連載解説 「水素の話」 ⑥

超高圧・低温下の固体水素

Solid Hydrogen at High Pressures and Low Temperatures

川村 春樹*

赤浜 裕一

Haruki KAWAMURA*

Yuichi AKAHAMA

The optical measurements by the use of a DAC have developed the studies of solid hydrogen at high pressures. Those studies have disclosed that solid hydrogen at high pressures exhibits a variety of structural phase transitions. The researches about the metallization of solid hydrogen, which is a longstanding issue in high pressure science, have been also progressed in recent years. In this article, we briefly review the pressure-induced structural phase transitions and the quest for metallic phase in solid hydrogen at high pressures.

[structural phase transition, Raman scattering, X-ray diffraction, DAC, high pressure, metallic phase]

1. はじめに

1935 年の Wigner and Huntington[1] の水素の金属化や Friedli and Ashcroft[2] による金属水素の高温超伝導など、高密度下の水素の金属化の問題は理論的には早くから興味を持たれており、高圧科学者の夢を掻き立てている。過去にはやや疑問の残る研究も行われたが、DAC とルビースケールの開発は固体水素の着実な研究を促し、貴重な多くの成果が得られるようになった。1970 年代から 90 年代にかけて Mao のグループによる最高圧力の更新と共に行われた主に分光実験による固体水素の研究はその代表的なものであり、94 年にレビュー[3] としてまとめられている。これまで軽水素 (H_2) と重水素 (D_2) を試料として、分光実験で 300 GPa、回折実験で 150 GPa 程度までの測定が行われている。

水素原子は質量数が小さいため、同位体効果が大い。また、水素分子は慣性モーメントが非常に小さいため、回転エネルギー量子が大きく、他の分子では顕在化しない回転量子数 (J) の偶奇による 2 種類の回転状態の異なる分子が明確に区別され、相転移の様相が異なるという特長を持つ。軽水素は核スピンの $1/2$ のフェルミ粒子であり、重水素は核スピン 1 のボーズ粒子のため、核スピン運動量と J の

組み合わせが異なる。スピン対称の $o\text{-}H_2$ の J は奇数であり、 $p\text{-}H_2$ の J は偶数であるのに対し、 $o\text{-}D_2$ の J は偶数、 $p\text{-}D_2$ の J は奇数となり、 $n\text{-}H_2$ 、 $n\text{-}D_2$ の室温での ortho : para の平衡存在比はそれぞれ、3 : 1、2 : 1 である。また、以後の参照のため、同位体の物理化学定数を Table 1 にまとめる。

2. 構造相転移

$n\text{-}H_2$ 、 $n\text{-}D_2$ はそれぞれ一気圧下 14.025 K、18.65 K で結晶化し、I- 相の hcp 構造となる。室温では 5.4 GPa で超臨界流体から I- 相へ転移する。I- 相では分子は球対称な自由回転状態にある。従って、低圧では hcp 構造の c/a 比は理想値に近い 1.63 である[5, 6]。その後、加圧と共に分子間相互作用が増大し、また、分子の運動エネルギーの増加は J を大

Table 1. Some physical constants of H_2 and D_2 [4].

	H_2	D_2
melting point/K	14.025	18.65
molar volume of solid/cm ³	23.31	20.48
fundamental frequency/cm ⁻¹	4395.2	3118.4
moment of inertia/kg-m ²	4.6×10^{-48}	9.19×10^{-48}
rotational constant/s ⁻¹	1.824×10^{12}	0.913×10^{12}

〒678-1297 兵庫県赤穂郡上郡町光都 3-2-1 兵庫県立大学大学院物質理学研究科
Graduate School of Material Science, University of Hyogo, 3-2-1 Kouto, Kamigori-cho, Ako-gun, Hyogo 678-1297

*Electronic address: kawamura@sci.u-hyogo.ac.jp

きくし、球対称性が損なわれ、分子の配向が定まっていくなと考えられている。現在提案されている相図の模式図を Fig. 1 に示す。

2.1 I-相

室温での Raman vibron 波数が 36 GPa で増加から減少に転ずることが報告され注目された[7]。その後、IR vibron 波数がその圧力を越えてもなお増加をするため[8]、格子振動の分散関係に由来するものであり、分子内結合が弱まることによるソフト化ではないと結論されている[3]。I-相の X 線回折実験は He-H₂ 混合流体から高圧下で H₂ 単結晶を育成する方法により飛躍的に研究が進み、120 GPa までの格子定数が求められ、状態方程式が定められている[9]。なお、c/a 比は 1.63 から 1.57 (120 GPa) まで単調に減少している。

