

中性子準弾性散乱による鉱物結晶構造中の水素移動の解析

京都大学複合原子力科学研究所 奥地拓生

Takuo OKUCHI: Quasielastic Neutron Scattering for Analyzing Transport Dynamics of Chemically-Bound Hydrogen in Minerals

We demonstrate that quasielastic neutron scattering is effective for analyzing transport dynamics of chemically-bound hydrogen cations within crystal structures of minerals. In this report, our recent results of its application for hydrogen in brucite $\text{Mg}(\text{OH})_2$ are described. We observed two types of hydrogen transport dynamics, which included (i) jump within a single two-dimensional layer of hydrogen lattice, and (ii) jump from a layer into the next-nearest layer. The former observed at ≥ 230 K is ascribed to surface diffusion within basal planes of brucite grains, while the latter observed at 430 K is ascribed to proton conduction through the interior of the grains. These transport dynamics observed in the prototypical two-dimensional structure of brucite will have implication for understanding of hydrogen transport mechanisms occurring within various types of mineral structures.

1. はじめに

地球の過去の歴史において、分子の水 (H_2O) は特別な役割を果たしてきた。海洋、大陸、プレートテクトニクス、生命の存在のためには、地球の歴史のほぼ全期間を通して、十分な量の水分子が表層に滞留している必要があった。この水をつくる水素 (H) は、宇宙には最もありふれた元素である。だが、その地球表層での水分子としての存在量は、地球全質量に対する比率でわずか 25 ppm にすぎない。

一方で、地球の大部分 (70 wt%) を占める岩石でできている地殻やマントルは、多様な化学組成と結晶構造をもつ鉱物の集合体である。これらの鉱物の多くが、 $10^2 \sim 10^4$ ppm (H_2O としては約 0.1~10 wt%) もの原子状態の水素 (H) を、定比または不定比の化学組成をとって結晶構造中に混入させていることが、過去の研究の蓄積によって明確に示されてきた。定比や不定比の水素を化学式に含む、多種の鉱物が、地殻や浅部・深部マントルの多様な高温高压の条件の下で安定に存在できることは実験で確かめられており、¹⁾ 10^3 ppm の水素を含む天然の高密度マントル鉱物 (リングウッダイト, $\gamma\text{-(Mg, Fe)}_2\text{SiO}_4$) が、深さ 500 km 以上の地底から実際に回収されてもいる。²⁾

私達は、実験室で合成したマントルの高密度含水鉱物群を、中性子結晶学の手法で構造解析することを通して、それらの結晶構造中の水素の化学結合状態を調べる研究を進めてきた。³⁾⁻⁶⁾ その結果からは、上記のような大量の水素が、結晶中に安定に存在し得る理由もわかってきた。これらの研究から、地球の岩石部分を構成する鉱物が含む水素量を改めて考えてみると、そこには地球

表層の水分子に含まれる量を超える水素が存在する可能性が高い。つまり、鉱物の水素は、実は地球の歴史に対して、水分子よりも大きな影響をもち得る存在である。⁷⁾

このように重要な、鉱物の結晶構造中の水素の挙動についてのイメージを、ここで少し整理しておきたい。水素は最も軽く、最も動きやすい元素である。水素は中程度の結合力をもち、長さや結合角度が柔軟な、水素結合を形成することができる唯一の元素でもある。以上の理由のために、鉱物の結晶構造中の水素は、隣接原子間程度の距離において、それがつくりだす水酸基の配向方向の静的・動的な切替わり、単独原子あるいはその欠陥としての高速の拡散、水素結合の方向に沿ったトンネリングなど、多様なダイナミクス (移動または運動、振動とは異なる) を示すと考えられている。この多様さの起源は、結晶構造中の水素結合の配置や距離がもつ幾何学的な柔軟性にある。そこで、鉱物の水素の挙動を理解するためには、前記の化学結合状態の精密な解析と併せて、その微視的なダイナミクスを詳しく調べる方法をもつことが必要であった。しかしその点が特に困難な課題でもあった。

私達はこのように重要な微視的なダイナミクスの解析を実現するために、中性子準弾性散乱法を鉱物の水素に対して応用することを試みてきた。この手法では、物質中の水素原子核によって非干渉性散乱された中性子の運動量とエネルギーの変化を分析することで、水素のサイト間の跳躍の距離と頻度を、いずれも定量的に解析することができる。そこから、想定されるような多様な水素のダイナミクスを、それぞれの素過程に仕分けて、個別に調べていくことが可能である。ただし水素のダイナミ

