

令和元年6月21日現在

機関番号：82121

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K17547

研究課題名（和文）中性子回折による水素ハイドレートの高圧結晶構造の解明と横断的科学分野への応用

研究課題名（英文）Research of crystal structures for hydrogen hydrate with high-pressure neutron diffraction experiments and its implication in many fields of science

研究代表者

町田 真一（Machida, Shinichi）

一般財団法人総合科学研究機構（総合科学研究センター（総合科学研究室）及び中性子科・中性子科学センター・研究員

研究者番号：30554373

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,300,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、中性子回折実験の手法を用いることで、水素ハイドレートの高圧構造を詳細に決定することを目指した。高圧中性子回折実験には、ダイヤモンドアンビルセル装置を用いることとし、本研究でその開発に取り組んだ。その結果、中性子実験を行うために必要となる試料体積での高圧発生に成功した。また、水素ハイドレートや氷の中性子回折実験の実施にも成功し、低圧領域での構造解析を行うことができた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究により、ダイヤモンドアンビル装置を用いた高圧中性子回折実験の手法を開発することができた。このことにより、後進のガスハイドレートや氷の高圧中性子研究の進展に、多大な貢献を与えることになる。また、本研究における中性子回折実験によって、10万気圧を超えるような氷やハイドレートの中性子解析を成功することができた。この成果はエネルギー・環境・惑星・物質科学などの多分野にわたって、重要な知見となる。

研究成果の概要（英文）：Neutron diffraction experiments under high pressure were performed for hydrogen hydrate in order to determine the detail crystal structure. For the experiments, a diamond anvil cell was developed as the high-pressure apparatus. By using this new apparatus, the pressure generation was succeeded with the enough sample volume for the neutron diffraction experiments. Also, I could obtain the neutron diffraction data for hydrogen hydrate and ice samples, and structural analysis could be performed.

研究分野：高圧惑星科学

キーワード：水素ハイドレート 中性子回折 高圧 ダイヤモンドアンビルセル

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

(1) 氷物質は、温度や圧力を変化させることで様々な構造や性質を示すことが知られているが、この物性を最も特徴付ける水素原子の振る舞いについては、多くが不明のまま残されていた。これは従来の X 線や分光実験では、構造内の水素に関して間接的な情報しか得られないためであった。一方中性子は、各原子がもつ電子ではなく原子核によって散乱されるので、水素原子など電子数が少ない元素位置をも精度良く決めることができる。このため、氷物質内の水素原子を「見る」強力なプローブとして、中性子の利用が始まっている。

(2) 水素ハイドレートは水分子が水素結合によりフレームワーク構造を形成し、この中に水素分子を内包することで形成される物質であり、近年様々な研究分野から注目を集めている。例えば、水素ハイドレートはその燃焼過程では水を生成するのみであり、水素燃料のクリーンな貯蔵物質としての開発が期待されている。宇宙に目を向けると、水素・水は宇宙空間中でそれぞれ 1 番、3 番目に存在度が高い分子種であり、星間雲～原始星～氷惑星の広い範囲で、水素ハイドレートとして偏在していると考えられる。そして、氷天体内部では、水素分子のリザーバとして、天体の形成や進化に重要な影響を及ぼしているであろう。水素ハイドレートのエネルギー利用のために、また氷天体内部における水分子および水素分子の存在状態を明らかにするためにも、水素ハイドレートの生成・分解のダイナミクスの解明や、高圧構造およびその安定性の理解が不可欠である。一方でこれらの構造の、「水素原子の位置を含めた詳細な原子配置」、「構造の安定性、およびこれに寄与する氷と水素分子との分子間相互作用」、「結晶化のダイナミクス」などは依然不明のまま、これらの解明がエネルギーや惑星科学分野へ応用するための長年の課題であった。

