

小特集 大型レーザー装置を用いた科学研究の新展開

7. パワーレーザーで拓く超高压と物質の世界

尾崎典雅, 佐野孝好¹⁾, 真下 茂²⁾, 佐野智一, 兒玉了祐

大阪大学大学院工学研究科, ¹⁾大阪大学レーザーエネルギー学研究センター, ²⁾熊本大学衝撃・極限環境センター

(原稿受付: 2010年9月21日)

パワーレーザーによる動的圧縮法を用いると、従来法では到達できない極超高压の物質状態を実現することができる。核融合研究と強い繋がりを持っていたレーザー超高压および状態方程式の研究は、近年、衝撃圧縮状態に比べてきわめて温度の低い物質状態の実現や、レーザー駆動 X 線や粒子線をプローブとして用いる診断技術の登場によって、動的超高压分野のみならず高压力物性科学全体にブレイクスルーをもたらす得る新しい局面を迎えている。本章では、パワーレーザーを用いて拓かれようとしている超高压物質科学の世界を、最近得られた独自の実験結果と絡めて紹介する。

Keywords:

high-power laser, Hugoniot, off Hugoniot, diamond anvil cell, isentropic compression, shock reverberation

7.1 はじめに

「如何にして高密度エネルギーを得るか？」高エネルギー密度科学とは、制御された核融合エネルギーをめざした、このいわば究極の命題を基にして興った学際的な学問の体系である[1, 2]。そこでは、高温高压の“高エネルギー密度”の環境下で物質がどのように振る舞うのか、すなわち物質の状態方程式が最も基本的で重要な課題のひとつである。そして、そのような極限の物質状態を生成するために、衝撃波という圧力もしくはエネルギーの波を利用した非可逆・断熱系の“動的”な衝撃圧縮という優れたテクニックが広く用いられてきた。したがって、Shock physics, High pressure, Dynamics, Equation of state, といった用語は、現在においても高エネルギー密度科学を象徴的に表すキーワードであり続けている。

衝撃波圧縮の手法が状態方程式研究に威力を発揮する理由は、時間と距離と質量（比重）というきわめて基本的な物理量の測定と、質量、運動量、エネルギーに関する同じくきわめて基本的な保存則に基づく単純な代数式から、圧力、比体積、比エネルギーの絶対値が得られるからである。高压物性研究において広く用いられている大型油圧プレスやダイヤモンドアンビルセルに代表される静的圧縮法では、一部でブリュアン散乱計測による圧力の直接決定など新しい試みがあるが、一般的には状態量としての圧力の絶対値を決定することはできていない。通常は、衝撃圧縮実験データに基づいて確立された NaCl やルビーといった圧力目盛となる物質の状態方程式を用いて圧力が決定されている。しかしながら、この状態方程式には、数 GPa から 1 TPa のような、広範で極超高压の領域までをカバーするほどの汎用性はない。

凝縮媒体中において、衝撃波面が十分に急峻で不連続であるか、波面背後の状態が定常であれば、衝撃波面前後の状態量と衝撃波速度、粒子速度（物質速度）との間に、前述の3つの保存則が成り立つ。

$$\rho_0 U_s = \rho_1 (U_s - u_p) \quad (1)$$

$$P_1 - P_0 = \rho_0 U_s u_p \quad (2)$$

$$E_1 - E_0 = \frac{1}{2} (P_1 + P_0) \left(\frac{1}{\rho_0} - \frac{1}{\rho_1} \right) \quad (3)$$

ここで、 P , ρ , E , U_s , u_p はそれぞれ圧力、密度、比内部エネルギー、衝撃波速度、粒子速度を表し、添字の0と1はそれぞれ衝撃波面の前後を表している。また、ここでは衝撃波面前方は静止状態であるとした ($u_p = 0$)。これらの式を特に Rankine-Hugoniot の関係式と呼ぶ。これらの関係式を用いると、実験によって2つの未知数を求めることによって、その他の状態量を一意に決定することができる。典型的な観測量は速度と試料の初期密度であり、例えば U_s は、試料の厚さ「距離」と、その試料を波が伝播するのに要する「時間」を測定することによって求めることができる。この速度に初期密度を乗算するなどの計算を行うと、衝撃圧縮時の密度や圧力なども求めることができる。

近年、高強度レーザーをドライバとするレーザー衝撃圧縮の方法は、従来の衝撃圧縮技術に比べ一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。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関しては守備範囲が若干異なる。また、レーザーの方法をとりわけユニークにさせているのは、他にはない光を用いた方法特有の