クスが遅くなるにつれて、その計測は急激に難しくなっていく。過去の研究による中性子準弾性散乱法の鉱物への応用は、粘土の層間水の分子拡散の計測⁸⁾などの、液体に近い分子の水のダイナミクスに限られており、結晶構造内の水素への応用は行われてこなかった。

2. ブルーサイトの拡散性水素

新しい手法の最初の応用の対象としては、多量の水素を含む上に、その移動が起こりやすく、加熱時には比較的簡単に脱水素を引き起こす鉱物種が良いと考えられる。ブルーサイト（水酸化マグネシウム、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ）はこのような鉱物の一種であり、層状の典型的な水酸化物の結晶構造を示す（図1）。⁹⁾この構造は、辺を共有した MgO_6 八面体層が c 軸方向に積層することで形成されており、各八面体層のすべての酸素が、 c 軸方向の共有結合を通して水素を保持している。層間で向かい合う水素間に結合はなく、それらは互いの近接を避けられるような横にずれた配置をとる。このようなブルーサイトの構造は広い圧力にわたって安定であり、地殻やマントルの広い範囲に存在することが可能である。¹⁰⁾⁻¹²⁾ただし圧力の変化に伴って、結晶構造内の水素の配置が変化することが、中性子回折実験によって示されている。^{11),12)}ブルーサイトの脱水（脱水素）のカイネティクスと併せた生成物の微細組織の研究は、長年にわたって進められてきた課題である。¹³⁾⁻¹⁵⁾これに加えて脱水の際の水素移動の起こり方が計測できるようになれば、水素の結晶格子からの抜け方と、残された微細組織の形態を、相互に関

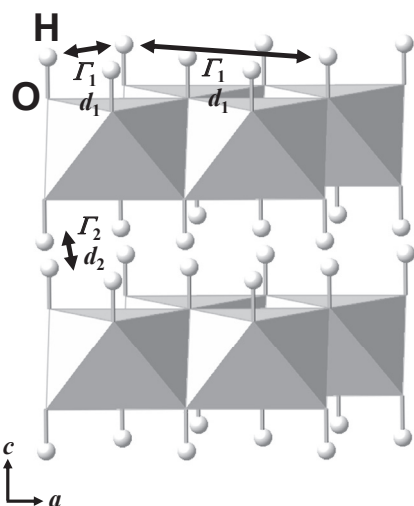


図1 ブルーサイトの結晶構造。(Crystal structure of brucite, $\text{Mg}(\text{OH})_2$.) 空間群 $P\bar{3}m1$ に属する。 MgO_6 八面体がつくる層の両側に、白丸で示す水素原子の層が形成される。隣接する水素層の層間には、1気圧の条件においては化学結合が存在しない。 Γ_n , d_n は矢印で示す経路の水素ダイナミクスのパラメーターであり、その詳細は後に述べる。

連させることができる。

固体の結晶構造中の水素のダイナミクスの研究は、核磁気共鳴分光（NMR）や電気伝導度の結果を使う形でも各地で進められてきた。ブルーサイトの直近のNMR計測の結果によれば、260 K以上の温度になると水素の一部が拡散を開始する。この拡散性の水素のモル分率は、温度上昇とともに増加していき、355 Kでは全水素の約1%に達する。¹⁶⁾また電気伝導度の結果によれば、ブルーサイトは約440 Kよりも高温になるとプロトン（自由な水素イオン）の伝導体へと変化する。^{17),18)}これらの結果が示す拡散性の水素イオンは“extrinsic protons”や“defect protons”と名付けられ、その性質が議論されてきた。しかし水素が移動する場の具体的な情報が得られないことが、いずれについても大きな課題として残されていた。

私達は、このような先行研究の実績をふまえた上で、ブルーサイトの結晶構造中における拡散性水素の跳躍時間頻度と跳躍距離を解析することには大きな意義があると考え、以下の実験を設計して実施した。

