

Structural phase transition and molecular collective dynamics in solid para-hydrogen : The Parrinello-Rahman-type path integral centroid molecular dynamics study

|                              |   |
|------------------------------|---|
| 著者                           | 齋藤 大明   |
| 著者別名                         | Saito, Hiroaki  |
| journal or publication title | 博士学位論文要旨 論文内容の要旨および論文審査結果の要旨 / 金沢大学大学院自然科学研究科                                   |
| volume                       | 平成16年12月  |
| page range                   | 20-26   |
| year                         | 2004-12-01  |
| URL                          | <a href="http://hdl.handle.net/2297/16596">http://hdl.handle.net/2297/16596</a> |

|               |  |
|---------------|--|
| 氏 名           | 齋 藤 大 明  |
| 生 年 月         |  |
| 本 籍           | 青森県  |
| 学 位 の 種 類     | 博士 (理学)  |
| 学 位 記 番 号     | 博甲第 587 号  |
| 学 位 授 与 の 日 付 | 平成 15 年 3 月 31 日   |
| 学 位 授 与 の 要 件 | 課程博士 (学位規則第 4 条第 1 項)  |
| 学 位 授 与 の 題 目 | Structural phase transition and molecular collective dynamics of solid para-hydrogen:the Parrinello-Rahman type path integral centroid molecular dynamics study (パリネロ・ラーマン径路積分セントロイド分子動力学法を用いた固体パラ水素の構造相転移と集団運動に関する研究) |
| 論文審査委員(主査)    | 長尾 秀実 (理学部・助教授)  |
| 論文審査委員(副査)    | 西川 清 (理学部・教授) 樋渡 保秋 (自然科学研究科・教授)<br>遠藤 一央 (理学部・教授) 小田 竜樹 (理学部・講師)  |

## 学 位 論 文 要 旨

### Abstract

The single-particle and collective dynamics of hydrogen/deuterium molecules in solid hcp para-hydrogen ( $p\text{-H}_2$ ) and ortho-deuterium ( $o\text{-D}_2$ ) has been investigated by using the path integral centroid molecular dynamics (CMD) simulations at zero-pressure and 5.4 K and 5.0 K, respectively. For this purpose, I have newly unified the standard CMD method with the Parrinello-Rahman-Nose-Hoover chain type isothermal-isobaric technique. The phonon density of states has been obtained and the dynamic structure factors have been calculated to observe the phonon dispersion relations of both crystals. For solid  $p\text{-H}_2$ , the high energy edge of the phonon energies of solid  $p\text{-H}_2$  is  $> 13$  meV, and the calculated phonon energies are significantly higher than those observed in Nielsen's previous neutron scattering experiments in the energy region  $>9$  meV. On the other hand, the excitation energies for solid  $o\text{-D}_2$  are in fairly good agreement with those of the neutron experiments. I have found that the structural phase transition from hcp to  $I4/mmm$  structure of solid  $p\text{-H}_2$  occurs at 100 GPa and 680 K. The static and dynamic physical properties of the phase with  $I4/mmm$  structure at 680 K and 100 GPa are presented.

### 【序論】

固体パラ水素は代表的な量子結晶であり、特に極定温における核の量子性が強い結晶としてよく知られている。現在までに固体パラ水素のフォノン物性研究はその核の量子性を導入した計算や、高振動領域における実験の難しさが伴い、これらの研究領域における報告は非常に少ない。理論計算においては Klein 等が 1970 年に格子力学計算を用いてパラ水素・オルト重水素結晶のフォノン分散関係を初めて示した。Klein 等の報告によるとパラ水素は 15 meV までフォノンエネルギーが存在する事が示されている。実験においては Nielsen 等が 1973 年に中性子非弾性散乱実験を用いてこれらの結晶のフォノン分散関係を示した。Nielsen 等の報告によるとパラ水素のフォノンエネルギー領域は 10 meV 付近まで

