

固体水素の粉末X線回折による構造の研究

姫路工業大学理学部教授

川村春樹

固体水素の粉末X線回折による構造研究

1. 「研究の背景と目的」

太陽系の元素存在度を多いものから6種類を選ぶと、水素、ヘリウム、炭素、酸素、ネオン、窒素であり、特に、水素とヘリウムの存在度が高く、この二元素で98%を占めている。木星型惑星ではこれらの元素が主要な構成物質となっているが、地球型惑星では水素やヘリウムなどの揮発性元素の存在度は小さい。

図1に木星の内部構造のモデル

を示す。核を除く大部分は水素とヘリウムから構成されており、氷の部分は H_2O 、 CH_4 や NH_3 から成っていると考えられている。

木星は巨大な惑星であるため、内部では数千万気圧の圧力が掛かっており、この超高圧力で金属化した水素が木星の磁場を生んでいると推定されている。

これらの軽元素からなる分子は標準状態では大部分気体であるが、加圧により、液体状態を経て、固体となる。この固体は通常の結晶とは異なり、分子の重

心は結晶格子点に固定されるが、回転の自由度を有しており、柔軟性結晶と呼ばれる固体となる。更に圧力を加えると、やがて回転の自由度が凍結し、無秩序-秩序転移を示し、更に分子間距離が分子内距離程度まで近づけば、分子性を解放し、原子価結晶へと転移するものと考えられている。

一方、固体水素の金属化等物性の問題は理論的に古くから注目されており、固体物理の分野でも大きなテーマの一つとなっている。軽元素分子性結晶の金属化や分子解離の問題はダイヤモンドアンビルセル(DAC)の開発により、超高圧下でX線構造解析とラマン散乱等分光学的研究とが同時に可能となったため、急速に進展している。ヨウ素や酸素では分子性を残したまま金属化するが、硫黄では分子性の解放後金属化する。固体水素がどのような過程を経て金属化するかは多くの理論的研究が行われ、また水素原子はコアを持たないため、その理論は本来非経験的であるにも拘わらず、未だ定説をみるには至っていない。それは固体水素の構造がほとんど判っておらず、理論検証の手がかりを欠いているためと考えられる。

水素は最も軽い元素であり、かつ固体結晶を作るには非常に高い圧力を必要とするため、その構造をX線回折から調べることは非常に困難なため、主に分光学的な方法により研究が行われている。X線回折実験から直接その構造を調べようとする試みは単結晶解析に限られており、粉末試料を対象とする試みは全くなされていない。それは超高圧下では試料サイズが極端に小さくなり(10^{-8} cm^3)、また、水素原子は電子を1個しか含まないため、X線の回折能が非常に小さく、粉末X線回折による水素の研究は不可能に近いと考えられていたためによる。しかし、超高圧下では単結晶の育成や単結晶用セルでの圧力発生に技術的困難が多く伴うため、粉末法による構造解析も望まれている。一方、第三世代放射光による高強度の単色X線や高感度のX線検出器の出現は微量な軽元素固体の粉末X線回折実験を可能にしつつある。

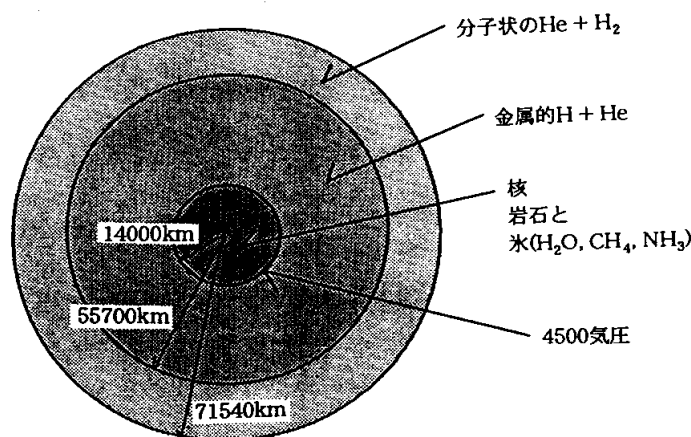


図1 木星の内部構造のモデル 半径71540km
大気の組成 H_2 ;81% He;19%

本研究では光源にSPring-8を用い、固体水素を中心に軽元素分子性固体の回転の凍結から原子価結晶へ至る過程での構造相転移を粉末X線回折実験により明らかにすることを目的とする。

