新しい超高压状態の実現と物質科学へのアプローチ： 夢の超高压物質を目指して

尾崎 典雅

大阪大学大学院 工学研究科 (〒565-0871 大阪府吹田市山田丘2-1)

Generation of New High-Pressure Conditions and Approach to Material Science: toward Exploration of Unknown High-Pressure Materials

Norimasa OZAKI

Graduate School of Engineering, Osaka University, 2-1 Suita, Osaka 565-0871

(Received November 11, 2008)

High-power laser-driven dynamic compression now provides very wide range material conditions of pressures, densities and temperatures. This review presents current trends of laser shock high pressure researches, and a future perspective of high-pressure condensed matter research toward undiscovered metallic materials in the Osaka University.

Key Word: High power laser, Shock compression, Off Hugoniot, Metallic phase, Material science

1. はじめに

「如何にして高密度エネルギーを得るか」、核融合エネルギーに向けたこの“究極の”命題を背景に、各国主要大学・研究所による高強度レーザーを用いた衝撃超高压に関する研究が開始され¹⁾、現在では高エネルギー密度科学という新しい学術の創成へと流れが受け継がれている²⁾。高強度レーザーをドライバとする“レーザーショック”の方法は、現在では、従来の衝撃圧縮技術に比べ桁以上高い圧力状態を実験室で生成するほぼ唯一の方法となっている³⁾。高強度のレーザー光を物質に集光照射すると、一千万気圧を越えるような極超高压でさえ比較的容易に生成することができる。レーザーショックの方法は確立されたというよりはまだ発展途上というのが実状だとは思いますが、光を用いた方法特有の“高エネルギー密度性”、エネルギーの時間・空間的集中性、が先進プローブその場計測のような、これまでの超高压研究とは異なる革新的な新しい実験を可能にさせている⁴⁻⁷⁾。

さらに最近の高強度レーザーを用いた実験では、新しい圧力発生および洗練化されてきた計測の方法・技術などによって、極超高温・極超高压という従来からのユニークな領域のみならず、これまで実現されていなかった低温超高压という新しい領域が拓かれようとしている。極超高压で低温(数1000 K)という未踏の領域がルーチンに生成可能になれば、探索不可能であった物質状態

方程式(EOS)、ナノ秒超高速物質ダイナミクスなどに関する研究・データベース化や、物質材料開発などに急速な進展が期待できる。

著者らは、低温で超高压の新しい物質状態の生成と診断の技術を構築し、未だ実現されていない軽元素の金属固相探索を行おうとしている。Fig. 1に、軽元素物質の低温超高压相領域を炭素相図⁸⁾上に重ねて示す。ダイヤモンドもテラパスカルの圧力領域で金属化するとされている。硬度が極めて高いダイヤモンドをそのような超高压まで圧縮する術は、衝撃波圧縮を始めとする動圧縮の手法でしかあり得ない。レーザーショックの方法により、2 TPaもの圧力が筆者らによって得られているが⁹⁾、しかしながら、固体の金属相を探索しようとする、少なくとも温度は8000 K以下、圧力がテラパスカル以上を

Fig. 1 High-pressure phases of low-atomic number materials overlaid on carbon phase diagram.

実現する必要があるために、新しい低温高圧力生成の技術が絶対的に必要である。

最も単純な組成をした水素の固体金属は、多くの科学者を惹き付けてきた壮大な研究テーマである。低温高圧下の水素は、1000 K以下・100 GPa以上において、その原子核が軽いために量子効果が顕著に現れる¹⁰⁾。現在までに、100 GPa程度の領域で分子性の水素結晶相がいくつか見いだされているが、最新のDACを用いて得られた300 GPaの最高圧力以上で、新しい相を探索することはできていない¹¹⁾。これらの分子性結晶の低温高密度水素は実験により絶縁体であることがわかっており、固体金属水素と性質が決定的に異なる。固体金属の水素は常温超伝導体であるとも予想されている¹²⁾。