存在すると報告されている。最近の実験報告では、Driessen 等が Raman 散乱実験で 12 meV、中性子散乱の実験では Bickermann 等が 13 meV、Vkobelev 等が 15 meV、Vindayevskii 等は 20meV まで存在することが報告されている。これらの実験報告の間にはお互いの一致が見られず、固体パラ水素の高振動領域におけるフォノンエネルギーの問題は未だ解決されていない。また、固体パラ水素は圧力や温度変化によっていくつかの相に転移することが知られており、多くの実験的、理論的研究が行われてきた。理論計算においては Cui 等が 2001 年に 560 K, 100 Gpa においてパラ水素結晶は六方細密格子 (hcp) から *Cmca* 構造へ構造相転移することを Path Integral Monte Carlo (PIMC) 法を用いて示した。これらの事実はいまだ実験では報告されていない新しい相である。

核の量子性を導入した計算方法として、1994 年に Cao と Voth は Feynman 径路積分を用いて量子粒子の半古典的トラジェクトリーを計算するアイデアを考案した。それは「径路成分セントロイド分子動力学法 (CMD)」と呼ばれ、粒子の「径路積分セントロイド」(量子効果によって空間的に広がった粒子の分布の重心に相当する) の実時間トラジェクトリーを古典 MD の手法を用いて計算する方法である。現在までにこの方法を用いて、液体パラ水素や液体オルト重水素などの代表的な量子液体の研究がされており、その集団運動の計算 ( $S(k, \omega)$ ) は中性子非弾性散乱の実験との良い一致を見せている。これは、これらの量子液体の動的性質が CMD 計算によって良く再現されたことを示しており、この計算方法の有用性は高まってきている。

本研究では核の量子性を導入した量子ダイナミクスの計算法として知られている CMD 法を用いてパラ水素・オルト重水素結晶の低温定圧領域におけるフォノン物性研究と高温高压領域におけるパラ水素結晶の構造相転移に関する研究を行った。本研究の目的は以下の 3 点に集約される。

1. Parrinello-Rahman-Nose-Hoover-chain 法を CMD 法に導入し、パラ水素・オルト重水素の定温・定圧 CMD 計算の実現を行う。(Method)
2. 定温領域における固体パラ水素・オルト重水素の動的構造因子  $S(k, \omega)$ 、フォノン状態密度の計算を行い、これらの結晶のフォノン物性を明らかにする。(Simulation 1.)
3. 高温・高压領域における固体パラ水素の構造相転移に関する計算を行い、転移前後における静的、動的な特性を明らかにする。(Simulation 2.)

以下に上記の項目の詳細について述べる。

#### 【Method: Parrinello-Rahman-Nose-Hoover-chain CMD 法】

本研究では固体パラ水素・オルト重水素結晶の定温・定圧シミュレーションを行うために、等温・等圧法として知られる Parrinello-Rahman-Nose-Hoover-chain 法を通常の CMD の運動方程式に導入した。以下に計算に用いるセントロイドの運動方程式を示す。

$$M_I \ddot{R}_I(t) = F_I(R_1, \dots, R_N) - M_I \dot{R}_I \dot{\xi}_I - \left( \frac{\bar{p}_g}{W_g} - N_f^{-1} \frac{\text{Tr}[\bar{p}_g]}{W_g} \right) M_I \dot{R}_I$$

ここで上式の第一項は通常の CMD の運動方程式で、第二項は系の温度をコントロールするための熱浴の項 (Nose-Hoover-chain 項)、第三項は系の圧力をコントロールするためのバロスタットの項 (Parrinello Rahman 項) である。

