特集 —— 水素化物高温超伝導体の探索 ——

高圧下における硫化水素の結晶構造の再検証

Reinvestigation of Crystal Structures of Hydrogen Sulfide under High Pressure

藤久 裕司^{1,*}Hiroshi FUJIHISA^{1,*}山脇 浩¹Hiroshi YAMAWAKI¹坂下 真実²Mami SAKASHITA²

Hydrogen sulfide H_2S had been interested in its structural behaviors at low temperature and high pressure as a similar material with H_2O ice and as a hydrogen bonding system until 2004. Many solid phases were found and their crystal structures, molecular motions, and hydrogen bonding state were studied by nuclear magnetic resonance, raman, infrared, x-ray, and neutron experiments. Research on hydrogen sulfide became very active again after the discovery of superconductivity at 200 GPa in 2014. The authors think that the crystal structures of H_2S previously reported should be re-examined by using recent structure-analysis techniques with density functional theory calculations. In this article, we will summarize recent structural aspects about some phases of hydrogen sulfide.

[hydrogen sulfide, pressure, phase diagram, diamond anvil cell, Raman scattering, infrared spectrum, x ray powder diffraction, density functional theory, molecular dynamics, crystal structure, superconductivity, hydrogen bond]

1. はじめに

1990 年から 2004 年にかけて、硫化水素 H_2S 、 D_2S は水 H_2O の類似物質として、また水素結合系物質としてその振る舞いに興味を持たれ、高圧力下におけるラマンスペクトル、赤外吸収スペクトル、X 線回折、中性子回折、理論計算などによる研究が盛んに行われていた。研究グループとしては国内では岐阜大の清水研を中心に[1-9]、阪大の遠藤研[10-12]、物質研の青木グループ[13-19]、アトムテクノロジー研究体(JRCAT)の寺倉グループ[20-23]が、海外ではエジンバラ大の Loveday ら[24-26]が集中的に水素結合状態や分子解離に関する探索を行った。これらの研究において硫化水素の 45 GPa 以下の振る舞いが一通り調べられた。もちろん、硫化

水素の高圧研究が超伝導研究へと発展することは、当時の筆者らの念頭になかった。

硫化水素の超伝導が発見されたのは、2014 年のことである。これに先立って、Eremets らは固体水素 H_2 の金属化、超伝導化と関連して、シラン SiH_4 の高圧力下での振る舞いを調べ、17 K の超伝導転移温度 T_c を持つ超伝導を発見していた[27]。また、2014 年に Duan らが理論計算により、 $(\text{H}_2\text{S})_2\text{-H}_2$ 混合系について超高圧力下で $R3m$, $Im-3m$ 構造が出現することと、200 GPa での T_c は 191 K から 204 K であることを報告した[28]。この Duan らの報告を受けて、Eremets のグループの Drozdov らは硫化水素の超高圧力下における電気抵抗と磁化測定を行い、実際に分子解離後の硫化水素が $T_c = 203$ K で超伝導を示すことを報告したのである

¹ 〒305-8565 茨城県つくば市東 1-1-1 つくば中央第 5 産業技術総合研究所 計量標準総合センター 物質計測標準研究部門

NMIJ, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST), Tsukuba central 5, 1-1-1 Higashi, Tsukuba, Ibaraki 305-8565

² 〒062-8517 札幌市豊平区月寒東 2 条 17-2-1 産業技術総合研究所 生物プロセス研究部門

BPRI, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST), 2-17-2-1 Tsukisamu-Higashi, Toyohiraku, Sapporo, Hokkaido 062-8517

* Electronic address: hiroshi.fujihisa@aist.go.jp

[29,30]。

筆者(H.F.)は2015年にこの話を聞いたとき、最初は分子解離後の硫黄が超伝導性を示したものだと思った。硫黄は100 GPaで金属化し、15 Kで超伝導を示すようになる[31]。ところが硫化水素の T_c は硫黄のそれよりもはるかに高かった。さらに、硫黄ではない別の成分である H_2S が超伝導性を示していると知ったときには驚いた。この発見以降、阪大の清水研の榮永らによるX線回折実験[32]、理論計算による構造予測[33–35]、光学実験[36,37]等の報告が一斉に行われ、硫化水素超伝導研究の大フィーバーとなった。

