特集 —— 水素化物高温超伝導体の探索 ——

水素化物超伝導体の探索
— 実験によって得られた成果 —

Searching for Superconducting Hydrides — The Experimental Achievements —

松岡 岳洋^{1,*}Takahiro MATSUOKA^{1,*}清水 克哉²Katsuya SHIMIZU²平尾 直久³Naohisa HIRAO³大石 泰生³Yasuo OHISHI³佐々木 重雄¹Shigeo SASAKI¹

In this article, recent advances in the experimental searching are reviewed. To date, there have been several tens of theoretical papers that predict the superconductivity of hydrides. On the other hand, there have been a few publications about experimental observations of the superconductivity despite the huge efforts in exploration. In this review, we introduce the ideas on how to approach to high critical temperature by hydrides, and the current achievements by experiments are summarized.

[diamond anvil cell, metallic hydride, polyhydride, superconductivity, hydrogen, phase transition, chemical reaction]

1. はじめに

室温超伝導の実現は大きな夢であり目標であることは周知のことであろう。Kamerlingh Onnes らによる水銀(Hg)の超伝導の発見以来、その背後にある物理への興味、そして実用上の重要性(電力損失ゼロの送電線!)から、数えきれないほどの研究が行われてきた。より高い超伝導転移温度(T_c)を追求する歴史において、高圧力下にある硫化水素(SH_x)の高温超伝導の発見は極めて大きなブレイクスルーである[1]。高圧力下の水素化物には以前から高温超伝導発現の期待は大きかったが、この発見以来、さらなる盛り上がりを見せており、現在までに水素化物の金属化および超伝導転移を理論予測す

る論文は数十本(もしかすると百数十本)発表されている。一方、超伝導転移を実験的に観測した論文は数本しかない。また、これらを整理し、水素化物超伝導体の研究全体を俯瞰する文献は少ない(少なくとも日本語では皆無である)。そこで、本稿では水素化物によって高温超伝導へアプローチするアイデアの概略を紹介し、現在までに「実験によって」解明されたことを整理することで、高温超伝導達成に興味を持たれる方に有益な情報を提供したい。なお、水素化物の明確な定義は存在しないので、本稿内においては「水素とその他の原子からなる2元系化合物」に対象を絞り、これらを「水素化物」と呼称する。また、超伝導転移の観測を目指した、もしくは新奇水素化物の合成を目指して行った実験報告

¹ 〒501-1193 岐阜市柳戸 1-1 岐阜大学工学部 電気電子・情報工学科
Department of Electrical, Electronic and Computer Engineering, Gifu University, Gifu 501-1193

² 〒560-8531 大阪府豊中市待兼山町 1-3 大阪大学 基礎工学研究科附属極限科学センター
KYOKUGEN, Center for Science and Technology under Extreme Conditions, Graduate School of Engineering Science, Osaka University, 1-3 Machikaneyama-cho, Toyonaka, Osaka 560-8531

³ 〒679-5148 兵庫県佐用郡佐用町光都 1-1-1 高輝度光科学研究センター
Japan Synchrotron Radiation Institute (JASRI), 1-1-1 Koto, Sayo-cho, Sayo-gun, Hyōgo 679-5148

* Electronic address: tmatsuoka@gmail.com

を一分の漏れもなく把握し、紹介できている訳ではない。本稿に漏れた論文や報告があれば、ご容赦を願いたい。

2. 超伝導へのアプローチ方法による水素化物の分類

水素化物超伝導体への関心の起こりは本特集の他稿にすでに述べられているところであるが、1968年にAshcroftの発表した論文「Metallic Hydrogen: A High-Temperature Superconductor?」[2]に遡る。水素(H)原子の質量は周期表上のどの元素よりも小さく、固体水素のデバイ温度は高くなる。BCS理論によれば T_c はデバイ温度に比例するので、金属水素がBCS超伝導体であるならば、その T_c は極めて高いものになるはずである。問題は水素の金属状態に至ること自体が困難なことである。金属化に要求される圧力は極めて高い(恐らく450 GPa以上)うえに、例えばダイヤモンド・アンビル・セル(DAC)の実験であれば、水素はガasket材の金属(例えばレニウムRe)の格子間に侵入して、試料室から逃げってしまうので、超高密度への圧縮自体が難しい。水素の金属化(もしくは半金属化)はWeirらやKnudsonらによる動的圧縮実験(140 GPa, 3000 K)[3,4], DiasらやEremetsらの静的圧縮実験(450–500 GPa)によって報告されているが[5,6], いずれも超伝導転移を観測するには至っていない。

そこで、単体 H_2 よりも水素を豊富に含む材料によって常圧もしくは比較的低圧力(「 H_2 単体に比較して低い」という意味)において高温超伝導を実現するアイデアが注目されるようになった((注)材料の水素化によって高い T_c を追求すること自体は、「単体 H_2 の圧縮に代わる手段」として注目される以前から行われていた)。これまでに行われてきた水素化物によって高温超伝導へアプローチする試みは、「何を出発物質とするか」によって以下のA1, A2とBに大別することができる。

A. 水素を豊富に含む物質による高温超伝導の追求

A1: 既存の水素化物の圧縮による超伝導探索

A2: 新奇高密度水素化物の高圧力下合成と、それらの超伝導探索

B. 既存の超伝導体または非超伝導体金属の水素化による高温超伝導の追求

分類Aでは周期表上の1, 2族と13–18族元素の水素化物を主な研究対象とする。そして、分類B

では3–12族(遷移金属元素)の水素化物を取り扱う。A1とA2は本質的に同じものである。しかし、A2では最初に「新奇水素化物合成」のステップを踏む。ここには新奇物質の発見にむけた技術開発と戦略が必要であり、水素と材料の相互作用について新しい知見を得ることも研究の中で大きなウェイトを占めるため、既存物質を利用するA1と区別した。また、圧力誘起金属化・超伝導転移を示す硫黄(S)[7,8]や、常圧でも超伝導転移を起こすリチウム(Li)[9]などは分類Bにも属するが、実験のスタートが常圧の水素化物(H_2S , LiH)であるため、ともに分類Aに含めた。

本稿で取り上げる水素化物の T_c をまとめてTable 1に示す。左側に予測値と圧力、右側に実験

Table 1. Predicted and observed T_c s for the selected hydrides. A.P. and N.R. indicate ambient pressure and no report, respectively. The horizontal bar (—) indicates that there was no prediction before experimental observation of superconductivity.

