

科学研究費助成事業（基盤研究（S））公表用資料  
〔令和2（2020）年度 中間評価用〕

平成30年度採択分  
令和2年3月31日現在

地球・惑星深部における水素の物質科学  
Material Science of Hydrogen in the deep earth and planets

課題番号：18H05224

鍵 裕之（KAGI, HIROYUKI）

東京大学・大学院理学系研究科・教授



研究の概要（4行以内）

地球や氷惑星の内部には水素が様々な化学形態で存在する。本研究では、氷惑星内部に存在する氷高圧相の構造と不純物取り込み、地球核での鉄水素化物の結晶構造と水素の固容量、高圧下での金属水酸化物の多様な水素結合状態、といった研究課題に先端的高圧実験から挑む。地球・惑星内部科学の第一線の問題に飛躍的な進歩をもたらさうとする水素物質科学の基盤を構築する。

研究分野：地球惑星科学、地球内部化学

キーワード：水素、氷、鉄水素化物、地球内部、惑星内部、中性子回折

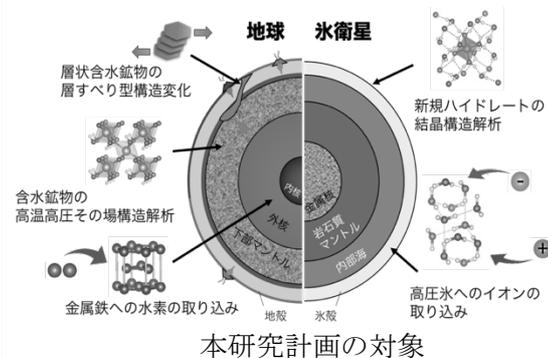
1. 研究開始当初の背景

地球や氷惑星の内部には、多量の水素が水酸化物・水素化物・氷などとして存在している。高圧高温あるいは高圧低温状態にあるこれらの物質は、水素がもつ元素としての特異性から、常温常圧では想像できない挙動を示す可能性がある。すなわち、水素は地球や惑星の深部物性を支配するきわめて重要な元素と言える。しかしながら、これらの水素を含む物質の地球深部や惑星深部条件での構造や性質は未知のままである。地球惑星深部における水素の振る舞いを解明する上で、物質中の水素位置を決定できる中性子回折が絶大な役割を果たす。しかし、ごく最近まで高圧下で中性子回折を行う技術がなかったために、多くの重要な問題が手付かずのまま残されている。これらの問題に対して、パルス中性子源を最大限に活用した高圧下での中性子回折を基軸として正面から取り組むことが求められている。このような状況が研究開始当初の背景であった。

2. 研究の目的

本研究では、この先端的高圧中性子回折技術を最大限に活かすため、高度な実験・計算環境を立ち上げ、(1)氷惑星内部に存在する氷高圧相の構造と不純物取り込み、(2)地球核での鉄水素化物の結晶構造と水素の固容量、(3)高圧下での金属水酸化物の多様な水素結合状態、といった課題に挑む。本研

究の目的は、氷惑星の内部物性、地球核に溶け込んでいる軽元素の組成、水素を取り込んだマントル鉱物の変形挙動など、地球・惑星内部科学の第一線の問題に飛躍的な進歩をもたらす、高圧下における水素物質科学の基盤を構築することにある。



3. 研究の方法

本研究は、東京大学大学院理学系研究科に改良型のX線回折装置と分光装置を設置して、ラボベースでの研究環境を整えて遂行する。さらに、大型加速器施設である J-PARC MLF に設置された高圧中性子ビームライン、KEK PF に設置された高圧 X 線回折ビームラインを用いて行う。

高圧下 X 線回折による高圧下での相関係の決定と結晶構造の解明、高圧下中性子回折による水素原子位置の決定、高圧下振動分光測定による水素結合強度の測定を行うことで研究を遂行する。

#### 4. これまでの成果

本研究により、我々は温度圧力領域を縦横無尽に移動することで、新たな物質科学研究の窓を開くことに成功した。

氷の高圧相の研究に関しては、いくつかの大きな進展があった。氷 VII 相から VIII 相の相転移速度を低温高圧下中性子回折実験によって詳細に解析したところ、10 GPa 付近で相転移速度が最も遅くなるという現象を発見した(Komatsu et al., 2020a)。これまで氷 VII 相は 10 GPa でさまざまな物性値の異常が報告されており、その原因は未解明のままであった。本研究で明らかになった水素ダイナミクスの変化が、氷 VII 相の高圧下での異常な振る舞いの起源を説明できる可能性がきわめて高い。

