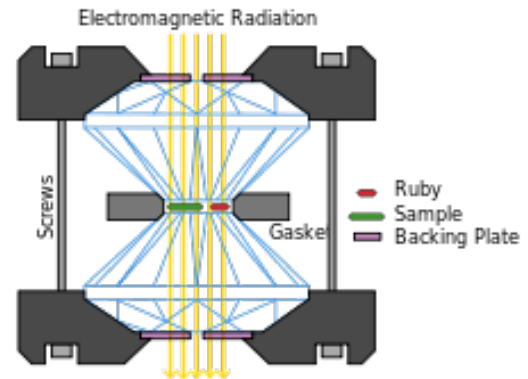


ダイヤモンド先端に挟まれた水素系超伝導

(iTHES Newsletter vol.121, より改変 2016/05/04)

飯高敏晃 (理化学研究所) <http://www.iitaka.org/>

木星、土星などの巨大ガス惑星では鉱物で出来た中心核が水素やヘリウムのガスで包まれている。このような極限環境では隣接水素間の距離が圧縮されて電子波動関数の重なりが増大し電子が自由に動けるようになる (水素の金属化) [1] と考えられている。金属水素の実験的確認は、長年の試行錯誤の末、まもなく実現するところまで来た[2, 3]。1968年に N.W. Ashcroft は金属水素が high-Tc 超伝導体になる可能性を、超伝導の標準理論 (フ



ォノン媒介による BCS 理論[4]) に基づいて提唱した[5]。水素原子は質量が小さいためフォノン振動数 ω 、したがって Tc が大きくなるというのである。その後も金属水素を実現する試みは続けられたが、2004 年に Ashcroft はもっと低圧で金属水素へ至る別の経路を提唱した[6]。物理的に圧縮する前に、水素を水素化物(例えばメタン; CH_4)にすることにより化学的に圧縮して「疑似」惑星中心部を作っておけば良いというのである。この提案を受けて約十年間にわたって我々

*を含む理論家のグループたちが種々の水素化物[7](SiH_4 [8, 9], GeH_4 [10], SnH_4 [11, 12], PtH [13], CaH_6 [14], etc.) が high-Tc 超伝導体になることを第一原理電子状態計算による結晶構造予測法[15, 16, 17, 18]により提案した。2008 年には高圧下の SiH_4 における超伝導の暫定的な測定結果が報告された[19]。

さらに、2014 年になって硫化水素分子と水素分子の混合物(H_2S) $_2\text{H}_2$ では分子解離が重要な役割を果たし、180GPa 以上に加圧すると分子が完全に解離して H_3S 結晶になり 191K-204K の High-Tc を示すことが理論的に予測された[20]。2015 年夏には硫化水素 H_2S について $T_c=203\text{K}$, $P=150\text{-}190\text{GPa}$ でゼロ電気抵抗[21]が、2016 年春には、ダイヤモンド・アンビル・セル中の H_2S 試料の内部に置かれた Sn 薄膜によるシンクロトロン放射光の核共鳴散乱の測定により、 $T=4.7\text{-}140\text{K}$, $P=153\text{GPa}$ でマイスナー効果[22]の存在が実験的に確認された[23]。現在のところ[24, 25]、硫化水素を加圧すると低圧側の low-Tc 相である H_5S_2 結晶[24, 25]が高圧側の high-Tc 相である H_3S 結晶[20, 26, 27]へと中間状態である Magneli 相[28] H_mS_n を経て連続的に転移すると考えられている[24, 25]。

水素系超伝導の研究は、第一原理計算と BCS 理論に基づいた新しい物質設計法の開発により大きく発展してきた。ただし、超伝導発現のために超高压が必要なことが工業的応用への課題となっている。近い将来、計算物質設計法の発展により常温常圧下で超伝