Hydrides	Predicted T_c & Pressure	Observed T_c & Pressure	References
LiH_6	38 K (150 GPa)	N.R.	[10]
CaH_6	220–235 K (150 GPa)	N.R.	[11]
YH_3	40 K (20 GPa)	16 K (40 GPa)	[12–14]
LaH_{10}	274–303 K (200–400 GPa)	215–260 K (150–190 GPa)	[15–18]
PdH	—	9 K (A.P.)	[19]
PdD	—	11 K (A.P.)	[19]
PtH	12–13 K (90–100 GPa)	7 K (30 GPa)	[20–23]
AuH	20 K (220 GPa)	N.R.	[20]
FeH	—	N.R.	[24]
AlH_3	4–24 K (120–164 GPa)	N.R.	[25]
SiH_4	166 K (202 GPa)	17.5 K (100 GPa)	[26–29]
SnH_4	60 K (200 GPa)	N.R.	[30]
H_2S	80 K (160 GPa)	203 K (150 GPa) / H_3S	[1,31]
PH_3	—	100 K (> 200 GPa)	[41]
$PbH_4(H_2)_2$	107 K (203 GPa)	N.R.	[32]
Th_4H_{15}	—	8.35 K (A.P.)	[33,34]

によって観測された T_c の最高値とその時の圧力を示す。

3. 水素を豊富に含む物質による高温超伝導の追求 (分類 A1 および A2)

A1: 既存の水素化物の圧縮による超伝導探索

硫化水素 (H_2S) とリン化水素 (H_3P) H_2S と H_3P はアプローチ A1 の成功例である。室温下で H_2S を圧縮すると 27 GPa 以上の圧力で分解するが[35–37], 100 K 以下に冷却してから加圧すると、分解を回避しながら超伝導相へ到達することができる。さらに、超伝導相にも T_c が異なる 2 相が存在し、高 T_c 相において T_c は 203 K (約 150 GPa) に到達する[1]。また、 T_c の同位体効果から硫化水素は BCS 超伝導体であることが明らかにされた[1]。高 T_c 相における硫化水素は、S 原子が bcc 構造を組む格子間に H 原子が存在する H_3S であると考えられている[38–40]。また硫化水素に加えて、200 GPa 以上の圧力下においてリン水素化物 (H_3P) が 100 K ($P > 200$ GPa) という非常に高い T_c をもつことも報告されている[41]。現在、化合物中の H 原子の原子位置を X 線回折によって特定することは困難であり、また中性子回折測定も 130 GPa に及ぶ圧力下において結晶構造解析に耐えうるクオリティをもつデータを取得することはできない。そのため、超伝導転移を示す H_2S や H_3P の化学組成や結晶構造の詳細は未だ明らかになっていない。したがって、肝心な情報を欠落したまま高温超伝導の説明を試みざるを得ない状態である。今後の技術発展により硫化水素の超伝導相の結晶構造が明らかになり、高温超伝導のメカニズムを実験的に解明できることを期待したい。

シラン (SiH_4) 電気抵抗測定によって、 SiH_4 の金属化および超伝導転移 ($T_c = 17.5$ K, $P = 100$ GPa) を観測したことが報告されたものの[26], SiH_4 が圧力下 (50 GPa) で一部分解して生じた金属 Si を観測した可能性や[42], 分解によって放出された水素と電極材料の白金 (Pt) が反応して生成した PtH の超伝導転移を観測した可能性も指摘されており[21], 未だ結論は出ていない。

アルミニウム水素化物 (AlH_3) 電気抵抗測定によって、 AlH_3 は圧力誘起金属化 ($P > 100$ GPa) が発見されたものの、超伝導転移は観測されなかった[25]。水素原子のゼロ点振動が大きく、Al-H の結合ボテ

ンシヤル中の非調和項の影響によって T_c は非常に低く抑えられると指摘されている[43]。

A2: 新奇高密度水素化物の圧力下合成と、それらの超伝導探索

常圧では安定に存在できない化学組成を持つ水素化物も、圧力下においては安定に存在し得ることが予測されている。例えばリチウム水素化物の LiH_x や LiH_6 が 100 GPa 以上の圧力下において安定に存在し得るというものである[44]。この新奇水素化物の内、水素を高密度に含有 (水素リッチ) し、なおかつ金属であるものに超伝導転移が期待される[10]。

このアプローチにおいては、アルカリ金属水素化物 AH_x ($x > 1$, $A = Li, Na, K, Rb, Cs$) とアルカリ土類金属水素化物 BH_x ($x > 2$, $B = Ca, Sr, Ba$) が早くから取り上げられてきた。これらについて予測されることは「圧力下において AH_x ($x > 1$) や BH_x ($x > 2$) といった化学組成を持って安定に存在し得る」、「イオン化した H_2 分子や H_3^- 分子を結晶内に含み、これら水素分子イオンと H 原子 (または H イオン) とが共存した結晶を構成することもある」[11,44–48] ことである。これまでに、アルカリ金属元素とアルカリ土類金属元素の全てについて金属状態のポリ水素化物が生成すると予測されている[11,44,47–52]。

リチウムポリ水素化物 (LiH_x) 水素が H_2 分子を維持したまま金属化する最も単純なシナリオは、水素分子の結合性軌道のエネルギーバンドと反結合性軌道の作るエネルギーバンドが圧縮下で拡がり、最終的には両バンドのオーバーラップによって金属化するというものである。しかし、バンドオーバーラップに必要な圧力は 400 GPa 以上と極めて高い。そこで Li^+ イオンの添加により、両バンドの間に不純物準位を作り、圧縮によって不純物準位のバンド幅も広げて結合性軌道と反結合性軌道のバンド間をブリッジするアイデアが提唱された[44]。このアイデアは H_2 に対する電子ドープともいえる。 LiH_x については LiH_2 , LiH_4 , LiH_6 といった新奇水素化物の生成と金属化、そして超伝導転移が予測された[11,44]。しかし、常圧で得られる LiH_x は LiH のみであり、なおかつ LiH は 200 GPa (室温) まで分解や金属化はおろか結晶構造変化すら起こさない[53–56]。また LiH を水素中で加圧しても、少なくとも 150 GPa (室温) 以下では LiH と H_2 の反応は起こらない[55]。そこで、筆者らは Li/H_2 混合試

料を DAC 中に封入して加圧しながら、赤外レーザー (1070 nm) による加熱を加えた [57,58]。4–6 GPa において約 1800 K 以上へ加熱した後、室温に急冷した試料に対して行った顕微鏡観察とラマン散乱測定の結果を Fig. 1 (試料の写真), Fig. 2 (ラマン散乱スペクトル) および, Fig. 3 (ラマン散乱ピークの圧力依存性) に示す。赤外レーザーを照射した部分 (Fig. 1 中 92 GPa の写真において破線で囲んだ部分) において、単体 H_2 の分子内伸縮振動モード (H_2 -vibron, 約 4000 cm^{-1}) よりも高波数側にピーク (ν_1 と ν_2) の出現を観測した。これは単体 H_2 とは異なる環境に置かれた分子状 H_2 の存在を示している。この H_2 を内包する結晶を α 相と命名した。また加熱部周辺においては 4000 cm^{-1} 以下の波数領域に 2 本 (ν_3, ν_4) のピークの出現を観測し

Fig. 1. (Color online) Photomicrographs of LiH_x . Photos were taken illuminating from both sides of opposing diamond anvils. The dark ring surrounding the sample chamber is the edge of a gasket. The white dashed circle (92 GPa) indicates the position where the α -phase exists.

Fig. 2. Raman scattering spectra at pressures. The inset in the right panel shows the multiple-peak fitting curves of Raman spectra at 163 and 173 GPa. Gray dashed lines in the left and right panels are guides for eyes.

