

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 5 月 18 日現在

機関番号：24506

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25400381

研究課題名(和文) 固体水素III相のX線構造研究

研究課題名(英文) X-ray diffraction study on crystal structure of solid hydrogen III phase

研究代表者

赤浜 裕一 (Akahama, Yuichi)

兵庫県立大学・物質理学研究科・教授

研究者番号：90202522

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)：金属化が予言されている固体水素高圧相(III相)の結晶構造解析を目的に、放射光X線回折実験を100Kの低温で超高圧下200GPaまで行い、X線回折データの収集に成功した。得られた観測データから、III相では200GPaまで、水素分子の重心は依然としてhcp構造の格子点近傍にあること、またII-III相転移に伴って、格子定数のc/a比が減少することを明らかにした。この比の減少は、回転楕円体形状を持つ水素分子の回転の秩序化に伴って、分子軸がc軸と角度を成すことに起因する。さらに、300GPaまでのラマン散乱実験から、III相におけるhcp構造の低対称化は230GPa程で生じることが明らかになった。

研究成果の概要(英文)：The high-pressure phase (phase III) of molecular solid hydrogen is predicted to become metallic at high pressure. However, the structure of phase III still remains unidentified experimentally. We succeeded to obtain x-ray structure data of phase III of solid hydrogen at pressure up to 200 GPa under low temperature of 100 K using synchrotron X-ray diffraction technique at SPring-8. From the results, it was found that the molecular center of H₂ is located in the vicinity of lattice points of hcp at least to 200 GPa and the c/a ratio of lattice constants decreased at the transition and reached 1.54 at 190 GPa. Considering the hydrogen molecule has an ellipsoidal shape and each molecular axis is ordered to tilt against the c axis of the hcp structure, the lattice parameter, c should contract. From Raman scattering experiments up to 300 GPa, clear splitting of low frequency Raman bands around 230 GPa was observed and asymmetrization of the hcp structure was revealed at the pressure.

研究分野：高圧物理学

キーワード：金属水素 超高圧 X線回折 固体水素III相 高圧ラマン散乱 ダイヤモンドアンビルセル 放射光
高圧科学

1. 研究開始当初の背景

高密度極限下での水素の金属化と分子解離の問題は古くから理論的に興味を持たれ[1]、多くの研究が行われてきた。これまでの実験研究はラマン散乱等の分光が中心に行われ、固体水素には3つの相の存在が明らかにされている [2]。常圧下で安定なhcp 構造のI 相では、水素分子は格子点で自由回転しているが、II 相では回転が一部凍結され、160GPa 程で現れる最高圧相のIII 相ではこの回転が完全に凍結され分子の配向が定まると考えられている。一方、最近の理論によれば、分子解離による単原子金属状態に先行して、このIII 相においてバンドオーバーラップによる分子性金属状態が実現し、高温超伝導などの新奇な量子現象が予言されている[3-5]。しかし、高压相の結晶構造が分っていないため金属化圧力など詳細に関しては収束していない。ごく最近、我々はSPring-8 の高輝度放射光を用い、固体水素のX 線回折実験を183GPa まで行い、結晶学的見地からII-III 相転移やIII 相の構造に関する知見を得ることに初めて成功した[6]。III 相では、水素分子の重心がhcp 格子の格子点近傍にあり、圧力増加に伴って、水素分子の回転が徐々に凍結して、分子の配向の秩序化が起こること報告した。そして、III 相がhcp 構造の超格子構造であり、この超格子構造解明が水素の金属化の問題を解決する上での重要課題であることを提起した。

2. 研究の目的

本研究では、先の我々のX 線回折実験におけるデータ収集法を改良して、回折データの統計精度を大幅に改善することで、III 相の超格子構造の詳細を解明する。具体的には、超格子反射を解析して、分子の配向秩序を明らかにする。この結果を基に、理論家と協力して金属化圧力を推定する。また時間が許せば、計算で得られた金属化圧力を基に光学吸収測定やラマン散乱等の分光実験を行い、金属化の検証を試みる。

3. 研究の方法

水素のX 線回折強度は非常に弱いのは言うまでもないことであるが、我々は既に180 GPa の超高压下で、高輝度放射光を使った粉末X 回折実験から明瞭な2 本の回折線を観測している[6]。しかし、III 相の超格子構造の詳細を解明するには、回折データの統計精度を大幅に改善する必要がある。本研究では、長時間露光によるSN 比の向上と試料以外からの回折線の除去を可能とする低振動型冷凍機を使用し、回折データの統計精度を大幅に改善することで、強度の弱い回折線の検出を計り、構造の精密解析を行った。

水素試料はノーマル水素(オルソ:パラ=3:1)で、共同研究を実施している物質・材料研究機構物質研究所において180 MPa の高压水素を高压セル(DAC)へ充填した。