これらの超高压相が準安定相として存在すると仮定すると、超軽量や超伝導性、超硬度などの特性を持つ夢の物質が実現されることになる。我々の研究では、このような物質を探索するための技術やツールの開発を行いながら、創成するための方法論の構築を目指す。本稿では、急速な進歩を見せる高強度レーザー超高压研究の中でも、超高压研究そのものに広くまたがり得る重要な(計測の)最近の進歩を概説して、新たに開拓しようとしている低温超高压の物質研究の現状と方向性を示すことができると思う。

2. レーザー超高压研究における最近の進展

最近の速度干渉計、すなわち線結像型VISAR (Velocity Interferometer System for Any Reflector)^{13,14)}、の使用がレーザー超高压の研究を急速に成熟させている¹⁵⁻¹⁷⁾。Fig. 2 (a), (b)に、VISARの原理を示す。VISARでは、サンプル裏面から反射されてくるプローブレーザー光をBS₁

Fig. 2 (a) Target configuration. (b) Schematic of VISAR interferometer component. M and BS de-note mirror and beam splitter, respectively. (c) Shock front velocity histories, which are measured by two VISAR with different velocity sensitivities (blue and pink lines), are in excellent agreement.

で2つに分岐して、一方を遅延光路に通した後両者をBS₂上で干渉させる。干渉縞は、高速で運動する(反射)面からプローブ光が受けるドップラーシフトによって変化する。ある時刻で反射面が速度 V (例えば $=0$)から V' に変化したとき、入射レーザー光の波長は λ から λ' に変化し、像面での干渉縞の位置が変化する。干渉縞次数 N と速度 V の間には比例関係が成立するので、反射体の速度を直接且つ精度良く計測することができる。

例えば、クォーツ内部に衝撃波を伝搬させると、比較的低い衝撃圧力(100 GPa前後)からクォーツの金属化に伴う有意な衝撃波面光反射が認められる。当然のことながら“Unshocked”なクォーツは透明であるが、クォーツ内部に衝撃波が入射した瞬間からは、“Shocked”なクォーツの衝撃波面でプローブ光の反射が得られる。従ってVISARを用いれば、クォーツ内部を伝搬する衝撃波面そのものの速度を直接計測することができる。Fig. 2 (c)に、VISARによって計測されたクォーツ内のショック速度の時間変化を示す。挿入図が生データであり、不透明なアルミから透明体のクォーツに衝撃波が入射した瞬間(矢印)に不連続なフリンジのシフトが明瞭に確認できる。このことは、グラフ中での速度のジャンプとして表されている。

このような実験(計測)スキームを利用して、クォーツを標準物質¹⁸⁾としたポリスチレンに関するインピーダンスマッチングEOS実験を行った¹⁹⁾。クォーツ、ポリスチレンともに透明であるので、従来からの平均衝撃波速度ではなく、クォーツ/ポリスチレン界面を衝撃波が通過する瞬間の両者における“in-time”な衝撃波速度を直接計測し、圧力・密度・内部エネルギー・温度のEOS量を求めた。過去のレーザー実験結果²⁰⁻²²⁾に比べ、倍程度の信頼性で状態量の決定に成功した。現在、このVISARと可視放射温度計を組み合わせた計測系の利用によって、ショックを始めとするレーザー動圧縮実験の信頼性が大幅に向上し、またシステムとして確立されつつある。

また、レーザー実験特有のターゲット空間微小性や易同期性を利用した、超短パルスレーザー駆動の先進プローブその場計測も特筆すべき展開である。Fig. 3に、サンプル中を伝播する衝撃波の単色X線シャドウグラフを示す²³⁾。Fig. 3 (a)が上方から見た実験配置である。ドライブレーザーは、 5×10^{13} の集光強度でCH-Al-CHターゲットに照射された。最終のCH層の一部は、観測X線が透過できるように短冊状に細くしてある。この短冊部

Fig. 3 (a) Experimental arrangement of X-ray radio-graph measurement. (b) Typical X-ray radiograph of laser-driven shock wave in polystyrene.

