

令和 6 年 6 月 17 日現在

機関番号：12601

研究種目：基盤研究(S)

研究期間：2018～2022

課題番号：18H05224

研究課題名（和文）地球・惑星深部における水素の物質科学

研究課題名（英文）Material Science of Hydrogen in the deep earth and planets

研究代表者

鍵 裕之（KAGI, HIROYUKI）

東京大学・大学院理学系研究科（理学部）・教授

研究者番号：70233666

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 148,500,000円

研究成果の概要（和文）：高圧下での中性子回折実験の手法開発を進めながら、地球内部に存在する含水鉱物、地球中心核を構成する鉄中の水素、氷惑星を構成する氷の構造や性質を解き明かすことに成功した。特に他の手法では解き明かすことができない水素原子の位置を解明することにより、新たな氷の多形の発見、地球核の化学組成に制限を加える鉄の水素誘起体積膨張率の解明、地球内部を構成する鉱物の変形機構などに制限を加える水素結合の圧力応答と言った問題に新たな解答を与えることができた。地球惑星科学における水素の物質科学という学問を樹立できたとも言っても過言ではない。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究で得られた研究成果の学術的意義はきわめて大きい。地表から最も遠い地球核の化学組成は鉄を主成分としており、何らかの軽元素が含まれることが古くから指摘されているが、具体的な化学組成は未解明である。本研究成果は地球核の化学組成に大きな制限を加えることになるだろう。また、新たな氷の多形の発見は、水という我々にとって最も身近な物質にもまだまだ解明されていない問題があると言うことを世の中に示すことができた。この研究成果は一般の方にも興味をもたれており、社会的な意義も大きい。

研究成果の概要（英文）：While developing methods for neutron diffraction experiments under high pressure, we have succeeded in elucidating the structure and properties of hydrous minerals that can exist in the Earth's interior, hydrogen in iron that makes up the Earth's core, and ice that makes up the ice planets. By elucidating the hydrogen position s, which cannot be resolved by other methods, this research has led to the discovery of a new polymorph of ice that have not been found before, the elucidation of the hydrogen-induced volume expansion rate of iron, which could limit the chemical composition of the Earth's core, and new issues such as the pressure response of hydrogen bonds, which could limit the deformation mechanisms of minerals that make up the Earth's interior. It is no exaggeration to say that we have established the discipline of hydrogen material science in earth and planetary science.

Translated with DeepL.com (free version)

研究分野：地球内部化学

キーワード：水素 中性子回折 高圧

1. 研究開始当初の背景

水素は太陽系での存在度が最も高く、電子数 1 でシンプルな元素でありながら、さまざまな化学結合状態を取る。その結合多様性から、地球内部、惑星内部を構成する物質の構造や物性を支配しているきわめて重要な元素となっている。本研究では、J-PARC MLF (大強度陽子加速器施設 物質・生命科学実験施設) に申請者らが中心となって立ち上げた高圧中性子ビームラインを基軸とした高温高圧、低温高圧といった極限状態での実験から、地球惑星内部の諸問題から着想した水素の物質科学を推進する。

初期地球の原材料と考えられる始源的隕石の含水量は約 2 wt.% であるが、海水の質量から計算される現在の地球の含水量は約 0.02 wt.% で 2 桁も含水量が低下している。この理由は、初期地球で大規模溶融したマグマオーシャンから揮発性の高い水が宇宙空間へ飛散して地球の水の量が低下したためと長らく信じられていた。しかし、1990 年代に盛んに行われた高温高圧実験から、マントルを構成する鉱物の結晶構造中に数 wt.% オーダーの水が OH⁻イオン(水酸化物)として取り込まれうるということがわかり、地球内部が水のリザーバーと考えられるようになってきた(Inoue, 1994; Kohlstedt et al., 1997; Ohtani, 2005 など)。地球内部に存在しうる含水鉱物に関する研究は現在も活発に行われており、最近では鉄酸化水酸化物(FeOOH)の下部マントルでの結晶構造と安定性をめぐって Nature 誌で日米中の研究者で白熱した議論が繰り広げられている(Hu et al., 2016; Nishi et al., 2017)。申請者らは含水ケイ酸塩鉱物の構造解析、特に水素結合の圧力応答に関して系統的な研究を進めてきたが(Kagi et al., 2000; Komatsu et al. 2008; Sano-Furukawa et al., 2012; Iizuka et al., 2014 など)、これまでの研究は実験的な困難さから全て室温高圧下で行われており、実際のマントルの条件下、すなわち高温高圧下でケイ酸塩鉱物に水(OH⁻イオン)がどのような構造で取り込まれているかは実験的には明らかにされていない。

