

遠藤将一 (大阪大学極限科学研究センター・教授)

現在までに、ダイヤモンドセル(DAC)を用いて 250 GPa・30mK を達成し、さらに超強磁場を加えた複合極限下の物性研究を展開してきた。この環境下での電気抵抗と高感度磁束計による磁化測定では独走態勢にあるとあって過言ではない。最近では物性測定幅と質的向上に貢献している。

### 1. 圧力誘起超伝導の探索

(i)酸素、硫黄について 100 GPa を越える超高圧下で電気抵抗の温度依存性を調べて絶縁体—金属転移と超伝導転移を発見した。前者については Nature に発表して各新聞の報ずるところとなった。

(ii)単一有機分子結晶のヨードアニル ( $C_6I_4O_2$ ) に次いで、新たにヘキサヨードベンゼン ( $C_6I_6$ ) についても 35GPa の圧力下 2K において超伝導を発見した(Fig. 1)。  $T_c$  は圧力とともに増大する結果を得る一方、高压下での分子性の確認を行いつつある。今後に期待される、より複雑な誘起超伝導体発見の基礎となる成果と考えている。

(iii)イオン結晶 CsI、次に、BiI においても圧力下の金属化と超伝導を発見した。高压下の Bi イオンの価数変化や結晶構造との関連を追及中である。

(iv)重い電子系  $UGe_2$  について強磁性—超伝導共存に関する実験を行い、 $C/T$  の圧力依存性の異常が超伝導転移圧力領域で出現することを見出した。また  $CeRhIn_5$  では反強磁性転移の消失する圧力より出現する超伝導相の圧力依存性に異常が見られた。いずれも新しい超伝導機構との関連が期待される結果である。

(v)その他磁性金属である鉄について圧力下で非磁性化の追及を行い、かつ超伝導性の探索を 100 GPa 以下 30mK の低温に至る広い領域で遂行した。また、希ガスで唯一金属化の期待されるキセノン (Xe) について 250 GPa に至る圧力領域までの透過光の観測を行ったが伝導性の実験には成功には至っていない。アルカリ金属中、水素に次いで軽い元素の Li は圧力下で分子性を形成して絶縁体に近づくとの理論的予想があり、我々は電気抵抗の実験を行っているが 30 GPa 以下ではまだ分子化の傾向は検出していない。より高压での超伝導探索の実験を進めている。

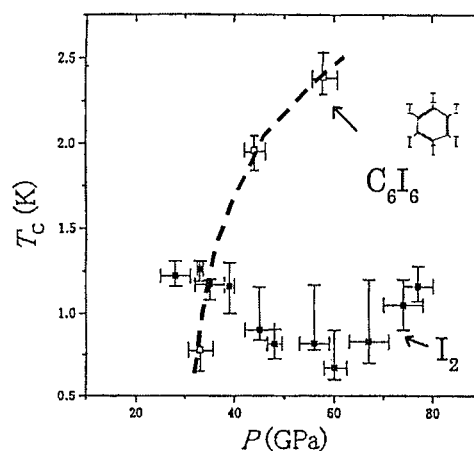


Fig. 1. ヘキサヨードベンゼン( $C_6I_6$ ) の超伝導転移点  $T_c$  の圧力変化。比較のためにヨウ素( $I_2$ )の結果も示す。

## 2. バナジウムの超伝導転移温度の 圧力効果

バナジウムは 5A 族に属する超伝導遷移金属元素である。同族の Nb, Ta を含めて、超伝導を示す金属元素の多くは圧力下では超伝導転移温度  $T_c$  は減少するが、バナジウムは広い圧力範囲にわたって増加するという特異な性質を示す。このことは 1970 年代から知られていたが、果たしてこの増加がどこまで続くのかを知るために、超高压下磁化測定により 160 GPa まで  $T_c$  の圧力効果を調べた。その結果、 $T_c$  は単調に増加して、120 GPa 付近でこれまで報告されている中で最高の超伝導オンセット温度 17.2 K を示した後、飽和することを発見した (Fig. 2)。これまで、 $T_c$  の増加はスピン揺らぎが関係していると考えられてきたが、これほどの広い圧力範囲での増加はそれだけでは説明できるとは思われない。この分野での理論的興味を惹こう。

