

水素 — 境界領域の物質科学

常行 真司

東京大学 大学院理学系研究科 物理学専攻 (stsune@phys.s.u-tokyo.ac.jp)

宇宙存在度がとびぬけて大きい水素は、水や有機物を構成して水素結合という特別な分子間結合を担うほか、さまざまな物質に不純物として入り、金属の水素脆性や不純物水素による半導体の不活性化といった興味深い現象を引き起こす。これら水素が関係する現象の多くで、軽い水素原子核の量子揺らぎによる同位体置換が見つかっている。一方、実験的研究という観点では、内殻電子を持たず電子密度の小さい水素は、構造（位置）決定が非常に困難な、厄介な元素である。この講義では水素原子核の量子効果に焦点を絞り、いくつかの実験結果を紹介した後、最新の非経験的な計算機シミュレーション手法を用いて明らかになってきた、水素の興味深い量子力学的な性質について解説する。

1. はじめに

1.1 ユビキタスな元素としての水素

水素は ubiquitous element（遍く存在する元素）と言われる。たとえば宇宙の原子存在度（表1）を見ると、水素は他の元素を引き離して圧倒的に多く存在するのがわかる[1]。水や有機物、生物には水素が欠かせないのはもちろんのこと、金属や半導体などの無機質中にも水素は不純物として存在し、しかも微量な水素がそれらの物性に対してきわめて重要な影響（金属の水素脆性、半導体の不動態化など）を与えることがある。

元素	宇宙存在度	地殻存在度	元素	宇宙存在度	地殻存在度
1 H	31,800,000,000	140,000	12 Mg	1,050,000	87,100
2 He	2,200,000,000	0	13 Al	84,000	305,300
3 Li	50	300	14 Si	1,000,000	1,000,000
4 Be	1	30	15 P	8,600	3,450
5 B	140	100	16 S	490,000	820
6 C	11,800,000	2,000	17 Cl	5,800	370
7 N	3,740,000	150	18 Ar	117,200	0
8 O	21,500,000	2,950,000	...		
9 F	2,450	3,350	26 Fe	877,000	90,700
10 Ne	3,400,000	0	27 Co	2,170	45
11 Na	59,000	124,700	28 Ni	46,700	130

表1 元素の宇宙存在度と地殻存在度(Siを1,000,000として規格化)。(1)

1.2 水素原子と水素分子

水素は陽子と電子だけからなるもっとも組成の単純な原子であり、そのエネルギー準位の計算はどんな量子力学の教科書にも登場する。1s 準位と 2s 準位の間には 0.75Ry という（固体物理学の感覚では）大きなエネルギー差があり、低エネルギー現象（たとえば室温以下の現象）では 1s 準位からの電子励起は考えなくて良い。このことから、エネルギーの近い準位間で簡単に混成軌道をつくる炭素やシリコン、d 軌道や f 軌道を中途半端に電子が占有した遷移金属、アクチノイド、ランタノイドなどにくらべて、水素の物性は格段に単純で理解しやすいと思われるかもしれない。ところが電子の入れる軌道が（事実上）一つしかなく、しかもその半径が遷移金属の d 軌道なみに小さいため、固体の中の水素はなかなか一筋縄ではいかない相手なのである。

孤立した水素原子は電子が 1 個しかなく、化学反応性がきわめて高い。原子 2 個からなる水素分子は、2 つの原子核の合成核スピンの **singlet** か **triplet** かによって、それぞれパラ水素、オルソ水素と呼ばれる。パウリ原理により、パラ水素は分子回転の基底状態が等方的な s 状態にあり、オルソ水素は方向性を持った非等方的な p 状態にある。この差は固体表面での散乱・吸着現象に影響を与えることが知られている。水素分子気体の比熱もパラ水素とオルソ水素では異なる。

水素分子気体を 20K 以下に冷やすと分子性液体になり、14K 以下では分子性固体になる。同じく価電子が 1 個しかないアルカリ金属原子が室温で固体金属を作るのとは対照的である。固体中でもオルソ-パラ変換はきわめて遅く、回転状態の差異が結晶構造に影響を与える。できあがった固体水素に圧力をかけるとどうなるか。おそらくは超高压で分子性固体のまま金属化が起こり、さらに高压では分子解離が起きて原子状固体（金属）になるのではないかと予想されている（3 章 2 節参照）。できあがった金属は、高温超伝導体であろうという予測もある。このような絶縁体-金属転移の機構には、バンドオーバーラップ（ウィルソン転移）の他、電子相関効果（モット転移）の可能性も考えられる。固体水素がわかれば固体物理はすべてわかるという人もいるほどである。

1.3 水素結合

水や有機物、一部の誘電体で見られるように、2 つの酸素（あるいは窒素）原子の間にはいった水素原子は、水素結合という特殊な結合を担うことが知られている。おおざっぱに言って、水素結合による凝集エネルギーは、ファン・デル・ワールス相互作用より一桁大きく、イオン結合や共有結合よりは一桁小さい。

