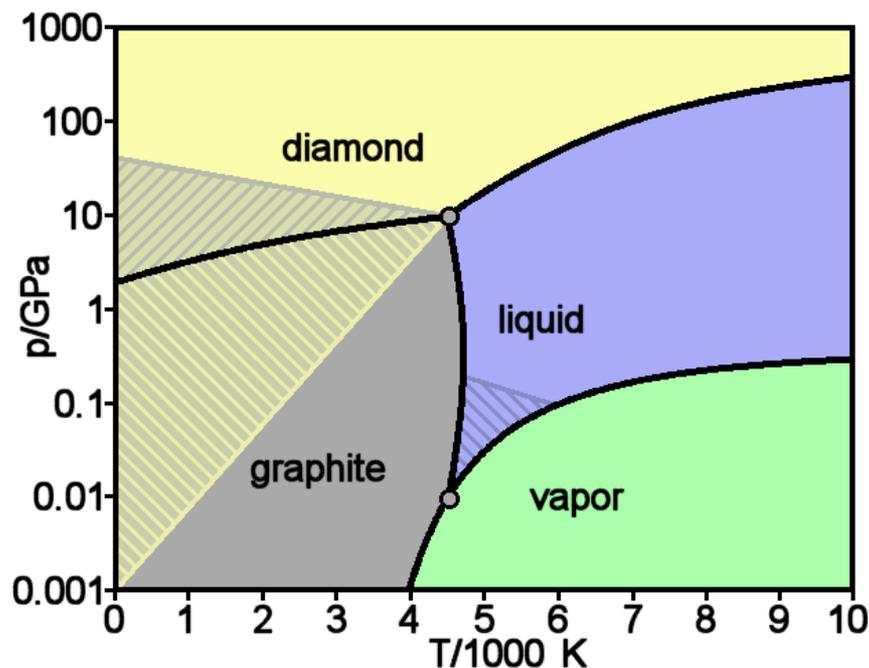


ナノ・バイオテクノロジー
超高压下の科学

物質に圧力をかけると，常圧下とは異なる構造となったり，常圧下の物性とは全く別の性質を示すようになる事がある。

例えば，常温・常圧下においての炭素の安定状態はグラファイト（黒鉛）だが，高圧下においてはダイヤモンドが安定状態となることはよく知られている。



炭素の相図

※相図：圧力，温度，磁場など，いくつかのパラメータを変化させた時にどのような状態が一番安定な状態（相）であるのかを示した図

今回の講義では，超高圧の印加により見出された物性や変化の中から，最近報告されたいくつかの論文を紹介する．

安定なHeの化合物

X. Dong et al., *Nature Chem.*, **9**, 440-445 (2017)

超高圧による水素の金属化？

R.P. Dias and I.F. Silvera, *Science*, **355**, 715-718 (2017)

超高圧下での200 Kを越す超伝導転移

A.P. Drozdov et al., *Nature*, **525**, 73-76 (2015)

※なお，超伝導のさらなる証拠が下記論文にある

I. Troyan et al., *Science*, **351**, 1303-1306 (2016)

1. そもそも、なぜ超高压下で変化が起こるのか？

1. 構造が変化する

超高压下では、大きな体積は不利となる。体積が増える = 圧力に逆らって仕事をする、なので、大きな体積はイコールエネルギーが高い。

そのため、超高压下ではできるだけ小さい体積となるような結晶構造や小さな構造の分子が優先されるため、常圧下とは異なる物質となる。

例えばグラファイトは層間での隙間が比較的に大きいので高压下では不利となり、よりぎっちりと原子が詰まっているダイヤモンド構造が有利となる。

2. 原子間・分子間での電子移動の増大

超高压下では、分子や原子が互いに強く押しつけられるため、距離が小さくなる。すると分子間や原子間での軌道の重なりが大きくなり、電子はより簡単に隣の分子や原子に移動できる。

この結果、超高压下では金属的な性質（=電子がどんどん隣に移動していける）が増し、絶縁体や半導体が金属化することが多くなる。

また、水素分子などのように「2つがペア」を組んで結合を作る場合、電子が局在化してしまう。ここに超高压をかけると、分子内の距離と分子間の距離がほぼ等しくなり、結果として電子が全体に非局在化して金属化することが起こる。

この他にも、例えば「あまりにも原子同士が強く押しつけられるため距離が近くなりすぎ、内殻の電子が結合を作るようになる」など、色々と妙な事が起こることも見出されている。

まあとにかく、超高圧下では、

- ・密度の高い構造が優先される
 - ・分子間・原子間で電子が移動しやすくなる
- というのが良く起こりがちな変化となる。

2. どうやって超高圧を発生させるのか？

圧力のかけ方：静的な方法と動的な方法がある

静的：圧力媒体（液体や柔らかい固体）に入れ、ピストンで押しつぶして、ねじでとめる。

高圧セル（比較的低压用）

キュービックアンビル（等方的）

ダイヤモンドアンビル（超高压）

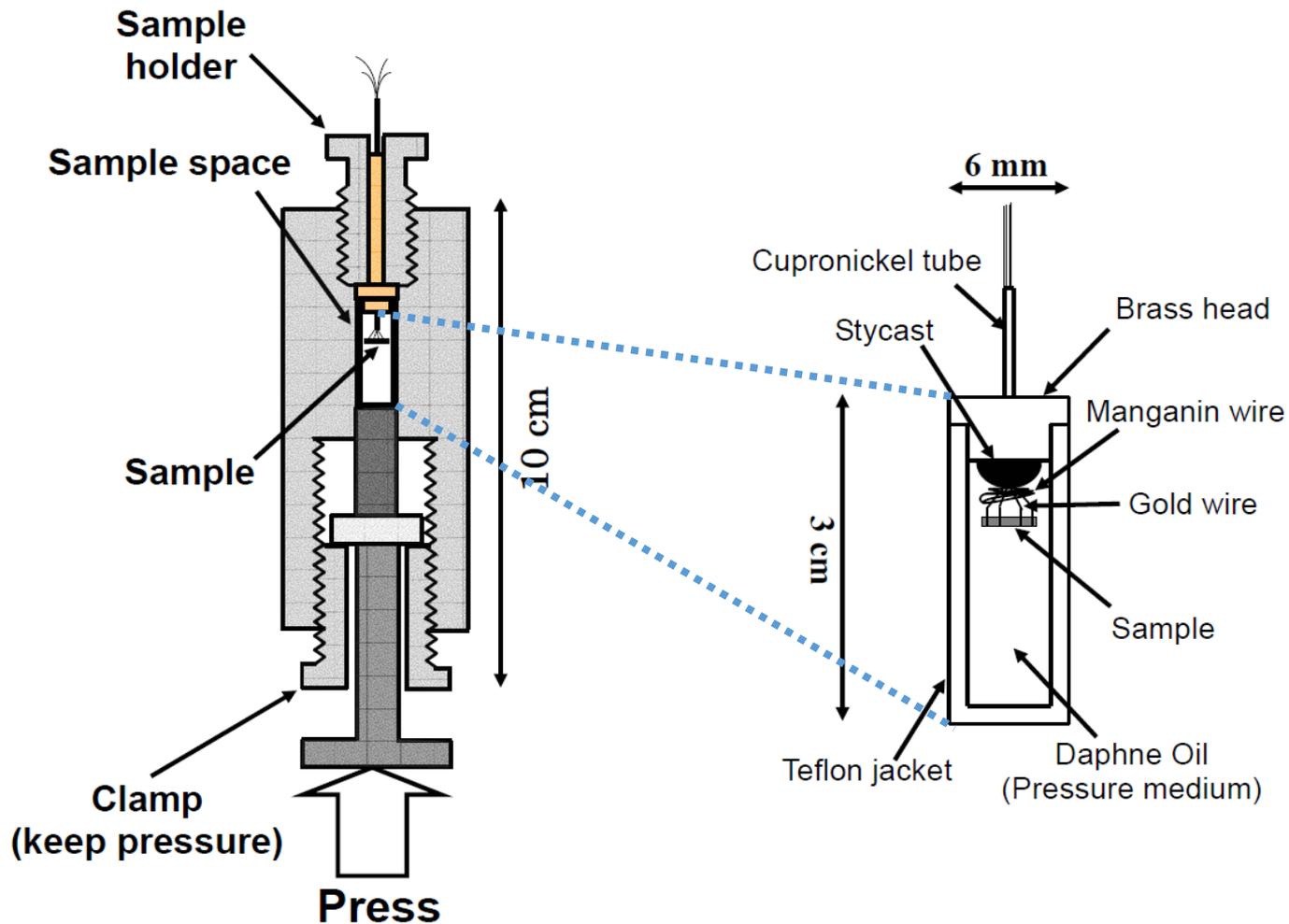
動的：パルスレーザーでの加熱による衝撃波を利用した、瞬間的な圧縮

利点：とんでもない圧力が実現できる

欠点：圧力が不均一

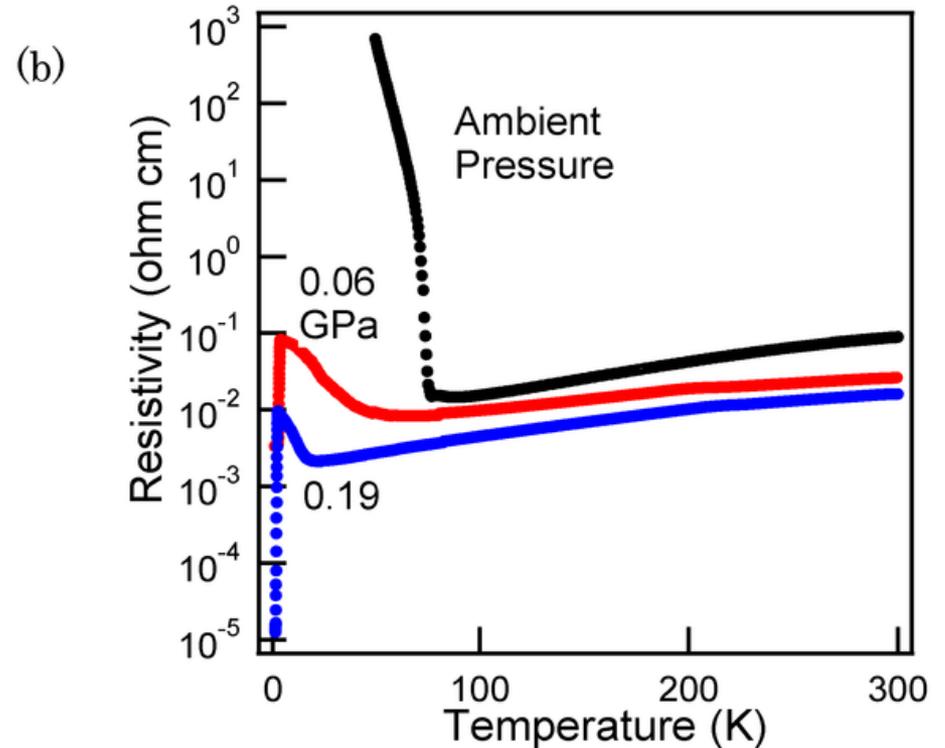
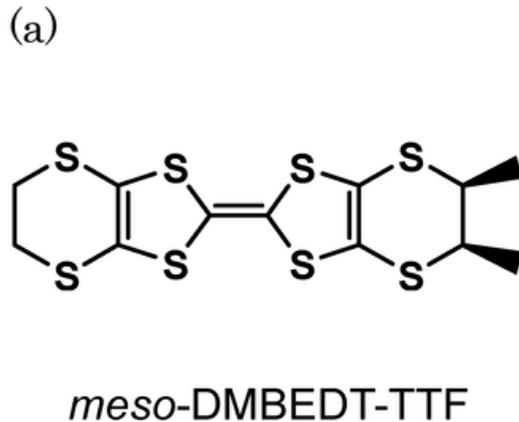
温度がぶれる（温度変化による現象か？圧力による現象か？）