7. High-Pressure Matter States Produced by High-Power Laser

OZAKI Norimasa, SANO Takayoshi, MASHIMO Tsutomu, SANO Tomokazu and KODAMA Ryosuke

corresponding author's e-mail: norimasa.ozaki@eei.eng.osaka-u.ac.jp

“高エネルギー密度性”であろう。レーザーの持つエネルギーの時間・空間的集中性は、これまでの動圧縮研究とは異なる新奇で革新的な実験を可能にさせている。高強度レーザーでしか実現が難しい圧力や温度の領域で、従来法にはない新しい実験や計測が試みられてきた。不導体・誘電体金属転移[3-5]、テラパスカル域までの等エントロピー圧縮実験[6]などの研究が、動的超高压の分野に真新しいトピックスを示してきたのは事実であると思うし、レーザー光の高エネルギー密度性や易同期性や、ターゲット空間の微小性等を利用した、静圧縮法（ダイヤモンドアンビルセル：DAC）とのカップリングや[7,8]、超短パルスレーザー駆動の先進量子プローブを用いたEXAFS[9]をはじめとする吸収分光やXRD[10]などは、きわめて特徴的な研究例と言える。DACを用いた研究における大型放射光施設の位置づけに対応するように、動的圧縮においてこれまでなかった観測の“目”がツールとして提供されつつある。このような優位性を必要とした科学者らの需要を満足させるべく、最近のレーザー実験では数%の精度で議論できる衝撃圧縮物性実験が可能になり始めている。線結像型VISAR (Velocity Interferometer for Any Reflector) は、速度域にもよるが、1%を越える衝撃波速度計測を可能にしているし、1%未満の衝撃波面定常性もX線閉じ込め間接駆動方式などによって可能になってきている。かつて懐疑的であったガス銃やDACをツールとしていた研究者らが参画しはじめたことは、米国物理学会の衝撃圧縮に関するトピカルミーティングのプログラムを見れば一目瞭然であり、ローレンスリバモア研のNIFやJupiterレーザーの共同研究に参画している研究者の顔ぶれを見てもわかる。さらに、例えば英国のインペリアルカレッジにおいてショック物理の研究所が新設されたのはごく最近の出来事である。その設立の目的が、英国における従来法までもを含む同分野の人材が不足しているとの観点からとのことで、人材育成であると聞いて驚かされたのだが、このように「人」の観点においても大きな変化が目につき始めている。一方、日本国内でも、高圧学会などでは衝撃のセッションにおける参加者・聴講者もますます増えているし、レーザーエネルギー学研究センターの共同研究申請者の顔ぶれを見れば分野の成長を伺うことができる。とにかく、超高压分野に確固たる地位を築くのだという気概を持った研究者とそれをサポートする技術者達の献身によって、高压物性、特に動的超高压の業界においてパワーレーザーはなくてはならないツールとなったことは事実である。

本章では、高強度レーザーを用いて拓かれる超高压、そして物質の世界の一端を、我が国独自の方向性と絡めて紹介したいと思う。かつて米ソ大国の国立研究所を中心に行われ、50年以上の歴史がある凝縮体に関する衝撃圧縮研究は、レーザーショックの進歩により新しいフェイズを迎えている。本章によってその雰囲気が伝わればと思う。また、レーザーで高压と言えれば90年代のリバモア研Novaレーザーによる重水素の実験、という古い認識を変えていただく一助になればと思い本誌に執筆させていただいた次第である。

7.2 レーザーが生成する強い衝撃波；状態方程式研究と惑星内部状態

宇宙組成第一位で最も単純な構造の水素は、古くから多くの科学者を惹きつけてきた。我々の太陽系で最大の惑星である木星も、そのほとんどを水素によって構成されており、一般にガス惑星と呼ばれる。近年の天体観測技術の進展によって、木星の何十倍もの大きさの巨大ガス惑星が太陽系外で多数発見されている。このようなありふれた元素で構成されたありふれた惑星が、どのようなプロセスによって誕生したのかは未だに多くの謎が残されている。惑星進化過程を調べるには、惑星の内部構造を調べることが肝要であり、放射や磁場の観測データに基づいた内部構造モデルを拘束するのが、物質の状態方程式ということになる。

過去の水素に関する衝撃圧縮実験は、同位体である重水素が試料として用いられることがほとんどであった[3, 13-15, 17-21]。その理由のひとつは、慣性核融合の燃料ターゲットである重水素の状態方程式を求めることが実験そのものの目的であったことである。しかしながら、宇宙のプラズマは重水素ではなく水素であり、その質量差に起因したゼロ点エネルギーの違いから圧縮前の状態における分子間距離が異なるとともに、分子解離のエネルギーにも違いがある[22]。したがって、水素の状態方程式を得るために重水素の状態方程式を質量比でスケールして求め、惑星内部構造モデルに利用することは、妥当性を欠く可能性が高い。このような動機から、高压域まで水素単体の状態方程式計測を行う意義が大きくなってきている。ローレンスリバモア研(当時)のNellisらは、かつて2段式軽ガス銃を用いて10 GPaまでのユゴニオデータを得たが[11]、この1983年に発表された論文以降、水素に関する実験データは発表されていない。

佐野をはじめとする我々の共同研究グループは、極低温液体水素の衝撃圧縮および状態方程式計測実験を新たに行い、その圧力域を既往研究の5倍程度まで拡張することに

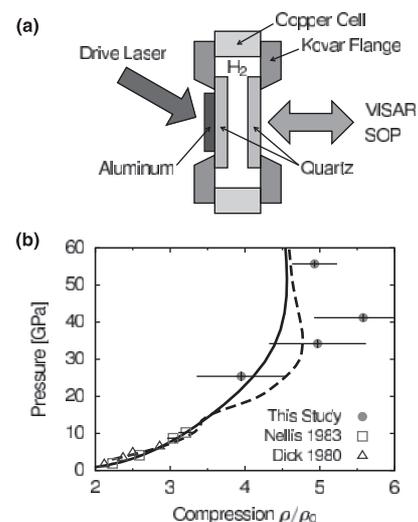


図1 (a) クライオ液体水素ターゲットの概念図。(b) レーザー衝撃圧縮された水素のユゴニオデータ。縦軸は圧力、横軸は圧縮率 (ρ/ρ_0)。△は Dick & Kerley[12]、□は Nellis ら[11]のデータ。