イオン結合的な考え方で水素結合を見た場合、水素の最近接原子数（負イオンの配位数）が 2 であることは、とびぬけて小さな水素イオン（正イオン）のまわりには大きな負イオンが 3 個以上近づくことができないためと解釈できる。一方、水素の位置がほとんどいつでも非対称位置にあることは、酸素-水素間の共有結合性によって説明される。水素結合が通常の共有結合と違うのは、周囲の格子歪みを伴いながらではあるが、共有結合の向きを比較的簡単に変えることができる点である（図 1）。氷 (H_2O) のように水素結合のネットワークのある系では、一カ所の水素結合だけが向きを変えるのではなく、いくつかの水素結合が玉突きのように変化することによって、原子当たりの共有結合の数（原子価）が保たれる必要がある。これをアイス・ルールと言う。

水素結合を含む結晶には、結晶全体の水素結合の向きが低温でそろうことによって、強誘電性や反強誘電性を示すものがあり、その転移温度は水素を重水素に置換することによって大きく上昇する。この同位体効果は、古くから軽い水素原子核のトンネル効果によって説明されてきた。しかしながら実際にはトンネリング周波数が直接観測できない物質も多く、また水素原子核の移動にともなって周囲の重い原子が格子歪みを起こすことから、単純なトンネル効果だけ

による説明では不十分であるとも言われ、水素原子分布の量子力学的広がりによる格子変形に同位体効果の起源を求める「幾何学的同位体効果」という考え方も提唱されている[2]。

系に圧力をかけるなどして水素結合する酸素間の距離を近づけると、水素原子位置の偏りが次第に小さくなり、最後には対称化が起きる。対称化が起きたあとの水素結合を「強い水素結合」と呼ぶことがある。水素原子位置の偏り具合と酸素間距離には強い相関があり、対称化が起きる酸素間距離は物質によらず約 2.6Å である。

1.4 金属中／金属表面の水素

金属の中には、Pd, V, Ti, あるいは La-Ni, Ti-Fe, Mg-Ni 合金のように、大量の水素を原子状に吸蔵できるものがある。水素吸蔵合金は温度変化によって水素を容易に出し入れすることから、蓄電池や水素貯蔵、水素の吸蔵・放出に伴う発熱・吸熱反応を利用したヒートポンプなどに使われている。

一方、鉄(Fe)はごくわずかの不純物としてしか水素を吸蔵できないが、そのわずかの水素が構造物としての鉄の強度を弱めることが知られている。水素脆性として知られるこの現象は長らく研究されているが、いまだに決定的な説明はなされていないようである。

水素吸蔵や水素脆性に直接関連する問題として、金属中での水素拡散に興味を持たれるが、実験的観測はなかなか難しい。金属中ではなく金属表面での水素拡散を調べた結果、Ni など特定の金属表面で興味深い同位体効果が見つかった[3]。それは 100K-200K 付近で、水素より重水素、重水素より三重水素の方が大きな拡散係数を示すという、奇妙な現象である。古典的な熱拡散では、拡散係数 D は

$$D: va^2 \exp(-\Delta E/k_B T)$$

と書ける。ここで ΔE は拡散の活性障壁エネルギー、 a は安定点から隣の安定点までの距離、 v は安定点の底での粒子の振動数(trial frequency)である。粒子の質量が重くなると v が小さくなるので、 D も小さくなるのが普通である。一方、量子力学的なトンネル効果による拡散が支配的になる低温では、粒子の質量が重くなるとトンネル確率が減り、 D はやはり小さくなる。いずれの場合も、重い粒子ほど動きにくいというのが通常同位体効果であるので、Ni 表面でみつかった現象は「逆同位体効果」というべきであろう。

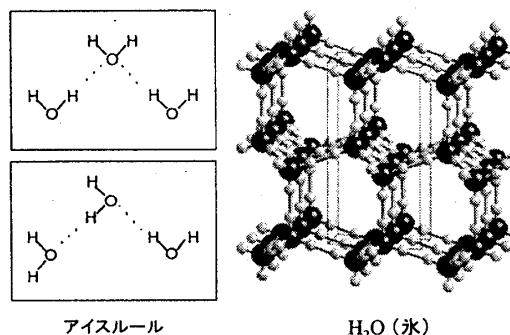


図1 アイス・ルールと氷の結晶

一方、金属中の正ミュオン(μ^+)では、低温で拡散係数の異常が見つかった[4]。正ミュオンは電荷が陽子と同じ、質量が陽子の 1/9 (電子の 200 倍) という素粒子である。この拡散係数の異常は、軽いミュオンと電子の間の、一種の非断熱効果が重要であると考えられている[5]。