高压セル（静圧，比較的低压用）の例



本体はBe-Cu合金やCu-Ni合金などの丈夫な合金
1～数 GPa（1～数万気圧）までの圧力がかかる

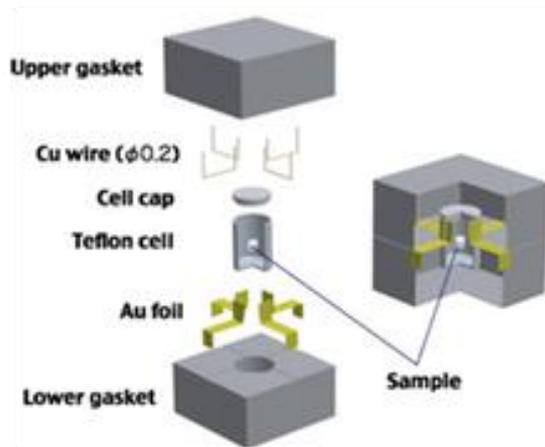
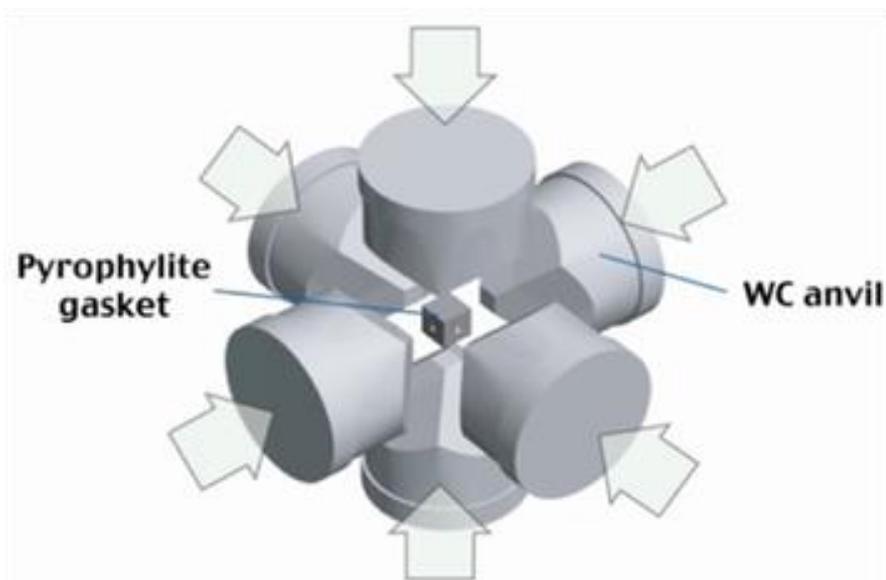
例えばこんな変化が起こる



T. Shikama et al., *Crystal*, **2**(4), 1502-1513 (2012).

低温で絶縁化する有機物でできた金属が、加圧により超伝導を示すようになる。

キュービックアンビルセル（静圧，そこそこ高压）



東大物性研 上床研究室のページより

6方向から荷重をかけることで，比較的均一に圧縮して高压をかけることができる。

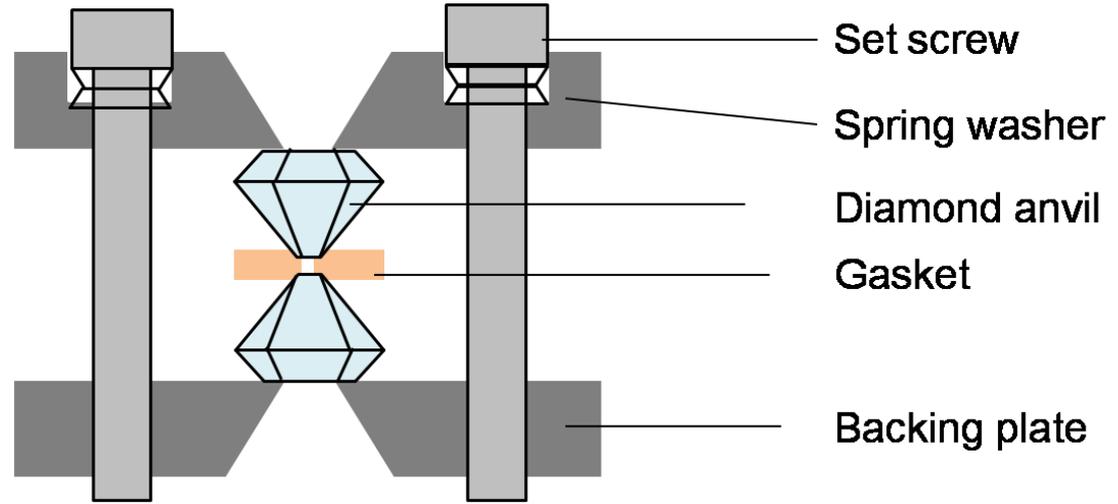
数十万～**100万**気圧程度までかけられる。

ものによっては**2000 K**まで加熱でき，特に地下深くのマントルなどの組成や物性の推定に利用される。

ダイヤモンドアンビルセル (超高圧, 透明, 極小)



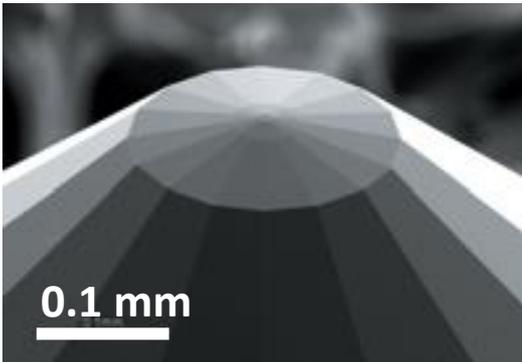
Spring-8のプレスリリースより
http://www.spring8.or.jp/ja/news_publications/press_release/2011/110425/



Side view of Merrill-Basset DAC

イリノイ大 Dlottグループのページより <http://dlottgroup.scs.uiuc.edu/node/72>

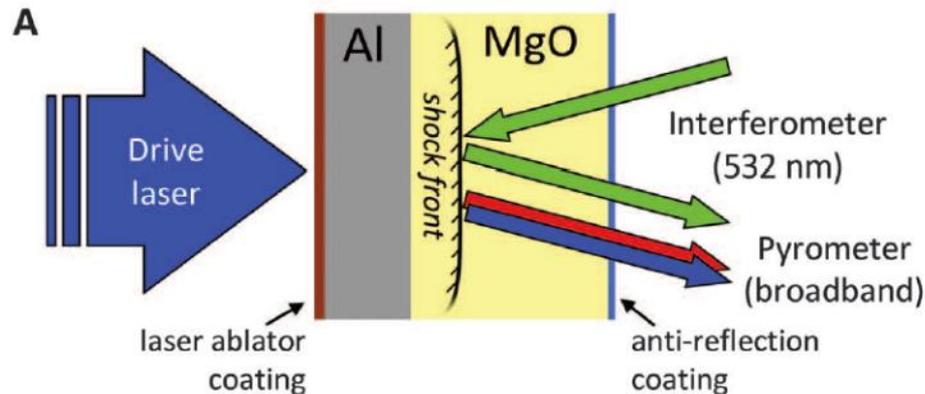
- ダイヤモンド単結晶で挟んで圧縮
- ・ 最高の静圧 (100万気圧以上)
- ・ ただし極小領域に限る
- ・ 透明なので光学測定が可能



パルスレーザーによる圧縮（一瞬だけの超圧縮）

サンプルの裏にアブレーター（レーザーで蒸発する成分）を蒸着。レーザーをあてるとアブレーターが急速に蒸発（ジェット化）、それがサンプルを急激に押すことで衝撃波が生じる。

衝撃波部分では瞬間的に超高压が発生している。



R.S. McWilliams et al., *Science*, **338**, 1330-1333 (2012).

衝撃波面からの光 → 熱輻射（温度がわかる）

衝撃波の速度 → 計算と組み合わせ密度や圧力の情報

1000万気圧を超えるような超高压が実現可能

3. 何のために超高圧実験をやるのか？

超高压実験を行う理由は、主に以下の2点

- 研究対象が超高压下の物質である
 - 地球の核（300万気圧以上，4000 °C以上）
 - マントル（100万気圧前後，1-4000 °C）
 - 他の惑星の内部
 - スーパーアース（数百万気圧，数千 °C）
 - 木星（数百万～数千万気圧，最大数万°C）
- 極端条件下では，特殊なことが起こる
 - 新しい物質相の発見
 - 新奇な現象の発現

具体的に，例えばどんな研究があるのか？

1. 地球（などの惑星）内部の物質の推定

地球の内部は，高温・高圧の条件にある．

マントルやコアはなにからできているのだろうか？

地下深くに存在すると考えられる組成の岩石に実際に超高圧・高温を印加，その構造や物性を測定することで，地中に実際にはどんなものが存在するのかが推測できるようになる．

そこから何がわかるのか？

→ マントルの粘性や弾性（地震波での地球の内部構造の推定がより精密化したり，プレートテクトニクスの理論基盤に），地磁気の起源，地球を含む惑星がどうやってできたのかの解明等．

2. 高圧の印加による特異な電子状態の発現

特殊な金属状態が実現したり，超伝導が現れたり，見たことの無い物質が作れたり（ただし，これは通常高圧下でのみ安定なので，取り出して何かに使うことは普通はできない）。

研究者というのは変わったもの，今まで見つからないもの，現在の理論では説明できないもの，が大好きなので，そういったものが見つかりやすい極限条件をよく使います。

（超高温，超高磁場，超高圧，超低温，等）

4. それではいよいよ最近の研究の紹介へ

4-1. 安定なHe化合物, Na_2He の生成

X. Dong et al., *Nature Chem.*, **9**, 440-445 (2017)

貴ガスは化合物を作りにくいことが知られている。

「できない」と言われるとなんとか突破したくなるのが研究者である。これまでに貴ガスを使った様々な化合物の構築が試みられ、特に周期表で下の方にあるXeを含む安定な化合物が数多く合成されるに至った。

しかしながら、Heを含む安定な化合物はこれまで見つかっていない。

※不安定（準安定）な化合物なら見つかったている。

今回紹介する論文の著者は、高圧下では特殊な化合物ができることに注目、Heと様々な元素の混合物に圧力をかけるとどうなるかをコンピュータで予測。NaとHeが160万気圧以上で安定な化合物である Na_2He となる事が示唆された。

とは言え計算に誤差やズレはつきもの。

本当に Na_2He が実現するのか，著者らは実際に超高压実験を行った。

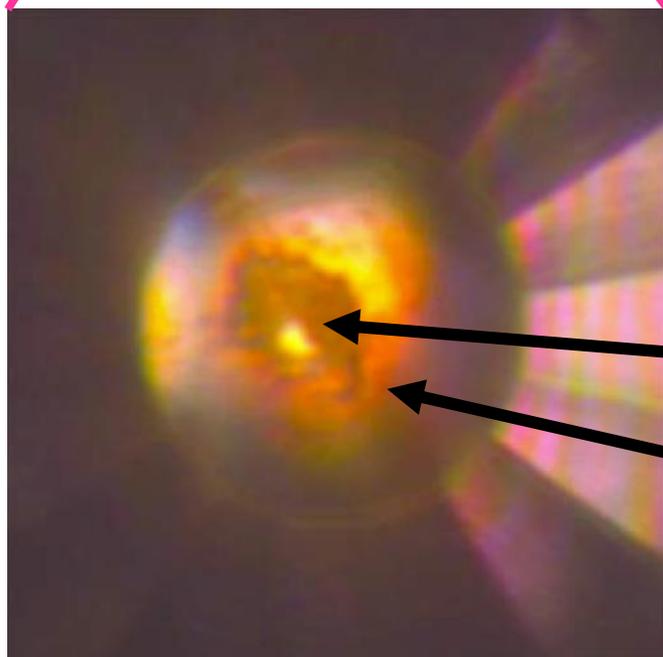
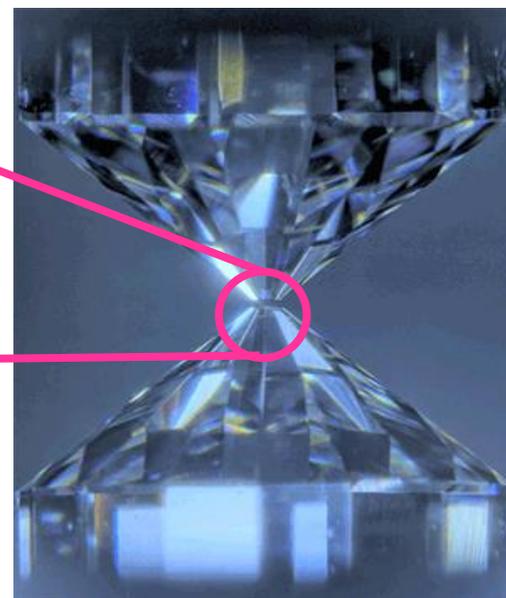
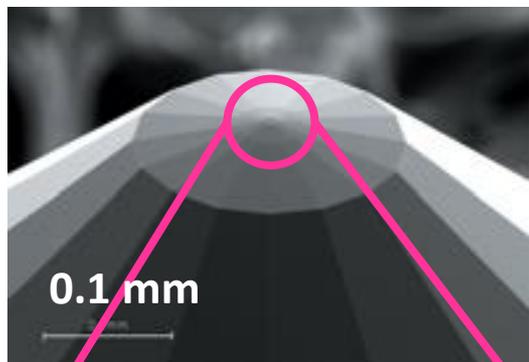
実験手法：ダイヤモンドアンビルセル（140万気圧）

