかが明らかになるとと思われる。

#### < 引用文献 >

Y.Akahama *et al.*, "Evidence from x-ray diffraction of ordering in phase III of solid hydrogen at pressure up to 183 GPa.", *Phys. Rev. B* **82**, 060101(R) (2010).

R.T.Howie *et al.*, "Mixed Molecular and Atomic Phase of Dense Hydrogen.", *Phys. Rev. Lett.* **108**, 125501 (2012).

M. I. Eremets *et al.*, "Conductive dense hydrogen.", *Nature Materials* **10**, 927 (2011).

H. Liu *et al.*, "Room-temperature structures of solid hydrogen at high pressures.", *J. Chem. Phys.* **137**, 074501 (2012).

T. Kotani *et al.*, "Quasiparticle self-consistent GW method: A basis for the independent-particle approximation.", *Phys. Rev.* **B76**, 165106 (2007).

C. J. Pickard *et al.*, "Structure of phase III of solid hydrogen", *Nature Phys.* **3**, 473 (2007).

M. van Silfargaarde *et al.*, "Adequacy of approximations in GW theory", *Phys. Rev.* **B74**, 245125 (2006).

H. Nagara *et al.*, "Structural and electronic properties of YH<sub>3</sub> at high pressure-band calculation by the GW approximation.", *High Pressure Res.* **32**, 464 (2012).

## 5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計 3 件)

Takahiro Ishikawa, Hitose Nagara, Tatsuki Oda, Naoshi Suzuki, and Katsuya Shimizu, "Phase with pressure-induced shuttlewise deformation in dense solid atomic hydrogen" *Phys. Rev. B*, 査読有, Vol.90, 2014, pp.104102(1-6).

H. Nagara, T. Ishikawa, and T. Kotani, "Band structure and pressure induced metallic transition in iodine-GW calculation", *High press. Res.*, 査読有, Vol.34, 2014, pp.215-221.

T. Ishikawa, K. Kato, M. Nomura, N. Suzuki, H. Nagara, and K. Shimizu, "Pressure-induced stacking sequence variations in gold from first principles", *Phys. Rev. B*, 査読有, Vol.88, 2013, pp.214110(1-6).

[学会発表](計 12 件)

T. Ishikawa, H. Nagara, T. Oda, N. Suzuki, and K. Shimizu, "Crystal structure and superconductivity in atomic hydrogen: Deformation between I4<sub>1</sub>/amd and Fddd", *Joint AIRAPT-25 & EHPRG-53*, Aug.31-Sept.04, 2015, Madrid(Spain)

Hitose Nagara, Takahiro Ishikawa, and Takao Kotani, "Band structure and band gaps of dense hydrogen-GW calculation", *EHPRG 2014*, Sept.07-12, 2014, Lyon(France).

H. Nagara, T. Ishikawa, and T. Kotani, "Band structure and pressure induced metallic transition in iodine-GW calculation", *51-st EHPRG*

*International Conference*, Sept.01-06, 2013, London (UK).

T. Ishikawa, H. Nagara, T. Oda, N. Suzuki, and K. Shimizu, "Phase with Anomalous structure Fluctuation in Dense Solid Atomic Hydrogen", *ICTP LEMSUPER Conference on Mechanism and Developments in Light-element based and other novel superconductors*, Sept.24-26, 2013, Trieste (Italy).

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

長柄一誠 (NAGARA Hitose)  
大阪大学・大学院基礎工学研究科・  
招聘教授  
研究者番号：10135676

### (2) 連携研究者

小谷岳生 (KOTANI Takao)  
鳥取大学・大学院工学研究科・教授  
研究者番号：60283826

石河孝洋 (ISHIKAWA Takahiro)  
大阪大学・基礎工学研究科・特任助教  
研究者番号：40423082