Fig. 3. Pressure dependences of wavenumbers for the Raman peaks of LiH_x . 'Bulk- H_2 ' indicates the signal from pure H_2 surrounding LiH_x . The Raman active modes of LiH , the calculated phonon of LiH_2 [44], the IR absorption peak wavenumber for LiH_x ($P > 140$ GPa)[63] are shown together.

(β 相と命名), これらが LiH のラマン散乱ピークとは異なる圧力依存性を持つことから, 少なくとも 2 種類の新奇 LiH_x が生成したと結論づけた。さらに 90 GPa まで加圧すると, β 相のラマン散乱スペクトルに変化が起こり, 600 cm^{-1} 以下の領域に 4 本の新しいピーク ($\nu 6-9$) と 3500 cm^{-1} にも新たなピーク ($\nu 5$) が出現する (γ 相と命名)。140 GPa 以上では, α 相と γ 相はともに消失し, 観測できるラマン散乱ピークは 1 本のみとなった (δ 相と命名)。顕微鏡観察においては (Fig. 1), α 相は加圧に伴い若干不透明になるものの, いずれの圧力においても金属反射を観測することはなく, 金属化は認められなかった。

α 相の結晶中に内包された H_2 の H_2 -vibron の圧力依存性を, 単体 H_2 や希ガスと H_2 の化合物 GH_x ($G = \text{Ar, Xe, Kr}$) 中に内包された H_2 の H_2 -vibron

Fig. 4. Pressure dependence of Raman shifts for the $\nu 1$, $\nu 2$, and the H_2 vibrons of pure H_2 [62] and H_2 -containing rare gas compounds[59-61].

の圧力依存性[59-62]と比較すると, 興味深いことが見えてくる (Fig. 4)。固体 H_2 中において H_2 -vibron のラマン散乱ピークの波数は圧力と共に増大し, 20-40 GPa において最大値をとって減少に転ずる (turn over)。これは隣接 H_2 間の引力的相互作用が圧縮による効果を上回って, H_2 分子が引き伸ばされる (H-H 結合が緩くなる) ために起こる。固体 H_2 の結晶構造は hcp 構造であり, 一つの H_2 には 12 個の H_2 が隣接する[62]。Xe(H_2)₈ においても同様に 12 個 (内 6 個は第 1 近接よりもわずかに距離の離れた第 2 近接) [61], Kr(H_2)₄ の一番振動数の小さい H_2 -vibron を生じる H_2 には 8 個[60], Ar(H_2)₂ では 6 個が隣接する[59]。これを見ると, ラマン散乱で観測する H_2 -vibron の振動数の圧力依存性は周囲に配位した H_2 分子の数によって大まかに決まることが分かる。したがって α 相の $\nu 1$ と $\nu 2$ はそれぞれ 8 個と 6-8 個の H_2 に囲まれた H_2 の H_2 -vibron であると推測することができる。つまり, α 相は水素を多量に含むポリ水素化合物であると考えられる。また, β 相の $\nu 3$ と $\nu 4$ は AH_x 中にある H_2

イオンの振動数の予測値に近い波数を持つ[59–61]。したがって、 β 相は周囲から電子を受け取って負に帯電した H_2^- イオンを内包している可能性がある。筆者らと同時期に Péppin らは圧力媒体を用いずに LiH を DAC 中で圧縮しながら赤外吸収分光実験を行い、 LiH_6 と LiH_2 と考えられる赤外吸収のピークを観測したことを報告した[63]。彼らは LiH とダイヤモンドの反応により、 LiH が部分的に分解し、試料中に LiH_x が生じると結論づけている。また、この実験においても金属反射は観測されなかった[63]。筆者らと Pépin らの実験で観測したものが同じ相であるか否かは判断できないが、圧力下においてリチウムのポリ水素化物が生成することはこの両実験によって証明された。

同じくアルカリ金属元素のナトリウム(Na)についても、高温高圧水素雰囲気下において H_2 を内包する NaH_x ($x \neq 1$) の生成が報告された[64]。X 線回折およびラマン散乱測定、第一原理計算の結果を総合して、観測されたのは NaH_3 と NaH_7 である可能性が指摘されている。なお、どちらの相についても可視光領域では不透明であるものの、金属反射は観測されなかった[64]。

4. 既存の超伝導体または非超伝導体の水素化による高温超伝導の追求 (分類 B)

パラジウム水素化物(PdH_x) これまでに多くの遷移金属元素について常圧および圧力下における水素化が観測されており、残るは金(Au)、水銀(Hg)、銀(Ag)、ロジウム(Rh)の水素化の報告を待つのみである[65–71]。超伝導転移を起こす遷移金属元素の水素化物の T_c は、ほとんどの場合において単体金属のそれよりも低い、ほぼ変わらない[72,73]。唯一の例外はパラジウム(Pd)である。単体金属の Pd は常圧において約 1 mK 以上の温度では超伝導転移を起こさない。一方で水素量 x の値を増やしていき、0.8 を超えると約 1 K に超伝導転移が現れる。さらに、 $x=1$ において T_c は約 9 K に達する[19]。電子状態を見ると、 Pd 元素はフェルミレベルに電子状態密度の大きなピークを持つ一方で、 PdH においては $4d(\text{Pd})-1s(\text{H})$ 軌道混成によってこのピークがフェルミレベル以下にシフトする[22,74]。これに伴い Pd の持つ大きな常磁性磁化率は x が 0.65 を超えたところで消失し[75,76]、同時に水素化による光学モードのソフト化により電子格子相互作用

が増大して超伝導が発現すると考えられている[22,74]。

白金水素化物(PtH_x) 単体金属の Pt は強い電子格子相互作用を有する一方で、大きな常磁性磁化率(質量磁化率: $1.21 \times 10^{-8} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$)を持つ。このため T_c は極低温まで抑制されると考えられる。バルクの状態では常圧において 1 mK 以上の温度では超伝導転移を起こさない。また、300 GPa 以下の圧力領域においては超伝導転移を観測した報告はない。現在までに知られている、 Pt を超伝導体化する唯一の方法は、粒径 2 μm 以下の粉末 Pt をペレットにすることであり、最高で 1.3 mK の T_c が記録されている(粒径及びペレットの密度に依存する)[77]。粉末 Pt の超伝導転移には(表面積)/(体積)比の増加に伴う格子振動のソフト化と電子格子相互作用の増大が関係していると考えられる。しかし、1 mK という T_c は非常に低い。そこで注目されるのは PdH の例である。元素 Pt は Pd と同じくフェルミレベルに電子状態密度の大きなピークを持ち、水素化に伴う $5d(\text{Pt})-1s(\text{H})$ 軌道混成によってこのピークがフェルミレベル以下にシフトすると考えられる[22]。これまでに 10 K 近くの T_c が理論予測されていた[20–22]。なお、 Pt の水素化は 25 GPa 以上の高圧水素雰囲気下においてのみ起こり、30 GPa 以上で $P6_3/mmc$ 構造を持つ PtH_x ($x \sim 1$) となる[21,78]。筆者らは最近、高圧下で生成した PtH の電気抵抗および交流磁化率測定により、 PtH の超伝導転移を強く示唆するデータを得た[23]。 T_c の最高値は 30 GPa における約 7 K であり、 T_c は圧力と共に減少した[23]。