透明なことを活かし，レーザーによる加熱も併用（Heは超高压下で固体となるので，レーザー加熱により融点である1500 K以上に加熱すると反応が良く進む）

できているものの確認は，放射光を用いたX線測定と，Raman分光（赤外と似た手法で，分子振動が見える）。

※Ramanは圧力の推定にも使用

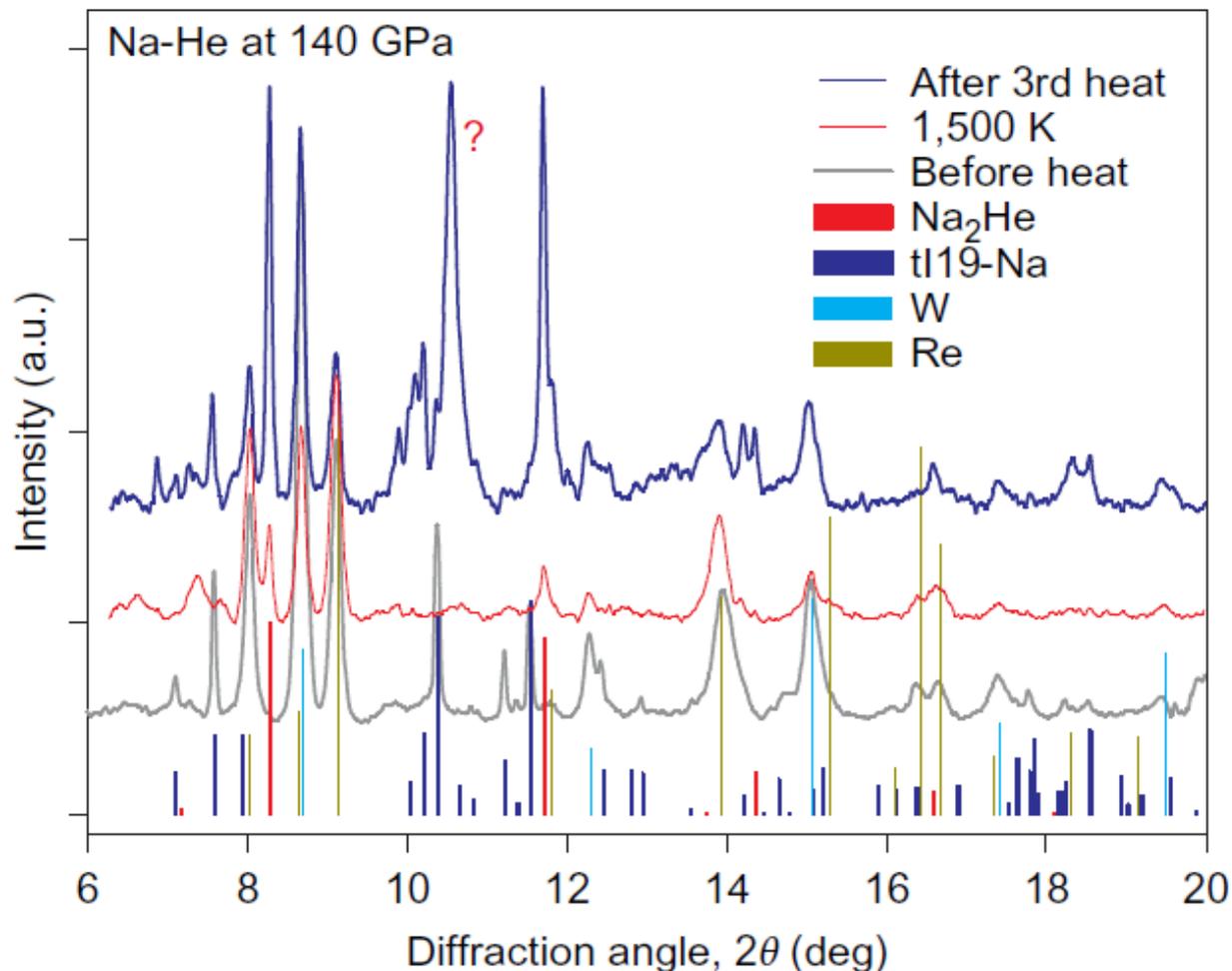
(前に図で示したこの部分に相当)



固体のNaと
新たに生成した Na_2He

レーザー加熱により
液化したHe

X線の結果は、 Na_2He 、高圧下のNa、タングステン（圧力モニタ用のマーカー）、レニウム（ガスケット由来）でほぼ説明が付く。



どんな構造の物質なのか？

通常時のNa

最外殻電子（非局在化，伝導電子）

核

内殻電子



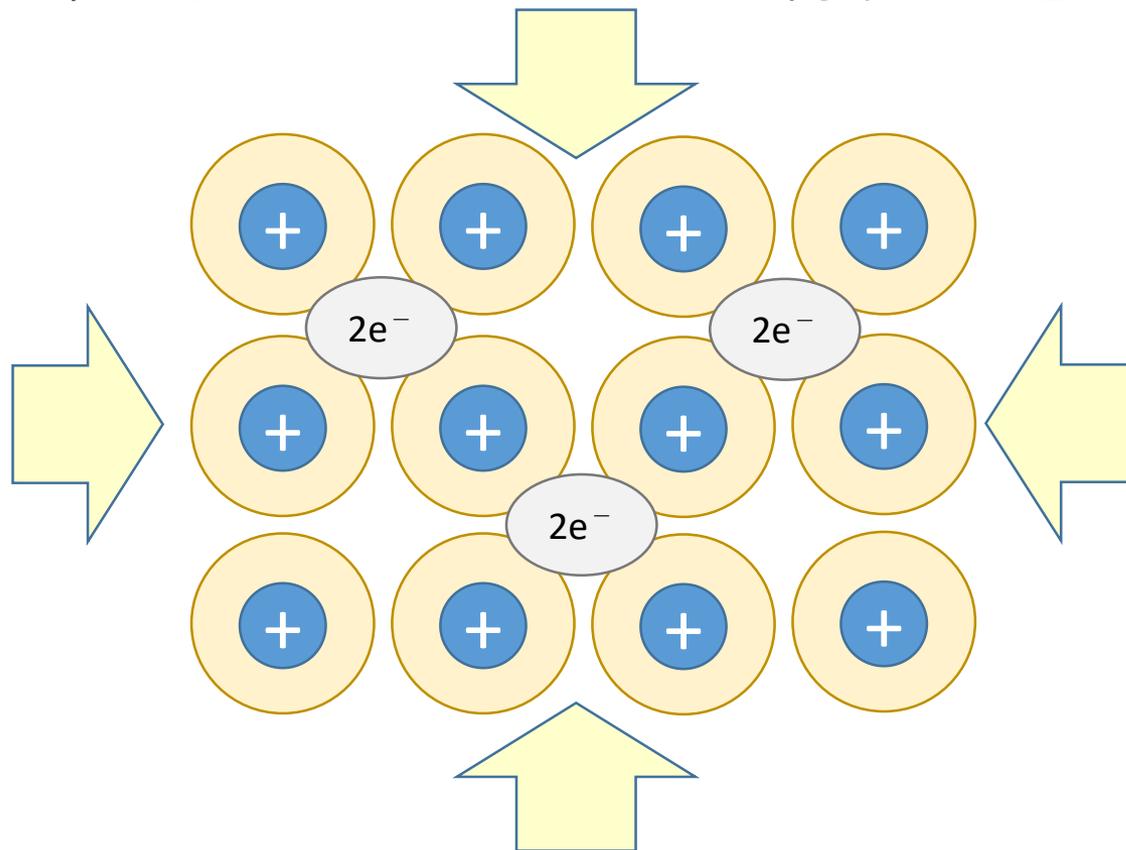
どんな構造の物質なのか？

高圧下のNaを考えると.....