3. 中性子準弾性散乱実験

固体や液体の内部の拡散性の水素の解析は、以前から中性子準弾性散乱法の主要な研究対象の1つであった。^{19),20)}この準弾性散乱という言葉は、散乱時のエネルギー変化が最も小さく、変化がゼロの弾性散乱にごく近い現象であることを意味している。しかし準弾性とは非弾性のことであり、中性子の水素による散乱を考えた場合には、中性子の運動量変化が水素の空間的な分布に関する情報をもたらすと同時に、そのエネルギー変化が水素の時間的な分布に関する情報を必ずもたらしているはずである。この後者の情報を、前者も活かしながら調べることで、水素のダイナミクスの解析が可能になる。その際に、水素（軽水素H）の非干渉性散乱長がきわめて大きい一方で、ほかの散乱原子核（ブルーサイトの場合はMgとO）の非干渉性散乱長が小さな値であるため、²¹⁾水素による非干渉性散乱だけを選択的に取得・解析できることが、水素を調べる際の大きな利点になっている。つまり、干渉性散乱がつくる回折線の Q 値のところを解析から除外することで、水素以外の原子核を計測に際して透明にすることができる。実際に、以後に示す実験結果では、試料容器からのわずかなバックグラウンドを差し引いた後の散乱強度のほとんどすべてが、ブルーサイト結晶内の水素を起源とする。

さきに述べたように、粘土やゼオライトが吸着する水分子の拡散を調べる研究が、中性子準弾性散乱法を使って過去に行われてきた。ただし研究対象であった鉱物表面の水分子は、バルクの液体の水よりは少し遅くなるが、それとよく似た速い拡散係数をもつことになる。このように速く拡散する水素による準弾性散乱は、

中性子の比較的大きな運動エネルギー変化をもたらす。また、その際には水分子のすべての水素が散乱に関与する。以上の理由により、吸着水の準弾性散乱の検出は比較的容易であったといえる。一方で、私達が目指す鉱物の結晶構造内の水素による散乱では、中性子の運動エネルギーの変化は水分子の場合よりも2桁ぐらい小さくなり、その分のエネルギー分解能が必要になる。さらに、鉱物の構造内の拡散性水素は全水素のごく一部であるので、強い弾性散乱成分に埋もれがちな弱い準弾性散乱成分を丁寧に拾う必要が出てくる。以上の理由によって、鉱物の構造内の水素の準弾性は検出が難しくなり、これまでは研究の例は報告されていなかった。

2008年に利用が開始されたJ-PARC（大強度陽子加速器施設）のMLF（物質生命科学実験施設）には、高強度を活かした新しい設計による中性子散乱装置群が設置されており、これまでは不可能であった新しい実験が可能になった。そこにある非弾性散乱分光器の1つであるDNA（ダイナミクス解析装置）は、固体中の水素などの遅い運動の状態を精密に測定することに最適化した設計がなされている。²²⁾ここでは高強度の入射パルス中性子ビームが、高速チョッパーを通過することで最適なエネルギー分布をもつように切り出された後に、試料に照射される。試料によって散乱された後の中性子のエネルギーの変化を、Si(111)のアナライザーアレイでエネルギーを $E = \hbar\omega = 2,084 \mu\text{eV}$ に揃えることで精密に検出する。この設計によって、弱い準弾性を高いエネルギー分解能で検出できることから、DNAは私達の研究の目的に最も適した装置である。この装置でブルーサイトを計測することで、拡散性の水素の準弾性散乱の検出を実現することができた。²³⁾

ブルーサイトの試料には粒径 $0.07 \mu\text{m}$ の粉末試薬（和光純薬）を用いた（上記の文献に透過電子顕微鏡写真を掲載）。分子の水の準弾性散乱への寄与を除くために、 $180 \sim 330 \text{ K}$ の温度での測定の前に、 0.41 g の試薬を空气中 383 K で1時間乾燥させて、吸着水を除去した。さらに 430 K での準弾性散乱測定の際には、 0.49 g の試薬を真空中 500 K で1時間乾燥させて、分子の水を含むすべての揮発性成分を厳密に除去した。安全管理上の制約のために、試料容器内に発生させる圧力に制限があることから、 430 K を測定温度の上限とした。試料は市販のアルミ箔（厚さ約 $10 \mu\text{m}$ ）で個別に包装した後に、中空円筒の形状に整えた上で、厚さ 0.25 mm 、内径 14.0 mm の純アルミニウム製の円筒容器に個別に封入した。この試料の形状は、中性子の多重散乱を最小限に抑えるために特に効果的である。また、アルミニウムは非干渉性散乱をほとんど発生させない元素であり、計測する運動量の範囲において回折線もまったく出さない。円筒容器の残りの部分にはヘリウムガスを満たした上で密封を行い、