一方、Fe-Ni を主成分とする核にも無視できない量の水素が含まれている可能性が指摘されている。地震波観測から核の密度は純粋な鉄に比べて外核で 10%、内核で 4% 程度小さいことが分かっており、核には何らかの軽元素が溶け込んでいることは間違いない。水素は核に含まれている軽元素の候補の一つであるが、最も軽い元素である水素が核に入れば、密度を低下させる効果はきわめて大きい。研究分担者の飯塚らは、J-PARC での高温高圧下中性子回折実験から、含水鉱物が脱水してできた水と固体の鉄とが反応して、鉄に水素が取り込まれて鉄水素化合物が生成する様子の直接観察に成功した(Iizuka-Oku et al., 2017)。この研究は、水素が地球形成の初期に他の軽元素に先駆けて鉄に溶け込んだ可能性を示し、地球の核に含まれると考えられる軽元素として水素が有力であることを示している。Tateno et al. (2010)は、高温高圧実験から現在の地球の内核(<377 GPa, 約 5700 K)が hcp (hexagonal close packing) 相の Fe であることを示した。一方、高圧下で安定な Fe の水素化物(FeH_x)は fcc (face-centered cubic) または dhcp (double hexagonal close packing) 構造をとる。しかし、**地球内部で核が実際に水素化していた場合、鉄水素化合物が dhcp、hcp のいずれの構造を取るかは明らかではない。**水素を取り込んだ鉄が、どのような結晶構造を取るかという問題は地球だけではなく、地球と比べてサイズが小さい惑星の核を調べる上でも重要である。

惑星内部に目を転じよう。太陽系の外惑星や衛星には氷を主体とする天体がある。氷天体の内部はまさに極限状態を実現した氷の実験室とも言える。水分子が水素結合によって結びついた氷の結晶は、水素結合ネットワークの多様性から数多くの多形が見出されているが、特に 21 世紀に入ってから氷の多形発見のペースは上がっており、**それらの発見が全て高圧下中性子回折実験による**、という点は注目に値する。氷多形に関する研究には 100 年を超える歴史があるが、水素位置を直接反映する中性子回折実験が高圧下で行えるようになったのは比較的最近のことであり、巨大惑星内部の温度圧力条件での実験などは疑いなく今後の重要な研究対象となるであろう。

2. 研究の目的

本研究では上述のような地球内部、氷惑星・氷衛星内部での水素関連物質の結晶構造、化学組成、安定性を高温-高圧、低温-高圧と言った極限条件での物性実験と理論計算から明らかにすることを目的とする。本研究の概要を右図に示す。研究テーマは広範に及ぶが、いずれの研究対象もパルス中性子源を用いた高圧下での中性子回折実験が基軸となる。

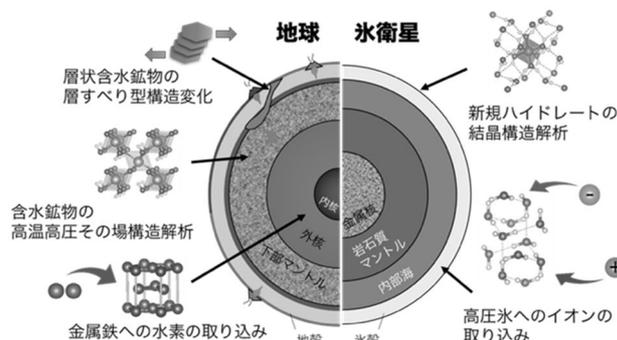


図 1 本研究計画の概要

申請者の最大の学術的独自性は、さまざまな技術開発を行いながら高圧実験を行う点にある。本研究計画で推進する3つの研究項目(次節参照)は、現時点で利用可能な実験装置と技術では達成が困難なものばかりで、研究を進行しながら適切な実験装置・実験技術の開発を進めていく必要がある。申請者はこれまでも高圧中性子ビームラインの建設に始まり、中性子回折用6軸マルチアンビル高圧発生装置(通称“圧姫”)や低温高圧発生装置(通称“Mito System”)の開発を行い(本調書 Hattori *et al.*, 2015; Sano-Furukawa *et al.*, 2014; Komatsu *et al.*, 2013 など)、鉄水素化物、高圧氷等に関するサイエンスで世界を先導する成果を挙げてきた(本調書 Komatsu *et al.*, 2016; Klotz *et al.*, 2016; Sano-Furukawa *et al.*, 2014; Iizuka-Oku *et al.*, 2017; Machida, Aoki *et al.*, 2014 など)。新たな実験装置・技術の開発は、我々の独自性を示すだけでなく、他分野の研究者への利用に繋がり、限らない学問的創造性に発展しうる。

3. 研究の方法

本プロジェクトでは、高圧下でのX線回折測定、中性子回折測定、赤外・ラマンスペクトルの測定などを基盤的な実験技術として研究を進めた。

高圧下でのX線回折測定では、ダイヤモンドアンビルセルを用いた高圧下での単結晶X線回折測定を実現するための二次元検出器とX線発生装置を新たに導入した。これらにより、高圧条件下で未知の結晶構造を持つ物質の構造解析が一気に進むようになった。

高圧下での水素結合強度の圧力応答を振動分光法によってその場観察する目的で、最新鋭のフーリエ変換赤外分光光度計(FTIR)を導入するとともに、ラマンスペクトルを測定するための励起レーザーを更新して分光器の性能向上を図った。これら新規の分光システムにより、ダイヤモンドアンビルセルを用いることで、数十GPa程度の圧力領域で含水鉱物や金属水酸化物などの振動スペクトルをその場観察し、水素結合の圧力応答を直接的に観察できるようになった。