2. 研究の目的

(1) 本研究では、水素ハイドレートの高圧下における中性子回折実験を行うことを目指していたが、研究開始当初にはハイドレートの高圧実験を行うための、高圧発生装置が存在していなかった。そこで、実験を行う前の段階として、中性子実験用の高圧発生装置の開発を行うこと 1 つめの研究目的とした。高圧発生装置には、X 線回折実験などですでに使用されているダイヤモンドアンビルセル装置を採用した。しかしながら、既存のダイヤモンドアンビルセルは加圧を行うことのできる試料体積が小さく、そのままでは中性子実験に使用することはできなかった。そこで、大きな試料体積を加圧することのできるダイヤモンドアンビルセル装置の開発に取り組むこととした。

(2) 本研究期間に開発を行ったダイヤモンドアンビルセルを用いて、水素ハイドレートの高圧中性子回折実験を行う。得られた回折データにより水素ハイドレートの詳細な高圧構造を決定することで、ハイドレート物性を解明することを本研究の主の目的とした。具体的には、構造中に含まれる水素分子の状態や、またフレームワークを形成する氷構造の水素結合の変化を調べることが計画していた。

(3) 明らかとされた水素ハイドレートの物性から、エネルギー資源としての利用や、氷天体の形成・進化の理解等の観点で、有益な情報を見出していくことも本研究における目的の一つであった。

3. 研究の方法

(1) 「研究の目的」で述べたように、水素ハイドレートの高圧中性子回折実験を行うための高圧発生装置として、ダイヤモンドアンビルセル装置を用いることとした。ダイヤモンドアンビルセルとは、先端を平らにした 2 つのダイヤモンドアンビルで、ガスケットと呼ばれる金属板を挟むことで加圧を行う装置であり、100 万気圧を超えるような高圧力の発生が可能である。このダイヤモンドアンビルセルは従来、 $5 \times 10^{-3} \text{ mm}^3$ 以下のような微小試料のみの加圧が可能であったが、本研究において、 0.05 mm^3 以上の大容量試料を加圧できるものを開発することを計画した。

(2) 水素ハイドレート試料は、開発を行ったダイヤモンドアンビルセルの試料室内に、水と水素を封入し、これを加圧することで、水と水素を直接反応させて作成を行った。水素ハイドレートを作成したダイヤモンドアンビルセルに直接、中性子ビームを入射することで、水素ハイドレートの高圧中性子回折実験を行うことを計画した。

(3) 中性子回折実験は、J-PARC 物質生命科学実験施設 (MLF) の高圧中性子ビームライン・PLANET において行うこととした。J-PARC, MLF は大強度のパルス中性子源を利用した世界特有の実験施設であり、また、PLANET ビームラインは高圧実験に特化したスーパーガイド管やラジアルコリメータなどが配備されており、本研究を行うための十分な設備が備わっている。以上のように、十分な水素ハイドレート試料を充填できる大容量ダイヤモンドアンビルセル装置を開発し、J-PARC の大強度パルス中性子を利用して、これまで困難であった水素ハイドレートの高圧中性子実験を行えるようにすることが本研究最大の最大の特徴である。

4. 研究成果

(1) ダイヤモンドアンビルセル装置の開発

中性子実験用のダイヤモンドアンビルセルでは、平らにした先端の径 1.5 mm において 50 万気圧程度の圧力発生を目標としていたが、このためには最大 10 トンの荷重をかける必要があった。この荷重は従来のダイヤモンドアンビルセル装置の必要荷重に比べて 10 倍程度となり、これまでの装置の機構では荷重に耐えることができなかった。そこで、従来は超硬材料を使用していた台座に関して、本装置では焼結ダイヤモンドを用いた。また、アンビルと台座の接触部分において、従来のアンビル底面を平面で受ける形から、円錐形状に変更した(図1)。これにより、アンビルと台座との接触面積が増え、加圧時に面圧を下げる構造となった。さらに、ダイヤモンドアンビルセル装置を加圧するための新たな機構も開発を行うなどして、本研究期間でダイヤモンドアンビルセル装置を完成させた。本装置を用いて高圧発生テストを行った結果、45 万気圧の圧力発生に成功した。これは、ダイヤモンドの先端の径 1.5 mm において想定した最大圧力に近く、ほぼ理想通りにダイヤモンドアンビルセル装置の開発