2. 「研究方法・研究内容」

(a) MgH_2 によるシュミレーション実験

固体水素からの粉末X線回折強度を見積もるため、ルチル型化合物 MgH_2 の粉末X線回折実験を行った。 MgH_2 はルチル型構造をとるため、水素原子のみが寄与する回折線(111, 210等)が存在する。 MgH_2 の合成は200気圧の水素雰囲気中でMg粉を450℃で直接水素化することにより得た。図2は放射光を用い、固体水素の測定の場合と同様の条件になるよう微量

の試料をDAC中に封じ込み粉末X線回折図形を得たものである。図中MgOの回折線が一部見られるが、これは水素ガス中に含まれている水蒸気とMg粉が反応したものと考えられる。測定条件は以下の通りである。

光源：SPring-8 BL10XU

リングカレント：18 mA

エネルギー：25 keV

露光時間：1時間

ビームサイズ：80 x 80 μ

(111)回折線が明瞭に見えて

おり、S/N=30であった。

この結果ビームの集光等により、100万気圧オーダーでの固体水素からの粉末X線回折実験が可能であることが予想された。

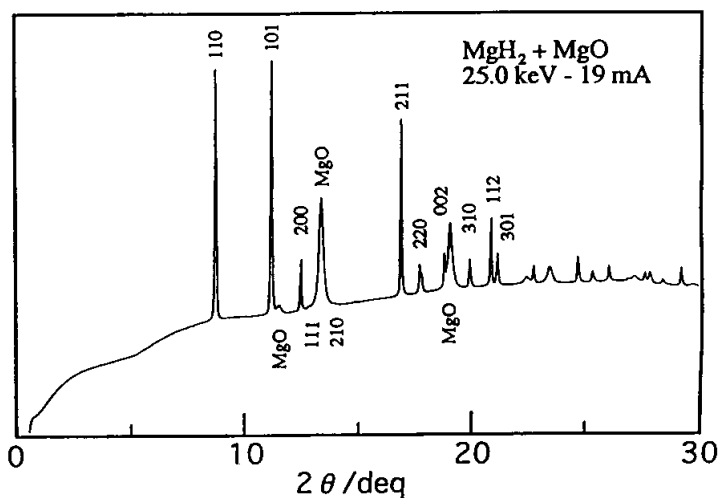


図2 MgH_2 の粉末X線回折図形

(b) 固体水素の試料調整

ガスをDAC中の試料部に封入するには、低温で液化する方法と、室温で高圧ガスとして封入する方法のふたつがあるが、後者の方法で水素をDACに封入した。高圧の水素ガスを取り扱うには、高圧ガス保安法の特別の規制を受ける。現在、国内で2000気圧もの高圧でDACに水素ガスを封じ込むことができる装置は無機材研（つくば）にのみ設置されており、共同利用に供されている。図3に封入装置の概略を示す。GAS INを通して高圧ガス（1500–2000気圧）をDACのセットされている高圧容器内に満たし、Geared motorにより、DACの下部