内殻電子同士がぶつかりそうなくらい、圧縮

→ 価電子の居場所がない

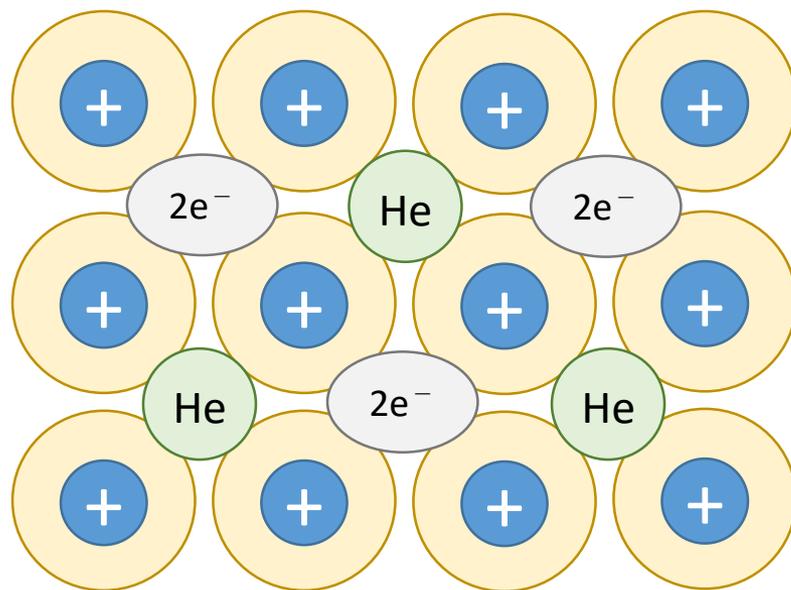
→ 価電子はNa⁺イオンの隙間に追いやられる



どんな構造の物質なのか？

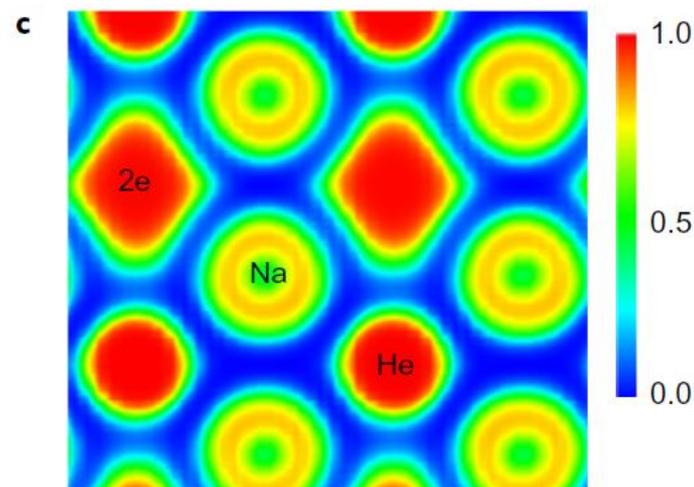
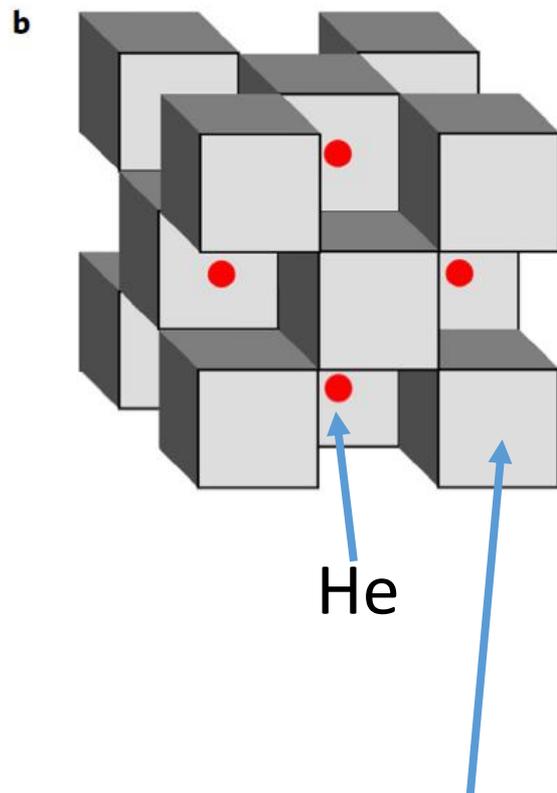
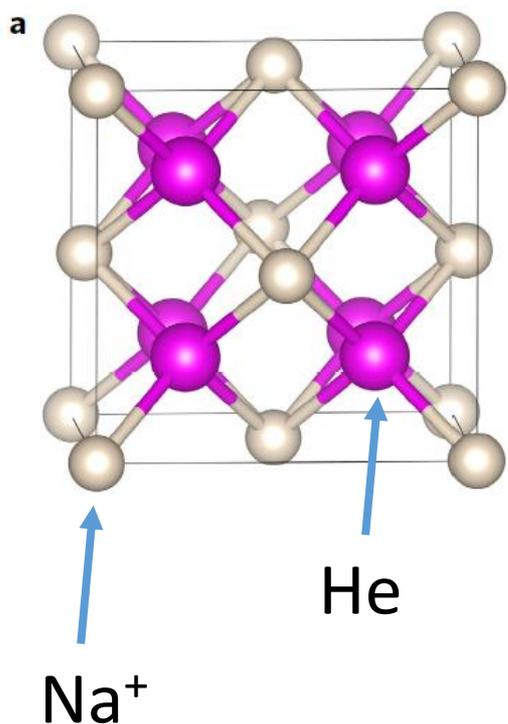
高圧下のNaを考えると.....

電子だけでは支えきれない隙間に，Heが嵌って支える



出来上がる結晶の構造

- Na^+ が立方体の頂点に
- 立方体の中は電子2個 or He (交互に配置)



計算から求まる
電子分布予測

この箱の中央部分に電子2個

超高压にすることによって，これまで見つかって
いなかったHeの安定な化合物を作る事に成功！

まあ，Heは隙間に嵌まって支えているだけ
のような気もしないではないが.....

4-2. 水素の金属化（？）

R.P. Dias and I.F. Silvera, *Science*, **355**, 715-718 (2017)

※異論あり

金属水素：物性物理学における「聖杯」

聖杯とは、最後の晩餐で使われた/またはキリスト磔刑の際にその血を受けたとされる聖遺物。

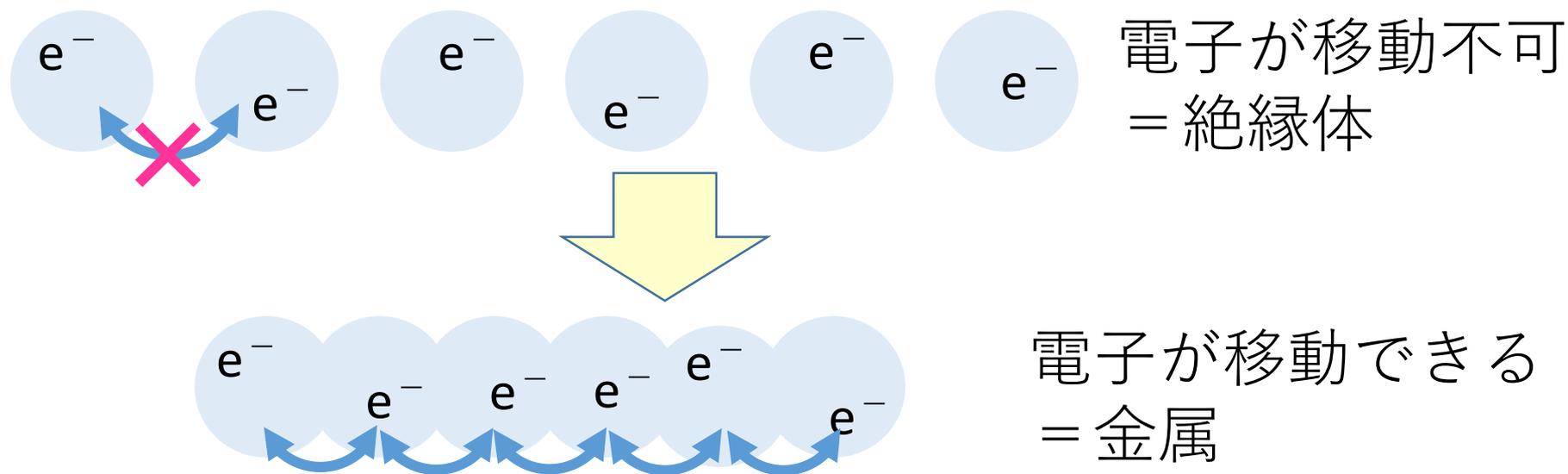
イギリスなどでは「聖杯を探索する騎士」という形式の物語は数百年前からの定番（アーサー王伝説の一部やパーシヴァルの物語など）となっている。

ここから、「皆がこぞって探すもの」や、「探し続けてもなかなか手に入らないもの」を比喩的に「聖杯」と呼ぶ。

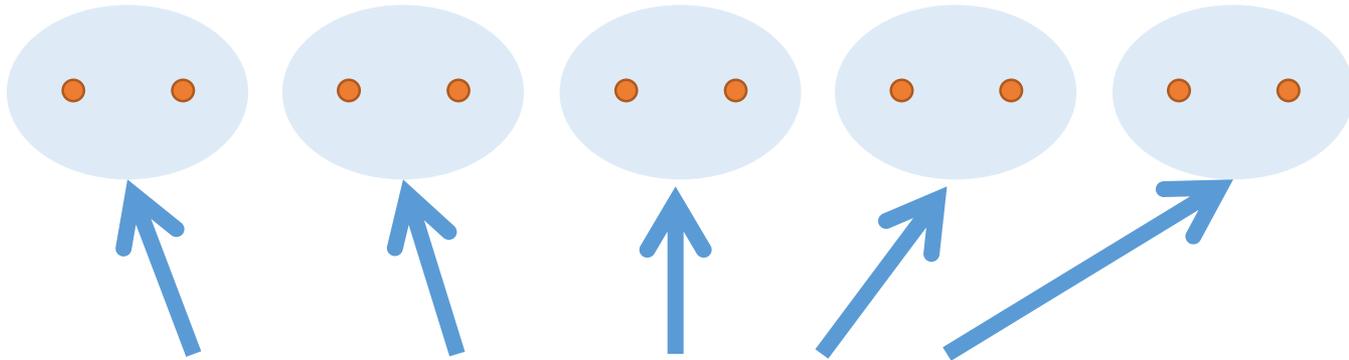
物質の性質を調べる「物性科学」という分野、中でも高圧物理の世界において、「金属水素」はまさに聖杯と呼ぶにふさわしいものである。

「金属」を説明する時，水素原子（的なもの）からスタートすることが良くある。

一列に並んだ水素原子（それぞれ1s軌道があり，そこに電子が一つずつ入っている）が近づいていくと，1s軌道同士が重なりをもつ．するとこの重なりを通して電子が移動できるようになり，電子が自由に移動する「金属」となる（実際はもっと複雑だが）．



しかし実際の水素は原子2個がペアとなり「水素分子」を作っているため、そう簡単ではなくなる。

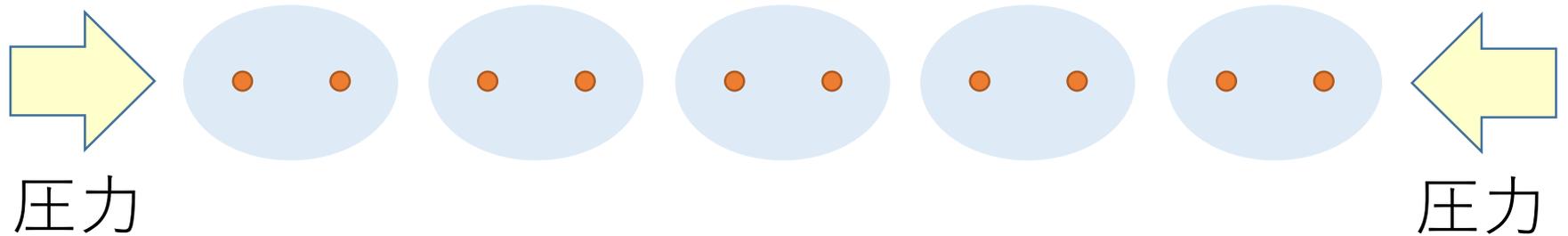


電子は水素分子 H_2 の中間付近に局在
→ 隣へは移りにくい

このため、液体や固体の水素は絶縁体である。

では、水素にどんどん圧力をかけていったらどうなる
だろうか？

既にぎっちり詰まっている分子内に比べ、隙間だらけ
の分子間の方がより圧力で縮みやすい。その結果.....



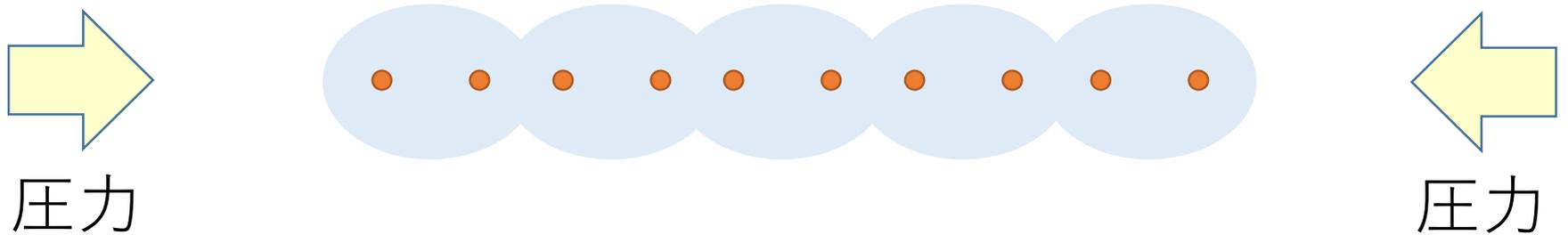
水素原子が均一に並ぶ

→ もはや「分子内」と「分子間」の区別が消滅

→ 水素が金属に！？

では、水素にどんどん圧力をかけていったらどうなる
だろうか？

既にぎっちり詰まっている分子内に比べ、隙間だらけ
の分子間の方がより圧力で縮みやすい。その結果.....