を衝撃波が伝播する様子を、レーザープラズマX線プローブと球面湾曲Bragg結晶を用いて、単色X線シャドウグラフとしてX線CCD上に結像した。衝撃波と同期したX線プローブビームを得るために、別のレーザービームを集光強度約 10^{15} W/cm²でターゲットに照射して、レーザープラズマX線を発生させた。X線光源ターゲットはバナジウム(V)であり、VプラズマからのHe様遷移線(～5.19 keV)をプローブとして利用している。このシャドウグラフにおけるX線透過率のコントラストより圧縮状態の密度や衝撃波の形状を直接知ることができる。

最近の研究では、このようなX線(もしくは粒子線)ビームを用いた種々の計測(その場X線回折⁴⁾, EXAFS⁵⁾, X線散乱⁶⁾, 硬X線シャドウグラフやプロトンビームシャドウグラフ⁷⁾)と、VISAR・可視放射温度計の同期を取って、多角的で信頼性の高い実験系の確立が肝要になってきている。すなわち、このような新しいフェイズの計測・診断技術の基盤によって、後に述べる物質科学を始めとする応用への展開を許していると言えるだろう。

3. 低温超高压状態の実現と物質科学への展開

原理的に、衝撃圧縮曲線(ユゴニオ)は圧力-密度-温度の物質状態曲面における一本の曲線である。得られたユゴニオカーブからEOS曲面全体、すなわち“オフユゴニオな状態”を求めるには、解析的に等温線を推定しなければならない²⁴⁾。言い換えれば、オフユゴニオ状態を実験により直接求めることそのものが、EOS研究においても本質的に重要である。新しい物質状態を探索するためには、前述の計測技術と同様にオフユゴニオ状態を生成するための新しい圧縮技術の確立が必要である。そこで我々は、主に固体ベースの等エントロピー圧縮と液体・気体ベースのダイヤモンドアンビルセル(DAC)による圧縮の方法を用いて研究開発を展開している。

3.1 レーザープラズマローダによる準等エントロピー圧縮

物質を超高压まで等エントロピー的に圧縮し、その圧縮曲線上での物性を調べることは、物質材料科学にとって重要なテーマである。等エントロピー的に物質を極超高压まで加圧できれば、通常の衝撃圧縮曲線とは全く異なる極めて低い温度領域において、状態方程式、動的弾性・塑性、相転移など、これまで実現不可能であった新しい物質状態を調べることができる²⁵⁾。

レーザー衝撃圧縮下のプラスチック材料は、高压縮とそれに伴う高温によって高密度のプラズマになる。衝撃波がプラスチック箔裏面を抜けた後、真空中数100 μ mにそのプラズマを膨張させると、緩やかな密度・速度の勾配が形成される。この運動量勾配を持った“プラズマローダー”を試料に衝突させて等エントロピー的圧縮波の生成を試みた²⁶⁾。ローダーにはポリイミドを、試料には裏面にLiF窓のついたAlを用いた。VISARの測定結果をFig. 4に示す。干渉縞のシフトがVISARプローブレー

Fig. 4 VISAR record for Al/LiF interface pressurized by plasma loader.

ザーの反射面、すなわちAl/LiF界面の速度変化に対応している(Fig. 4挿絵)。干渉縞の連続的なシフトから、Al/LiFの界面が連続的に加速(=圧縮)されていることがわかる。Alの等エントロピー曲線は数100 GPaまでよく知られているので、測定した界面速度(=粒子速度)から、印加された圧力は約17 GPaであることが確認された。この方法で圧力を拡張することができれば、衝撃圧縮に比べ温度を極めて低く抑えられる可能性が高く、現在、ターゲットの形状やレーザー条件の最適化によって現有の装置で数100 GPaの等エントロピー的圧縮の実現を目指しているところである。

またこの数年で、大阪大学の大型レーザー施設において、実際に高強度レーザー回収実験も実施している。低温高压の超高速動圧縮環境にさらされた物質の回収を再現性よく行うための技術を開発した。回収された試料のX線構造解析が大型放射光施設で行われ、通常のショック下では生成されない物質相の凍結が確認されている²⁷⁾。