装置備え付けのトップロードタイプのクライオファースに取り付けて温度を制御した。ヘリウムも非干渉性散乱をほとんど出さない元素である。目標温度に達した試料の計測によって散乱関数 $S(Q, \omega)$ の決定を行い、低温（ 50 K ）に冷却された試料の計測によって分解能関数 $R(Q, \omega)$ の決定を行う。後者ではすべての水素ダイナミクスが凍結していることを仮定しており、ここから全水素の非干渉性弾性散乱成分のプロファイルを決定して、装置関数のデコンボリューションに用いる。以上に加えて、試料を含まず、アルミホイルを含む参照容器からの散乱を 300 K で測定した上で、バックグラウンドとして差し引く。計測を行った Q 値の全範囲は $0.1 \sim 1.90 \text{ \AA}^{-1}$ 、エネルギー変化の範囲は $-40 \sim +100 \mu\text{eV}$ である。

4. 結果

DNAでの計測によって得られたブルーサイトの散乱関数の例を、エネルギー $E = \hbar\omega$ を横軸として図2に示す。後述するように、これらの図では特定の Q 値範囲の散乱強度を足し合わせている。最も低温の 180 K の結果を除く、 $230 \sim 430 \text{ K}$ までの温度範囲のすべてにおいて、弾性散乱成分と準弾性散乱成分が併せて検出された。準弾性散乱の標準的な理論によれば、弾性散乱はデルタ関数 $\delta(\omega)$ で構成され、準弾性散乱は n 個のローレンツ関数 $L(\Gamma_n(Q), \omega)$ の和で構成される。^{19), 20), 22)}計測による装置関数のコンボリューションも考えると、 $n = 2$ とした場合の典型的な散乱関数は、これらの成分の総和として、以下の数式で表される。

$$S(Q_{\text{fix}}, \omega) = \exp(-Q_{\text{fix}}^2 \langle u^2 \rangle) [A_D(Q_{\text{fix}})\delta(\omega) \pm A_1(Q_{\text{fix}})L(\Gamma_1, \omega) \pm A_2(Q_{\text{fix}})L(\Gamma_2, \omega)] \otimes R(Q_{\text{fix}}, \omega) \pm BG(Q_{\text{fix}}) \quad (1)$$

ここで Γ_1 と Γ_2 は二種の異なるローレンツ関数の半値半幅である。 $\langle u^2 \rangle$ は水素の平均二乗変位である。 A_D は弾性散乱成分を示すデルタ関数、 A_1 と A_2 は二種の異なるローレンツ関数の面積強度を表す。 $n = 2$ としたことにより、解析可能な水素のダイナミクスを二種類までに制限した。ブルーサイトのNMRの結果から予想されるように、準弾性成分をもたらす水素はおそらく少量であり、その散乱は弱いであろう。そこで n が2を超える解析を行うことは現実的でないと考えられる。 BG は試料のフォノンの散乱に由来する、 ω に対して平坦なバックグラウンドであり、すでに差し引かれている容器起源の寄生散乱とは異なる。

式(1)のパラメーターは原則として Q に依存する。解析においては、 $S(Q, \omega)$ と $R(Q, \omega)$ を、いくつかの Q 値範囲に分割、区分した上で、各区分をそれぞれに対応する Q_{fix} で代表させる。この Q_{fix} を用いて、式(1)を区分ご