水素原子が均一に並ぶ

→ もはや「分子内」と「分子間」の区別が消滅

→ 水素が金属に！？

話としてはシンプルだが、実際の実験は難航した。最初にWigner(*)らによって提案されたのは25 GPa (25万気圧)での金属化であったが、この予測は必要な圧力を低く見積もりすぎていると判明。

(*)理論物理の大家。核物理や量子論・電子論などの分野で数多くの業績を残している

以後、無数の理論計算と実験が行われているが、

実験が予想された圧力に近づくが金属性が出ない
→ 理論が精密化され、より高圧が必要と判明

という事を繰り返している。

そんな「逃げ続けつかまらない物性物理の聖杯」，
金属水素であるが，近年，ようやくその尻尾が
捕まりはじめている。

1990年代末：圧力による黒色化（半導体化）

※ただし**210万気圧**でも非金属な事がのちに報告

1996年：パルスレーザーによる加熱

→ **140 GPa, 3000 K以上での金属化？**

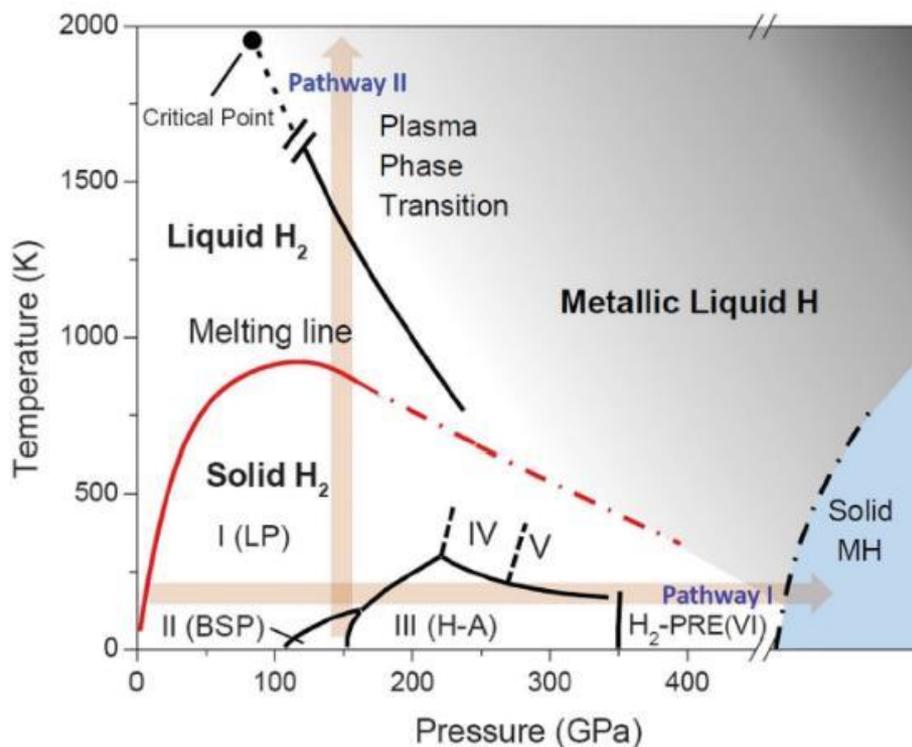
※抵抗は劇的に低下．ただし温度変化は測れず
抵抗の低い半導体の可能性もあり

2011年：200 GPa以上あたりで抵抗の劇的な低下

→ のちに，固体水素の構造転移であることが
判明（水素の分子の向きが整列する）

そして「水素の金属化について成功した」という論文が2017年に発表された。

※ただし、現時点でこの報告に関して異論も出ており、「実際に金属化しているのかどうか」については今後の追試等を待つ状況にある。



現時点でわかっている水素の相図（論文より）

今回報告された実験は今までとどこが違うのか？

→ 細かな工夫により，今までより高圧を実現
(と，著者らは主張)

超高圧の実現には，圧力でダイヤモンドアンビルセルが割れないようにしなくてははいけない。

セルはなぜ割れてしまうのか？主に以下の原因による
と考えられる。

- ・ 欠陥や歪みの存在による応力の集中
力が一点に集まり，そこから破断
- ・ 水素の侵入による脆化
高圧下でダイヤモンド内に水素原子が侵入，
化合物となり強度が低下。
- ・ レーザーによるダメージ
測定用のレーザーによりダイヤモンドが劣化

今回著者らが用いた対策

欠陥・歪みによる応力集中に対し.....

- ・質の高いダイヤモンドを選別
- ・セルの表面を鉄を用いた化学研磨で磨く
- ・歪みを除去するために真空中でアニール

高圧下での水素の侵入対策に.....

- ・できるだけ低温に保つ（高温ほど浸透しやすい）
- ・セル内部をアモルファスアルミナでコート
（アルミナによる汚染が起こらないことは確認）

レーザーでのダメージに対して.....

- ・できるだけエネルギーの低い赤外を使う
- ・レーザーではなくインコヒーレント光を使用

これにより，最大圧力495 GPa（約495万気圧）を実現
（と，著者らは言っている）

問題その2：どうやって圧力を測るのか？

極端条件下（超高圧とか，超高温とか，超低温とか，超高速とか）での実験では，そういった極端条件を作る事も難しいが，果たしてどの程度の圧力（とか温度とか時間とか）が実現できているのか？を測定する（決めてやる）事も非常に困難を伴う．

何せ誰も作ったことのない条件であるので，それを測定する手段もないし，何かで測ったとしても測定結果が正しいということを保証する方法もなかなか無いわけだ．

著者らが用いた方法1 (< 88 GPaの領域)

- ・一緒に入れてあるルビーの蛍光波長の測定
このような低圧領域でよく用いられる。一般的。

著者らが用いた方法2 (135~335 GPaの領域)

- ・水素分子の振動数赤外分光で測定し，理論と照合。
まだ水素は透明なので，分光的手段が利用可能。

著者らが用いた方法3 (> 335 GPaの領域)

- ・最大荷重時の圧力を，レーザーを用いたRaman分光でダイヤモンドのC-C結合の振動を測定。それ以下の圧力は，「まあかけてる荷重に比例するだろ」ということで近似（レーザーでのダメージを最小限にするため）。

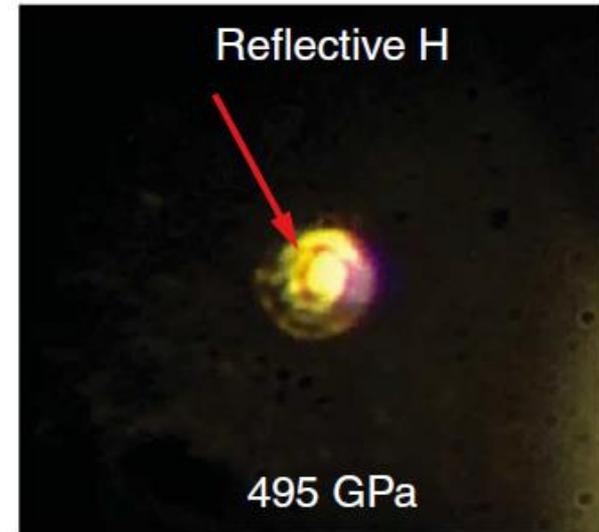
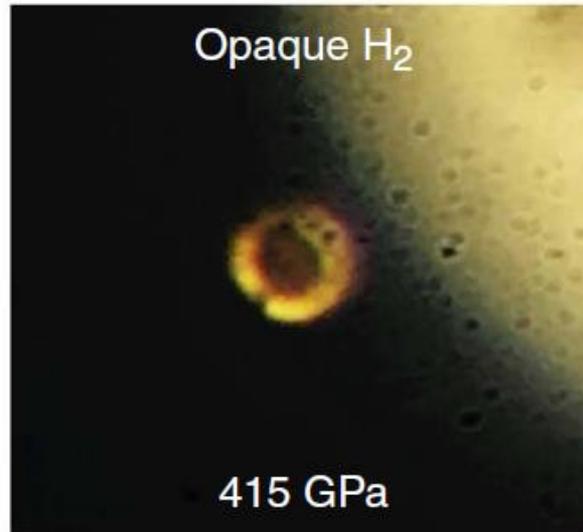
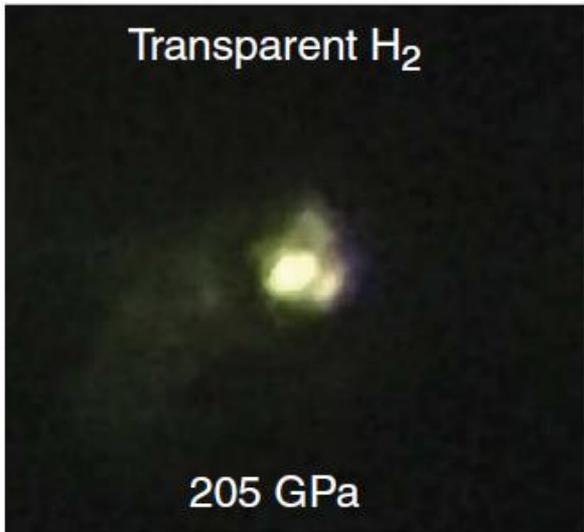
実験結果

反射の測定 (@ ca. 5 K)

