

大学院生提案型課題（長期型）報告

高温高压下における鉄の水素誘起体積膨張係数

東京大学 大学院理学系研究科
地球惑星科学専攻 森 悠一郎

Abstract

水素は地球核の軽元素候補として重要な元素である。地球核の主要成分は鉄であるが、高压条件下において水素は金属鉄に固溶し、鉄水素化物を生成する。このとき、水素は鉄の格子間に侵入固溶することで著しい体積膨張を引き起こし、密度や物性を変化させる。特に、水素化による密度変化は、地球核の密度欠損問題を考察する上で重要であるにも拘わらず、これまで十分に研究されてこなかった。本研究では、高温高压環境でX線回折をおこなうことで、鉄水素化物の水素誘起体積膨張について詳細に調べた。

1. 序言

遷移金属水素化物中の水素原子は、金属の格子間サイトを占有し金属特性を保持しつつ水素化物を形成する。教科書的には鉄はhydride gapに属し、常温常圧下において金属類似水素化物を形成しない。しかし、高压環境下ではその描像は変化する。水素流体のギブス自由エネルギーの圧力依存性をみると数GPaでは数倍に増加する^[1]。結果的には、H₂分子はH原子に解離して金属格子の隙間を占有した方がエネルギー的に安定であるため、鉄水素化物を形成する。固溶した水素原子は原子間距離を拡大する。水素化による体積膨張は水素誘起体積膨張と呼ばれ、地球惑星科学・物質科学において重要なパラメータとなる。水素誘起体積膨張 (v_H) は、鉄水素化物の体積 (V_{FeH_x}) と純鉄 (V_M) の体積差を溶け込んだ水素量 (x) で除して、単位胞中の金属原子数で規格化することで求められる：

$$v_H = \frac{V_{FeH_x} - V_{Fe}}{x} \quad (1)$$

ここで、地球核の軽元素（鉄よりも軽い元素を意味する）としての水素に目を向ける。水素のケイ酸塩-鉄メルト間の分配係数は非常に大きく、強親鉄性元素とみなすことができる^[2]。さらに、水素は格子間に溶け込むタイプの地球核の軽元素候補の中では最も固体鉄-液体鉄間の分配係数が大きく内核の軽元素候補としても有力である^[3]。このように、地

球核は地球深部の水素貯蔵庫として働く可能性が指摘されている^[2]。他方、地震学的観測から地球核は相当温度圧力の純鉄よりも密度が小さいことで知られている^[4,5]。水素化によって引き起こされる有意な体積膨張は鉄の密度を大幅に下げたため、地球核の水素量を制約する上で、水素誘起体積膨張 (v_H) の導入-鉄の水素化による体積膨張の定量化-は非常に重要である。

鉄水素化物の水素誘起体積膨張は中性子回折と状態方程式を組み合わせることにより、求められてきた。しかし、高温高压中性子回折実験の性質上、測定された条件は比較的低圧に限られる。そこで、本研究では水素誘起体積膨張の(1)温度圧力効果、(2)他軽元素の効果、(3)磁歪による効果を調べた。いずれのテーマも核中の水素量を制約する上で重要であるが、ほとんど検討されていなかった。なお、ここではhcp構造の鉄水素化物を研究対象とする。これは、鉄の高压相で、地球内核条件の純鉄の結晶構造の候補の一つであり、重要な相である。

2. 結果

(1) hcp-FeH_xの水素誘起体積膨張の温度圧力効果

これまでhcp FeH_xの結晶構造精密化について中性子回折による報告例は2例存在する^[6,7]。しかし、これらの v_H は一致していない。地球核の密度欠損を満たす水素量は v_H を用いて推定することができ

るが、 v_H を定数として扱っている先行研究が多い。しかし、鉄水素化物の体積と純鉄の体積はそれぞれの熱弾性定数が支配する状態方程式によって求められ、これらの体積差に比例する v_H は圧力と温度の関数で記述されるはずである。高圧下における水素誘起体積膨張の温度依存性は高水素濃度におけるfcc FeH_xでのみ探索されており、内核を構成する鉄合金の結晶構造候補であるhcp構造を持つhcp FeH_xにおいてはその温度圧力特性がわかっていない。そこで、NaClで作成したカプセル中に鉄と水素源であるNH₃BH₃とともに封入して高圧下で(~12 GPa)で昇温することで、hcp FeH_xを‘その場’で合成した。水素化による体積膨張が終わってから、10-25 GPa、300-900 KにおいてP-V-T関係を測定し、hcp FeH_xの状態方程式を作成した。高圧下で鉄合金中に固溶する水素量を結晶構造精密化から決定するにはX線回折では事実上不可能である。そこで、先行研究において中性子回折がおこなわれた温度圧力点を本研究で作成したhcp FeH_xの状態方程式に代入して、hcp Feの状態方程式から決定される単位胞体積との差分をとった(図1)。