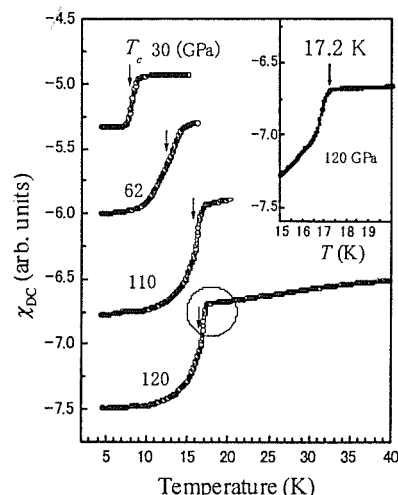


Fig. 2. 各圧力下でのバナジウムの磁化率の温度変化。挿入図は 120 GPa での転移付近の拡大図。

## 3. 非破壊パルス強磁場マグネットの開発

人類が発生し得る最大の強磁場は約 1000T (テスラ) にも及ぶが、火薬を用いた爆発的な方法であり、他の極限条件と組み合わせるには多大な困難を伴う。複合極限条件を生成するための強磁場は非破壊的発生法であった方がよく、我々は非破壊パルス強磁場の発生技術の確立とその技術を応用した複合極限条件の生成を目指してきた。強磁場発生には補強された多層コイルの製作がポイントとなる。多層コイルの必要性は、以下のように理解できる。もし単層コイルで磁場を作ったとすると、その磁場の作る電磁応力は磁場の二乗に比例する量で、スチールでコイルを作ったとしても 50T あたりが限度となる。そこで、多層コイルを導入する。今、簡単な例として、単層コイルの内側にもうひとつのコイルを入れた二層コイルを考える。内側のコイルにかかる電磁応力は外側のコイルより厳しいが、適当な電流密度にすれば破壊には至らない。この時に中心に発生する磁場は外側のコイルによる磁場に内側のコイルによる磁場を加えた値となる。さらに層を増やせば、さらに発生磁場を大きくすることができる。実際の多層コイルは、幾層にも重ねて巻いた巻線コイルである。近年、金属材料技術研究所で開発された高強度かつ高電気伝導度の銅銀の合金線は巻線コイルの発生磁場を上昇させてはいたが、巻線コイルの本質的な欠点は応力を線で受けたことにあり、これを解決するためには応力を面で受けるようにするための補強が必要である。我々が作った第一世代のマグネットは、コイルの最外層をマルエージング鋼で補強したものであった。このマグネットは世界最高の磁場 80.3T を発生したが、それでも補強が十分ではなかった。第二世代は、多層コイルを適当な内外径比で分割して、それぞれのコイルの外側をマルエージング鋼のリングで補強したものである。これはさらに世

界記録を更新し、80.8T もの磁場を安定に発生することが可能になった。Fig. 3 に示すように、パルス幅も長くなって、複合極限条件の生成には有利になっている。

現在、複合極限条件を生成しているマグネットは第一世代のものであるが、実現している測定条件を以下に挙げる：(i)強磁場と極低温との組み合わせとして、希釈冷凍機をパルスマグネットに導入することで、60mK で 60T までの磁化および磁気抵抗測定が実現している。(ii)強磁場と高圧の組み合わせでは、クランプセルの導入により、1GPa までの圧力ではあるが精密な磁化測定を 60T まで行うことができる。より高圧での磁化測定は DAC の導入で可能となっている。

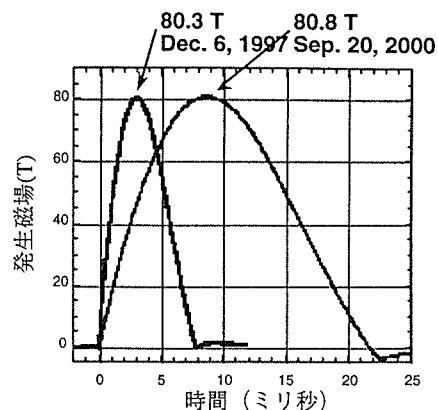


Fig. 3 世界記録達成時の磁場波形

#### 4. 強誘電体(KDP と DKDP)の圧力効果

$\text{KH}_2\text{PO}_4$  (略称 KDP) は、 $T_c=123\text{ K}$  の強誘電体である。重水素化した  $\text{KD}_2\text{PO}_4$  (DKDP) では  $T_c$  が約 230 K と大きく上昇することから、Slater による統計理論以来、半世紀を超えて相転移における水素結合の役割に興味を持たれてきた。常圧では、KDP、DKDP ともに秩序 - 無秩序型相転移の振舞いを示す。圧力を印加していくと、誘電異常から求めた Curie 定数  $C$  は有限のまま、 $T_c$  が降下しついには消失する。この振舞いは、加圧の途中で変位型相転移に転換したとしてしか理解できない。また、相転移が消失する圧力  $p_c$  付近では、 $T_c$  の近くで誘電率が Curie-Weiss 則からの特徴的な外れを示すことを見出した。その振舞いは、典型的な変位型相転移をするペロブスカイト型結晶で観測される挙動に類似している。ペロブスカイト型結晶の場合、ある格子振動モードの量子力学的ゼロ点振動が、結合を通してソフトモードのソフト化を妨げる結果と理解されている(量子常誘電性)。DKDP の誘電率を、量子常誘電性の解析に使用されてきた Barrett 型の式と比較した結果を Fig. 4 に示す。KDP と DKDP の高圧低温下の誘電異常はこの式に良く従う。