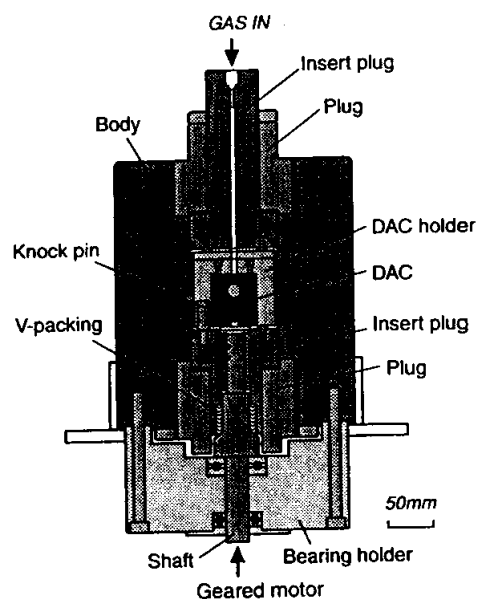


図3 高圧ガス封入の為の高圧容器の概略図

グランドナットを回し、ピストンを上方へ押し上げ、上下のダイヤモンドアンビルに挟まれたガスケットの孔にガスを封入する。この時点では水素は未だ気体であるので、更に下部グランドナットを回すと、試料部の圧力が上昇し、液体を経て、5.4 GPa以上で固体となる。このように高圧といえどもガス状態の試料をDAC中に封じ込むため、加圧により、試料の体積が著しく減少し、ガスケットは大きく変形する。写真1に水素を封じ込む前と15.5 GPaまで加圧した時のガスケットの変形の様子を

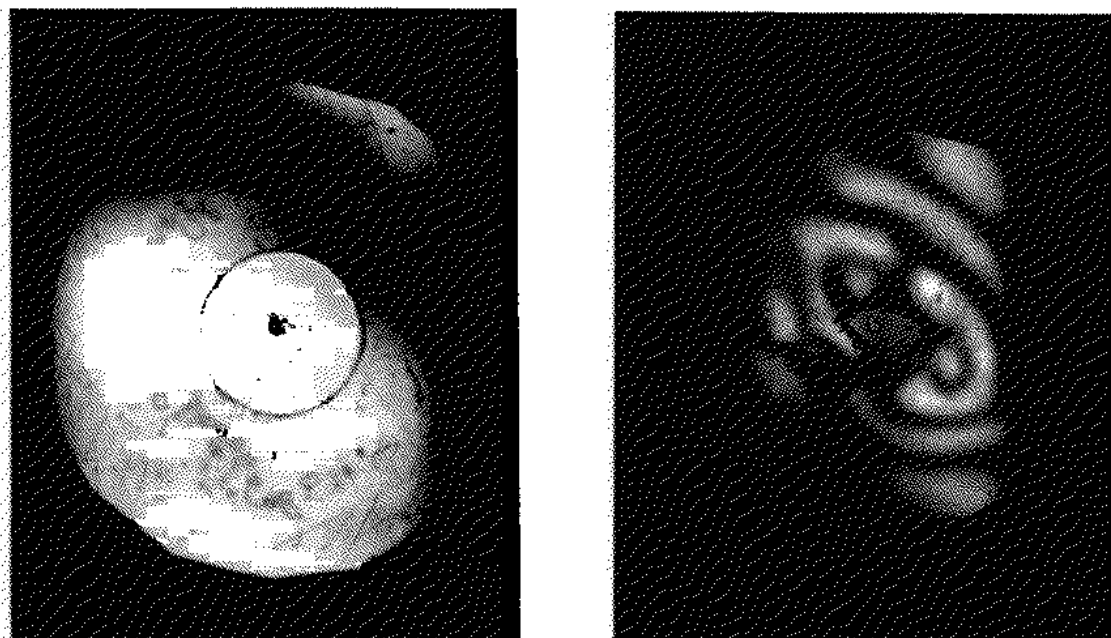


写真1 水素をDACの試料部に封入する前と15.5 GPaまで加圧したときの様子。
左が封入前、右が封入後15.5 GPaまで加圧したときの様子。サイズその他は本文中に詳しい。