スペクトル計算における観測量である量子パワースペクトル  $D(\omega)$  はセントロイドの自己相関関数のパワースペクトル  $C(\omega)$  から

$$D(\omega) = (\hbar\beta\omega/2)[\coth(\hbar\beta\omega/2)+1]C(\omega)$$

の関係式によって計算される。また、計算から得られるセントロイドのトラジェクトリーから中間散乱関数  $F(\mathbf{k}, t)$  を求め、Wiener-Khinchin の定理から動的構造因子  $S(\mathbf{k}, \omega)$  を求める。各波数でのフォノンエネルギーの分散の様子を調べ、Nielsen 等が行った実験の結果と比較し考察を与える。

### 【計算条件】

結晶の基本単位格子は a 軸, b 軸, c 軸 方向に  $6 \times 6 \times 3$  で配置させ、MD 計算に用いる粒子数は 216 個とした。計算の初期配置は hcp 格子にとり、Nose-Hoover-chain の長さは 3 とした。パラ水素、オルト重水素は分子の回転の量子状態が  $J=0$  にあるので、分子間相互作用は分子の異方性を無視し、Silvera-Goldman ポテンシャルの球対称部分を用いた。Simulation 1 の計算条件は比較のために Nielsen 等が行った実験と同じコンディション (パラ水素: 5.4K, 0 Pa, オルト重水素: 5.0 K, 0 Pa) で行い、径路積分の離散化係数 (ビーズ) の数は 128 個で計算を行った。CMD 計算は十分な統計を取るためにパラ・オルト結晶ともに 52100 steps (= 130.25 ps) 分の計算を行った。また量子効果の確認のため古典 MD 計算を行い、さらに熱浴やバロスタットのスペクトルへの影響を確認するために NVE、NVT アンサンブルの CMD 計算も行った。古典 MD 計算は簡単のため、Andersen-Nose-Hoover-chain 法で行い、統計量を 35 万ステップ (= 75 ps) とした。Simulation 2 は圧力を 100Gpa に固定して温度を 400 K から 20 K/20000MD steps の割合で上昇させて計算を行った。分子の初期配置は hcp 格子に配置させ、各設定温度での結晶の格子定数や角度の変化を調べ、温度誘起の構造相転移を観測する。これらの計算結果を実験値との比較検討を交えて行った。以下に結果を示す。

### 【結果】

#### Simulation 1

計算から得られた固体パラ水素の動径分布関数  $g(r)$  を図 1 に示す。bead-bead の動径分布はかなりの広がりが見られ、パラ水素の量子分散が著しいことが観測される。centroid-centroid の  $g(r)$  の第一ピーク値は実験値との良い一致が見られたが、古典 MD のピーク値は実験値との大きなずれが生じている。このことから CMD 計算がパラ水素結晶の構造を非常に良く再現されていることが示された。

次に計算から得られるパラ水素・オルト重水素のフォノン状態密度を古典 MD 計算の結果と共に図 2,3 にそれぞれ示す。CMD の結果はパラ・オルト共に核の量子効果により古典 MD 計算の結果より

red-shift しており、パラ水素は 13 meV、オルト重水素は 11 meV 付近までフォノンエネルギーが存在する結果を得た。また、定温・定圧法における熱浴やバロスタットの影響を調べるために、パラ水素結

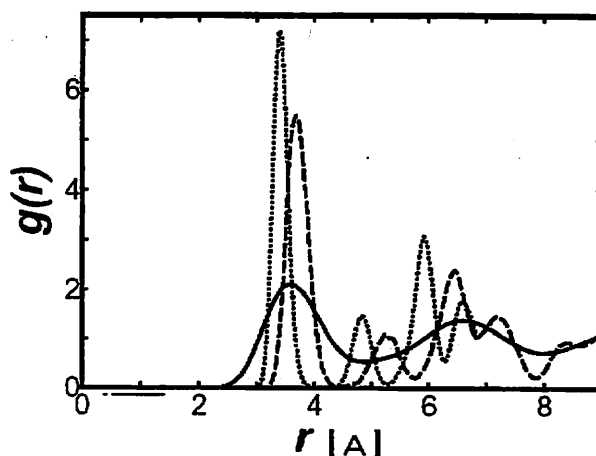


図 1 .Radial distribution function of solid p-H2 at 5.4 K and zero-pressure. Solid line:bead-bead, dashed line: centroid-centroid, dotted line: classical result.