本プロジェクトでは、J-PARC MLFでの高圧下での中性子回折を主な実験手法として研究を進めたことが最大の特徴である。特にマルチアンビル高圧発生装置を用いた高温高圧下での中性子回折実験では、MA6-8セルを最適化することによってこれまでの圧力発生の上限を更新し、マントル遷移層に迫る高温高圧条件下での実験が可能となった。これにより地球核の化学組成の解明に関連して、鉄の水素化反応の精密観察が可能となった。また、低温高圧条件下での中性子回折実験は、我々が独自に開発したMitoシステムにより、低温条件下で自在に圧力を変化させることが可能となり、氷や塩水和物の結晶構造の解明が進展した。

以上のような実験に加えて、高圧下での誘電率測定といった新規手法も研究手法として導入し、多角的な研究を進めることができた。

4. 研究成果

以上のような研究背景のもとで、本研究では多くの重要な成果を得ることができた。ここでは大きく3つの領域に分けて代表的な研究成果を紹介したい。

(1) 金属鉄の水素誘起体積膨張係数の決定と化学組成依存性の発見

地球核は金属鉄を主成分とし、ニッケルが鉄に次ぐ主成分となっている。地震波伝搬速度から決定された核の密度は数%から10%ほど純粋な鉄よりも低いことが古くから知られている。この密度欠損の原因として、地球核に無視できない量の軽元素が含まれていると考えられているが、その組成は長年謎のままとなっている。いくつかの軽元素候補の中で、太陽系での元素存在度が高く、高圧で親鉄的に変化する水素は核に含まれるもっとも有力な元素といえる。地球核に相当する温度圧力条件下で鉄はhcp(六方最密充填)構造の結晶構造を取ると考えられており、水素原子は鉄原子の空隙に相当する八面体サイトを主に占めると考えられている。水素が空隙サイトに入ることによって、鉄の単位胞体積が膨張すれば、密度が低下することになる。単位格子あたりの水素量に対して、鉄の単位胞体積がどれだけ膨張するかを示す値、すなわち水素誘起体積膨張係数を求めるためには、高温高圧下での中性子回折実験が唯一の手法である。なぜならば中性子は水素原子に対して大きな散乱長を持つため、結晶中での水素原子の占有率と原子位置を精密に決定できるからである。

我々はJ-PARC MLF PLANETビームラインでの高温高圧実験の技術革新、具体的には到達可能な圧力の向上を目的とした研究を進めた。その過程でいくつかの重要な研究成果を得ることができた。Mori *et al.* (2021)は $\text{Fe}_{0.95}\text{Si}_{0.05}$ を試料として、14.7 GPa, 800 Kという圧力温度条件下で水素化反応を起こし、hcp構造の鉄ケイ素合金水素化物の粉末中性子回折パターンを測定し(図2)、精密

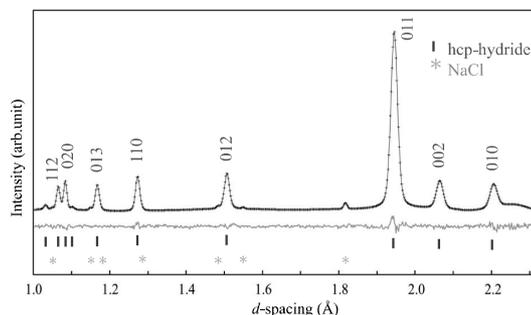


図2 高温高圧下で得られた鉄ケイ素合金水素化物の中性子回折パターン(Mori *et al.*, 2021)

構造解析に成功した。発表当時、このような高温高圧条件下での中性子回折実験は世界に例がなく、温度圧力の最高記録を更新した。このことが評価され、本論文は日本鉱物科学会論文賞を受賞した。さらにこの研究は発展し、Mori et al. (2024)ではhcp鉄の水素誘起体積膨張係数が、5 mol%のケイ素が取り込まれることによって、約10%大きくなることを明らかになった。地球核には水素の他にケイ素も軽元素として取り込まれている可能性が高く、軽元素どうしの相乗効果によって、地球核を構成する鉄の密度欠損がさらに低下するという可能性を示した。この成果は、地球核の軽元素組成を推定する上できわめて重要な指針を示したことになる。

Shito et al. (2022)は、 $\text{Fe}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}$ 合金の水素誘起体積膨張係数を高温高圧下中性子回折実験によって求めた。Niの場合もSiと同様にfcc鉄の水素誘起体積膨張係数を約10%増加させることがわかった。さらに水素誘起体積膨張係数の温度依存性も初めて明らかにし、温度とともに水素誘起体積膨張係数が増加することがわかった(図3)。

これらの一連の研究は、これまでの地球内部物質科学の研究の流れを変えうるだけの価値がある成果で、地球核の軽元素組成に重要な制限を与えることに疑いはない。

(2) 氷、塩水和物の結晶構造と物性

本研究プロジェクトで独自に開発した低温高圧下での中性子回折実験技術によって、50 K程度の低温条件においても自在に圧力を変化させながら中性子回折パターンを測定することができるようになった。実験室で得られた誘電率データから氷VI相の低温側の秩序相として二つの相があることが示唆された(図4参照)。そこでこの温度圧力条件での氷の中性子回折パターンを測定したところ、既知のXV相とは異なる中性子回折パターンを示すことがわかった。氷VI相の秩序相に相当する構造モデルを水素結合ネットワークに基づいて検討し、この氷がこれまでにない新たな氷であることを明らかにし、現在のところ最も新しく発見された氷XIXとして認識されている。