に成功したことが示された。また実験では、およそ 0.05 mm³ の初期体積の試料を加圧した。これは、従来の装置に対して 100 倍に近い体積となり、中性子回折実験を行うに足る十分なサンプルサイズを得ることができた。以上のように、本ダイヤモンドアンビルセル装置の開発によって、他の高圧装置では到達のできない圧力範囲での、高圧中性子回折実験の実施が可能となった。

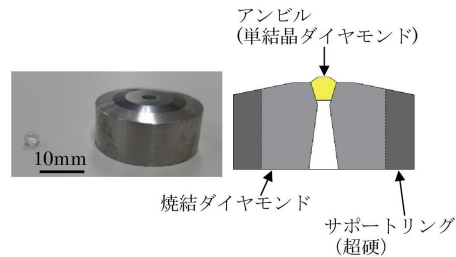


図 1. ダイヤモンドアンビルセルの台座

(2) 氷の中性子回折実験

ダイヤモンドアンビルセルを用いた高圧中性子回折実験として、水素ハイドレート試料の前にまず、氷の高圧実験を行った。これは、氷の中性子実験は低圧領域において、他の高圧装置での実験例があり、ダイヤモンドアンビルセルを用いた中性子実験の評価に適した試料であるためであった。中性子回折実験では軽水素 (H) を含む物質は非干渉性散乱によるノイズが大きくなってしまいうため、代わりに重水素 (D) を使用することが主であり、本実験では重水 (D₂O) を試料として氷の回折パターンを得た(図2)。4 万 7 千気圧での回折パターンでは、試料からの回折ピークはシャープでバックグラウンドも低く、構造解析を行うための十分なパターンであると言える。一方で、加圧に伴いピークはブロードで非対称となっており、高圧下で構造解析を行うには難しい状況となった。これは、試料が選択配向している可能性や、また下記に示すように、ダイヤモンドアンビルセルを用いることで起きる、入射中性子ビームの吸収が影響している可能性がある。高圧下の試料の構造解析を行うためには、これらの

補正を行う必要があることが、本研究期間に明らかとなった。

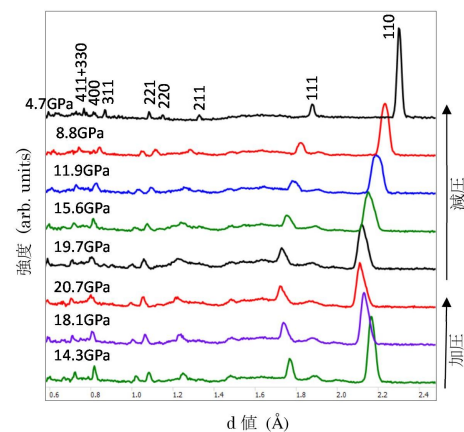


図 2. 高圧下における氷の中性子回折パターン

(3) ダイヤモンドアンビルセルを用いた中性子実験におけるデータの補正

本研究によって開発したダイヤモンドアンビルセルは、アンビルに単結晶ダイヤモンドを使用している。この単結晶ダイヤモンドに中性子ビームを入射すると、ダイヤモンドの Bragg 反射によって特定の波長の入射中性子が見かけ上吸収され、試料に到達しないことが明らかとなった。またその程度は圧力により大きく変化することも示されたが、これはダイヤモンドの歪みが高圧下で大きくなることが原因であると考えられる。そのため、試料の構造解析を行うためには、この入射アンビルの透過率を明らかにして回折データの強度補正を行うことが必要となった。本研究において、高圧下試料の中性子回折データとともに、アンビルの透過強度を測定し、回折強度の補正を試みた。その結果、単結晶ダイヤモンドによって吸収される、中性子強度のパターンを求めることができた。現在、この吸収パターンを用いて、試料からの回折線を補正するための方法を検討しているところである。今後、この補正方法を確立することがで