これらの硫化水素の研究報告は、筆者らの過去の結晶構造解析を見直すきっかけになった。Fig. 1に低温高圧領域の相図を示す。筆者らの過去の結晶構造解析の報告[15,19]では、粉末X線回折実験によ

Fig. 1. High-pressure low-temperature phase diagram of hydrogen sulfide below 50 GPa and 300 K from Raman, IR, x-ray, neutron experiments. Circles, diamonds, and rectangles represent three different runs of our x-ray diffraction experiments[15,19]. The width of each rectangle represents its temperature drift during its measurement.

り硫黄のみで空間群、原子座標を求めてきた。水素の原子座標や水素のディスオーダー状態は、硫黄の原子座標と分子形状から予想しており、今となつては不十分な構造解析であったといえよう。よって本解説では、筆者らが手掛けた30 GPa以下で出現する各種結晶相について、近年報告された研究論文を織り交ぜながら再検証してみたいと思う。超伝導測定、 T_c の計算、 H_2S へ至る中間相の構造予測については、それぞれの専門家に解説を委ねたい。

2. 分子回転を伴うI, II, I'相について

硫化水素 H_2S をはじめ、メタン CH_4 、アンモニア NH_3 、ハロゲン化水素 HX など、小さい分子からなる物質では、液体から固化した直後には分子がクルクルと回転した状態でfccを組んだプラスチック相と呼ばれる固相が出現する[9]。硫化水素ではプラスチック相であるI相に加え、低温高圧下でのNMR実験により自由な回転が部分的に抑制されたII相の存在が知られている[38]。中性子回折実験によって硫化水素のI相の空間群は $Fm-3m$ 、II相では $Pa-3$ であることが分かっている[39]。II相では H_2S 分子が平面内(=トラス状)で回転している。その後のX線回折実験でI相の高圧側にI'相が発見された[10]。I'相の空間群は $P2_13$ で、硫黄原子の座標がfcc配置から111方向にわずかにずれていることが分かった。硫化水素I'相の水素の運動状態に関して、平面内にいる水素と平面から片側に飛び出した水素があり、水素が半球状に偏った状態を筆者(H.F.)は予想した[15]。この水素の非対称性が硫黄原子の111方向への変位を引き起こし、結晶構造が $P2_13$ になると考えた。その後Lovedayらは中性子回折により、硫化水素I'相において水素は半球状でなく、平面内に分布していると報告した[26]。

Fig. 2a, bはそれぞれ、硫化水素のI相, II相の分子回転によるディスオーダーを表現した分子モデルである。Fig. 2c, dはI'相の分子モデルで、前者はLovedayらのモデル[26]、後者は筆者が予想したモデル[15]である。それぞれの相が存在する温度圧力条件はFig. 1に記入してある。

今回、筆者らは密度汎関数理論(DFT)に基づく第一原理計算により、それぞれのディスオーダーモデルの正当性を検証してみた。計算コードにはCASTEP[40]を、交換相関汎関数にはGGA-PBE

[41]を、擬ポテンシャルには **Ultrasoft** 型[42]を用いた。系のサイズとしてキュービックを $2 \times 2 \times 2$ 倍にして 32 分子 (96 原子) を含む超格子を準備した。I, II, I' 相の相図と照らし合わせながら、格子定数と温度を $a = 10.4378 \text{ \AA}$ (4 GPa 相当) 300 K, $a = 10.4378 \text{ \AA}$ (4 GPa 相当) 200 K, $a = 9.8620 \text{ \AA}$ (9.7 GPa 相当) 300 K に設定した NVT アンサンブルによる 20 ps までの MD (molecular dynamics) シミュレーションをそれぞれ行った。得られたトラジェクトリを 0.4 ps ごとに 50 枚構造を重ね合わせたそれぞれの結果を Fig. 2e–g に示す。見やすくするため、一つの分子のみに着目して表示してある。I 相の存在する温度圧力点、II 相の温度圧力点を指定した DFT 計算の結果 2e, f は、それぞれ 2a, b の分子回転状態と良く一致した。ところが I' 相の温度圧力点を指定した DFT 計算の結果 2g では、2c の三角形に制約されたような分子回転は見られず、むしろ 2b の II 相の面内の自由回転に近い結果が得られた。さらに水素結合の向きが少し異なる状態を初期構造として $a = 9.8620 \text{ \AA}$ (9.7 GPa 相当) 250 K で同様な MD を行ったところ、今度は 2f とともに 2g と異なる 2h の結果が得られた。これは半球状に水素が分布する 2d のモデルに近い。このように、MD 計算の結果は初期構造によって左右されることが多い。I' 相のディスオーダー状態についてはまだ研究の余地があるだろう。