示す。左側が水素を封じ込む前で全体に明るく見えている部分がアンビルであるダイヤモンドの先端フラット部であり、16角にカットされている様子が判る。ダイヤモンドの先端フラット部の直径は600ミクロンである。中心の丸い孔は試料部となるガスケットに開けられた孔で、200ミクロン径である。右側の写真が15.5 GPaまで加圧したものであり、固体水素がこの圧力でも未だバンドギャップの大きな絶縁体であるため、試料部が透明に見える。試料部の大きさは約60x100ミクロン程度になっている。試料部中心よりやや左側にある小さな透明の三角形は圧力測定のためのルビーである。今回、ガスケットにはニッケル系耐熱合金であるU-700を用いた。

(c) 固体水素の粉末X線回折実験

粉末X線回折実験はSPring-8 BL10XUステーションでアンジュレーターからの光をモノクロメーターで単色化し、DAC中の試料に照射した。検出器はイメージプレートである。水素のようにガス又は液体を試料部に詰める場合には固体試料のように乳鉢で微粉末にすることができない。通常、液体から固体への相転移を圧力ですばやく起こさせることにより粉末試料を得ている。しかし、この方法では粒子は比較的大きく、かつ、優先方位を持つ。そこで、今回の実験では回折に寄与する粒子数を多くするため、入射X線の水平面内で試料を±5°揺動させた。圧力は試料と共に封じ込んだルビーのR1蛍光線の圧力シフトから求めた。

3. 「研究結果」

図4に15.5 GPaでの固体水素の二次元回折イメージを示す。この実験ではモノクロメーターで単色化したビームをスリットで40 x 40 ミクロンに切り出し、試料に照射しており、集光は行わなかった。優先方位のため、スムーズなデバイリングとはなっていないが、固体水素からの回折X線が明瞭に現れている。測定条件は以下に示す

光源：SPring-8 BL10XU

リングカレント：40 mA (平均)