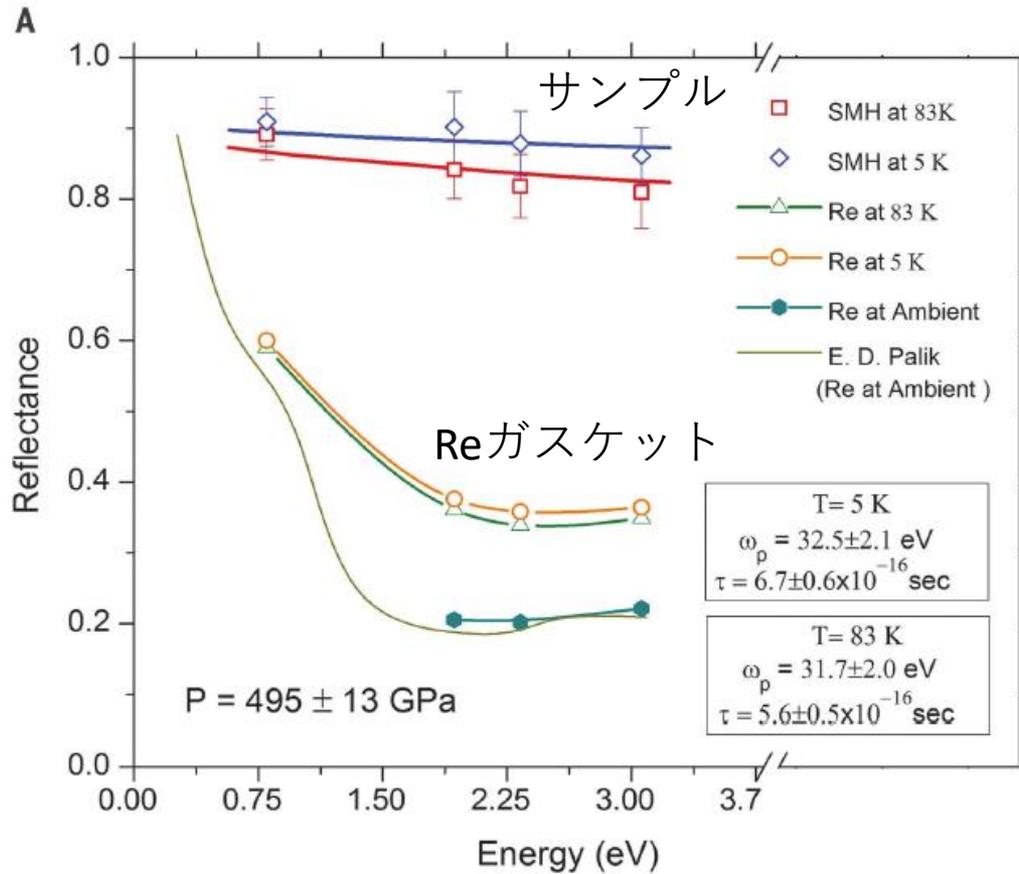
335 GPa以下：透明な水素（通常の水素）

335 GPa以上：次第に黒く濁ってくる（半導体へ）

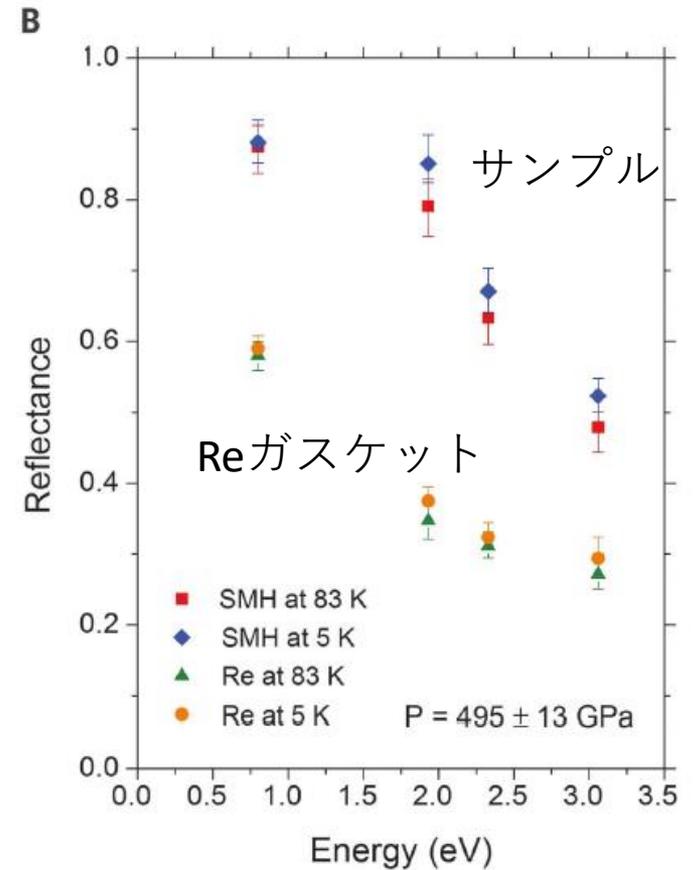
495 GPa：金属光沢を放つ（金属化？）



反射の測定 → たった4波長の測定から、
強引にキャリア数を見積もる



※ダイヤモンドによる吸収を補正

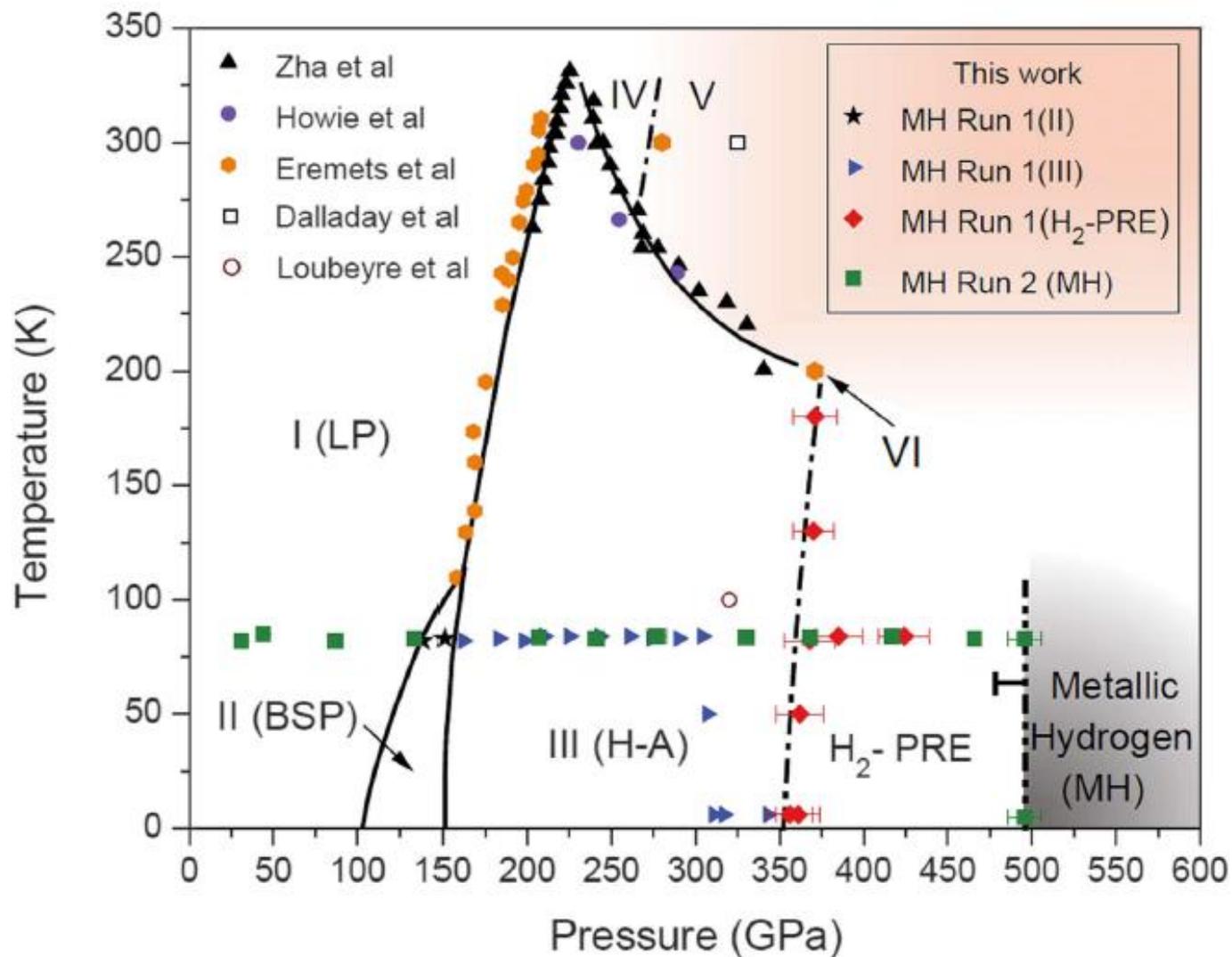


※補正無し

伝導電子密度： $\sim 7.7 \times 10^{23} / \text{cm}^3$

これは水素1原子あたりほぼ1電子 → 水素の金属化？

過去の実験と合わせた水素の相図



ただし，この論文の結果に関しては，電気伝導そのものを測っていないという点や，反射はダイヤモンドのコーティングに使ったアルミナが金属化しているためではないか？などの指摘もあり，本当に金属化に成功したのかどうかはまだ議論が続いている。

水素の金属化は、単なる「極限への挑戦」以外にも色々面白い話が絡んでくる。

- ・木星型惑星（ガスジャイアント）の核
巨大ガス惑星の核では、高重力による圧縮により金属水素が実現していると言われている。
この金属水素が、木星の強力な磁場を作るもととなっていると考えられており、木星型の惑星の形成やその化学組成の進化に大きな役割を果たしていると推定されている。
そのため、惑星科学の分野では金属水素の物性というのは重要な課題である。

- 高温超伝導

古典的な超伝導（BCS理論による超伝導）では、物質中の格子振動と電子が結びつくことにより超伝導が発生する。

このため、振動数が高い＝軽い原子でできている物質ほど超伝導転移温度が高く、また電子と格子振動との相互作用が強いほど転移温度が高くなる。金属水素は、非常に軽い原子が電子と非常に強く相互作用する系であるため、超伝導転移温度が相当高い事が期待される。

（やや疑わしい点もあるが）計算によっては室温を大きく超える超伝導が実現できる可能性もある。（木星の核で超伝導が起こっている可能性も）

- 準安定な固体として、常圧下に取り出せる？

これは個人的にはかなり眉唾な話だと思うが、一部の計算では固体の金属水素をそのまま常圧の大気中に取り出せる、と示唆されている。

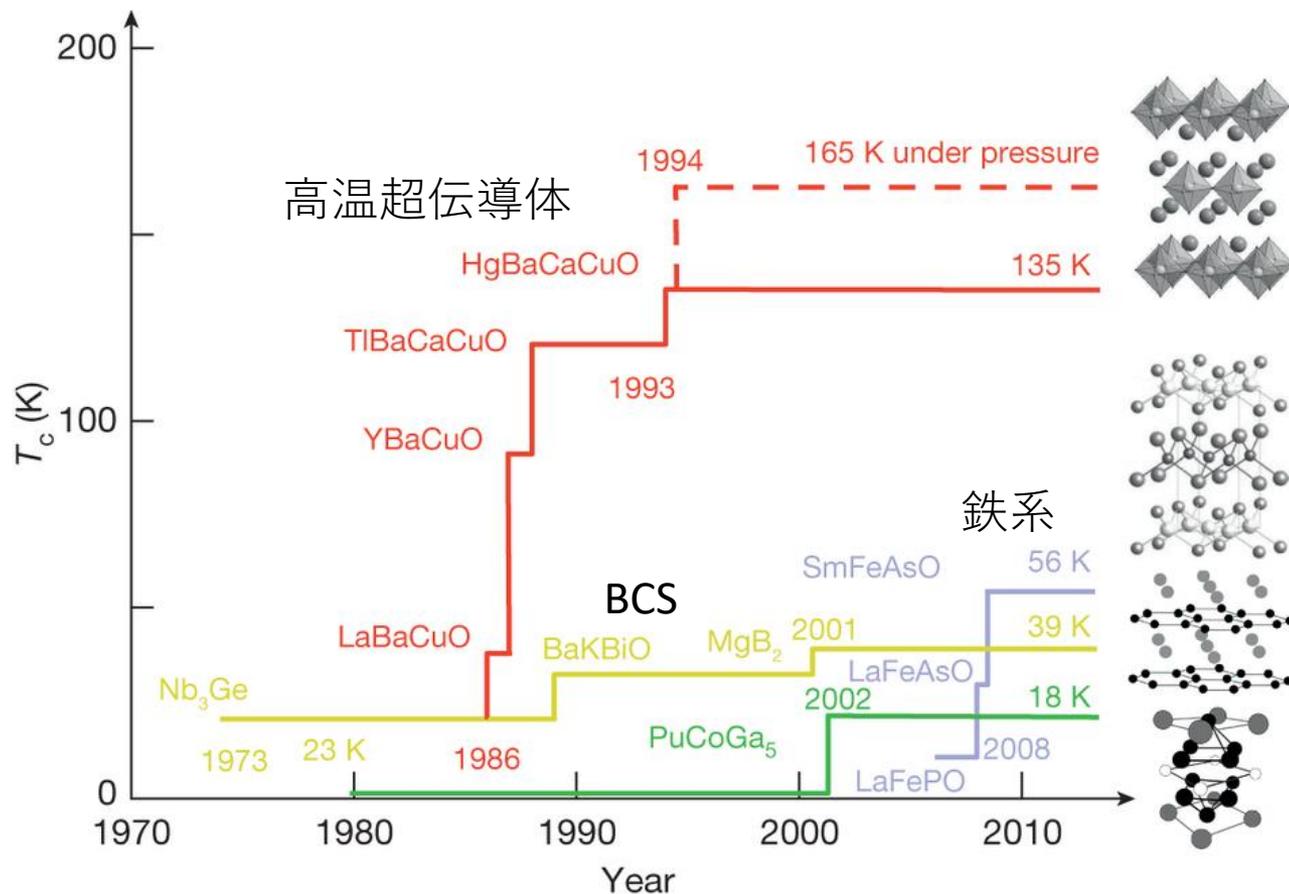
エネルギー的には当然通常の水素の方が低くなるのだが、固体の金属水素からバラバラなガスへと解離する際の活性化エネルギーがかなり高く、そのため一度金属水素を作ると安定に外に取り出せるのだ、と主張する人もいる。

もしこれが可能なら、常圧下で利用可能な超高密度の水素燃料としての利用（各種動力源や効率的なロケット燃料）であるとか、室温超伝導の材料になると期待する人もいる。

（無理な気がするのだが.....）

4-3. 現時点で最高の転移温度をもつ超伝導体 A.P. Drozdov et al., *Nature*, **525**, 73-76 (2015)

抵抗なく電流を流せる超伝導体は、さまざまな応用が行われている & 今後期待されている材料である。
 しかしながら超伝導となる温度（超伝導転移温度）は低く、かなり低温にしないと超伝導は発現しない。



高い転移温度をもついわゆる「高温超伝導体」は、銅酸化物の2次元平面を基本構造とした物質で比較的高い転移温度を示すが、その超伝導発現機構の詳細はわかっておらず、どうすれば転移温度を上げられるかも定かではない。

その結果、1994年に $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_8$ が加圧下で165 K (−108 °C) で超伝導転移を示したのを最後に、転移温度の上昇は頭打ちとなっていた。

一方、理論的に良く解明されているBCS系では、軽い元素を入れ格子振動を高波数化すると高い超伝導転移温度が実現できると予想されているが、軽元素の極限である水素は超伝導どころか金属化もなかなか実現しない状況にある。

そんななか、水素そのものではなく、「水素を多く含む化合物」に高圧を印加し伝導性を持たせれば、かなり高い転移温度が実現できるのではないかと、という研究が進められていた。