遷移金属単体の T_c に対して、それらの水素化物がより高い T_c を持つ例は PdH のみであったことは先述した。 PdH は元素単体の場合よりも数千倍大きな T_c を持つ。そして新たに、筆者らの実験によって、 PtH も単体 Pt よりも 3 桁大きい T_c を持つことが示唆された。 Au 、 Ir 、 Rh のいずれも超伝導転移は観測されていないが、これら貴金属の水素化物には 4–20 K の T_c が予測されている[20]。したがって、元素周期表上において貴金属(Au 、 Ir 、 Rh 等)元素の周辺は水素化物が元素よりも高い T_c を持つ“スイートスポット”であるのかも知れない。

ここで一つ注目したいのは、水素化物の物性を考える上で避けて通れない水素原子の軽い質量に由来するポテンシャル中の非調和項である。 PtH の場合、非調和効果を取り入れた場合の T_c は 0.1–0.4 K

であるのに対して、調和近似の場合には 25 K と、大きな開きがある[20–22,79]。筆者らの観測した T_c (最高値 7 K) は調和近似の計算による予測に近く、 T_c は負の圧力依存性を持つことも一致した。一方で、超伝導転移が観測されなかった AlH_3 の場合は、非調和項の効果によって T_c が極めて低く抑えられると説明されている[43]。現在、非調和効果の取り扱いについてはまだ改善の余地があると考えられる。

鉄水素化物(FeH_x) Fe は 13 GPa において bcc 構造 (α 相, 強磁性) $\rightarrow$ hcp 構造 (ϵ 相, 非磁性) 変化を起こす。 ϵ 相の Fe は超伝導転移を起こし、その T_c は 22 GPa において最高値 (2.5 K) をとる[80,81]。

また、Fe の超伝導発現機構はスピン揺動が関係した非 BCS 機構である可能性も指摘されている[81]。 Fe/H_2 混合試料を室温で加圧すると、3.5 GPa において水素化が起こり、dhcp 構造を持つ FeH_x ($x \sim 1$) (ϵ' 相, H 原子は Fe 原子が組む dhcp 構造の格子間の八面体サイトを占有) が生成する。この ϵ' 相は強磁性を維持しており、20 GPa 以上において圧力とともに徐々に磁性を消失する[82,83]。筆者らは金電極を付けた Fe 箔を高圧 H_2 中に封入して、電気抵抗測定による FeH_x の超伝導転移探索を行った (Fig. 5)[24]。3.5 GPa における Fe の水素化に伴い電気抵抗は一旦上昇し、水素化の進行とともに若干の減少傾向を見せた後、圧力とともに上昇する

Fig. 5. (Color online) Experimental set-up for the electrical transport measurements of FeH_x . (a) Photo image of the sample and electrodes placed on the insulating gasket, looking through the diamond anvil. Scale bar 100 μm . Schematic drawing of the components seen in the photo image, illustrating the configuration of the sample and electrodes are shown together. (b) Photo image of the sample and electrodes at 3 GPa. (c) Schematic cross-section of the experimental set-up in the DAC.

Fig. 6. (a) The pressure dependence of the electrical resistivity (ρ) of FeH_x and Fe. The ρ is normalized at 1.5 GPa. The ρ is estimated using the area/length ratio measured before loading the sample, for which we use $l \times w \times t$ (30 nm $\times$ 60 μm $\times$ 10 nm) and where l is the separation between two electrodes. (b) Temperature dependence of ρ of $\epsilon\text{'-FeH}_x$ at pressures.

(Fig. 6)。25.5 GPa 以下の各圧力において電気抵抗の温度依存性を測定した結果、10 K から室温までの温度範囲では超伝導転移は観測されなかった (Fig. 6)。超伝導転移を見つけるには、 FeH_x の強磁性が完全に消失する 40 GPa 以上[82]まで探索を拡大する必要があると考えている。さらに、高温高圧水素雰囲気において生成する新奇 FeH_x ($x=2-3$, $P=67-86 \text{ GPa}$, $T \approx 1000 \text{ K}$) や FeH_5 ($P=130 \text{ GPa}$, $T < 1500 \text{ K}$) も超伝導材料として注目される[84-86]。特に FeH_5 については 51 K という高い T_c が予測されており[86]、技術的に難しい実験ではあるが、挑戦が望まれる。

Pt や Fe の例に見るように、高温高圧力下においてバラエティ豊かな新奇水素化合物合成が相次いでいる。先述した「多くの遷移金属元素超伝導体について、水素化は T_c の上昇につながらない」という知見は常圧付近に限られるものであり、今後の研究の進展で塗り替えられて行くものと期待される。

ランタノイド水素化物 ランタノイドは容易に水素化することが知られ、全ての元素について水素化の進行に応じて現れる結晶構造が明らかにされている[87]。また、各結晶構造相における物性も詳細に調べられてきた。ランタン(La)は単体金属では約 6 K にて超伝導転移を起こすが[88]、高温高圧力下において合成した LaH_x ($x \sim 10$) は 215 K や 260 K (170-200 GPa) という「超」高温超伝導転移が 2 つのグループから報告された[17,18]。ともに電気抵抗の消失を観測した実験であり、マイスナー効果の観測や外部磁場中における T_c の変化の観測が待たれるが、室温超伝導実現へ期待が膨らむ。この LaH_{10} においては La 原子が fcc 格子を組み、各 La 原子を 32 個の H 原子からなるカゴが覆っているようである[89]。実用できる室温超伝導体の実現に向けても、結晶構造解析の進展にも期待したい。他の希土類金属に着目すると、金属 YH_3 やスカンジウム三水素化物(ScH_3)、ランタン三水素化物(LaH_3)にも 20-200 K に及ぶ T_c が予測されている[12,15] (注: Y と Sc は遷移金属に属するが、常圧において三水素化物をつくるなど化学的性質がランタノイドと似ているので、本稿では希土類金属として取り扱う)。筆者らはイットリウム三水素化物(YH_3)について圧力下電気抵抗測定を行い、圧力誘起結晶構造変化(hcp $\rightarrow$ fcc)が完了する 40 GPa 以上において圧力誘起金属化を観測した[13]。また、Nguyen らはさらに電気抵抗測定を低温領域まで拡大して行い、fcc 構造へ転移する 40 GPa において、12 K 以下の温度で電気抵抗が顕著な減少を示すことを観測し、 YH_3 が超伝導転移を起こす可能性を見出した[14]。ただし、この電気抵抗の減少が起こる温度は負の圧力依存性を示し、現在までに Y 単体(19.5 K, 113 GPa)[90,91]を超える T_c は観測されていない。この点で水素化物によってランタノイド元素そのものよりも高い T_c を得る試みは成功していない。ただし、PdH の例に見られるように、単位胞中にある H 原子の占有率が T_c を決めている可能性もあり、 YH_x においても x の値をより 3 に近づける等の工夫により、 T_c は上昇するかも知れない。