すると、固溶している水素量を $x \sim 0.3$ とすることで、先行研究の水素誘起体積膨張の不一致を「 v_H の温度圧力依存性によるもの」として解釈できることがわかった。hcp Feに比べて、hcp FeH_xはより

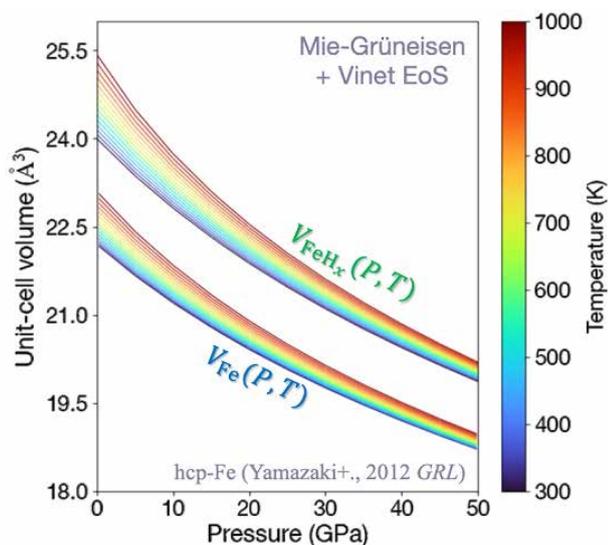


図1 本研究で得られたhcp FeH_xと先行研究で得られているhcp Feの状態方程式^[8]との比較

圧縮されやすい。また、 v_H は温度とともに増加するが圧力の上昇とともにその効果は減衰した。これは、高温高圧条件に向かうほどhcp FeH_xの熱膨張の値(≠熱膨張係数)はhcp Feのそれに近い値に収斂することを示している。地球核の密度欠損から水素の量を定量的に推定することは、本研究の温度圧力範囲からの過度な外挿が必要となるため現実的でない。しかし、以上の特性が広い温度圧力範囲にわたって定性的な理解として成り立つ場合、hcp構造を持つ純鉄の水素誘起体積膨張への温度効果よりも圧力効果が顕著であり、低圧・高温で得られた v_H を直接使用する場合、核の水素量を少なく見積もってしまうことを表している。

(2) ケイ素の共存による効果

地球核の主要軽元素の候補としては水素の他に硫黄、ケイ素、酸素、炭素などが挙げられる。中でもケイ素は他の軽元素に比べて大きな固体鉄/液体鉄の分配係数をとることで知られ、特に内核の軽元素候補として有力視することができる。そこで、ここではケイ素を含んだ系で v_H がどのように変わるのかを調べる。鉄-ケイ素2成分系の相図を見ると、ケイ素量が増えると、hcp相からhcp + bcc相へ分離する。このとき、ケイ素の分配が二相間で生じてしまう。従って、ケイ素による v_H の影響を調べるためには、hcp単相での実験をおこなうことが直接的である。そこで、ケイ素を2.6 wt.%含んだFe(Fe_{0.95}Si_{0.05})を出発試料として高温高圧実験をおこなうことにした。課題設定は以下の二つである。

• Fe_{0.95}Si_{0.05}水素化物の水素位置・占有率の決定

先述の通り、高圧下で鉄中の水素量を結晶構造精密化から決定するには中性子回折実験が必要である。これまでの鉄水素化物研究のほとんどは鉄-水素2成分系に限られ、ケイ素を含んだ鉄の水素化挙動の直接観察はなされていなかった。したがって、式(1)における v_H 、 x 両方ともに推定することができない。そこで、J-PARC MLF高圧専用ビームラインBL11 (PLANET)に設置の6軸プレスを使用し、12-15 GPa、300-900 Kの条件でhcp-Fe_{0.95}Si_{0.05}水素化物の中性子回折をおこなった。

• $\text{Fe}_{0.95}\text{Si}_{0.05}$ の状態方程式の作成

式(1)で示す通り、 v_H を求めるためには V_{Fe} の情報(正確には $V_{\text{Fe}_{0.95}\text{Si}_{0.05}}$)が必要である。高温高圧下での中性子回折は解析に十分なプロファイルを取得するのに非常に時間がかかる。そこで、 $\text{Fe}_{0.95}\text{Si}_{0.05}$ の状態方程式作成のために、放射光X線回折を用いたP-V-T測定をおこなった。

