

平成 21 年 6 月 4 日現在

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2007～2008

課題番号：19550024

研究課題名（和文） 固体水素の超高压下における無秩序 秩序転移の研究

研究課題名（英文） Study on order-disorder transition in solid hydrogen at high pressures

研究代表者

川村 春樹 (KAWAMURA HARUKI)

兵庫県立大学・大学院物質理学研究科・教授

研究者番号：00192005

研究成果の概要：固体水素 III 相の X 線回折実験に始めて成功した。相の同定のためラマン分光を X 線回折と同時にやった。III 相でも II 相と同様に 2 本の回折線が得られた。II-III 相転移に際して、回折線の d-値は連続的に変化し、この 2 本の回折線は hcp 構造で指数付けすることができた。hcp 構造の a-軸は転移の前後で殆ど変化しないが、c-軸は急激な減少を示した。III 相の結晶構造は六方格子を基本構造として、単位格子内で向きの異なるいくつかの分子が c-軸に垂直に配列した構造になるものと推測された。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
平成 19 年度	1,900,000	570,000	2,470,000
平成 20 年度	1,300,000	390,000	1,690,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,200,000	960,000	4,160,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：基礎科学・物理化学

キーワード：結晶構造、X 線回折、相転移、固体水素、超高压・低温、放射光

1. 研究開始当初の背景

水素原子は電子を一個しか持たないため、それが固体に凝集すれば金属的な振る舞いを示すものと、理論的には早くから指摘されており、固体水素の金属化の問題は高压科学の最重要テーマの一つとなっている。しかし、固体水素の研究には非常に高い圧力を必要とし、また、固体水素は単体唯一の量子固体のため、その物性研究には多くの困難が伴っていたが、ダイヤモンドアンビルセル（DAC）の開発・改良が固体水素の物性研究を飛躍的に進展させた。DAC は現在最も高い圧力を発生させることができる装置であり、ダ

イヤモンドが光に透明なため分光実験による固体水素の研究が先行し、温度 圧力相図が明らかとなった。それによると、固体水素は加圧により分子が自由回転をしている I 相から II 相を経て、III 相で分子の配向が定まるものと考えられている。すなわち、I 相から II 相への転移では、水素分子の回転状態に依存するラマンシフト（リブロン）の波数に不連続が観測されるが、分子振動に起因するラマンシフト（ピブロン）の波数は連続的に変化する。一方、II-III 相転移ではピブロン波数に大きな不連続が観測される。これらの相の結晶構造を明らかにするため、回折実

験が行われた。

水素は室温下、5.4 GPa 以上の圧力で固体 I 相となり、X 線回折と中性子回折実験が行われ、I 相が六方最密充填構造であることが明らかにされた。II 相は低温でのみ存在し、その転移圧は 100 GPa にも達する。しかし、同位体である重水素は原子の質量数が倍になるため、その零点振動が小さく、II 相への転移圧は 30 GPa と低くなるため、重水素を用いた II 相の回折実験が我々を含む二つのグループで行われている。我々の行った粉末 X 線回折の実験では、I 相で観測されている hcp 格子の 100、101 回折線は II 相へ転移しても観測されており、その d-値は連続的に変化した。また、hcp 格子の c/a 比も圧力とともに単調に減少した。従って、我々は II 相でも分子の重心の位置は依然として hcp 格子点上にあるものと結論した。その後、フランスのグループが同様の研究を行い、I-II 相転移で可逆的に現れる不整合ピークを観測したことから、II 相の構造は局所的な配向秩序を持った不整合格子であり、また、中性子回折の実験も併せて、その単位胞は P-3 の空間群をもつものと結論した。しかし、水素原子の X 線に対する回折能は非常に弱く、主ピーク以外の回折線を観測することは困難であり、II 相の結晶構造は未だ確定したものとはなっていない。

II-III 相転移ではラマンビブロン波数に大きな不連続があるため、結晶構造にも大きな変化があるものと考えられている。しかし、II 相から III 相への転移には同位体効果は見られず、軽水素、重水素とも低温下、160 GPa 程度で III 相へ転移する。このような超高压下では試料サイズが極端に小さくなるため、III 相の回折実験は全く行われていない。III 相の結晶構造に関しては、多くの理論計算が行われているが、量子固体故の困難さのため、結果は収束していない。しかし、分子解離を起こし、単原子固体になる以前にバンドオーバラップにより分子性金属になるものと理論計算からは考えられている。従って、III 相が超高压力下で分子を残したまま絶縁体金属転移を起こすものと考えられている。