2.2 I-II 相転移

分子の球対称状態から broken symmetry phase (BSP) への転移は電気的三重極-四重極相互作用に起因する分子間の異方的相互作用 ($\langle \text{Vanis} \rangle$) と回転定数 (B) との比 ($\langle \text{Vanis} \rangle/B$) で決まると考えられる。 $\langle \text{Vanis} \rangle$ は H₂ と D₂ でほとんど差異はないが、回転定数は大きく異なるため (Table 1)、重水素では軽水素に比べて転移圧が低くなることが予想される。Silvera and Wijnngaarden[10] は o-D₂ (97.5%) を試料として 5 K でラマン分光を行い、27.8 GPa でロトンバンドの分裂を観測し、対称相から BSP 相 (II'-相) への転移を見出した。この I-II 相転移はその後更に詳しく Goncharov[11] らにより調べられた。彼らは ortho-rich D₂ と n-D₂ を試料にしてラマン分

光実験を行った。ortho-rich D₂ では Silvera らの結果と変わりはなかったが、n-D₂ の場合、main vibron band の高波数側に現れる微弱な side band でのピーク分裂と消滅が二段階で生じることを見出した。これらの結果から彼らは Fig. 2 のような相図を提案している。この II'-相は回転状態の異なる ortho-para 混合系のため、ガラス状態、すなわち、orientational glass 状態にあるものと結論している。また、main vibron バンドの波数は I-II' 転移で僅かに (2 cm^{-1}) 減少するが、II'-II 転移では連続的に変化している。また、II'-相は 45 GPa-50 K より高圧・高温側で消滅すると報告している。I-II 相転移では roton band が分裂し、Raman vibron の波数は連続的に変化する。また、格子フォノンも連続的であり、転移にヒステリシスがないことから II 相への転移は再構成を含まない転移と考えられる。このように分光実験からは II 相の結晶構造は hcp 構造由来のものであり、単位格子内の分子数の増加を伴うものと推定される。

II-相の結晶構造に関しては現在までに二つの回折実験が行われている。我々は n-D₂ を試料として、粉末 X 線回折実験を行った[12, 13]。I-相の hcp 格子の 100, 101 回折線が観測され、II-相へ転移しても d-値は連続的に変化した。Fig. 3 に格子定数の圧力変化の様子を示す。特に目立った変化はなく、圧力と共に減少しているように見える。また、c/a 比は 1.62 から 1.61 まで連続的に減少しており、同圧力領域・室温での n-H₂、n-D₂ の I-相のそれと値、

Fig. 1. Schematic phase diagram of solid hydrogen: solid line; H₂ and red dotted line; D₂.

Fig. 2. Schematic sketch of I-II'-II phase boundaries of n-D₂.

傾向ともほとんど同じものであった。これらの結果から我々は II- 相においても分子の重心は依然として hcp 格子点上にあるものと結論した。一方, Goncharenko and Loubeyre[14] は $n\text{-D}_2$ 単結晶の中性子, X 線回折の実験を行った。彼らは圧力 (63.4 GPa) 一定のもとで温度を下げる I- 相から II- 相へ直接転移する経路で, hcp 格子の c - 軸は不連続に伸び, a - 軸は縮むと報告している。しかし, その変化は非常に小さく, $\delta c/c = 3 \times 10^{-4}$, $\delta a/a = -6 \times 10^{-4}$ というものである。従って, 体積にもわずかな不連続 ($\delta V/V = -10^{-3}$) が生じることになる。しかし, 温度 (25 K) 一定のもとでの加圧経路では d - 値の不連続な変化はみられず, 16 GPa 以上の圧力で可逆的に現れる incommensurate peak を観測している。このため, 彼らは II- 相 (II'- 相を含む) を局所的な配向秩序を持った不整合構造であり, また, 中性子回折から単位胞は P-3 対称を持つと考えている。

一方, 多くの第一原理計算は II- 相の構造を分子重心が hcp 格子点からほとんど動くことはなく, c/a 比が小さくなる, 従って, 斜方晶系で 4 分子を含む構造と予想している。北村らの計算では II- 相の構造は Cmc2₁, III- 相は Cmca であり, 分子軸は c - 軸から 50° (II- 相), 70° (III- 相) へと傾いていくものと予想されている[15]。

軽水素でも II- 相への転移について多くの研究がなされている。予想されたように $n\text{-H}_2$ での II- 相への転移圧は Fig. 1 のように $n\text{-D}_2$ に比べてずっと高く, 85 K で 110 GPa (液体ヘリウム温度域では $p\text{-H}_2$ のみ測定値があり, それは 110 GPa[16]) と報告さ

