

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 8 日現在

機関番号：13701

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2013～2015

課題番号：25800195

研究課題名(和文)高密度に水素化した金属による金属水素状態の創出

研究課題名(英文)The study of metallic hydrogen using high density metal hydrides

研究代表者

松岡 岳洋(Takahiro, Matsuoka)

岐阜大学・工学部・助教

研究者番号：10403122

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：金属リチウム及び金属ベリリウムを流体水素と混合して、高温高压(数-数十万気圧、数千ケルビン)を印加することで、従来になく高密度に水素を含むリチウム水素化物とベリリウム水素化物の合成に成功した。合成したリチウム水素化物は解析の結果、水素分子を結晶内に内包している他、180万気圧以下では絶縁体であることを明らかにした。また、ベリリウム水素化物は40万気圧まで明らかな金属化は観測されなかった。水素分子を内包する金属水素化物の合成はこれまでに報告例が無く、金属が組む結晶格子内に水素分子が閉じ込められた新奇物質群の物性解明という、新たなテーマへの進展が得られた。

研究成果の概要(英文)：The new hydrides of lithium hydride and beryllium were synthesized by applying high pressure and high temperature onto the mixtures of lithium and hydrogen, and beryllium and hydrogen. The synthesized lithium hydride was found to contain H<sub>2</sub> molecule in its crystal lattice, and it was an insulator up to 180 GPa. The synthesized beryllium hydride was found to possess the crystal structure that is different from already known BeH<sub>2</sub>. The synthesized BeH<sub>x</sub> did not show apparent transition to metallic state up to 40 GPa. The synthesis of H<sub>2</sub>-containing metal hydride has not been reported so far. This study opens up the new field of study about the new metal hydrides that contain H<sub>2</sub> molecules in its crystals.

研究分野：物性物理

キーワード：高压 水素化物 絶縁体金属転移 金属 X線回折 Raman散乱測定

## 1. 研究開始当初の背景

宇宙で最も多く存在し、そして最も単純な元素である水素(H)は、数百万気圧の超高圧下で金属化し、室温付近で超伝導を示すと考えられている[Ashcroft, Physical Review Letter, vol.21, pp.1748 (1968).]。この陽子1個と電子1個の一見単純な系の驚くべき姿、すなわち金属水素の実現は、物性物理学の大きな研究目標の一つである。加えて、昨今のエネルギー・環境問題の解決の面から、高温超伝導の探査はますます重要度を増している。しかし、H原子由来の電子が自由に動き回れる程高い水素密度が、現在の静的圧力発生技術では実現困難であり、衝撃圧縮やレーザー加熱を用いた高温高压状態を除いては、水素の金属状態とその物性(特に超伝導転移)については未知のままである。

## 2. 研究の目的

本研究は、超高密度 H<sub>2</sub> に対して金属イオンを用いた電子ドーピングを行うことにより、単体 H<sub>2</sub> の圧縮よりも低い圧力で水素の金属状態を実現することを目的とした。H<sub>2</sub> 中に金属イオン M<sup>+</sup> が不純物として存在するとき、形成される水素化物 MH<sub>x</sub> は M<sup>+</sup> の副格子と H<sub>2</sub> の副格子が互に入り組んだ結晶構造を持つと考えられる。すると、H<sub>2</sub> の結合・反結合性軌道が作るエネルギーバンドのギャップ中に不純物準位 H が形成される。この状態で MH<sub>x</sub> が圧縮されると、広がった H<sub>2</sub> のエネルギーバンドと不純物準位のバンドが互いにオーバーラップして、比較的低い圧力で金属化が起こると期待した。

## 3. 研究の方法

本研究では先ず、H<sub>2</sub> 分子を高密度で内包する金属水素化物を合成して、H<sub>2</sub> 分子への電子ドーピングを実現し、これを圧縮することで金属状態の出現を目指すアプローチをとった。金属イオンには、金属状態で高い超伝導転移温度が期待できる、最も軽い金属元素であるリチウム(Li)とベリリウム(Be)を採用した。