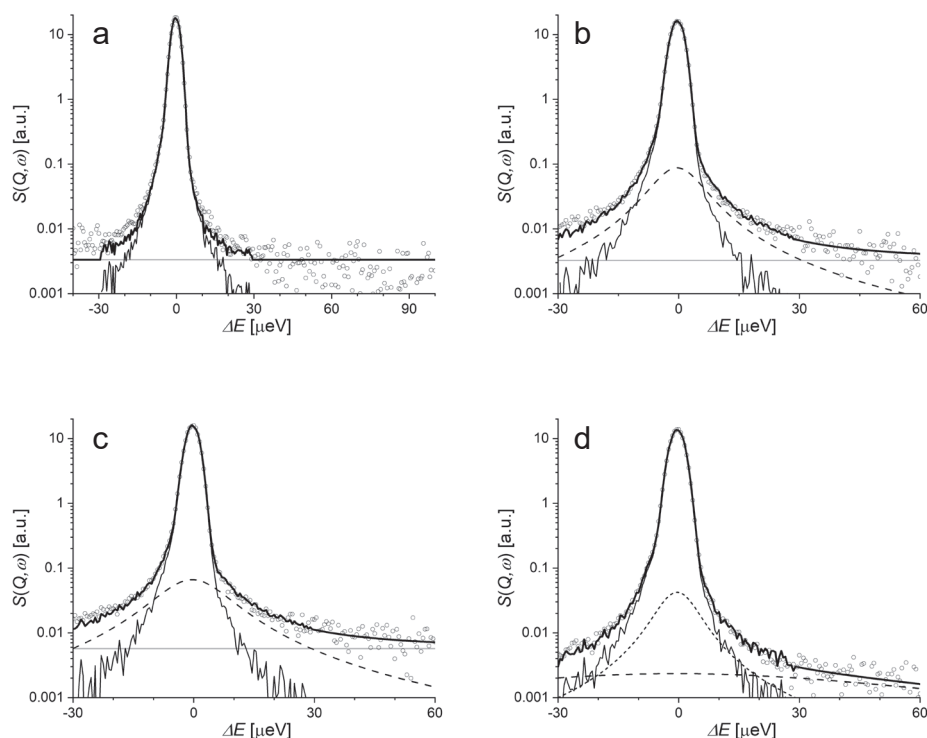


図2 代表的な散乱関数の計測の結果。(Representative observed scattering functions, $S(Q_{\text{fix}}, \omega)$.) 各グラフの Q_{fix} の範囲と計測温度は以下のとおり : (a) $1.00 \pm 0.30 \text{ \AA}^{-1}$, 180 K. (b) $1.10 \pm 0.15 \text{ \AA}^{-1}$, 230 K. (c) $1.15 \pm 0.10 \text{ \AA}^{-1}$, 280 K. (d) $1.625 \pm 0.275 \text{ \AA}^{-1}$, 430 K. 細い実線は50 Kの温度で計測された分解能関数 $R(Q_{\text{fix}}, \omega)$ であり, $-30 \sim +30 \text{ \mu eV}$ の範囲を使っている. 破線は準弾性散乱成分を表すローレンツ関数 $L_n(\Gamma_n, \omega)$ であり, 温度230~330 Kでは一種, 430 Kでは二種が出現した. 灰色の水平線はバックグラウンド. 太い実線は, 以上のすべてを足し合わせたフィッティングの結果を示す.

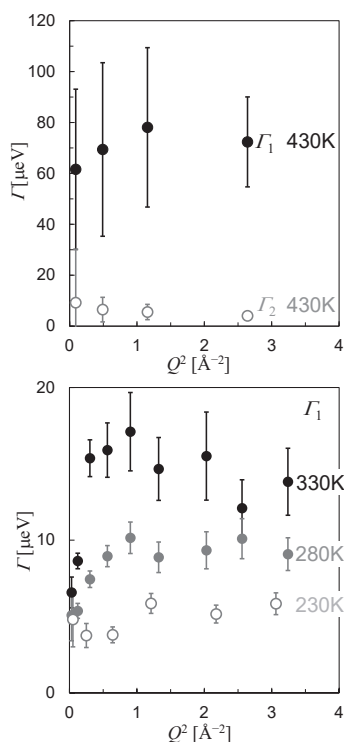


図3 ローレンツ関数 L_n の半値半幅 Γ_n を Q^2 の関数として表した。(The linewidths Γ_n of L_n as a function of Q^2 .) 各温度ごとの値は, Q が大きくなるとともに式(3)に漸近する.

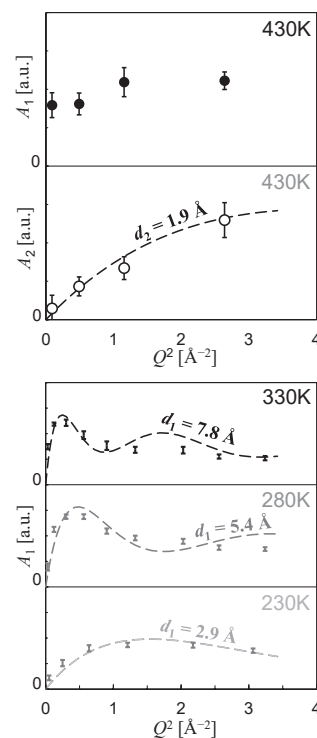


図4 ローレンツ関数 L_n の面積強度 A_n を Q^2 の関数として表した。(The area intensities A_n of L_n as a function of Q^2 .) 破線は式(2)を使用したフィッティングの結果と, それぞれに対応する d_n の値.