高圧氷に関しては、独自に開発したナノ多結晶ダイヤモンドを利用した高圧単結晶中性子回折用セルによって、氷VIIの水素原子の配置を精密に観測した論文を発表した(Yamashita et al., 2022)。さらには惑星内部に存在する塩水和物として、塩化マグネシウム六水和物(Yamashita et al., 2019)、塩化カリウム一水和物(Yamashita et al., 2022)などの結晶構造を水素原子の位置まで含めて明らかにすることができた。これらの結果は氷惑星内部物性に対して、基本的なデータを与えるという意味で重要であるだけでなく、氷と同様に固体中での水素結合ネットワークを氷と塩水和物とで比較研究するという新たな研究フィールドを提案することに繋がった。

(3) 水素結合の圧力応答

高圧下での中性子回折測定によって、含水鉱物やそのモデル化合物となる金属水和物の水素原子位置を決定し、振動スペクトル測定によってOH伸縮振動の周波数の圧力変化を求め、両者を比較することで固体中の水素結合の圧力応答が精密に理解できるようになった。本プロジェクトでは、前述したように氷や塩水和物の水素原子位置を精密に解析することに成功した。

天然の含水鉱物では、OH⁻イオンを置換してF⁻イオンが取り込まれるのが一般的である。フッ素はマントルに最も多く存在するハロゲンで、地殻からマントルに至る沈み込み帯での含水鉱物の安定性を議論する上でも、フッ素置換によって水素結合の圧力応答がどのように変化するかは重要な問題である。我々は天然のフェンジャイト、水酸化マグネシウムなどを対象とし、フッ素置換による圧力応答の変化を系統的に調べた。その結果、フッ素が取り込まれることにより、水素結合の圧力応答が緩和されることが明らかになった(He et al., 2024, He et al., 2022, He et al., 2021)。本結果はフッ素の取り込みによって含水鉱物の安定性が増加することを示唆しており、マントルへ揮発物質を導入するスラブの沈み込みのダイナミクスに新たな指針をもたらす。

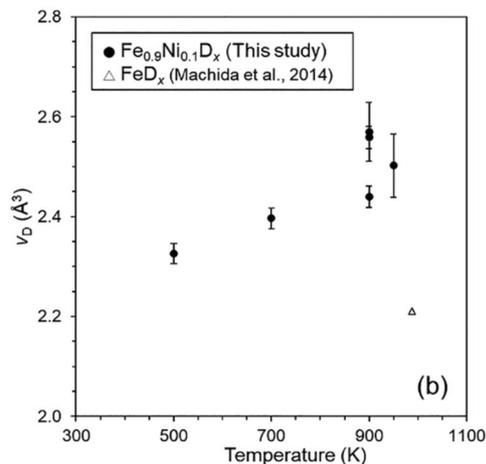


図3 fcc $\text{Fe}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}$ 合金の水素誘起体積膨張係数の温度依存性 (Shito et al., 2022)

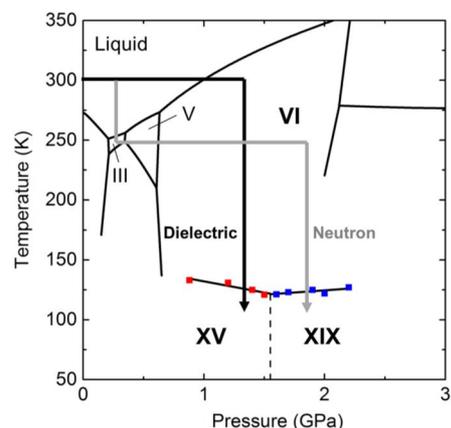


図4 氷VI相の秩序相であるXV相の高圧側に新たな相の存在が示唆された(Yamane et al., 2021)

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計31件（うち査読付論文 31件／うち国際共著 6件／うちオープンアクセス 9件）