1.5 分子性結晶の化学的圧力

有機物の分子性結晶は、有機超伝導体や強相関電子系の研究で物理屋にとってもなじみの深い物質になったが、そこでは水素の同位体効果が構造制御の手段として用いられる[6]。有機分子中の水素原子を重水素に置換すると、分子の見かけの大きさがごくわずかに小さくなり、結晶の格子定数がごくわずかに減少する。あたかも圧力を加えたかのように見えるので、この効果を **chemical pressure** (化学的圧力) と呼ぶ。あきらかに水素原子核の零点振動による拡がり、同位体によって異なるためである。

1.6 水素原子核の量子効果

これまで紹介した水素原子核の量子効果を整理すると、次の3つのタイプに分類される。

- (1) 原子核の量子力学的な拡がり (たとえば零点振動) が物質の結晶構造を左右する場合。
- (2) 原子核のトンネル効果がプロトン移動のダイナミクスに影響する場合。
- (3) 原子核の運動に電子系が追従できないことによる非断熱効果。

このうち(1)は非常に多くの例があり、時には結晶構造の対称性すら変えるほどの劇的な効果があるが、構造相転移に顕著な同位体効果がある場合をのぞき、一般には認識が薄いように思われる。次節以降では、この問題に関して計算機シミュレーションにより明らかになった知見を紹介する。

この講義ではこれ以上深入りしないが、トンネル効果(2)と非断熱効果(3)も物理として非常に興味深い問題である。身近な現象の中に思いがけずそのような効果が現れているということも、十分にありえるのではないだろうか。

2. 計算機シミュレーションの方法

1 章で述べたように、固体中の水素原子の分布を実験的に観測するのは、非常に難しい場合が多い。そのような実験困難な系の研究に役に立つのが、実測データに頼らない、非経験的な計算機シミュレーションである。シミュレーションの実例を照会する前に、この章ではシミュレーションの基本的な方法論を概説する。

2.1 電子状態と原子に働く力の計算

現在行われている固体の電子状態計算はほとんどが、密度汎関数理論(Density Functional Theory, 以下、DFT)を基礎とした手法を用いている[7,8]。P. Hohenberg と W. Kohn は 1964 年、多体電子系の基底状態が複雑な多体波動関数を持ちだすまでもなく、1 電子密度 $n(\mathbf{r})$ によって一義的に決まることを証明し、DFT を定式化した[14]。つづいて W. Kohn と L.J. Sham[9]により、1 電子密度を擬似的な 1 電子波動関数 ϕ_i によって

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{occ} |\phi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (1)$$

と展開し、 ϕ_i は以下のセルフコンシステント方程式

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + v_{\text{ext}}(r) + e^2 \int d^3r' \frac{n(r')}{|r-r'|} + \mu_{\text{xc}}(r) \right\} \phi_i(r) = \varepsilon_i \phi_i(r) \quad (2)$$

によって決めるという実際的な計算手続き (Kohn-Sham 理論, 1965) が示されたことにより、DFT は現在に至るまで、固体の電子状態と構造を取り扱うための最強の武器として発展してきた。この間、(2)式で μ_{xc} と書いた交換相関ポテンシャルの決め方、基底関数の選択、内殻電子の効果を擬ポテンシャルとして取り扱う方法、原子に働く力や応力の計算方法、セルフコンシステント方程式の効率的な収束のさせ方、計算に必要な計算機のメモリーを節約する方法などなど、さまざまな方法論の開発、改良が続けられたのである[7]。

なかでも 1985 年に R. Car と M. Parrinello によって提案されたいわゆるカー・パリネロ法は、人為的な運動方程式を使って波動関数 ϕ_i を基底状態付近に収束させながら、同時に結晶構造の動力学シミュレーションあるいは構造最適化を実行することで、計算時間とメモリーを大幅に節約するという、まさに一石二鳥、一石三鳥ともいえるべき画期的な方法であった[10]。この方法の出現によって、DFT の多原子系への応用は格段に広がったといつてよい。カー・パリネロ法もその後改良を重ね、たとえば電子系の収束に運動方程式の時間発展ではなく共役勾配法を使うといった方法もとられるようになった。最近ではこれらの方法まで含めてカー・パリネロ法、もしくは第一原理分子動力学法と呼ぶことが多い。

2.2 原子核の量子効果の取り扱い

近年の計算手法と計算機自体の発達により、電子状態は密度汎関数理論で取り扱いながら、さらに原子核の量子効果を経路積分によって取り入れたシミュレーションが可能になった。第一原理経路積分分子動力学法というのがそのシミュレーション手法である[11]。

経路積分は次のようにして用いる。 N 粒子系 (ここでは原子核) のハミルトニアンを運動エネルギーの項 H_0 とポテンシャルの項 H_1 に分けると、分配関数 Z は以下のように与えられる。

$$\begin{aligned} Z &\equiv \text{Tr} \exp\{-\beta(H_0 + H_1)\} \\ &= \text{Tr} [\exp(-\beta H_0 / P) \exp(-\beta H_1 / P)]^P \\ &= \int d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_P \prod_{j=1}^P \langle \mathbf{r}(j+1) | e^{-\beta H_0 / P} | \mathbf{r}(j) \rangle \langle \mathbf{r}(j) | e^{-\beta H_1 / P} | \mathbf{r}(j) \rangle \end{aligned} \quad (3)$$