成功した[23]. 図1(a)は, 実験に用いた液体水素ターゲットの模式図である. 銅製のターゲットセル中に, 15 Kまで冷却された液体状態の水素を充填して実験に用いた. 液体水素の密度は, 15 Kの温度下で 0.076 g/cm^3 である. ターゲットセルの前面(レーザー照射側)と裏面(観測側)は, ともに $50 \mu\text{m}$ 厚の水晶(α クォーツ)で封じられている. 結晶状態のクォーツは近年, 状態方程式標準物質として新たに確立されてきた物質であり[24, 25], 水晶の衝撃波速度を計測によって求めると, その状態方程式から正確に粒子速度をはじめユゴニオ状態量を知ることができる. したがって, クォーツ-水素界面前後で計測されるそれぞれの衝撃波速度と, インピーダンスマッチング法[26]という非常に一般性のあるテクニックを用いて, 水素のユゴニオ点を従来よりも精度良く決定することができる. クォーツ内部に衝撃波を伝搬させたとき, 100 GPa程度以上の衝撃圧力では, 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[24]. クォーツは常温常圧下では透明であるが, 衝撃圧縮されたクォーツの衝撃波面でプローブ光が反射するため, 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時間分解して直接計測することができる. 水素でも同様に衝撃波面での光反射が起こるので[3], クォーツ-水素界面前後の両者の衝撃波速度を精度良く求めることができる. このことは, パルス持続時間の短いレーザーショックの手法において信頼性の高い実験データを得るために, きわめて重要なことである. 図1(b)が実験によって得られた水素の状態方程式データである. 25 GPaから55 GPaまでの領域で初めてユゴニオデータを取得することに成功した. 実験で得られた圧縮率を第一原理計算など理論モデルと比較すると, 誤差の範囲で矛盾しない結果が得られた.

一方, 単一の衝撃波による水素の圧縮では厳密な木星の内部状態に相当する状態を作ることには難しいことも, 実験的・定量的に明らかになった. 我々は, 衝撃圧縮された水素の温度を, 時間分解の輝度温度計(Streaked Optical Pyrometer: SOP)を用いて独立に計測した. 衝撃圧縮下の水素が可視領域でほぼ灰色体であると仮定すると, 輝度 I と温度 T の関係は,

$$I(T) = \varepsilon(\lambda) \frac{2\pi hc}{\lambda^5} \left(e^{\frac{hc}{\lambda k_B T}} - 1 \right)^{-1} \quad (4)$$

と表せる. ここで, λ はSOPの観測波長, h はプランク定数, c は光速, k_B はボルツマン定数, ε は衝撃圧縮された物質の放射率である. この放射率 ε は, VISARによって計測される衝撃波面反射率 R を用いて, $\varepsilon = 1 - R$ として差し支えない. 衝撃波圧力が40 GPa程度では, 光反射率が16%程度であり, 我々のVISARとSOPを組み合わせたシステムによって得られた温度は9000 K程度であった. 理論モデルによると, この圧力下での水素分子は20-40%解離していると予想されている[27]. この圧力は, 最終的な研究のターゲットとなる木星内部状態の予測値に比べると1/5程度でしかないが, 温度は既に1.5倍程大きくなっており, 液体水素のユゴニオ圧縮状態が木星の重力で決まる等エント

ロピー状態から大きく外れてしまうことを意味している.

最近になって静的圧縮法と動的圧縮法を組み合わせた新しい実験手法が注目されている. これはレーザーの方法が持つ高エネルギー密度性が効果的に用いられている良い例である. すなわち, 高強度レーザーをダイヤモンドアンビルセルに集光し, 初期密度を変えたサンプルを衝撃圧縮するという方法である. 衝撃波をドライブするレーザーのパルス持続時間は一般的にせいぜい数nsであるので, 衝撃波圧力の減衰を抑えるために, アンビル形ではなく薄い板状のダイヤモンドで試料を挟み込むというスキームを基本としている. このようなダイヤモンドの場合, アンビル形に比べて強度が遥かに劣るので, 数GPa程度の予備圧縮しか実現されていないが, 圧縮しやすい気体や液体試料においてはこの圧力で十分な威力を発揮する. 水素の場合, 極低温で液化させた際の密度がおおよそ 0.08 g/cm^3 であるのに対し, DAC圧力1 GPa時の密度はおおよそこの1.5倍程度に達し, 等しい圧力の衝撃波を伝播させた場合の温度は, DACターゲットの方が40%程度低い[32]. UCバークレーとCEA(仏)の静圧縮の研究者とローレンスリバモアのレーザーショックの研究者らを中心とした米仏共同研究チームが, このようなDACを用い, 巨大惑星内部構造の解明をめざして水素とヘリウムの状態方程式に関する研究を行っている. 静圧縮実験の中心人物の一人であるR. Jeanlozはレーザー核融合の会議であるIFSA(神戸, 2007)で, 同じくP. Loubeyreは高圧力科学の会議であるAIRAPT(東京, 2009)の衝撃圧縮のセッションで, レーザー超高压に関する招待講演を行っていた. このように欧米では, レーザープラズマ以外の研究者が主体的に実験を提案し実施するケースがますます増えており, 多様な分野への応用が活発になっている. このような活力が実験のクオリティや精度を急速に進展させる原動力になっているとも言える. 彼らは, 英ラザフォードアップルトン研究所のVALCANレーザーを用いて世界で最初の予備圧縮水素に関する実験を行い, 50 GPa・5000 Kの領域で液体金属相転移を観測した[7]. 最近では, 予備圧縮されたヘリウムに関する実験を行い, 高压下のイオン化に起因する圧縮率の変化を実験的に検討している[33].