1. 著者名 Iizuka-Oku Riko, Gotou Hirohada, Shito Chikara, Fukuyama Ko, Mori Yuichiro, Hattori Takanori, Sano-Furukawa Asami, Funakoshi Ken-ichi, Kagi Hiroyuki	4. 巻 11
2. 論文標題 Behavior of light elements in iron-silicate-water-sulfur system during early Earth's evolution	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Scientific Reports	6. 最初と最後の頁 12632
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1038/s41598-021-91801-3	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Yamane Ryo, Komatsu Kazuki, Gouchi Jun, Uwatoko Yoshiya, Machida Shinichi, Hattori Takanori, Ito Hayate, Kagi Hiroyuki	4. 巻 12
2. 論文標題 Experimental evidence for the existence of a second partially-ordered phase of ice VI	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Nature Communications	6. 最初と最後の頁 1129
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1038/s41467-021-21351-9	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -
1. 著者名 Sano-Furukawa Asami, Kakizawa Sho, Shito Chikara, Hattori Takanori, Machida Shinichi, Abe Jun, Funakoshi Ken-ichi, Kagi Hiroyuki	4. 巻 41
2. 論文標題 High-pressure and high-temperature neutron-diffraction experiments using Kawai-type multi-anvil assemblies	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 High Pressure Research	6. 最初と最後の頁 65～74
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1080/08957959.2020.1867723	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Cho Hwanbeom, Kim Choong H., Lee Yongmoon, Komatsu Kazuki, Cho Byeong-Gwan, Cho Deok-Yong, Kim Taehun, Kim Chaebin, Kim Younghak, Koo Tae Yeong, Noda Yukio, Kagi Hiroyuki, Khomskii Daniel I., Seoung Donghoon, Park Je-Geun	4. 巻 103
2. 論文標題 Pressure-induced transition from Jeff = 1/2 to S = 1/2 states in CuAl2O4	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Physical Review B	6. 最初と最後の頁 L081101
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1103/PhysRevB.103.L081101	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 He Xuejing, Kagi Hiroyuki, Komatsu Kazuki, Nakano Satoshi	4. 巻 303
2. 論文標題 Compressibility and blue-shifting O?H stretching bands of magnesium hydroxyfluoride Mg(OH)F up to 20??GPa	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of Solid State Chemistry	6. 最初と最後の頁 122449 ~ 122449
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.jssc.2021.122449	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Kakizawa Sho, Shito Chikara, Mori Yuichiro, Saitoh Hiroyuki, Aoki Katsutoshi, Kagi Hiroyuki	4. 巻 340
2. 論文標題 Revised / ? phase boundaries for the Fe?H system	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Solid State Communications	6. 最初と最後の頁 114542 ~ 114542
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.ssc.2021.114542	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Yamane Ryo, Komatsu Kazuki, Kagi Hiroyuki	4. 巻 104
2. 論文標題 Direct evidence of the proton-dynamics crossover in ice VII from high-pressure dielectric measurements beyond 10 GPa	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Physical Review B	6. 最初と最後の頁 214304
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1103/PhysRevB.104.214304	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 MORI Yuichiro, KAGI Hiroyuki, KAKIZAWA Sho, KOMATSU Kazuki, SHITO Chikara, IIZUKA?OKU Riko, AOKI Katsutoshi, HATTORI Takanori, SANO?FURUKAWA Asami, FUNAKOSHI Ken?ichi, SAITOH Hirouyuki	4. 巻 116
2. 論文標題 Neutron diffraction study of hydrogen site occupancy in Fe_{0.95}Si_{0.05} at 14.7 GPa and 800 K	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of Mineralogical and Petrological Sciences	6. 最初と最後の頁 309 ~ 313
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.2465/jmps.210825	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Iizuka-Oku Riko, Gui Weibin, Komatsu Kazuki, Yagi Takehiko, Kagi Hiroyuki	4. 巻 283
2. 論文標題 High-pressure responses of alkali metal hydrogen carbonates, RbHCO ₃ and CsHCO ₃ : Findings of new phases and unique compressional behavior	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of Solid State Chemistry	6. 最初と最後の頁 121139 ~ 121139
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.jssc.2019.121139	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Komatsu Kazuki, Machida Shinichi, Noritake Fumiya, Hattori Takanori, Sano-Furukawa Asami, Yamane Ryo, Yamashita Keishiro, Kagi Hiroyuki	4. 巻 11
2. 論文標題 Ice Ic without stacking disorder by evacuating hydrogen from hydrogen hydrate	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Nature Communications	6. 最初と最後の頁 464
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41467-020-14346-5	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Komatsu Kazuki, Klotz Stefan, Machida Shinichi, Sano-Furukawa Asami, Hattori Takanori, Kagi Hiroyuki	4. 巻 117
2. 論文標題 Anomalous hydrogen dynamics of the ice VII/VIII transition revealed by high-pressure neutron diffraction	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Proceedings of the National Academy of Sciences	6. 最初と最後の頁 6356 ~ 6361
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1073/pnas.1920447117	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Saito Ayaka, Kagi Hiroyuki, Marugata Shiho, Komatsu Kazuki, Enomoto Daisuke, Maruyama Koji, Kawano Jun	4. 巻 10
2. 論文標題 Incorporation of Incompatible Strontium and Barium Ions into Calcite (CaCO ₃) through Amorphous Calcium Carbonate	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Minerals	6. 最初と最後の頁 270 ~ 270
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/min10030270	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Fukuyama Ko, Kagi Hiroyuki, Inoue Toru, Kakizawa Sho, Shinmei Toru, Hishita Shunichi, Takahata Naoto, Sano Yuji	4. 巻 10
2. 論文標題 High nitrogen solubility in stishovite (SiO ₂) under lower mantle conditions	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Scientific Reports	6. 最初と最後の頁 10897
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41598-020-67621-2	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Sun Yuchen, Fujimoto Chikako, Kagi Hiroyuki	4. 巻 49
2. 論文標題 Pressure-induced Esterification Reaction between Phosphoric Acid and Methanol	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Chemistry Letters	6. 最初と最後の頁 885 ~ 887