Li および Be をそれぞれをダイヤモンドアンビルセル(DAC)中で流体 H<sub>2</sub> と混合して、数 GPa (1 GPa = 1 万気圧) の圧力を加え、赤外レーザーによって 1000~2000 K(ケルビン) に加熱することで、水素化物の合成を行った。合成後、室温において X 線回折測定と Raman 散乱測定、及び顕微鏡観察により、結晶構造解析と圧力下での金属化の探索を行った。

## 4. 研究成果

## (1) リチウム水素化物

Li と H<sub>2</sub> の混合試料に対する高温高压の印加後、これまでに唯一存在が知られていたリチウム水素化物である LiH が消失し、30 GPa において立方晶の結晶構造をもつ水素化物の出現が X 線回折で観測された。さらに、詳細な Raman 散乱測定の結果、生成物には H<sub>2</sub>

分子を内包する2種類のリチウム水素化物が存在していることが明らかとなった(それぞれ相、相と命名)。H<sub>2</sub> 単体の伸縮振動モードの圧力依存性と、負に帯電した H<sub>2</sub><sup>-δ</sup> 分子の伸縮振動モードの振動数を、実験結果と比較したところ、α相で H<sub>2</sub> 分子は周囲の Li 原子と電荷のやり取りが無い状態で存在することが分かった。また、同様の比較により、β相で H<sub>2</sub> 分子は、周囲のイオンから電子を受け取って負に帯電している(H<sub>2</sub><sup>-δ</sup>)と考えられる。相はさらに 90 GPa において、同様に H<sub>2</sub><sup>-δ</sup> 分子を内包する相(γ相と命名)へ転移し、圧力が 140 GPa を超えると α相と γ相はともに消失して、これも H<sub>2</sub><sup>-δ</sup> 分子を内包する別の高压相(δ相と命名)への転移することが観測された。顕微鏡観察により、δ相は本研究で到達した圧力(180 GPa)領域においては透明な絶縁体であることが明らかとなった。

図1に、α相に内包される H<sub>2</sub> 分子と、希ガスが組む格子中に内包された H<sub>2</sub> 分子、そして単体 H<sub>2</sub> 分子の分子内伸縮振動モードがもつ振動数の圧力依存性を示す。α相内に於いては H<sub>2</sub> 分子の伸縮振動モードが2つ(v1とv2)観測され、それぞれ結晶内の異なるサイトに内包された H<sub>2</sub> 分子に由来するものと考えられる。まず、単体 H<sub>2</sub> 分子の伸縮振動モードは約 40 GPa で極大値をとって、圧力の増加とともに減少を始めるが、これは H<sub>2</sub> 分子間の相互作用の増大を反映している。希ガス原子が組む格子中にある H<sub>2</sub> 分子は、希ガス原子によって H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub> 分子間距離が広げられることで、極大値をとる圧力が高圧力側へシフトし、さらに隣接する H<sub>2</sub> 分子の数が減ることで、伸縮振動モードの極大値が増大する。上述のように、相においては周囲の Li 原子と内包 H<sub>2</sub> 分子との間に電荷のやり取りが無く、H<sub>2</sub> 分子を内包する格子があたかも希ガス原子で構成されているかのように振る舞っていると考えられることから、1と2の圧力依存性を希ガス中に含まれる H<sub>2</sub> 分子のものと比較した。その結果、α相に含まれる H<sub>2</sub> 分子と周囲に存在する H<sub>2</sub> 分子の間には相互作用が存在し、v1を生じる H<sub>2</sub> 分子の周囲には8個の隣接 H<sub>2</sub> 分子、v2を生じる H<sub>2</sub> 分子の周囲には6個の隣接 H<sub>2</sub> 分子が存在する可能性を見出した。したがって、本研究で得られた相は H<sub>2</sub> 分子を豊富に含有するリチウム水素化物だと考えられる。

当初目標とした比較的低下圧力での金属化の実現には至らなかったものの、H<sub>2</sub> 分子を豊富に内包する金属水素化物の合成は、他の金属水素化物を含めても初めての成功例であり、国内外の研究をリードする成果を得られたと言える。