得られた中性子回折プロファイルを結晶構造精密化した結果、図2に示すように、hcp構造をもつ $\text{Fe}_{0.95}\text{Si}_{0.05}$ において水素は八面体サイトに固溶しており、純鉄の場合と同様の固溶サイトをとった^[6,7]。放射光X線回折で得られたデータをもとに状態方程式を決定して、式(1)を用いてケイ素の固溶が水素化による体積膨張に与える影響を見積もった。すると、hcp $\text{Fe}_{0.95}\text{Si}_{0.05}$ の水素誘起体積膨張は、純鉄で報告されているそれと比べて10-20%ほど大きいことがわかった。

ここで得られた結果を用いてSiを含んでいる場合の核中水素量の再検討を行ったところ、先行研究の半分程度の水素量で地球核の密度欠損が説明されることがわかった。このことは図3に示すように、この結果は、これまでの研究がケイ素を含む地球コアの水素含有量を過大評価していた可能性を示唆している^[10]。このように共存する軽元素は核の水素量の見積もりに影響を及ぼし得る。

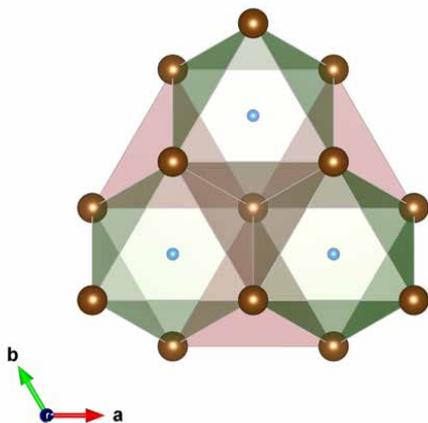


図2 hcp構造を持ったFe並びに $\text{Fe}_{0.95}\text{Si}_{0.05}$ をc軸方向からの投影した図(描画にはVESTAを使用^[9])。格子間サイトは八面体サイト(緑色)、四面体サイト(赤色)の2種類であり、褐色、水色の点はそれぞれ鉄原子、水素原子を表している。

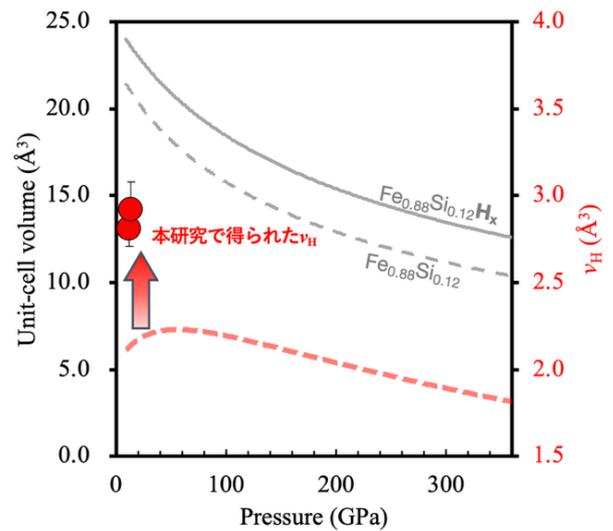


図3 ケイ素の固溶による水素誘起体積膨張の変化
灰色実線・破線はそれぞれケイ素を含んだhcp鉄($\text{Fe}_{0.88}\text{Si}_{0.12}$)の水素化物ならびに非水素化物の圧縮曲線を示す^[11,12]。ケイ素の固溶による水素誘起体積膨張の変化は考慮せず、 v_H の値としては純鉄の値^[6]の値を用いた場合、 v_H の圧力依存性を見積もった(赤破線)。本研究の結果、ケイ素固溶により v_H は増大することがわかった(赤点)。水素による体積膨張がケイ素濃度に比例して増加する場合、外核中の水素存在可能量が海水質量換算で10倍程度減少する。