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/cl.200289	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 R. Yamane, K. Komatsu, H. E. Maynard-Casely, S. Lee, N. Booth, and H. Kagi	4. 巻 99
2. 論文標題 Search for a ferroelectrically ordered form of ice VII by neutron diffraction under high pressure and high electric field	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Physical Review B	6. 最初と最後の頁 174201
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1103/PhysRevB.99.174201	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Yamashita K., Komatsu K., Hattori T., Machida S., and Kagi H.	4. 巻 C75
2. 論文標題 Crystal structure of a high-pressure phase of magnesium chloride hexahydrate determined in-situ X-ray and neutron diffraction methods	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Acta Crystallographica	6. 最初と最後の頁 1605-1612
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1107/S2053229619014670	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Yamashita K., Komatsu K., Klotz S., Fernandez-Diaz M.T. and Kagi H.	4. 巻 40
2. 論文標題 A nano-polycrystalline diamond anvil cell with bulk metallic glass cylinder for single-crystal neutron diffraction	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 High Pressure Research	6. 最初と最後の頁 88-95
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1080/08957959.2019.1700980	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Iizuka-Oku R., Gui W., Komatsu K., Yagi T., and Kagi H.	4. 巻 283
2. 論文標題 High-pressure responses of alkali metal hydrogen carbonates, RbHCO ₃ and CsHCO ₃ : Findings of new phases and unique compressional behavior.	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of Solid State Chemistry	6. 最初と最後の頁 121139
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.jssc.2019.121139	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Komatsu K., Klotz S., Machida S., Sano-Furukawa A., Hattori T., and Kagi H.	4. 巻 117
2. 論文標題 Anomalous hydrogen dynamics of the ice VII-VIII transition revealed by high-pressure neutron diffraction	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Proceedings of the National Academy of Sciences	6. 最初と最後の頁 6356-6361
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1073/pnas.1920447117	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Komatsu K., Machida S., Noritake F., Hattori T., Sano-Furukawa A., Yamane R., Yamashita K., and Kagi H.	4. 巻 11
2. 論文標題 Ice Ic without stacking disorder by evacuating hydrogen from hydrogen hydrate	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Nature Communications	6. 最初と最後の頁 464
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41467-020-14346-5	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Sano-Furukawa Asami, Hattori Takanori, Komatsu Kazuki, Kagi Hiroyuki, Nagai Takaya, Molaison Jamie J., dos Santos Ant?nio M., Tulk Christopher A.	4. 巻 8
2. 論文標題 Direct observation of symmetrization of hydrogen bond in -AlOOH under mantle conditions using neutron diffraction	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Scientific Reports	6. 最初と最後の頁 15520
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41598-018-33598-2	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Ishii Y., Komatsu K., Nakano S., Machida S., Hattori T., Sano-Furukawa A., Kagi H.	4. 巻 20
2. 論文標題 Pressure-induced stacking disorder in boehmite	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Physical Chemistry Chemical Physics	6. 最初と最後の頁 16650 ~ 16656
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/c8cp02565g	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Machida Akihiko, Saitoh Hiroyuki, Hattori Takanori, Sano-Furukawa Asami, Funakoshi Ken-ichi, Sato Toyoto, Orimo Shin-ichi, Aoki Katsutoshi	4. 巻 9
2. 論文標題 Hexagonal Close-packed Iron Hydride behind the Conventional Phase Diagram	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Scientific Reports	6. 最初と最後の頁 12290
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41598-019-48817-7	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Yamashita Keishiro, Komatsu Kazuki, Kagi Hiroyuki	4. 巻 78
2. 論文標題 Crystal structure of potassium chloride monohydrate: water intercalation into the B1 structure of KCl under high pressure	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Acta Crystallographica Section C Structural Chemistry	6. 最初と最後の頁 749 ~ 754
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1107/S2053229622011135	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Shito Chikara, Kagi Hiroyuki, Kakizawa Sho, Aoki Katsutoshi, Komatsu Kazuki, Iizuka-Oku Riko, Abe Jun, Saitoh Hirioyuki, Sano-Furukawa Asami, Hattori Takanori	4. 巻 108
2. 論文標題 Hydrogen occupation and hydrogen-induced volume expansion in Fe _{0.9} Ni _{0.1} D^x at high^{i>P-T} conditions	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 American Mineralogist	6. 最初と最後の頁 659 ~ 666
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.2138/am-2022-8348	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Iizuka-Oku Riko, Gotou Hirotsada, Suzuki Akio, Kagi Hiroyuki	4. 巻 42
2. 論文標題 In-situ X-ray diffraction and radiography of iron-silicate-water-sulfur system simulating behaviors of light elements during early Earth's core-mantle segregation	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 High Pressure Research	6. 最初と最後の頁 349 ~ 363
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1080/08957959.2022.2148207	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Yamashita Keishiro, Komatsu Kazuki, Klotz Stefan, Fabelo Oscar, Fernandez-Diaz Maria T., Abe Jun, Machida Shinichi, Hattori Takanori, Irifune Tetsuo, Shinmei Toru, Sugiyama Kazumasa, Kawamata Toru, Kagi Hiroyuki	4. 巻 119
2. 論文標題 Atomic distribution and local structure in ice VII from in situ neutron diffraction	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Proceedings of the National Academy of Sciences	6. 最初と最後の頁 e2208171119
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1073/pnas.2208717119	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 該当する