固体水素の超高压低温X 線回折実験はSPring-8 のBL10XUに新たに導入された低振動型冷凍機とマイクロビーム集光系を使って

行った。集光レンズによる単色X 線(30 kV)マイクロビームと超高压発生用DAC そしてイメージプレート(IP)を組み合わせた角度分散法で粉末回折実験を行った。長時間露光を可能にする低振動型冷凍機を使うことにより回折データの統計精度の大幅な改善を図る。従来型冷凍機では振動が大きいと、コンプレッサーを止めて露光せざるを得ず、露光時間が制限され、比較的強度の弱い回折線を検出できなかった。本研究では低振動型冷凍機を使うことで、回折データのSN 比の飛躍的な向上が見込まれる上、ガスカートからの余分な回折線を除去できる。

圧力発生には、メリル-バセット型ダイヤモンドアンビルセル(DAC)を用いる。圧力セルはクライオスタットの外部からヘリウムガス圧で駆動する。水素の高压実験ではアンビルの破壊や試料室が極端に収縮して試料径が小さくなるなど実験的に非常に困難を伴うが、我々は過去10 年間に及ぶ固体水素のX 線回折実験の経験からアンビルの破壊を抑え、大きな試料サイズを確保する試料調整方法を確立した。本研究ではダイヤモンドアンビルの先端径は200 GPa 程度の圧力まで40 μm の試料径を確保できる120 μm に設定した。圧力決定には独自開発のラマンゲージを用いた[7]。

4. 研究成果

(1) 低温粉末X 線回折実験はSPring-8 の単色マイクロ集光ビームとキュレット径100 μm のダイヤモンドアンビルを用いた角度分散法で行い、固体水素の回折データを200 GPa まで収集できた。を観測された2 本の回折線のd 値は、我々がこれまで蓄積したd 値の圧力依存性の結果と良い一致を示した。しかし、本研究では200 GPa まで超格子反射は観測されなかった。

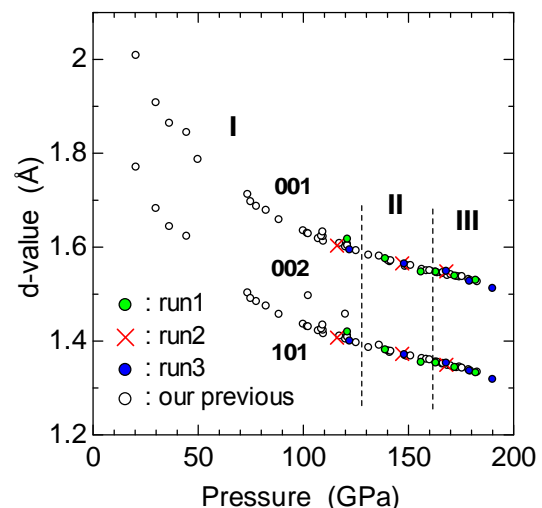


図1. d 値の圧力依存性

この実験から、III 相は200 GPa まで、 H_2 分子の重心は依然としてhcp 構造の格子点近傍にあることが分かった。これまで、III 相では水素分子はその回転運動が凍結し、分子の配向が定まると考えられていたので、本研究

得られた実験事実は III 相の構造に関する新たな知見である。また、hcp 構造を仮定して観測された d 値から求められた格子定数の圧力変化を図 2 に示す。III 相への相転移後、格子定数 c が、圧力増加に伴い a に比べ大きく減少することが分かる。

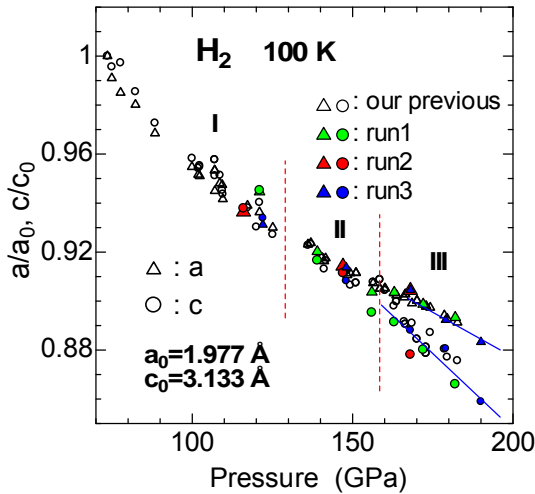


図 2. 固体水素の格子定数の圧力変化

II-III 相転移に伴って、格子定数の c/a 比が減少し、圧力増加によりさらに減少することを明らかにした。この比の減少は、格子定数 c の減少が原因で、回転楕円体形状を持つ H_2 分子の回転の秩序化に伴って、分子軸が c 軸と角度を成すことに起因する。困難と考えられていた固体水素 III 相の構造情報を X 線回折法で観測することができ、III 相の結晶構造に関する新たな知見を得ることができた。