とにフィットした後、 Q_{fix} を独立変数としたプロットで Γ_n と A_n の傾向を調べることで、最大で二種類のダイナミクスのそれぞれの性質に迫ることができる。各計測温度での Q に対する Γ_n と A_n との関係を図3と図4に示した。先に述べたように、180 Kでは散乱関数には準弾性成分がまったく含まれていなかった。230～330 Kでは、一種類の準弾性成分 A_1 が有限の値をとった。さらに430 Kでは、二種類の準弾性成分 A_1 、 A_2 が有限の値をとった。これらのダイナミクスを示す水素のモル比は、すべての散乱強度 $A_0 + A_1 + A_2$ に対する A_1 または A_2 の割合で示される。 A_1 は全体の3～4%、 A_2 は1%であり、予想されたように、かなり小さな値であった。²³⁾ダイナミクスを示す水素は、結晶構造中でも表面や欠陥に関連するような、限られた領域にのみ存在する可能性が高いといえる。

Γ_n と A_n の傾向をもとに、これらのダイナミクスの性質を調べていきたい。結晶構造内の水素が、距離 d_n だけ離れている2つの結晶学的なサイトの間を、時定数 τ_n で往復移動しているモデルを想定する。このモデルを使った解析により、 A_n が以下のように記述される。²⁰⁾

$$A_n(Q) = 1/2 [1 - j_0(Qd_n)] \quad (2)$$

ここで j_0 は0次のベッセル関数である。式(2)で与えられた A_n の関数系にあわせて d_n をフィットすることで、準弾性散乱解析の大きな特徴である、サイト間の跳躍距離 d_n を、各計測温度において得ることができる(図4)。得られた d_n が $d_n > Q^{-1}$ の関係を満たす場合には、跳躍の時間頻度 τ_n^{-1} (緩和時間 τ_n の逆数)と Γ_n が比例する。¹⁹⁾

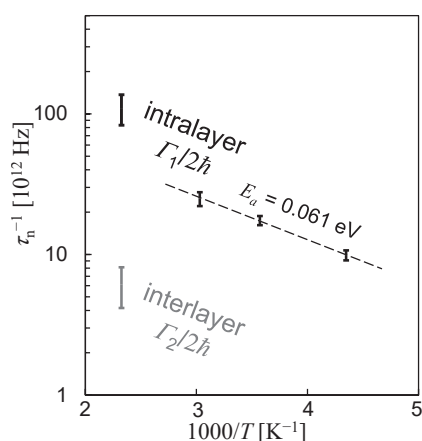


図5 層内 (intralayer, $n = 1$) と層間 (interlayer, $n = 2$) の水素跳躍の時間頻度 τ_n^{-1} を、温度の逆数を横軸として示した。(Frequencies τ_n^{-1} of intralayer and interlayer hydrogen jumps as a function of reciprocal temperature.) 前者の230～330 Kの温度範囲での傾向から、跳躍運動の活性化エネルギーを評価した。ただし図の左端の温度430 Kの結果は、後者のダイナミクスの発生によって前者がさらに加速されている可能性があるため、この評価の範囲からは除外した。

$$\tau_n^{-1} = \Gamma_n / 2\hbar \quad (3)$$

つまり Q が大きくなると Γ_n は一定値をとるので(図3)、そこから τ_n^{-1} の温度変化を調べ、水素ダイナミクスの活性化エネルギー E_a を決定することができる(図5)。