この式の 1 行目から 2 行目は P が大きいときに成り立つ近似であり、2 行目から 3 行目に移るときには演算子の間に粒子状態の完全系を挿入した。 $\mathbf{r}(j)$ は温度軸の j 番目の「スライス」における $3N$ 次元粒子座標である。

粒子の統計性 (フェルミ粒子かボーズ粒子かの違い) を無視すると、(3)式 3 行目の最初のブラケットは

$$\langle \mathbf{r}(j+1) | e^{-\beta H_0 / P} | \mathbf{r}(j) \rangle = \prod_{i=1}^N \left(\frac{P m_i}{2\pi\beta\hbar^2} \right)^{3/2} \exp \left(-\frac{P m_i}{2\beta\hbar^2} [\mathbf{r}_i(j) - \mathbf{r}_i(j+1)]^2 \right)$$

となる。ここで j 番目のスライス上の粒子 i の 3 次元座標を $\mathbf{r}_i(j)$ と書いた。こうして分配関数は

$$Z; \prod_{i=1}^N \left(\frac{Pm_i}{2\pi\beta\hbar^2} \right)^{3/2} \int d\mathbf{r}(1)L \, d\mathbf{r}(P) \quad (4)$$

$$\times \exp \left(- \sum_{j=1}^P \sum_{i=1}^N \frac{Pm_i}{2\beta\hbar^2} [\mathbf{r}_i(j) - \mathbf{r}_i(j+1)]^2 - \frac{\beta}{P} \sum_{j=1}^P V(\mathbf{r}_1(j), L, \mathbf{r}_N(j)) \right)$$

と書けることになった。(4)式には座標微分の演算子が含まれていないことから、 N 個の量子力学的粒子の問題が $N \times P$ 個の古典粒子の問題になったことがわかる。同じスライス(インデックス j) 内の N 個の粒子は最初の粒子間ポテンシャルの $1/P$ 倍の力で相互作用し、異なるスライス間ではそれぞれの粒子が仮想的なバネで相互作用する。バネの力は高温ほど大きいので、高温極限ではすべてのスライスの対応する粒子が同一の運動をするようになって、 N 個の古典粒子の問題に帰着する。逆に低温ではバネによる束縛が弱まり、粒子密度は広がった量子力学的な分布を示すようになる。

分配関数が古典粒子のそれになったので、残された問題は原子間の相互作用 V をなるべく精度よく求めることと、(4)式の相互作用をする $N \times P$ 個の古典粒子の分布関数を効率よく求めることである。前節でとりあげた第一原理分子動力学法を使って有限温度での分布関数を求めてやれば、その2つは同時に解決される。

現時点では原子核の交換による波動関数の符号変化を考えないため、原子核の統計性としては古典粒子のそれとなることは注意を要する。このため、たとえば水素分子で言えばパラ水素とオルソ水素を区別して取り扱うことができない。また電子系が原子核の運動に完全に追従するという断熱近似は、この手法の基本的な近似である。

経路積分のシミュレーションでは一般に、低温にするほど離散点が多く必要になり、計算が困難になる。計算規模は、たとえば固体水素の場合、1回のシミュレーションにつきオーダーとして 10^3 TFLOPS・min 程度、パソコン1台で実行したとすれば数年分である。幸い計算時間の大部分を占める電子状態計算は、離散点ごとに独立なので並列計算向きであるし、電子状態計算部分 (k 点やバンド) も並列化できる。こうして最近の超並列計算機を有効利用することにより、この手法はようやく実行可能になったわけである。

3. 計算機シミュレーションからみた固体中の水素

以下では、第一原理経路積分分子動力学法を用いて明らかになった、固体中の水素の量子力学的な振る舞いについて紹介しよう。

3.1 シリコン中の不純物水素とミュオニウム

シリコン中の水素は欠陥のダングリングボンドをつぶし、深い不純物準位を無くすのに役立つことが古くから知られている。1980年代になると、水素は浅い不純物準位をも不活性化して半導体としての性能を低下させることがわかってきた。またごく最近には分子状水素の観測に成功したとする報告が相次ぐなど、シリコン中の水素に関する話題は尽きることがない。

すでに述べたように、赤外吸収やラマン散乱による分子振動モードの観測を別にすれば、内殻電子をもたない水素原子には分光学的な手法が使えないため、直接観測するのが困難である。そこで原子状の希薄不純物水素の研究には、陽子と同じ電荷と $1/9$ の質量を持つ素粒子である正ミ