アクチノイド水素化物 アクチノイド元素のうち、ツリウム(Th)の水素化物 Th_4H_{15} は、8.05–8.35 K (常圧) で超伝導転移が観測されている[33,34]。 Th_4H_{15} の T_c は Th 単体の 1.368 K よりも高く[92]、先の PdH とともに金属水素化物による高温超伝導追求のきっかけとなった。

5. その他

試行と失敗の例は論文として世に出ないことが多い。しかしそのために、他の研究者が“望み薄”であることを知らずに実験を行って、労力と費用を無駄にすることも多い。そこで、筆者らの実験の内、まとまった結論に至らなかったものや、水素化物合成に至らなかった例を紹介して、これから研究に挑む方や興味のある方への情報として提供したい。

カルシウム水素化物(CaH_x) 水素化物高温超伝導体として特に注目されているのは CaH_x である。常圧において得られる CaH_x は CaH_2 ($Pnma$ 構造, $\text{CaH}_x\text{-I}$ 相と呼称する) であり, $\text{CaH}_x\text{-I}$ 相は 16–20 GPa において結晶構造変化を起こす ($P6_3/mmc$ 構造, $\text{CaH}_x\text{-II}$ 相と呼称)[93–95]。一方, 高压水素中においては CaH_4 (50–120 GPa) や CaH_6 (150–200 GPa) が安定に存在することと, 特に CaH_6 には 220 K (150 GPa) を超える T_c が期待されている[11]。筆者らは CaH_2/H_2 混合試料を室温にて加圧しながらラマン散乱測定を行った結果, 約 8 GPa において CaH_2 とは異なるカルシウム水素化物 ($\text{CaH}_x\text{-III}$ 相と命名) が生成すること, $\text{CaH}_x\text{-III}$ 相は 16–19 GPa において結晶構造変化を起こす ($\text{CaH}_x\text{-IV}$ 相と命名) ことを観測した[96]。 $\text{CaH}_x\text{-III}$ 相および IV 相のいずれも, ラマン散乱スペクトルは CaH_4 や CaH_6 に予測されるものとは一致せず, これまで予想されていなかった新奇 CaH_x であることが明らかになった[96]。ここで CaH_2 と H_2 の反応について注意したいことを挙げたい。Basedin らは筆者らと同様に CaH_2/H_2 混合試料を室温にて DAC 中で加圧しながら X 線回折測定を行った[97]。この実験において, 157 GPa まで $\text{CaH}_2\text{-II}$ 相から変化はなかったものの, 1 ヶ月間にわたって試料を 140 GPa に保持したところ結晶構造に変化が起きたことを報告した[97]。 CaH_2 と H_2 の反応が緩慢であり, 加圧にかかる時間や, その時の温度によって現れる相が異なると考えられる。この点は他の物質でも起こり得ることであり, 注意

したい。筆者らの実験においても, DAC 中に金属 Ca と H_2 を封入して様々な温度圧力条件 (5–25 GPa, 1000–2000 K) において新奇 CaH_x の合成を試みたところ, 加熱する温度及び圧力によって CaH_2 とは異なる複数の CaH_x (x は不明) が生成することを X 線回折測定およびラマン散乱測定によって観測した[97]。したがって, 高温超伝導を目指した CaH_x の研究は現在, 温度圧力相図上のどこに, どのような化学組成と結晶構造を持つ CaH_x が最も安定に存在するのかを手探りしている状態である。当初は「すぐにでも実現を」と期待された CaH_x の超伝導であるが, 水素と材料の相互作用に関する我々の知識はまだ不十分なものと認識させられる。今後, 実験と理論の両面において進展を期待したい。

スタナン(SnH_4) SnH_4 は SiH_4 と並んで古くから圧力誘起金属化と超伝導 ($T_c = 60$ K, 200 GPa) が期待されている[30]。常温常圧の SnH_4 は気体であり, 空気に触れると自然発火する。また, 有機物に対して強い還元性を持つため, これを液化して DAC 中に封入することは極めて難しい。そこで思いつく手段は Sn と H_2 を DAC 中で混合して (Sn/H_2 混合試料) 圧縮し, 場合によっては加熱を加えて, SnH_4 を合成することである。筆者らの実験では Sn/H_2 混合試料を 30 GPa まで室温下で加圧し, そこに赤外レーザー加熱 (2000 K 以上) を行った。しかし, Sn の結晶構造と格子定数に変化はなく, ラマン散乱スペクトルにも変化がないことから, SnH_4 の生成や Sn の水素化は起こらなかったと結論した。

鉛水素化物(PbH_4 (H_2)₂) PbH_4 (H_2)₂ の T_c は 107 K (230 GPa) と予想されている[32]。限定的な実験ではあるが, 室温において Pb/ H_2 混合試料を 10 GPa まで圧縮しながら X 線回折測定を行ったところ, Pb の結晶構造と格子定数に変化は観測されず, この実験では Pb の水素化は起こらなかったと結論した。

金水素化物(AuH) PtH と同様に 20 K 付近の T_c が予測されている[20]。筆者らおよび太田らは Au/ H_2 混合試料を圧力下で加熱する実験 ($P = 30\text{--}100$ GPa, $T < 2000$ K) を個別に行った[98]。X 線回折測定とラマン散乱測定によって Au の結晶構造変化や格子定数に変化はないことを確認し, Au の水素化は 100 GPa 以下, 2000 K 以下の温度圧力領域では起こらないとの結論に至った[98]。

6. おわりに

本稿では、現在までに実験によって観測された水素化物超伝導体として、 SH_x , PH_x , PdH_x , PtH_x , Th_4H_5 , そして可能性のあるものとして YH_3 を紹介した。このうち2桁以上の T_c が見つかったものは SH_x , PH_x , LaH_x である。「盛り上がっている割に少ない」という印象を持たれたのではないだろうか。もちろん、対象を2元素に絞っているためでもあり、水素関連材料として見れば、水素により電子ドーピングを行った鉄系超伝導体 $\text{LaFeAsO}_x\text{H}_{1-x}$ は T_c が 52 K に達する高温超伝導体である[99]。しかし、3桁の T_c を目指すという点では現状として、理論予測が先行し、実験研究は難航している。実験が難航する主な要因を以下にまとめる。① H_2 と水素化物の混合試料を数十～数百 GPa に加圧し、ときには加熱を加える実験は技術的にハードルが高く、また経済的負担（アンピルの消耗）も大きい。②超伝導転移探索に必須である圧力下電気抵抗測定および帯磁率測定の確立した技術を持つグループは多くはない。また、特に電気抵抗測定においては絶縁体をガasket材に使用するが、これを用いて固体・流体 H_2 を数十 GPa 超まで封じることには技術的な難しさがある。③実験で観測される水素化物の相（結晶構造・化学組成）のバラエティが、理論計算において予測される数を遥かに凌ぐ。水素化の進行具合によって結晶構造が異なったり、試料が一樣に水素化しなかったりするものが多い。このため実験結果の再現性を得るために数多くの慎重な実験を必要とする他、同時に観測される複数の相の分離・特定に時間がかかる。まとめると、簡単には手が出せないし、手は出してもまとまった結果を得るために非常に苦勞をするという現状である。一方で SH_x のように予測をはるかに超える T_c を持つものもある[31]。そして、ごく最近には LaH_x ($x \sim 10$) について 215 K や 260 K といった高温超伝導転移の報告も相次いだ[17,18]。やはり水素化物による高温超伝導実現の期待は大きい。また、本稿では研究の出発物質によってアプローチを分類 A と分類 B に区分したが、既存の水素化物に圧力を加えると分解等によって新奇水素化物が出現することも多く、どちらからアプローチしても最終的には圧力下で合成された新奇水素化物に高い T_c が得られている。常圧で手に入れられるもの以外の新奇水素化物に多くのチャンスが眠っていることが示されたともいえる。最