れている[17]。また, 現在までのところ II'- 相は確認されていない。 $n\text{-H}_2$ の II- 相の構造は $n\text{-D}_2$ と同じと考えられている。最近我々が行った $n\text{-H}_2$ の粉末 X 線回折の結果を Fig. 4 に示す。図は 100 K での格子定数の圧力変化を表している。100 K での I-II 相転移圧は 130 GPa 程度であるが, 図から明らかなように, 転移を跨いで格子定数には特に異常は見られず連続的に変化しているように見える。この結果は $n\text{-D}_2$ の場合と同様である。

一方, $J = 1$ の $o\text{-H}_2$, $p\text{-D}_2$ の一気圧下での構造相転移が調べられており, 共に融点以下で hcp 構造に, 更に低温 ($o\text{-H}_2$ は 1.3 K, $p\text{-D}_2$ は 3.8 K) で分子配向の定まった Pa3 構造に転移することが知られている[18]。これら純 $o\text{-H}_2$, $p\text{-D}_2$ の超高圧・低温下の振る舞いも興味を持たれるが, 現在のところそれらの実験は行われていないようである。

2.3 II-III 相転移と I'- 相

II- 相から III- 相への転移は Raman vibron 波数の 100 cm^{-1} にも及ぶ大きな不連続的な減少[19] と IR vibron の吸収強度の急激な増大[20] で特徴付けられる。I- 相, II- 相でも微弱な IR vibron の吸収は観測されているが, それらは結晶構造の対称性から許される赤外活性モードではなく[21], III- 相のそれが intrinsic な活性モードと考えられており, III- 相で配向秩序が完成するものと考えられている。II-III 相転移境界は高温側で I-II-III 相の三重点を持つ。この温度・圧力は $n\text{-H}_2$ では 160 GPa-125 K[22], $n\text{-D}_2$ では 160 GPa-130 K[23] であり, 同位体による違いはほとんど見られない。

Fig. 3. Pressure dependences of lattice constants of $n\text{-D}_2$ at 15 K.

Fig. 4. Pressure dependences of lattice constants of $n\text{-H}_2$ at 100 K.

II-III 相転移では試料部の圧力勾配を超える圧力範囲で二相が共存する。最近、我々が行ったラマン分光の様子を Fig. 5 に示す。実験は 100 K で行ったものである。二相が広い圧力範囲で共存しており、vibron 波数の跳びは 80 cm^{-1} 程度であることが分かる。Hemley and Mao はこの共存域で温度を上げる実験を行った[24]。77 K で 100 cm^{-1} 程度であった跳びは温度の上昇につれて減少し、150 K 以上では跳びが無くなることを見出し、この点を臨界点と名付けた。彼らの実験での臨界点の圧力・温度は 165 GPa-150 K であり、三重点との関係が問題となった。同様の臨界点はその後、 n-D_2 においても観測され、Goncharov らは三重点まわりの温度・圧力範囲を詳しく調べ、三重点より高温・高圧領域の I-III 相転移境界で vibron 波数が不連続から連続に変わること明らかにした[25]。この点が先に述べた臨界点であり、I-相と III-相の間に新たな相 (I'-相) が存在することを意味する。I-相と III-相の間には vibron 波数に不連続があり、III-相の構造は hcp の制約は受けないことになる。最近、Baer らは n-D_2 の 300 K でのラマン分光 (CARS) を 187 GPa まで行い[26]、Moshary ら[27] の液体窒素温度で測定された同圧力での波数との差 ($\Delta\nu = \nu_{77} - \nu_{300}$) をとって、 $\Delta\nu$ vs P を描いた (Fig. 6)。勾配の明瞭な変化が認められ、間接的ではあるが 300 K での I-I' 相境界が 143 GPa にあるものと彼らは考えている。彼らに従えば、I-I' 相境界は負の勾配を持ち、I'-相への転移でエントロピーが増大することになり、I'-相を単純に回転の自由度が一部凍結されただけの相と

考えるわけにはいかない。III-相の回折実験はまだ報告されていないが、我々の preliminary な III-相領域までの n-H_2 の粉末 X 線回折実験では、100, 101 回折線に大きな変化は見られていない。III-相の構造は空間群では I-相とは異なっているにしても、分子の重心は hcp 格子点からあまり変位していないのかもしれない。