この手法における本質的な課題は, 試料空間に如何に強く“奇麗な”平面衝撃波を伝播させられるかどうかということである. 大阪大学ではこの課題に取り組み, 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の開発を行うとともに[34], そのようなDACを用いて, 水素同様, 最重要物質のひとつである水の超高压実験を行っている[35]. 図2(a)が大開口のDACの断面概念図である. 水を予備圧縮した際, “オフユゴニオ”圧縮曲線が基本ユゴニオからどのように変化するかを表したのが図2(b)である. 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の超高压状態方程式は, その内部構造や惑星磁場の理解に必須の情報であり, 天体・惑星物理分野の研究者らにとって強い興味の対象となっている. これら惑星の厳密な内部状態領域(200-800 GPa, 1000-6000 K)の実現は静圧縮でも動圧縮でもほとんどなされておらず,

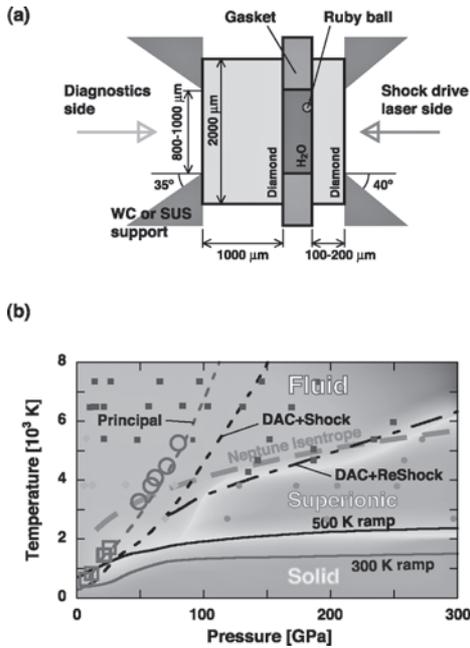


図2 (a)レーザー実験予備圧縮ターゲットセルの断面模式図。(b)理論的に予測されている水の相図[28, 29]。点線は通常状態の水から出発した衝撃圧縮曲線 (principal) と 1 GPa 予備圧縮状態から出発した曲線 (DAC+shock)。一点鎖線は、この予備圧縮状態から多段衝撃圧縮を実現した場合に到達する圧縮曲線 (DAC+shock)、実線は、予備圧縮状態に等エントロピー的圧縮を実現した場合に到達する圧縮曲線 (300 K, 500 K Ramp)。白丸と四角はガス銃を用いた単一ショックの過去の実験データ [30, 31]。

この DAC を用いた研究の進展が期待されている。

7.3 レーザー生成超高压下の化学反応・相転移

衝撃波圧縮によって炭化水素系の有機化合物が数 10 GPa の圧力に達すると、その際の衝撃温度はおおよそ数 1000 K 程度となる。このとき、化合物中の化学結合は生じた熱によって切断され、場合によっては、熱力学的に安定な新しい状態へと再結合・変成を起こす。Block らの実験によると、ベンゼンやナフタレンのような炭化水素化合物を 900 度で 4 GPa の静水圧力をかけた後に解放すると、回収した試料の 99% 以上はアモルファス状の炭素へと変成していたとされている [36]。また、化合物中に含まれていた水素原子は、気体となって試料から抜け出したと考えられている。このことは、より高温となる衝撃圧縮下で、炭素水素間の共有結合が切断されるとともに、これらの元素が互いに不活性である可能性を示唆している。この仮定の下では、衝撃圧縮時の化合物を複数の構成要素を含む混合流体として取り扱うことができる。逆に活性である場合は、高压高温下の励起状態でしか起こらない化学反応を通じて、新しい化合物が生成される可能性も期待できる。

図 3 に、重水素置換されたポリエチレンの衝撃圧縮データを示す [37]。丸印は爆薬法によって駆動した飛翔体の衝突によって得られたもので、菱形はレーザー直接照射によって得られたデータである。最も正統的とされる飛翔体衝突によって得られた圧縮データと、レーザーショックのデータが非常に良い一致を示している。レーザーのパルス