5. 議 論

さきに述べたブルーサイトのNMRの研究により、拡散性の水素の活性化エネルギーが報告された(0.082 eV)。¹⁶⁾これは準弾性散乱で得た τ_1 の活性化エネルギー E_a とよく似た値であり、ダイナミクスが観察される温度領域も互いに重なっている。NMRと準弾性散乱で見ている水素の拡散現象は同じものと考えられる。この活性化エネルギーが、電荷輸送を伴うプロトンのジャンプに必要な値よりもはるかに小さいために、ダイナミクスは局所欠陥によって移動が容易になった水素のものと考えられていた。¹⁶⁾一方で、温度230 Kの準弾性散乱で得た $d_1 = 2.9$ Åの水素の跳躍距離が、ブルーサイト構造内の同じ水素層の隣接サイト間の距離(200 Kで3.14 Å)とほぼ一致することが明らかになった。2.9 Åに近い水素サイト間の距離はこれ以外には存在しないので、ここで観測されたダイナミクスは、同じ水素層内における跳躍でなければならない。温度280 Kおよび330 Kでは d_1 は増加するが、それらの値は同じ水素層内の第2近接(5.4 Å)や第3近接(6.3 Å)のサイト間距離と対応する。以上の考察により、このダイナミクスが、ブルーサイト微結晶底面の単一水素層内における表面拡散に起因すると考えることは合理的であろう。

一方で、440 Kを超える温度では、ブルーサイトの電気伝導現象が観察されており、これは負に帯電した水素の点欠陥の拡散によると考えられている。¹⁸⁾本研究の430 Kの結果では、緩和時間 τ_2 と跳躍距離 d_2 をもつダイナミクスが新たに出現しており、これは出現の温度が一致することから、電気伝導を引き起こす拡散現象と同一のものと考えられる。準弾性散乱によって得られた d_2 が、同じ水素層内での最短の跳躍距離3.14 Åよりも明確に小さいことは、ブルーサイトの電気伝導現象が、最も近くに存在する(1.93 Å)、隣接層の最近接水素サイト間のプロトンの跳躍によって発生していることを強く示唆する(図4)。隣接層への跳躍であることは、このダイナミクスが結晶の表面のみに留まらない体積拡散の過程であることを意味しており、これは効率的な電荷輸送には必須の条件と考えられる。このようなプロトン伝導をもたらす跳躍の活性化エネルギーは高い値となり、1.0 eVに達することが報告されている。^{17), 18)}これは水酸基の共有結合からプロトンを切断するためには必要なエネルギーであり、その高い値のために、430 Kよりも低い温度ではこのダイナミクスは作動しない。

6. おわりに

ブルーサイトの結晶は、水素の二次元格子がつくる層の積み重ねによって、多量の H_2O 成分を含むことが可能な構造を形成している。中性子準弾性散乱によって、この二次元格子層の内部と層間を舞台とした、拡散性水素のダイナミクスの実測に成功した。二種類のダイナミクスの跳躍頻度と跳躍距離の温度変化についての定量的な解析を行った結果、それらが表面拡散と体拡散の現象を捉えていることがわかった。これらのダイナミクスの温度変化や活性化エネルギーなどの基本的な特徴は、NMRや電気伝導度計測を用いた先行研究で報告された結果と、矛盾のない形で対応づけられるものであった。

私達がこれまで中性子回折によって結晶構造を明らかにしてきた、地球のマントルに存在する高密度鉱物群には、今回報告したブルーサイトに水素の配列が非常に近いものや、遠いものが存在している。³⁾⁻⁶⁾ 今後はそれらの中性子準弾性散乱計測を進めることで、結晶構造と対応する形での、拡散性水素の移動様式の予想ができるようになると考えている。

これまでに行われた鉱物- H_2O 系の多数の実験によって、水分子ではない原子としての水素の混入が、鉱物の流動特性、潤滑特性、融解温度を大きく変えることが示されてきた。²⁴⁾ これらの鉱物物性への影響が、100 ppm程度の低い水素濃度において発現し得ることもわかってきた。これは海洋水を吸い込んで地球内部に潜っていくプレートによって、その周囲の領域へと定常的に供給されている程度の水素濃度と考えられる。しかし、供給後の水素の鉱物内、鉱物間での移動の過程にはわかっていないことも多い。このような水素の貯蔵と移動が地球史において果たしてきた役割を、中性子回折と準弾性散乱を組み合わせた原子スケール解析によって理解していきたい。中性子準弾性散乱の試料として必要な、高品質で多量の結晶粉末を超高圧高温で合成する作業もめどが立ってきており、それらを順次解析する作業をJ-PARCにおいて進めている。今後はその結果も報告していきたい。

謝 辞

実験の実施に際してご協力を頂いた、海洋研究開発機構高知コア研究所の富岡尚敬博士、現パイロイト大学のPurevjav Narangoo博士、日本原子力研究開発機構J-PARCセンターの柴田薫博士に感謝いたします。本研究はJSPS科研費17H01172, 21H04519の助成を受けた上で、J-PARC MLF長期課題2018L0200によって提案されたプロジェクトの一部として行われています。