晶の NVT, NVE アンサンブル条件でのスペクトルを NPT 計算の結果と比較した。結果を図 4 に示す。この図から分かるように、熱平衡状態において熱浴やバロスタットはスペクトルにほとんど影響しないことが示された。

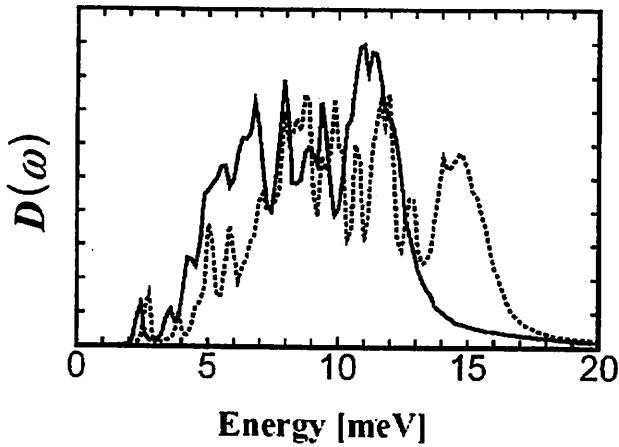


図 2. Phonon density of states of solid p-H<sub>2</sub>. Solid line: quantum; dotted line: classical.

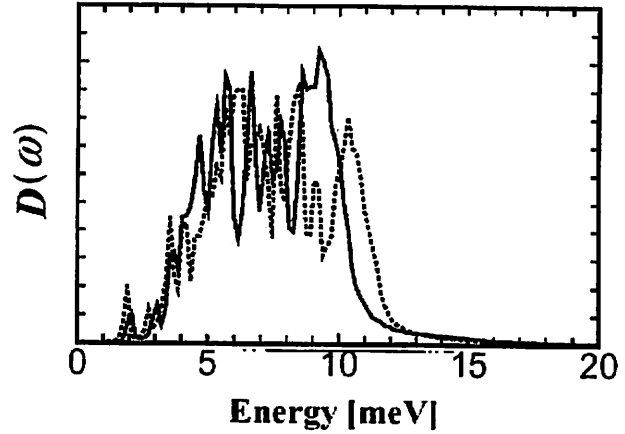


図 3. Phonon density of states of solid o-D<sub>2</sub>. Solid line: quantum; dotted line: classical.

最後にこれらの結晶のフォノン分散関係を示すために、各波数点における動的構造因子  $S(k, \omega)$  の計算を行った。代表的な  $S(k, \omega)$  の計算例を NVT、NVE アンサンブル計算と共に図 5 に示す。計算から得られたスペクトルはノイズの少ないシャープなスペクトルが得られた。また NPT アンサンブル条件で得られたスペクトルのピーク値はピークの高さや幅に若干の違いは見られるものの NVE、NVT アンサンブル条件で計算した結果と非常に良く一致していた。これらの傾向は他の全ての計算点においても見られ、結果、 $S(k, \omega)$  計算においても熱浴やバロスタットはスペクトル計算においてほとんど影響を及ぼさないことが示された。

計算されたパラ水素・オルト重水素結晶の全ての  $S(k, \omega)$  を、比較のために Nielsen 等が示したフォノン分散関係に直接プロットした。それらの結果を図 6, 7 に示す。曲線が Nielsen 等が示した結果である。図から見られるように、オルト重水素結晶においては計算された全ての点において良い一致が見られたがパラ水素結晶においては高振動領域 (>