3. 金属化

1989 年 Mao and Hemley[28] は液体窒素温度下でラマン分光を行っていた際に、180 GPa で共鳴ラマンと思われる強度の急激な増大を観測した。この時の励起光源波長は 488 nm (2.54 eV) であった。また、250 GPa では試料が不透明になったと報告した。更に翌年、反射率の測定を可視・近赤外 (0.5~3 eV) 領域で 177 GPa まで行い[29]、160 GPa 以上で明瞭な Drude type のスペクトルを得たことから 150 GPa での band overlap による固体水素の金属化を報告した。これは理論[2] が予測する間接ギャップが overlap した分子性半金属を経て、単原子金属結晶への過程と結びついて、固体水素の金属化が現実のものとなったかと考えられた。しかし、Eggert らの 230 GPa までの可視・近赤外の吸収と反射の実験から、金属化に疑問が投げかけられた[30]。その後、この Drude type のスペクトルの問題はダイヤモンドの応力による蛍光や吸収の増大とそれらの波長依存性による見掛けの問題と考えられるようになり、マルチメガバール領域での測定の困難さを再認識させた。更に、水素とダイヤモンドやル

Fig. 5. Raman spectra of n-H_2 under pressures from 149 to 173.8 GPa at 100 K.

Fig. 6. The difference in Raman shift between the D_2 vibrons measured at 77 K and 300 K[26].

ビーとの化学反応[31], ダイヤモンドの吸収端の red-shift など多くの問題が指摘され, 金属化の研究は足踏みを余儀なくされたが, 2002 年 Loubeyre らによる報告[32] は金属化に新たな展開をもたらした。

彼らは 100 K で 320 GPa までのラマン分光と光吸収の実験を行った。圧力をダイヤモンドアンビルのラマンシフトから定めており, 過去の 300 GPa 超の圧力発生の報告に比べて信頼性は高い。水素分子の伸縮振動は 316 GPa まで観測されており, 波数は連続的に減少していることからこの圧力まで依然 III-相の分子性固体の状態にあるものと考えられる。彼らは三種の光源 (488, 514.5, 568.2 nm) で共鳴によるシグナル強度の極大を観測しており, たとえば 488 nm 光源での極大は 190 GPa にある。この圧力は前記の Mao らの 180 GPa と良く対応している。また, 300 GPa 以上で吸収端の測定にも成功し, 試料の色は可視光のもとで 290 GPa での黄色から, 橙色, 赤色を経て 320 GPa で黒色になったと報告している。そして彼らはこの吸収端の 0 eV への外挿から固体水素の金属化圧を 450 GPa と結論している。また, B.J. Baer らは CARS の実験から exciton level と direct gap が 4.66 eV になる圧力をそれぞれ 162 GPa, 223 GPa と見積もることができ, 常圧での値とを結ぶことにより, 450 GPa での band close を支持している[26]。しかし, バンドがオーバーラップする zero gap 状態では電子系は結合軌道と反結合軌道の縮退を避けるため, 450 GPa より低い圧力で構造不安定に起因する相転移が生じるものと思われる。固体酸素の場合, 吸収端エネルギーの圧力変化の測定から推定された金属化圧は 130 GPa 程度であったが, 96 GPa とずっと低い圧力で金属化しており, ギャップが連続的にゼロに近づいて行くとは考えにくい。更に, Loubeyre らのダイヤモンドアンビルスケールは白金スケールに比べて 20 GPa 程度オーバーエスティメイトしており[33], 金属化圧は 450 GPa 以下になる可能性が高い。

4. おわりに

固体水素の研究は Mao のグループによる精力的な研究が一段落したこの 10 年, 小康状態にある。固体水素の研究は超高压科学の象徴的なテーマの一つであり, 超高压発生やその周辺技術の開発なくしては新たな展開は得られない。この 10 数年 300 GPa の壁が立ちほだかり, ルビー蛍光法もマル

チメガバール領域では利用できず, 金属の EOS に代わる圧力スケールが求められた。ダイヤモンドアンビルのラマンシフトから圧力を定める方法は分光実験にとっては特に有用である。また, 圧力上限も最近 410 GPa へと大幅に更新された[34]。今後, 固体水素の研究は新たな進展が期待される状況に至っている。

なお, ここで引用した X 線の結果は平尾直久, 大石泰生, 下村理, 竹村謙一各氏との共同研究によるものである。また, ラマン分光は SPring-8 で測定したものであり, 導入に尽力された青木勝敏, 清水克哉氏に感謝する。