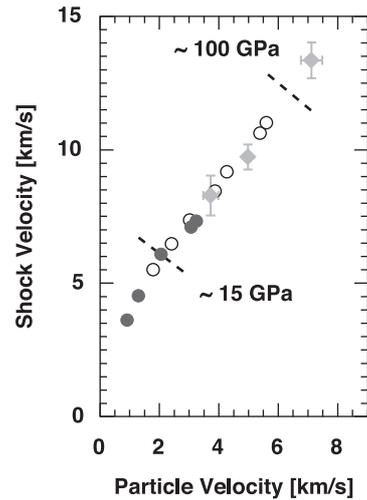


図3 重水素化ポリエチレンの衝撃圧縮データ。◇はレーザー実験データ、○は飛翔体衝突実験データ。

幅は数 ns である。これは、衝撃圧力の持続時間が μs である従来法で生成される物質状態と、持続時間がナノ秒のレーザーショックの状態が、等価、すなわちともに熱力学的に平衡と考えて差しつかえないことを暗に示している。衝撃波速度 6 km/s 付近の領域は、おおよそ圧力が 10–20 GPa、温度が 500–1000 K の領域に対応している。ここで $U_s - u_p$ 関係に現れるキंकは、衝撃温度による炭素–水素間の共有結合の切断を意味しており、過去のガス銃や爆薬法で得られた有機化合物に関する研究結果と矛盾しない。このキंक後の圧力温度の領域で熱力学的に安定な炭素と水素の相は、それぞれダイヤモンドと分子性流体であり、共有結合切断後の炭素と水素の相状態を単体で扱って (混合して) 求めた $U_s - u_p$ 関係と非常に良く一致する [38]。すなわち、非常に短いタイムスケールであるレーザー衝撃圧縮のデータは、その過程において、化学結合の切断や再構成をはじめとする化学反応を伴った物質状態のミクロな描像を示唆しうる。同時に、化合物の存在率や平衡度などの定量的な評価はまったくなされていないので、これらの実験的な検討が今後の研究の重要な方向性だと予想される。

比較的低圧の領域で、半導体物質を中心に衝撃圧縮データと静的圧縮データにおける相転移点の一致は古くから認められている [39, 40]。最近では、さらに高い圧力域においても、遷移金属酸化物に対して比較的良好一致が見られている [41, 42]。一方で、 SiO_2 などの酸化物や炭素など、共有結合性の強い物質では、高压域で両者がかなり異なっていることがわかってきた [43]。ガドリニウムを含む酸化物である $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ (GGG) は、常温の静圧縮下で容易にアモルファス化すると報告されているが [44]、衝撃圧縮下では 65 GPa まで相転移は起こらない [45]。この衝撃圧縮と静的圧縮における相転移点の差異の原因として、共有結合性が強い物質では強固な構造が保たれやすく、相転移の活性化エネルギーが大きいことが考えられる。また、高压域でははっきりと混合相領域が確認できることから、相転移の反応速度も寄与していると予想される。我々は、ガス銃によ

る実験で 200 GPa の領域で明らかになった高压相よりもさらに高い圧力で、GGG の相転移や機械的特性を調べるためにレーザー衝撃圧縮実験を行い、2 テラパスカルまでの衝撃圧縮曲線を求めた。図 4 は実験結果を $U_s - u_p$ 平面にプロットしたもので、過去に得られた高压相のデータ（菱形）を 1 次式でフィットしたラインと、ここで得られたデータを同じくフィットしたラインの間に、大きな“飛び”が確認された。これは、衝撃誘起の熱によって起こる溶融-分解（解離）-電離反応を含む連続的な転移過程に起因していると考えられる。レーザーショックによって実験データが得られている領域では、VISAR によって GGG 中を伝搬する衝撃波面からの光反射が観測されており、衝撃圧縮下の GGG において十分な量の自由電子が生成しているという結果と調和的である。 $U_s - u_p$ 図において実験データが右へシフトすることの物理的意味は、式(1)から明らかであるが、物質の圧縮率が増加したということで、溶融分解反応を経た流体状態の GGG が強度を失って機械的特性が変化することとも矛盾しない。GGG は、衝撃圧縮下でダイヤモンドよりも高い非圧縮性を持つ物質として注目を集めている物質であり[45]、水素のみならず炭素（ダイヤモンド）にさえ適用可能な新しいショックアンビルとしての可能性を検討している。今回の結果は、GGG が超高压域で急激に圧縮性を増すことを示唆しているが、その大きな初期密度に起因して、極超高压域においてもダイヤモンドよりも大きなインピーダンスが確認された。かつて Nellis らは、サファイアをショックアンビルとして用いた反響衝撃波圧縮の方法によって、準等エントロピー的に液体水素を圧縮し、金属性液体への転移を実現したが、GGG アンビルを使えばより低温の新しい領域で金属相転移を調べることができそうである。

7.4 超高速動的高圧下の物質ダイナミクスと物質創成の新しい方法論

衝撃圧縮下の相転移は、これまでのすべての回収実験が常に最新の微視的観察を経ているわけではないが、完全可逆（すなわち圧縮前の相に戻る）であると論じられてきたものも多い。ナノ秒時間スケールの圧縮過程の、一般的なレーザーショックにおいて、衝撃波面背後では局所的な熱力学的平衡状態が実現されていると考えられており[46]、マイクロ秒時間スケールの従来法の場合と本質的に同等な