3.2 静圧縮(ダイヤモンドアンビルセル)と動圧縮(ハイパワーレーザー)のカップリング

同じ物質系であっても、初期密度が異なると生成される衝撃圧縮状態は大きく異なる。一般に初期密度が増加すると、変化させない場合に比べ低温の衝撃圧力状態を生成できる。そこで最近、ダイヤモンドアンビルセル(DAC)で予備圧縮した試料をレーザーで衝撃圧縮する試みが各国で精力的に展開されている²⁸⁻³⁰⁾。

我々の研究では、より高品質なレーザーショックをDACに誘起させられるよう、Fig. 5 (a)のような、薄いダイヤモンド³¹⁾で広い開口面積を持ちつつ、最高到達圧力を維持できるようなDACターゲットの開発を行っている。ごく最近になって、開口径0.8-1.0 mm、レーザー照射側ダイヤモンド厚0.05-0.2 mmのセルにおいて、0.5-1.3 GPaを再現性よく生成することに成功した。静水圧力は波長488 nmのアルゴンイオンレーザーを用いたルビー蛍光法によって測定された。試料空間に混入させた極微小のルビー粒子からのレーザー励起の蛍光が、圧縮時の圧力に比例して波長シフトすることから圧力が決定できる。Fig. 5 (b)に実験結果を示す。ここでの波長シフト $\Delta\lambda$ と経験式 $P=2.74\Delta\lambda$ から1.33 GPaの静水圧を得ることに成功した。

Fig. 5 (a) Our planar-diamond anvil cell. Unit is in mm. (b) Fluorescence spectrum from ruby scale in uncompressed and compressed water.

厚さ数100 μm 程度のダイヤモンド板の強度は通常のアンビル型に比べて遥かに劣るので、100 GPaの到達圧力は今のところ望めないが、圧縮しやすい気体や液体試料においては数GPaの予備圧縮でさえ十分な威力を発揮する。水素を例に挙げると、極低温で液化させた際の密度が0.88 g/ccであるのに対し、DAC圧力1 GPa時の密度はこの1.5倍程度となり、等しい圧力の衝撃波を伝播させた場合の温度は40 %程度低く抑えられる³²⁾。この方法を用いれば、例えば未だ実現されていない厳密な惑星内部状態(200-800 GPa, 1000-6000 K)が実現できる可能性が高い。天王星や海王星などの巨大惑星の主要構成要素である水などの高压状態方程式を実験的に求めることによって、本手法の有効性を実証することを最初の目標に設定し研究を展開している。そして将来この方法は、酸素や水素をはじめとする軽元素の金属固相状態を実現する有力なツールとして重要な役割を担うだろう。

4. おわりに

核融合研究に強い影響を受けながら発展してきた極限超高压及び状態方程式に関する研究は、高強度レーザー技術の進歩に伴って興ってきた、レーザー核融合をも包み込む「高エネルギー密度状態の科学」という広大な学術分野の中で重要な位置を占めている。

状態方程式研究におけるレーザーショックの方法は、従来法の領域を遥かに凌ぐ圧力域のユゴニオデータを提供するだけでなく、最近ではその信頼性も目を見張る程に高くなってきている。そして、筆者らを中心とした、ユゴニオ衝撃圧縮曲線という基本的な曲線だけに止まらない新しい試みが走り出している。これらの取組みが、ユゴニオから離れた物質状態曲面上のあらゆる極限環境にアクセスすることを可能にし、未知物質相や相転移現象、惑星内部状態を解明する手がかりを与えることになるだろう。「高エネルギー密度状態の科学」という新しい学術分野の中心として、その体系化に貢献が期待されている。そして、筆者らが抱いている物質創成の方向性は、高エネルギー密度科学研究が工学や産業に発展する可能性を示す重要なものである。果たして夢の超高压物質はどこに存在するのか、存在するとすればそれは準安定相であるのか、準安定・不安定どちらにしても凍結は

可能であるのか、可能だとすればそれはどのようなプロセスから、またどのように制御すればよいのか、興味は尽きない。前述のような一定の成果が見られ始めたという自負はしているが、チャレンジはまだ始まったばかりである。

謝 辞

本研究の一部は、大阪大学レーザーエネルギー学研究中心での共同利用・共同研究のもとに実施された。また、日本学術振興会「先端拠点研究事業」および文部科学省グローバルCOEプログラム「次世代電子デバイス教育研究開発拠点」による支援を受けて進められた。木村 友亮、宮西 宏併君を始めとする学生諸君の協力と献身に謝意を表します。