参考文献

- [1] E. Wigner, H.B. Huntington: J. Chem. Phys., **3**, 764 (1935).
- [2] C. Friedli, N.W. Ashcroft: Phys. Rev. B, **16**, 662 (1977).
- [3] H.K. Mao, R.J. Hemley: Rev. Modern Phys., **66**, 671 (1994).
- [4] 深井有, 田中一英, 内田裕久: 水素と金属 (内田老鶴圃, 東京, 1998) 第 1 章, p. 7.
- [5] S.N. Ishmaev, I.P. Sadikov, A.A. Chernyshov, B.A. Vindryaevskii, V.A. Sukhoparov, A.S. Telepnev, G.V. Kobelev, R.A. Sadykov: Sov. Phys. JETP, **62**, 721 (1985).
- [6] R.M. Hazen, H.K. Mao, L.W. Finger, R.J. Hemley: Phys. Rev. B, **36**, 3844 (1987).
- [7] S.K. Sharma, H.K. Mao, P.M. Bell: Phys. Rev. Lett., **44**, 886 (1980).
- [8] M. Hanfland, R.J. Hemley, H.K. Mao, G.P. Williams: Phys. Rev. Lett., **69**, 1129 (1992).
- [9] P. Loubeyre, R. LeToullec, D. Hausermann, M. Hanfland, R.J. Hemley, H.K. Mao, L.W. Finger: Nature, **383**, 702 (1996).
- [10] I.F. Silvera, R.J. Wijngaarden: Phys. Rev. Lett., **47**, 39 (1981).
- [11] A.F. Goncharov, J.H. Eggert, I.I. Mazin, R.J. Hemley, H.K. Mao: Phys. Rev. B, **54**, R15590 (1996).
- [12] H. Kawamura, Y. Akahama, S. Umemoto, K. Takemura, Y. Ohishi, O. Shimomura: Solid State Commun., **119**, 9 (2001).
- [13] H. Kawamura, Y. Akahama, Y. Ohishi, O. Shimomura, K. Takemura: Chem Phys. Lett., **372**, 373 (2003).
- [14] I. Goncharenko, P. Loubeyre: Nature, **435**, 1206 (2005).
- [15] M. Kitamura, S. Tsuneyuki, T. Ogitsu, T. Miyake: Nature, **404**, 259 (2000).
- [16] H.E. Lorenzana, I.F. Silvera, K.A. Goettel: Phys. Rev. Lett., **64**, 1939 (1990).

- [17] M. Hanfland, R.J. Hemley, H.K. Mao: Phys. Rev. Lett., **70**, 3760 (1993).
- [18] I.F. Silvera: Rev. Mod. Phys., **52**, 393 (1980).
- [19] R.J. Hemley, H.K. Mao: Phys. Rev. Lett., **61**, 857 (1988).
- [20] M. Hanfland, R.J. Hemley, H.K. Mao: Phys. Rev. Lett., **70**, 3760 (1993).
- [21] R. Zallen, R.M. Martin, V. Natoli: Phys. Rev. B, **49**, 7032 (1994).
- [22] I.I. Mazin, R.J. Hemley, A.F. Goncharov, M. Hanfland, H.K. Mao: Phys. Rev. Lett., **78**, 1066 (1997).
- [23] L. Cui, N.H. Chen, S.J. Jeon, I.F. Silvera: Phys. Rev. Lett., **72**, 3048 (1994).
- [24] R.J. Hemley, H.K. Mao: Science, **249**, 391 (1990).
- [25] A.F. Goncharov, I.I. Mazin, J.H. Eggert, R.J. Hemley, H.K. Mao: Phys. Rev. Lett., **75**, 2514 (1995).
- [26] B.J. Baer, W.J. Evans, C.S. Yoo: Phys. Rev. Lett., **98**, 235503 (2007).
- [27] F. Moshary, N.H. Chen, I.F. Silvera: Phys. Rev. B, **48**, 12613 (1993).
- [28] H.K. Mao, R.J. Hemley: Science, **244**, 1462 (1989).
- [29] H.K. Mao, R.J. Hemley, M. Hanfland: Phys. Rev. Lett., **65**, 484 (1990).
- [30] J.H. Eggert, F. Moshary, W.J. Evans, H.E. Lorenzana, K.A. Goettel, I.F. Silvera, W.C. Moss: Phys. Rev. Lett., **66**, 193 (1991).
- [31] A.L. Ruoff, C.A. Vanderborgh: Phys. Rev. Lett., **66**, 754 (1991).
- [32] P. Loubeyre, F. Occelli, R. LeToullec: Nature, **416**, 613 (2002).
- [33] Y. Akahama, H. Kawamura: J. Appl. Phys., **100**, 043516 (2006).
- [34] Y. Akahama: Workshop on Advances in High Pressure Crystallography at Large Scale Facilities (Oxford, Sept. 2007).

[2007 年 10 月 29 日受理]

© 2008 日本高圧力学会