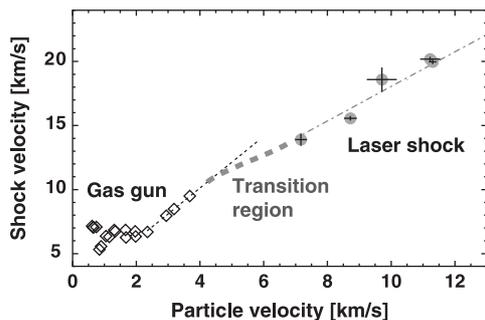


図 4 GGG のレーザー衝撃圧縮データ。◇はガス銃による真下からのデータ。Us-up 関係に不連続が見られる。

圧縮-解放の熱力学的プロセスを辿ると予測できる。一方、ピコ秒やフェムト秒の極短パルスレーザーが誘起するパルス圧力現象については、未解明の事象が多く、例えば従来の衝撃圧縮法では凍結されない高压相が回収試料中に残存していることなどが明らかになっている[47]。元々、レーザーによって誘起される衝撃波圧力や温度パルスは、レーザーパルスの波形に強い相関がある。短パルスレーザーが誘起する圧力パルスの場合、熱的アブレーションによって駆動されるナノ秒レーザー衝撃波と同等には扱えず、物質が有する格子の緩和時間と同等か、もっと短い時間スケールの現象となるため、平衡と非平衡の物質状態が混在したり、さらにはきわめて非平衡性の高い過渡的状态が実現される可能性があり、従来のショック物理では説明できない現象も起こりうるだろう。

佐野らのごく最近、高純度シリコン単結晶に、波長 800 nm・パルス幅 120 fs のフェムト秒レーザーパルスを照射し、回収された試料に関して放射光 X 線を用いたマクロ結晶構造解析と電子線を用いたマイクロ結晶構造解析を行った。放射光 X 線回折による構造解析では、静圧縮を含む従来法では確認されていないシリコン高压相である β スズ構造など数種の相の残存が確認された。図 5 に得られた X 線回折パターンを示す。ここで確認されたピークは、シリコン高压相の β スズ構造、斜方晶構造、単純六方構造に相当した。X 線プローブのビーム径は、フェムト秒レーザー照射によって形成されたクレータ部より十分大きいいため、レーザー照射によって無視できない量のシリコン高压相が照射部に残存していることを巨視的に示唆している。また、透過型電子顕微鏡観察では、約 150 nm 径サイズの β スズ構造の結晶粒が直接確認された。これらのシリコン高压相は高压下では安定相として確認されているが、圧力解放後には残存せず、別の準安定相へと転移してしまうこと、また、ガス銃などの従来の動的圧縮後の試料では残存していないことなどが報告されている。

圧縮と解放の持続時間や速度が従来法と決定的に異なるとどうなるのだろうか。準平衡と非平衡の狭間で、これまでになかった物質創成プロセスの方法論が垣間見えていることをこれらの実験結果が示しているのかもしれない。レーザーを用いれば、準平衡と考えられるナノ秒のタイム

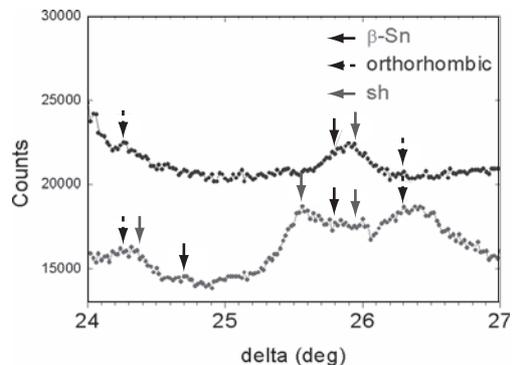


図 5 フェムト秒レーザー照射されたシリコンにおける X 線回折パターン。図に示したピークは、シリコン高压相である β スズ、orthorhombic、単純立方晶の各構造に対応する。

スケールから非平衡のフェムト秒のタイムスケールまで、自在に極限の物質ダイナミクスを探索できるため、動的圧力パルスの波面を新しい物質反応場として捉えた新しい物質研究の展開が期待できる。

このような非平衡的な圧縮・解放に伴う相転移の凍結メカニズムを理解するためには、回収試料の分析に基づく帰納的手法には限界があって、それらの過程における実時間のその場計測が決定的に重要である。現在、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て、従来法では不可能だった新しい診断計測が可能になってきている。我々は、エコールポリテクニクのLULI 研(仏)やオックスフォード大(英)の研究者らと共同で、X線や粒子線を用いた超高压物質状態の超高速その場診断を試みている。図6は、サンプル中を伝播する衝撃波面の単色X線シャドウグラフである[48]。図6(a)が上方から見た実験配置であり、衝撃波ドライブレザーがCH-Al-CHターゲットに照射されている。最裏面のCH層は、プローブX線が透過できるように短冊状に細くしてある。この短冊部を伝播する衝撃波の様子を、球面湾曲 Bragg 結晶を用いてX線CCD上に結像し単色X線シャドウグラフを取得している。X線光源となるターゲットはバナジウム(V)であり、バナジウムレーザープラズマからのHe様遷移線(~5.19 keV)をプローブとして利用している。このようなX線透過率のコントラストからなるシャドウグラフからは、圧縮状態の密度や衝撃波の形状を直接知ることができ、また解放過程における二次元効果などを評価できる。