ミュオン (μ^+) を結晶中に注入して、その崩壊の様子から不純物に関する情報を得る μ SR 法が使われてきた。ミュオンは半導体中で電子を捕獲し、ミュオニウム (Mu) とよばれる水素様疑似元素を形成する。ミュオニウムは水素と同じ静的ポテンシャル面を感じるため、もしも核の量子効果が無視できるなら、水素と同じ分布関数になるはずである。

実験の結果、現在ではシリコン中のミュオニウム（すなわち不純物水素）には、次の二つの安定状態があると考えられている[12]。

- (1) 隣接するシリコン原子の結合を切って押し広げ、その中央 (BC サイト) に入る場合 (異常ミュオニウム、Mu*)。
- (2) シリコン原子のつくるダイヤモンド格子のかごの中心 (T サイト) に入る場合 (正常ミュオニウム、Mu)。

また実験的には前者がより安定であるといわれている。

当然ながら非経験的電子状態計算を用いた理論研究も、これまでに数多く行われてきた。もっとも信頼性が高いと思われる密度汎関数法の結果によれば、ミュオニウムを BC サイトと T サイトにおいて計算された超微細相互作用の大きさは、異常ミュオニウムと正常ミュオニウムに関する μ SR の実測値をよく説明する[13]。ところがエネルギーをみると、たしかに BC サイトはミュオンを感じるポテンシャル面の最安定点であるが、T サイトとの間には活性エネルギー障壁がないばかりか、T サイトはポテンシャル面の極大点になっている。すなわち実験に見られる双安定性に矛盾するだけでなく、正常ミュオニウムの実体さえも、理論的には説明されていないわけである。

この矛盾の理由としてもっとも重要と思われるのは、核の量子効果は無視したことである。たとえば T サイトは比較的ひろびろとした空間の中心であり、ポテンシャル面はなだらかである。一方 BC サイトは両側のシリコン原子を押し広げて無理につくった場所なので、ポテンシャル面は急峻である。この違いは T サイトにくらべて BC サイトでのゼロ点振動エネルギーを大きくし、BC サイトをより不安定化する。

それではポテンシャル面の不安定点である T サイトにミュオニウムが分布する理由も、同様に量子効果で説明できるだろうか。精密な電子状態計算を用いて T サイト周辺のポテンシャル面を再検討した結果、この問いかけが、実はかなりデリケートな問題を提起していることがわかってきた。まず T サイトの周辺のポテンシャル面はきわめて非調和性が強い。深いポテンシャルの底でゼロ点振動している BC サイトとちがって、ポテンシャル面の起伏の大きさとゼロ点振動エネルギーはオーダーが近い (数十～数百 meV)。またミュオニウムの運動につれてシリコン格子はある程度緩和するが、その緩和エネルギーもまたポテンシャル面の起伏と同程度である。これらのことから、シリコン格子をある位置に固定してミュオニウムを感じる 3 次元の静的ポテンシャル面を求め、その上を軽いミュオニウムが量子的に運動 (分布) するとして分布関数を予想するのは、はなはだ危険であることがわかる。結局われわれに課された問題は、つぎのようなものである。

「シリコン格子までふくめた $3(N+1)$ 次元のポテンシャル面上での量子統計力学的な分布関数を求めよ。」

この問題に答えを与えてくれたのが、先に紹介した第一原理経路積分分子動力学法である[14,15]。

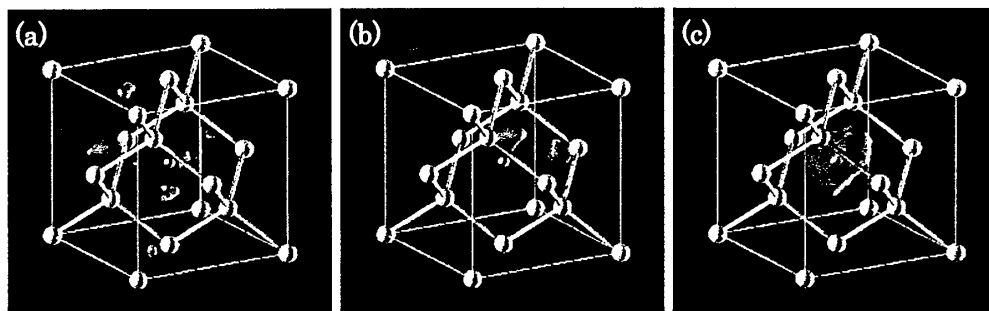


図 2 第一原理経路積分法で求めた結晶シリコン中の(a)古典水素原子、(b)量子力学的水素原子、(c)ミュオニウムの分布。中央の小球は T サイトを表す。

図2にシミュレーションで求めた水素様不純物の空間分布の等値面を示す。シリコン原子は大きな球で表し、格子のゆらぎは簡単のため図示していない。また T サイトを小さな球で示してある。(a)に示した古典粒子の分布は、ポテンシャル面がなだらかなことを反映して空間的に広がっている。T サイトのエネルギーは周囲より数十 meV 高いため、200K の熱エネルギーでは到達できない。そのため不純物は T サイトを避けるように拡散していく。この傾向は量子効果を考慮した水素原子の場合(b)でも同様である。シミュレーション時間が短いため対称性の同じ原子配置のうちの一部しかサンプルすることが出来ず、古典粒子(a)と量子的な水素原子(b)の分布は大きく異なるように見えるが、シリコン-不純物間距離の相関関数はほとんど同じで、際だった量子効果は見られなかった。