エネルギー：25 keV

露光時間：8時間

ビームサイズ：40 x 40 μ

図5は円周上に積算し、一次元

図形としたものである。図中

R,Gと表した回折線はルビー

およびガスケットからの回折

線である。固体水素からの回

折線は最密六方格子の(100),

(101)回折線に対応しており、

格子定数は $a=2.412\text{ \AA}$ 、

$c=3.893\text{ \AA}$ である。この値は

文献値とよく一致しており、

粉末X線回折から固体水素の構造解析が可能であることが明らかとなった。しかし、結晶粒が優先方位を持つため、同程度の回折強度を持つ(002)回折線等は記録されな

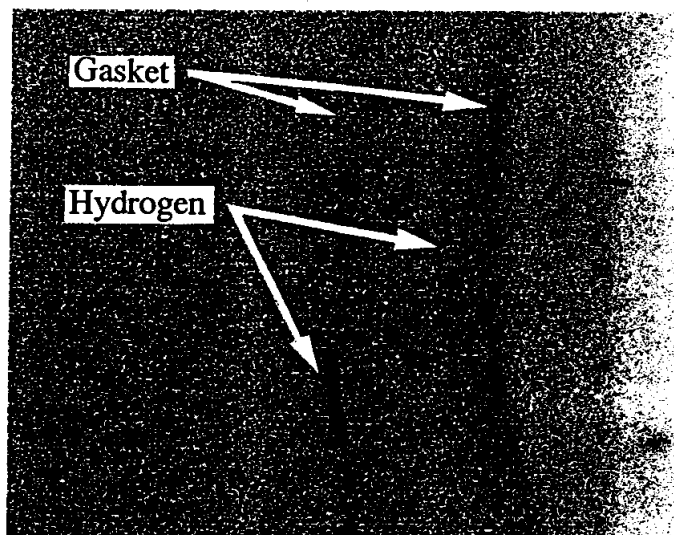


図4 固体水素の15.5 GPaでの二次元回折イメージ

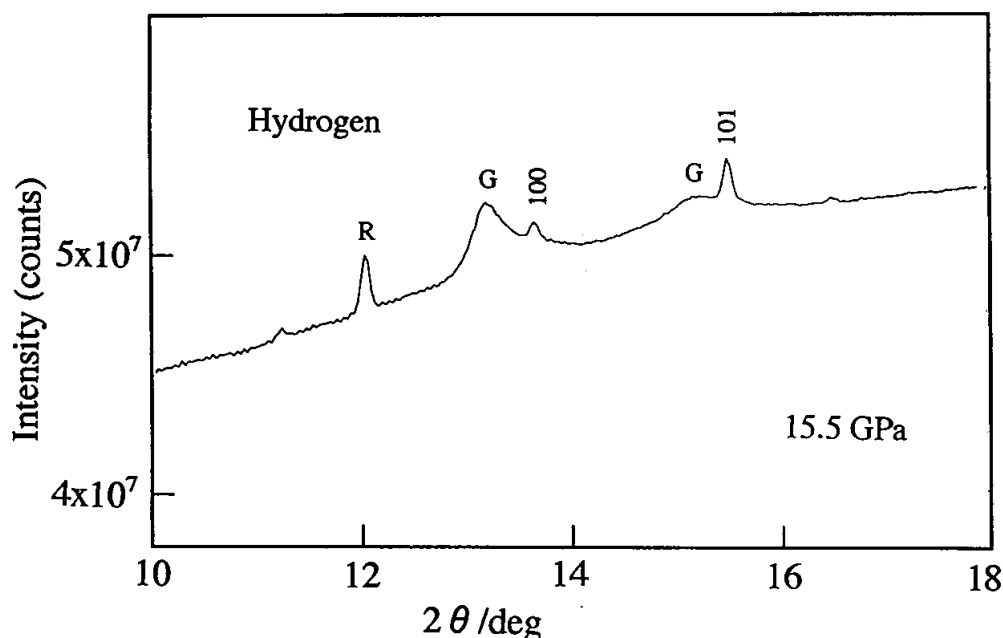


図5 固体水素の一次元回折図形。上図の二次元イメージをデバイリングに沿って積算し、一次元パターンとした。図中R, Gはそれぞれ圧力マーカーのルビー及びガスケットからの回折線を表す。

かったが、(100), (101)回折線ともS/N比は100を越えており、現時点でも十分な強度が得られることが判った。更に、現在X線レンズによる集光も行っており、光子密度が10倍程度に増強されるものと予想され、100 GPaを越える圧力での固体水素の粉末X線回折実験の可能性が拓けた。今回、ガスケットにU-700を用い、1600気圧の圧力でDACに封じ込み、その後、15.5 GPaまで加圧した。水素の圧縮率からは試料部の体積は三分の一程度に減少するはずであるが、前記の写真から明らかに、一割程度にまで減少した。これは水素がメタルガスケット中に拡散し、逃げていったためと考えられる。測定時の試料体積をいかに大きくすることができるかは、今後より高い圧力での構造解析の鍵を握っている。また、今回の実験ではマシントイムの関係で試料調整からX線回折実験まで約二ヶ月を必要とした。その間、水素のガスケットへの拡散を押さえるべくDACを-85℃の冷凍庫に保管したが、予想以上に大きな試料サイズの減少があった。ガスケットの材質の選択を含め、試料調整に解決すべき問題がある。

4. 「生活や産業への貢献および波及効果」

水素、ヘリウム、メタンなど分子性軽元素物質は木星型惑星の重要な構成物質であるため、これらの超高压下での構造解析は惑星の内部構造を知る上で必須の情報であり、今後理解が進むものと期待される。また、水素はクリーンなエネルギーであるため、水素貯蔵合金などの研究が行われているが、水素原子がどのような形で合金中に取り込まれているのかなどの情報はその材料設計に欠かせないものであり、更に、アセチレンの高圧重合など、固相反応での水素の位置の情報などX線的に水素を見ることは多くの問題を解く助けとなる。

なお、本研究の一部は

I. Nakahata, N. Matsui, Y. Akahama and H. Kawamura, "Structural Studies of Solid Methane at High Pressures", Chem. Phys. Lett., 302, 359(1999).
で発表した。