

高圧実験を基盤とする地球深部化学に関する研究

○鍵 裕之

(東京大学大学院理学系研究科)

水素は太陽系で最も存在度が高い元素であり、陽イオン、陰イオンなど多様な存在形態をとる。水素原子の多様性は、氷が 20 種類以上の多形を持つことからわかるように、水素結合ネットワークの多様性と深く関係しており、これは物質の構造や物性の多様性につながる。私はこれまで、水素が地球や惑星内部物質にどのように取り込まれ、その内部物性にどのような変化をもたらすか、という問いに取り組んできた。

高圧下での中性子回折実験の実現

物質の構造は X 線回折によって決定するのが一般的であるが、水素原子は電子数が 1 と小さいため X 線では捉えにくく、水素原子の位置を決定するには原子核による散乱に基づく中性子回折が必要である。私は 1996 年から 2 年間、ニューヨーク州立大学ストーニーブルク校に滞在し、地球深部に存在しうる高密度含水相の高温高圧条件での合成実験に取り組んだ。滞在 2 年目に英国 ISIS の中性子実験施設で高圧下中性子回折実験を行い、高密度含水ケイ酸塩の水素原子位置の圧力依存性を初めて明らかにした (Kagi et al., 2000)。当時、高圧下での中性子回折実験が可能な施設は世界中で ISIS のみだったので、帰国後も渡英して実験を継続した。そのような状況の中、日本に世界最強レベルのパルス中性子源 J-PARC が建設される計画を知った。日本では高圧下での中性子回折を行うノウハウも実績も何もなかったが、思い切って高圧ビームラインの建設を代表者として提案した。多くの研究者の協力と外部資金に恵まれ、茨城県東海村に建設された J-PARC に高圧中性子回折ビームライン (PLANET) を立ち上げることができた。PLANET には高温高圧実験用の大型 6 軸型マルチアンビル装置「圧姫」、低温高圧実験用の「水戸システム」、そして室温高圧実験用の「パリ・エジンバラプレス」が備えられており、目的に応じて装置を入れ替えて多様な実験が可能である。これらの装置群は世界の研究者に供用されている。

高温高圧下での金属鉄の水素化と密度低下

地球核は金属鉄を主成分とするが、地震波観測から得られる核の密度は純鉄と比較して数%低く、古くから軽元素の存在が示唆されてきたが、その組成は未解明である。水素は太陽系での存在度が最も高く、常圧条件では鉄に取り込まれにくいですが、高圧下では親鉄性が上がり水素化物を形成しうるため、核に含まれる最有力な軽元素候補といえる。内核の条件では鉄は六方最密充填構造をとると考えられており、水素原子は鉄原子の空隙サイト (隙間) に入る。水素が鉄に取り込まれることで鉄 (鉄水素化物) の体積が膨張して密度が減少する。純鉄に関しては水素誘起体積膨張率 (水素原子 1 個が取り込ま

れることで、鉄の結晶構造がどれだけ膨張するか) は既に報告されている。我々は鉄にニッケルやケイ素が取り込まれた場合、水素誘起体積膨張率がどのように変化するかを、PLANET ビームラインの圧姫プレスを用い、高温高压下での中性子回折実験によって調べた。その結果、鉄に 10%のニッケルあるいは 5%のケイ素が含まれると、純鉄よりも 10 から 30%水素誘起体積膨張率が増加することが明らかになった(Shito et al. 2023; Mori et al., 2024)。これらの結果は、従来の純鉄に基づく核中の水素濃度の推定値を大きく下方修正すべきことを示している。

氷高压相と塩水和物

地球上の淡水の 7 割は氷として存在する。氷は水に浮くが、これは水が数少ない異常液体であることによる。地球・惑星の内部では水はより密度が高い氷の高压相として存在する可能性がある。実際に天然ダイヤモンドには氷の高压相(VI)が包有物として確認されている(Kagi et al., 2000)。我々は低温高压下での中性子回折実験から、新たな氷の探索を進めており、氷 VI の水素秩序化相である氷 XIX を発見し(Yamane et al., 2021)、その後さらに新たな氷の多形を複数発見している(論文投稿中)。さらに惑星内部環境では、純粋な氷だけではなく、水に溶存する塩が低温高压下で形成する水和物の構造を知ること重要である。我々は低温高压条件下で出現する塩水和物として $\text{KCl}\cdot\text{H}_2\text{O}$, $\text{NaCl}\cdot 13\text{H}_2\text{O}$, $\text{MgCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ を新たに発見し、中性子回折実験によりそれらの結晶構造を明らかにした(Yamashita et al., 2022; 2023; 2024)。これらの塩水和物は氷天体の内部条件で存在が予想されるため、得られた結晶構造は天体内部の密度構造や物質構成を推定する上での基礎データとなる。

有機物の圧力誘起重合反応

以上のような無機物の高压下での挙動に加えて、有機物の高压下での挙動も並行して研究してきた。我々の研究室は化学科から進学する人が多く、卒業研究を有機化学の研究室で行った学生さんが進学してきたことがあった。せっかくだから有機物に圧力をかけてみようかと彼に持ちかけたのが我々の高压有機化学の研究の始まりである。最初に取り組んだのがピリジンという強烈な悪臭をもつ物質である。常圧で無色の液体であるピリジンにダイヤモンドアンビルセルで圧力をかけていくと 1 GPa 以下で結晶として固化し、さらに加圧すると数段階の相転移ののち、約 20 GPa で不可逆的な重合反応を起こした。回収した試料は黄色で無臭となり、分子構造の劇的な変化が示唆された(Yasuzuka et al., 2011)。さらに、ベンゼン、ナフタレンなども高压下で縮合反応することが分かった(Shinozaki et al., 2013; Shinozaki et al., 2014 など)。また、アミノ酸水溶液に室温下で圧力をかけると、氷高压相の析出とともにアミノ酸が脱水縮合してペプチドが生成することも明らかになり(Fujimoto et al., 2015 など)、氷惑星内部が化学進化の場となりうることを示唆している。

Deep-Earth geochemistry based on high-pressure experiments

*H. Kagi (Graduate School of Science, The University of Tokyo)