(3) 磁歪による効果

Feの高圧相であるhcp-Feは非磁性体だが、水素化したdhcp構造を持つFeHは強磁性体であることで知られる。この場合の強磁性の出現原理として最も考えやすいのは、水素化による格子膨張(鉄の原子間距離の拡大)によってフェルミ準位の状態密度が増加し、Stoner条件を満たすようになることであろう。dhcp FeHは加圧によって原子間距離が縮小することで、磁気モーメントが徐々に減少して強磁性-非磁性転移が起こることが知られている。その相転移圧力はメスバウアー分光測定^[13]やFe K吸収端X線磁気円二色性実験^[14]から報告されており、また不明瞭な境界ではあるものの圧縮挙動の変化^[15,16]からも推定されてきた。一方でこれらの実験は室温あるいは低温に限られている。dhcp FeHの磁歪とキュリー温度の圧力依存性はKKR-CPA法を用いた報告がされているのみである^[17]。そこで、15-25 GPa, 300-850 Kの範囲において降温過程でdhcp FeHの時分割X線回折実験をおこなった。得られた温度-体積関係に着目することで磁性転移による

熱膨張のアノマリーを検出した。この手法は常圧では一般的に用いられる正攻法であり、bcc鉄などでも温度-体積関係からキュリー温度 (T_C) が見積もられているが^[18]、高圧下での応用例は殆ど見られなかった。図4に測定された温度-体積関係を示す。高圧下における自発体積磁歪によるインバー挙動ならびに負熱膨張挙動が見られ、温度-体積曲線における不連続点は T_C として同定できる場合があり、 T_C の圧力依存性を決めることができる。 T_C 直下の自発磁化は臨界指数 β を用いて $(T_C - T)^\beta$ に比例すると記述される。Landau理論や平均場近似をIsingモデルへの適用することで得られる古典的な β は $T \sim T_C$ において0.5である。自発磁歪は磁気モーメントに依存することが知られている^[19, 20]。この関係を用いて得られた T_C の圧力依存性および体積磁歪の温度依存性から臨界指数 β は $\sim 0.4-0.5$ と推定された。この結果は、磁性転移による熱膨張のアノマリーがスピン揺らぎの小さな強磁性-常磁性転移として解釈されることを示している。自発磁歪と磁気モーメントはMagnetoelastic-coupling constant (C)で結びつけられるが、圧力に対して正の依存性を持つことがわかった。低圧で見られていたインバー挙動が、高圧で負の熱膨張へと変化していることは、圧力が増加するにしたがって磁気弾性の相互作用が強くなったことに起因している。さらに、先行研究の結果を用いて自発体積磁歪から磁気モーメントを推定する。dhcp FeHの磁気モーメントは4.2 GPa, 300 Kで中性子回折から $M \sim 2 \mu\text{B}$ と推定されている^[21]。一方で、常温における磁化の圧力依存性はXMCDの信号強度変化から相対的に推定できる。したがって、これら二つの先行研究を以って300 Kにおける圧力-磁化曲線を推定することができる。本研究結果ではある圧力における T_C が推定されているはずなので、平均場近似をもちいて高温($T > 300 \text{ K}$)における磁化を推定することができる。強磁性領域の実測体積を常磁性領域の実測体積を強磁性領域に外挿したところ、磁歪から得られる磁気的寄与が理論予測の20%程度にとどまることを明らかにした。また、実験手法としては非常に単純明快でありながら、高温高圧下における磁歪の定量化および磁性転移の検出に有効な手法を確立した。

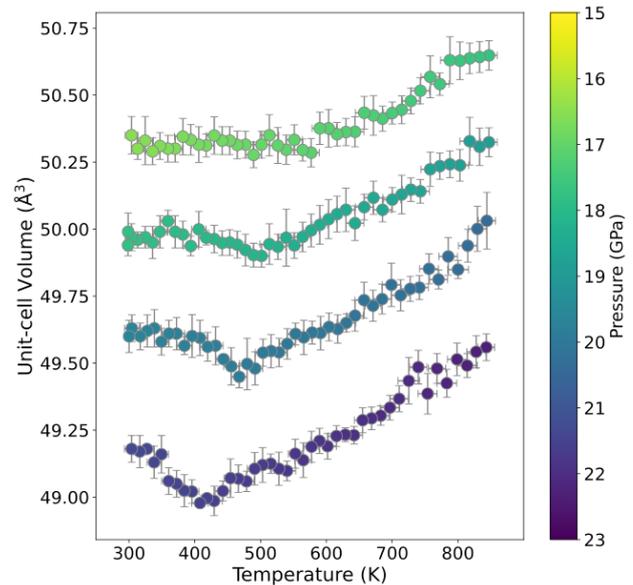


図4 鉄水素化物 (dhcp相) の温度-体積関係
‘低温’領域で磁歪の効果が見られている。

3. 結語

本研究では鉄水素化物の水素誘起体積膨張に関して地球科学的に重要な諸効果がどのように影響を与えうるかについて調べた。地震学的観測から得られる惑星内部構造の理解には、物質の密度や弾性などのパラメータが不可欠であり、特に鉄は地球核やマントルにおいて重要な元素である。一方で、高温高圧下では水素が顕著な親鉄性を示すことから、鉄水素化物の物性は地球深部における水素の存在状態を考えるうえで極めて重要である。また、火星や水星などの他惑星における軽元素成分としても水素が候補とされており、今後の惑星内部構造モデルの精緻化に貢献するデータとなる。