導が発現する特殊な結晶構造[6]が設計されることに期待したい。

- [1] E. Wigner, and H. B. Huntington, *J. Chem. Phys.* **3**, 764 (1935).
<http://dx.doi.org/10.1063/1.1749590>
- [2] M. D. Knudson *et al.*, *Science* **348**, 1455 (2015).
<http://dx.doi.org/10.1126/science.aaa7471>
- [3] P. Dalladay-Simpson, R. T. Howie, and E. Gregoryanz, *Nature* **529**, 63 (2016).
<http://dx.doi.org/10.1038/nature16164>
- [4] J. Bardeen, L. N. Cooper, and J. R. Schrieffer, *Phys Rev* **106**, 162 (1957).
<http://dx.doi.org/10.1103/PhysRev.106.162>
- [5] N. W. Ashcroft, *Phys. Rev. Lett.* **21**, 1748 (1968).
<http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.21.1748>
- [6] N. W. Ashcroft, *Phys. Rev. Lett.* **92**, 187002 (2004).
<http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.92.187002>
- [7] D. Y. Kim *et al.*, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **107**, 2793 (2010).
<http://dx.doi.org/10.1073/pnas.0914462107>
- [8] J. Feng *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **96**, 017006 (2006).
<http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.96.017006>
- [9] Y. Yao *et al.*, *Epl* **78**, 37003 (2007).
<http://dx.doi.org/10.1209/0295-5075/78/37003>
- [10] G. Y. Gao *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **101**, 107002 (2008).
<http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.101.107002>
- [11] J. S. Tse, Y. Yao, and K. Tanaka, *Phys. Rev. Lett.* **98**, 117004 (2007).
<http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.98.117004>
- [12] G. Y. Gao *et al.*, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **107**, 1317 (2010).
<http://dx.doi.org/10.1073/pnas.0908342107>
- [13] D. Y. Kim *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **107**, 117002 (2011).
<http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.107.117002>
- [14] H. Wang *et al.*, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **109**, 6463 (2012).
<http://dx.doi.org/10.1073/pnas.1118168109>
- [15] Y. C. Wang *et al.*, *Phys. Rev. B* **82**, 094116 (2010).
<http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.82.094116>
- [16] C. J. Pickard, and R. J. Needs, *Journal of Physics-Condensed Matter* **23**, 053201 (2011).
<http://dx.doi.org/10.1088/0953-8984/23/5/053201>
- [17] A. R. Oganov, A. O. Lyakhov, and M. Valle, *Accounts of Chemical Research* **44**, 227

(2011).

<http://dx.doi.org/10.1021/ar1001318>

[18] H. Wang *et al.*, *Comp Mater Sci* **112**, 406 (2016).

<http://dx.doi.org/10.1016/j.commat.2015.09.037>

[19] M. I. Eremets *et al.*, *Science* **319**, 1506 (2008).

<http://dx.doi.org/10.1126/science.1153282>

[20] D. F. Duan *et al.*, *Sci. Rep.* **4**, 6968 (2014).

<http://dx.doi.org/10.1038/srep06968>

[21] A. P. Drozdov *et al.*, *Nature* **525**, 73 (2015).

<http://dx.doi.org/10.1038/nature14964>

[22] W. Meissner, and R. Ochsenfeld, *Naturwissenschaften* **21**, 787 (1933).

<http://dx.doi.org/10.1007/BF01504252>

[23] I. Troyan *et al.*, *Science* **351**, 1303 (2016).

<http://dx.doi.org/10.1126/science.aac8176>

[24] T. Ishikawa *et al.*, *Sci. Rep.* **6**, 23160 (2016).

<http://dx.doi.org/10.1038/srep23160>

[25] T. Ishikawa, 高温超伝導機構の解明につながる硫黄水素化物を発見,

http://resou.osaka-u.ac.jp/ja/research/2016/20160323_1

[26] Y. W. Li *et al.*, *Phys. Rev. B* **93**, 020103 (2016).

<http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.93.020103>

[27] R. Akashi *et al.*, *Phys. Rev. B* **91**, 224513 (2015).

<http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.91.224513>

[28] R. Akashi *et al.*, (2015). <http://arxiv.org/abs/1512.06680v1>

* 本研究は Yanming Ma 教授、John Sak Tse 教授との共同研究である。