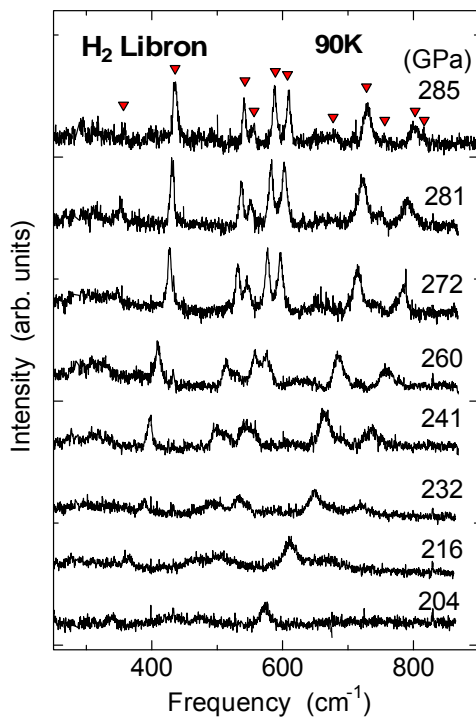


図 3. H_2 libron スペクトルの圧力変化

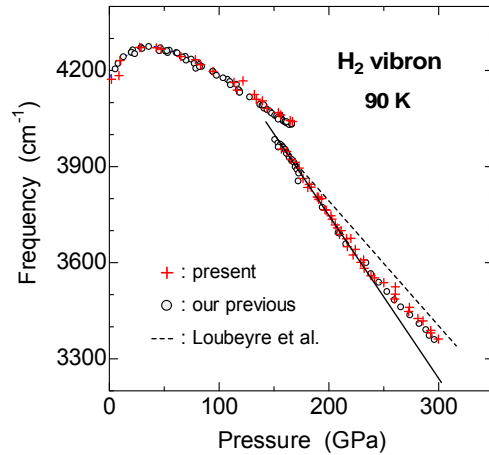


図 4. H_2 vibron 振動数の圧力依存性

(2) 低温ラマン散乱実験では He-Ne レーザーを励起光源とし、キュレット径 $20 \mu m$ のダイヤモンドアンビルを用い、水素分子の vibron と libron モードを 300 GPa まで測定し、230 GPa 程で、hcp 構造の低対称化に伴う libron モードの分裂と vibron 振動数の圧力依存性の異常を初めて観測した。(図 3 と 4 を参照) このラマン分光の結果から、III 相における分子の回転運動の凍結とこれに伴う分子の配向の秩序化は 230 GPa 程で起こることを突き止めた。すなわち、III 相の構造決定には 230~250 GPa の高圧 X 線回折実験が不可欠であると結論された。本研究で得られた実験結果は、昨年度開催された高圧力の科学と技術に関する国際会議 (AIRAPT) で発表し、その会議録 (プロシーディングス) が、近々国際欧文誌 *J. Phys.: Conf. Series* (査読有) に掲載予定である。

(3) 一方、我々の超高压発生技術を試す目的で、単体テルルの 330 GPa 領域までの粉末 X 線回折実験を行い、255 GPa で fcc 構造の高圧相を発見した。また、固体水素との比較を目的に、同じ軽元素である等核二原子分子 O_2 と N_2 二元系の高圧相の構造とその物性を調べ、純粋な固体酸素では現れないカゴメ格子を組む磁気秩序を初めて観測した。これらの成果は、現在論文投稿中である。

< 引用文献 >

- [1] E. Wigner and H.B. Huntington, *On the Possibility of a Metallic Modification of Hydrogen*, *J. Chem. Phys.*, **3** (1935) 764.
- [2] H.K. Mao, R.J. Hemley, *Ultrahigh-pressure transitions in solid hydrogen*, *Rev. Mod. Phys.*, **66** (1994) 671.
- [3] K. Johnson and N.W. Ashcroft, *Structure and bandgap closure in dense hydrogen*, *Nature*, **403** (2000) 632.
- [4] M. Kitamura, S. Tsuneyuki, T. Ogitsu and T. Miyake, *Quantum distribution of protons in solid molecular hydrogen at megabar pressures*,

Nature, **404**, (2000) 259.

[5] C. J. Pickard and R. J. Needs, *Structure of phase III of hydrogen*, Nature Phys., **3** (2007) 473.

[6] Y. Akahama, M. Nishimura, H. Kawamura, N. Hirao, Y. Ohishi and K. Takemura, *Evidence from x-ray diffraction of orientational ordering in phase III of solid hydrogen at pressures up to 183 GPa*, Phys. Rev. B, **82** (2010) 060101(R).