最近の実験では、このようなレーザー駆動のX線や粒子線のビームをプローブとした種々の計測、すなわちその場X線回折[10]、EXAFS[9]、X線散乱[49]などと、VISARやSOPとの同期を取って複雑で詳細な、“タフ”な診断・計測を行うことにより、多角的かつ信頼性の高い状態量や物理量の取得が当たり前になりつつある。このような新しい計測・診断技術の基盤が確立されていくことによって、かつて放射光という“目”を手にして静的圧縮の研究で飛躍的に発展したように、動的圧縮においても同様の現象が起こり、ひいては超高压物質科学全体におけるブレークスルーとパラダイムシフトがもたらされると期待できる。

7.5 おわりに

1935年、Wigner と Huntington は水素に極めて高い圧力を加えると分子が解離して原子となり、導電性の金属になると予測した[50]。また、超高压固体水素では電気抵抗が

なくなり、超伝導状態になるとの予測がAshcroftによってなされた[51]。実際、多くの不導体や誘電体が超高压下で金属となり、かつ極低温下では超伝導体となることが知られている。レーザーを用いた衝撃圧縮下では、重水素を始めとして様々な物質が予想どおり導電性を示したが[3-5,7,24,46,52]、これは衝撃波加熱による高密度プラズマ・液体金属への転移に起因している。単純な衝撃波による圧縮では、断熱圧縮に伴うエントロピーの上昇によるサンプルの加熱が避けられず、金属固体転移の実現は困難である。

しかしながら近年では、衝撃圧縮曲線から外れた状態を生成するための技術や、メゾ・ミクロスコピックな診断技術が飛躍的に向上し、テラパスカルの圧力領域で新しい物性実験が現実のものになり始めた。地上で最も硬いダイヤモンドも、テラパスカルの圧力領域で金属化すると予想されている[53,54]。ダイヤモンドをそのような超高密度まで圧縮する術は、衝撃波圧縮を始めとする動圧縮の方法でしかあり得ない。現在までにレーザー衝撃圧縮によって2 TPa までの圧力が得られているが、固体の炭素金属相は半世紀以上未解明のままである。最も単純な組成をした水素の固体金属も、同様に多くの科学者を惹き付けてきた研究テーマである。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はいるが、DACを用いて得られた300 GPaの圧力までで、新しい相を探索することはできていない。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、固体金属水素とは性質が決定的に異なる。

これらの超高压相が、ダイヤモンドのように準安定相としてアンビエントで存在できるとすれば、何が起きるであろうか。超軽量や超硬度、超伝導性など、これまでにない特性や機能性を持つ物質が実現される可能性があるだろうか。我々は、このような物質を探索するための技術ツールとして確かなものにするをめぐって研究を進めてきたが、幸運にも、超高压物質創成の方法論がほんやりと見えてきたようである。このような日本独自の極超高压凝縮物性に関する研究は、学際的な「高エネルギー密度状態の科学」の中で重要な役割を担うはずである。

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の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」、文部科学省グローバルCOE「次世代電子デバイス教育研究開発拠点」、および科学技術振興機構「JST-CREST」プログラムの支援を受けて進められた。最後に、ここでの成果は木村友亮、宮西宏併、辻野雅之氏ら学生諸君、M. Koenig (エコールポリテクニク)、G. Gregori (オックスフォード大) 博士をはじめとした、多くの研究協力者の下に得られたものです。ここに改めて謝意を表します。