ければ、水素ハイドレートをはじめとした氷物質などを試料として、ダイヤモンドアンビルセルによる高圧中性子回折実験を行うことが可能となる。

(4) 水素ハイドレートの中性子回折実験

本研究により、ダイヤモンドアンビルセルを用いた中性子実験では、入射中性子ビームの吸収の補正を行う必要があることが明らかとなった。そのため、本研究期間において水素ハイドレートの水素原子を含めた詳細な構造解析を行うことはできなかった。一方で、定性的な解析を行うために、入射中性子ビームの吸収については無視をして、水素ハイドレートの高圧中性子実験を行った。その結果、2万気圧以上で生成される、水素ハイドレートの高圧構造の中性子回折パターンを得ることに成功した。また、水素ハイドレートと共存する固体水素の回折パターンを同時に観察することができ、水素ハイドレートと固体水素の量比を検討することができた。これまでのX線回折実験などでは、固体水素を直接観察することはできなかったため、本実験による結果は世界で初めて得られたものとなった。解析を行った結果、水素ハイドレートと共存する固体水素の量は、加圧に伴い減少することが示唆された。この結果は、これまでの分光実験などによって得られた、固体水素が水素ハイドレート中から放出されるという結果とは反対のものとなった。現在、中性子回折実験と分光実験とで矛盾した結果となる理由を検討している。さらに今後、本実験によって得られた結果をもとに、初期惑星などにおける水素ハイドレート 水素 水系の安定領域について新たな知見を示していきたいと考えている。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 3 件)

2017 Ishii

町田真一、ダイヤモンドアンビルセルを用いた中性子回折実験, *New Diamond*, 査読無, 34, No.1, 38, 2018

Y. Ishii, K. Komatsu, S. Nakano, S. Machida, T. Hattori, A. Sano-Furukawa, H. Kagi, Pressure-induced stacking disorder in boehmite, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 査読有, 20, 16650-16656, 2018

S. Klotz, K. Komatsu, H. Kagi, K. Kunc, A. Sano-Furukawa, S. Machida, T. Hattori, Bulk moduli and equations of state of ice VII and ice VIII. *PHYSICAL REVIEW B*, 査読有, 95, 174111, 2017

〔学会発表〕(計 4 件)

町田真一、服部高典、佐野亜沙美、舟越賢一、阿部淳、ダイヤモンドアンビルセルによる高圧中性子回折実験、2018年度量子ビームサイエンスフェスタ、2019

町田真一、服部高典、佐野亜沙美、舟越賢一、阿部淳、高圧中性子回折実験に向けた DAC の開発、第 58 回高圧討論会、2017

Shinichi Machida, Takanori Hattori, Asami Sano Furukawa, Kenichi Funakoshi, Jun Abe, High pressure neutron diffraction experiments for icy materials with diamond anvil cell. *High Pressure Mineral Physics* 9, 2017

町田真一、服部高典、佐野亜沙美、舟越賢一、阿部淳、J-PARC・PLANET における DAC を用いた高圧中性子回折実験、第 57 回高圧討論会、2016

〔図書〕(計 件)

〔産業財産権〕

出願状況 (計 件)

名称:

発明者:

権利者:

種類:

番号:

出願年:

国内外の別:

取得状況 (計 件)

名称:

発明者:

権利者:

種類:

番号:

取得年:

国内外の別：

〔その他〕
ホームページ等

6．研究組織

(1)研究分担者

研究分担者氏名：

ローマ字氏名：

所属研究機関名：

部局名：

職名：

研究者番号（8桁）：

(2)研究協力者

研究協力者氏名：

ローマ字氏名：

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。