2. 研究の目的

固体の結晶構造は、その物性を理解する上で必須の情報である。固体水素は柔粘性結晶であり、低温下での加圧により分子が自由回転をしている I 相（無秩序相）から II 相を経て、III-相（秩序相）へ転移し、更に高い圧力下で III 相は金属となり、高い超伝導遷移を示すものと理論的に予測されている。II-III 相転移圧は軽水素と重水素で殆ど違いはないが、I-II 相転移圧は大きな同位体効果を示し、重水素では転移圧が比較的低いため、重水素を試料として II 相の回折実験が行われ

ている。本研究では軽水素を試料として、III 相領域までのラマン分光と X 線回折実験を低温下（100 K 領域）で行い、I-II 相転移と II-III 相転移の様相および III 相の結晶構造に関する知見を得ることを目的とする。

3. 研究の方法

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を用いた。超高压発生と大きな試料径の確保との両立から、アンビル先端径は 0.12 mm とした。水素のダイヤモンドアンビルセルへの封入には物質・材料研究機構物質研究所に設置されている高压ガス充填装置を用いた。高压容器内にダイヤモンドアンビルセルをセットし、1800 気圧の水素ガスを満たした後、封入・取り出しを行った。固体水素は低温下での加圧により I 相から II 相を経て、III-相へ転移するが、III 相への転移には 160 GPa 以上の圧力を必要とする。このような超高压力下では、試料サイズは非常に小さくなり、また、水素原子は電子を 1 個しか持たないため、その回折能は極端に小さい。従って、固体水素の X 線回折実験には高密度 X 線源が必要不可欠となる。そのため、SPring-8 BL10XU ステーションのビームを光源として用いた。アンジュレーターからの X 線を Si(111)モノクロメーターで単色化し、角度分散法で回折実験を行った。圧力の決定にはダイヤモンドアンビルのラマンシフトを利用した。この圧力スケールは最近我々が提案しているものであり、ダイヤモンドのラマンシフトの圧力依存性を白金の状態方程式を基にして、室温下で校正したものである。

低温下の高压 X 線回折実験は BL10XU ステーションに備えられているヘリウムガス循環型冷凍機に水素を充填したダイヤモンドアンビルセルを装着して行った。セルに取り付けられているヘリウムガス圧駆動型増圧器に外部より調圧されたガスを送り込むことにより、試料の圧力変化を行った。セルに貼り付けたシリコン温度センサーにより試料温度を測定した。

II-III 相転移では水素分子の伸縮振動の波数が不連続的に減少するため、X 線回折実験と同じ光学ステージ上でラマン分光を行い、III 相への転移を確認しながら実験を行った。固体水素につて、X 線回折実験とラマン分光を同時に行い、確認された相の X 線回折データを収集するという方法は初めての試みである。

4. 研究成果

(1) 軽水素の I-II 相転移

二つの経路で I 相から II 相へ転移をさせ、X 線回折の実験を行った。一つ目の経路は、温度(100 K)一定の下圧力上昇により I 相が

ら II 相へ転移をさせる経路である。この経路では、I 相で観測されている hcp 格子の回折線の d-値は転移を跨いで連続的に変化した。また、hcp 格子の c/a 比も連続的に減少し、特に転移による異常は見られなかった。この結果は重水素の場合と同様であった。

二つ目の経路では、圧力 (130 GPa) 一定の下 80 K から 125 K まで温度変化をさせ、X 線回折実験を行った。この圧力での I-II 相転移温度は約 100 K である。この場合も I-II 相転移に際して、回折パターンに目立った変化は見られず、d-値、c/a 比も連続的な変化を示した。このことから、軽水素も重水素と同様、分子の重心の位置は hcp 格子点上にあるものと考えられる。