参考文献

- [1] *Physics of High Energy Density*, edited by P. Caldirola and

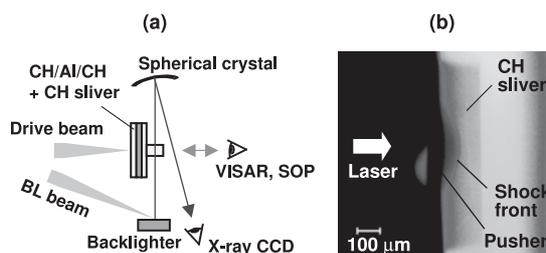


図6 (a) X線ラジオグラフィ計測実験の配置と(b) 実験結果。

- H. Knoepfel (Academic Press, London, 1971).
- [2] *Frontiers in High Energy Density Physics -The X-Games of Contemporary Science -*, National Research Council of The National Academies, (The National Academy Press, 2003).
- [3] P.M. Celliers *et al.*, Phys. Rev. Lett. **84**, 5564 (2000).
- [4] D.G. Hicks *et al.*, Phys. Rev. Lett. **91**, 035502 (2003).
- [5] D.K. Bradley *et al.*, Phys. Rev. Lett. **93**, 195506 (2004).
- [6] D.K. Bradley *et al.*, Phys. Rev. Lett. **102**, 075503 (2009).
- [7] P. Loubeyre *et al.*, High Press. Res. **24**, 25 (2004).
- [8] K.M. Lee *et al.*, J. Chem. Phys. **125**, 014701 (2006).
- [9] B. Yaakobi *et al.*, Phys. Rev. Lett. **95**, 075501 (2005).
- [10] D.H. Kalantar *et al.*, Phys. Rev. Lett. **95**, 075502 (2005).
- [11] W.J. Nellis *et al.*, J. Chem. Phys. **79**, 1480 (1983).
- [12] R.D. Dick and G.I. Kerley, J. Chem. Phys. **73**, 5264 (1980).
- [13] L.B. Da Silva *et al.*, Phys. Rev. Lett. **78**, 483 (1997).
- [14] G.W. Collins *et al.*, Science **281**, 1178 (1998).
- [15] A.M. Mostovych *et al.*, Phys. Rev. Lett. **85**, 3870 (2000).
- [16] A.M. Mostovych *et al.*, Phys. Plasmas **8**, 2281 (2001).
- [17] G.W. Collins *et al.*, Phys. Rev. Lett. **87**, 165504 (2001).
- [18] M.D. Knudson *et al.*, Phys. Rev. Lett. **87**, 225501 (2001).
- [19] M.D. Knudson *et al.*, Phys. Rev. B **69**, 144209 (2004).
- [20] T.R. Boehly *et al.*, Phys. Plasmas **11**, L49 (2004).
- [21] D.G. Hicks *et al.*, Phys. Rev. B **79**, 14112 (2009).
- [22] K.B. Wiberg, Chem. Rev. **55**, 713 (1955).
- [23] T. Sano, N. Ozaki *et al.*, *submitted to* Phys. Rev. B.
- [24] D.G. Hicks *et al.*, Phys. Plasmas **12**, 082701 (2005).
- [25] M.D. Knudson *et al.*, Phys. Rev. Lett. **103**, 225501 (2009).
- [26] Y.B. Zel'dovich and Y.P. Raizer; *Physics of Shock Waves and High-Temperature Hydrodynamic Phenomena* (Academic Press, New York, 1966).
- [27] G.I. Kerley, Sandia National Laboratory, Technical Report No. SAND2003-3613 (2003).
- [28] C. Cavazzoni, G.L. Chiarotti, S. Scandolo, E. Tosatti, M. Bernasconi and M. Parrinello, Science **283**, 44 (1999).
- [29] M. French, T.R. Mattsson, N. Nettleman and R. Redmer, Phys. Rev. B **79**, 054107 (2009).
- [30] G.A. Lyzenga, T.J. Ahrens, W.J. Nellis and A.C. Mitchell, J. Chem. Phys. **76**, 6282 (1982).
- [31] N.C. Holmes, W.J. Nellis, W.B. Graham and G.E. Walrafen Phys. Rev. Lett. **55**, 2433 (1985).
- [32] N. Ozaki (*private communication*).
- [33] J. Eggert *et al.*, Phys. Rev. Lett. (2008).
- [34] T. Kimura, N. Ozaki, T. Okuchi *et al.*, Phys. Plasmas **17**, 054502 (2010).
- [35] T. Kimura, N. Ozaki *et al.*, *submitted to* Rev. Sci. Instrum.
- [36] S. Block, C.E. Weir and G.J. Piemarini, Science **169**, 587 (1970).
- [37] N. Ozaki, K.A. Tanaka, Y. Sasatani *et al.*, Phys. Plasmas **10**, 2475 (2003).
- [38] F.H. Ree, J. Chem. Phys. **70**, 974 (1979).
- [39] T. Goto, T. Sato and Y. Syono, Jpn. J. Appl. Phys. **21**, L369 (1982).
- [40] R.A. Graham *et al.*, J. Phys. Chem. Solids **27**, 1519 (1966).
- [41] Y. Noguchi *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys. **38**, L7 (1999).
- [42] Y. Noguchi *et al.*, Geophys. Res. Lett. **23**, 1469 (1996).
- [43] 真下 茂 : 高圧力の科学と技術 **17**, 321 (2007).
- [44] H. Hua, S. Mirov and Y.K. Vohra, Phys. Rev. B **54**, 6200 (1996).
- [45] T. Mashimo *et al.*, Phys. Rev. Lett. **96**, 105504 (2006).
- [46] N. Ozaki, T. Sano *et al.*, Phys. Plasmas **16**, 062702 (2009).
- [47] T. Sano, H. Mori, E. Ohumra and I. Miyamoto, Appl. Phys. Lett. **83**, 3498 (2003). 13
- [48] A. Benuzzi-Mounaix *et al.*, Phys. Rev. E **77**, 045402(R) (2008).
- [49] A. Ravasio *et al.*, Phys. Rev. Lett. **99**, 135006 (2007).
- [50] E. Wigner, H.B. Huntington, J. Chem. Phys. **3**, 764 (1935).
- [51] N.W. Ashcroft, Phys. Rev. Lett. **21**, 1748 (1968).
- [52] P.M. Celliers *et al.*, Phys. Plasmas **11**, L41 (2004).
- [53] M.P. Grumbach and R.M. Martin, Phys. Rev. B **54**, 15730 (1996).
- [54] A.A. Correa, L.X. Benedict, D.A. Young, E. Schwegler and S.A. Bonev, Phys. Rev. B **78**, 24101 (2008).