α相では周囲の Li イオンと内包 H<sub>2</sub> 分子との間に電荷のやり取りが無く、イオン化傾向の大きな Li 原子があたかも閉殻構造を持つ希ガス原子かのように存在するという、極めて特異な電子状態が見出された。これは当初

予期していなかった現象であり、今後、新たな物質群として、その電子状態や結晶構造をはじめとする物性研究の展開に繋がる成果が得られた。

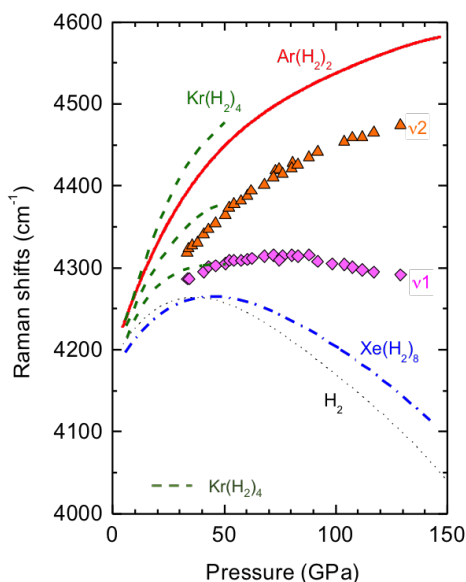


図1 H<sub>2</sub> 分子内伸縮振動モードの圧力依存性の比較。v<sub>1</sub> 及び v<sub>2</sub> が α 相内の H<sub>2</sub> 分子に由来する。単体 H<sub>2</sub> では、一つの H<sub>2</sub> 分子の周りに 12 個の近接 H<sub>2</sub> 分子が存在する。同様に、Xe(H<sub>2</sub>)<sub>8</sub> では 6 個の第一近接と 6 個の第二近接 H<sub>2</sub> 分子、Ar(H<sub>2</sub>)<sub>2</sub> では 6 個の第一近接 H<sub>2</sub> 分子が存在する。Kr(H<sub>2</sub>)<sub>4</sub> は結晶内の複数の異なるサイトに H<sub>2</sub> 分子を内包する。最も低い振動数は 8 個の近接 H<sub>2</sub> 分子に囲まれた H<sub>2</sub> 分子に由来すると考えられる。

<引用文献> H<sub>2</sub>: Mao and Hemley, Review of Modern Physics vol.66, pp.671-692 (1994). Xe(H<sub>2</sub>)<sub>8</sub>: Somayazulu *et al.*, Nature Chemistry vol.2, pp.50-53 (2010). Ar(H<sub>2</sub>)<sub>2</sub>: Loubeyre *et al.*, Physical Review Letters, vol. 72, pp.1360-1363 (1994). Kr(H<sub>2</sub>)<sub>4</sub>: Kleppe *et al.*, Scientific Reports vol.4, pp.4989-1-6 (2014).

## (2) ベリリウム水素化物

Be と H<sub>2</sub> 混合試料に対する高温高压の印加後、従来知られている唯一のベリリウム水素化物である BeH<sub>2</sub> とは異なる、六方晶の結晶構造の出現が X 線回折測定によって観測された。Raman 散乱測定においても、単体 Be や BeH<sub>2</sub> とは異なるスペクトルが得られ、新奇ベリリウム水素化物 (BeH<sub>x</sub>) の生成を明らかにした (h-BeH<sub>x</sub> と命名)。この h-BeH<sub>x</sub> は BeH<sub>2</sub> と比較して以下に示す顕著な特徴を持つ。

Raman 散乱測定において、BeH<sub>2</sub> には観測される、BeH<sub>4</sub> 四面体ユニットが伸縮する振動モードが、この h-BeH<sub>x</sub> には観測されない。

BeH<sub>2</sub> では Be と H 原子間の結合は共有結合性が強く、常圧でも BeH<sub>2</sub> は安定に存在する。一方で h-BeH<sub>x</sub> は大気圧下に開放すると、Be と H<sub>2</sub> に分解する。