参考文献

- 1) *Physics of High Energy Density*, edited by P. Caldirola and H. Knoepfel (Academic Press, London, 1971).
- 2) *Frontiers in High Energy Density Physics: The X-Games of Contemporary Science*, Plasma Science Committee on High Energy Density Plasma Physics (National Academy Press, 2003).
- 3) 極超高压発生の手法は、現状で高強度レーザーとZ-accelerator(米サンディア国立研究所)が双璧であるが、それぞれの手法で定常的に得られる圧力には一桁程の開きがあり、到達圧力に関しては守備範囲が若干異なる; C. Deeney *et al.*: Phys. Plasmas, **6** (1999) 2081; C.A. Hall: Phys. Plasmas, **7** (2000) 2069.
- 4) D. H. Kalantar *et al.*: Phys. Rev. Lett. **95** (2005) 075502.
- 5) B. Yaakobi *et al.*: Phys. Rev. Lett. **95** (2005) 075501.
- 6) A. Ravasio *et al.*: Phys. Rev. Lett. **99** (2007) 135006.
- 7) A. J. Mackinnon *et al.*: Rev. Sci. Instrum. **75** (2004) 3531.
- 8) M. P. Grumbach and R. M. Martin: Phys. Rev. B **54** (1996) 15730.
- 9) H. Nagao *et al.*: Phys. Plasmas **13** (2006) 052705.
- 10) H. K. Mao and R. J. Hemley: Rev. Mod. Phys. **66** (1994) 671.
- 11) P. Loubeyre, F. Occelli, and R. LeToullec: Nature **416** (2002) 613.
- 12) N. W. Ashcroft: Phys. Rev. Lett. **21** (1968) 1748.
- 13) L. Barker and R. Hollenbach: J. Appl. Phys. **43** (1972) 4669.
- 14) P. M. Celliers *et al.*: Rev. Sci. Instrum. **75** (2004) 4916.
- 15) P. M. Celliers *et al.*: Phys. Rev. Lett. **84** (2000) 5564.
- 16) D. G. Hicks *et al.*: Phys. Rev. Lett. **91** (2003) 035502.
- 17) D. K. Bradley *et al.*: Phys. Rev. Lett. **93** (2004) 195506.
- 18) D. G. Hicks *et al.*: Phys. Plasmas **12** (2005) 082701.
- 19) N. Ozaki *et al.*: submitted to Phys. Plasmas.
- 20) R. Cauble *et al.*: Phys. Rev. Lett. **80** (1998) 1248.
- 21) N. Ozaki *et al.*: Phys. Plasmas **12** (2005) 124503.
- 22) S. P. Marsh: *LASL Shock Hugoniot Data* (Univ. California Press, Berkeley, 1980).
- 23) A. Benuzzi-Mounaix *et al.*: Phys. Rev. E **77** (2008) 045402(R).
- 24) Y. B. Zel'dovich and Y. P. Raizer: *Physics of Shock Waves and High-Temperature Hydrodynamic Phenomena* (Academic Press, New York, 1966).
- 25) K. T. Lorenz *et al.*: Phys. Plasmas **12** (2005) 056309.
- 26) J. Edwards *et al.*: Phys. Rev. Lett. **92** (2004) 075002.
- 27) N. Ozaki, T. Sano *et al.*: 15th American Physical Society Topical Conference on Shock Compression of Condensed Matter, June 24-29, 2007, Hawaii.
- 28) P. Loubeyre *et al.*: High Press. Res. **24** (2004) 25.
- 29) K. M. Lee *et al.*: J. Chem. Phys. **125** (2006) 014701.
- 30) J. Eggert *et al.*: Phys. Rev. Lett. **100** (2008) 124503.
- 31) 高出力レーザーのパルス持続時間はせいぜい数nsであり、通常の(厚い)ダイヤモンドアンビルに集光照射した場合、誘起された衝撃波は完全にアンビル内で減衰してしまう。
- 32) N. Ozaki (private communication).