また I' 相と II 相の境界についてはあまり細かく調べられていない。I' 相で観測される 210 反射が II

相では消滅する。これは硫黄原子 S の座標が (0, 0, 0) からずれているかそうでないかに対応している。I' 相から II 相への相転移が一次であるか二次であるかに関しては温度圧力点を細かく調べる必要があり、今後の課題として残されている。

3. 低温 III 相, III' 相について

常圧低温 (100 K 以下) の領域には水素結合がオーダーした III 相が存在する。III 相については過去に 2 種類の構造モデルが報告されている (Fig. 3 に比較して表す)。1 つは Sándor らにより報告された D₂S の正方晶 $P4_2$ モデルである[43]。硫黄原子だけに着目すると格子内に 4 個の分子を含んだ正方晶 $P4_2/mnm$ であるが、この格子の ab 面を 2×2 倍に拡張し (16 個の分子を含む)、格子内に重水素を配置させることにより $P4_2$ モデルが組み立てられる。 $P4_2$ モデルの ab 面を見ると分子が「く」の字に寝ている (Fig. 3 ピンク)。Anderson らはこのモデルを用いて III 相のラマン散乱, IR 吸収ピークの振動モード解析を行った[44]。因子群解析により出るべきとされるいくつかのピークが実測では出なかったという問題は残ったものの、基本的には $P4_2$ モデルで良いとされた。もう 1 つのモデルは、その後 Cockcroft らの粉末中性子回折実験により提唱された直方晶 $Pbcm$ モデルである[39]。この $Pbcm$ モデルでは、 $P4_2$ モデルの a 軸の半分が c 軸に対応し、

Fig. 2. Various rotational disorder models of solid hydrogen sulfide. (a) Spherical free rotation of phase I. (b) In-plane free rotation of phase II. (c) Triangular rotation of phase I' proposed by Loveday[26]. (d) Semi-spherical rotation of phase I' by Fujihisa[15]. (e), (f), (g), and (h) display trajectories of 0.4 ps step of MD simulation results at various P-T conditions (see text).

Fig. 3. Structure models of low-temperature phase III of hydrogen sulfide. Pink: $P4_2$ model by Sándor[43]. Light blue: $Pbcm$ model by Cockcroft[39].

結晶格子内に 8 個の分子を含んだものとなっている。 $P4_2$ モデルの対応する軸に $Pbcm$ モデルの軸を重ねて表してみると、 $Pbcm$ モデルでは分子の主軸が立っており、1 つの分子から上下方向あるいは左右方向に水素結合がつながっている (Fig. 3 水色)。2 つの構造モデルにおいて硫化水素分子は異なる水素結合をしている。

筆者らは今回、DFT 計算により $P4_2$ モデルと $Pbcm$ モデルのどちらが低エンタルピーであるかを調べてみた。 $Z=16$ の大きさにそろえると、0 GPa におけるエンタルピーはそれぞれ、 -4960.59 eV, -4961.14 eV となり、後者の $Pbcm$ モデルの方が安定的であった。提唱された $Pbcm$ モデルの水素結合は複雑であるため、もっと良い水素結合の配置があってもおかしくないのではないかと筆者らは考えている。Cockcroft らの報告以降、III 相の新しいモデルは提案されていない。

III 相の高圧側で観測された III' 相は、低温高圧相の 1 つで直方晶を組む。さらに高圧力で現れる IV 相、IV' 相とは X 線回折強度比が異なっていたので III 相とは別の相であると判断した[19]。しかし筆者らの X 線回折実験のみで、追試はされていない。III' 相の構造モデルとしては $Pcca$ を提案したが、硫黄原子のわずかな変位の仕方により空間群が変わるので、再実験の必要性を感じている。また実験の点数が少なく III 相と III' 相の境界領域も詳細には調べられていない。低圧での圧力コントロールが必要であり、DAC (diamond anvil cell) 実験では難しいかもしれない。