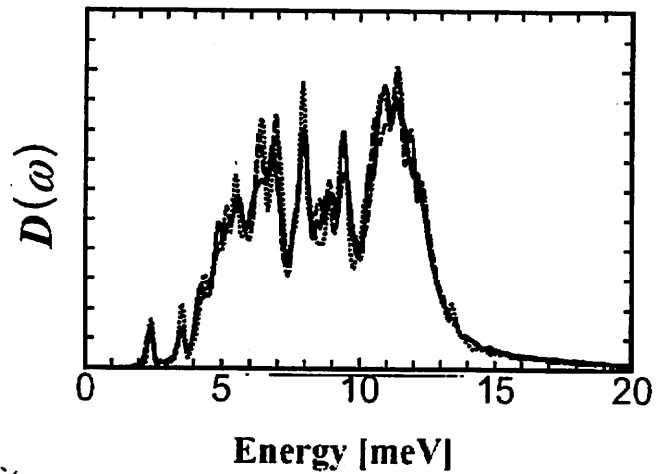


図 4. Phonon density of states of solid p-H<sub>2</sub>. Solid line: NPT condition; dashed line: NVT condition; dotted line: NVE condition.

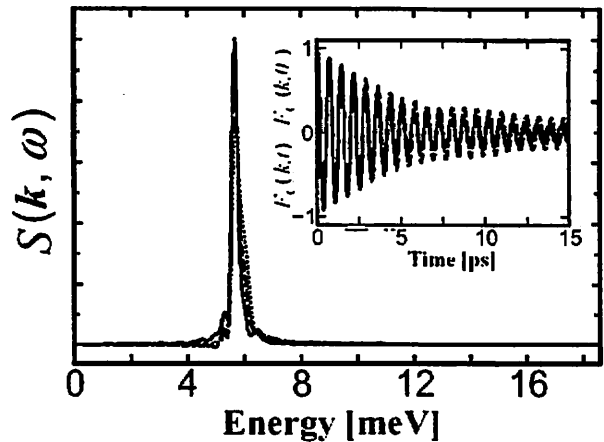


図 5. Dynamical structure factors of solid p-H<sub>2</sub>. Solid line: NPT condition; dashed line: NVT condition; dotted line: NVE condition.

5meV) において Nielsen 等が示した値よりも高い値を示した。しかしながら、Nielsen 等が示したフォノン分散関係の曲線は高振動領域の実験データが含まれていない結果であり、この振動領域の結果は批判的であると考えられる。

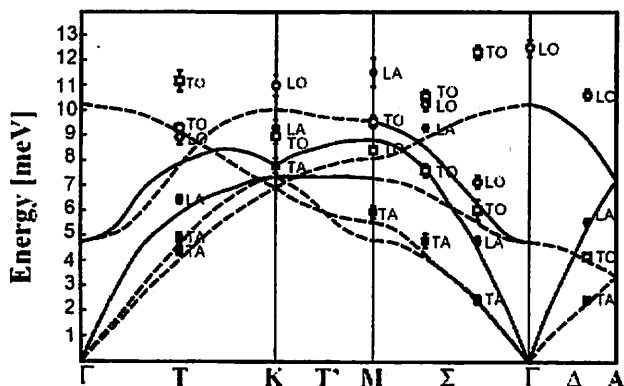


図 6. Phonon dispersion relation of solid p-H<sub>2</sub> at 5.4 and zero-pressure.

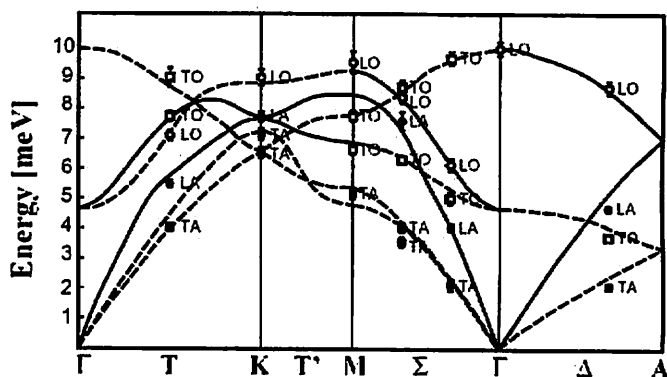


図 7. Phonon dispersion relation of solid o-D<sub>2</sub> at 5.0 and zero-pressure.