近数年間は、高圧水素雰囲気下において新奇水素リッチ化合物生成や常圧付近では水素化しない金属の水素化の観測が相次いでおり（例えば[58,60,61,64,70,85,100,101]）、水素化物超伝導体の研究は多くの実りが期待されるフェーズに入ったともいえるであろう。技術的困難はあるが、なお継続した研究が期待される。なお、発見された高温超伝導のメカニズムを解明し、実用できる高温超伝導体の設計指針を得る上で、結晶構造および H 原子を含めた化学組成を明確にすることは極めて重要である。中性子回折測定実験の圧力限界を従来 (90 GPa[102,103]) 以上に押し上げることが、喫緊の課題であることも付け加えたい。

最後に、今後の探索指針として、数は多くないものの観測された水素化物超伝導体の例から、「水素化物超伝導の実現に有利な条件」を推測したい。 H_2S の高 T_c 相は S 原子が bcc に近い構造を組む。 LaH_{10} においては La 原子が fcc 格子を組む。 PdH では Pd 原子が fcc 構造を組む、 PtH では Pt 原子は hcp 構造を組む。また高温超伝導が期待される CaH_6 において Ca 原子は bcc 構造を組む。以上から「水素化物超伝導の実現には、対称性の高い結晶構造が適している」と言えるのかも知れない。最近出版された Wang らのレビュー論文には、理論計算による結晶構造と T_c の予測が簡潔にまとめられている。こちらもぜひ参照頂きたい[104]。

謝 辞

本稿の中で紹介した筆者らによる実験は大阪大学基礎工学部附属極限量子科学研究センターのスタッフ、大阪大学基礎工学部および大学院基礎工学研究科の学生諸氏、岐阜大学工学部機能材料工学科および電気電子・情報工学科、同大学院工学研究科および自然科学技術研究科の学生諸氏の協力の下に行われた。特に高濱 和嗣 氏と久野 敬司 博士（現：(株)デンソー）には実験を遂行する上で大変に大きな協力を頂いた。また筆者らによる研究は科研費特別推進研究(26000006)、科研費若手 B(25800195)、日揮・実吉奨学会研究助成、住友財団基礎科学研究助成(131269)、小川財団研究助成、越山財団研究助成によるご支援の下に行われた。深く謝意を表する。

参考文献

- [1] A.P. Drozdov, M.I. Eremets, I.A. Troyan, V. Ksenofontov, S.I. Shylin: *Nature*, **525**, 73 (2015).
- [2] N. Ashcroft: *Phys. Rev. Lett.*, **21**, 1748 (1968).
- [3] S. Weir, A. Mitchell, W. Nellis: *Phys. Rev. Lett.*, **76**, 1860 (1996).
- [4] M.D. Knudson, M.P. Desjarlais, A. Becker, R.W. Lemke, K.R. Cochrane, M.E. Savage, D.E. Bliss, T.R. Mattsson, R. Redmer: *Science*, **348**, 1455 (2015).
- [5] R.P. Dias, I.F. Silvera: *Science*, **355**, 715 (2017).
- [6] M.I. Eremets, A.P. Drozdov, P.P. Kong, H. Wang: *arXiv:1708.05217* (2017).
- [7] S. Kometani, M.I. Eremets, K. Shimizu, M. Kobayashi, K. Amaya: *J. Phys. Soc. Jpn.*, **66**, 2564 (1997).
- [8] V.V. Struzhkin, R.J. Hemley, H. Mao, Y.A. Timofeev: *Nature*, **390**, 382 (1997).
- [9] J. Tuoriniemi, K. Juntunen-Nurmilaukas, J. Uusvuori, E. Pentti, A. Salmela, A. Sebedash: *Nature*, **447**, 187 (2007).
- [10] Y. Xie, Q. Li, A.R. Oganov, H. Wang: *Acta Crystallogr. Sect. C Struct. Chem.*, **70**, 104 (2014).
- [11] H. Wang, J.S. Tse, K. Tanaka, T. Iitaka, Y. Ma: *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **109**, 6463 (2012).
- [12] D.Y. Kim, R.H. Scheicher, H. Mao, T.W. Kang, R. Ahuja: *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **107**, 2793 (2010).
- [13] T. Matsuoka, T. Kitayama, K. Shimizu, Y. Nakamoto, T. Kagayama: *J. Phys. Soc. Jpn. Supplemental A*, **76**, 86 (2007).
- [14] H. Nguyen, Z. Chi, T. Matsuoka, T. Kagayama, K. Shimizu: *J. Phys. Soc. Jpn.*, **81**, 2011 (2012).
- [15] F. Peng, Y. Sun, C.J. Pickard, R.J. Needs, Q. Wu, Y. Ma: *Phys. Rev. Lett.*, **119**, 107001 (2017).
- [16] H. Liu, I.I. Naumov, R. Hoffmann, N.W. Ashcroft, R.J. Hemley: *Proc. Natl. Acad. Sci.*, **114**, 6990 (2017).
- [17] A.P. Drozdov, V.S. Minkov, S.P. Besedin, P.P. Kong, M.A. Kuzovnikov, D.A. Knyazev, M.I. Eremets: *arXiv:1808.07039* (2018).
- [18] M. Somayazulu, M. Ahart, A.K. Mishra, Z.M. Geballe, M. Baldini, Y. Meng, V.V. Struzhkin, R.J. Hemley: *arXiv:1808.07695* (2018).
- [19] B. Stritzker, W. Buckel: *Zeitschrift Für Phys. A Hadron. Nucl.*, **257**, 1 (1972).
- [20] D. Kim, R. Scheicher, C. Pickard, R. Needs, R. Ahuja: *Phys. Rev. Lett.*, **107**, 117002 (2011).
- [21] T. Scheler, O. Degtyareva, M. Marqués, C. Guillaume, J. Proctor, S. Evans, E. Gregoryanz: *Phys. Rev. B*, **83**, 214106 (2011).
- [22] D.A. Papaconstantopoulos: *J. Less-Common Met.*, **73**, 305 (1980).
- [23] T. Matsuoka, M. Hishida, K. Kuno, N. Hirao, Y. Ohishi, S. Sasaki, K. Takahama, K. Shimizu: (Submitted).
- [24] T. Matsuoka, N. Hirao, Y. Ohishi, K. Shimizu, A. Machida, K. Aoki: *High Pressure Res.*, **31**, 64 (2011).
- [25] I. Goncharenko, M. Eremets, M. Hanfland, J. Tse, M. Amboage, Y. Yao, I. Trojan: *Phys. Rev. Lett.*, **100**, 045504 (2008).
- [26] M.I. Eremets, I.A. Trojan, S.A. Medvedev, J.S. Tse, Y. Yao: *Science*, **319**, 1506 (2008).
- [27] J. Feng, W. Grochala, T. Jaroń, R. Hoffmann, A. Bergara, N.W. Ashcroft: *Phys. Rev. Lett.*, **96**, 017006 (2006).
- [28] C. Pickard, R. Needs: *Phys. Rev. Lett.*, **97**, 1 (2006).
- [29] Y. Yao, D.D. Klug: *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **107**, 20893 (2010).
- [30] G. Gao, A.R. Oganov, P. Li, Z. Li, H. Wang, T. Cui, Y. Ma, A. Bergara, A.O. Lyakhov, T. Iitaka, G. Zou: *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **107**, 1317 (2010).
- [31] Y. Li, J. Hao, H. Liu, Y. Li, Y. Ma: *J. Chem. Phys.*, **140**, 174712 (2014).
- [32] Y. Cheng, C. Zhang, T. Wang, G. Zhong, C. Yang, X.J. Chen, H.Q. Lin: *Sci. Rep.*, **5**, 1 (2015).
- [33] C.B. Satterthwaite, I.L. Toepke: *Phys. Rev. Lett.*, **25**, 741 (1970).
- [34] C.B. Satterthwaite, D.T. Peterson: *J. Less Common Met.*, **26**, 361 (1972).
- [35] H. Fujihisa, H. Yamawaki, M. Sakashita, A. Nakayama, T. Yamada, K. Aoki: *Phys. Rev. B*, **69**, 214102 (2004).
- [36] M. Sakashita, H. Yamawaki, H. Fujihisa, K. Aoki, S. Sasaki, H. Shimizu: *Phys. Rev. Lett.*, **79**, 1082 (1997).
- [37] H. Shimizu, Y. Nakamichi, S. Sasaki: *J. Chem. Phys.*, **95**, 2036 (1991).
- [38] M. Einaga, M. Sakata, T. Ishikawa, K. Shimizu, M.I. Eremets, A.P. Drozdov, I.A. Troyan, N. Hirao, Y. Ohishi: *Nat. Phys.*, **12**, 835 (2016).
- [39] N. Bernstein, C.S. Hellberg, M.D. Johannes, I.I. Mazin, M.J. Mehl: *Phys. Rev. B*, **91**, 060511 (2015).
- [40] D. Duan, X. Huang, F. Tian, D. Li, H. Yu, Y. Liu, Y. Ma, B. Liu, T. Cui: *Phys. Rev. B*, **91**, 180502 (2015).
- [41] A.P. Drozdov, M.I. Eremets, I.A. Troyan: *arXiv:1508.06224* (2015).
- [42] O. Degtyareva, J.E. Proctor, C.L. Guillaume, E. Gregoryanz, M. Hanfland: *Solid State Commun.*, **149**, 1583 (2009).
- [43] B. Rousseau, A. Bergara: *Phys. Rev. B*, **82**, 1