4. 高圧 IV, IV' 相について

IV 相は低温から室温に至る広い温度領域の高圧力で発見され[1,2,45]、水素結合がオーダーしていると考えられている。筆者らは室温粉末 X 線回折実験とリートベルト解析から、初めは正方晶の構造モデルを報告した[15-17]。得られた粉末 X 線回折データから硫黄原子の座標と空間群 $I4_1/acd$ を求め、それに合うように水素の原子座標を予測した。このときに提案した IV 相の構造を Fig. 4 のピンクに示す。格子サイズは I 相の $\sqrt{2} \times \sqrt{2} \times 2$ 倍で、格子内に 16 個の分子を含んでいる。

その後、池田の DFT 計算により、IV 相の水素の原子座標が最適化された[22]。その結果、筆者らが提案した水素の配置は高エネルギー状態であり、格

Fig. 4. Structure models of high pressure phase IV of hydrogen sulfide. Pink: Fujihisa's $I4_1/acd$ model[15]. Light blue: Ikeda's $Ibca$ model [22].

子内の半分の分子がフリップすることにより低エネルギー状態となることが見出された。こうして得られた池田の IV 相の直方晶 $Ibca$ モデルを Fig. 4 の水色に示す。Rousseau らによる IV 相の MD シミュレーション[20]では水素結合が崩れてしまったが、これは $I4_1/acd$ の初期構造が高エネルギー状態であったことに起因している[22]。 $Ibca$ 構造からスタートさせた池田の MD 計算では、水素結合は室温でも安定的に存続している。

さらに後の Wang らの DFT 計算による検証でも $Ibca$ モデルが支持された[46]。筆者らも今回 DFT 計算により IV 相の水素の原子座標を再確認してみたところ、池田らの $Ibca$ モデルが安定的であることが確かめられた。IV 相は直方晶であっても b/a 比が 1.001 と、 a , b の違いはわずかであり、硫黄原子のみを見ると擬正方晶 (pseudo-tetragonal) である。しかし水素を含めた構造としては厳密には正方晶ではないということが分かった。

IV 相の b/a 比は、室温ではほぼ 1 だが、低温では増加し、粉末 X 線回折パターン上で最強線がスプリットして観測される。つまり、硫黄原子だけを見ても直方晶構造と認識される。筆者らはかつて、IV 相よりも低温側にある高圧相を IV' 相とし、その構造モデルを直方晶 $Ibca$ と報告[19]していたが、以上の考察より IV 相と IV' 相を区別する必要はな

く、Fig. 1 に示したように連続につながった IV 相とするべきであることが分かった。

硫化水素 IV 相については、いくつか最近の研究報告がある。2016 年に Duwal らはラマン実験により D_2S の相図を新たに報告した[36]。過去の清水らによる同実験[2]では、室温 10 GPa (H_2S では 11 GPa) における 1800 cm^{-1} 付近に存在する 4 本の S-D 伸縮振動モードがシャープになることと、格子振動モードの出現が分子回転の停止を示すとされてきた。一方 Duwal らは、30 GPa 以下において 200 K から 300 K では IV 相の水素結合はディスオーダーしていて、200 K 以下でようやくオーダーしているという異なるスキームを報告した。この違いは重水素置換による同位体効果としては逆の振る舞いをしており、説明がつかない。今後振動スペクトルの解釈が正しいか、検証すべきであろう。

また、Li らは 2014 年に IV 相の新モデルとして $P2/c$ を報告した[47]。これは理論計算で探索されたものである。今回筆者らがこのモデルを検証してみたところ、15 GPa でのエンタルピーは *Ibca* モデルでのそれよりもやや低かった。しかし構造を詳細に見ると、格子が傾き、分子の重心が動いた結果、実験の X 線回折パターンを再現することができなくなる問題が発生した。これについては将来フォノンの影響を含めた評価が必要であろう。

