

科学研究費助成事業（特別推進研究）公表用資料  
〔平成29年度研究進捗評価用〕

平成26年度採択分

平成29年5月29日現在

研究課題名（和文） **超高圧力下の新物質科学：  
メガバールケミストリーの開拓**  
研究課題名（英文） **Material Sciences at Very High Pressure:  
Frontier of Mbar Chemistry**

課題番号：26000006

研究代表者

**清水 克哉** (SHIMIZU KATSUYA)

大阪大学・大学院基礎工学研究科附属極限科学センター・教授



研究の概要：「メガバール」=1 Mbar は、100 万気圧を表す圧力の単位である。本研究は、メガバールを超えるような高い圧力領域における物質科学を新たに展開させる。それにより、これまで為し得なかった新物質の創造に挑戦する。100 万気圧級の圧力は、単純に原子間距離を縮めるだけではなく、物質機能をデザインする「超高圧化学」=メガバールケミストリーの領域である。研究代表者がこれまでに発展させてきた高圧力下の物性研究をさらに強化して、メガバールの世界に隠されている新現象や新物質を具現化し、もって革新的な材料開発につながる新しい固体物理の構築を目指す。

研究分野：物性

キーワード：高圧力、超伝導体、金属物性、磁性

### 1. 研究開始当初の背景

#### (1) 金属水素の探索

金属水素は4メガバールの超高圧状態では金属となり室温超伝導を示すと考えられている。金属水素の実現は長年の物理研究者の夢であるが、実験的には以下のように未だ達成されていない。約25年前に米国のグループが150万気圧で黒色化を報告したが、直後に否定する報告があった。約15年前に別の米国およびフランスのグループが300万気圧までは透明と報告、約5年前にはドイツのグループ（本研究の研究協力者）が半導体化を発見し、同様な現象を英国のグループが報告した。このように海外では大型資金が投入され、金属水素実現に向けて多くの研究者がしのぎを削っている。

#### (2) 元素の超伝導研究

研究代表者は、従来にない極低温・超高圧という複合極限環境生成の可能性に着目し、独自の技術開発をもって表題の研究を進めている。国内外でこのような系統的開発研究は行われておらず、研究を先導している。さらに研究対象を強相関電子系における量子臨界現象および近傍の圧力誘起超伝導、酸化物超伝導体の圧力効果、磁性/価数ゆらぎによる超伝導など、多様な物性の本質解明に代表者は大きく貢献してきた。

いまや高圧力下の物性研究は、その対象を新現象や新物質の創成に利用される時期にな

ったと考える。金属水素に代表される、メガバールの圧力域へ研究範囲を拡張することが必要となっている。

### 2. 研究の目的

メガバールケミストリーにより、新しい状態と現象を生み出し、物質科学および材料開発における新たな手法を構築する。本研究では超高圧力による顕著な効果が期待できるシンプルなシステムと機能性物質に焦点をあて、必要な技術開発とあわせて以下の3項目を目的として整理した。

(A) 水素をはじめとしたシンプルなシステムの超高圧物性、(B) 超高圧合成による機能性物質のフロンティア、(C) 革新的な高圧力実験技術および理論計算手法の開拓。

### 3. 研究の方法

(A) 水素は、4メガバールの超高圧状態では金属となり室温超伝導を示すと考えられている。水素をこれまで達成されていない4メガバール以上に圧縮し、超伝導相の有無、分子構造の情報など元素の究極構造に迫ることを目指す。また軽いハロゲン元素および水素を分子状または原子状に内包する金属水素化物には、金属水素に似た電子状態を生成でき、高温超伝導の可能性がある。これら軽元素および水素関連物質の超高圧物性および超伝導性を明らかにする。

(B) 熱電材料、マルチフェロイクス材料、高磁気抵抗素子、炭素系ナノ構造体、水素貯蔵物質などの材料は、環境調和をめざした高性能化が求められている。これまでメガバールで研究されたことがないこれらの材料物性を明らかにする。さらに超高压を用いた合成または化学反応にも注目し、新しい物質機能の開発をめざす。