- (2010).
- [44] E. Zurek, R. Hoffmann, N.W. Ashcroft, A.R. Oganov, A.O. Lyakhov: *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **106**, 17640 (2009).
- [45] J. Hooper, T. Terpstra, A. Shamp, E. Zurek: *J. Phys. Chem. C*, **118**, 6433 (2014).
- [46] J. Hooper, E. Zurek: *J. Phys. Chem. C*, **116**, 13322 (2012).
- [47] J. Hooper, P. Baettig, E. Zurek: *J. Appl. Phys.*, **111**, 112611 (2012).
- [48] J. Hooper, B. Altintas, A. Shamp, E. Zurek: *J. Phys. Chem. C*, **117**, 2982 (2013).
- [49] J. Hooper, E. Zurek: *Chempluschem*, **77**, 969 (2012).
- [50] A. Shamp, J. Hooper, E. Zurek: *Inorg. Chem.*, **51**, 9333 (2012).
- [51] J. Hooper, T. Terpstra, A. Shamp, E. Zurek: *J. Phys. Chem. C*, **118**, 6433 (2014).
- [52] Y. Wang, H. Wang, J.S. Tse, T. Iitaka, Y. Ma: *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **17**, 19379 (2015).
- [53] Y. Ohishi, N. Hirao, T. Iitaka, A. Machida, K. Aoki: *MH2008* (2008).
- [54] P. Loubeyre, R. Le Toullec, M. Hanfland, L. Ulivi, F. Datchi, D. Hausermann: *Phys. Rev. B*, **57**, 10403 (1998).
- [55] A. Lazicki, P. Loubeyre, F. Occelli, R.J. Hemley, M. Mezouar: *Phys. Rev. B*, **85**, 054103 (2012).
- [56] R.T. Howie, O. Narygina, C.L. Guillaume, S. Evans, E. Gregoryanz: *Phys. Rev. B*, **86**, 064108 (2012).
- [57] K. Kuno, T. Matsuoka, T. Nakagawa, N. Hirao, Y. Ohishi, K. Shimizu, K. Takahama, K. Ohta, M. Sakata, Y. Nakamoto, T. Kume, S. Sasaki: *High Pressure Res.*, **35**, 16 (2015).
- [58] T. Matsuoka, K. Kuno, K. Ohta, M. Sakata, Y. Nakamoto, N. Hirao, Y. Ohishi, K. Shimizu, T. Kume, S. Sasaki: *J. Raman Spectrosc.*, **48**, 1222 (2017).
- [59] P. Loubeyre, R. LeToullec, J.P. Pinceaux: *Phys. Rev. Lett.*, **72**, 1360 (1994).
- [60] A.K. Kleppe, M. Amboage, A.P. Jephcoat: *Sci. Rep.*, **4**, 4989 (2014).
- [61] M. Somayazulu, P. Dera, A.F. Goncharov, S.A. Gramsch, P. Liermann, W. Yang, Z. Liu, H. Mao, R.J. Hemley: *Nat. Chem.*, **2**, 50 (2010).
- [62] H. Mao, P. Bell, R. Hemley: *Phys. Rev. Lett.*, **55**, 99 (1985).
- [63] C. Pépin, P. Loubeyre, F. Occelli, P. Dumas: *Proc. Natl. Acad. Sci.*, **112**, 7673 (2015).
- [64] V.V. Struzhkin, D.Y. Kim, E. Stavrou, T. Muramatsu, H. Mao, C.J. Pickard, R.J. Needs, V.B. Prakapenka, A.F. Goncharov: *Nat. Commun.*, **7**, 12267 (2016).
- [65] V.E. Antonov: *J. Alloys Compd.*, **330–332**, 110 (2002).
- [66] C. Donnerer, T. Scheler, E. Gregoryanz: *J. Chem. Phys.*, **138**, 134507 (2013).
- [67] R. Burtovyy, M. Tkacz: *Solid State Commun.*, **131**, 169 (2004).
- [68] T. Scheler, M. Marqués, Z. Konôpková, C.L. Guillaume, R.T. Howie, E. Gregoryanz: *Phys. Rev. Lett.*, **111**, 215503 (2013).
- [69] P.E. Kalita, S. V. Sinogeikin, K. Lipinska-Kalita, T. Hartmann, X. Ke, C. Chen, A. Cornelius: *J. Appl. Phys.*, **108**, 043511 (2010).
- [70] P. Zaleski-Ejgierd, V. Labet, T.A. Strobel, R. Hoffmann, N.W. Ashcroft: *J. Phys. Condens. Matter*, **24**, 155701 (2012).
- [71] J.N. Huiberts, R. Griessen, J.H. Rector, R.J. Wijngaarden, J.P. Dekker, D.G. de Groot, N.J. Koeman: *Nature*, **380**, 231 (1996).
- [72] V.E. Antonov, I.T. Belash, O.V. Zharikov, A.V. Palnichenko: *Phys. Status Solidi*, **142**, K155 (1987).
- [73] I.O. Bashkin, V.E. Antonov, E.G. Ponyatovsky: in *Stud. High Temp. Supercond.*, edited by A. Narlikar (Nova Sciece, New York, 2003), p. 171.
- [74] J.P. Burger: in *Met. Hydrides*, edited by G. Bambakidis (Springer US, Boston, MA, 1981), p. 243.
- [75] M. Hara, J. Sakurai, S. Akamaru, K. Watanabe, K. Nishimura, K. Mori, M. Matsuyama: *Mater. Trans.*, **47**, 2373 (2006).
- [76] R. Miller, C. Satterthwaite: *Phys. Rev. Lett.*, **34**, 144 (1975).
- [77] R. König, A. Schindler, T. Herrmannsdörfer: *Phys. Rev. Lett.*, **82**, 4528 (1999).
- [78] N. Hirao, F. Hiroshi, O. Yasuo, T. Kenichi, K. Takumi: *Acta Crystallogr. Sect. A Found. Crystallogr.*, **64**, C609 (2008).
- [79] I. Errea, M. Calandra, F. Mauri: *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, **89**, 064302 (2014).
- [80] K. Shimizu, T. Kimura, S. Furomoto, K. Takeda, K. Kontani, Y. Onuki, K. Amaya: *Nature*, **412**, 316 (2001).
- [81] A.T. Holmes, D. Jaccard, G. Behr, Y. Inada, Y. Onuki: *J. Phys. Condens. Matter*, **16**, S1121 (2004).
- [82] W.L. Mao: *Geophys. Res. Lett.*, **31**, 21 (2004).
- [83] I. Choe, R. Ingalls, J. Brown, Y. Sato-Sorensen, R. Mills: *Phys. Rev. B*, **44**, 1 (1991).
- [84] C.M. Pépin, A. Dewaele, G. Geneste, P. Loubeyre, M. Mezouar: *Phys. Rev. Lett.*, **113**, 265504 (2014).
- [85] C.M. Pépin, G. Geneste, A. Dewaele, M. Mezouar, P. Loubeyre: *Science*, **357**, 382 (2017).
- [86] A. Majumdar, J.S. Tse, M. Wu, Y. Yao: *Phys. Rev. B*, **96**, 3 (2017).