(2) 軽水素の II-III 相転移

温度 (100 K) 一定下でラマン分光と X 線回折実験を同時に行いながら、圧力を上昇させた。ラマン分光から、155 GPa ~ 165 GPa の間で II 相と III 相が共存し、それ以上の圧力では III 相の単相となることが明らかとなった。この結果は以前の報告と良く対応している。III 相単相の X 線回折データを二回収集することができた。それらは誤差の範囲内で一致する結果であった。III 相でも II 相と同様に 2 本の回折線が得られた。II-III 相転移に際して、回折線の d-値は連続的に変化し、この 2 本の回折線は hcp 格子で指数付けすることができた。得られた hcp 格子の a-軸は転移の前後で殆ど変化しないが、c-軸は急激に減少し、c/a-比は 183 GPa では 1.55 にまで減少した。また、III 相では 900 cm^{-1} 以下のリブロン・モード領域に 10 本のシャープなラマン線が観測されている。この結果はすでに報告されている結果と良い一致を示した。従って、III 相では分子の回転は凍結されており、その結晶構造は六方格子を基本構造として、単位格子内で向きの異なるいくつかの分子が c-軸に垂直に配列した構造になるものと推測される。また、すでに報告されている II-III 相転移で水素分子の分子内振動の赤外活性モードの急激な強度増加は、III 相で回転を止めた分子が c-軸に垂直な方向へ分子軸の向きを急激に揃えようとする過程で引き起こされるものと考えられる。

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)

L. Temleitner, L. Puztai, Y. Akahama, H. Kawamura, S. Kohara, Y. Ohishi and M. Takada; Orientational correlations in high-pressure fluid oxygen and nitrogen,

Phys. Rev., **B78**, 014205/1~6 (2008)、査読有

A. K. Singh, A.P. Liermann, Y. Akahama, S. K. Saxena and E. Menendez-Proupin, Strength of polycrystalline coarse-grained platinum to 330 GPa and of nanocrystalline platinum to 70 GPa from high-pressure x-ray diffraction data J. Appl. Phys., **103**, 63524~63528 (2008)、査読有

Y. Akahama and H. Kawamura, Diamond anvil Raman gauge in multimegabar pressure range, High Pressure Research, **27**, 473~482 (2007)、査読有

A.K. Singh, H. P. Liermann, Y. Akahama and H. Kawamura, Aluminum as a pressure-transmitting medium cum pressure standard for x-ray diffraction experiments to 200 GPa in diamond anvil cells, J. Appl. Phys. **101**, 123526/1~8 (2007)、査読有

[学会発表](計 7 件)

Y. Akahama, H. Kawamura, N. Hirao, Y. Ohishi and K. Takemura, Raman scattering and x-ray diffraction experiments for phase III of solid hydrogen, AIRAPT22, 2009, July (Tokyo)

川村春樹、赤浜裕一、平尾直久、大石泰生、竹村謙一、固体水素の X 線回折、第 49 回高圧討論会、平成 20 年 11 月 13 日 (姫路)

川村春樹、赤浜裕一、平尾直久、大石泰生、竹村謙一、超高压下の固体水素 III 相の X 線回折、日本物理学会第 63 回年次大会、平成 20 年 3 月 26 日 (東大阪)

川村春樹、赤浜裕一、平尾直久、大石泰生、竹村謙一、固体水素 III 相の X 線回折、第 48 回高圧討論会、平成 19 年 11 月 21 日 (倉吉)

赤浜裕一、川村春樹、DAC による 400 GPa を越える超高压発生、第 48 回高圧討論会、平成 19 年 11 月 21 日 (倉吉)

赤浜裕一、川村春樹、DAC による 400 GPa を越える超高压発生、第 48 回高圧討

論会、平成 19 年 11 月 21 日（倉吉）
西村学、川村春樹、赤浜裕一、平尾直久、
大石泰生、竹村謙一、超高压下の固体水
素の X 線回折とラマン散乱、第 1 回分子
科学会、平成 19 年 9 月 20 日（仙台）

〔図書〕（計 0 件）

〔産業財産権〕

出願状況（計 0 件）

取得状況（計 0 件）

〔その他〕

6 . 研究組織

(1) 研究代表者

川村 春樹

兵庫県立大学・大学院物質理学研究科・教
授

研究者番号：00192005

(2) 研究分担者

(3) 連携研究者