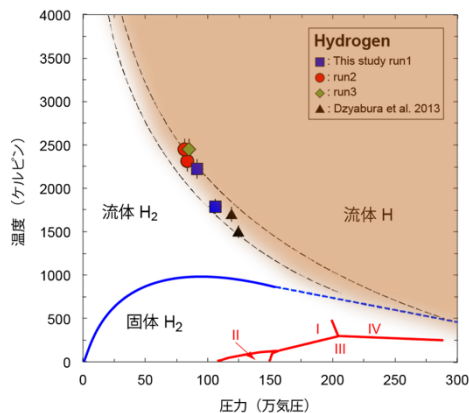
(C) 高压実験に用いられるダイヤモンドアンビルセルの発生限界とされる4メガバールを超える技術開発を行う。同時にサブミクロンサイズの微細な領域の精密な構造解析と物性測定を広い温度圧力の範囲で同時に実現させ、超高压力下物性測定プラットフォームを確立させる。また、第一原理電子状態計算を用いたコンピュータ・シミュレーションを駆使して、超高压下における物質の結晶構造・物性の予測や解析を行う。上記の(A)、(B)に対して、計算手法を必要であれば開発したうえで、圧力誘起相転移、安定構造圧力誘起超伝導転移等の物性に対して精密理論計算を行う。

#### 4. これまでの成果

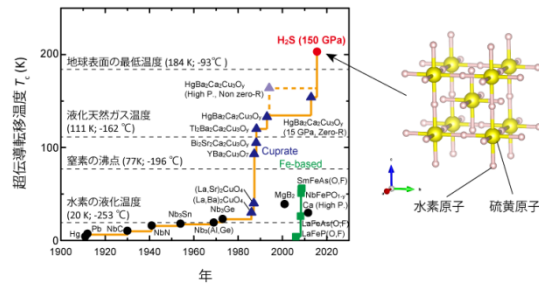
##### (1) 液体水素の金属相の検出

メガバール下の水素をレーザー加熱しその効率測定から、高温高压下における金属境界の探索を行った。これにより下図のとおり流体金属への相転移を検出した。さらに、電極を導入することで、より直接的に、絶縁的な流体水素から流体金属水素への相転移を観測することにも成功し、金属化と思われる電気抵抗の急激な減少を観測した。

(2) 硫化水素を出発物質とした超伝導研究 SPring-8 の放射光 X 線により、200K を超える高温超伝導を示す結晶構造を世界に先駆けて実験的に明らかにした。この結晶構造は、硫黄が体心立方構造を形成した  $H_3S$  であり、従来の銅酸化物・鉄系超伝導体などにみられる二次元的な構造でなく、三次元的な構造を



水素の高温高压相図：オレンジの領域が金属流体相を示す。赤線は固体の相境界、青線は融解曲線。  
●●●が実験点。▲は他のグループの報告。



超伝導転移温度の歴史推移と本研究で明らかにした硫化水素の高温超伝導相の結晶構造。

もつことがわかった。金属化した水素が高い超伝導転移温度に寄与していることを強く示唆する結果となった。

#### 5. 今後の計画

- (1) 4メガバールの超高压の発生とその下での電気抵抗測定を達成する。
- (2) 上記の技術を固体水素の超高压圧縮に応用し、金属化と超伝導性を検証する。
- (3) 硫化水素およびその関連水素化物の超伝導性を実験的に探索し、室温超伝導体実現の可能性を追求する。
- (4) 貴金属、ハロゲン、アルカリ金属を中心に単体元素の超伝導探索を行う。それにより、元素の超伝導性を総括し元素超伝導データベースを完成させる。
- (5) 熱電対の高压下物性を中心に、高压力下の熱電特性を明らかにする。
- (6) 炭素（特にグラファイトを出発物質とした）圧力誘起の機能性発現を追求する。

目標の1つとして挙げている金属水素の実現は、単に科学者の長年の夢をかなえるだけでなく、物質の存在形態に関する新しい科学的知見を与える。室温超伝導が実現できた場合のインパクトは計り知れない。メガバールの高压力による新超伝導体の発見、機能性材料の創出や合成法の確立は、今後の物質機能開発の基盤をなすと期待している。

#### 6. これまでの発表論文等（受賞等も含む）

1. M. Einaga, M. Sakata, T. Ishikawa, K. Shimizu, M. Eremets, A. P. Drozdov, I. A. Troyan, N. Hirao & Y. Ohishi, Nature Physics 12, 835-838 (2016).
2. K. Ohta, K. Ichimaru, M. Einaga, S. Kawaguchi, K. Shimizu, T. Matsuoka, N. Hirao & Y. Ohishi, Scientific Reports 5, 16560 (2015).
3. 高圧力学会賞「メガバール低温領域における各種元素の電子状態の研究」（平成28年度日本高圧力学会）, 清水克哉

ホームページ等

<http://www.hpr.stec.es.osaka-u.ac.jp>