- [87] T. Matsuoka, H. Fujihisa, N. Hirao, Y. Ohishi, T. Mitsui, R. Masuda, M. Seto, Y. Yoda, K. Shimizu, A. Machida, K. Aoki: *Phys. Rev. Lett.*, **107**, 025501 (2011).
- [88] G.S. Anderson, S. Legvold, F.H. Spedding: *Phys. Rev.*, **109**, 243 (1958).
- [89] Z.M. Geballe, H. Liu, A.K. Mishra, M. Ahart, M. Somayazulu, Y. Meng, M. Baldini, R.J. Hemley: *Angew. Chemie - Int. Ed.*, **57**, 688 (2018).
- [90] J.J. Hamlin, V.G. Tissen, J.S. Schilling: *Phys. Rev. B*, **73**, 094522 (2006).
- [91] J.J. Hamlin, V.G. Tissen, J.S. Schilling: *Phys. C Supercond. Its Appl.*, **451**, 82 (2007).
- [92] J.E. Gordon, H. Montgomery, R.J. Noer, G.R. Pickett, R. Tobón: *Phys. Rev.*, **152**, 432 (1966).
- [93] Y. Li, B. Li, T. Cui, Y. Li, L. Zhang, Y. Ma, G. Zou: *J. Phys. Condens. Matter*, **20**, 045211 (2008).
- [94] B. Li, Y. Li, K. Yang, Q. Cui, Y. Ma, G. Zou: *J. Phys. Condens. Matter*, **19**, 226205 (2007).
- [95] J.S. Tse, D.D. Klug, S. Desgreniers, J.S. Smith, R. Flacau, Z. Liu, J. Hu, N. Chen, D.T. Jiang: *Phys. Rev. B*, **75**, 2 (2007).
- [96] 角谷嶺, 松岡岳洋, 平尾直久, 大石泰生, 清水克哉, 久米徹二, 佐々木重雄: 第 58 回高圧討論会講演要旨集, 3P31, p. 241 (2017).
- [97] S. Besedin, M. Eremets, I. Troyan, A. Irodova: *Desy Annu. Rep.*, **6** (2012).
- [98] K. Ohta, K. Ichimaru, M. Einaga, S. Kawaguchi, K. Shimizu, T. Matsuoka, N. Hirao, Y. Ohishi: *Sci. Rep.*, **5**, 16560 (2015).
- [99] H. Takahashi, H. Soeda, M. Nukii, C. Kawashima, T. Nakanishi, S. Iimura, Y. Muraba, S. Matsuishi, H. Hosono: *Sci. Rep.*, **5**, 7829 (2015).
- [100] C.M. Pépin, P. Loubeyre: *Phys. Rev. B*, **93**, 224104 (2016).
- [101] D.K. Spaulding, G. Weck, P. Loubeyre, F. Datchi, P. Dumas, M. Hanfland: *Nat. Commun.*, **5**, 5739 (2014).
- [102] R. Boehler, M. Guthrie, J.J. Molaison, A.M. dos Santos, S. Sinogeikin, S. Machida, N. Pradhan, C.A. Tulk: *High Pressure Res.*, **33**, 546 (2013).
- [103] R. Boehler, J.J. Molaison, B. Haberl: *Rev. Sci. Instrum.*, **88**, 083905 (2017).
- [104] H. Wang, X. Li, G. Gao, Y. Li, Y. Ma: *Wiley Interdiscip. Rev. Comput. Mol. Sci.*, **8**, e1330 (2018).

[2018 年 8 月 13 日受付, 2018 年 9 月 20 日受理]

© 2018 日本高圧力学会