氷 Ic に関する研究でも新たな成果を得ることができた。通常の氷 (Ih 相) は六方晶系の対称性をもつが、準安定な立方晶系の構造 (Ic 相) はこれまで積層不整として見いだされているだけで、これまで人類は完全な氷 Ic 相を手にするができなかった。我々は Ic 相と同じ水分子のフレームワークをもつ水素ハイドレートの高圧相を低温下で脱圧することで、水分子のフレームワークを保ったまま水素分子のみを取り去り、積層不整のない氷 Ic を初めて合成することに成功した(Komatsu et al., 2020b)。本研究成果は氷 Ic の物性解明につながることを期待される。

水素を構造中に含む無機塩について、高圧下での結晶構造の解析を進めた。本研究でアルカリ金属であるルビジウムとセシウムの重炭酸塩の高圧下での構造変化を X 線回折と中性子回折測定から観察した(Iizuka-Oku et al., 2019)。その結果、重炭酸ルビジウムが約 0.6 GPa で高圧相に構造変化することを発見した。相転移の際には重炭酸イオンの 2 量体構造が無拡散相転移するも結晶構造解析から明らかになった。

鉄水素化合物に関しては、さまざまな水素含有量条件で高温高圧下 X 線回折実験を行うことで、これまで解明されていなかった低水素濃度における相関係を明らかにしつつあり、来年度には論文として発表ができる見込みである。

#### 5. 今後の計画

研究開始からの 2 年間、研究代表者と分担者のチームワークのもとで順調に研究が進んできた。これまでの研究経過を踏まえて、地球深部、惑星深部における水素の挙動を物質科学的な視点から明らかにする研究をさらに発展させていく予定である。

氷高圧相に関しては、これまでは主として低温高圧条件での中性子回折実験によって、秩序-無秩序転移や相転移のダイナミクス

に関する研究成果を得ることができた。今後は、高圧下での誘電率測定に加えて比熱測定の実験技術を導入し、氷の未解決問題に取り組む予定である。

鉄水素化合物や高圧含水相の挙動を調べるためには、より高い圧力での中性子回折実験を実現することも不可欠である。これまでの圧力発生上限を向上し、20 GPa を超える圧力領域での高温高圧下中性子回折実験を実現するための技術開発を進めていく計画である。これらの技術開発が実現することで、マントル遷移層程度までの地球深部における含水鉱物の挙動や地球核の生成に関わったと予想される軽元素の挙動に関して、重要な知見が得られるだろう。

#### 6. これまでの発表論文等 (受賞等も含む)

Komatsu K., Klotz S., Machida S., Sano-Furukawa A., Hattori T., and Kagi H. (2020a) Anomalous hydrogen dynamics of the ice VII-VIII transition revealed by high pressure neutron diffraction. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, doi: 10.1073/pnas.1920447117.

Komatsu K., Machida S., Noritake F., Hattori T., Sano-Furukawa A., Yamane R., Yamashita K., and Kagi H. (2020b) Ice Ic without stacking disorder by evacuating hydrogen from hydrogen hydrate. *Nature Communications*, **11**, 464.

Iizuka-Oku R., Gui W., Komatsu K., Yagi T., and Kagi H. (2020) High-pressure responses of alkali metal hydrogen carbonates,  $\text{RbHCO}_3$  and  $\text{CsHCO}_3$ : Findings of new phases and unique compressional behavior. *Journal of Solid State Chemistry*, **283**, 121139.

Yamashita K., Komatsu K., Klotz S., Fernandez-Diaz M.T., Febelo O., Irifune T., Sugiyama K., Kawamura T., and Kagi H. (2020) A nanopolycrystalline diamond anvil cell with bulk metallic glass cylinder for single-crystal neutron diffraction. *High Pressure Research*, **40**, 88-95.

Yamashita K., Komatsu K., Hattori T., Machida S., and Kagi H. (2019) Crystal structure of a high-pressure phase of magnesium chloride hexahydrate determined in-situ X-ray and neutron diffraction methods. *Acta Crystallographica*, **C75**, 1605-1612.

Yamane R., Komatsu K., Maynard-Casely H.E., Lee S., Booth N., and Kagi H. (2019) Search for a ferroelectrically ordered form of ice VII by neutron diffraction under high pressure and high electric field. *Physical Review B*, **99**, 174201.

#### 7. ホームページ等

<http://www.eqchem.s.u-tokyo.ac.jp>