1. 著者名 He Xuejing, Zhang Li, Kagi Hiroyuki, Smyth Joseph R., Komatsu Kazuki, Li Xiaoguang, Gao Jing, Lei Li	4. 巻 49
2. 論文標題 In-situ high-pressure and high-temperature spectroscopic studies of phengite in ultrahigh-pressure eclogite: implications for water transport during ultra-deep continental subduction	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Physics and Chemistry of Minerals	6. 最初と最後の頁 24
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1007/s00269-022-01196-4	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Yamashita Keishiro, Komatsu Kazuki, Ohhara Takashi, Munakata Koji, Irifune Tetsuo, Shinmei Toru, Sugiyama Kazumasa, Kawamata Toru, Kagi Hiroyuki	4. 巻 42
2. 論文標題 Improvement of nano-polycrystalline diamond anvil cells with Zr-based bulk metallic glass cylinder for higher pressures: application to Laue-TOF diffractometer	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 High Pressure Research	6. 最初と最後の頁 121 ~ 135
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1080/08957959.2022.2045982	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Zhao Zhenghao, Kagi Hiroyuki, Komatsu Kazuki, Yamashita Keishiro, Nakano Satoshi	4. 巻 308
2. 論文標題 Pressure-induced phase transitions of cobalt sulfate hydrates and discovery of a new high-pressure phase, $\text{CoSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Journal of Solid State Chemistry	6. 最初と最後の頁 122904 ~ 122904
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.jssc.2022.122904	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 MORI Yuichiro, KAGI Hiroyuki, KAKIZAWA Sho, KOMATSU Kazuki, SHITO Chikara, IIZUKA?OKU Riko, AOKI Katsutoshi, HATTORI Takanori, SANO?FURUKAWA Asami, FUNAKOSHI Ken?ichi, SAITOH Hirouyuki	4. 巻 116
2. 論文標題 Neutron diffraction study of hydrogen site occupancy in $\text{Fe}_{0.95}\text{Si}_{0.05}$ at 14.7 GPa and 800 K	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of Mineralogical and Petrological Sciences	6. 最初と最後の頁 309 ~ 313
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.2465/jmps.210825	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