したがって、h-BeH<sub>x</sub> は BeH<sub>2</sub> とは異なる結晶構造を持ち、Be-H 原子間の結合様式も異なることが明らかとなった。

さらに、六方晶の BeH<sub>x</sub> は 20 GPa 以上に圧力を印加すると立方晶の BeH<sub>x</sub> (c-BeH<sub>x</sub> と命名) に転移することも明らかとなった。h-BeH<sub>x</sub> と c-BeH<sub>x</sub> はともに本研究で到達した圧力範囲 (0-40 GPa) では明らかな金属反射は観測されず、40 GPa 以下の圧力では金属化は起こさないと考えられる。

本研究で得られた h-BeH<sub>x</sub> と c-BeH<sub>x</sub> はともに過去に報告の無い、全く新奇のベリリウム水素化物である。Be は室温では数 GPa の高压 H<sub>2</sub> 雰囲気においても水素化物を形成せず、これまで BeH<sub>2</sub> は複数の化合物の化学反応によって合成されてきた。本研究は、高温高压の印加により難水素化金属の水素化が可能であることを示し、これら金属の新奇水素化物合成に新たな可能性を拓く成果を得た。

本研究で得られた成果(1)と(2)より、従来知られている化学組成を外れる、新奇な水素化物の生成が可能であることを明らかとなった。同時に、新奇水素化物の合成に高温高压の利用が有効な手段であることが示された。今後、同様の手法を用いることで多くの新奇水素化物合成され、金属水素状態の創出へむけた実験的研究が促進されると期待される。また、新奇金属水素化物の物性が解明されることで、水素-金属間相互作用の理解が一層進むと期待される。

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 1 件)

K. Kuno, T. Matsuoka, T. Nakagawa, N. Hirao, Y. Ohishi, K. Shimizu, K. Takahama, K. Ohta, M. Sakata, Y. Nakamoto, T. Kume and S. Sasaki, 'Heating of Li in hydrogen: possible synthesis of LiH<sub>x</sub>', High Pressure Research, Vol.35, No.1, pp.16-21 (2015). 査読有り  
DOI: 10.1080/08957959.2014.999677

[学会発表](計 5 件)

久野敬司, 松岡岳洋, 中河貴也, 平尾直久, 大石泰生, 清水克哉, 坂田雅文, 太田健二, 中本有紀, 久米徹二, 佐々木重雄, 「新奇リチウム水素化物 (LiH<sub>x</sub>) の超高压下物性」, 第 56 回高压討論会, 広島, 2015 年 11 月 10 日~11 月 12 日

中河貴也, 松岡岳洋, 久野敬司, 平尾直久, 大石泰生, 清水克哉, 久米徹二, 佐々木重雄, 「高温高压下で生成する新奇ベリリウム水素化物 BeH<sub>x</sub> の結晶構造解析」第 56 回高压討論会, 広島, 2015 年 11 月 10 日~11 月 12 日

松岡岳洋，久野敬司，中河貴也，平尾直久，大石泰生，坂田雅文，太田健二，中本有紀，久米徹二，佐々木重雄，清水克哉，「H<sub>2</sub>分子を内包する新奇リチウム水素化物の高温高压合成と高压物性」，2015年物理学会秋季大会，関西大学 2015年9月16日～9月19日

T. Matsuoka, K. Kuno, T. Nakagawa, N. Hirao, Y. Ohishi, K. Ohta, M. Sakata, Y. Nakamoto, K. Shimizu, T. Kume and S. Sasaki, 'Lithium Heated in high hydrogen pressure', International Conference on High Pressure Science and Technology, Madrid/Spain, August 30-September 5. 2015.

T. Nakagawa, T. Matsuoka, K. Kuno, N. Hirao, Y. Ohishi, K. Shimizu, T. Kume and S. Sasaki, 'Laser heating of group-II elements (Be, Ca) in hydrogen under high pressure', International Conference on High Pressure Science and Technology, Madrid/Spain, August 30-September 5. 2015.

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

松岡 岳洋 (MATSUOKA Takahiro)

岐阜大学・工学部・助教

研究者番号：10403122