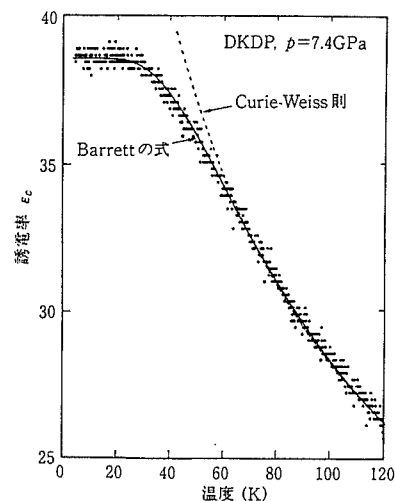


Fig. 4. DKDP の 7.4GPa における誘電率の温度依存

#### 5. 固体酸素のマグノン・ラマン散乱

酸素分子は  $S=1$  の磁気モーメントを持っており、その集合体である固体酸素は 24K 以下では分子性結晶であると同時に反強磁性体でもある興味深い物質で

ある。しかしながらその高圧力下での磁氣的性質については、これまで 0.6 GPa までの磁化測定の結果が知られているにすぎない。高圧力下で反強磁性体の磁気測定が実験的に非常に困難であることによる。我々は反強磁性マグノンのラマン散乱の観測が非常に微小な試料においても可能であることに着目し、DAC 中の酸素の磁氣的な相転移の検知に応用した。その結果、1.8K の低温においては 0.07、1.3、2.9 GPa において磁気相転移が起こっていることを見出した。また、1 GPa 以上の圧力を印加すると（圧力によらず）45K あたりでマグノンが消失し、そのあたりの温度でスピン配列の変化がおこっていることがわかった。

## 6. 分子性固体酸素の理論

電子帯構造、全エネルギー、電荷・スピン密度の第一原理的計算から以下のような重要な知見が得られた。(i) 低圧では反強磁性、強磁性ともに絶縁体で、反強磁性のほうが安定である。(ii) 圧力増加（体積減少）にともなって、バンドオーバーラップによる金属化が起こる。約 100 GPa（体積  $V_M=14.14\text{\AA}^3$  に相当）以上では、反強磁性、強磁性ともに解がなくなり連続的に金属常磁性状態に移行する。スピンモーメントは、金属化後は単調に減少し、常磁性金属状態へと移行したときに完全に消失する（Fig. 5 参照）。(iii) 単原子相の全エネルギーとの比較から、100 GPa では分子相が単原子相より十分安定である。

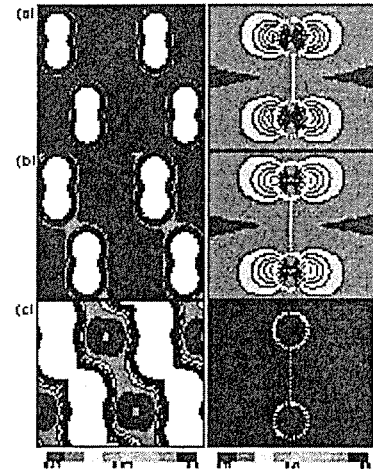


Fig. 5. 固体酸素の電荷およびスピン密度の体積変化 (a)  $V_M=34.85\text{\AA}^3$  (AF 絶縁体) (b)  $V_M=25.93\text{\AA}^3$  (AF 金属) (c)  $V_M=11.36\text{\AA}^3$  (NM 金属)

## 7. 圧縮水素の理論

第一原理計算に基づき、圧縮水素の構造を分子相、原子相の両方に関して広く

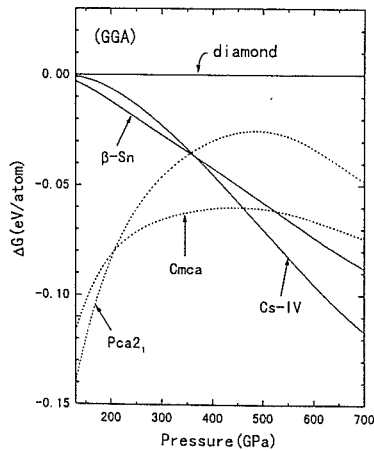


Fig. 6. ダイヤモンド格子を基準に、種々の構造についてエンタルピーの比較を行ったもの。

調べた。分子相では百万気圧以上での構造として  $Pca21, Cmc21, Cmca$  があるいはこれらに近い構造を得た。また原子相で Cs-IV 構造の可能性が最も高い。また最近 Li の高圧相において水素と似た構造の出現の可能性が指摘され興味をよんでいる。Fig. 6 に種々の構造のエンタルピーの比較を示す。金属化に関しては、分子相での金属化か分子解離を伴う金属化かは明らかでない。次ぎに上で得た構造に基づいて分子解離圧を評価した。その際原子核の零点振動エネルギーの寄与も評価し、零点振動エネルギーは分子解離圧を約 50 GPa ほど下げ約 400 GPa で分子解離という結果を得た。