〔学会発表〕 計29件 (うち招待講演 5件 / うち国際学会 7件)

1. 発表者名 柿澤 翔・市東 力・森 悠一郎・齋藤 寛之・青木 勝敏・鍵 裕之
2. 発表標題 Fe-H 系における bcc/dhcp-fcc 相転移境界の再決定
3. 学会等名 日本高圧力学会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 森 悠一郎・鍵 裕之・柿澤 翔・市東 力・青木 勝敏・舟越 賢一・佐野 亜沙美・服部 高典・丹下 慶範・肥後 祐司
2. 発表標題 高压高温下中性子・X線回折実験による hcp 相 Fe _{0.95} Si _{0.05} 水素化物の水素誘起体積膨張率の推定
3. 学会等名 日本高压力学会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 山下 恵史朗・小松 一生・KLOTZ Stefan・FABERO Oscar・FERNANDEZ-DIAZ Maria T.・大原 高志・宗像 孝司・入舩 徹男・新名 亨・杉山 和正・川又 透・鍵 裕之
2. 発表標題 ナノ多結晶ダイヤモンドとバルク金属ガラスを用いた高压セルの開発 とその場中性子回折実験
3. 学会等名 日本高压力学会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 鍵 裕之・斉藤 綾花
2. 発表標題 構造中にバリウムを含むカルサイトの高压下での挙動
3. 学会等名 日本鉱物科学会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 丸形 詩歩・鍵 裕之・小松 一生
2. 発表標題 非晶質炭酸カルシウムを経由したカルサイト格子中へのL-アスパラギン酸の取り込み
3. 学会等名 日本鉱物科学会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 趙 政皓・小松 一生・山下 恵史朗・鍵 裕之・中野 智志
2. 発表標題 硫酸コバルト六水和物(Moorhouseite)の圧力誘起相転移と未知高压相の構造決定
3. 学会等名 日本鉱物科学会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 鍵 裕之・市東 力・柿澤 翔・青木 勝敏・小松 一生・飯塚 理子・阿部 淳・齋藤 寛之・佐野 亜沙美・服部 高典
2. 発表標題 高温高压下での Fe _{0.9} Ni _{0.1} 合金への水素原子の取り込みと体積膨張
3. 学会等名 日本地球化学会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Hiroyuki Kagi
2. 発表標題 Structures of Metal Hydroxides, Salt Hydrates, and Metal Hydrides at High Pressure
3. 学会等名 10th Asian Conference on High Pressure Research (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 山下 恵史朗・小松 一生・KLOTZ Stefan・FABERO Oscar・FERNANDEZ-DIAZ Maria T.・入舩 徹男・新名 亨・杉山 和正・川又 透・鍵 裕之
2. 発表標題 ナノ多結晶ダイヤモンドとバルク金属ガラスを使用した中性子単 結晶回折用高压セル
3. 学会等名 高压討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 柿澤翔・鍵裕之・市東力・佐野 亜沙美 ・ 服部 高典 ・ 青木 勝敏
2. 発表標題 高温高压中性子回折による hcp-FeHx 中の水素位置の検討
3. 学会等名 高压討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 孫 語辰、藤本 千賀子、鍵 裕之
2. 発表標題 Pressure-induced esterification reaction between phosphoric acid and methanol: a possibility of prebiotic formation of alkyl phosphate and phospholipid at high pressure
3. 学会等名 JpGU-AGU Joint Meeting (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 飯塚 理子、後藤 弘匡、市東 力、鍵 裕之、鈴木 昭夫
2. 発表標題 鉄-含水シリケート中の軽元素：高温高压下中性子およびX線その場観察によるコア形成プロセスの探索
3. 学会等名 JpGU-AGU Joint Meeting (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 福山 鴻、鍵 裕之、井上 徹、柿澤 翔、新名 亨、佐野 有司、Cecile Deligny、Evelyn Furi
2. 発表標題 Temperature dependence on nitrogen solubility in bridgmanite under lower mantle conditions: its role in formation of deep nitrogen reservoir through solidification of magma ocean.
3. 学会等名 JpGU-AGU Joint Meeting (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 山根 峻, 小松 一生, 郷地 順, 上 床 美也, 町田 真一, 服部 高典, 伊藤 颯, 鍵 裕之
2. 発表標題 氷VI相の新しい秩序相の発見
3. 学会等名 第60回高圧討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 山下 恵史朗, 小松 一生, 鍵 裕之
2. 発表標題 結晶構造中に取り込まれた塩による高圧氷への影響
3. 学会等名 第60回高圧討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 青木 勝敏, 福山 鴻, 柿澤 翔, 鍵 裕之, 齋藤 寛之, 町田 晃彦
2. 発表標題 hcp FeHxの安定水素組成-温度-圧力領域
3. 学会等名 第60回高圧討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 飯塚 理子, 後藤 弘匡, 市東 力, 福山 鴻, 佐野 亜沙美, 服部 高典, 舟越 賢一, 鍵 裕之
2. 発表標題 高温高圧中性子回折その場観察による鉄化合物中の水素量の定量
3. 学会等名 第60回高圧討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 小松 一生, 町田 真一, 服部 高典, 佐野 亜沙美, 山根 峻, 山下 恵史朗, 鍵 裕之
2. 発表標題 積層不整のない ice Ic の合成
3. 学会等名 第60回高压討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 市東 力, 鍵 裕之, 佐野 亜沙美, 柿澤 翔, 小松 一生, 青木 勝敏, 飯塚 理子, 町田 真一, 古川 登, 鈴木 昭夫
2. 発表標題 -CrOOD(guynaitite)の高温高压中性子回折測定と水素結合の温度圧力依存性
3. 学会等名 第60回高压討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 柿澤翔, 鍵裕之, 佐野亜沙美, 服部 高典, 新名 亨, 入船 徹男
2. 発表標題 MA6-8 式による高温高压中性子回折実験に向けた実験技術開発
3. 学会等名 第60回高压討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 市東 力, 鍵 裕之, 佐野 亜沙美, 柿澤 翔, 小松 一生, 青木 勝敏, 飯塚 理子, 町田 真一, 古川 登, 鈴木 昭夫
2. 発表標題 地球深部における含水鉱物の水素結合対称化:高温高压下における -CrOOD の中性子回折実験
3. 学会等名 2019年度日本地球化学会年会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 飯塚 理子, 後藤 弘匡, 鈴木 昭夫, 鍵 裕之
2. 発表標題 鉄-含水シリケートの高温高压X線イメージングによる地球進化過程の解明
3. 学会等名 2019年度日本地球化学会年会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 鍵 裕之, 斉藤 綾花, 小松 一生, 丸形 詩歩, 川野 潤
2. 発表標題 カルサイト構造をもつ(Ba,Ca)CO ₃ の合成と炭酸イオンの特異な挙動
3. 学会等名 2019年度日本地球化学会年会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Iizuka-Oku R., Gotou H., Fukuyama K., Kagi H.
2. 発表標題 Investigation of multi light elements in iron-silicate-water system using high pressure and temperature neutron experiments: Implications for the Earth's evolution
3. 学会等名 日本地球惑星科学連合2019年大会(招待講演)(国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 山根峻, 小松 一生, 鍵 裕之
2. 発表標題 12GPaまでの氷VII相の高圧下誘電率測定
3. 学会等名 第59回高圧討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 山下 恵史朗、小松 一生、鍵 裕之
2. 発表標題 MgCl ₂ 常温高压水和物の単結晶構造解析
3. 学会等名 第59回高压討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 中山 和也、小松 一生、服部 高典、佐野 亜沙美、鍵 裕之
2. 発表標題 高压下で見出された NaCl · 13H ₂ O の結晶構造
3. 学会等名 第59回高压討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Kazuki Komatsu
2. 発表標題 Structure of high-pressure ices revealed from single and powder neutron diffraction
3. 学会等名 The 33rd edition of the European Crystallography Conference (ECM33) 2022/8/23-27, Versailles, France (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Asami Sano-Furukawa
2. 発表標題 Multi-anvil technique for neutron diffraction measurements at high pressure and high temperature
3. 学会等名 Crystallography under Extreme conditions (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	小松 一生 (Komatsu Kazuki) (50541942)	東京大学・大学院理学系研究科(理学部)・准教授 (12601)	
研究分担者	青木 勝敏 (Aoki Katsutoshi) (30356331)	東京大学・大学院理学系研究科(理学部)・客員共同研究員 (12601)	
研究分担者	佐野 亜沙美 (Sano-Furukawa Asami) (30547104)	国立研究開発法人日本原子力研究開発機構・原子力科学研究部門 J-PARCセンター・研究主幹 (82110)	
研究分担者	柿澤 翔 (Kakizawa Sho) (10846819)	公益財団法人高輝度光科学研究センター・回折・散乱推進室・テニュアトラック研究員 (84502)	
研究分担者	飯塚 理子 (Iizuka-Oku Riko) (80632413)	東京大学・大学院理学系研究科(理学部)・客員共同研究員 (12601)	削除：2020年3月17日

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------