### Simulation 2

図 8 に 680 K, 100 GPa における温度、格子定数  $a, c$ 、角度  $\gamma$  の時間発展の様子を示す。この図において結晶の格子定数  $a, c$  と結晶の角度  $\gamma$  が 14000-14200 ステップの間に劇的に変化する様子を得た、これは 680 K, 100 GPa において hcp 格子を有する固体パラ水素が他の結晶構造への構造相転移していることを示している。このシミュレーションから得られた結晶の構造は結晶の対称性から結晶系は正方晶であり、空間群は  $Cmca$  ではなく  $I4/mmm$  であることが確認された。

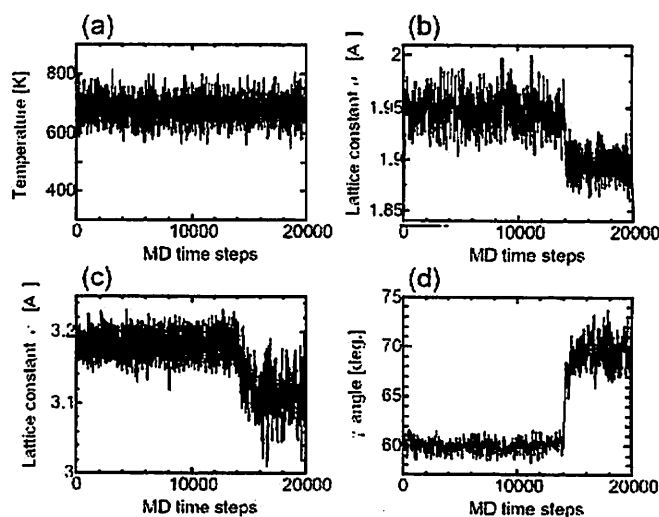


図 8. The time evolution of temperature, lattice constants  $a, c$ , angle  $\gamma$  at 680 K and 100 GPa.

これら計算から得られた結晶構造の分子の空間分布特性をつかむために、転移前後における動径分布関数の計算を行った。その結果を図 9 に示す。転移の前後では明らかに分布の様子が異なっていることがこの図から分かる。さらに我々の転移後の  $g(r)$  は第二ピークの位置がクリアに観測されており、このピークは正方晶系である  $I4/mmm$  構造の構造の特徴を顕著に表している。さらに我々は構造相転移の前後におけるフォノンの状態密度の計算も行った。(図 10)。転移前後において 150 meV 以下で明らかかなフォノン分布の違いを観測した。これは相転移による結晶構造の対象性が変化したことによって生じていると考えられる。

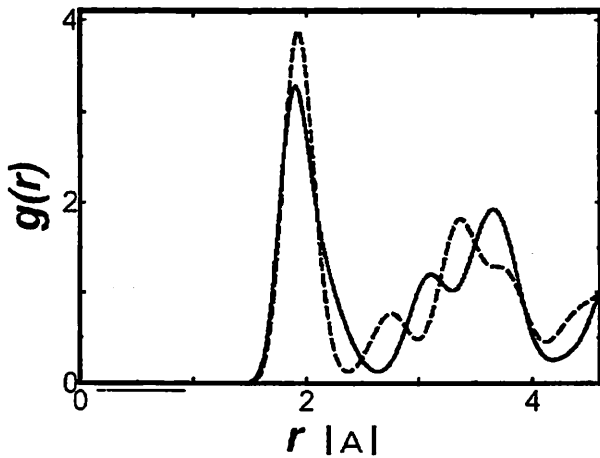


図 9. Radial distribution function of solid p-H<sub>2</sub> at 680 and 100 GPa. Solid line: I4/mmm; dashed line: hcp.