ところが水素原子をミュオニウムでおきかえると、分布が大きく変化する。ミュオニウムの量子分布(c)は T サイトのまわりに高い密度を持ち、見事に μ SR 実験の結果と一致したのである。軽いミュオニウムが量子効果によってポテンシャルの高い位置に分布したのは、その位置がもっとも制約(閉じ込めポテンシャル)のない広い空間で、零点振動エネルギーが最も小さくなるからである。このときまわりのシリコン原子はミュオニウムに引き寄せられるように格子歪みを起こしており、このことがさらに T サイトのエネルギーを下げる結果を生む。すなわち、ミュオニウムの分布と格子歪みはセルフコンシステントに状態を決めており、このことから、やはり静的なポテンシャル面の計算だけでは不十分であったと言えよう。

3.2 固体水素

70年ほど前、木星や土星が地球の1000倍以上の強い地磁気をもつのは高温高压下で内部の水素が金属化したためであるという説が唱えられてから[16]、水素の金属化を実験室で検証しよう試みが高压発生装置の開発とともに続けられてきた。以来、超高压下における固体水素の金属化は、超高压実験にたずさわる研究者にとって「聖杯」とよばれている。今のところ衝撃圧縮実験によって 140GPa での金属化が報告されているが[17]、断熱圧縮により温度が 3000K にまで上昇しているので、モット転移やウィルソン転移などとはだいぶ様子がちがう。

物性物理学としては、室温かそれ以下の温度での well-defined な金属化に興味を持たれるが、ダイヤモンドアンビルセル(DAC)を用いた実験では 340GPa まで金属化は見つかっていない。その代わりに赤外分光やラマン分光などを用いて、200GPa 付近までの固体水素の相図が調べられている[18]。パラ水素かオルソ水素か、水素(H)か重水素(D)かによって相境界は変わるが、相図の概略は図3のようなものである。水素は電子密度が低く、特に試料が微量な場合 X 線では構造決定が困難なので、I 相、II 相、III 相の構

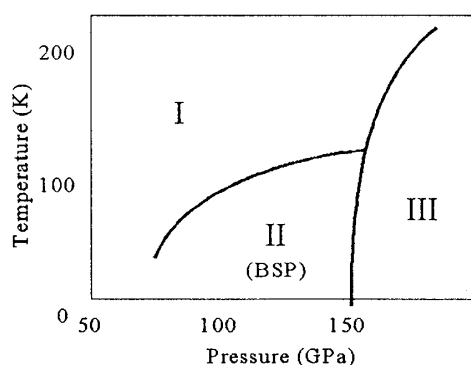


図3 固体水素の相図（模式図）。BSPはBroken Symmetry Phaseの略。

造は特定されていない。相境界は、赤外活性あるいはラマン活性になる振動モードの数や振動数、赤外吸収係数などの実験結果をもとに描かれたものである。

ちなみに超高压では、固体ヨウ素と同じように水素もいつかは分子解離すると思われる。たとえば水素分子の分子内振動の振動数は圧力とともに減少し、分子間振動すなわちフォノンの振動数は圧力とともに増加することが確認されているが、両者が接近して区別できなくなったときがすなわち分子解離だと言うのである。残念ながら実験で到達できた圧力範囲ではそのような分子解離は確認されておらず、図3の範囲の水素はすべて分子状絶縁体であることがわかっている。

固体水素の超高压相構造については、古くはモデル構造の単純なエネルギー比較から、最近では振動数の詳細な比較を含むものまで、驚くほどたくさんの理論計算（第一原理計算）が報告されている[19]。密度汎関数法に基づく電子状態計算手法の問題点のため、そのいずれもが決め手に欠けるのだが、ここでとくに着目するのは、過去の計算ではあまりきちんと考えられてこなかった原子核の量子効果である。

水素分子の分子振動の振動数は約 4000cm^{-1} 、すなわち 0.5eV であり、振動量子は室温の熱エネルギーよりも1桁大きい。低压では分子間振動（フォノン）の振動数はこれよりずっと小さいので、s波的に自由回転する分子（パラ水素の場合）が弱く相互作用して結晶構造が決まるとしてよい。ところが超高压では分子間相互作用が大きく、また異方的かつ非調和的になるので、量子効果が結晶構造に与える影響が室温程度でも無視できなくなると予想される。過去の計算では、この量子効果は無視されるか、せいぜい簡単な調和近似の範囲で考慮されてきたのである。