5. 分子解離した V 相について

IV 相の高圧側で現れる V 相では X 線回折ピークが弱く、本数も少なくなり、格子の形、硫黄の位置が良くわからないままである。V 相から圧力を下げると硫黄 I 相 ($\alpha\text{-S}_8$) の回折ピークが出現する[19]。ラマンスペクトルと赤外吸収 (IR) スペクトルでも S_8 の存在が確認されている[14]。よって V 相では H_2S の分子解離が進行していると推察された。V 相の回折パターンには硫黄の高圧 II 相のピークも含まれていると推察された。IR スペクトルでは H_2 の振動ピークは観測されず、よって HS^- と H_3S^+ のような状態になっているものと推察された[14]。V 相への転移直後は試料の色は黒いのだが、96 GPa までの加圧で試料は金属となる[13]。

筆者らは最近、NPT アンサンブルによる MD シミュレーションを実行し、IV 相の *Ibca* 構造 (30 GPa) を初期値として高温高圧状態を計算した。その結果を Fig. 5 に示す。ここでは S がもとの位

Fig. 5. MD simulation result at 100 GPa and 400 K starting from *Ibca* structure at 30 GPa.

置をほぼ保ったまま、水素が拡散し始めた。また、H がとなりの H_2S に移動し、 H_3S と HS が瞬時的に出現した。圧力、温度をより高く設定すると、H がより遠くまで拡散すると同時に、S-S のダイレクトボンドが出現した。分子状の水素 H_2 は出現しなかった。Rousseau らも MD 計算により S が fcc 配置を保ったまま H が拡散した VI 相を報告している[21]。これらの構造変化は筆者 (M.S.) の IR 実験で得られた反応スキーム[14]と良く一致する。

近年 Wang らは硫黄の並び方が異なる V 相の構造モデルを提案した[46]。彼らは、硫黄原子が hcp を組むことで実験の回折パターンを再現できると述べている。V 相の圧力領域の回折パターンは 2 つ以上の相の共存状態に由来すると思われるので、Wang らの 1 つの相だけの解釈で説明できるのかどうかは不明である。また、これまでの I 相から IV 相までのすべての相で硫黄の位置は fcc の配置をある方向に変位させたものになっているので、Wang らの提案した hcp 配置は違和感がある。しかし分子解離は何時間もかけてゆっくり進行するので、筆者らの MD 計算では硫黄の再配置を確認できないだけなのかもしれない。

6. H_3S の結晶構造について

硫化水素の超伝導が予測、実測されて以来、超伝導状態における構造が注目されてきた。当初、 H_3S ができるのは化学組成的に奇妙に思われたが、V 相内で固体硫黄の結晶ができることが分かっているの

Fig. 6. Red structure represents $R3m$ model of H_2S at 130 GPa. Yellow (sulfur) and white (hydrogen) balls show $Im-3m$ model of H_2S at 200 GPa.

で、S が絞り出された残りとして H_2S ができると理解できる。また、 H_2 が観測されていないことも納得できる。 H_2S の構造モデルは理論計算から 200 GPa 以上で $Im-3m$ であると予想され[28]、榮永らによる X 線回折実験とリートベルト解析で、そのモデルが正しいことが確かめられた[32]。

$Im-3m$ 構造に至る手前の 130 GPa で、H が片方の S に引き寄せられた $R3m$ 構造が出るのが理論計算から報告されている[28]。筆者らも最近、130 GPa では $Im-3m$ 構造よりも $R3m$ 構造の方が低エンタルピーであることを DFT 計算で確かめた。Fig. 6 に 130 GPa における $R3m$ モデルと 200 GPa における $Im-3m$ モデルの硫黄と水素の位置を示す。130 GPa における $R3m$ モデル (Fig. 6 の赤) では、S-H 距離は 1.487 Å, H...S 側は 1.626 Å となった。200 GPa では S-H...S 軸上で水素結合が対称化を起こし、Fig. 6 の黄色と白の原子間距離に対応する S...H...S 距離は 1.493 Å となる。どちらの相もバンドギャップが閉じた金属状態となる。水素結合状態の変化を矛盾なく説明できることから、高い超伝導転移温度を示す相が $Im-3m$ 構造であること、組成が H_2S であること、原子性の結晶となっていることは間違いなさそうである。

7. おわりに

最近の阪大の榮永らの低温高压実験で、結晶性の回折ピークは観測されず、完全なアモルファス状態になったという相談を受けた。文献 48 の榮永らの実験では、I' 相の 9 GPa, 200 K から温度はほぼ一定

Fig. 7. Powder x-ray diffraction image of hydrogen sulfide obtained at KEK-PF BL-18C. Clear Debye-Scherrer rings of phase IV has been observed at 43 GPa and 83 K.