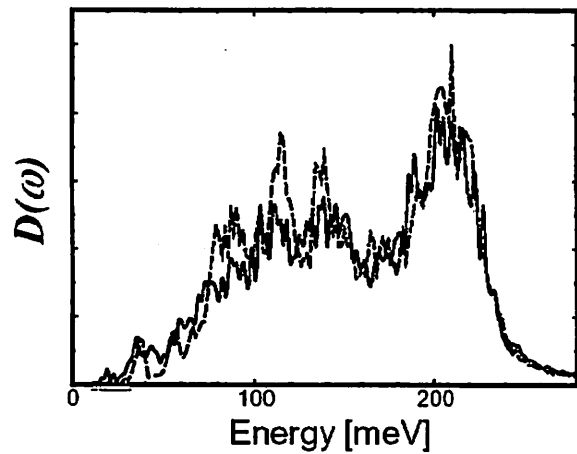


図 10. Phonon density of states of solid p-H<sub>2</sub> at 680 K and 100 GPa. Solid line: I4/mmm; dashed line: hcp.

### 【まとめ】

本研究では等温・等圧CMDの方法論とパラ水素やオルト重水素結晶のフォノン物性研究への応用を行い、また高温・高圧領域におけるパラ水素結晶の構造相転移も行った。これらの計算から代表的な量子結晶であるパラ水素とオルト重水素の静的・動的な特性がこれらの計算によって明らかとなった。以下に本研究のまとめを示す。

#### Simulation 1.

1. オルト重水素結晶においては、計算された  $S(\mathbf{k}, \omega)$  は全ての計算点において Nielsen 等が示したフォノン分散関係と非常に良く一致していた。
2. パラ水素結晶では低振動領域においては良い一致が見られたが、高振動領域においては Nielsen 等が示したフォノン分散の曲線より高い値を示した。
3. 計算から得られたパラ水素結晶のフォノン状態密度はフォノンの振動エネルギーが 13 meV 付近まで存在する結果を得た。これは Vindyaevskii 等が示したフォノン状態密度と良い一致を示すものである。

#### Simulation 2

4. 圧力 100 GPa において、温度が 680 K 付近で hcp 構造から I4/mmm 構造への相転移が CMD 計算によって確認された。
5. 構造相転移前と相転移後では動径分布関数、フォノン状態密度の明確な違いが確認された。
6. 転移後の構造解析の結果、計算によって得られた結晶構造は I4/mmm であることが明らかとなった。

## 学位論文審査結果の要旨

当該学位論文に関して、各審査員が個別に検討し面接調査を行った後、論文内容を詳細に検討した。さらに平成15年2月4日に行われた口頭発表の後に審査委員会を開き、協議の結果以下のように判定した。

本論文は量子結晶である固体パラ水素およびオルト重水素の低温低圧領域におけるフォノン物性と高温高圧領域におけるパラ水素結晶の構造相転移のシミュレーションを核の量子性を導入した量子ダイナミックスの手法である経路積分セントロイド分子動力学 (CMD) 法を用いて行っている。また、定温圧条件下で行われる中性子実験との比較を行うために、CMD法をバリネローマン型へ新たに拡張した手法を用いている。この計算結果は十分な核の量子性の導入により、固体パラ水素およびオルト重水素の静的・動的特性を非常によく再現していることが実験との比較から示された。高温高圧領域における固体パラ水素の構造相転移計算においては、680K、100GPaにおいてhcp格子から $I4/mmm$ 構造への相転移を確認している。この領域の構造相転移は実験的には未だ観測されていないものであり、本研究ではこの領域における転移前後のフォノン状態密度などの物性予測を行っている。以上の研究成果は実験が困難な領域におけるものであり、またその結果は固体パラ水素の物性の特徴を良く再現するものである。これらの計算結果は今後の固体パラ水素の物性理解に多くの寄与をもたらすものである。以上により、この論文は博士(理学)に値するものと判定した。