文 献

- 1) A. B. Thompson: *Nature* **358**, 295 (1992).
- 2) D. G. Pearson, F. E. Brenker, F. Nestola, J. McNeill, L. Nasdala, M. T. Hutchison, S. Matveev, K. Mather, G. Silversmit, S. Schmitz, B. Vekemans and L. Vincze: *Nature* **507**, 221 (2014).
- 3) N. Purevjav, T. Okuchi, N. Tomioka, X. Wang and C. Hoffmann: *Sci. Rep.* **6**, 34988 (2016).
- 4) 奥地拓生, プレジャブナランゴ, 富岡尚敬: 日本結晶学会誌 **59**, 309 (2017).
- 5) N. Purevjav, T. Okuchi, X. Wang, C. Hoffmann and N. Tomioka: *Acta Cryst.* **B74**, 115 (2018).
- 6) N. Purevjav, T. Okuchi and C. Hoffmann: *IUCrJ*, **7**, 370 (2020).
- 7) S. Karato, B. Karki and J. Park: *Prog. Earth Planet. Sci.* **7**, 76 (2020).
- 8) M. L. Martins, W. P. Gates, L. Michot, E. Ferrage, V. Marry and H. N. Bordallo: *Appl. Clay Sci.* **96**, 22 (2014).
- 9) D. E. Partin, M. O'keeffe and R. B. Von Dreele: *J. Appl. Cryst.* **27**, 581 (1994).
- 10) M. B., Kruger, Q. Williams and R. Jeanloz: *J. Chem. Phys.* **91**, 5910 (1989).
- 11) J. B. Parise, K. Leinenweber, D. J. Weidner, K. Tan and R. B. Vondreele: *Am. Mineral.* **79**, 193 (1994).
- 12) T. Okuchi, N. Tomioka, N. Purevjav, J. Abe, S. Harjo and W. Gong: *High Pressure Res.* **34**, 273 (2014).
- 13) P. J. Anderson and R. F. Horlock: *Trans. Faraday Soc.* **58**, 1993 (1962).
- 14) M. J. McKelvy, R. Sharma, A. V. G. Chizmeshya, R. W. Carpenter and K. Streib: *Chem. Mat.* **13**, 921 (2001).
- 15) H. Pimminger, G. Habler, N. Freiburger and R. Abart: *Phys. Chem. Minerals* **43**, 59 (2016).
- 16) Y. Itoh and M. Isobe: *J. Phys. Soc. Jpn.* **85**, 034602 (2016).
- 17) F. Freund and R. Hosen: *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **81**, 39 (1977).
- 18) F. Freund and H. Wengeler: *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **84**, 866 (1980).
- 19) T. Springer: Quasielastic neutron scattering for the diffusive motions in solids and liquids. Berlin Heidelberg, Springer-Verlag (1972).
- 20) M. Bee: Quasielastic Neutron Scattering, Principles and Applications in Solid State Chemistry, Biology and Materials Science. Bristol and Philadelphia, Adam Hilger (1988).
- 21) V. F. Sears: *Neutron News*, **3**, 26 (1992).
- 22) K. Shibata, N. Takahashi, Y. Kawakita, M. Matsuura, T. Yamada, T. Tominaga, W. Kambara, M. Kobayashi, Y. Inamura, T. Nakatani, K. Nakajima and M. Arai: *JPS Conf. Proc.* **8**, 036022 (2015).
- 23) T. Okuchi, N. Tomioka, N. Purevjav and K. Shibata: *J. Appl. Cryst.* **51**, 1564 (2018).
- 24) 唐戸俊一郎: 地球はなぜ「水の惑星」なのか, 講談社ブルーバックス (2017).

プロフィール



奥地拓生 Takuo OKUCHI
 京都大学複合原子力科学研究所
 Institute for Integrated Radiation and Nuclear
 Science, Kyoto University
 〒590-0494 大阪府泉南郡熊取町朝代西2丁目
 2, Asashiro-Nishi, Kumatori, Sennan-gun, Osaka
 590-0494, Japan
 e-mail: okuchi.takuo.2w@kyoto-u.ac.jp
 最終学歴: 東京工業大学大学院理工学研究科応
 用物理学専攻, 博士(理学)
 専門分野: 鉱物学, 中性子散乱, 高圧実験
 現在の研究テーマ: 水素