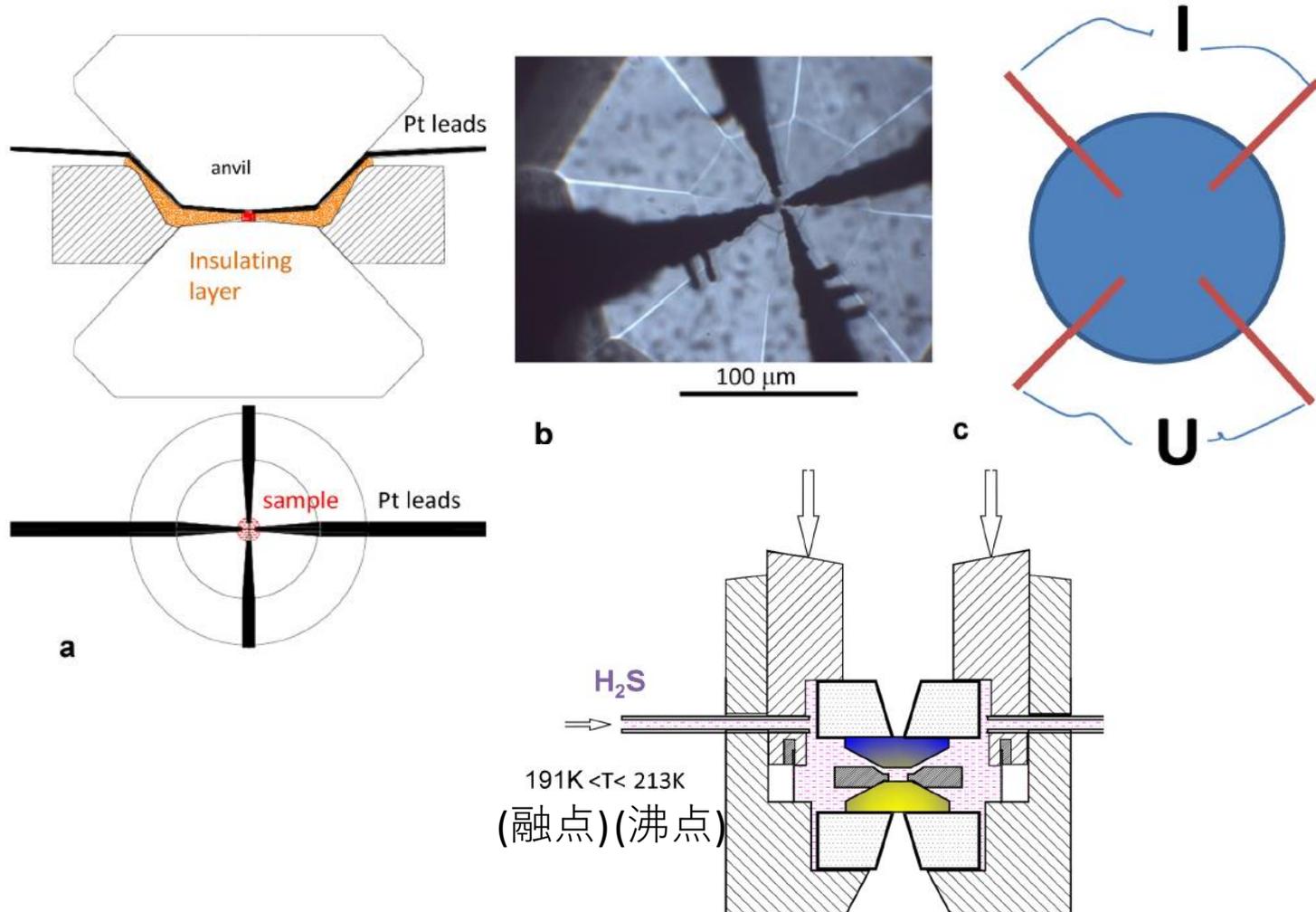
※ただし、この論文が出るまでそれらの転移温度はわずか17 K (−256 °C) にとどまっていた

そんな、「水素を含む分子の高圧下での超伝導化」を目指し、この論文の著者らが今回目を付けたのが H_2S である。

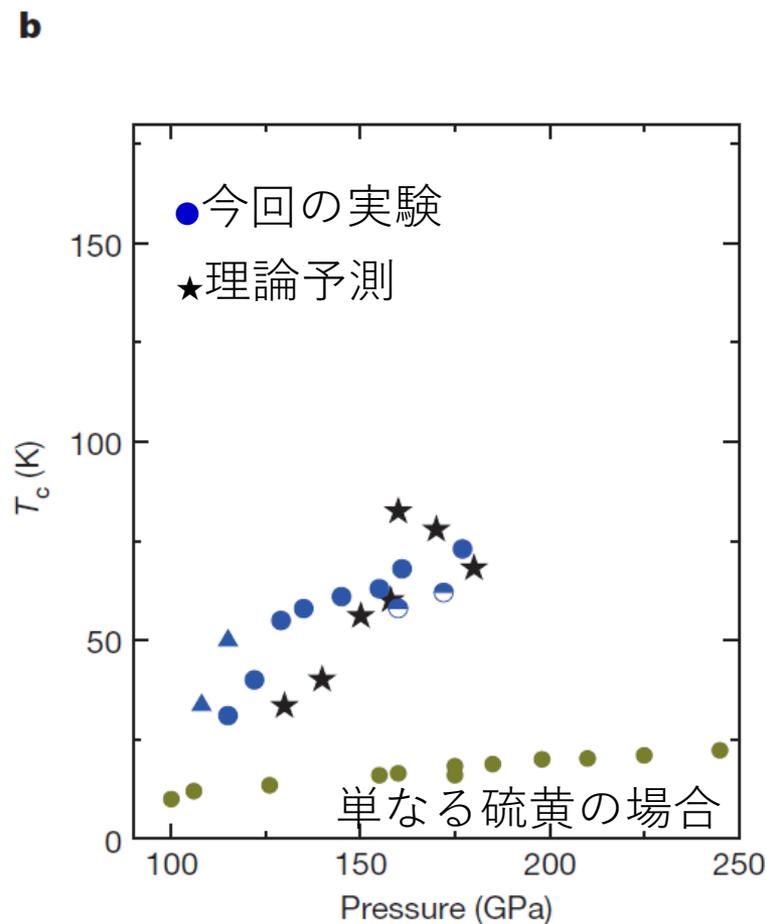
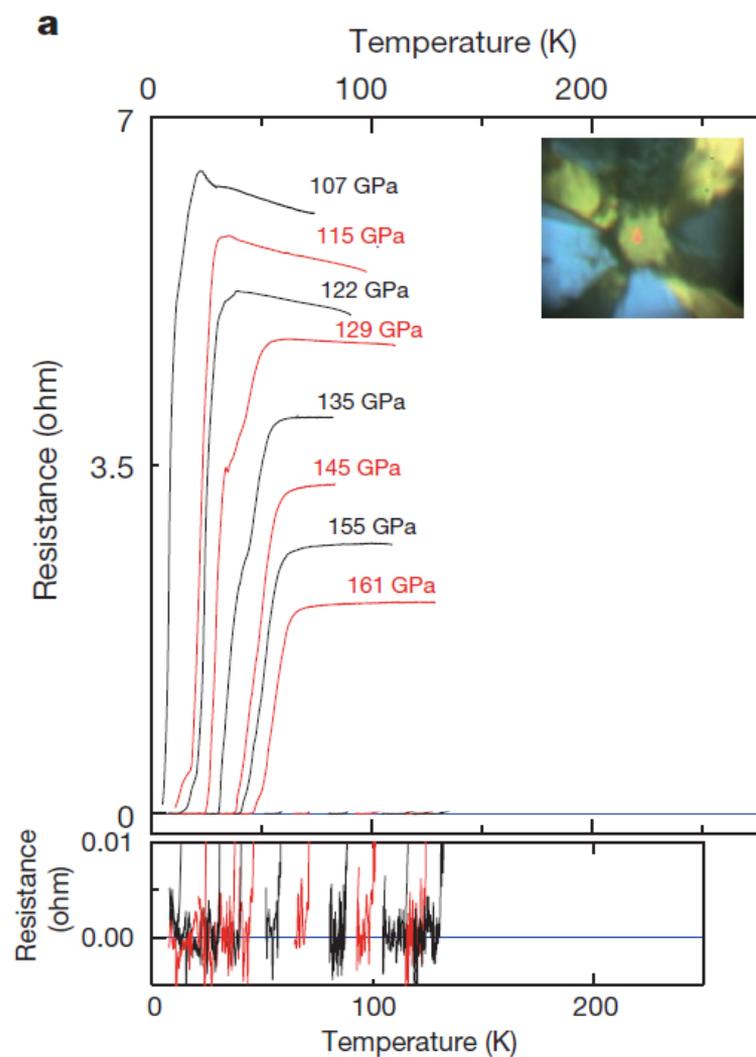
H_2S は毒性があるものの発生は容易で格安、ちょっと温度を下げると簡単に液化が可能、しかも理論的には100万気圧ぐらいかけると80 K（193 K、液体窒素温度よりも高温）で超伝導になると予測されているなど、実験にはもってこいの性質をもっている。

ということで早速実験結果を見ていこう。

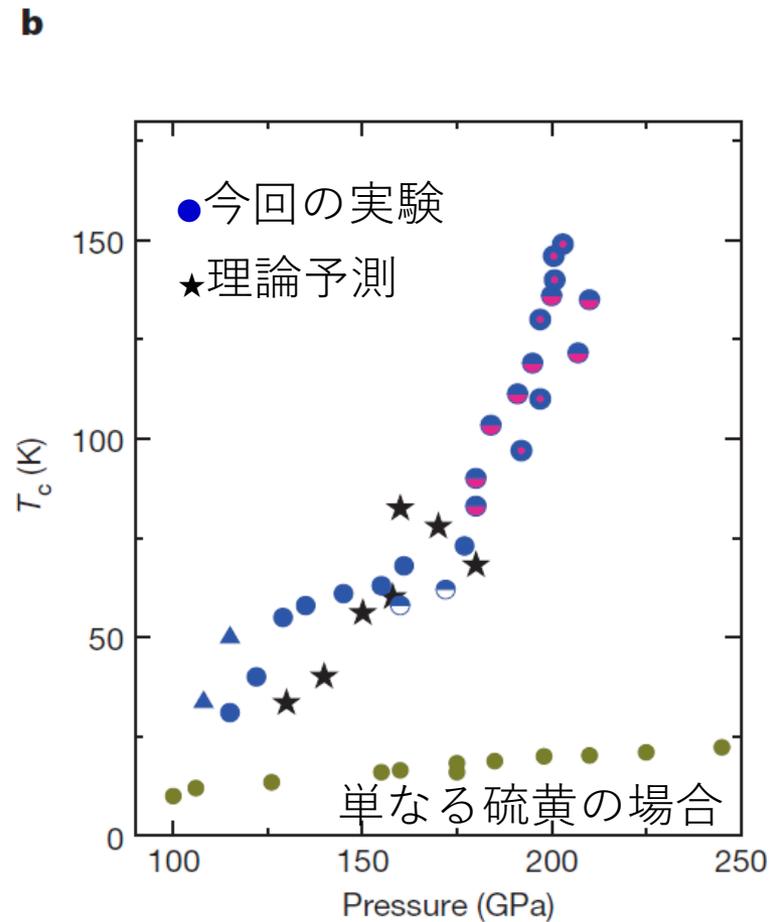
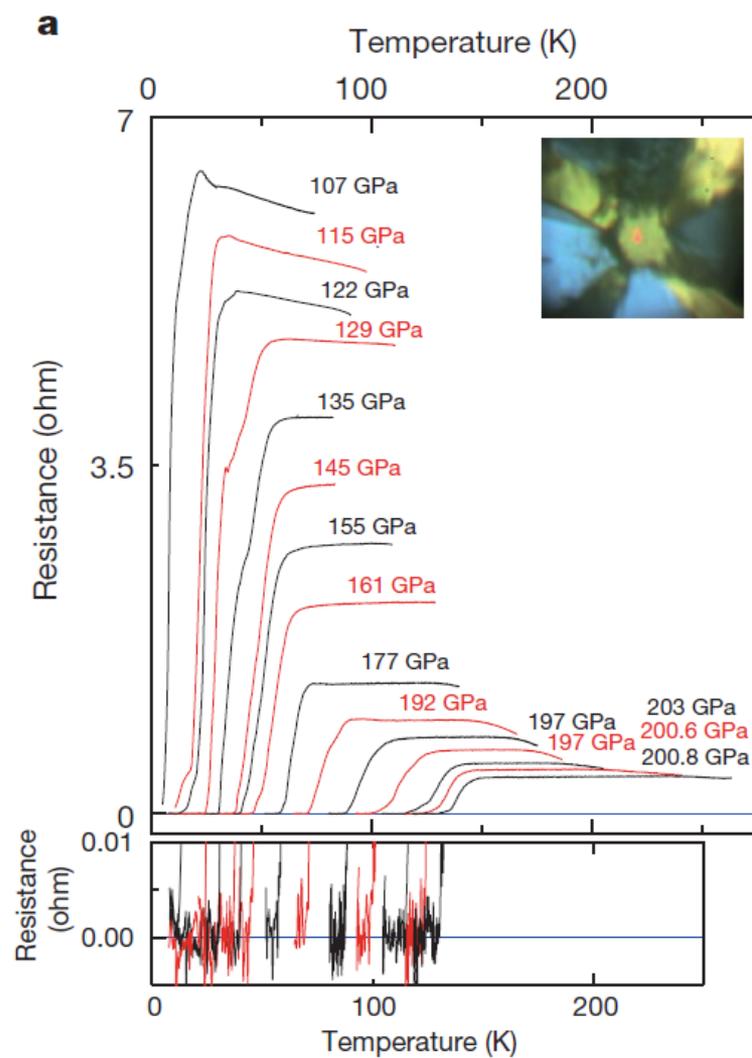
実験では，低温で液化した H_2S を充填， 4本のPtの線を入れてそれを使って伝導度を測定