で 147 GPa まで加圧した後、室温に戻している。相図上では 12 GPa から 147 GPa の間は IV 相、V 相の領域を通過している。一方、筆者らの 2000 年の低温高压下での X 線回折実験では、 H_2S 試料からの明瞭な回折ピークが観測されている (Fig. 7)。その違いの原因については以下のような可能性が挙げられる。

可能性 1：温度の違い。筆者らが PF での低温実験で使用したクライオスタットは古いものであり、クライオスタットの窓材のマイラーなどから熱のリークがあり、温度勾配があったことが考えられる。DAC 表面の温度センサーで温度を測ったが、この温度と試料内部の温度との間に差異があった可能性がある。

可能性 2：放射光 X 線の強度の違い。筆者らは KEK-PF、榮永らは SPring-8 でそれぞれ実験を行っている。SPring-8 の X 線強度は KEK-PF より 2 桁以上で強い。X 線の熱によって分子解離、アモルファス化が促進された可能性がある。Goncharov らは I 相 (5.5 GPa, 186 K) の状態から X 線の照射でアモルファスになることを述べている[37]。

可能性 3：加圧パス、時間の違い。筆者らは Fig. 1 の矢印で示したように、100 K 以下での測定では一度 140 K まで昇温してから加圧を行い、その後冷却している。このサイクルで圧力変更に数時間かか

っている。榮永らのような低温のまま加圧する方法では、1点当たり数十分で測定が完了する。もし試料の相転移、結晶成長にこれよりも時間がかかるとすると、その途中はアモルファスに見えるかもしれない。

これらの可能性はいずれも推測に過ぎず、本当の原因は未だ明らかではない。

分子解離後の V 相以降から 200 GPa の H_2S の *Im-3m* 相に至るまでは乱れた構造を経由する。その領域については多くの構造モデルが提案されている。最近の実験では *P2₁2₁2₁*, *P1*, *Pmmn*, *Cm*, *C2/m*, *I4mm* が報告された[37]。理論計算では Duan らは *P-1* と *Cccm* 構造を報告している[49]。また、明石らの理論研究により Magnéli 相という中間組成のモデルが提案されている[34]。さらに、Li らの *P2/c*, *Pc*, *P-1*, *Cmca* モデル[47], *P2₁2₁2₁*, *Pnma* モデル[33]など、多くの新しいモデルが提案されている。筆者らはまだそれらの内容を一つ一つ検証するには至っていない。文献[33]では理論予測された各種モデルで 3 相共存によるリートベルト解析が行われている。多くのモデルで硫黄原子間の距離、配置は似たり寄ったりであるので、何らかのモデルを持ってくるとそれなりのフィッティングが得られてしまう。筆者は V 相領域の構造モデルを回折実験から求めることは極めて難しいと思う。

高圧力下での硫化水素の研究は大勢の研究者が携わっている魅力的なテーマである。ごく最近でも H_2S の X 線とラマン散乱[50], 光学反射率測定[51], T_c の同位体効果[52], 非調和フォノン計算[53]など、盛んに研究が続いている。このテーマは世界へ最も強いインパクトを与えた高圧研究の 1 つといえるだろう。

謝 辞

著者らが硫化水素の粉末 X 線回折実験、データ処理、結晶構造解析を進める上で、ご指導、ご協力を頂きました青木 勝敏 氏、中山 敦子 氏、山田 高広 氏、加藤 えり子 氏に感謝いたします。

参考文献

- [1] H. Shimizu, Y. Nakamichi, S. Sasaki: J. Chem. Phys., **95**, 2036 (1991).
- [2] H. Shimizu, H. Murashima, S. Sasaki: J. Chem.