そこで我々は第一原理経路積分分子動力学法を用いて、原子核の量子効果を考慮した構造シミュレーションを行うことにした。ただしあまりにも計算時間がかかりすぎて、相図を片端から探索するというわけにはいかないので、3つの相の代表点をそれぞれ1点だけシミュレーションすることにした。計算結果をまとめたのが、図4である[20]。この図には経路積分の離散点数を1にした（すなわち原子核を古典的に扱った）シミュレーションの結果を「classical」として併記し、十分な数の離散点を用いた経路積分の結果「quantum」と比較してある。

量子系のシミュレーション結果は次のようにまとめられる。I相では分子はほぼ自由に回転し、分子の重心はhcp格子を組む。II相では分子の回転が止まり、さらにIII相では分子の重心がhcp格子から大きくずれる。これを古典系と比較することで、原子核の量子効果が鮮明になる。古典系のI相は量子系と同じである。III相では分子の重心のずれが量子系に比べてずっと小さい。もっとも差が出るのはII相であり、

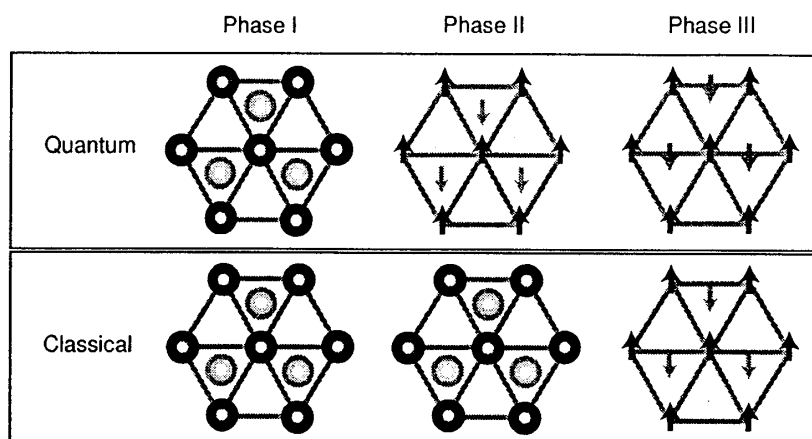


図4 第一原理経路積分分子動力学法で得られた固体水素の結晶構造 (hcp 構造の c 軸方向から見た図)。比較のために原子核を古典的に取り扱った計算の結果も示す。球は水素分子がほぼ自由に回転していることをあらわし、矢印は水素分子軸が紙面に対して先端が手前になるように傾いて軸を固定していることを示す。球、矢印の色の違いは hcp 構造でいう A 面 B 面の違いである。

この温度・圧力(密度)条件でも古典系ではⅡ相と同じように分子の回転が続く。すなわち量子効果によって、分子の回転が抑制されたことがわかる。我々はこれを量子局在化現象と呼んでいる。

一見不思議なこの量子効果は、分子回転のポテンシャル面の特徴を調べると、物理的にもっともな現象であることがわかる。図5がそのポテンシャル面の模式図である(実際のポテンシャル面は多くの同等な最安定点と鞍点がある。この模式図はその一部を抜き出したものと思っていただきたい)。ポテンシャル面の次元は、分子軸の向きを決める角度、 θ と ϕ の2つである。古典系でポテンシャル障壁をのりこえて2つの最安定点を行き来する(分子が回転する)のに必要なエネルギーは、ポテンシャル安定点(θ_1 と θ_2)からはかった鞍点の高さである。シミュレーション温度はこれよりも高いので分子回転が許される。ところが量子系では、 θ 方向の運動に対しても ϕ 方向のポテンシャル面による閉じこめの効果を見逃すことができない。仮に ϕ 方向だけを量子化してしまえば、くびれた鞍点位置での零点エネルギーの方がポテンシャル底の零点エネルギーよりも大きいため、 θ 方向の運動に於ける実効的な活性障壁が高くなる。これが量子局在化現象の直感的な説明である[20,21]。

正確には ϕ 方向だけをさきに量子化することはできないし、1分子だけの回転ではなく隣り合う分子の相関効果も存在するので、単純なポテンシャル面の計算だけで議論するのは危険である。経路積分分子動力学法シミュレーションはそれらすべてを考慮した結果なのである。金属表面に吸着した水素原子とその同位体の低温での拡散係数が、重い同位体ほど大きくなるという現象(逆同位体効果)も、同じような機構で説明することができる[22]。

この水素原子の量子局在化現象は、通常古典的な取り扱いができる半導体のキャリア(電子、正孔)が、微細加工によって量子化コンダクタンスなど量子力学的振る舞いを見せるのに似ている。水素の場合は圧力を加えることで、分子の感じるポテンシャル面が変化し(閉じこめが強まり)、量子力学的な効果が顕在化したというわけである。