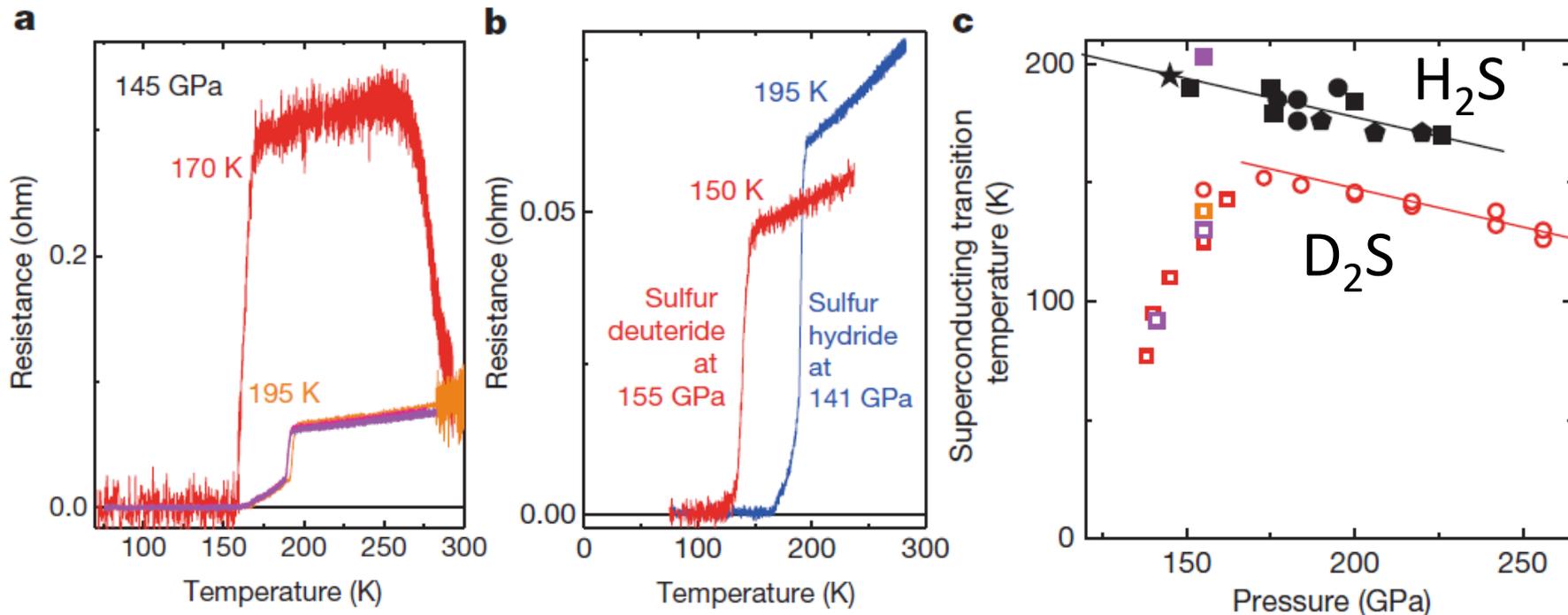
確かに理論予測通りに比較的高い超伝導転移が出たと、思いきや.....



高压域で超伝導転移温度が急増 → 違う相の出現？



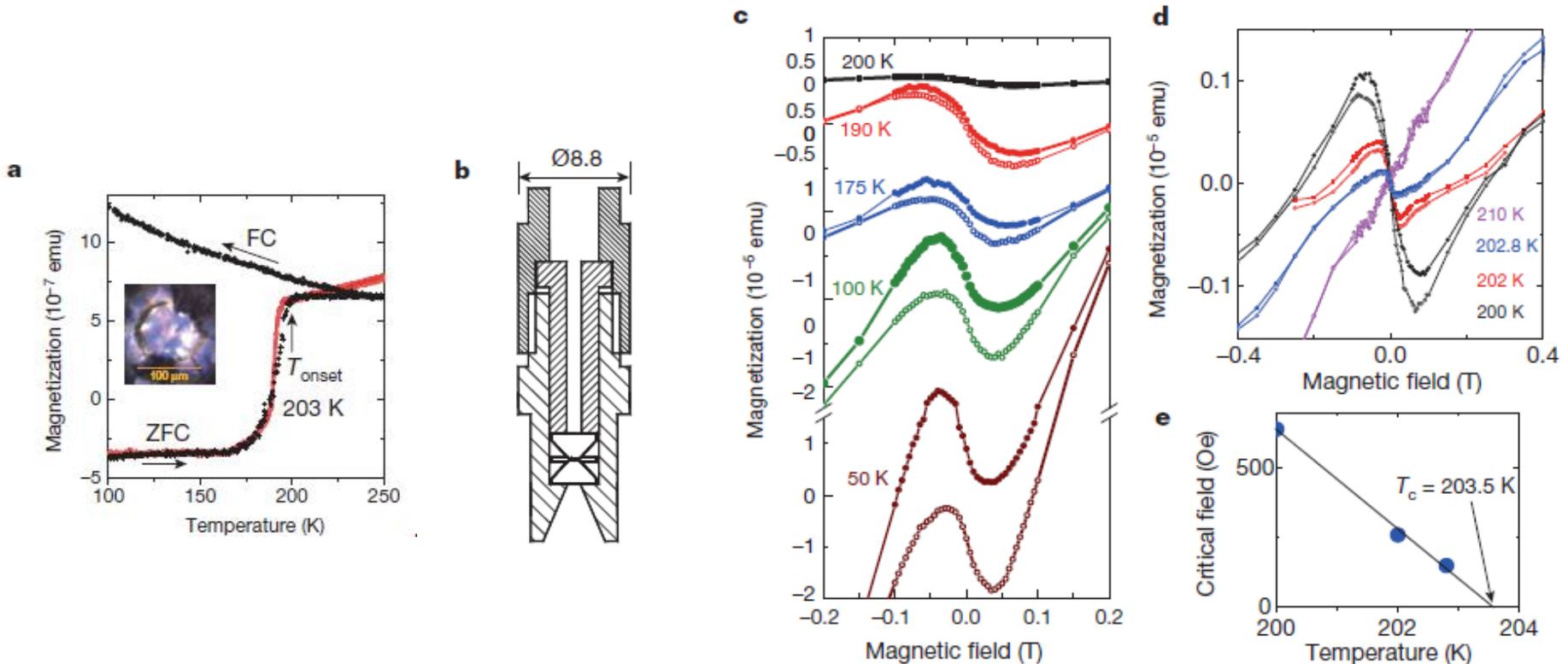
ついに、既存の物質の転移温度記録を超えるような超伝導転移温度が高压下で実現



重水素化体で転移温度の大幅な低下

→ 水素が絡んだ超伝導である事はほぼ確実
(硫黄による超伝導ではない)

抵抗の測定は実験上のミスが入りやすく，しかもゼロ抵抗をきっちりゼロだと示すのは困難（単に非常に低い抵抗と区別できない） → 磁気測定で超伝導を確認
 ※超伝導になると完全反磁性を示し，大きな負の磁化が観測される．さらに，強磁場で超伝導が壊れる．



確かに超伝導． 転移温度 = 203 K（ドライアイス温度以上）

なぜ理論予測を超える超伝導転移が出たのか？

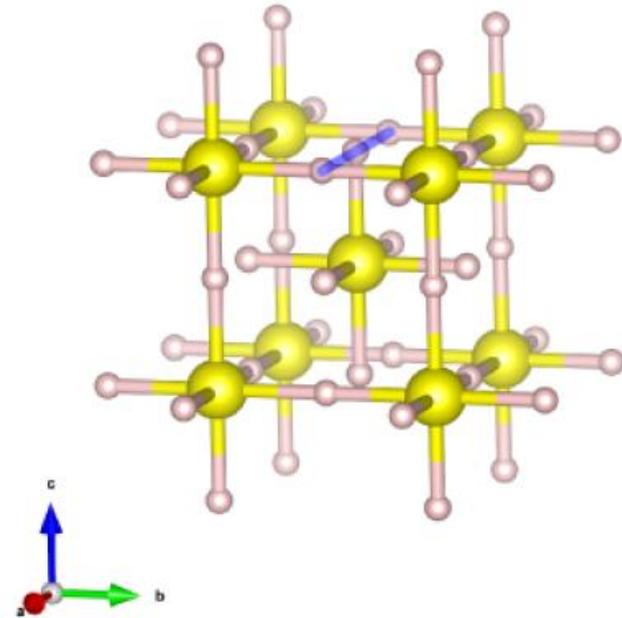
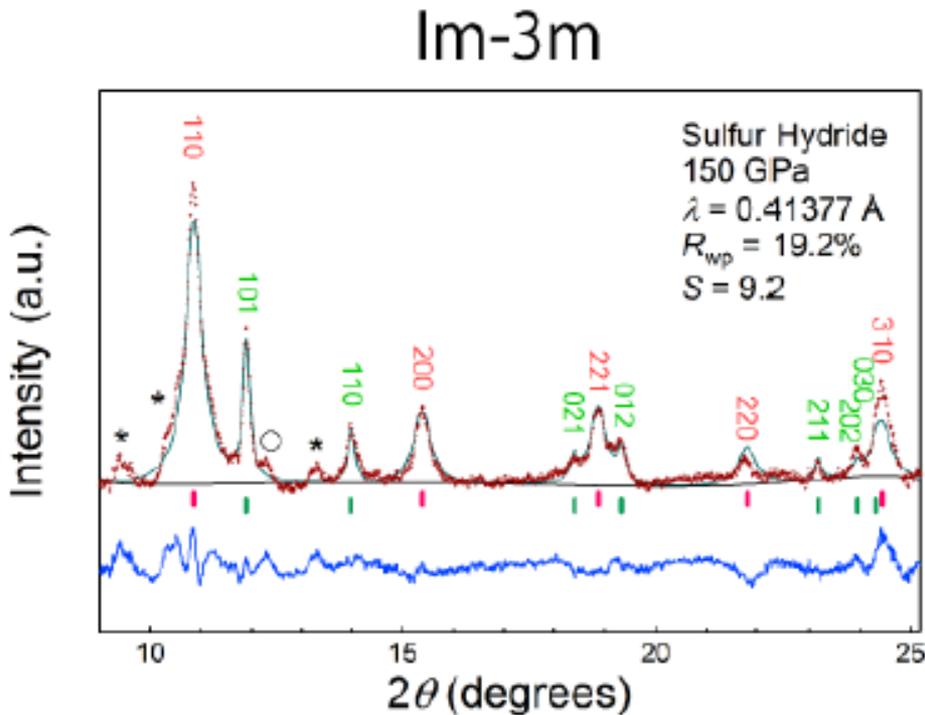
実験中の発見：高圧をかけたまま温度を一度上げると、冷やした時の抵抗が低下する。

→ 何らかの構造転移？

※構造が変わるにはエネルギーが要るので、低温では進行しにくい

著者らが過去の文献を調べたところ、高圧下では H_2S が分解して H_3S （と、余った S ）に分解する、という理論計算を発見。これが非常に高い超伝導転移温度を示しているのではと推測している。

なお、この「高圧下での H_3S 相」(と、分解により出てくるはずの単体の硫黄の存在)は、その後に行われた阪大/Max Planck研究所/Spring-8の共同研究により確認された。



M. Einaga et al., *Nature Phys.*, **12**, 835-838 (2016)より