一方、物質科学の観点からも、鉄水素化物は興味深い研究対象である。特にdhcp相は広い温度・圧力範囲で安定に存在し、強磁性-常磁性転移の温度圧力範囲は比較的‘適度’な温度圧力領域である。水素化に伴う体積変化の物理的起源は、水素の基底状態エネルギーと格子エネルギーとのバランスに加え、金属-水素間の電子相互作用などによる電子構造の変化も含むだろう。金属水素化物において、水素化による体積変化の背景にある物理的な起源は水素原子の基底状態エネルギーと格子エネルギーの兼ね合いによって決まる。しかし、常圧とは異なり、極限実験でその起源を探ることは非常に難しい。金属-

水素間の電子相互作用による電子状態の変化による影響など化学的側面は明らかになっていない部分も多い。水素化物の本質的な理解を深めるためにも分野横断的な研究が必要だ。

4. 謝辞

本研究における高温高圧下放射光X線回折実験は、大学院生提案型長期課題(2022A0314)の下おこなった。鍵裕之博士、青木勝敏博士、高野将大氏(東大)、柿澤翔博士、辻野典秀博士、肥後祐司博士(JASRI)には日頃より本研究に関する議論をしていただいた。改めて感謝の意を表したい。また、利用推進部の池端宏之氏にも事務的な手続きで日頃よりお世話になった。この場を借りて感謝申し上げる。

参考文献

- [1] H. Sugimoto and Y. Fukai: *Acta Metall. Mater.* **40** (1992) 2327.
- [2] S. Tagawa *et al.*: *Nat. Commun.* **12** (2021) 2588.
- [3] K. Hirose, B. Wood, and L. Vočadlo.: *Nat. Rev. Earth Environ.* **2** (2021) 645-658.
- [4] A. Dziewonski and D. Anderson: *Phys. Earth Planet. Inter.* **25** (1981) 297-356.
- [5] J. Irving, S. Cottaar, and V. Lekić: *Sci. Adv.*, **4**, (2018) eaar2538.
- [6] V. Antonov *et al.*: *J. Alloys Compd.* **264** (1998) 214.
- [7] A. Machida *et al.*: *Sci. Rep.* **9** (2019) 1.
- [8] D. Yamazaki *et al.*: *Geophys. Res. Lett.* **39** (2012) 20.
- [9] K. Momma and F. Izumi: *J. Appl. Crystallogr.* **44** (2011) 1272-1276.
- [10] Y. Mori *et al.*: *Earth Planet. Sci. Lett.* **634** (2024) 118673.
- [11] S. Tagawa *et al.*: *Geophys. Res. Lett.* **43** (2016) 3686-3692.
- [12] S. Tateno *et al.*: *Earth Planet. Sci. Lett.* **418** (15) 11-19
- [13] J. Ying *et al.*: *Physical Review B* **101** (2020) 020405.
- [14] N. Ishimatsu *et al.*: *Physical Review B* **86** (2012) 104430.
- [15] N. Hirao *et al.*: *Geophys. Res. Lett.* **31** (2004) 6.
- [16] C. Pépin *et al.*: *Phys. Rev. Lett.* **113** (2014) 265504.
- [17] H. Gomi, Y. Fei, and T. Yoshino: *Am. Min.* **103** (2018) 1271-1281.
- [18] N. Ridley and H. Stuart: *J. Phys. D: Appl. Phys.* **1** (1968) 1291.
- [19] E. Wohlfarth, *Physica B+ C*, **91** (1977) 305.
- [20] M. Shiga, *Physica B+ C*, **149** (1988) 293.
- [21] H. Saitoh *et al.*: *Sci. Rep.* **10** (2020) 9934.

森 悠一郎 MORI Yuichiro

東京大学
 大学院理学系研究科
 地殻化学実験施設
 〒113-0033 東京都文京区本郷7-3-1
 TEL : 03-5841-4450
 e-mail : mory@eqchem.s.u-tokyo.ac.jp