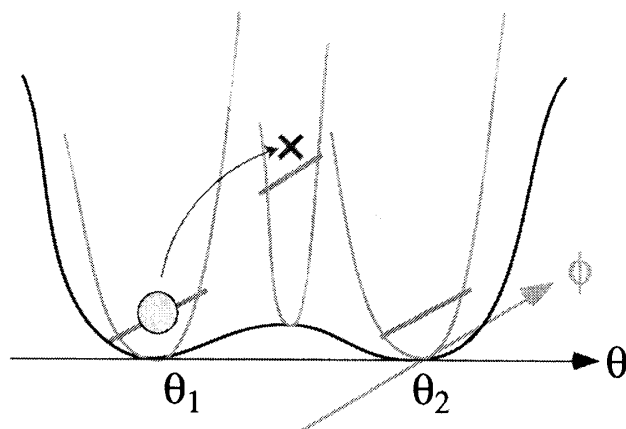


図 5 水素分子の感じるポテンシャル面と量子局在現象。古典系では熱エネルギーが活性障壁より高く回転できるが、量子系では ϕ 方向の零点振動エネルギー分のかさ上げによって実効的な活性障壁が大きくなり、 θ 方向の回転が阻害されることがある。

4. おわりに

この講義では、様々な分野で重要な役割を果たす水素を、原子核の量子効果という視点から眺めてみた。最新の計算機シミュレーションは、量子効果をきちんと取り入れた水素原子やミュオニウムの分布が、古典粒子の分布関数が量子力学的広がりを持つという単純な予想とは一致しない場合のあることを教えてくれた。水素分布に関する過去のシミュレーション、実験結果のいくつかは、見直しが必要であろう。

今回とりあげることはできなかったが、燃料電池や生体膜におけるプロトン移動でも、水素原子核の量子効果が何らかの影響をおよぼしていると思われる。今後そういった複雑な系の非経験的計算機シミュレーションが可能になれば、水素はまた新しい顔を見せてくれるのではないだろうか。

【参考文献】

- [1] 松井義人、坂野昇平編「岩波地球科学選書 岩石・鉱物の地球化学」第8章。
- [2] 日本結晶学会誌「特集－水素結合における構造物性と機能」vol.40(1998): 反対意見として松原武生、東辻千枝子、日本結晶学会誌 42, 139-147(2000).
- [3] R.DiFoggio and R. Gomer, Phys. Rev. B25, 3490 (1982); S.C. Wand and R. Gomer, J. Chem. Phys. 83, 4193 (1985); A. Auerback, K.F. Freed and R. Gomer, J. Chem. Phys. 86, 2356 (1987).
- [4] 門野良典、固体物理 26, 773 (1991).
- [5] 山田耕作「岩波現代物理学叢書 電子相関」第3章。
- [6] 遷移金属をふくむ有機固体の電子物性研究に応用した例: 加藤礼三、固体物理 30, 269 (1995).
- [7] 金森順次郎ほか「岩波講座 現代の物理学 7 固体－構造と物性」(岩波書店, 1994) .
- [8] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. 136, B864 (1964).
- [9] W. Kohn and L.J. Sham, Phys. Rev. 140, A1133 (1965).

講義ノート

- [10] R. Car and M. Parrinello, Phys. Rev. Lett. 55, 2471 (1985).
- [11] D. Marx and M. Parrinello, Z. Phys. B95, 143 (1995); J. Chem. Phys. 104, 4077 (1996).
- [12] S.R. Kreitzman, et al., Phys. Rev. B51, 13117 (1995).
- [13] C.G. Van de Walle, et al., Phys. Rev. B39, 10791 (1989); *ibid.* B47, 4244 (1993).
- [14] T. Miyake, T. Ogitsu and S. Tsuneyuki, Phys. Rev. Lett. 81, 1873 (1998).
- [15] 三宅隆, 常行真司, 荻津格, 日本物理学会誌 54, 201 (1999).
- [16] E. Wigner and H.B. Huntington, J. Chem. Phys. 3, 764 (1935).
- [17] S.T. Weir, A.C. Mitchell and W.J. Nellis, Phys. Rev. Lett. 76, 1860 (1996).
- [18] H.-k. Mao and R.J. Hemley, Rev. Mod. Phys. 66, 671 (1994).
- [19] 振動数までふくめた詳細な計算の論文として K. Nagao, T. Takezawa and H. Nagara, Phys. Rev. B59, 13741 (1999) がある。以前の理論計算については、その引用文献を参照されたい。
- [20] H. Kitamura, S. Tsuneyuki, T. Ogitsu and T. Miyake, Nature 404, 259 (2000).
- [21] S. Tsuneyuki, H. Kitamura, T. Ogitsu and T. Miyake, J. Low Temp. Phys. 122, 291(2001).
- [22] T. Miyake, K. Kusakabe and S. Tsuneyuki, Surf. Sci. 363, 403 (1996).