- Phys., **97**, 7137 (1992).
- [3] H. Shimizu, S. Sasaki: Science, **257**, 514 (1992).
- [4] 清水 宏晏: 高圧力の科学と技術, **1**, 166 (1992).
- [5] H. Shimizu, H. Yamaguchi, S. Sasaki, A. Honda, S. Endo, M. Kobayashi: Phys. Rev. B, **51**, 9391 (1995).
- [6] H. Shimizu, T. Ushida, S. Sasaki, M. Sakashita, H. Yamawaki, K. Aoki: Phys. Rev. B, **55**, 5538 (1997).
- [7] 清水 宏晏, 佐々木 重雄: 日本物理学会誌, **52**, 111 (1997).
- [8] H. Shimizu, K. Kamabuchi, T. Kume, S. Sasaki: Phys. Rev. B, **59**, 11727 (1999).
- [9] 清水 宏晏: 高圧力の科学と技術, **10**, 18 (2000).
- [10] S. Endo, N. Ichimiya, K. Koto, S. Sasaki, H. Shimizu: Phys. Rev. B, **50**, 5865 (1994).
- [11] S. Endo, A. Honda, S. Sasaki, H. Shimizu, O. Shimomura, T. Kikegawa: Phys. Rev. B, **54**, R717 (1996).
- [12] S. Endo, A. Honda, K. Koto, O. Shimomura, T. Kikegawa, N. Hamaya: Phys. Rev. B, **57**, 5699 (1998).
- [13] M. Sakashita, H. Yamawaki, H. Fujihisa, K. Aoki, S. Sasaki, H. Shimizu: Phys. Rev. Lett., **79**, 1082 (1997).
- [14] M. Sakashita, H. Yamawaki, H. Fujihisa, K. Aoki: ABSTRACTS of AIRAPT-17 (Honolulu), p. 151, July 25–30 (1999).
- [15] H. Fujihisa, H. Yamawaki, M. Sakashita, K. Aoki, S. Sasaki, H. Shimizu: Phys. Rev. B, **57**, 2651 (1998).
- [16] 藤久裕司, 青木勝敏: 高圧力の科学と技術, **8**, 4 (1998).
- [17] 藤久裕司, 坂下真実, 山脇浩, 青木勝敏: 日本物理学会 1999 年秋, 概要集 (第 4 分冊) p. 768.
- [18] 青木勝敏: 日本物理学会誌, **54**, 257 (1999).
- [19] H. Fujihisa, H. Yamawaki, M. Sakashita, A. Nakayama, T. Yamada, K. Aoki: Phys. Rev. B, **69**, 214102 (2004).
- [20] R. Rousseau, M. Boero, M. Bernasconi, M. Parrinello, K. Terakura: Phys. Rev. Lett., **83**, 2218 (1999).
- [21] R. Rousseau, M. Boero, M. Bernasconi, M. Parrinello, K. Terakura: Phys. Rev. Lett., **85**, 1254 (2000).
- [22] T. Ikeda: Phys. Rev. B, **64**, 104103 (2001).
- [23] 池田隆司: 高圧力の科学と技術, **13**, 224 (2003).
- [24] J.S. Loveday, R.J. Nelmes, W.G. Marshall, J.M. Besson, S. Klotz, G. Hamel, S.A. Belmonte: Rev. High Pressure Sci. Technol., **7**, 1121 (1998).
- [25] J.S. Loveday, R.J. Nelmes, W.G. Marshall,