[7] Y Akahama, H Kawamura, N Hirao, Y Ohishi and K Takemura, *Pressure calibration of diamond anvil Raman gauge to 410 GPa*, J. Phys.: Conf. Series, **215** (2010) 012195.

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4件)

K. Akiba, A. Miyake, Y. Akahama, K. Matsubayashi, Y. Uwatoko, H. Arai, Y. Fuseya, and M. Tokunaga: Anomalous Quantum Transport Properties in Semimetallic Black Phosphorus, J. Phys. Soc. Jpn. **84** (2015) 073708. (Editors' Choice) 査読有
<http://dx.doi.org/10.7566/JPSJ.84.073708>

Y. Akahama, N. Hirao, Y. Ohishi, and A. K. Singh: Equation of state of bcc-Mo by static volume compression to 410 GPa, J. Appl. Phys. **116** (2014) 223504. 査読有
<http://dx.doi.org/10.1063/1.4903940>

T. Sugimoto, Y. Akahama, T. Ichikawa, H. Fujihisa, N. Hirao, and Y. Ohishi: Bcc-fcc structure transition of Te J. Phys. Conf. Series **500** (2014) 192018. 査読有
doi:10.1088/1742-6596/500/19/192018

Y. Akahama, T. Maekawa, T. Sugimoto, H. Fujihisa, N. Hirao, and Y. Ohishi: High-pressure phase diagram of O₂ and N₂ binary system: formation of kagome-lattice of O₂, J. Phys. Conf. Series **500** (2014) 182001. 査読有
doi:10.1088/1742-6596/500/18/182001.

[学会発表](計10件)

Y. Akahama, Y. Mizuki, S. Nakano, N. Hirao, Y. Ohishi, Raman scattering and x-ray diffraction studies on phase III of solid hydrogen, The 25th International Conference of AIRAPT (Madrid, Spain, Sept. 1, 2015).

赤浜裕一, 水木悠斗, 中野智志, 平尾直久, 大石泰生, 固体水素 III 相の X 線回折とラマン分光研究, 第 56 高圧討論会(広島県広島市 JMS アステールプラザ 2015 年 11 月 10 日).

宮本 椋介, 中野智志, 赤浜裕一, 水素の超臨界流体相のラマン分光, 第 56 高圧討論会 (広島県広島市 JMS アステールプラザ 2015 年 11 月 11 日).

赤浜裕一, 山下寛倫, 石原大輔, 藤久裕司, 平尾直久, 大石泰生, 酸素-窒素二元系固体の高圧低温相図と磁気転移, 日本物理学会

2015 年秋季大会 (大阪府吹田市 関西大学 2015 年 9 月 18 日).

水木悠斗, 平尾直久, 大石泰生, 中野智志, 赤浜裕一, 固体水素 III 相の構造と物性研究, 第 55 高圧討論会 (徳島県徳島市 徳島大学 2014 年 11 月 24 日).

水木悠斗, 赤浜裕一, 中野智志, 平尾直久, 大石泰生, 固体水素高圧相: 相のラマン分光, 日本物理学会秋季大会 (愛知県春日井市 中部大学 2014 年 9 月 7 日).

水木悠斗, 福井宏之, 赤浜裕一, 平尾直久, 大石泰生, 中野智志, 超高压下での固体水素相の X 線回折とラマン散乱実験, 第 54 回高圧討論会 (新潟県新潟市 新潟コンベンションセンター 2013 年 11 月 15 日).

赤浜裕一, 平尾直久, 大石泰生, パナジウムの超高压高温 X 線回折実験, 第 54 回高圧討論会 (新潟県新潟市 新潟コンベンションセンター 2013 年 11 月 15 日).

T. Sugimoto, Y. Akahama, T. Ichikawa, H. Fujihisa, N. Hirao, and Y. Ohishi: Bcc-fcc structure transition of Te, The 24th Biennial International Conference of the International Association for the Advancement of High Pressure Science and Technology (AIRAPT), (Seattle, USA, July 8, 2013).

Y. Akahama, T. Maekawa, T. Sugimoto, H. Fujihisa, N. Hirao, and Y. Ohishi: High-pressure phase diagram of O₂ and N₂ binary system: formation of kagome-lattice of O₂, The 24th Biennial International Conference of the International Association for the Advancement of High Pressure Science and Technology (AIRAPT), (Seattle, USA, July 8, 2013).

6. 研究組織

(1) 研究代表者

赤浜 裕一 (AKAHAMA, Yuichi)

兵庫県立大学・大学院物質理学研究科・教授

研究者番号: 90202522

(2) 協力研究者

中野 智志 (NAKANO, Satoshi)

杉本 隼之 (SUGIMOTO, Toshiyuki)

水木 悠斗 (MIZUKI, Yu-to)

宮本 椋介 (MIYAMOTO, Ryosuke)