- J.M. Besson, S. Klotz, G. Hamel: *Physica B*, **241**, 240 (1998).
- [26] J.S. Loveday, R.J. Nelmes, S. Klotz, J.M. Besson, G. Hamel: *Phys. Rev. Lett.*, **85**, 1024 (2000).
- [27] M.I. Eremites, I.A. Trojan, S.A. Medvedev, J.S. Tse, Y. Yao: *Science*, **319**, 1506 (2008).
- [28] D. Duan, Y. Liu, F. Tian, D. Li, X. Huang, Z. Zhao, H. Yu, B. Liu, W. Tian, T. Cui: *Sci. Rep.*, **4**, 6968 (2014).
- [29] A.P. Drozdov, M.I. Eremites, I.A. Trojan: reprint at arXiv:1412.0460 (2014).
- [30] A.P. Drozdov, M.I. Eremites, I.A. Trojan, V. Ksenofontov, S.I. Shylin: *Nature*, **525**, 73 (2015).
- [31] S. Kometani, M.I. Eremites, K. Shimizu, M. Kobayashi, K. Amaya: *J. Phys. Soc. Jpn.*, **66**, 2564 (1997).
- [32] M. Einaga, M. Sakata, T. Ishikawa, K. Shimizu, M.I. Eremites, A.P. Drozdov, I.A. Trojan, N. Hirao, Y. Ohishi: *Nat. Phys.*, **12**, 835 (2016).
- [33] Y. Li, L. Wang, H. Liu, Y. Zhang, J. Hao, C.J. Pickard, J.R. Nelson, R.J. Needs, W. Li, Y. Huang, I. Errea, M. Calandra, F. Mauri, Y. Ma: *Phys. Rev. B*, **93**, 020103(R) (2016).
- [34] R. Akashi, W. Sano, R. Arita, S. Tsuneyuki: *Phys. Rev. Lett.*, **117**, 075503 (2016).
- [35] 石河孝洋: 高圧力の科学と技術, **27**, 213 (2017).
- [36] S. Duwal, C-S. Yoo: *J. Phys. Chem. C*, **120**, 21770 (2016).
- [37] A.F. Goncharov, S.S. Lobanov, I. Kruglov, X.-M. Zhao, X.-J. Chen, A.R. Oganov, Z. Konôpková, V.B. Prakapenka: *Phys. Rev. B*, **93**, 174105 (2016).
- [38] M. Collins, C. Ratcliffe, J. Ripmeester: *J. Phys. Chem.*, **93**, 7495 (1989).
- [39] J.K. Cockcroft, A.N. Fitch: *Z. Kristallogr.*, **193**, 1 (1990).
- [40] S.J. Clark, M.D. Segall, C.J. Pickard, P.J. Hasnip, M.I.J. Probert, K. Refson, M.C. Payne: *Z. Kristallogr.*, **220**, 567 (2005).
- [41] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof: *Phys. Rev. Lett.*, **77**, 3865 (1996).
- [42] D. Vanderbilt: *Phys. Rev. B*, **41**, 7892 (1990).
- [43] E. Sándor, S.O. Ogunade: *Nature*, **224**, 905 (1969).
- [44] A. Anderson, O.S. Binbrek, H.C. Tang: *J. Raman Spectrosc.*, **6**, 213 (1977).
- [45] A. Anderson, S. Demoor, R.C. Hanson: *Chem. Phys. Lett.*, **140**, 471 (1987).
- [46] L. Wang, F. Tian, W. Feng, C. Chen, Z. He, Y. Ma, T. Cui, B. Liu, G. Zou: *J. Chem. Phys.*, **132**, 164506 (2010).
- [47] Y. Li, J. Hao, H. Liu, Y. Li, Y. Ma: *J. Chem. Phys.*, **140**, 174712 (2014).
- [48] M. Einaga, M. Sakata, A. Masuda, H. Nakao, K. Shimizu, A. Drozdov, M. Eremites, S. Kawaguchi, N. Hirao, Y. Ohishi: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **56**, 05FA13 (2017).
- [49] D. Duan, X. Huang, F. Tian, D. Li, H. Yu, Y. Liu, Y. Ma, B. Liu, T. Cui: *Phys. Rev. B*, **91**, 180502(R) (2015).
- [50] A.F. Goncharov, S.S. Lobanov, V.B. Prakapenka, E. Greenberg: *Phys. Rev. B*, **95**, 140101(R) (2017).
- [51] F. Capitani, B. Langerome, J.-B. Brubach, P. Roy, A. Drozdov, M.I. Eremites, E.J. Nicol, J.P. Carbotte, T. Timusk: *Nat. Phys.*, **13**, 859 (2017).
- [52] D.R. Harshman, A.T. Fiory: *Supercond. Sci. Technol.*, **30**, 045011 (2017).
- [53] R. Bianco, I. Errea, M. Calandra, F. Mauri: *Phys. Rev. B*, **97**, 214101 (2018).
- [2018年8月10日受付, 2018年10月10日受理]
© 2018 日本高圧力学会